

**PALMIYE KINI VE SUSAM KOZASININ
ADSORBENT OLARAK KULLANIMI İLE SULU
ÇÖZELTİLERİNDEN KROM İYONLARININ
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

HAVVA DUYGU ÖZSOY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2007**

**PALMIYE KINI VE SUSAM KOZASININ ADSORBENT
OLARAK KULLANIMI İLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN KROM
İYONLARININ GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

HAVVA DUYGU ÖZSOY

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

DOKTORA TEZİ

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Halil KUMBUR**

**MERSİN
Haziran - 2007**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Halil KUMBUR

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Ayla ÖZER

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Savaş ŞENER

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Meral TURABİK

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada, en önemli ağır metal kirleticilerden biri olarak bilinen kromun sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Sucul çevrelerde hem Cr (III) hem de Cr (VI) formunda bulunması nedeni ile her iki formun ayrı ayrı ve bir arada olduğu durumlar için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada adsorbent olarak susam kozası ve palmye kını kullanılmış ve kesikli sistem çalışmalarında temas süresi, pH, sıcaklık, çalkalama hızı, başlangıç metal derişimi, adsorbent derişimi gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar temas süresi arttıkça adsorplanan metal miktarının arttığını, optimum sıcaklığın 40°C ve optimum çalkalama hızının 150 rpm olduğunu göstermiştir. Cr (VI), Cr (III) ve toplam krom iyonları için optimum pH değerleri sırasıyla 1,0; 5,0 ve 3,0 olarak saptanmıştır. Çalışmada adsorbent doygunluğa ulaşana kadar başlangıç metal derişimindeki artışın birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarını (mg/g) arttırdığı saptanmıştır. Adsorbent derişiminin azalması ise birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarının (mg/g) artmasına neden olmuştur. Çalışmada ayrıca çeşitli aktivasyon yöntemlerinin adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkinliği belirlenmiş, adsorpsiyon izotermeleri oluşturulmuş, kinetik çalışmalar ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi ile adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması sağlanmıştır. Ayrıca sabit yataklı kolon kullanılarak sürekli sistem çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistem çalışmalarında besleme çözeltisi derişimi ve besleme debisindeki artışın adsorbentin doygunluğa ulaşma süresini azalttığı, yatak yüksekliğindeki artışın ise doygunluğa ulaşma süresini arttırdığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, krom, palmye kını, susam kozası.

ABSTRACT

In this study, removal of the chromium ions, one of the most important metal pollutants, in their aqueous solutions with adsorption method were investigated. Because of it can be found both Cr (III) and Cr (VI) forms in aquatic environments, adsorption studies for both single and binary situations were run. In the study, sesame seed capsules and palm tree sheath were used as an adsorbent and effects of some parameters like contact time, pH, temperature, agitation speed, initial metal concentration and adsorbent concentration on adsorption were investigated. Experimental results indicate that adsorbed metal concentration was increased with increasing contact time, and optimum temperature and optimum agitation speed were 40 °C and 150 rpm. Optimum pH values for Cr (VI), Cr (III) and total chromium were 1,0; 5,0 and 3,0 respectively. It was determined that adsorbed metal concentration per one unit adsorbent (mg/g) was increased with increasing initial metal concentration and decreasing adsorbent concentration. In this study, effect of some activation methods on adsorption capacities of adsorbents were also determined, adsorption isotherms were formed, adsorption mechanism was explained with kinetic studies and thermodynamic parameters. Continuous system studies were also done with using fixed bed columns. In continuous system studies, it was determined that saturation time was decreased with increasing concentration of feeding solution and flow rate and increased with increasing bed depth.

Keywords: Adsorption, heavy metal, chromium, palm tree sheath, sesame seed capsule.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarına sağladığı katkı ve verdiği destek için öncelikle tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Halil KUMBUR'a, çalışmalarımı yakından takip eden, yönlendiren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen komite üyelerim Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER ve Sayın Doç. Dr. Savaş ŞENER'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sonuçlarımın istatistik analizinde yardım ve desteği için Sayın Doç. Dr. Erşan KARABABA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince destek ve yardımları için Sayın Yrd. Doç. Dr. M.Ali MAZMANCI'ya ve Sayın Araş. Gör. Zafer ÖZER'e teşekkürü borç bilirim.

Bu yoğun dönemde bana özverili ve anlayışlı davranan, laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımı sırasında yanımda olan sevgili eşim Ruşen A. ÖZSOY'a,

Doktora çalışmalarım süresince beni her zaman destekleyen anneme ve babama,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: BAP-FBE ÇM (HDÖ) 2004-1 DR).

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xviii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxx
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. AĞIR METALLER	3
2.1.1. Ağır Metallerin Kaynakları	3
2.1.2. Ağır Metallerin Su ve Atıksulardan Giderim Yöntemleri	4
2.1.3. Krom	5
2.2. ADSORPSİYON.....	8
2.2.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	9
2.2.1.1. pH	9
2.2.1.2. Sıcaklık	9
2.2.1.3. Adsorbentin özellikleri	10
2.2.1.4. Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri	10
2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi	10
2.2.2.1. Langmuir izoterm modeli	11
2.2.2.2. Freundlich izoterm modeli	13
2.2.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) izoterm modeli.....	14
2.2.2.4. Redlich-Peterson izoterm modeli.....	15
2.2.2.5. Temkin izoterm modeli.....	16
2.2.3. Adsorpsiyon Mekanizması	16
2.2.3.1. Sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli	17
2.2.3.2. Tanecik içi difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber –	

Moris) modeli	18
2.2.3.3.Yalancı-birinci mertebe (Pseudo-first order) ve yalancı- ikinci mertebe (Pseudo-second order) kinetik modeller.	19
2.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	22
2.2.5. Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Çeşitli Adsorbentler	22
2.2.5.1. Aktif karbon, çeşitli mineraller ve reçineler	22
2.2.5.2. Bakteri, fungus, alg biyokütleleri ve çeşitli hayvansal atıklar.....	24
2.2.5.3. Tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitki biyokütleleri	28
3. MATERYAL ve METOD.....	34
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBENTLER.....	34
3.1.1. Susam Kozası.....	34
3.1.2. Palmiye Kını.....	34
3.1.3. Çalışmada Kullanılan Adsorbentlerin Ön İşlemleri	34
3.2. STOK METAL ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI	35
3.3. KESİKLİ ÇALKALAMALI SİSTEMDE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI	35
3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ	36
3.4.1. Krom (VI) Tayini	36
3.4.2. Krom (III) ve Toplam Krom Tayinleri	37
3.5. Cr (VI), Cr (III) VE TOPLAM KROMUN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	37
3.5.1. Temas Süresinin Etkisi	37
3.5.2. Başlangıç pH Değerlerinin Etkisi	38
3.5.3. Sıcaklığın Etkisi	38
3.5.4. Çalkalama Hızının Etkisi	39
3.5.5. Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi	39
3.5.6. Adsorbent Derişiminin Etkisi	39
3.6. DOĞAL BOYUTLARDAKİ ADSORBENTLERİN ADSORPSİYON	

KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ	40
3.7. ADSORBENTLERİN AKTİVASYONU	40
3.7.1. Asit İle Aktivasyon	40
3.7.2. Baz İle Aktivasyon	40
3.7.3. Isıl İşlem İle Aktivasyon	41
3.8. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	41
3.9. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI	41
3.10. ADSORPSİYON MEKANİZMASININ BELİRLENMESİ	42
3.10.1. Sınır Tabaka (Boundary Layer) Difüzyon Modeli	42
3.10.2. Tanecik İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber – Moris) Modeli	43
3.10.3. Yalancı-Birinci Mertebe (Pseudo-first order) ve Yalancı- İkinci Mertebe (Pseudo-second order) Kinetik Modeller ...	43
3.11. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	44
3.12. SONUÇLARIN İSTATİSTİK ANALİZİ	44
3.13. SABİT YATAK KOLON ÇALIŞMALARI	44
3.13.1. Sabit Yataklı Kolonla Adsorpsiyonda Farklı Başlangıç Metal Derişimlerinin, Yatak Yüksekliğinin ve Besleme Debilerinin Etkisinin Araştırılması	45
3.13.2. Kolonların Maksimum Kapasitelerinin Saptanması.....	46
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	47
4.1. SUSAM KOZASININ ADSORBENT OLARAK KULLANIMI İLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN Cr (VI), Cr (III) VE TOPLAM KROM GİDERİMİ	47
4.1.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi.....	47
4.1.1.1. Temas süresinin etkisi	47
4.1.1.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisi	48
4.1.1.3. Sıcaklığın etkisi	50
4.1.1.4. Çalkalama hızının etkisi	52
4.1.1.5. Başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi	53
4.1.1.6. Adsorbent derişiminin etkisi	54

4.1.2. Susam Kozasının Doğal Boyutunun Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi	55
4.1.3. Susam Kozasının Aktivasyonu.....	56
4.1.4. Adsorpsiyon İzotermi	58
4.1.4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri	63
4.1.5. Desorpsiyon Çalışmaları	68
4.2. PALMİYE KİNİNİN ADSORBENT OLARAK KULLANIMI İLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN Cr (VI), Cr (III) VE TOPLAM KROM GİDERİMİ	70
4.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi.....	70
4.2.1.1. Temas süresinin etkisi	70
4.2.1.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisi	71
4.2.1.3. Sıcaklığın etkisi	73
4.2.1.4. Çalkalama hızının etkisi	74
4.2.1.5. Başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi	75
4.2.1.6. Adsorbent derişiminin etkisi	77
4.2.2. Doğal Boyuttaki Susam Kozasının Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi	78
4.2.3. Palmiye Kınının Aktivasyonu.....	79
4.2.4. Adsorpsiyon İzotermi	80
4.2.4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri	85
4.2.5. Desorpsiyon Çalışmaları	89
4.3. ADSORPSİYON MEKANİZMALARININ AÇIKLANMASI	93
4.3.1. Sınır Tabaka (Boundary Layer) Difüzyon Modeli	93
4.3.1.1. Farklı başlangıç metal derişimleri için sınır tabaka modelinin uygulanması	101
4.3.1.2. Farklı adsorbent derişimleri için sınır tabaka modelinin uygulanması	101
4.3.2. Tanecik İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber –Moris) Modeli	110
4.3.2.1. Farklı başlangıç metal derişimleri için tanecik içi difüzyon modelinin uygulanması	110

4.3.2.2. Farklı adsorbent derişimleri için tanecik içi difüzyon modelinin uygulanması	115
4.3.3. Yalancı-Birinci Mertebe ve Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Modelleri	120
4.3.3.1.Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmalar.....	121
4.3.3.2.Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik çalışmalar.....	127
4.4. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	138
4.5. SONUÇLARIN İSTATİSTİK ANALİZİ	142
4.5.1. Palmiye Kını İle Cr(VI) Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	143
4.5.2. Palmiye Kını İle Cr(VI) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	144
4.5.3. Palmiye Kını İle Cr(VI) Giderimine Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi.....	145
4.5.4. Palmiye Kını İle Cr(VI) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi.....	146
4.5.5. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	147
4.5.6. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	148
4.5.7. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi.....	149
4.5.8. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi.....	150
4.5.9. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	151
4.5.10. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde Asorbent Derişiminin Etkisinin İstatistik Analizi.....	152
4.5.11. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi.....	153

4.5.12. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi.....	154
4.5.13. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	155
4.5.14. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	156
4.5.15. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi	157
4.5.16. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi	158
4.5.17. Susam Kozası İle Cr(III) Giderimine Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi	159
4.5.18. Susam Kozası İle Cr(III) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi.....	160
4.5.19. Susam Kozası İle Cr(III) Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi.....	161
4.5.20. Susam Kozası İle Cr(III) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi.....	162
4.5.21. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi	163
4.5.22. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi	164
4.5.23. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi.....	165
4.5.24. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi.....	166
4.6. SABİT YATAK KOLON ÇALIŞMALARI	167
4.6.1. Besleme Çözeltisinin Etkisinin Araştırılması.....	168
4.6.2. Hacimsel Akış Hızının (Debinin) Etkisinin Araştırılması.....	171
4.6.3. Yatak Yüksekliğinin Etkisinin Araştırılması.....	174
4.6.4. Kolonların Maksimum Kapasitelerinin Saptanması.....	174

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	192
KAYNAKLAR	200
ÖZGEÇMİŞ	215

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Krom içeren kimyasalların bazı kullanım alanları.....	7
Çizelge 4.1. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge değerleri.....	62
Çizelge 4.2. Susam kozası ile Cr (III) adsorpsiyonunun denge değerleri.....	62
Çizelge 4.3. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunun denge değerleri.....	62
Çizelge 4.4. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	66
Çizelge 4.5. Farklı adsorbentlerle gerçekleştirilen Cr(III) ve Cr(VI) giderim çalışmaları ve q_{max} değerleri.....	67
Çizelge 4.6. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin metal adsorpsiyonu	68
Çizelge 4.7. Deiyonize su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları	68
Çizelge 4.8. Asit/Baz çözeltileri ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları	69
Çizelge 4.9. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge değerleri.....	84
Çizelge 4.10. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunun denge değerleri.....	84
Çizelge 4.11. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge değerleri.....	84
Çizelge 4.12. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	88
Çizelge 4.13. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin metal adsorpsiyonu	90
Çizelge 4.14. Deiyonize su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları.	90
Çizelge 4.15. Asit/Baz çözeltileri ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları.....	90

Çizelge 4.16. Palmiye kını ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimleri için saptanan ilk hız, spesifik yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.....	100
Çizelge 4.17. Susam kozası ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimleri için saptanan ilk hız, spesifik yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.....	101
Çizelge 4.18. Palmiye kını ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimleri için saptanan ilk hız, spesifik yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.....	108
Çizelge 4.19. Susam kozası ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimleri için saptanan ilk hız, spesifik yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.....	109
Çizelge 4.20. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalardan farklı başlangıç metal iyon derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri.....	114
Çizelge 4.21. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı başlangıç metal iyon derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri.....	115
Çizelge 4.22. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı adsorbent derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri.....	119
Çizelge 4.23. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı adsorbent derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri.....	120
Çizelge 4.24. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	122
Çizelge 4.25. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	123
Çizelge 4.26. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	124

Çizelge 4.27. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	125
Çizelge 4.28. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	126
Çizelge 4.29. Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	127
Çizelge 4.30. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı- ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	128
Çizelge 4.31. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	130
Çizelge 4.32. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	131
Çizelge 4.33. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	133
Çizelge 4.34. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	134
Çizelge 4.35. Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	136
Çizelge 4.36. Termodinamik parametreler.....	142
Çizelge 4.37. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	143
Çizelge 4.38. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu.....	143

Çizelge 4.39. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	144
Çizelge 4.40. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu.....	144
Çizelge 4.41. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	145
Çizelge 4.42. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu.....	145
Çizelge 4.43. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu	146
Çizelge 4.44. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu.....	146
Çizelge 4.45. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	147
Çizelge 4.46. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu.....	147
Çizelge 4.47. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	148
Çizelge 4.48. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu.....	148
Çizelge 4.49. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	149
Çizelge 4.50. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu.....	149
Çizelge 4.51. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	150
Çizelge 4.52. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu.....	150

Çizelge 4.53. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	151
Çizelge 4.54. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu	151
Çizelge 4.55. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu	152
Çizelge 4.56. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu.....	152
Çizelge 4.57. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	153
Çizelge 4.58. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu.....	153
Çizelge 4.59. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	154
Çizelge 4.60. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu.....	154
Çizelge 4.61. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	155
Çizelge 4.62. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu.....	155
Çizelge 4.63. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	156
Çizelge 4.64. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu.....	156
Çizelge 4.65. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	157
Çizelge 4.66. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu.....	157

Çizelge 4.67. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	158
Çizelge 4.68. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde pH'lar için LSD analizi tablosu.....	158
Çizelge 4.69. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	159
Çizelge 4.70. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu.....	159
Çizelge 4.71. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	160
Çizelge 4.72. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu.....	160
Çizelge 4.73. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	161
Çizelge 4.74. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu.....	161
Çizelge 4.75. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	162
Çizelge 4.76. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu.....	162
Çizelge 4.77. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	163
Çizelge 4.78. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu.....	163
Çizelge 4.79. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	164

Çizelge 4.80. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu.....	164
Çizelge 4.81. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu.....	165
Çizelge 4.82. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu.....	165
Çizelge 4.83. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu	166
Çizelge 4.84. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu.....	166
Çizelge 4.85. Farklı yatak yüksekliklerinde ve farklı besleme debilerinde çalışılan kolonlara ait maksimum kapasiteler.	188

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL		SAYFA
Şekil 3.1.	Çalışmalarda kullanılan sabit yataklı kolon.....	45
Şekil 4.1.	Farklı temas sürelerinde susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L; Sıcaklık:30°C, Çalkalama hızı:150 rpm, Adsorbent derişimi 1 g/L)	48
Şekil 4.2.	Farklı pH değerlerinde susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L; Temas süresi = 24 saat, Sıcaklık: 30°C, Çalkalama hızı:150 rpm, Adsorbent derişimi: 1 g/L).....	49
Şekil 4.3.	Farklı sıcaklıklarda susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi = 24 saat, Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorbent derişimi: 1g/L).....	51
Şekil 4.4.	Farklı çalkalama hızlarında susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi = 24 saat, Sıcaklık:30°C, Adsorbent derişimi: 1g/L).....	52
Şekil 4.5.	Farklı başlangıç metal derişimlerinde susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (Temas süresi: 24 saat, Sıcaklık:40°C, Adsorbent derişimi: 1g/L, Çalkalama hızı:150 rpm).....	53
Şekil 4.6.	Farklı adsorbent derişimleri için susam kozası ile birim adsorbent başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve Toplam krom miktarları (Temas süresi: 48 saat, Sıcaklık:40°C, çalkalama hızı:150 rpm, C_0 : 500 mg/L).....	54
Şekil 4.7.	Susam kozasının doğal boyutlarının ve öğütölmüş hallerinin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (40°C, C_0 :100 mg/L , temas süresi: 24 saat).....	56
Şekil 4.8.	Çeşitli aktivasyon işlemlerine tabi tutulan susam kozasının adsorpladığı metal iyonu miktarları	57
Şekil 4.9.	Farklı başlangıç derişimlerindeki Cr(VI) çözeltilerinden temas süresine bağılı olarak birim susam kozası kütlesinde giderilen Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi: 1g/L).....	59

Şekil 4.10.	Cr(VI) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim susam kozası kütleinde adsorplanan Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=1,2).....	59
Şekil 4.11.	Farklı başlangıç derişimindeki Cr (III) çözeltilerinin temas süresine bağılı olarak adsorpsiyonunda birim susam kozası kütleinde adsorplanan Cr (III) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi:1g/L).....	60
Şekil 4.12.	Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim susam kozası kütleinde adsorplanan Cr(III) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=5,0).....	60
Şekil 4.13.	Farklı başlangıç derişimindeki toplam krom çözeltilerinin temas süresine bağılı olarak adsorpsiyonunda birim susam kozası kütleinde adsorplanan toplam krom miktarları (30°C, 150 rpm, adsorbent derişimi:1g/L).....	61
Şekil 4.14.	Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim susam kozası kütleinde adsorplanan toplam krom miktarları (40°C, 150 rpm, pH=3,0).....	61
Şekil 4.15.	Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=1,2).....	63
Şekil 4.16.	Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=1,2).....	64
Şekil 4.17.	Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).....	64
Şekil 4.18.	Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).....	65
Şekil 4.19.	Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).....	65
Şekil 4.20.	Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).....	66
Şekil 4.21.	Farklı temas sürelerinde palmiye kınının birim kütle başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C ₀ : 100 mg/L; Sıcaklık:30°C, Çalkalama hızı:150 rpm, Adsorbent derişimi 1 g/L).....	71

Şekil 4.22.	Farklı pH değerlerinde palmiye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L; Temas süresi = 24 saat, Sıcaklık: 30°C, Çalkalama hızı:150 rpm, Adsorbent derişimi: 1 g/L).....	72
Şekil 4.23.	Farklı sıcaklıklarda palmiye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi = 24 saat, Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorbent derişimi: 1g/L).....	73
Şekil 4.24.	Farklı çalkalama hızlarında palmiye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi = 24 saat, Sıcaklık:30°C, Adsorbent derişimi: 1g/L).....	75
Şekil 4.25.	Farklı başlangıç metal derişimlerinde susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (Temas süresi: 24 saat, Sıcaklık:40°C, Adsorbent derişimi: 1g/L, Çalkalama hızı:150 rpm).....	76
Şekil 4.26.	Farklı adsorbent derişimleri için palmiye kını ile birim adsorbent başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve Toplam krom miktarları (Temas süresi: 120 saat, Sıcaklık: 40°C, çalkalama hızı:150 rpm, C_0 : 1000 mg/L).....	78
Şekil 4.27.	Palmiye kınının doğal boyutlarının ve öğütölmüş hallerinin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (40°C, C_0 :100 mg/L , temas süresi: 24 saat).....	79
Şekil 4.28.	Çeşitli aktivasyon işlemlerine tabi tutulan palmiye kınının adsorpladığı metal iyonu miktarları.	80
Şekil 4.29.	Farklı başlangıç derişimlerindeki Cr(VI) çözeltilerinden temas süresine bağılı olarak birim palmiye kını kütlesinde giderilen Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi: 1g/L).....	81
Şekil 4.30.	Cr(VI) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=1,2).....	81
Şekil 4.31.	Farklı başlangıç derişimlerindeki Cr(III) çözeltilerinin temas süresine bağılı olarak adsorpsiyonunda birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan Cr(III) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi: 1 g/L).....	82

Şekil 4.32.	Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan Cr(III) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=5,0).....	82
Şekil 4.33.	Farklı başlangıç derişimlerdeki toplam krom çözeltilerinin temas süresine bağılı olarak adsorpsiyonunda birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan toplam krom miktarları (30°C, 150 rpm, adsorbent derişimi 1 g/L).....	83
Şekil 4.34.	Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan toplam krom miktarları (40°C, 150 rpm, pH=3,0).....	83
Şekil 4.35.	Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=1,2).....	85
Şekil 4.36.	Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=1,2).....	86
Şekil 4.37.	Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).....	86
Şekil 4.38.	Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).....	87
Şekil 4.39.	Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).....	87
Şekil 4.40.	Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).....	88
Şekil 4.41.	Susam Kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:1,0; X_0 :1g/L).....	94
Şekil 4.42.	Susam Kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:5,0; X_0 :1g/L).....	94
Şekil 4.43.	Susam Kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:3,0; X_0 :1g/L).....	95
Şekil 4.44.	Susam Kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C; pH:1,0; X_0 :1g/L).....	95

Şekil 4.45.	Susam Kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:5,0; X_o :1g/L).....	96
Şekil 4.46.	Susam Kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:3,0; X_o :1g/L).....	96
Şekil 4.47.	Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon değişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:1,0; X :1g/L; 150 rpm).....	97
Şekil 4.48.	Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:5,0; X_o :1g/L; 150 rpm).....	97
Şekil 4.49.	Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:3,0; X_o :1g/L; 150 rpm)....	98
Şekil 4.50.	Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:1,0; X_o :1g/L; 150 rpm).....	98
Şekil 4.51.	Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:5,0; X_o :1g/L; 150 rpm).....	99
Şekil 4.52.	Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:3,0; X_o :1g/L; 150 rpm).....	99
Şekil 4.53.	Susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:1,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	102
Şekil 4.54.	Susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:5,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	102
Şekil 4.55.	Susam kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:3,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	103
Şekil 4.56.	Susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:1,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	103

Şekil 4.57.	Susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:5,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	104
Şekil 4.58.	Susam kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:3,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	104
Şekil 4.59.	Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:1,0; C_o :1000 mg/L; 150 rpm).....	105
Şekil 4.60.	Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:5,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	105
Şekil 4.61.	Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:3,0; C_o :1000 mg/L; 150 rpm).....	106
Şekil 4.62.	Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:1,0; C_o :1000 mg/L; 150 rpm).....	106
Şekil 4.63.	Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:5,0; C_o :500 mg/L; 150 rpm).....	107
Şekil 4.64.	Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_o değişimi (40°C; pH:3,0; C_o :1000 mg/L; 150 rpm).....	107
Şekil 4.65.	Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; X_o :1g/L).....	110
Şekil 4.66.	Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde susam kozası ile Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (40°C; pH:5,0; X_o :1g/L).....	111
Şekil 4.67.	Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde susam kozası ile toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; X_o :1g/L).....	111
Şekil 4.68.	Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde palmiye kını ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; X_o :1g/L).....	112

Şekil 4.69.	Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde palmiye kını ile Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (40°C; pH:5,0; X ₀ :1g/L).....	112
Şekil 4.70.	Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde palmiye kını ile toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; X ₀ :1g/L).....	113
Şekil 4.71.	Farklı derişimlerdeki susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; C ₀ :500 mg/L).....	116
Şekil 4.72.	Farklı derişimlerdeki susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:5,0; C ₀ :500 mg/L).....	116
Şekil 4.73.	Farklı derişimlerdeki susam kozası üzerine toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; C ₀ :500 mg/L).....	117
Şekil 4.74.	Farklı derişimlerdeki palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; C ₀ :1000 mg/L).....	117
Şekil 4.75.	Farklı derişimlerdeki palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:5,0; C ₀ :500 mg/L).....	118
Şekil 4.76.	Farklı derişimlerdeki palmiye kını üzerine toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; C ₀ :500 mg/L).....	118
Şekil 4.77.	Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	121
Şekil 4.78.	Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	122
Şekil 4.79.	Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	123
Şekil 4.80.	Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	124
Şekil 4.81.	Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç	

	metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği.....	125
Şekil 4.82.	Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği.....	126
Şekil 4.83.	Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:1,0;C ₀ :500mg/L).....	128
Şekil 4.84.	Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği.....	129
Şekil 4.85.	Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:5,0;C ₀ :500mg/L).....	129
Şekil 4.86.	Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği.....	130
Şekil 4.87.	Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:3,0; C ₀ :500 mg/L).....	131
Şekil 4.88.	Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği.....	132
Şekil 4.89.	Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:1,0;C ₀ :1250mg/L).....	132
Şekil 4.90.	Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği.....	133
Şekil 4.91.	Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:5,0;C ₀ :500mg/L).....	134
Şekil 4.92.	Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği.....	135
Şekil 4.93.	Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:3,0; C ₀ :1000 mg/L).....	135

Şekil 4.94. Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği.....	136
Şekil 4.95. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnK _a grafiği.....	138
Şekil 4.96. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnK _a grafiği.....	139
Şekil 4.97. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnK _a grafiği.....	139
Şekil 4.98. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnK _a grafiği.....	140
Şekil 4.99. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnK _a grafiği.....	140
Şekil 4.100. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnK _a grafiği.....	141
Şekil 4.101. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: susam kozası).....	167
Şekil 4.102. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: susam kozası).....	168
Şekil 4.103. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: susam kozası).....	168
Şekil 4.104. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: palmiye kını).....	169
Şekil 4.105. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: palmiye kını).....	170
Şekil 4.106. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: palmiye kını).....	170
Şekil 4.107. Sabit yataklı kolon ile farklı debilerde Cr(VI) giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: susam kozası).....	171

Şekil 4.108. Sabit yataklı kolon ile farklı giriş debilerinde Cr(III) giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: susam kozası).....	172
Şekil 4.109. Sabit yataklı kolon ile farklı giriş debilerinde toplam krom giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: susam kozası).....	172
Şekil 4.110. Sabit yataklı kolon ile farklı debilerde Cr(VI) giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: palmiye kını).....	173
Şekil 4.111. Sabit yataklı kolon ile farklı giriş debilerinde Cr(III) giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: palmiye kını).....	173
Şekil 4.112. Sabit yataklı kolon ile farklı debilerde toplam krom giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; yatak yüksekliği:2 cm; adsorbent: palmiye kını).....	174
Şekil 4.113. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; adsorbent: susam kozası).....	175
Şekil 4.114. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; adsorbent: susam kozası).....	175
Şekil 4.115. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; adsorbent: susam kozası).....	176
Şekil 4.116. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; adsorbent: palmiye kını).....	176
Şekil 4.117. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; adsorbent: palmiye kını).....	177
Şekil 4.118. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak; Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L; adsorbent: palmiye kını).....	177
Şekil 4.119. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları.....	179

Şekil 4.120. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları.....	179
Şekil 4.121. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları.....	180
Şekil 4.122. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları.....	180
Şekil 4.123. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları.....	181
Şekil 4.124. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları.....	181
Şekil 4.125. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları.....	182
Şekil 4.126. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları.....	182
Şekil 4.127. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları.....	183
Şekil 4.128. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları.....	183
Şekil 4.129. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları.....	184
Şekil 4.130. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları.....	184
Şekil 4.131. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları.....	185

Şekil 4.132. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları.....	185
Şekil 4.133. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları.....	186
Şekil 4.134. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları.....	186
Şekil 4.135. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları.....	187
Şekil 4.136. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları.....	187
Şekil 4.137. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (VI) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması.....	189
Şekil 4.138. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (III) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması.....	189
Şekil 4.139. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile toplam krom iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması.....	190
Şekil 4.140. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (VI) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması.....	190
Şekil 4.141. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (III) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması.....	191
Şekil 4.142. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile toplam krom iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması.....	191

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

q_d	Dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g)
C_d	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimi (mg/L)
C_0	Başlangıç metal iyonu derişimi (mg/L)
m	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)
b	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (Langmuir sabiti)
q_{max}	Adsorbent tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
K_{ads}	Adsorpsiyona ait denge sabiti
X_T	adsorbent yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin maksimum derişimi
K_f	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti
n	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu sabiti
C_s	Çözeltide adsorplanmadan kalan krom derişimi (mg/L)
K_B	BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterm sabiti
C_{Bs}	BET izoterminde bütün tabakalar doyduğunda çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimi (mg/L),
K_{RP}	Redlich-Peterson İzoterm sabiti (L/g)
a_{RP}	Redlich-Peterson İzoterm sabiti (L/mg)
β	Redlich-Peterson İzotermi üs değeri
b_T	Temkin izoterm sabiti
A_T	Temkin izoterm sabiti
X	Çözeltiden adsorplanan krom derişimi (mg/L)
X_{ads}	Adsorbent üzerinde adsorplanmış olan metal miktarı (mg)
X_{son}	Desorpsiyon işlemi sonunda ortama geri bırakılan metal miktarı (mg)
β_L	Dış kütle transfer katsayısı (cm/dak)

C_t	Herhangi bir t anında çözeltide bulunan metal derişimi (mg/L)
S	Spesifik yüzey alanı (m^2/g adsorbent)
N	Avagadro sayısı ($6,02 \times 10^{23}$)
A	Metal iyonunun kesit alanı (m^2)
M	Metalin moleköl ağırlığı (g/mol)
V_0	Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak)
q_t	t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan metal miktarı (mg/g)
k_p	Tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/g.dak ^{0.5})
k_1	Yalancı-birinci merteye adsorpsiyona ait hız sabiti (g/mg.dak)
k_2	Yalancı-ikinci merteye adsorpsiyona ait hız sabiti (g/mg.dak)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
R	Evrensel gaz sabiti (1,987 cal/mol-K)
T	Sıcaklık (K)
ΔH	Entalpi değişimi (J/mol)
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi (J/mol)
ΔS	Entropi değişimi (J/molK)
Q_b	Kolon besleme debisi (mL/dak)
Γ	Maksimum kolon kapasitesi (mg/g)

1. GİRİŞ

Endüstriyel gelişme ile birlikte metal kullanımının artması, önemli bir çevresel sorun olan ağır metal kirliliğini ortaya çıkartmıştır. Özellikle endüstriyel atık sular ile alıcı ortamlara verilen ağır metaller çeşitli yollarla besin zincirine ulaşabilmektedirler. Biyoakümülyasyon özelliğine sahip olan ağır metallerin derişimleri besin zincirinin her bir halkasında artmakta ve bu durum canlılar üzerindeki toksik veya inhibitör etkilerini de arttırmaktadır.

Endüstriyel kaynaklı ağır metal kirliliğinin önlenmesi için atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılmaları ve içeriklerinde bulunan ağır metal derişimlerinin, kanun ve yönetmeliklerde belirtilen deşarj limitlerine kadar indirilmesi gerekmektedir. Endüstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde özellikle kimyasal çöktürme, indirgeme/yükseltgeme, membran filtrasyon, iyon değışimi ve adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden kimyasal çöktürme ve indirgeme/yükseltgeme klasik olarak kullanılan yöntemler olup bunların en önemli dezavantajları fazla miktarda toksik çamur oluşturmalarıdır. Ayrıca bu yöntemlerde kimyasal madde ilavesi, pH ayarlaması, işletme koşullarının sürekli denetim altında tutulma zorunluluğı sistem maliyetlerini arttırmaktadır. Membran filtrasyon teknolojisi ile kirlletici metallerin giderim verimi %99 seviyelerine ulaşabilmektedir. Bununla birlikte filtrasyon sonucu oluşan katı kalıntıların bertaraf sorunu, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması günümüzde daha farklı alternatif teknolojiler aranmasına neden olmaktadır.

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerinden ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan arıtma yöntemlerinden biri olup mevcut endüstriler atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak amacı ile özellikle sentetik ve petrol türevli katyon değıştiricileri adsorbent olarak kullanmaktadır. Bunlar bazı metallere karşı seçici ve arıtımda oldukça etkin olmaları gibi avantajlara sahiptirler. Bunun yanı sıra yenilenemeyen, biyolojik olarak kolaylıkla parçalanamayan ve maliyetleri yüksek kaynaklardır.

Günümüzde birçok araştırmacı; ticari reçinelere oranla daha ucuz olmaları, biyolojik olarak indirgenebilmeleri ve yenilenebilir kaynaklardan gelmeleri vb. gibi birçok avantajları bulunan ve doğal iyon değiştirici kapasiteleri olduğu bilinen tarımsal atık veya yan ürünlerin ağır metal gideriminde kullanılabileceğini belirtmektedirler. Tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitkilere ait atıklar, ekonomik değerleri bulunmayan, kolaylıkla bol miktarda elde edilebilen materyallerdir. Lignoselülozik yapıları nedeni ile adsorbent olarak kullanıldıklarında ağır metalleri adsorplama yeteneklerinin yüksek olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada en önemli ağır metal kirleticilerden biri olarak tanımlanan kromun sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Sucul çevrelerde hem Cr(III) hem de Cr(VI) formunda bulunması nedeni ile her iki formun ayrı ayrı ve bir arada olduğu durumlar için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorbent olarak tarımsal atık olan susam kozası ve palmiye ağacının budanması ile açığa çıkan palmiye kını kullanılmıştır. Çalışmada temas süresi (2-24 saat), pH (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0), sıcaklık (20; 25; 30; 35; 40; 45; 50° C), çalkalama hızı (50; 100; 150; 175; 200 rpm), başlangıç metal derişimi (20-1250 mg/L), adsorbent derişimi (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 g/L), adsorbent boyutu gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca asit ile, baz ile ve ısıl işlem ile yapılan çeşitli aktivasyon yöntemlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Farklı başlangıç metal derişimlerinde, farklı adsorbent derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik çalışmaların verileri kullanılarak adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmış ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında sabit yataklı kolon kullanılarak sürekli sistem çalışmalarına geçilmiştir. Bu aşamada farklı besleme çözeltisi derişimlerinin, farklı besleme debilerinin ve farklı yatak yüksekliklerinin kolonun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. 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 [1].

2.1.1. Ağır Metallerin Kaynakları

Sucul ortamlara ulaşan ağır metallerin dört temel kaynağı bulunmaktadır. Bunlar;

- Toprak ana materyali,
- Tarımsal aktiviteler (pestisit ve gübreler)
- Fosil yakıt kullanımı ve
- Endüstriyel aktivitelerdir [1].

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 [1,2].

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 [1,2].

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 [1].

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 [2].

2.1.2. Ağır Metallerin Su ve Atıksulardan Giderim Yöntemleri

Kontamine olmuş sular ve atık sularda bulunan ağır metallerin alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir [3]. Bu arıtım; ciddi derecede kirlilik taşıyan endüstriyel atıklar için ana proses ile sağlanmakta, düşük derişimleri uzaklaştırmak amacı içinse genellikle ana prosteden sonra iyileştirme prosesi kullanılmaktadır. Bu nedenle proses veya proses kombinasyonu ortamda yer alan veya olması istenen metal derişimine bağlı olarak seçilmektedir. Kontamine olmuş sular ve atık sulardan ağır metal giderimi amacı ile kullanılan arıtım teknikleri;

- Çöktürme (hidroksitler veya sülfitlele)
- İndirgeme / yükseltgeme
- Katı / sıvı ayırımı (çöktürme veya flotasyon)
- Membran teknolojisi
- İyon değişimi
- Adsorpsiyonu içermektedir [4,5].

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 arttırmaktadır. 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 [4].

Filtrasyon teknolojisi ile kirletici 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 [4].

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerinden ağır metal gideriminde kullanılan teknolojilerden birisidir. Adsorbent 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 adsorbentler araştırılmaya başlanmıştır. Bu materyallerin hem doğal olarak kullanılmakta, hem de çeşitli aktifleştirme proseslerinden geçirilerek ağır metal giderimindeki adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasına çalışılmaktadır [4, 6-8].

2.1.3. Krom

Krom periyodik tablonun VI-B geçiş metalleri grubunda yer almaktadır. Atom numarası 24 ve atom ağırlığı 51,996 g/mol'dür.

Endüstriyel atıksularda sıklıkla bulunan bir metal olan ve önemli metal kirleticilerden biri olarak tanımlanan krom genellikle; krom bileşikleri üreten tesislerden, tarımsal atıklardan, metal kaplama, metal işleme, boya üretimi, deri tabaklama ve çelik imalatı gibi birçok endüstriyel prosessten sucul ortamlara verilmektedir. Krom aynı zamanda, patlayıcılarda, seramiklerde ve fotoğrafçılıkta da kullanılmaktadır. Bununla birlikte suya ulaşan krom iyonları; toprağın ana materyalinden, madencilik işlemlerinden ve gübreler-pestisitler gibi tarımsal

materyallerden de kaynaklanabilmektedir. Krom yeryüzünde en sık bulunan elementler arasında 7. sıradadır. Toprağın ana yapısında 0,3 ile 10 000 mg/kg aralığında krom bulunabileceği belirtilmiştir [1].

Kromun oksidasyon basamakları Cr^{2+} , Cr^{3+} ve Cr^{6+} şeklindedir. Günümüzde Cr^{2+} 'nin hidrolizi ile ilgili yeterli bilgi bulunmamaktadır. Sadece bu basamağın stabil olmadığı bilinmektedir. Cr^{3+} 'ün hidrolizi oldukça karmaşıktır. Hidroliz sonucunda pozitif yüklü, negatif yüklü ve nötral türler oluşabilmektedir ($-CrOH^{2+}$, $-Cr(OH)_2^+$, $-Cr(OH)_4^-$, $-Cr(OH)_3^0$, $-Cr_2(OH)_2$, $-Cr_3(OH)_4^{5+}$) [9].

Cr^{6+} 'nin hidrolizi sonucunda ise sadece nötral ve anyonik türler oluşmaktadır. Bu türlerden baskın olanlar; $-CrO_4^{2-}$, $-HCrO_4^{2-}$, $-Cr_2O_7^{2-}$ 'dir [9].

Düşük pH ve yüksek krom derişimlerinde $Cr_2O_7^{2-}$ baskın tür iken, pH 6,5'un üzerinde CrO_4^{2-} baskın tür olarak ortaya çıkmaktadır [9].

$Cr(VI)$, özellikle kromik asit tuzları (H_2CrO_4), hidrojen kromat iyonu ($HCrO_4^-$) ve kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu durum pH'a bağılı olarak değışmekte, pH 1,0'in altında H_2CrO_4 baskın iken pH 1,0-6,0 aralığında $HCrO_4^-$ ve pH 6,0'nın üzerinde CrO_4^{2-} baskın türlerdir [9].

Krom derişimi 1g/L'nin üzerinde iken dikromat iyonu ($Cr_2O_7^{2-}$) oluşmaktadır. Bu form, $HCrO_4^-$ 'nin dimeri olup bir su molekülü çıkartılmış halidir [9].

Krom sucul çevrelerde hem $Cr(III)$ hem de $Cr(VI)$ formunda bulunabilmektedir. Özellikle kromat (CrO_4^-) ve dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) formunda bulunan +6 değerlikli kromun $Cr(III)$ 'den 100-1000 kat daha toksik olduğu kabul edilmektedir [10-12].

$Cr(III)$ iyonlarının çözünürlüğü pH 4'ün üzerinde azalmaya başlamakta ve pH 5,5'un üzerinde çökme görülmektedir [1, 2].

Atık sulardan Cr(III)'ün uzaklaştırılması, ortama kireç eklenmesi yoluyla çözünmeyen krom hidroksitler oluşturularak ve bunlar çöktürülerek gerçekleştirilebilmektedir. Bu metot oldukça güvenilir olmakla birlikte büyük hacimlerdeki krom hidroksitin çöktürülebilmesi için oldukça büyük çöktürme tanklarına ihtiyaç duyulmaktadır [13].

Cr(VI) giderimi amacı ile çalışılan metodlar ise; indirgenme, çöktürme, iyon değişimi ve çözücü ekstraksiyonunu içermektedir. Bununla birlikte uygulanan bu metodlar küçük ölçekli endüstriler için yüksek maliyet ve düşük uygulanabilirlik içerdiğinden pratikte kullanımları yaygın değildir. Adsorpsiyon oldukça etkin olması nedeni ile atık sulardan ağır metal giderimi amacı ile oldukça yaygın kullanıma sahip olan bir tekniktir. Ağır metallerin adsorpsiyonu amacı ile aktif karbonlar ilk olarak 1929 da kullanılmıştır. Son yıllarda çeşitli araştırmacılar Cr(VI) içeren atık suların etkin bir şekilde arıtımı amacı ile düşük maliyetli, yeni ve yenilenebilir adsorbentler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çeşitli endüstriyel katı atıklar, tarımsal yan ürünler ve benzer materyallerin ağır metaller için adsorpsiyon etkinliğine sahip olduğu bildirilmektedir. Cr(VI) giderimi amacı ile çeşitli çalışmalarda; hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon, pirinç kabuğu, yaprak, zeytin çekirdeği, badem kabuğu, ağaç kabukları ve yaprakları, uçucu kül, odun atıkları v.b kullanılmıştır [9, 11, 13]. Çizelge 2.1 krom içeren kimyasalların bazı kullanım alanlarını göstermektedir.

Çizelge 2.1. Krom içeren kimyasalların bazı kullanım alanları [1].

Tekstil boyama ve koruyucuları	Gaz absorplayicileri
Seramikler	Odun koruyucuları
Korozyon önleyiciler	Yüksek-sıcaklık pilleri
Elektronik	Deri işleme
Boyama	Fungisitler

2.2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerinden ağır metal gideriminde kullanılan teknolojilerden birisidir. Akışkan fazda çözünmüş halde bulunan belirli bileşenlerin katı bir adsorbent 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 çözünmüş olan maddeler, katı yüzeyindeki bu dengelenmemiş kuvvetler tarafından katı yüzeyine doğru çekilerek kuvvetlerin dengelenmesi sağlanmaktadır. Böylece çözeltide çözünmüş olan maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmektedir [14]. Çözünmüş maddenin katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelmektedir. Bu afinite ise fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Çözünen madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır [15-17];

Fiziksel Adsorpsiyon: Adsorplanan madde molekülleri ile adsorbent yüzey grupları arasında, moleküller arası çekim kuvvetleri sonucunda kendiliğinden oluşan adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağların zayıf olduğu bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlü (tersinir) ve desorpsiyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyonda yer alan bağlar zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/mol’ün (4,2 kJ/mol) üzerine çıkmamaktadır.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve adsorbent arasındaki kimyasal etkileşimin sonucunda oluşan adsorpsiyon türü olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir. Aktivasyon enerjisi 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır. Kimyasal adsorpsiyonun tek tabakalı ve geri dönüşsüz (tersinmez) bir yapıya sahip olduğu

saptanmıştır. Kimyasal adsorpsiyonda desorpsiyonun oldukça zor olduğu hatta bazı durumlarda mümkün olmadığı bilinmektedir.

İyonik Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile açıklanmakta ve iyon değişimi bu gruba dahil edilmektedir. Burada adsorbent yüzeyi ile adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorbe oldukları bilinmektedir.

2.2.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler pH, sıcaklık, adsorbentin özellikleri, adsorplanan madde ve çözücü özellikleridir.

2.2.1.1. pH

Ortam pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, çözeltinin pH'sı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilenmektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkilemektedir. Genellikle pH azaldıkça sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir [18].

2.2.1.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi, katı yüzeyinde yeni bağ oluşumu söz konusu olduğundan genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısı düzeyinde olduğu bilinmektedir [18].

2.2.1.3. Adsorbentin Özellikleri

Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gözenek hacmi arttıkça ve tanecik boyutu azaldıkça adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır [18].

2.2.1.4. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri

Genellikle hidrofobik yapıdaki adsorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters orantı bulunmaktadır. Çözünürlük arttıkça çözünen-çözücü bağı kuvvetlenmekte, adsorpsiyon derecesi düşmektedir. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az adsorplanmakta, hidrofob maddeler ise tercihli olarak adsorplanmaktadırlar. Adsorpsiyonda polarite de önemli bir faktördür. Polar olan bir çözünen, polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözücüden daha fazla adsorplanabilmektedir [18].

2.2.2. 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 adsorbent tarafından adsorplanan miktar arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadırlar.

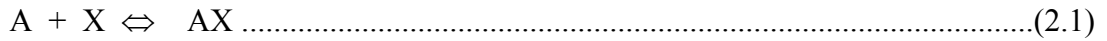
Katı tarafından adsorplanan madde miktarı, adsorbent ve adsorplanan maddenin yapısına, adsorbentin yüzey özelliklerine, sıcaklığa ve adsorbe edilenin derişimine bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak saptanmaktadır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir [19].

Adsorpsiyon çalışmalarda en sık kullanılan izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer-Emmett-Teller), Redlich-Peterson ve Temkin izotermli olarak sıralanabilmektedir [20-26].

2.2.2.1. 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 [27].



Burada;

A: çözültideki çözünen maddeyi,

X: adsorbentin adsorpsiyon bölgelerini,

AX: adsorpsiyon bölgelerine bağlanmış olan çözünen maddeyi ifade etmektedir.

Reaksiyona ait denge sabiti eşitlik (2.2)'de verilmiştir;

$$K_{ads} = \frac{[AX]}{[A][X]} \dots\dots\dots(2.2)$$

Buradan [AX] çekildiğinde;

$$[AX] = K_{ads} \cdot [A] \cdot [X] \dots\dots\dots(2.3)$$

adsorbent yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin maksimum derişimi X_T olarak alındığında [27];

$$X_T = [X] + [AX] \dots \dots \dots (2.4)$$

olacağından buradan [X] çekildiğinde,

$$[X] = X_T - [AX] \dots \dots \dots (2.5)$$

bulunmaktadır. Eşitlik (2.5), eşitlik (2.3)'de yerine koyulduğunda;

$$[AX] = K_{ads} \cdot [A] \cdot (X_T - [AX]) \dots \dots \dots (2.6)$$

$$[AX] = \frac{X_T K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \dots \dots \dots (2.7)$$

denklemini oluşmaktadır. q_d : [AX]/adsorbent kütlesi ve q_{max} : X_T /adsorbent kütlesi olarak alındığında Langmuir modeline ait eşitliğe ulaşılmaktadır [27];

$$q_d = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \dots \dots \dots (2.8)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte;

- q_d : Denge de birim adsorbent kütlesinde adsorplanan metal miktarını (mg/g adsorbent),
- C_d : Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimini (mg/L),
- C_0 : Başlangıç metal iyonu derişimini (mg/L),
- m : Adsorbentin çözeltideki derişimini (g/L),
- b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabiti (Langmuir sabitini),
- q_{max} : Adsorbent yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan metal miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli bulunmaktadır [13];

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_d}{q_{\max}} \dots\dots\dots(2.9)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot q_{\max} \cdot C_d} \dots\dots\dots(2.10)$$

q_{\max} ve b değerleri, C_d 'ye karşı C_d/q_d grafiğinin yada $1/C_d$ '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 [14];

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; adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

e) Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

2.2.2.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm eşitliği adsorplanan derişimindeki artışla, adsorbent yüzeyindeki adsorplanmış madde derişiminin de arttığı varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir [14];

$$q_d = K_f \cdot C_d^{1/n} \dots\dots\dots(2.11)$$

Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlı olarak değişim göstermektedir. Freundlich izoterminin karakteristiği olan $1/n$ terimi heterojenlik faktörü olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyonda n 'nin değeri 1'den büyük olmamalıdır. Birden büyük n değerleri adsorpsiyon yerine etkin mekanizmanın iyon değişimi yada kimyasal çökeltme olabileceğine işaret etmektedir. [14].

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi $1/n$ ve kayması $\ln K_f$ olan bir doğru denklemi ile ifade edilmektedir [14];

$$\ln q_d = \ln K_f + (1/n) \ln C_d \dots\dots\dots(2.12)$$

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

2.2.2.3. 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 [26];

$$q_d = \frac{K_B \cdot C_d \cdot q_{\max}}{(C_{B_s} - C_d) [1 + (K_B - 1) (\frac{C_d}{C_{B_s}})]} \dots\dots\dots(2.13)$$

şeklindedir. Bu eşitlik doğrusal olarak ifade edildiğinde;

$$\frac{C_d}{(C_{B_s} - C_d) \cdot q} = \frac{1}{K_B \cdot q_{\max}} + \left(\frac{K_B - 1}{K_B \cdot q_{\max}} \right) \cdot \left(\frac{C_d}{C_{B_s}} \right) \dots\dots\dots(2.14)$$

şekline dönüşmektedir. Burada;

- K_B : BET izoterm sabitini,
 C_{Bs} : Bütün tabakalar doyduğunda çözültide adsorplanmadan kalan metal derişimini (mg/L),
 C_d : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan metal derişimini (mg/L),
 q_{max} : Adsorbent yüzeyinin kaplanması için teorik olarak adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan metal miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

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.

2.2.2.4. 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 [23].

$$q_d = \frac{K_{RP} \cdot C_d}{(1 + a_{RP} C_d^\beta)} \dots\dots\dots(2.15)$$

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 [23]. Eşitlik doğrusal hale getirildiğinde [24];

$$\ln[K_{RP} \cdot C_d / q_d - 1] = \ln a_{RP} + \beta \ln C_d \dots\dots\dots(2.16)$$

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 [24].

2.2.2.5. Temkin izoterm modeli

Bu model adsorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich izotermindeki gibi logaritmik olmadığını, lineer olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir [25]. Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$q_d = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_d) \dots\dots\dots(2.17)$$

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.

2.2.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Bir çözültide bulunan çözünenin, katı yüzey ile gideriminde dört muhtemel basamak bulunmaktadır [28-30]:

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 dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılabilir.

2.2.3.1. Sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli $t=0$ anında yüzeydeki metal derişiminin (C_x) ve tanecik içi difüzyonunun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanmaktadır. Metal derişiminin zamana bağlı değişimi sıvı-katı aktarım katsayısı olan β_L 'ye aşağıdaki eşitlikle bağlıdır [31-33].

$$dC/dt = -\beta_L S (C-C_x) \dots \dots \dots (2.18)$$

Burada; C_x tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanıdır. C herhangi bir t anında çözeltideki metal derişimini ifade etmektedir ve $t=0$ anında $C=C_0$ 'dır. Bu kabuller ile eşitlik 2.18 sadeleştirildiğinde [31-33];

$$\left[\frac{d(C_t / C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -\beta_L S \dots \dots \dots (2.19)$$

Burada; β_L (cm/dak) dış kütle aktarım katsayısını, C_t (mg/L) herhangi bir zamandaki metal derişimini, C_0 (mg/L) başlangıç metal 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 [31-33].

Dış kütle aktarım katsayısını saptamak amacı ile spesifik yüzey alanı aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır [34, 35];

$$S = \frac{q_{max} NA}{M} \dots \dots \dots (2.20)$$

Burada;

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

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

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

A= Metal iyonunun kesit alanı (m^2)

M= Metalin molekül ağırlığı (g/mol) olarak verilmektedir.

Krom metalinin atom yarıçapı $1,25 \times 10^{-10}$ m olup, metal iyonu kesit alanı $4,91 \times 10^{-20} m^2$ ve molekül ağırlığı 51,996 g/mol'dür [36].

2.2.3.2. Tanecik içi difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber –Moris) modeli

Birçok durumda tanecik içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olması mümkündür. Bu durum Weber ve Moris tarafından tanımlanan eşitlik kullanılarak saptanabilmektedir [30, 37, 38].

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots(2.21)$$

Burada;

q_t = t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan metal miktarı (mg/g)

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

Tanecik içi difüzyon katsayılarının saptanması amacı ile farklı başlangıç metal derişimleri ve farklı adsorbent 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 [39].

2.2.3.3. Yalancı-birinci merteye ve yalancı-ikinci merteye (Pseudo-second order) kinetik modeller

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacı ile en yaygın kullanılan kinetik modeller yalancı-birinci merteye (Pseudo-first order, Lagergren) ve yalancı-ikinci merteye (Pseudo-second order) kinetik modellerdir.

Yalancı-birinci merteye kinetik model, çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için sıklıkla kullanılan bir modeldir [39-43]. Model aşağıdaki şekilde gösterilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_d - q_t) \dots\dots\dots(2.22)$$

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

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq}{q_d - q_t} = \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \dots\dots\dots(2.23)$$

$$\Rightarrow \log (q_d - q_t) = \log q_d - \frac{k_1 t}{2,303} \dots\dots\dots(2.24)$$

şekline dönüşmektedir. Burada; q_d: Dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g), q_t: t anında birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g) ifade etmektedir. k₁ ise birinci merteye adsorpsiyona ait hız sabitini göstermekte ve t'ye karşı log (q_d - q_t) grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır.

Yalancı ikinci merteye kinetik model [42-46];

Yalancı-ikinci merteye kinetik model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın, adsorbent ile çözünen arasında değerlik elektronu alış-verişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğudur. Bu modele ait eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_d - q_t)^2 \dots\dots\dots(2.25)$$

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

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq}{(q_d - q_t)^2} = \int_{t=0}^{t=t} k_2 dt \dots\dots\dots(2.26)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(q_d - q_t)} = \frac{1}{q_d} + k_2 t \dots\dots\dots(2.27)$$

şekline dönüşmektedir. Bu da lineer forma dönüştürüldüğünde,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \dots\dots\dots(2.28)$$

elde edilir.

Bu eşitliklerde;

q_t : t anında birim adsorbent kütleğinde adsorplanan metal iyon miktarını (mg/g adsorbent)

q_d : Dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan metal iyon miktarını (mg/g adsorbent) göstermektedir.

Yalancı-ikinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabitini (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 [47].

Arrhenius denklemi ;

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(2.29)$$

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,

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(2.30)$$

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 yer alan 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 reaksiyonların ısısı ile aynı öneme sahiptir ve 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır [48].

2.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS), adsorpsiyon prosesinin fizibilitesini ve karakterini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler olan; ΔH , ΔG ve ΔS aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır [47, 49-55].

$$\Delta G = -RT \ln K_a \dots\dots\dots(2.31)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots(2.32)$$

$$-RT \ln K_a = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots(2.33)$$

$$\ln K_a = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots(2.34)$$

Bu eşitliklerde; R gaz sabitini (8,314 J/mol-K), K_a adsorpsiyon denge sabitini (L/mol) ve T (K) sıcaklığı ifade etmektedir.

ΔH ve ΔS değerleri $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_a$ grafiğinden saptanabilmektedir.

2.2.5. Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan eşitli Adsorbentler

2.2.5.1. Aktif karbon, çeşitli mineraller ve reçineler

Endüstriyel atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımlarında yaygın bir şekilde kullanılan aktif karbon, kütlesine oranla yüzey alanı oldukça yüksek (1000 m²/g) olan adsorbentlerden biri olarak bilinmektedir [56]. Adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek olmasına rağmen üretim teknolojisi nedeniyle maliyetinin de yüksek olması, aktif karbonun son zamanlarda daha az tercih edilen bir adsorbent haline gelmesine neden olmuştur.

Aksu ve ark. [57], granüler aktif karbon yerine Mowital ®B30H reçinesi tutuklanmış aktif çamuru, dolgulu kolon reaktörde Cr(VI) giderimi amacı ile kullanmışlardır. Çalışmada akış hızı, metal derişimi gibi adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Hem kesikli, hem de sürekli sistemde pH 1,0'e ayarlanmıştır. Çalışmada, denge anındaki toplam adsorpsiyon miktarının, atık suyun giriş akış hızına ve krom derişimine bağlı olduğu saptanmıştır. Araştırmacılar en yüksek giderime ulaşmak için giriş akış hızının ve metal derişiminin en düşük seviyede olması gerektiğini ve yaptıkları çalışmanın sonuçlarının Langmuir izoterm modeline uyduğunu bildirmişlerdir.

Yabe ve Oliveira [58], ardışık adsorbent arıtımı ile atıksulardan ağır metal giderimi yaptıkları çalışmalarında; kum, silika, kömür ve alumina gibi katı adsorbentler kullanmışlardır. Çalışmada, pil endüstrisi atık suları kullanılarak adsorbent ve metal arasındaki ilişki ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Örneğin içerisindeki başlangıç metal derişimi ile adsorbentle temastan sonra kalan metal derişimi, araştırmacılar tarafından uzaklaştırma mertebesi olarak tanımlanmıştır. Çalışma 25°C'de gerçekleştirilmiş ve alumina adsorbent kullanıldığında Pb derişimleri ve Cd, Ni, Cr, Cu derişimleri saptanma limitinin altına inmiştir. Ca, Mg, Mn için %20-30 arası, Cr, Pb, Ni, Cd ve Cu için %80'in üzerinde giderim sağlanmıştır .

Kara ve ark. [31], 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 katı/sıvı oranı 0,05 ve optimum temas süresi 2 saat olarak belirlenmiştir Ayrıca, ısı ile aktivasyonun sepiolitın spesifik yüzey alanını artırması sonucu Co(II) alımını arttırdığı ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu saptanmıştır.

Lyubchik ve ark. [59], Cr(III) iyonlarının giderimi amacı ile Norit ve Merck firmaları tarafından üretilen ticari aktif karbonları adsorbent olarak kullanmışlardır. Çalışmalar 24°C'de, pH: 1,5-5,0 arasında ve 200 mg/L'lik Cr(III) iyonu derişiminde gerçekleştirilmiştir. Adsorbent derişiminin 1,2-20,0 g/L arasında değiştirildiği

çalışmalarda 0,5 ay ile 5 ay arasında değişen temas süreleri kullanılmıştır. Deneysel veriler, optimum pH değerlerinin 2-4 aralığında olduğunu ve karbon yüzeyinde bulunan karboksilik grupların Cr(III) iyonlarının adsorplanmasını arttırdığını göstermiştir. Araştırmacılar, adsorbentin yüzey özelliklerine bağlı olarak dengeye ulaşma süresinin 3-5 ay arasında değiştiğini saptamışlardır.

Unuabonah ve ark. [25], tripolifosfat ile aktifleştirilmiş kaolinit kili kullanarak sulu çözeltilerinden Pb(II) ve Cd(II) giderimini araştırmışlardır. Çalışmada kullanılan adsorbentin Pb(II) ve Cd(II) için adsorpsiyon kapasiteleri sıra ile 126,58 mg/g ve 113,64 mg/g olarak saptanmıştır. Araştırmacılar aktifleştirilmiş kaolinit kilinin Pb(II) iyonları için daha yüksek bir seçicilik gösterdiğini belirtmişleridir. Her iki iyonun ortamda bulunduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitelerinin Pb(II) iyonları için 88,50 mg/g'a ve Cd(II) iyonları için 53,48 mg/g'a düştüğünü, bu durumun Cd(II) iyonlarının kilin yüzeyindeki yüksek enerjili bölgelere adsorplanmasının sonucu olarak açıklanabileceği belirtilmiştir. Çalışmada pH ve başlangıç metal derişimi arttırıldıķça, adsorplanan metal iyonu miktarının da arttığı saptanmıştır.

Lazarevic ve ark. [60], Pb(II), Cd(II) ve Sr(II) iyonlarının giderimi için doğal ve asitle aktive edilmiş sepiolitleri kullanmışlardır. Araştırmacılar metallerin gideriminde doğal sepiolit asitle aktive edilmişe oranla daha verimli olduğunu belirtmişlerdir. Sepiolitin çalışılan metaller için adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II)>Cd(II)>Sr(II) şeklinde sıralanmıştır.

2.2.5.2. Bakteri, fungus, alg biyokütelleri ve çeşitli hayvansal atıklar

Bakır, çinko ve mangan gibi bazı ağır metaller canlı organizmaların metabolizması için gerekli iken, diğerlerinin biyolojik bir fonksiyonu bulunmamaktadır. Bütün ağır metaller yaşam için toksik olmasına rağmen bazı organizma grupları ve türleri, farklı mertebelerde tolerans göstermektedir. Yaşayan hücrelerin kullanıldığı herhangi bir biyosorpsiyon sisteminde en önemli sınırlayıcı faktör organizmanın yalnızca toksik olamayan derişimlerde metale maruz

kalabilmesidir. Diğer taraftan yaşayan biyoküteller oldukça geniş bir metal akümülyasyon mekanizmasına sahiptirler ve bazı türler toksisiteye oldukça dirençlidirler. Bununla birlikte ölü hücreler yaşayanlarına oranla biyosorbent olarak daha fazla oranda kullanılmaktadırlar. Bunun nedenleri birçok araştırmacı tarafından şu şekilde özetlenmektedir [4]:

- Ölü hücreler metabolik toksinlerden etkilenmemektedirler. Bununla birlikte, adsorpsiyon bölgeleri bu toksinlerden zarar görerek inaktif hale gelebilmeleri mümkündür.
- Kullanım aşamasına kadar kurutulmuş veya formaldehit gibi güçlü bir koruyucu solüsyon içinde saklanabilmekte veya depo edilebilmektedirler. Bazı durumlarda bu gibi ön işlemler biyosorpsiyon özelliklerini de arttırabilmektedir.
- İnaktif organizmalar halk sağlığı açısından daha az zararlı yada zararsız olmaktadır.
- Biyokütle ölü olduğundan gelişmeleri için besine ihtiyaç duyulmamakta ve yeni biyokütle gelişmediğinden bertaraf maliyeti arttırılmamaktadır.
- Uzaklaştırma yüzey adsorpsiyonu ile gerçekleştirildiğinden, bazı durumlarda metallerin asit artımı ile biyokütleden ayrılması sağlanabilmekte ve ölü biyoküteller genellikle bu tip işlemlerden etkilenmemektedir.

Bu nedenle araştırmacılar sulu çözeltilerinden ağır metallerin giderimi amacıyla çalışmalarında genellikle ölü biyokütelleri tercih etmekte ve çeşitli ön işlemler ile bu biyokütellerin adsorpsiyon kapasitelerini arttırmaya çalışmaktadırlar [61-65].

Bai ve Abraham [66], çalışmalarında, kimyasal olarak modifiye edilmiş *Rhizopus nigricans* biyokütlesine Cr(VI)nın biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada biyokütle tozunun; asitlerin (0,1 N HCl ve H₂SO₄), alkollerin (hacimsel olarak %50 CH₃OH ve C₂H₅OH) ve asetonun (hacimsel olarak %50) içinde ekstraksiyonunun Cr(VI) adsorplama kapasitesini arttırdığı saptanmıştır.

Muter ve ark. [67], bir maya türü olan *Candida utilis*'in inaktive edilmiş ve susuzlaştırılmış hücrelerine Cr(VI), Cu(III), Zn(II), Cd(II), Pb(II) iyonlarının sorpsiyonunu çalışmışlardır. Metal sorpsiyon kinetikleri hem tek metalin bulunduğu ortamlar hem de metallerin bir arada bulunduğu ortamlar için çıkartılmıştır. Çalışmada kullanılan hücreler 105 °C'de 48 saat süre ile kurutulmuş ve çalışma 30 °C'de, pH 5'de, 180 rpm çalkalamalı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Kromat anyonlarının alımının diğer metallerin bulunduğu ortamda azaldığı ve yavaşladığı belirtilmiştir. *C. utilis* tarafından metal alım oranları gram kuru hücre başına; Cr için 7 mg, Cu için 23 mg, Pb için 39 mg, Cd için 19 mg ve Zn için 28 mg olarak saptanmıştır.

Nourbakhsh ve ark. [68], endüstriyel atıksu içerisinde bulunan Cr(VI), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının kesikli karıştırılmalı sistemde *Bacillus* türüne biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışma 27°C'de pH 4,0 ve 7,0 değerlerinde hem tek metal hem de metal karışımı içeren çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiler Cr(VI) için 100 mg/L, Pb(II) için 150 mg/L ve Cu(II) için 100 mg/L olacak şekilde hazırlanmış, ortamlara 200 mL çözelti ve 4 g kuru hücre eklenmiştir. Çalışma sonucunda araştırmacılar metal karışımı içeren ortamdan krom ve bakır biyosorpsiyonu azaldıkça kurşun biyosorpsiyonunun arttığını saptamışlardır. Ayrıca optimum pH değerleri; Cr (VI) için 2,0 ; Pb(II) için 4,5 ve Cu(II) için 4,0 olarak belirtilmiştir.

Aksu ve Dönmez [69], 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. Çalışma kesikli karıştırılmalı sistemde ve pH 4,0'de gerçekleştirilmiştir. Yalnızca Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının bulunduğu ortamlarda başlangıç metal derişimleri 150 mg/L'ye kadar arttırıldığında birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarları artarken, ortama diğer metal iyonunun da eklendiği durumlarda eklenen metal iyonunun derişimi arttırıldıkça birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarlarının azaldığı belirtilmiştir. 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. Ortama diğer metal eklendiğinde bu kapasitelerin Cd(II) için 68,5 mg/g, Ni(II) için ise 28,3 mg/g'a düştüğü saptanmıştır.

Deepa ve ark. [70], sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarının giderimi için canlı ve çeşitli ön işlemlerden geçirilmiş *Aspergillus flavus* biyokütlesini adsorbent olarak kullanmışlardır. Canlı hücreler uygun besiyeri ortamında geliştirildikten sonra filtrasyon ile ortamdaki ayrılmalı, deiyonize su ile yıkanmış ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca otoklavlanmış biyokütleler ile fosforik asit, sodyum hidroksit, formaldehit ve deterjanla aktifleştirilmiş biyokütleler de kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında sonuçların Langmuir izoterm modeline uygun olduğu ve otoklavlanmış biyokütlenin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ($q_{max}=0,335$ mg/g) diğer ön işlem görmüş biyokütlelere oranla daha yüksek olduğu saptanmıştır. Çalışmaların sabit yataklı kolonda gerçekleştirilen kısmında optimum akış hızı 2,5 mL/dak ve yatak yüksekliği 10 cm olarak belirlenmiştir. Otoklavlanmış adsorbent için 4, 8, 12, 16 ve 20 mg/L'lik başlangıç metal derişimlerinde BDST modeline göre hesaplanan N_0 değerleri $4,56 \times 10^{-5}$, $7,28 \times 10^{-5}$, $6,89 \times 10^{-5}$, $3,07 \times 10^{-5}$ ve $2,80 \times 10^{-5}$ mg/g olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar otoklavlanmış *Aspergillus flavus* biyokütlesi ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde kesikli adsorpsiyon sisteminin sürekli sisteme oranla daha verimli olduğunu belirtmişlerdir.

Dursun [71], sodyum hidroksit ile aktive edilmiş *Aspergillus niger* biyokütlesini adsorbent olarak kullanarak sulu çözeltilerinden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimini çalışmıştır. Araştırmacının 25°C'de gerçekleştirdiği çalışmasında optimum pH değerlerini Cu(II) iyonları için 5,0 ve Pb(II) iyonları için 4,0 olarak saptanmıştır. Çalışmada sıcaklık ve başlangıç metal derişimi arttırıldıkça biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. Başlangıç metal derişimleri 250mg/L olan ortamlarda adsorbentin Cu(II) ve Pb(II) iyonları için maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 28,7 ve 32,6 mg/g olarak saptanmıştır. Çalışılan bütün sıcaklıklar için denge değerlerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlardan elde edilen termodinamik

parametrelere göre adsorpsiyonun endotermik bir yapıya sahip olduğu ve kendiliğinden oluştuğu saptanmıştır.

Al-Asheh ve ark. [72], adsorbent olarak doğal ve kimyasal olarak ön işlemden geçirilmiş tavuk tüylerini kullanarak atıksudan bakır ve çinko iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Tavuk tüyleri alkaliler (0,05-0,4 N NaOH, 0,05-0,3 N Na₂S) ve anyonik yüzey aktif maddelerle (Sodyum dodesil sülfat) ön işlemden geçirilmiş ve adsorpsiyon kapasitelerindeki değişme incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri kesikli olarak çalkalamalı şartlarda gerçekleştirilmiş ve 10-50 ppm bakır, 20-100 ppm çinko derişimleri kullanılmıştır. Deneyler 50 mL'lik şişelerde yapılmış ve adsorbent derişimi 5 mg/mL olarak ayarlanmıştır. Çalışmada 0,2 N'lik NaOH çözeltisi ve %0,6'lık dodesil sülfat çözeltisi ile ön işlemden geçirilen tavuk tüyleri ile en iyi adsorpsiyon verimi sağlanmıştır. Alkali çözeltilerle ön işlemden geçirilen tavuk tüyleri, anyonik yüzey aktif maddelerle ön işlemlerden geçirilenlere oranla daha fazla metal giderimi sağlamış ve bunları hiçbir işlemden geçirilmeyen tavuk tüylerinin izlediği rapor edilmiştir. Araştırmacılar genel olarak çalışılan bütün adsorbentlerde uzaklaştırma prosesi kinetiklerinin hızlı olduğunu ve araştırma sonuçlarının Freundlich İzoterm Modeli'ne uyduğunu belirtmişlerdir.

Chu [73], sulu çözeltilerinden bakır iyonlarının giderimi için karides kabuğundaki kitosanı kullanmıştır. Araştırmacı öncelikle deasetilasyon metodu ile karides kabuğunda yer alana kitini, kitosana çevirmiştir. Çalışma kesikli-karıştırmalı tank sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada pH ve başlangıç metal derişimi arttırıldıkça ve adsorbent derişimi azaltıldıkça bakır giderim veriminin de arttığı belirtilmiştir. Sonuçların Langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmış ve pH 6,0 için birim adsorbent başına adsorplanan maksimum bakır miktarı 0,266 mmol/g olarak saptanmıştır.

2.2.5.3. Tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitki biyokütelleri

Tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitkilere ait atıklar, ekonomik değerleri bulunmayan, kolaylıkla bol miktarda elde edilebilen materyallerdir.

Lingoselülozik yapıdaki bu materyallerin ağır metalleri adsorplama yeteneklerinin yüksek olduğu birçok çalışma ile saptanmıştır [74-78].

Marshall ve ark. [79], atıksu arıtım sistemlerinde metal adsorpsiyonu için soya fasülyesi kabuklarının adsorbent olarak kullanılabilmesini ve adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için bu kabukların sitrik asit ile modifikasyon işleminin yapılabileceğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar model metal iyonu olarak Cu(II)'yi kullanmışlar ve soya fasülyesi kabuklarını 0,1N NaOH ile ekstrakte ettikten sonra 120 °C'de 90 dakika süre ile farklı derişimlerdeki (0,1-1,2M) sitrik asit ile modifiye etmişlerdir. Çalışmada sitrik asit ile modifikasyon sonucunda Cu(II)'nin adsorpsiyon kapasitesi 0,68 mmol/g'dan 2,44 mmol/g'a kadar yükseltilmiştir.

Aoyama ve ark. [13], dört farklı kozalaklı ağaç türünün (*Ginkgo biloba*, *Taxus cuspidata*, *Cealotaxus harringtonia* var. *nana*, *cupressaceae* spp.) yapraklarının Cr(III) adsorpsiyon kapasitelerini araştırmışlardır. Kullanılan ağaç yapraklarının Cr(III) için adsorpsiyon kapasiteleri, 3,12-5,09 mg Cr / g adsorbent düzeylerinde bulunmuş ve ticari aktif karbonlar için bu düzeylerin 1,23- 2,75 mg Cr / g adsorbent olduğu belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca *G. Biloba* yaprakları kullanılarak Cr (III)'ün adsorpsiyonunu etkileyen faktörler olan; çözelti pH'ı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç Cr (III) derişimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda adsorpsiyon miktarının 2-5 aralığında olan pH'ın ve 20-40 °C aralığında olan sıcaklığın ve temas süresinin artması ile arttığı belirtilmiştir. Çalışmada *G.biloba* yapraklarının maksimum adsorplama kapasiteleri 27,5 mg Cr /g adsorbent olarak saptanmıştır.

Vaughan ve ark. [80], atıksulardan metal iyonlarının giderimi amacı ile modifiye edilmiş mısır koçanlarını adsorbent olarak kullanmışlardır. Çalışmada mısır koçanları, doğal adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacı ile 0,6 M sitrik asitle veya 0,1 M fosforik asitle modifiye edilmiş ve yıkama ile modifikasyon ön işlemlerinin adsorpsiyon etkinliği üzerine etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar beş farklı metal iyonunu (kadmiyum, bakır, kurşun, nikel,çinko) hem tek tek sulu çözeltileri hem de her birinin 20mM olduğu bir karışım şeklinde kullanmışlardır. Modifiye edilmiş mısır koçanlarının adsorpsiyon etkinlikleri ticari olarak kullanılan

reçineler olan Amberlite IRC-718, Amberlite 200, Duolite GT-73 ve Karboksimetil selüloz ile karşılaştırılmıştır. Modifiye edilmiş mısır koçanları; kadmiyum, bakır, nikel ve çinko iyonları için Duolite GT-73 ile aynı adsorpsiyon etkinliğini gösterirken, nikel ve çinko iyonları için karboksimetil selülozdan daha yüksek adsorpsiyon etkinliği göstermiştir.

Selvi ve ark. [11], hindistan cevizi ağacının kabuğundan hazırlanan aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderimini çalışmışlardır. Kesikli olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında; karıştırma süresi, Cr(VI) derişimi, aktif karbon derişimi ve pH değişimlerinin etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden, başlangıç pH değeri 3,0 ve tanecik boyutu 125-250 µm için 3,46 mg/g olarak hesaplanmıştır. Araştırmacılar Cr(VI) adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğunu ve maksimum giderimin asidik aralıktaki gözlendiğini rapor etmişlerdir. Desorpsiyon çalışmalarında 0,01-1M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Saravanane ve ark. [81], sulu çözeltilerinden Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amacı ile pirinç kabuğu ve talaş gibi genel bir kullanıma sahip olmayan materyalleri adsorbent olarak kullanmışlardır. Materyaller hem doğal halleri ile kullanılmış hem de kimyasal olarak modifiye edilmişlerdir (EDTA ile muamele, aktif karbon haline getirme, termal aktivasyon). Çalışmada 10-100 mg/L arası metal derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada adsorpsiyon potansiyelinin; temas süresinin, derişimin, tanecik boyutunun, pH'ın ve akış hızının bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan bütün düşük maliyetli adsorbentler içinde deneysel şartlarda metallerin adsorpsiyon ile gideriminde talaşın, pirinç kabuklarına göre daha etkin olduğu saptanmıştır. Çalışma sonucunda, kimyasal olarak aktive edilmiş talaş kullanıldığında metal endüstrisine ait bir atıksudan; %95 Pb(II), %93 Zn(II), %80 Ni(II) ve %75 Cr(VI) giderimi sağlandığı belirtmiştir.

Johnson ve ark. [82], atıksulardan Cu(II) gideriminde yerfistığı kabuğunu adsorbent olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar tek kullanımlık olarak belirttikleri bu adsorbent ile 20 dakikada %75, 50 dakikada %92 bakır giderimi sağladıklarını belirtmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca adsorpsiyon çalışmalarının Langmuir modeline uyum sağladığını belirtmişlerdir.

Demirbaş ve ark. [83], 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. Çalışma sonucunda en yüksek adsorpsiyon değerlerine pH 3'de, 40°C'de ve 200 rpm'de ulaşıldığı belirtilmiştir.

Ucun ve ark. [84], *Pinus sylvestris* türü çamın kozalağını kullanarak sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderimini çalışmışlardır. Çalışmada; pH (1,0-7,0), başlangıç metal iyonu derişimi (50-300 mg/L) ve çalkalama hızı (100-240 rpm) değişkenlerinin adsorpsiyon üzerinde etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar pH değeri 7.0'den 1.0'e doğru azaldıkça Cr(VI) biyosorpsiyonunun arttığını, maksimum krom biyosorpsiyonunun 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştiğini ve krom/biyokütle oranı artışının biyosorpsiyon etkinliğinde azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir.

Ajmal ve ark. [85], atık sulardan Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI) giderimi amacı ile fosfat ile ön işleme tabi tutulmuş ve herhangi bir ön işlemden geçirilmemiş pirinç kabuklarının adsorbent olarak kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Adsorbent olarak fosfat ile muamele edilmiş pirinç kabuklarının kullanıldığı şartlarda Ni(II) ve Cd(II) adsorpsiyonlarının daha yüksek olduğu belirtilirken, kadmiyumun sorpsiyonunun; temas süresine, derişime, sıcaklığa, pH'a ve adsorbent dozuna bağlı olduğu saptanmıştır. Araştırmacılar kolon sisteminin atıksulardan Cd(II) gideriminde kesikli sisteme göre daha etkin olduğunu rapor etmişlerdir.

Daifullah ve ark. [86], tarımsal yan ürün olan pirinç kabuğundan elde edilen iki tip adsorbenti küçük bir atıksu arıtım tesisinde kullanarak evsel ve tarımsal atıksulardan Fe, Mn, Zn, Cu, Cd ve Pb giderimini çalışmışlardır. Araştırmacılar düşük maliyetli bir adsorbent olan pirinç kabuğunun ağır metal gideriminde etkin olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Acar ve Malkoç [87], sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarının gideriminde adsorbent olarak kayın ağacının (*Fagus orientalis L.*) talaşını kullanmışlardır. Araştırmacılar yaptıkları kesikli çalışmalar sonucunda adsorpsiyon yüzdesinin artan metal derişimi ile azaldığını, optimum temas süresinin 80 dakika olduğunu ve maksimum krom gideriminin 1,0'e yakın bir pH'da gerçekleştiğini saptamışlardır.

Hossain ve ark. [88], 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. Çalışmada başlangıç pH değeri azaldıkça giderilen Cr(VI) iyon miktarının arttığı belirtilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluk sağladığı ve pH:1,54'de ve 25°C sıcaklıkta, maksimum Cr(VI) gideriminin 455 mg/g olduğu belirtilmiştir.

Bulut ve Baysal [89], sulu çözeltilerinden Pb(II) iyonlarının giderimi için buğday kepeğini adsorbent olarak kullanmışlardır. Çalışmada başlangıç metal derişiminin, temas süresinin, pH'ın, sıcaklığın, adsorbent tanecik boyutunun ve çalkalama hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Araştırmacılar adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiğini ve 20, 40 ve 60°C'lik sıcaklıklarda buğday kepeğinin Pb(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 69,0; 80,7 ve 87 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Biyosorpsiyonun etkinliği temas süresi, sıcaklık ve çalkalama hızının artırılması ile ve adsorbentin tanecik boyutunun küçültülmesi ile artırılmıştır. Adsorpsiyon prosesi için saptanan termodinamik parametreler, prosesin endotermik olduğunu ve

kendiliğinden oluştuğunu göstermiştir. Sonuçların ayrıca yalancı-ikinci mertebeye kinetik modele uygun olduğu saptanmıştır.

Ozsoy ve Kumbur [90], pamuk kozasının adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltilerinden Cu(II) iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında temas süresinin, başlangıç metal derişiminin, adsorbent derişiminin, pH ve sıcaklığın adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışma sonuçları maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 5,0'de sağlandığını göstermiş, başlangıç metal derişimi ve temas süresinin arttırılması ile dengede adsoplanan metal derişiminin artması sağlanmıştır. Çalışmada denge değerlerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu saptanmış ve pamuk kozası için q_{max} değeri 11,40 mg/g olarak belirlenmiştir. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) sonuçları ile pamuk kozasının yapısında bulunan oksijen ve azot atomlarının Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda yer aldığı saptanmıştır.

Sciban ve ark. [26], metal kaplama endüstrisi atık sularından bakır, çinko ve kadmiyum iyonlarının giderimi için kavak talaşını adsorbent olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar adsorbent derişimi arttıkça % metal gideriminin arttığını ancak 20 g/L'lik adsorbent derişiminin çalışılan atık sudan metallerin giderimi için yeterli olduğunu belirtmişlerdir. Kavak talaşının çalışılan metaller için adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II)>Zn(II)>Cd(II) şeklinde sıralanmıştır.

Karnitz Jr. ve ark. [91], Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi için kimyasal olarak modifiye edilmiş şeker kamışı kabuğu kullanmışlardır. Adsorbentin karboksilik asit ve amin gruplarını arttırmak 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.

3. MATERYAL VE METOD

3.1.ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBENTLER

Ön çalışmada susam kozası, yerfıstığı kabuğu, çam talaşı, palmiye kını ve iki farklı sazlık türü (*Gramineae* familyasına ait) bitkinin adsorbsiyon kapasiteleri karşılaştırılarak en yüksek krom gideriminin sağlandığı adsorbentler olan susam kozası ve palmiye kını seçilmiştir.

3.1.1. Susam Kozası

Susam bitkisi, sıcaklığın ortalama 20°C'nin altına düşmediği sıcak iklimlerde yetişen ve Çukurova Bölgesinde yoğun bir tarımı yapılan tek yıllık bitkilerden biridir. Bitkide, tohumlar kapsül şeklindeki kısımlar içerisinde gelişmekte ve hasattan sonra bu kapsüller kurutularak susamın kapsülden ayrılması sağlanmaktadır. Ürünün ayrılmasından sonra geriye kalan kısım herhangi bir amaçla kullanılmamakta, genellikle yakılarak uzaklaştırılmaktadır.

3.1.2. Palmiye Kını

Palmiye kını, palmiye ağacının gövdesini saran ve yaprakların gövdeye tutunmasını sağlayan lif kısmıdır. Ağacın budanması sırasında bitkisel atık materyal olarak açığa çıkan palmiye kını ve budanan diğer kısımlar yakılarak uzaklaştırılmaktadır. Palmiyeler yılda en az iki kez budanmakta ve her bir palmiyeden bir budamada yaşına ve boyuna bağlı olarak yaklaşık 500 g palmiye kını elde edilebilmektedir. Bu çalışmada Akdeniz Bölgesinde çok rahat gelişen ve özellikle Mersin'de peyzaj amacı ile yoğun olarak yetiştirilen bir palmiye türü olan *Washingtonia robusta*'nın kını kullanılmıştır.

3.1.3. Çalışmada Kullanılan Adsorbentlerin Ön İşlemleri

Adsorbent olarak kullanılan materyaller ilk olarak saf su ile yıkanmış ve 105°C'de 2 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma sonunda öğütülen (çelik bıçaklı

parçalayıcıda) materyaller elekten geçirilerek (ASTM, E11) eleğin altında kalan kısım (1,40 mm ve altı) tekrar 105°C'de etüvde sabit tartıma getirilmiş ve çalışmalarda adsorbent olarak kullanılmıştır.

3. 2. STOK METAL ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Cr(VI) iyonlarının stok çözeltisi potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7^{2-}$) [65, 84, 92, 93], Cr(III) iyonlarının stok çözeltisi ise krom klorür ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) kullanılarak [64, 92-94] hazırlanmıştır. Toplam krom çözeltileri, belirlenen derişimde her iki krom iyonunu da eşit miktarda içerecek şekilde aynı erlen içerisine potasyum dikromat ve krom klorür bileşiklerinden tartılarak hazırlanmıştır.

3.3. KESİKLİ ÇALKALAMALI SİSTEMDE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları için, istenilen pH ve derişime sahip metal çözeltilerinin 50 mL'si, 100 mL'lik serum şişelerine koyularak üzerlerine belirlenen derişimlerde adsorbentler eklenmiş ve şişelerin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Şişeler, sıcaklık ve çalkalama hızı ayarlanan çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve temas süresinin sonunda çalkalayıcıdan çıkartılarak adsorbent ve sıvı kısım membran filtre yardımı ile birbirinden ayrılmıştır. Sıvı kısımda Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom analizleri yapılmış ve sonuçlar % giderim ve birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan metal miktarı (q) olarak verilmiştir.

$$\% \text{ giderim} = \frac{(C_o - C_s)}{C_o} * 100 = \frac{x}{C_o} * 100 \dots\dots\dots(3.1)$$

Burada;

C_o = Çözeltinin başlangıç krom derişimini (mg/L),

C_s = Çözeltide adsorplanmadan kalan krom derişimini (mg/L),

X = Çözeltiden adsorplanan krom derişimini (mg/L) ifade etmektedir.

$$q = \frac{x}{m} \dots\dots\dots(3.2)$$

Burada;

q= Birim adsorbent kütlesi başına adsorblanan krom miktarını (mg /g) ve

m = Kullanılan adsorbentini derişimini (g/L) ifade etmektedir.

Kromun sucul çevrelerde hem Cr(III) hem de Cr(VI) formunda bulunması nedeni ile her iki formun ayrı ayrı ve bir arada olduğu durumlar için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.4.1. Krom (VI) Tayini

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 çözeltinin 1 mL'si 500 μ g Cr(VI) içermektedir. Stok Cr(VI) çözeltisi kullanılarak ve deiyonize su ile uygun seyreltmeler yapılarak, farklı derişimleri sağlayacak şekilde (0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mg/L) standart çözeltiler hazırlanmıştır.

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

Derişimleri bilinen Cr (VI) çözeltilerinden 96 mL alınarak 100 mL'lik balon jodelere aktarılmıştır. Üzerine 2 mL, 1,2 N H_2SO_4 çözeltisi ve 2 mL difenil karbazit çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve mor renkli kompleks oluşumu için 10 dakika beklenmiştir. Reaksiyon süresinin ardından standartların UV-VIS Spektrofotometresinde 540 nm'de absorbanları tespit edilmiş ve absorbansa karşı derişim eğrisi çizilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, belirlenen temas süresinin sonunda adsorbentler ile metal çözeltileri membran filtre (0,45 µm por çaplı) yardımı ile birbirinden ayrılmış, sıvı kısımda standartlara uygulanan şekilde Standart Metodlarda belirtilen, spektrofotometrik yöntemle Cr(VI) tayini yapılmıştır [11, 84, 96-100].

Adsorbentlerden gelebilecek Cr(VI) miktarının belirlenmesi amacı ile metal içermeyen ortamlara adsorbentler ilave edilmiş ve belirlenen temas süresinin sonunda filtre edilerek sıvı kısımda Cr(VI) analizi yapılmıştır. Çalışmada ayrıca adsorbent içermeyen metal çözeltileri diğer numunelerle aynı şartlarda tutularak Cr(VI) miktarlarında değişim olup olmadığı saptanmıştır.

3.4.2. Krom (III) ve Toplam Krom Tayinleri

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile toplam krom standart eğrilerinin hazırlanması amacıyla 1002 µg/mL krom içeren, Custom-Grade marka standart krom çözeltisi kullanılarak belirli derişimlerde standartlar hazırlanmıştır. Hazırlanan standartların Perkin Elmer AAnalyst 700 Marka Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde 357,9 nm'de alev tekniğinde (mg/L düzeyinde) absorbansları ölçülerek, absorbansa karşı derişim grafiği çıkartılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, belirlenen temas süresinin sonunda örnekler membran filtreden süzülerek adsorbentlerden ayrılmış ve AAS'de analiz edilmiştir [101-103].

Adsorbentlerden gelebilecek toplam krom miktarının belirlenmesi amacı ile metal içermeyen ortamlara adsorbentler ilave edilmiş ve belirlenen temas süresinin sonunda filtre edilerek sıvı kısımda toplam krom analizleri yapılmıştır. Çalışmada ayrıca adsorbent içermeyen metal çözeltileri diğer numunelerle aynı şartlarda tutularak toplam krom miktarlarında değişim olup olmadığı saptanmıştır.

Çalışmalarda Cr(III) tayini, toplam krom ile aynı şekilde AAS'de gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde, çözelti içerisinde bulunan kromun tamamının Cr(III) iyonu olduğu kabul edilmiştir. Cr(III) iyonlarının Cr(VI)'ya dönüşüp

dönüşmediğinin saptanması amacı ile aynı örneklerde Cr(VI) tayinleri de yapılarak sonuçların sağlanması yapılmıştır.

3.5. Cr (VI), Cr (III) VE TOPLAM KROMUN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

3.5.1. Temas Süresinin Etkisi

Cr(VI), Cr(III) ve her iki değerlikli krom bileşiklerini içeren çözeltilerden krom iyonlarının giderimine temas süresinin etkisinin saptanması amacı ile yapılan çalışmalarda 24 saat süresince, ikişer saat aralıklarla üç örnek şişesi çalkalayıcıdan çıkartılmış ve analizler yapılmıştır. Çalışmalarda pH ve sıcaklık, literatürde verilen optimum pH ve sıcaklık değerlerine ayarlanmıştır.

3.5.2. Başlangıç pH Değerlerinin Etkisi

Cr(VI), Cr(III) ve her iki değerlikli krom bileşiklerini içeren çözeltilerden krom iyonlarının giderimine başlangıç pH'ının etkisinin saptanması amacı ile 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 olmak üzere beş farklı pH değeri çalışılmıştır. Her pH değeri için ortamda adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi belirlenmiş ve birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarı hesaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda en yüksek giderimin sağlandığı optimum pH değerleri belirlenmiş olup sonraki çalışmalarda bu optimum pH değerleri kullanılmıştır.

3.5.3. Sıcaklığın Etkisi

Krom iyonlarının susam kozası ve palmye kını ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C olmak üzere yedi farklı sıcaklık çalışılmıştır. Her sıcaklık değeri için ortamda adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi belirlenmiş ve birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarı hesaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda en yüksek giderimin sağlandığı

optimum sıcaklık değerleri belirlenmiş olup sonraki çalışmalarda bu optimum sıcaklık değerleri kullanılmıştır.

3.5.4. alkalama Hızının Etkisi

Krom iyonlarının susam kozası ve palmiye kını ile adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisinin saptanması amacı ile önceki çalışmalarda saptanan pH, sıcaklık ve temas süreleri kullanılarak 50, 100, 150, 175, 200 rpm olmak üzere beş farklı çalkalama hızı denenmiştir. Optimum alkalama hızı birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarının en yüksek olduğu hız olarak belirlenmiştir.

3.5.5. Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Krom iyonlarının susam kozası ve palmiye kını ile adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisinin saptanması amacı ile 20, 40, 60, 80, 100, 150, 175, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1250 mg/L'lik farklı başlangıç metal derişimi değerleri kullanılmıştır.

3.5.6. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Krom iyonlarının susam kozası ve palmiye kını ile adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisinin saptanması amacı ile 1, 2, 3, 4, 5 g/L olmak üzere beş farklı adsorbent derişimi kullanılmıştır. Çalışmada daha önceki deneyler ile elde edilen optimum pH [Cr(VI) zelteleri için 1,0; Cr(III) zelteleri için 5,0; toplam krom için 3,0] ve çalkalama hızı (150 rpm) değerleri kullanılmıştır. Ortam sıcaklıkları 40 C olarak seçilmiştir. Çalışmalarda 100 mL'lik serum şişeleri kullanılmış ve 100 mg/L'lik metal zeltelerinden her bir şişeye 50'şer mL eklenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin ardından her bir adsorbent derişimi için ortamda adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi belirlenmiş ve birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarı hesaplanmıştır.

3.6. DOĞAL BOYUTLARDAKİ ADSORBENTLERİN ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Adsorbentlerin doğal boyutlarının adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen çalışmalarda önceki deneyler ile elde edilen optimum pH, sıcaklık ve çalkalama hızı değerleri kullanılmıştır. Doğal boyutu ile tartılan ve adsorbent derişimi yaklaşık 1g/L olacak şekilde metal çözeltileri içeren deney şişelerine eklenen adsorbentler çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin ardından ortamda adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi belirlenmiş ve adsorbentlerin doğal boyutları için birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarları hesaplanmıştır.

3.7. ADSORBENTLERİN AKTİVASYONU

Palmiye kını ve susam kozasının adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacı ile asitle, bazla ve ısı ile aktivasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.7.1. Asit İle Aktivasyon

Asitle aktivasyon amacı ile adsorbentler 0,1M H₂SO₄ içeren erlenlere eklenerek çalkalayıcıda 24 saat süre ile çalkalanmış ve bu sürenin ardından asit çözeltisi süzülerek ayrılmıştır. Adsorbentler, üzerlerinde kalan kalıntı asidin uzaklaştırılması amacı ile deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Çalışmalardan önce yeniden sabit tartıma getirilen adsorbentler, asit ile aktivasyonun etkisinin belirlendiği deneylerde kullanılmıştır.

3.7.2. Baz İle Aktivasyon

Bazla aktivasyon amacı ile adsorbentler 0,1M KOH içeren erlenlere eklenerek çalkalayıcıda 24 saat süre ile çalkalanmış ve bu sürenin ardından baz çözeltisi süzülerek ayrılmıştır. Adsorbentler, üzerlerinde kalan kalıntı bazın uzaklaştırılması amacı ile deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Çalışmalardan

önce yeniden sabit tartıma getirilen adsorbentler, baz ile aktivasyonun etkisinin belirlendiği deneylerde kullanılmıştır.

3.7.3. Isıl İşlem İle Aktivasyon

Isıl işlem ile aktivasyon amacı ile adsorbentler, 100°C'ye getirilmiş deiyonize suda 60 dakika süre ile kaynatılmış ve ardından süzülerek 105°C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Çalışmalardan önce yeniden sabit tartıma getirilen adsorbentler, ısıl işlem ile aktivasyonun etkisinin belirlendiği deneylerde kullanılmıştır.

3.8. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması amacı ile öncelikle optimum şartlarda (40°C, 150 rpm, Cr(VI) çözeltileri için pH 1,0; Cr(III) çözeltileri için pH 5,0; her iki değerlikli kromu içeren çözeltiler için pH 3,0) ve farklı başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında krom giderimleri analizlenerek denge değerleri saptanmıştır. Denge derişimi (C_d) ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan metal miktarı (q_d) değerleri kullanılarak sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygunluğu incelenmiştir.

3.9. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI

Desorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere ilk olarak optimum ortam koşullarda (40°C, 150 rpm, Cr(VI) için pH 1,0, Cr(III) için pH 5,0) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Başlangıç metal derişimleri palmiye kını ve susam kozası ile Cr(III)'ün adsorpsiyonu için 500 mg/L, susam kozası ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için 500 mg/L, palmiye kını ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için 1000 mg/L olarak ayarlanmıştır. Çalışmada, 1L lik çözeltilere 1'er g adsorbent eklenmiş ve palmiye kını ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için 5 günlük temas süresi, palmiye kını ile Cr(III)'ün, susam kozası ile Cr(VI) ve Cr(III)'ün adsorpsiyonu için 3 günlük temas süreleri kullanılmıştır. Sürenin sonunda Whatman No 1 mavi bant filtre kağıdından

süzülerek ayrılan adsorbentler kurutulmuş ve desorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Desorpsiyon çalışmaları iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada krom adsorplamış olan adsorbentler 1L deiyonize su içerisine koyularak 24 saat süre ile çalkalanmış ve Whatman No 1 mavi bant filtre kağıdından süzülerek ayrılmıştır. Süzüntüde krom analizleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise filtre kağıdının üzerinde kalan kısım tekrar kurutulup Cr(III) adsorplamış olan adsorbentler 0,01; 0,1; 1,0 M H₂SO₄, ve Cr(VI) adsorplamış olan adsorbentler 0,01; 0,1; 1,0 M NaOH çözeltilerinin 1L'si ile 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Temas süresi sonunda adsorbentler Whatman No 1 filtre kağıdı ile sıvı ortamlardan ayrılmış ve sıvı kısımlarda krom analizleri yapılmıştır. Desorpsiyon yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Desorpsiyon yüzdesi} = \frac{X_{ads} - X_{son}}{X_{son}} \times 100 \dots\dots\dots(3.3)$$

Burada; X_{ads}: Adsorbent üzerinde adsorplanmış olan metal miktarını (mg), X_{son}: desorpsiyon işlemi sonunda ortama geri bırakılan metal miktarını (mg) göstermektedir.

3.10. ADSORPSİYON MEKANİZMASININ BELİRLENMESİ

Çalışmada, adsorpsiyon üzerinde etkin olan mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılmıştır.

3.10.1. Sınır Tabaka (Boundary Layer) Difüzyon Modeli

Dış kütle aktarım katsayıları (β_L), zamana karşı çizilen C_t/C_o eğrisinin başlangıç eğiminden hesaplanmıştır. Dış kütle aktarım katsayısını saptamak amacı ile spesifik yüzey alanı eşitlik 2.20'ye göre hesaplanmıştır. Krom metalinin 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 olarak alınmıştır.

Giderim mekanizmasında adsorpsiyonun başlangıç hızları (V_0), zamana karşı C_t grafiğinin başlangıç ($t=0$ anındaki) eğiminin adsorbent derişimine bölünmesi ile saptanmıştır.

3.10.2. Tanecik İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber –Moris) Modeli

Tanecik içi difüzyon sabitlerinin saptanması amacı ile farklı başlangıç metal derişimleri ve farklı adsorbent derişimleri için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafikleri çizilmiştir. Saptanan değerler tablo halinde gösterilmiş ve yorumlanmıştır.

3.10.3. Yalancı-Birinci Mertebe ve Yalancı-İkinci Mertebe (Pseudo-second order) Kinetik Modeller

Cr(VI), Cr(III) ve toplam kromun palmye kını ve susam kozası üzerine adsorpsiyonlarının kinetiğini belirlemek amacı ile yalancı-birinci mertebe (Pseudo-first order, Lagergren) ve yalancı-ikinci mertebe (Pseudo-second order) olmak üzere iki farklı kinetik model kullanılmıştır. Birinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabiti (k_1), t 'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ grafiklerinin eğimlerinden hesaplanmıştır. Yalancı-ikinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabitini (k_2) ise t 'ye karşı t/q_t grafiğinin kaymasından hesaplanmıştır.

Çalışma sonuçları deneysel verilerin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiğini belirlediğinden, başlangıç metal derişimlerinin k_2 hız sabitleri üzerindeki etkilerini araştırmak amacı ile farklı başlangıç metal derişimleri için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve zamana bağlı olarak çizilen grafiklerden hız sabitleri saptanmıştır.

Farklı sıcaklıkların k_2 hız sabitleri üzerindeki etkilerini araştırmak amacı ile üç farklı sıcaklık için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve zamana bağlı olarak çizilen grafiklerden k_2 hız sabitleri saptanmıştır. Farklı sıcaklıklar için saptanan k_2 değerleri kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafikleri çizilmiş ve eğrilerin eğimlerinden E_a (Aktivasyon enerjisi) değerleri saptanmıştır.

3.11. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

DeneySEL veriler kullanılarak adsorpsiyon prosesinin fizibilitesini ve karakterini belirleyen termodinamik parametreler; ΔH , ΔG ve ΔS hesaplanmıştır. Çalışmada ΔH ve ΔS değerleri $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_a$ grafiğinden saptanmıştır. ΔG değerleri ise eşitlik 2.32'den hesaplanmıştır.

3.12. SONUÇLARIN İSTATİSTİK ANALİZİ

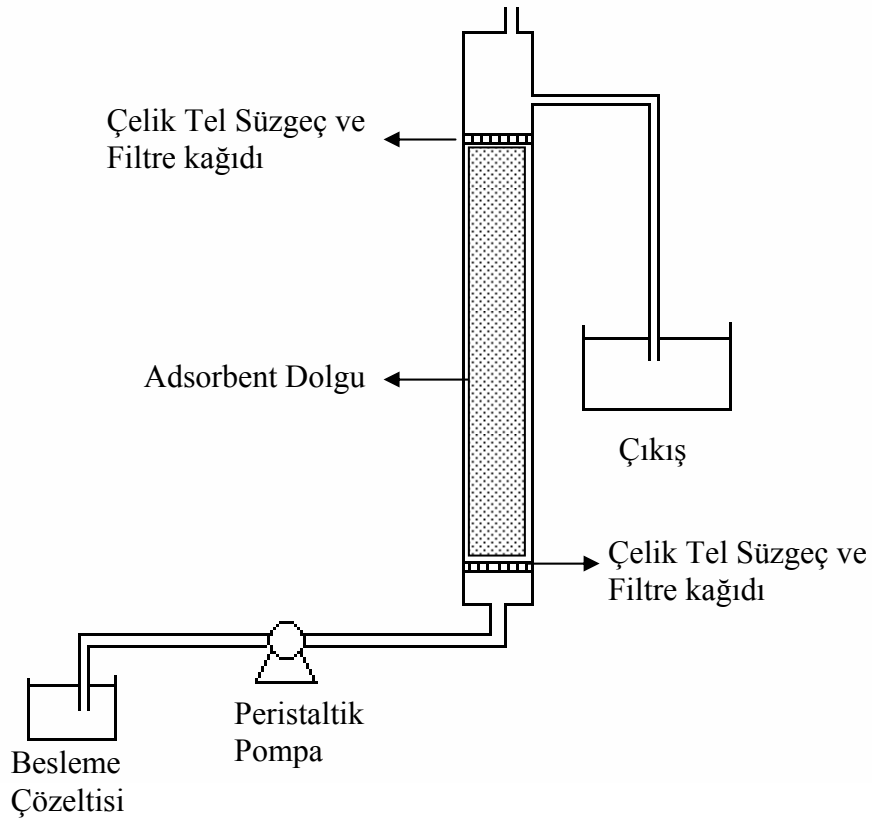
Daha önceki çalışmalarda saptanan optimum koşullarda gerçekleştirilen başlangıç metal derişimi, adsorbent derişimi, sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkilerinin belirlendiği çalışmalara ait deneySEL veriler istatistik olarak analiz edilmiştir. Analizlerde MSTAT programı kullanılmış ve verilere ait bir faktörlü varians analizi (ANOVA) ile LSD (Least Significant Difference Test) testi yapılmıştır.

3.13. SABİT YATAK KOLON ALIşMALARI

Çalışmanın bu kısmında literatürde kullanılan kolonlar temel alınarak kolon çapı 2 cm. kolon boyu 7,5 cm olan sabit yataklı kolon ile sürekli sistem adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir [104-109]. Ortam sıcaklığı kesikli sistemde elde edilen optimum sıcaklık olan 40 °C'ye ayarlanmış ve kolona giren çözeltilerin pH değerleri kesikli sistemlerde elde edilen optimum pH değerlerine göre ayarlanmıştır. Metal özeltisi kolona bir peristaltik pompa ile beslenmiştir. Kolon çıkışından zamana bağlı olarak alınan örneklerde krom analizleri yapılmış ve sonuçlar grafik haline getirilmiştir. Çalışma düzeneği Şekil 3. 1'de gösterilmiştir.

3.13.1. Sabit Yataklı Kolonla Adsorpsiyonda Farklı Başlangıç Metal Derişimlerinin, Yatak Yüksekliğinin ve Besleme Debilerinin Etkisinin Araştırılması

Sabit yataklı kolon ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom gideriminde farklı derişimlerdeki besleme çözeltilerinin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kolon yatak yüksekliği 2 cm ve giriş debisi 7 mL/dak olarak belirlenmiştir. Adsorbent olarak susam kozasının kullanıldığı çalışmalarda 300, 400, 500 mg/L'lik Cr(VI) iyonu, Cr(III) iyonu ve toplam krom derişimleri kullanılmıştır. Adsorbent olarak palmiye kınının kullanıldığı çalışmalarda ise 500, 1000, 1250 mg/L'lik Cr(VI)iyonu derişimleri, 300, 400, 500 mg/L'lik Cr(III) iyonu derişimleri ve 300, 500, 1250 mg/L'lik toplam krom derişimleri kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan sabit yataklı kolon.

Sabit yataklı kolon ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom gideriminde farklı giriş debilerinin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kolon yatak yüksekliği 2 cm olarak ayarlanmıştır. Besleme çözeltisi derişimleri susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom için 500 mg/L olarak, palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda ise Cr(VI) iyonu ve toplam krom çözeltileri için 1250 mg/L ve Cr(III) iyonu çözeltileri için 500 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada 4 mL/dak; 5,7 mL/dak; 7 mL/dak'lık farklı besleme debileri kullanılmıştır. Sabit yataklı kolon ile Cr(VI) gideriminde farklı yatak yüksekliklerinin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kolon giriş debisi 7mL/dak olarak sabitlenmiştir. Besleme çözeltisi derişimleri susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom için 500 mg/L olarak, palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda ise Cr(VI) iyonu ve toplam krom çözeltileri için 1250 mg/L ve Cr(III) iyonu çözeltileri için 500 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada 2 cm, 4 cm, 5,5 cm'lik farklı yatak yükseklikleri kullanılmıştır.

3.13.2. Kolonların Maksimum Kapasitelerinin Saptanması

Çalışmada kullanılan kolonların maksimum kapasitelerinin belirlenmesi için zaman karşı adsoplanan metal miktarlarının grafikleri oluşturulmuş ve grafiğin altında kalan alanlar kullanılarak kapasiteler hesaplanmıştır. Alanların hesaplanmasında ticari bir bilgisayar programı olan OriginLab'dan yararlanılmıştır. Kolon kapasitelerinin hesaplanması amacı ile zamana karşı çizilen adsorplanan krom iyonu miktarı (C_{ad}) grafiklerinden elde edilen alanlar, besleme debisi ile çarpılmış ve kolonlarda bulunan adsorbent miktarına bölünmüştür.

$$\Gamma = Q_b \cdot \frac{1}{x_0} \int_0^t \frac{dC_{ad}}{dt} dt \dots\dots\dots(3.4)$$

Burada;

Γ : kolonun maksimum kapasitesini (mg/g)

Q_b : kolonun besleme debisini (mL/dak) ifade etmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

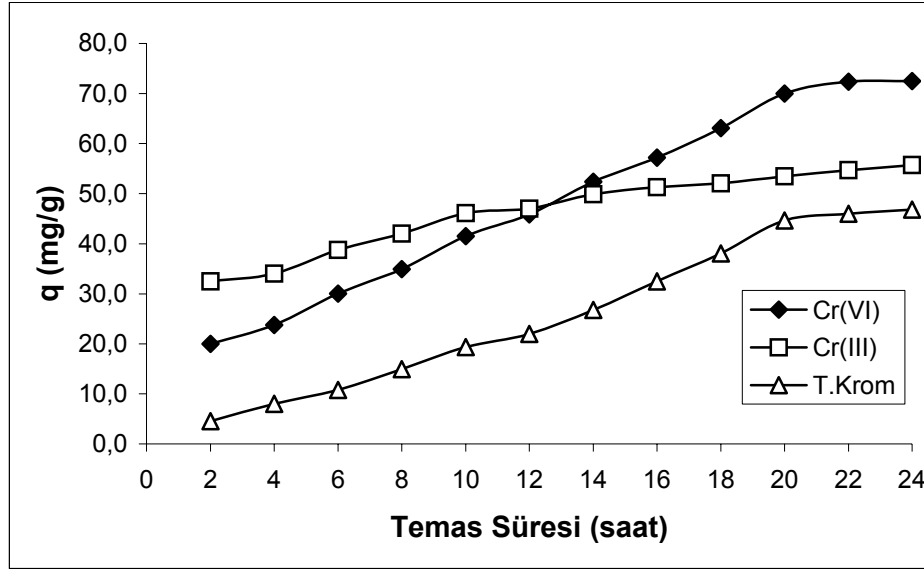
4.1. SUSAM KOZASININ ADSORBENT OLARAK KULLANIMI İLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN Cr (VI), Cr (III) VE TOPLAM KROMUN GİDERİMİ

4.1.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

4.1.1.1. Temas süresinin etkisi

Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda, temas süresinin Cr(VI), Cr(III) ve toplam kromun adsorpsiyonuna etkisinin saptanması amacı ile literatürde belirtilen optimum pH ve sıcaklık değerlerinde 24 ve 48 saatlik temas süreleri kullanılmıştır. Bu ön çalışmada 24 saatten daha önce adsorplanma gerçekleştiğinden 24 saat süresince 2 saat aralıklarla analizler tekrarlanmıştır. Çalışmalarda başlangıç pH'ları; Cr(VI) içeren ortamlarda 1,0'e, Cr(III) içeren ortamlarda 5,0'e; Cr(VI) ve Cr(III) karışımı içeren ortamlarda ise 3,0'e ayarlanmıştır. Sıcaklık tüm ortamlarda 30 °C olarak belirlenmiş, çalkalama hızı 150 rpm olarak seçilmiştir. Çalışmada 100 mg/L'lik stok çözeltiler ve 1 g/L adsorbent derişimi kullanılmıştır.

Şekil 4.1'de temas süresi arttıkça birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan metal miktarlarının da arttığı görülmektedir. Yaklaşık 20. saatten sonra ise her iki krom iyonu ve toplam krom için adsorbentin doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Çalışmanın ilk on iki saatlik bölümünde eğrinin lineer artış göstermesi, başlangıçta adsorbentin metalin adsorpsiyonu için sahip olduğu aktif bölgelerin henüz doymamış olduğunu göstermektedir. Yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgeleri doymaya başladığında ise metal giderim hızı da düşmeye başlamış ve bir süre sonra dengeye ulaşılmıştır. Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom iyonları için 2. saatte birim adsorbent başına giderilen miktarlar sırasıyla 19,96 mg/g, 32,46 mg/g, 4,56 mg/g iken 24. saatte bu değerler 72,48 mg/g, 55,70mg/g ve 46,80 mg/g'a ulaşmıştır.



Şekil 4.1. Farklı temas sürelerinde susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L; Sıcaklık:30°C, Çalkalama hızı:150 rpm, Adsorbent derişimi 1 g/L)

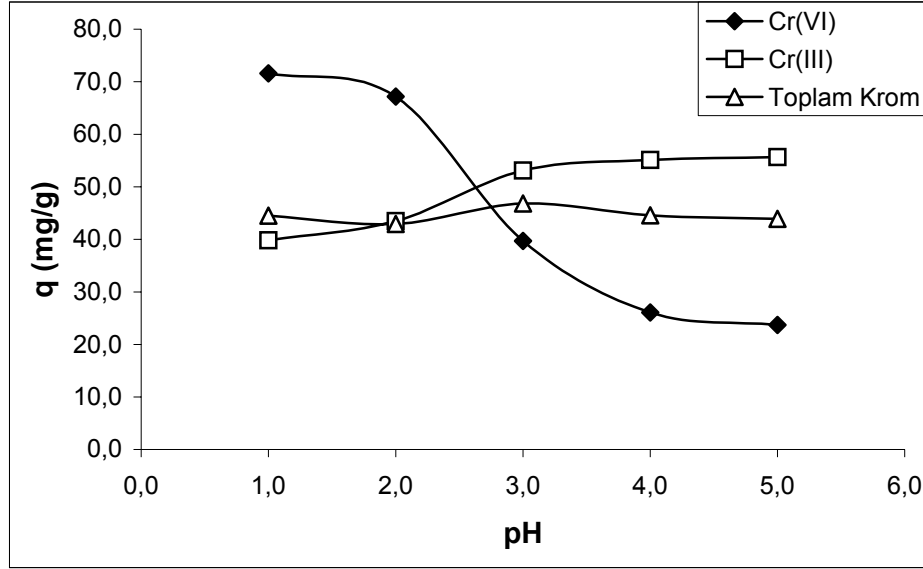
Acar ve Malkoç [87], benzer şekilde *Fagus orientalis* ile Cr(VI) gideriminde temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığını ve belirli bir süre sonunda adsorbentin aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeni ile daha fazla Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleşmediğini belirtmişlerdir.

4.1.1.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisi

Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI), Cr(III) ve toplam kromun adsorpsiyonuna başlangıç pH değerinin etkisinin saptanması amacı ile 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 olmak üzere beş farklı pH değeri çalışılmıştır.

Çalışmalarda, Cr(VI) içeren ortamlarda başlangıç pH değeri düşürüldükçe Cr(VI) giderimi arttığı saptanmış ve optimum pH değeri 1,0-2,0 aralığı olarak belirlenmiştir. Cr(III) içeren ortamlarda gerçekleştirilen çalışmalarda ise başlangıç pH'sı yükseldikçe Cr(III) gideriminin arttığı optimum Cr(III) için optimum giderim pH'sının 5,0 olduğu belirlenmiştir. Bu değerden daha yüksek pH'larda ortamda çökme gözlemlendiğinden çalışma pH 1,0-5,0 aralığında gerçekleştirilmiştir. Toplam

krom gideriminde hem yüksek hem de düşük pH değerinde giderim azalmış ve optimum pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L; Temas süresi : 24 saat, Sıcaklık: 30°C, Çalkalama hızı:150 rpm, Adsorbent derişimi: 1 g/L)

Acar ve Malkoç [87], *Fagus orientalis* ile Cr(VI) gideriminde maksimum adsorpsiyonu pH:1,0'de saptamışlardır. Araştırmacılar pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını belirtmişler ve bu durum adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin çok açık bir şekilde pH'ya bağlı olduğunu gösterdiğini vurgulamışlardır.

Ortam pH'ı 1,0- 2,0 aralığında krom iyonunun baskın türleri $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^-$, $Cr_4O_{13}^{2-}$ ve $Cr_3O_{10}^{2-}$ olarak bilinmektedir. Bu kromat anyonları, pozitif yüklü bölgelere güçlü bir şekilde bağlanabilme özelliğine sahiptirler [110]. Ortam pH'ının düşürülmesi, hidrojen iyonları adsorpsiyonu nedeni ile adsorbentin net yüzey yükünü pozitive dönüştürmektedir. Cr(VI) iyonlarının anyonik özellik göstermeleri, düşük pH değerlerinde giderim veriminin artmasına neden olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise adsorbentin yüzeyinin hidroksil iyonları ile kaplanması sonucunda net yüzey yükü negatife dönüşmektedir. Bu durum ise anyonik özellik gösteren Cr(VI) iyonlarının giderim verimini düşürmektedir.

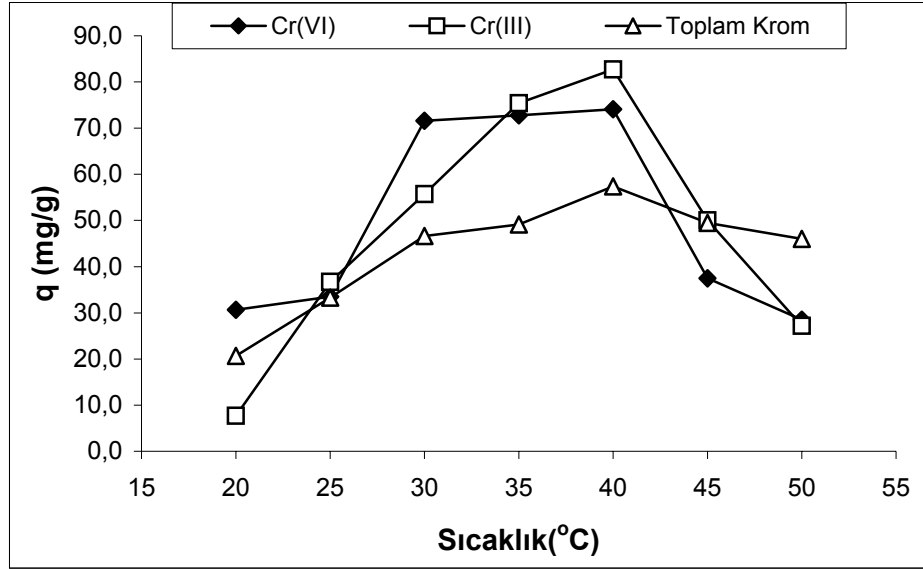
Baran ve ark. [93] adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden birinin ortamın pH değeri olduğunu bildirmişler ve çeşitli adsorbentlerle gerçekleştirdikleri sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderim çalışmalarında düşük pH değerlerinde adsorbentin yüzeyinin hidrojen iyonları ile kaplanması, Cr(VI)'nın adsorbentin bağlanma bölgelerine ilgisini arttırdığını, pH arttırıldığında ise adsorbentin toplam yüzey yükü negatife döndüğünden Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığını saptamışlardır.

Benzer şekilde düşük pH değerlerinde adsorbent yüzey yükünün pozitif olması sonucu +3 değerlikli olan Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu azalmaktadır. Yüksek pH değerlerinde adsorbentin net yüzey yükü negatife dönüşmekte ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyon verimi artmaktadır. Bununla birlikte pH değeri 5,0'in üzerine çıktığında Cr(III) iyonları hidroksitleri şeklinde çökmeye başladığından optimum pH 5,0 olarak belirlenmiştir. Birçok araştırmacı tarafından çeşitli adsorbentler ile Cr(III) iyonlarının gideriminde optimum pH değerinin 4,5-5,0 aralığında olduğu belirtilmektedir [111-115].

4.1.1.3. Sıcaklığın etkisi

Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI), Cr(III) ve toplam kromun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C olmak üzere yedi farklı sıcaklık değeri denenmiştir. Ortam pH'ları Cr(VI) içeren ortamlarda 1,0'e, Cr(III) içeren ortamlarda 5,0'e; Cr(VI) ve Cr(III) karışımı içeren ortamlarda ise 3,0'e ayarlanmıştır..

Çalışmalarda optimum krom gideriminin sağlandığı sıcaklık 40°C olarak belirlenmiştir. Ortam sıcaklığı 40 °C'ye kadar arttırıldığında adsorpsiyon etkinliği artarken bu sıcaklığın üzerinde azaldığı saptanmıştır (Şekil 4.3). Bu durum, 40°C'ye kadar olan sıcaklık artışı ile adsorbent yüzeyinin aktifleştirildiğini, yüksek sıcaklıklarda ise adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin bozunması ya da bağ kopması nedeni ile adsorpsiyon veriminin düştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi = 24 saat, Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorbent derişimi: 1g/L)

Benzer şekilde Bai ve ark. [110] *Rhizopus nigricans* ile yaptıkları biyosorpsiyon çalışmasında sıcaklık değerinin 35°C'den 45°C'ye kadar arttırılmasının Cr(VI) giderimini arttırdığını, bununla birlikte 50°C'de düşüş görüldüğünü belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu durumun yüksek sıcaklıkta adsorbentin aktif bölgelerinin zarar görmesinden kaynaklanabileceğini açıklamışlardır.

Arıca ve ark [116] mikro-algleri adsorbent olarak kullandıkları çalışmalarında sıcaklık arttıkça Cr(VI) iyonlarının gideriminin artışı, sıcaklıkla yüzeydeki bağlanma bölgelerinin artması ya da bu bölgelerin Cr(VI) iyonları için afinitelerinin artması ile açıklamışlardır.

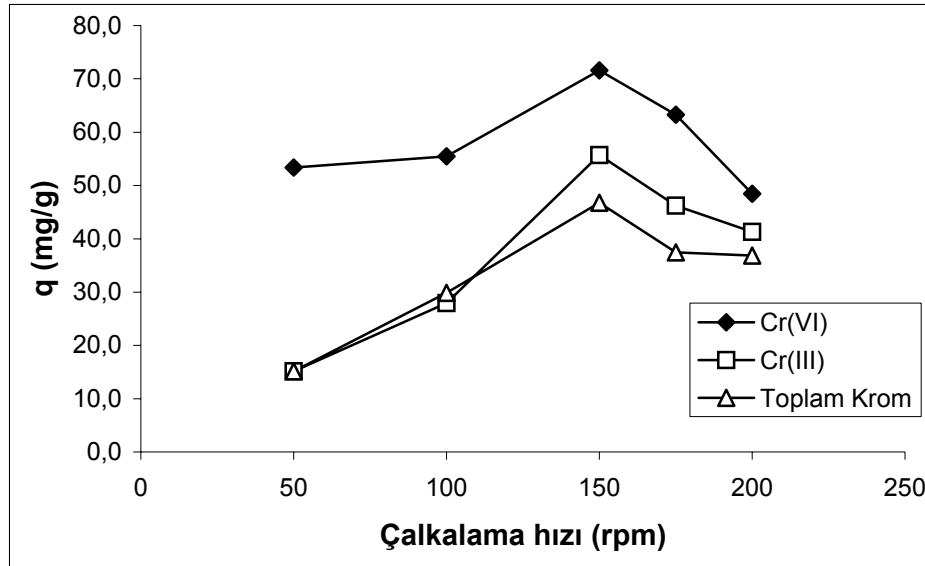
Alinnor [117] uçucu kül ile Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda 40°C'ye kadar sıcaklık arttıkça giderim veriminin arttığını, sıcaklığın 40°C'den 60°C'ye çıkarıldığında ise giderim veriminin %78,8 oranında düştüğünü saptamışlardır. Araştırmacılar 40°C'nin üzerinde metal giderim veriminin düşmesini, metal iyonlarının ortalama kinetik enerjisinin artması sonucu, metal iyonları ile uçucu kül arasındaki çekici gücün metal iyonlarının bağlanma bölgesinde

tutulmasına yeterli gelmemesine bağlamışlardır. Araştırmacılar bu durumun desorpsiyona yada metal iyonları ile uçucu kül yüzeyindeki bağların kopmasına neden olabileceğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte sıcaklıktaki artışın, metal iyonu adsorbent kompleksinin stabilitesini de azaltabileceğini bildirmişlerdir.

4.1.1.4. Çalkalama hızının etkisi

Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI), Cr(III) ve toplam kromun adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisinin saptanması amacı ile daha önceki çalışmalarda saptanan optimum pH, sıcaklık ve temas süreleri kullanılarak 50, 100, 150, 175, 200 rpm olmak üzere beş farklı çalkalama hızı denenmiştir.

Çalışma sonucunda optimum çalkalama hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4). Düşük çalkalama hızlarında metal iyonu ile adsorbentin temas etme olasılıklarının azaldığı, 150 rpm'in üzerindeki yüksek çalkalama hızlarında ise tanecik yüzeyinde oluşan makaslama (shear) kuvvetinin bağlanmanın azalmasına neden olduğu düşünülmektedir.



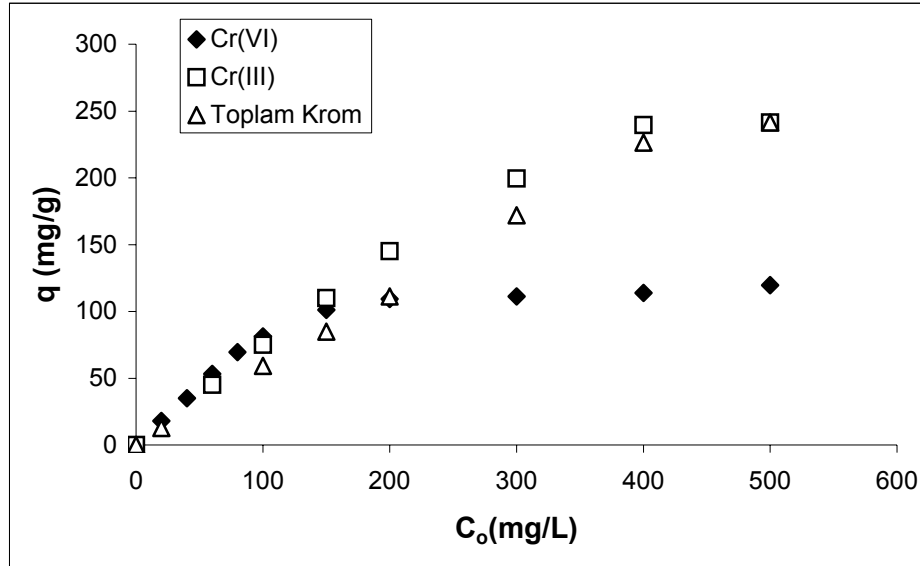
Şekil 4.4. Farklı çalkalama hızlarında susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi :24 saat, Sıcaklık:30°C, Adsorbent derişimi: 1g/L)

Bai ve Abraham [110], sistemde çalkalamanın olmasının çözeltideki metal iyonu ile adsorbentın aktif bölgelerinin karşılaşma oranını arttırdığından son derece önemli olduğunu belirtmişler ve *Rhizopus nigricans* ile gerçekleştirdikleri biyosorpsiyon çalışmasında belli bir orana kadar çalkalama hızının artırılmasının Cr(VI) giderim verimini de arttırdığını saptamışlardır.

4.1.1.5. Başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi

Başlangıç metal derişiminin, Cr(VI), Cr(III) ve toplam kromun adsorplanması üzerine etkisinin saptanması amacı ile 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750 mg/L olmak üzere on bir farklı derişim değeri kullanılmıştır.

Çalışmada başlangıç metal derişimi arttırıldıkça birim adsorbent başına giderilen metal miktarlarının da arttığı, belirli bir derişimden sonra ise adsorbent yüzeyinin doygunluğa ulaşması nedeni ile dengeye ulaşıldığı saptanmıştır (Şekil 4.5). Bajpai ve ark. [118] tarafından yapılan çalışmada bu durum, çözeltideki metal iyonu derişimi arttıkça yüzeye ulaşan metal miktarının da artması şeklinde açıklanmaktadır.

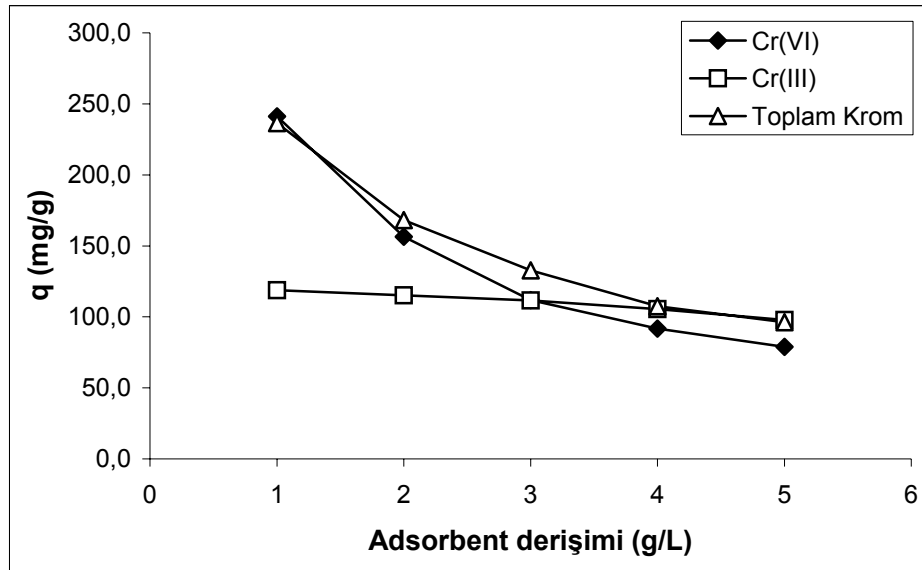


Şekil 4.5. Farklı başlangıç metal derişimlerinde susam kozasının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (Temas süresi: 24 saat, Sıcaklık:40°C, Adsorbent derişimi: 1g/L, Çalkalama hızı:150 rpm)

4.1.1.6. Adsorbent derişiminin etkisi

Adsorbent derişiminin, Cr(VI), Cr(III) ve toplam kromun adsorplanması üzerine etkisinin saptanması amacı ile 1, 2, 3, 4, 5 g/L olmak üzere beş farklı derişim değeri kullanılmıştır. Çalışmada daha önceki deneyler ile elde edilen optimum pH [Cr(VI) çözeltileri için 1,0; Cr(III) çözeltileri için 5,0; toplam krom için 3,0] sıcaklık (40 °C) ve çalkalama hızı (150 rpm) değerleri kullanılmıştır.

Çalışma sonuçları, adsorbent derişimi arttıkça birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarının düştüğünü göstermiştir (Şekil 4.6). Adsorbent derişimi arttıkça, susam kozası taneciklerinin birleştiği ve agregatlar oluşturduğu gözlenmiştir. Bu durumun toplam yüzey alanının azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca metal iyonu derişimi sabit tutulduğundan, adsorbent derişiminin arttırılması adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin tamamının doymamasına da neden olabilmektedir.



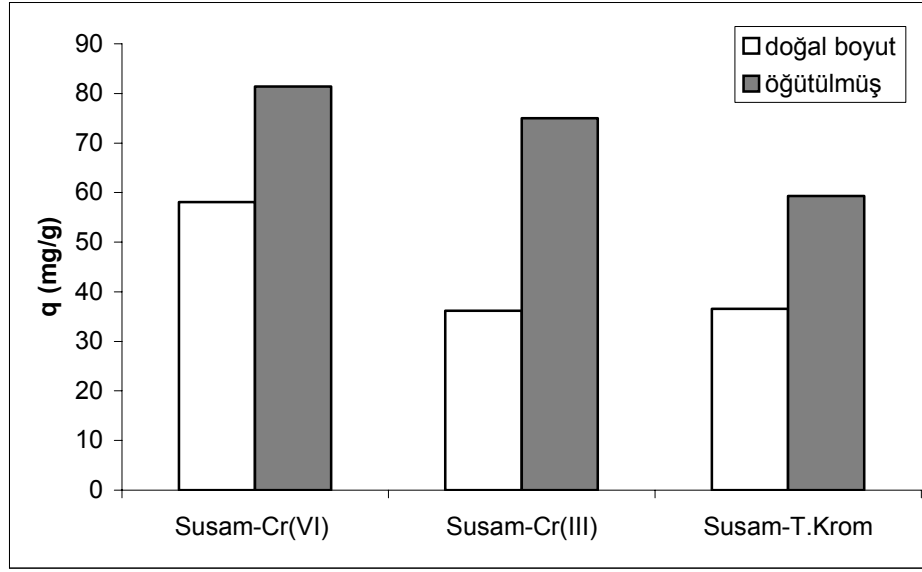
Şekil 4.6. Farklı adsorbent derişimleri için susam kozası ile birim adsorbent başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve Toplam krom miktarları (Temas süresi: 48 saat, Sıcaklık:40°C, çalkalama hızı:150 rpm, C₀: 500 mg/L)

Unuabonah ve ark.'nın [25] kaolinit kili ile kurşun ve kadmiyum iyonlarının sulu çözeltilerden giderimini inceledikleri çalışmalarında, bu sonuçlara benzer şekilde adsorbent derişimi arttıkça birim adsorbent başına giderilen metal miktarının azaldığını saptamışlardır. Araştırmacılar bu durumun ilk olarak kil taneciklerinin birbirleri ile birleşmesi sonucu yüzey alanının azalmasına ve difüzyon yolunu uzunluğunun da artmasına bağlamışlardır. Ayrıca adsorbent derişimi arttıkça agregat oluşumunun da arttığını belirtmişlerdir. İkinci neden olarak da, sabit hacim ve sabit metal iyonu derişiminde adsorbent derişiminin artırılmasının, adsorpsiyon bölgelerinin tamamının doymamasına neden olabileceğini belirtmişlerdir.

4.1.2. Doğal Boyuttaki Susam Kozasının Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Susam kozasının doğal boyutunun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda daha önceki deneyler ile elde edilen optimum pH, sıcaklık (40 °C) ve çalkalama hızı (150 rpm) değerleri kullanılmıştır. Çalışmada susam kozaları sadece kurutulmuş ancak öğütülerek boyutları küçültülmemiştir. Susam kozaları yaklaşık boyutu 2,5 cm olarak ölçülmüştür. Deney şişelerine metal çözeltilerinden 50'şer mL ilave edilmiş ve ağırlıkları göz önünde bulundurularak adsorbent derişimi yaklaşık 1g/L olacak şekilde seçilen susam kozaları şişelere eklenmiştir. Hesaplamalar, kullanılan adsorbent kozalarının net tartım sonuçları göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Çalışma sonucunda susam kozasının doğal boyutu ile Cr(VI) iyonu giderimi 58,1 mg/g, Cr(III) iyonu giderimi 36,2 mg/g ve toplam krom giderimi 36,6 mg/g olarak saptanmıştır. Şekil 4.7'de öğütülmüş adsorbentin doğal boyuta oranla daha etkin olduğu görülmektedir. Bu durum öğütme ile yüzey alanının artırılmasının adsorpsiyonda oldukça etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. Susam kozasının doğal boyutlarının ve öğütülmüş hallerinin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (40°C, C₀:100 mg/L , temas süresi: 24 saat, çalkalama hızı:150 rpm)

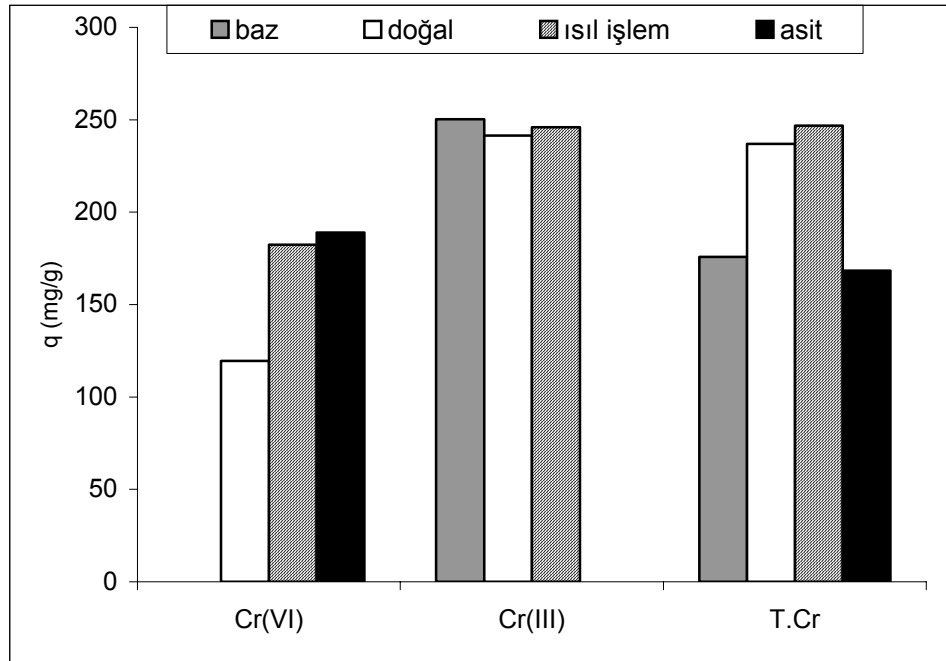
4.1.3. Susam Kozasının Aktivasyonu

Aktive edilen susam kozası ile krom adsorpsiyonu çalışmalarında daha önceki aşamalarda belirlenen optimum şartlar olan 40°C sıcaklık, 150 rpm çalkalama hızı değerleri kullanılmıştır. Ortam pH'ları; Cr(VI) için 1,0'e, Cr(III) için 5,0'e ve toplam krom için 3,0'e ayarlanmıştır. Ayrıca çözeltilerin başlangıç metal derişimleri 500 mg/L olarak hazırlanmıştır. Cr(VI) iyonlarının gideriminin araştırıldığı çalışmalar için adsorbentler asitle ve ısıl işlem ile aktive edilmiş, Cr(III) iyonlarının gideriminin araştırıldığı çalışmalar için ise adsorbentler bazla ve ısıl işlem ile aktive edilmiştir.

Çalışmalarda Cr(VI) iyonları giderimi için adsorbentin bazla aktivasyonu, Cr(III) iyonları giderimi için ise adsorbentin asitle aktivasyonu yapılmamıştır. Bunun nedeni Cr(VI) iyonlarının çözeltide anyonik özellik göstermesi ve daha fazla bağlanması için adsorbent yüzeyinin pozitif yük miktarının artırılması gerekliliğidir. Benzer şekilde Cr(III) iyonları ise çözeltide katyonik özellik göstermekte ve negatif yükü fazla olan adsorbente daha yüksek oranda bağlanabilmektedir. Adsorbentlere uygulanacak aktivasyon yöntemlerinin seçiminde, her iki iyonun da adsorbent yüzeyi

ile aynı yüklü olduklarında bağlanmalarının azalacağı görüşü göz önünde bulundurulmuştur.

Yapılan çalışmalarda asitle ve ısıtma işlemi aktivasyonun Cr(VI) adsorpsiyonunu, bazla ve ısıtma işlemi ile aktivasyonun Cr(III) adsorpsiyonunu arttırdığı saptanmıştır. Bunların yanı sıra toplam krom adsorpsiyonunda, ısıtma işlemi ile aktive edilmiş ve doğal (aktivasyon işlemi uygulanmamış) susam kozaları ile en yüksek verime ulaşılmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Çeşitli aktivasyon işlemleri uygulanan susam kozalarının adsorpladığı metal iyonu miktarları

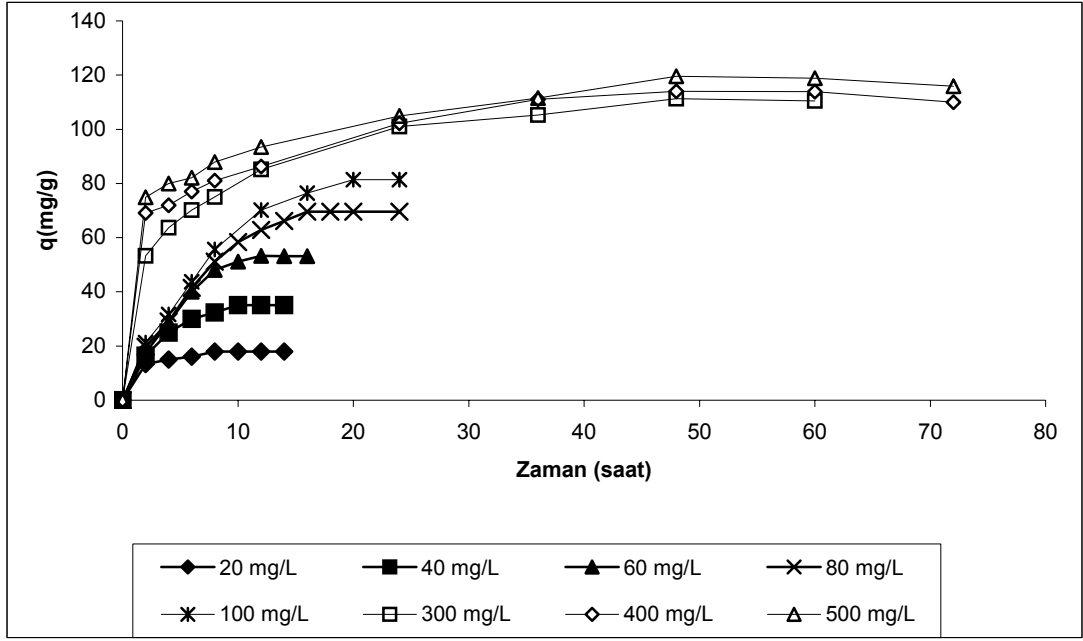
Asit ile yapılan aktivasyon sonucunda adsorbentin toplam yüzey yükünün daha fazla pozitif, baz ile yapılan aktivasyonda ise daha fazla negatif dönüştüğü düşünülmektedir. Cr(VI) iyonlarının anyonik, Cr(III) iyonlarının ise katyonik özellik göstermesi asitle aktivasyonda Cr(VI) için, baz ile aktivasyonda ise Cr(III) için en yüksek giderim veriminin saptanmasıyla açıklanmaktadır. Bununla birlikte ısıtma işlemi ile yapılan aktivasyon sonucunda giderim veriminin adsorbentin doğal haline oranla artmış olması, bu aktivasyonun adsorbentin yüzeyinde bulunan aktif bölgeleri arttırdığına işaret etmektedir.

Bu çalışma sonuçları, susam kozasının adsorbent olarak kullanılacağı sistemlerde Cr(VI) giderimi uygulanacak ise aktivasyonun sistemin veriminde önemli bir artışa neden olacağını, Cr(III) veya toplam krom giderimi uygulanacak ise maliyet artışı da göz önünde bulundurularak verimdeki artışın göz ardı edilebileceğini göstermektedir.

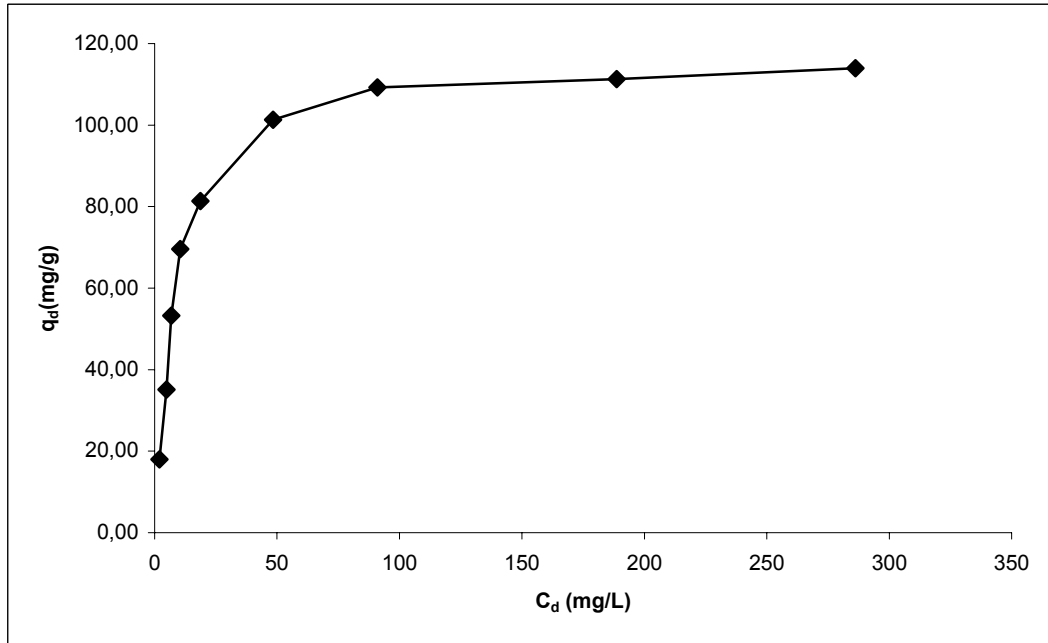
Benzer şekilde gerçekleştirilen bir çalışmada, Arıca ve ark. [116], Cr(VI) gideriminde mikro-algleri adsorbent olarak kullanmışlar ve bu adsorbente çeşitli aktivasyon işlemleri uygulamışlardır. Araştırmacılar çalışma sonucunda adsorpsiyon verimine göre aktivasyon işlemi sırasını ısı>asit>doğal şeklinde saptamışlardır (25,6>21,2>18,2 mg/g).

4.1.4. Adsorpsiyon İzotermleri

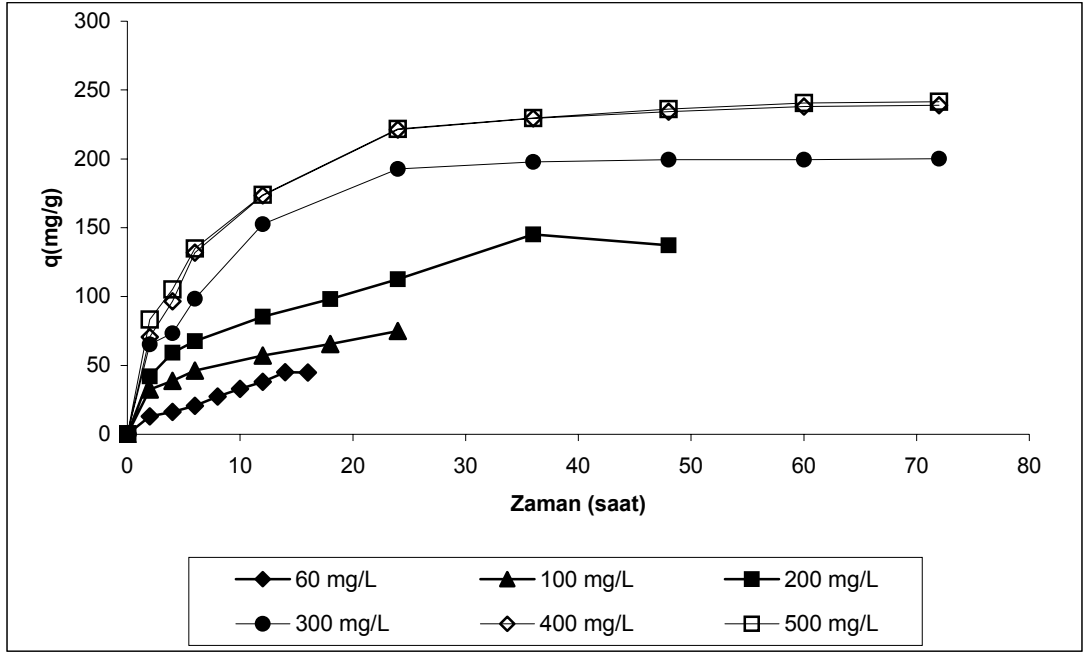
Adsorpsiyon izotermlerinin elde edilmesi için öncelikle en yüksek giderimlerin sağlandığı optimum şartlarda (40°C, 150 rpm, Cr(VI) çözeltileri için pH 1,0; Cr(III) çözeltileri için pH 5,0; her iki değerlikli kromu içeren çözeltiler için pH 3,0) farklı başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında krom giderimleri analizlenerek denge şartları ve değerleri saptanmıştır (Şekil 4.9-4.14). Denge derişimi (C_d) ve dengede birim adsorbent kütlesine adsorplanan metal miktarı (q_d) değerleri kullanılarak sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir (Çizelge 4.1-4.3).



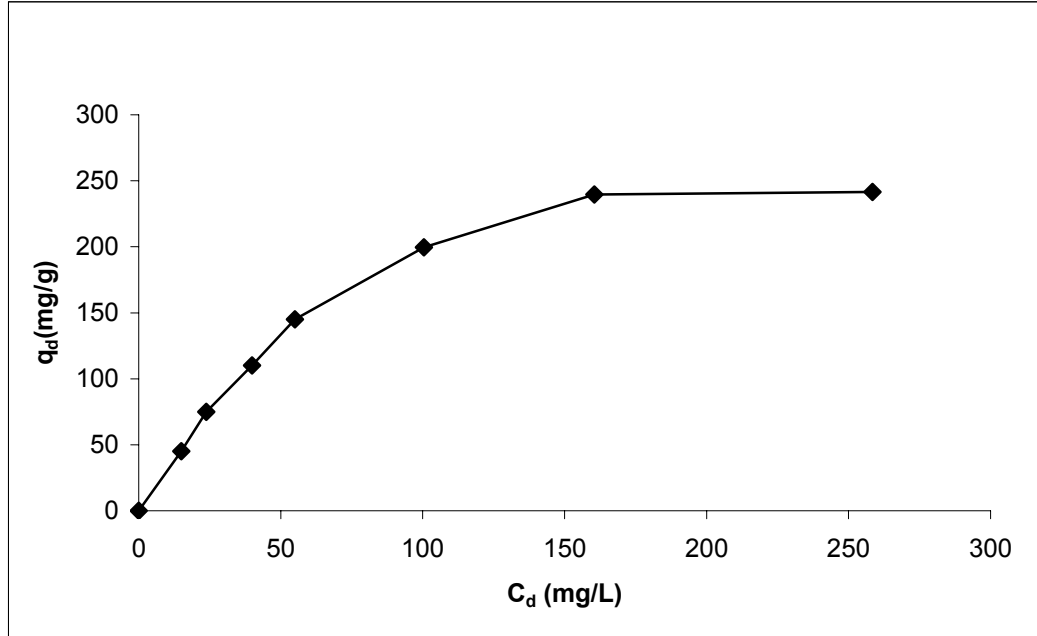
Şekil 4.9. Farklı başlangıç derişimlerdeki Cr(VI) çözeltilerinden temas süresine bağlı olarak birim susam kozası kütlesinde giderilen Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi: 1g/L).



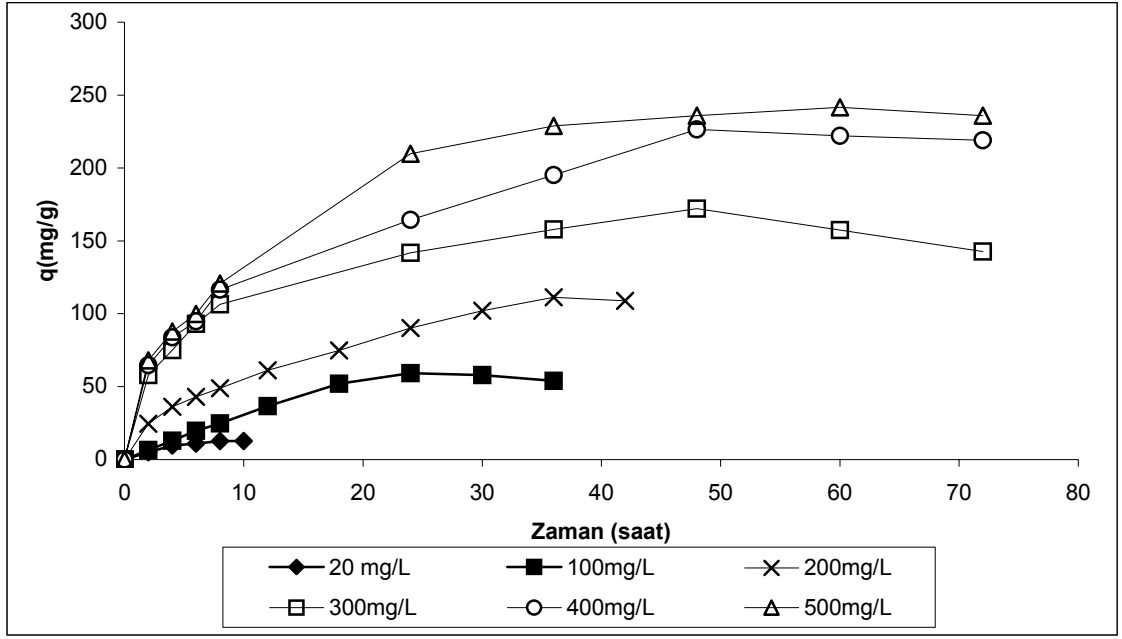
Şekil 4.10. Cr(VI) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim susam kozası kütlesinde adsorplanan Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=1,2).



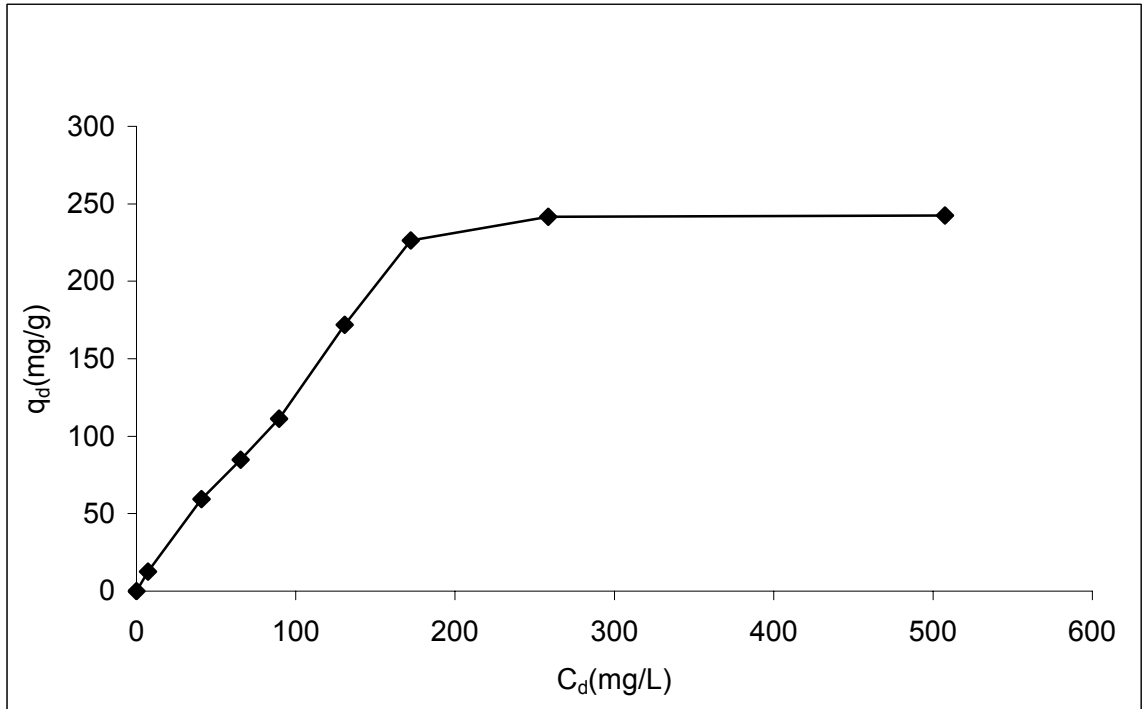
Şekil 4.11. Farklı başlangıç derişimindeki Cr (III) çözeltilerinin temas süresine bağı olarak adsorpsiyonunda birim susam kozası kütlesinde adsorplanan Cr (III) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi:1g/L).



Şekil 4.12. Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim susam kozası kütlesinde adsorplanan Cr(III) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=5,0).



Şekil 4.13. Farklı başlangıç derişimlerdeki toplam krom çözeltilerinin temas süresine bağlı olarak adsorpsiyonunda birim susam kozası kütlesinde adsorplanan toplam krom miktarları (30°C, 150 rpm, adsorbent derişimi:1g/L).



Şekil 4.14. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim susam kozası kütlesinde adsorplanan toplam krom miktarları (40°C, 150 rpm, pH=3,0).

Çizelge 4.1. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge değerleri

pH	Metal İyonu	C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)
1,2	Cr(VI)	20	2,00	17,99
1,2	Cr(VI)	40	4,80	35,10
1,2	Cr(VI)	60	6,80	53,22
1,2	Cr(VI)	80	10,44	69,56
1,2	Cr(VI)	100	18,64	81,38
1,2	Cr(VI)	150	48,37	101,30
1,2	Cr(VI)	200	91,00	109,27
1,2	Cr(VI)	300	188,71	111,30
1,2	Cr(VI)	400	286,16	113,99
1,2	Cr(VI)	500	380,42	119,58

Çizelge 4.2. Susam kozası ile Cr (III) adsorpsiyonunun denge değerleri

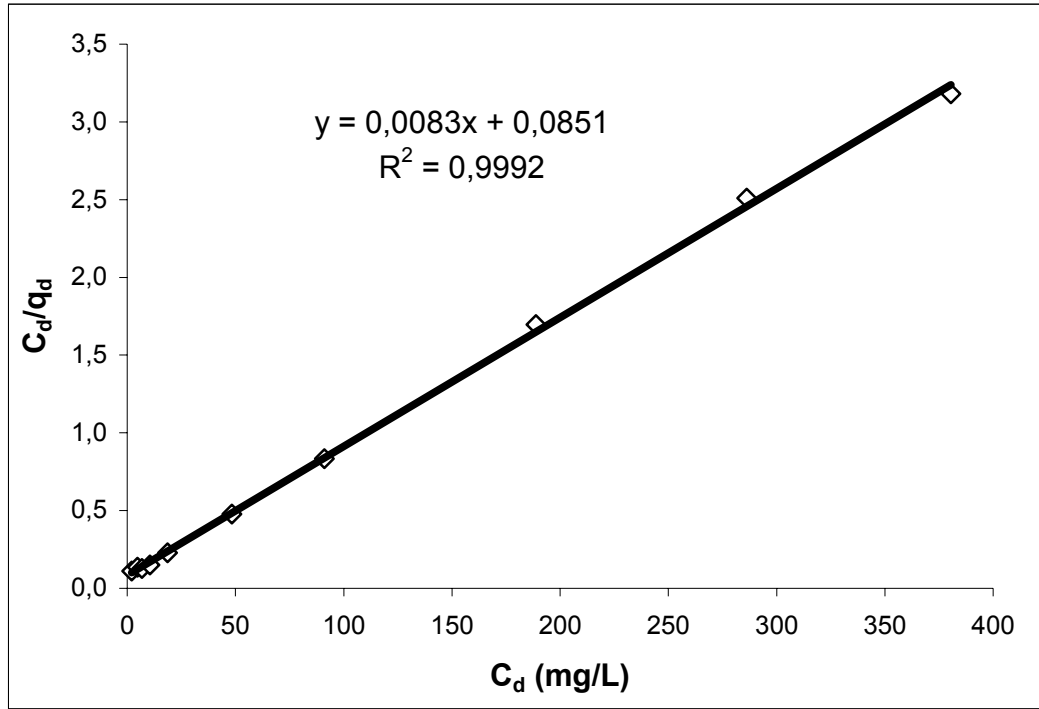
pH	Metal İyonu	C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)
5,0	Cr(III)	60	14,97	45,03
5,0	Cr(III)	100	23,83	75,00
5,0	Cr(III)	150	39,86	110,14
5,0	Cr(III)	200	55,00	145,00
5,0	Cr(III)	300	100,46	199,54
5,0	Cr(III)	400	160,48	239,52
5,0	Cr(III)	500	258,47	241,53

Çizelge 4.3. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunun denge değerleri

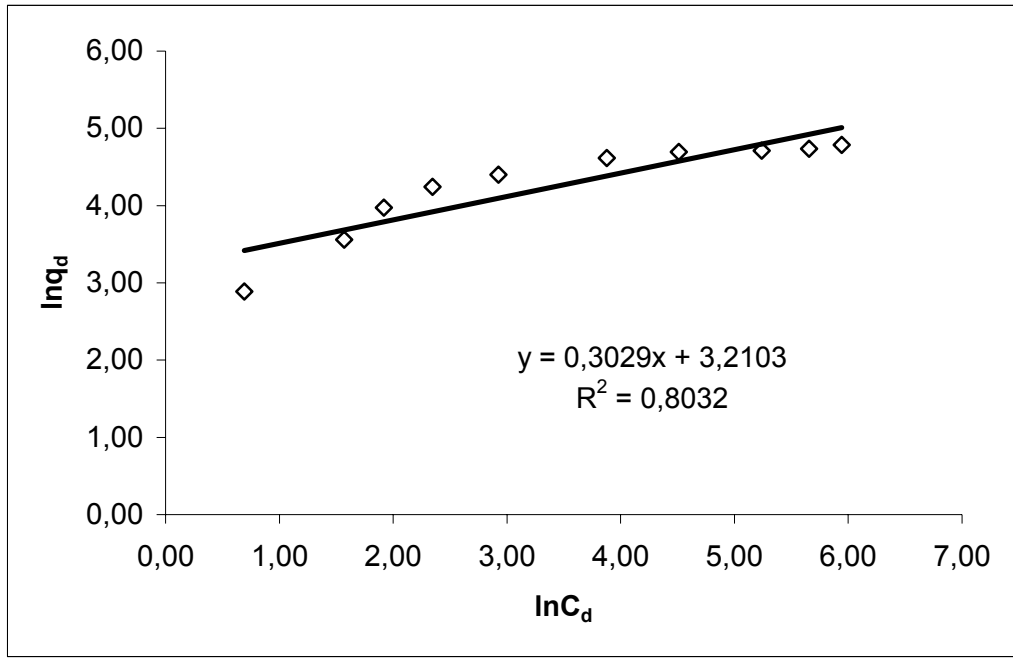
pH	Metal İyonu	C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)
3,0	T.Krom	20	7,31	12,70
3,0	T.Krom	100	40,74	59,30
3,0	T.Krom	150	65,33	84,88
3,0	T.Krom	200	89,45	111,29
3,0	T.Krom	300	130,67	171,96
3,0	T.Krom	400	172,17	226,43
3,0	T.Krom	500	258,43	241,57
3,0	T.Krom	750	507,50	242,50

4.1.4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri

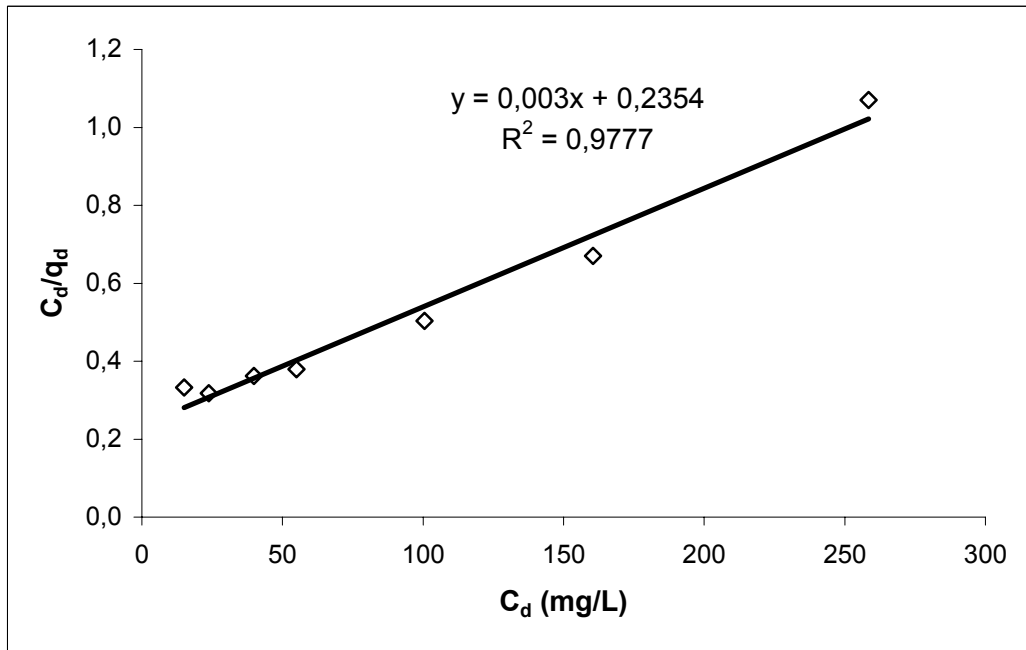
Deneyisel verilerin değerlendirilmesi amacı ile hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri deneysel sonuçlara uygulanmıştır. Bu modellere ait grafiklerin korelasyon katsayısı (R^2) göz önünde bulundurulduğunda, Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline daha yüksek oranda uyduğu saptanmıştır (Şekil 4.15-4.20). Bu durum susam kozası ile Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun, tek tabaka adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, toplam krom iyonlarının gideriminde deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi her iki iyonun bulunduğu ortamlarda bu iyonların adsorpsiyonundan yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin sorumlu olduğunu göstermektedir.



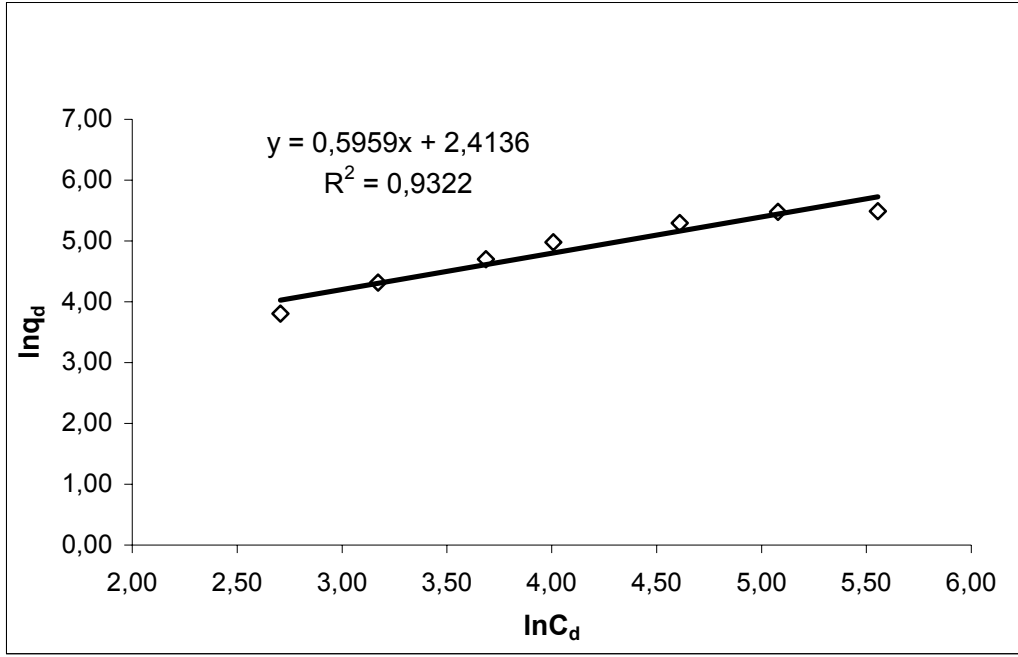
Şekil 4.15. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=1,2).



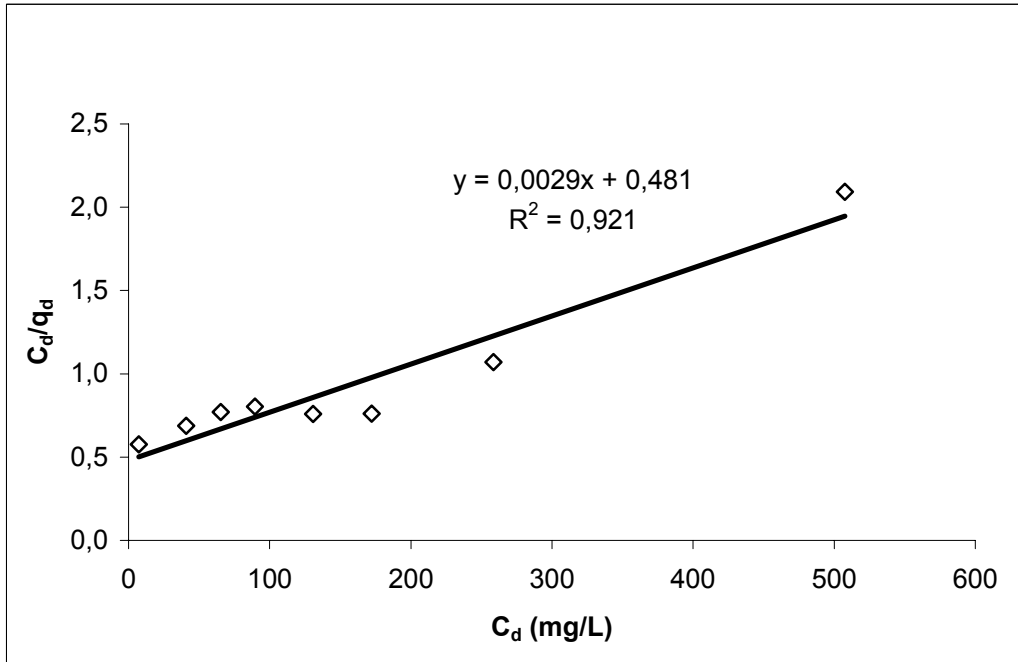
Şekil 4.16. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=1,2).



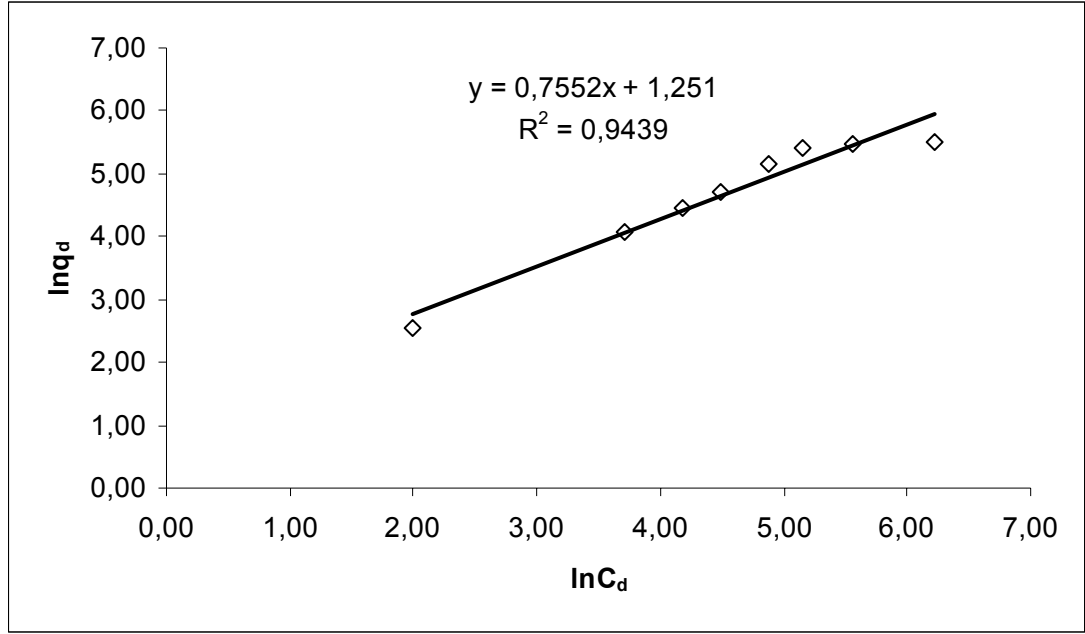
Şekil 4.17. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).



Şekil 4.18. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).



Şekil 4.19. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).



Şekil 4.20. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden susam kozası ile toplam krom adsorpsiyununun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).

Langmuir sabitlerinden elde edilen ve adsorbentın tüm yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması durumunda adsorbentın maksimum kapasitesini ifade eden q_{\max} değerleri karşılaştırıldığında susam kozasının Cr(VI) iyonlarına oranla Cr(III) iyonları için daha etkin bir adsorbent olduğu sonucuna varılabilmektedir (Çizelge 4.4.).

Çizelge 4.4. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları

Metal İyonu	Langmuir Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı			Freundlich Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı		
	b (L/mg)	q_{\max} (mg/g)	R^2	K_f	n	R^2
Cr(VI)	0,10	120,48	0,9992	24,79	3,30	0,8032
Cr(III)	0,01	333,33	0,9777	11,17	1,68	0,9322
Toplam krom	0,01	344,83	0,9210	3,49	1,32	0,9439

Literatürde Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının gideriminde kullanılan çeşitli adsorbentler için verilen q_{\max} değerleri Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Çizelgedeki

değerleri bu çalışmada saptanan q_{max} değerleri ile karşılaştırdığımızda susam kozasının Cr(III) adsorpsiyon kapasitesinin bu adsorbentlere oranla daha yüksek olduğu, Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin ise aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerle gerçekleştirilen çalışmalardaki değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. Farklı adsorbentlerle gerçekleştirilen Cr(III) ve Cr(VI) giderim çalışmaları ve q_{max} değerleri

Adsorbent	Metal iyonu	q_{max} (mg/g)	Kaynak
<i>Cephalotaxus harringtonia</i> yaprağı	Cr(III)	5,1	[13]
Ticari toz aktif karbon (genel kullanım için)	Cr(III)	2,8	[13]
Ticari toz aktif karbon (kromotografik uygulamalar için)	Cr(III)	5,6	[13]
Aspergillus biyokütlesi	Cr(III)	15,6	[111]
Fındık Kabuğu	Cr(III)	3,1	[119]
Tarımsal atık (<i>Moringa oleifera</i> bitkisi çekirdeklerinin kabuğu)	Cr(III)	1,0	[120]
Kahverengi deniz yosunu (<i>Turbinaria spp.</i>)	Cr(III)	31,0	[121]
Aktif Karbon	Cr(III)	26,3	[122]
Aktif Karbon	Cr(III)	36,1	[123]
İyon değiştirici reçine	Cr(III)	188,7	[124]
Şarap endüstrisi atık çamuru	Cr(III)	15,4	[125]
Isparta-Yalvaç-Yarıkkaya kömürü	Cr(III)	16,2	[126]
Kaşıkkara kömürü	Cr(III)	5,4	[126]
Havuç atıkları	Cr(III)	45,1	[103]
Amberlite IR-120 reçinesi	Cr(III)	67,7	[127]
Gram negatif bakteri <i>Aeromonas caviae</i>	Cr(III)	56,7	[128]
<i>Rhizopus nigricans</i> (serbest biyokütle)	Cr(III)	119,2	[13]
Kauçuk ağacı talaşından üretilen aktif karbon	Cr(VI)	65,8	[129]
Aktif karbon (CKW)	Cr(VI)	315,6	[130]
Aktif karbon (CXV)	Cr(VI)	186,1	[130]
Soya kabuğu	Cr(VI)	58,2	[131]
Badem kabuğu	Cr(VI)	98,0	[132]
Isıl ön-işlem görmüş alg (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)	Cr(VI)	30,2	[116]
İyon değiştirici reçine 1500H	Cr(VI)	188,2	[124]
Aktif Karbon GA-3	Cr(VI)	101,4	[133]
Granül aktif karbon	Cr(VI)	147,1	[57]
Çam pürü	Cr(VI)	21,5	[134]
Fungus biyokütlesi (<i>Penicillium purpurogenum</i>)	Cr(VI)	40,0	[135]

4.1.5. Desorpsiyon Çalışmaları

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan susam kozalarının adsorpladığı kromun geri kazanılması ve adsorbentin tekrar kullanımlarının araştırılması amacı ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.6. adsorbentlerin desorpsiyon çalışmasından önce gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyi sonucunda adsorplamış oldukları metal miktarlarını göstermektedir. Deiyonize su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışması sonucunda ise Cr(VI) iyonları için desorpsiyon gerçekleşmezken, Cr(III) iyonları için sadece %1,3 oranında bir desorpsiyon saptanmıştır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.6. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin metal adsorpsiyonu

Metal	C₀(mg/L)	Temas Süresi (Saat)	Adsorbent Derişimi (g/L)	q (mg/g)
Cr(III)	500	72	1	242,1
Cr(VI)	500	72	1	120,0

Çizelge 4.7. Deiyonize su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları

Metal	Çalkalama Süresi (Saat)	X_{ads}(mg)	X_{son} (mg)	Desorpsiyon (%)
Cr(III)	24	242,1	239,0	1,3
Cr(VI)	24	120,0	120,0	0,0

Deiyonize su ile desorpsiyon çalışması gerçekleştirilen adsorbentler, ikinci aşamada filtre kağıdından süzülerek kurutulmuş ve Cr(III) adsorplamış olanlar 0,01-0,1-1,0 M H₂SO₄, ve Cr(VI) adsorplamış olanlar 0,01-0,1-1,0 M NaOH çözeltilerinin 1L'si ile 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Temas süresi sonunda sıvı kısımlardan alınan örneklerde gerçekleştirilen krom analizleri sonucunda en yüksek desorpsiyonun, Cr(III) iyonları için 1M'lık H₂SO₄ ile %3,3 oranında, Cr(VI) iyonları için ise 1M'lık NaOH ile %3,0 oranında gerçekleştiği saptanmıştır (Çizelge 4.8). Çalışma sonucunda

önemli bir oranda desorpsiyonun gerçekleşmemesi, mekanizmanın kimyasal adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4. 8. Asit/baz çözeltileri ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları

Metal	Çalkalama Süresi (Saat)	Asit/Baz Çözeltileri	X_{ads}(mg)	X_{son} (mg)	Desorpsiyon (%)
Cr(III)	24	0,01 M H ₂ SO ₄	239,0	238,30	0,3
		0,1 M H ₂ SO ₄	239,0	237,21	0,8
		1 M H ₂ SO ₄	239,0	231,24	3,3
Cr(VI)	24	0,01 M NaOH	120,0	119,52	0,4
		0,1 M NaOH	120,0	118,74	1,1
		1 M NaOH	120,0	116,36	3,0

4.2. PALMİYE KİNİNİN ADSORBENT OLARAK KULLANIMI İLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN Cr (VI), Cr (III) VE TOPLAM KROMUN GİDERİMİ

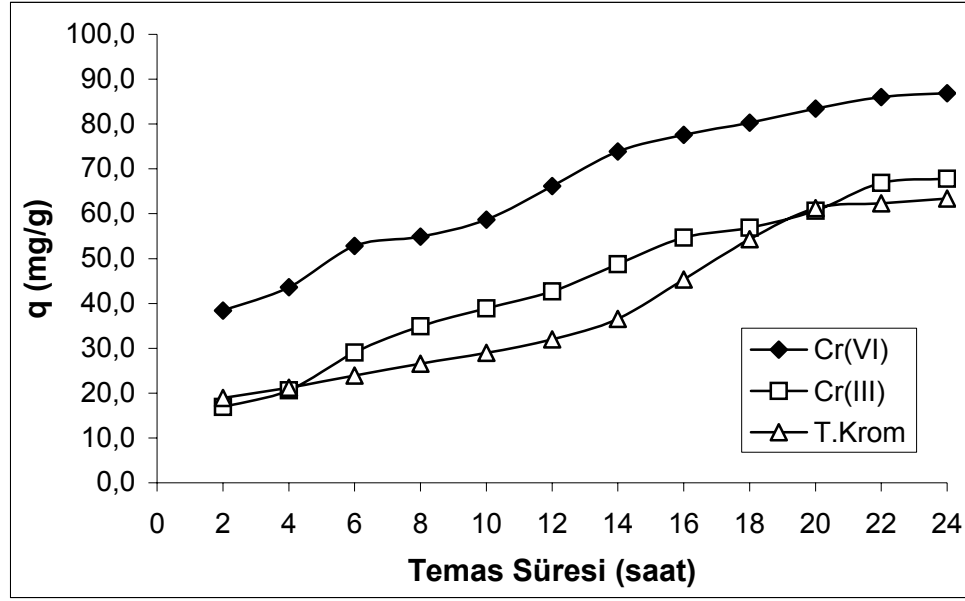
4.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

4.2.1.1. Temas süresinin etkisi

Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI) iyonları, Cr(III) iyonları ve toplam kromun adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin saptanması amacı ile literatürlerde belirtilen optimum pH ve sıcaklık değerlerinde 24 ve 48 saatlik temas süreleri kullanılmıştır. Palmiye kını ile yapılan çalışmalarda da susam kozasına benzer şekilde 24 saatten daha önce adsorplama gerçekleştiğinden 24 saat süresince 2 saat aralıkla analizler tekrarlanmıştır. Çalışmalarda başlangıç pH'ları; Cr(VI) içeren ortamlarda 1,0'e, Cr(III) içeren ortamlarda 5,0'e; Cr(VI) ve Cr(III) karışımı içeren ortamlarda ise 3,0'e ayarlanmıştır. Sıcaklık tüm ortamlarda 30 °C olarak belirlenmiş ve çalkalama hızı 150 rpm olarak ayarlanmıştır. Çalışmada 100 mg/L'lik stok çözeltiler ve 1 g/L adsorbent derişimi kullanılmıştır.

Şekil 4.21'de temasa süresi arttıkça birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarlarının da arttığı görülmektedir. Eğriler incelendiğinde metal giderimlerinin lineer olarak artış gösterdiği, yaklaşık 22. saatten sonra ise dengeye geldiği yani her iki krom iyonu ve toplam krom için adsorbentin doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom iyonları için 2. saatte birim adsorbent başına giderilen miktarlar sırasıyla 38,40 mg/g, 16,93 mg/g, 18,95 mg/g iken 24. saatte bu değerler 86,89 mg/g, 67,82 mg/g ve 63,40 mg/g'a ulaşmıştır.

Cimino ve ark. [117], benzer şekilde fındık kabukları ile Cr(VI) gideriminde temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığını ve belirli bir süre sonunda adsorbentin aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeni ile daha fazla Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleşmediğini belirtmişlerdir.

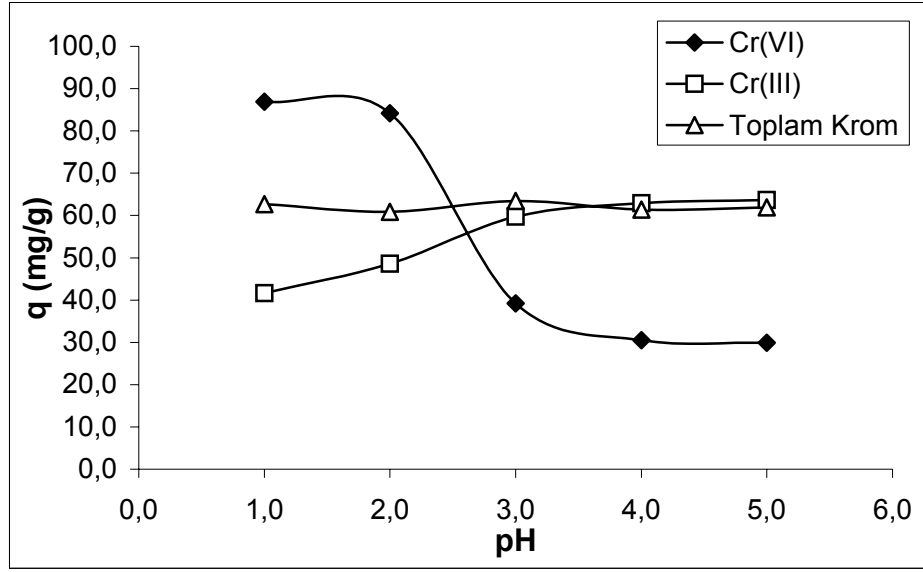


Şekil 4.21. Farklı temas sürelerinde palmye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L; Sıcaklık:30°C, Çalkalama hızı:150 rpm, Adsorbent derişimi 1 g/L)

Bishnoi ve ark. [136], pirinç kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ve aktifleştirilmiş alumina ile gerçekleştirdikleri çalışmada temas süresi arttıkça birim adsorbent başına adsorplanan Cr(VI) miktarının arttığını saptamışlardır.

4.2.1.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisi

Palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI) iyonları, Cr(III) iyonları ve toplam kromun adsorpsiyonuna başlangıç pH değerinin etkisinin saptanması amacı ile 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 olmak üzere beş farklı pH değeri çalışılmıştır. Çalışmalarda, Cr(VI) içeren ortamlarda başlangıç pH değeri düşürüldükçe Cr(VI) giderimi arttığı saptanmış ve optimum pH değeri 1,0-2,0 aralığı olarak belirlenmiştir. Cr(III) içeren ortamlarda gerçekleştirilen çalışmalarda ise başlangıç pH'sı yükseldikçe Cr(III) gideriminin arttığı belirlenmiş ve optimum pH 5,0 olarak saptanmıştır. Bu değerden daha yüksek pH'larda ortamda çökme gözlemlendiğinden çalışmalar pH 1,0-5,0 aralığında gerçekleştirilmiştir. Toplam krom gideriminde hem yüksek hem de düşük pH değerinde giderim azalmış ve optimum pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. Farklı pH değerlerinde palmye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L; Temas süresi = 24 saat, Sıcaklık: 30°C, Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorbent derişimi: 1 g/L)

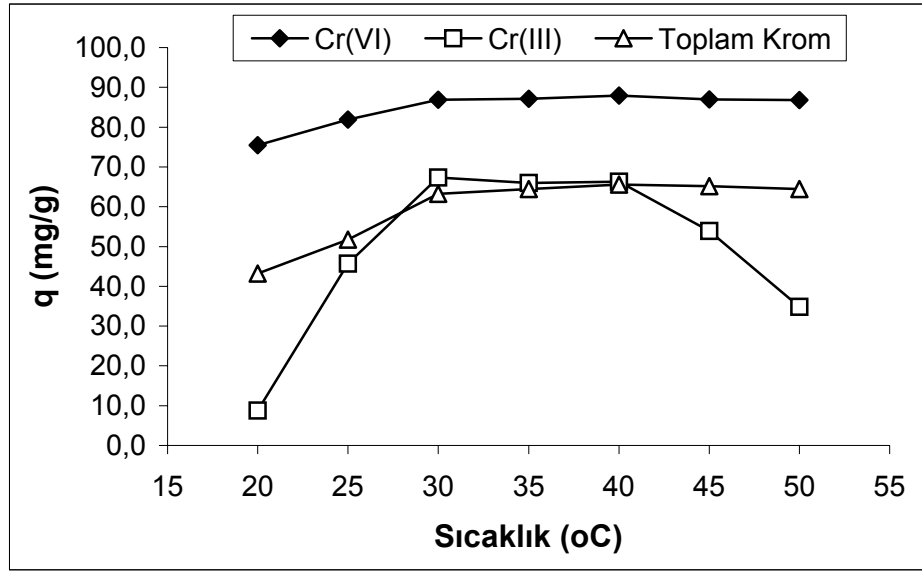
Ortam pH'ı 1,0- 2,0 aralığında iken baskın olan kromat anyonları, pozitif yüklü bölgelere güçlü bir şekilde bağlanabilme özelliğine sahiptirler [110]. Ortamın pH'ının düşürülmesi ile hidrojen iyonlarının katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşeceğinden adsorbentın yüzey yükünün daha fazla pozitif dönüşmesi, anyonik özellik gösteren Cr(VI) iyonlarının düşük pH değerlerinde giderim veriminin yüksek olmasını açıklamaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise adsorbentın yüzeyinin hidroksil iyonları ile kaplanması sonucunda yüzey yükü daha fazla negatife dönüşmekte ve anyonik Cr(VI) iyonlarının giderim verimi düşmektedir.

Arıca ve ark. [116], mikro-algler ile sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarının giderimi için gerçekleştirdikleri çalışmada pH düşükçe biyosorpsiyonun arttığını rapor etmişlerdir. Araştırmacılar düşük pH değerlerinde Cr(VI) iyonlarının daha fazla bağlanmasının nedenini adsorbent yüzeyindeki pozitif yüklü gruplarla (amino gibi) elektrostatik bağlanma ile açıklanabileceğini bildirmişleridir. Ayrıca pH arttıkça toplam yüzey yükü negatife döndüğünden bu durumun Cr(VI) iyonlarının bağlanmasını azalttığını saptamışlardır.

4.2.1.3. Sıcaklığın etkisi

Palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI) iyonları, Cr(III) iyonları ve toplam kromun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C olmak üzere yedi farklı sıcaklık değeri denenmiştir. Ortam pH'ları Cr(VI)'nın sulu çözeltileri için 2,0'ye; Cr(III)'ün sulu çözeltileri için 5,0'e ve her iki iyonun karışımını içeren çözeltiler için 3,0'e ayarlanmıştır.

Çalışmalarda optimum krom gideriminin sağlandığı sıcaklık aralığı 30-40 °C olarak belirlenmiştir. Ortam sıcaklığı 40°C'ye kadar arttırıldığında adsorpsiyon etkinliği artarken bu sıcaklığın üzerinde azaldığı saptanmıştır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda palmye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi : 24 saat, Çalkalama hızı: 150 rpm, Adsorbent derişimi: 1g/L)

Bajpai ve ark. [118], aljinat ve jelatinden oluşan biyopolimerik yatak ile Cr(VI) giderimini inceledikleri çalışmalarında 10-35°C arasında adsorpsiyon aktivitesinin arttığını bu sıcaklıkların üzerinde ise düştüğünü belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu durumun sıcaklıkla aktif bölgelerin miktarının artmasından

kaynaklanabileceğini, 35°C'nin üzerinde ise dikromat iyonları ile aktif bölge arasındaki bağlanma kuvvetlerinin güçsüzleşmesi sonucu adsorpsiyonun azaldığını açıklamışlardır. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı bu çalışmada da 40°C'ye kadar olan sıcaklık artışı ile adsorbent yüzeyinin aktifleştirildiği, yüksek sıcaklıklarda ise adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin bozunması ya da bağ kopması nedeni ile adsorpsiyon veriminin düştüğü düşünülmektedir.

Meena ve ark. [137] sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun da artması, adsorbentin üzerinde yer alan ve adsorpsiyondan sorumlu olan aktif bölgelerin sayısının sıcaklıkla artmasına yada sıcaklıkla birlikte adsorbenti çevreleyen sınır tabakanın kalınlığının azalması sonucu adsorplanan madde için kütle transfer direncinin düşmesine bağlı olduğunu belirtmişleridir. Araştırmacılar, belirli bir sıcaklıktan sonra adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin azalmasını ise adsorbent yüzeyinin aktifliğini kaybetmesine ve yüzeydeki bazı aktif bölgelerin sıcaklıkla tahrip olmasına bağlamışlardır.

Machado ve ark. [138], mantar tozu ile Cr(III) iyonlarının gideriminde üç farklı sıcaklık değeri denemişler (22°C, 30°C, 40°C) ve maksimum Cr(III) gideriminin (% 75,8), 40°C'de gerçekleştiğini saptamışlardır. Benzer sonuçların Levya-Ramos ve ark. [139] tarafından Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu amacı ile aktif karbonun kullanıldığı çalışmada da gözlemlendiği rapor edilmiştir.

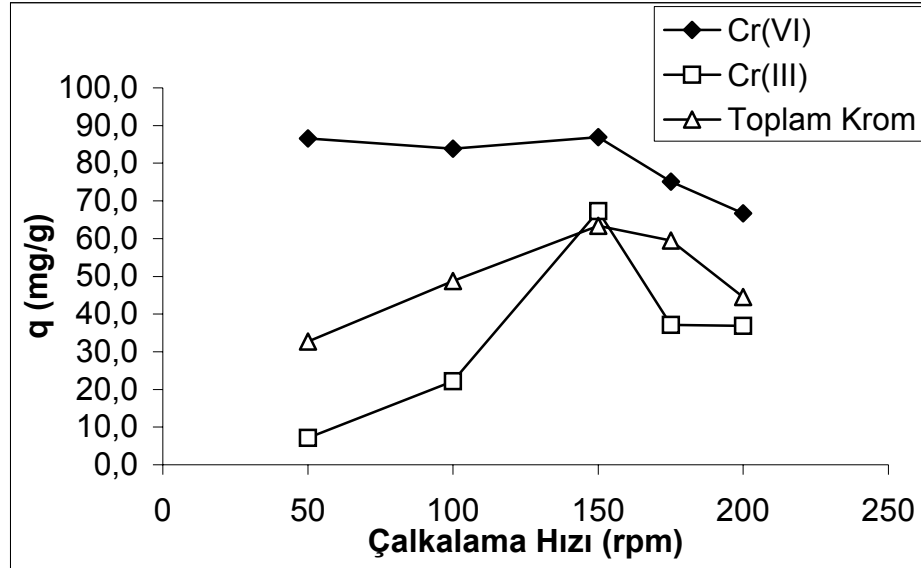
4.2.1.4. Çalkalama hızının etkisi

Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI) iyonları, Cr(III) iyonları ve toplam kromun adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisinin saptanması amacı ile daha önceki çalışmalarda saptanan optimum pH, sıcaklık ve temas süreleri kullanılarak 50, 100, 150, 175, 200 rpm olmak üzere beş farklı çalkalama hızı denenmiştir.

Çalışma sonucunda optimum çalkalama hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.24). Benzer şekilde Özdemir ve ark. [140], aktif çamur içerisinde bulunan

Ochrobactrum anthropi bakterisinin biyokütlesi ile Cr(VI), Cd(II) ve Cu(II) gideriminde optimum çalkalama hızını 150 rpm olarak saptamışlardır.

Verma ve ark. [141], çözeltiden katı yüzeye doğru olan kütle transferinin çalkalama hızından etkilendiğini belirtmişlerdir. Çalkalama hızının artması kütle transfer direncini düşüreceğinden ve aynı zamanda metal ile adsorbentin biraraya gelme olasılığını arttıracığından bu çalışmada da 150 rpm'e kadar çalkalama hızı arttıkça birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan metal miktarı artmıştır. 150 rpm'in üzerindeki yüksek çalkalama hızlarında ise makaslama (shear) kuvvetindeki artış nedeni ile adsorplanan metal miktarının azaldığı düşünülmektedir.



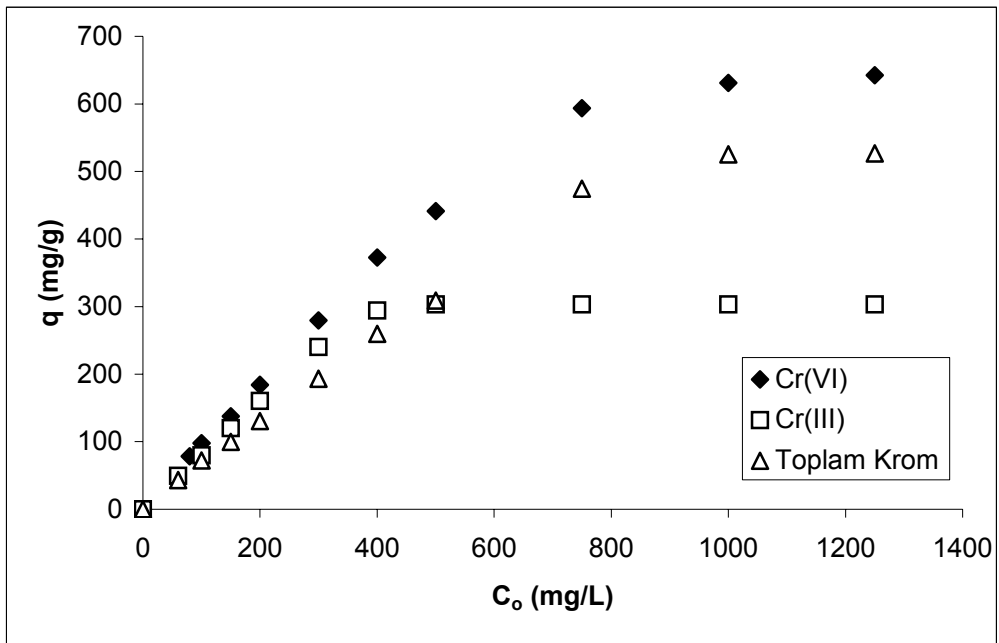
Şekil 4.24. Farklı çalkalama hızlarında palmiye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (C_0 : 100 mg/L, Temas süresi : 24 saat, Sıcaklık:30°C, Adsorbent derişimi: 1g/L)

4.2.1.5. Başlangıç metal derişiminin etkisi

Başlangıç metal derişiminin, Cr(VI) iyonları, Cr(III) iyonları ve toplam kromun adsorplanması üzerine etkisinin saptanması amacı ile 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750, 100, 1250 mg/L olmak üzere on üç farklı derişim değeri kullanılmıştır. Çalışmada başlangıç metal derişimi arttırıldıkça birim

adsorbent başına giderilen metal miktarlarının da arttığı, belirli bir derişimden sonra ise giderilen metal miktarının sabit kaldığı saptanmıştır (Şekil 4.25).

Bu çalışmaya benzer şekilde, Gode ve Pehlivan [142] Lewatit S 100 iyon değiştirici reçinesi ile Cr(III) iyonlarının giderimini araştırdıkları çalışmalarında, başlangıç metal derişimi arttıkça birim adsorbent başına giderilen metal miktarının da arttığını saptamışlardır. Araştırmacılar düşük başlangıç metal iyonu derişimlerinde, ortamda bulunan Cr(III) iyonlarının molünün mevcut yüzey alanına oranı göz önünde bulundurulduğunda, alanın daha fazla olması nedeni ile birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarının düşük olduğunu belirtmişlerdir. Gode ve Pehlivan [143], b-DAEG-sp ve CEP-sp reğineleri ile gerçekleştirdikleri Cr(III) giderimi çalışmalarında da benzer şekilde artan metal iyonu derişimi ile birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarının arttığını saptamışlardır.



Şekil 4.25. Farklı başlangıç metal derişimlerinde palmiye kınının birim kütlesi başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom miktarları (Temas süresi: 24 saat, Sıcaklık:40°C, Adsorbent derişimi: 1g/L, Çalkalama hızı:150 rpm)

Özdemir ve ark. [144], 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.

Bu çalışmada da Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom için başlangıç metal derişimleri 100 mg/L'den 1250 mg/L'ye arttırıldığında adsorplanan metal miktarları da sırasıyla 97,9 mg/g, 79,7 mg/g ve 72,4 mg/g 'dan 642,4 mg/g, 303,4 mg/g ve 527 mg/g'a ulaşmıştır.

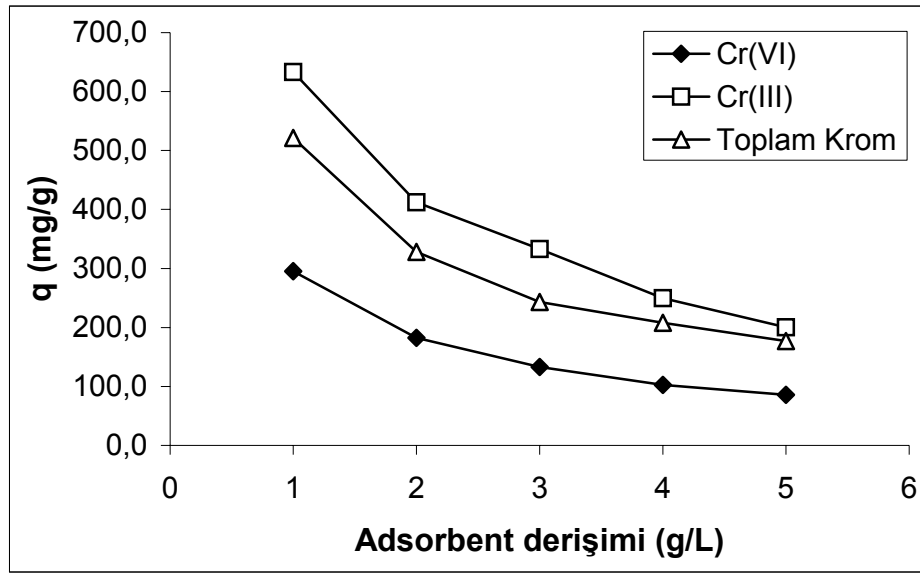
Çalışmada ayrıca başlangıç metal derişimi 1250 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında adsorplanan metal miktarlarda bir değişme olmadığı saptanmıştır. Özer ve ark. [35], Cu(II) iyonlarının giderimi amacı ile susuzlaştırılmış buğday kepeğini adsorbent olarak kullandıkları çalışmalarında düşük başlangıç metal derişimlerinde ortamda bulunan Cu(II) iyonları ile adsorbentin bağlanma bölgelerinin kolaylıkla biraraya gelebildiğini ve adsorpsiyon veriminin bu nedenle yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında ise adsorbentin aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeni ile daha fazla Cu(II) iyonu adsorplayamadığını ve adsorplanan Cu(II) miktarının sabit kaldığını açıklamışlardır.

4.2.1.6. Adsorbent derişiminin etkisi

Adsorbent derişiminin, Cr(VI) iyonları, Cr(III) iyonları ve toplam kromun adsorplanması üzerine etkisinin saptanması amacı ile 1- 2- 3- 4- 5 g/L olmak üzere beş farklı derişim değeri kullanılmıştır. Çalışmada daha önceki deneyler ile elde edilen optimum pH [Cr(VI) çözeltileri için 1,0; Cr(III) çözeltileri için 5,0; toplam krom için 3,0] sıcaklık (40 °C) ve çalkalama hızı (150 rpm) değerleri kullanılmıştır.

Shen ve Duvnjak [145], mısır koçanı tanecikleri üzerine bakır ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında, sabit metal konsantrasyonunda biyokütle konsantrasyonundaki artışın metal alımını azalttığını

saptamışlardır. Araştırmacılar bu durumu biyokütle konsantrasyonundaki artışın metal iyonu ile adsorbentin her bir aktif bölgesinin reaksiyona girme olasılığını azaltmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da adsorbent derişimi arttıkça birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarı azalmıştır (Şekil 4.26). Bu durumda etkin bir diğer faktörün, adsorbent taneciklerinin kendi aralarında yumaklar oluşturması sonucu metal iyonlarının adsorplanabileceği aktif bölgelerin azalması olduğu düşünülmektedir.

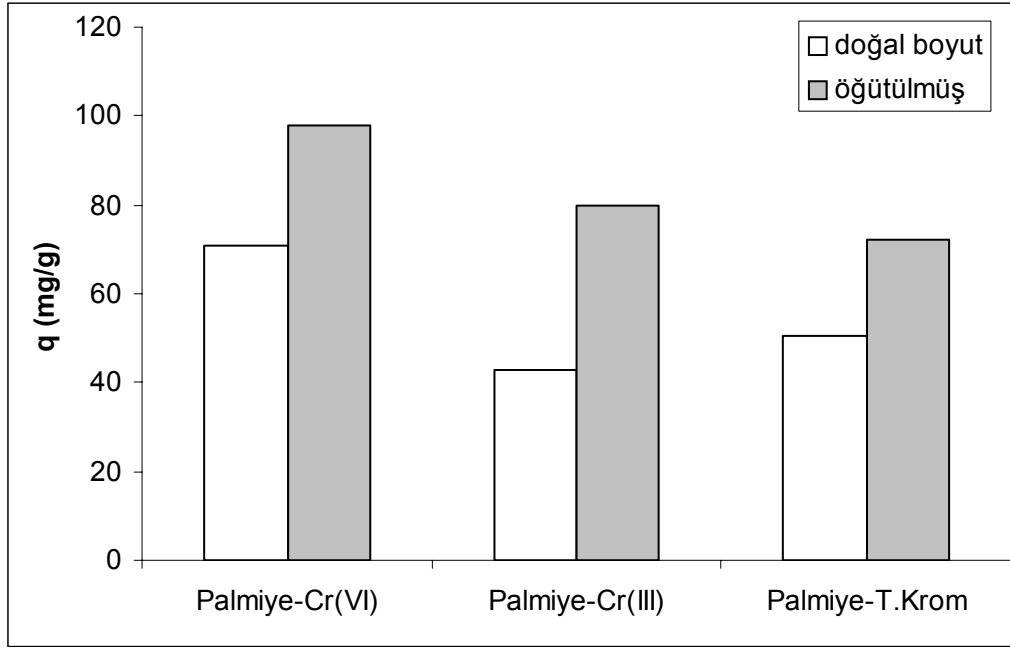


Şekil 4.26. Farklı adsorbent derişimleri için palmiye kını ile birim adsorbent başına giderilen Cr(VI), Cr(III) ve Toplam krom miktarları (Temas süresi: 120 saat, Sıcaklık: 40°C, çalkalama hızı: 150 rpm, C_0 : 1000 mg/L)

4.2.2. Palmiye Kınının Doğal Boyutunun Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Palmiye kınının doğal boyutunun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda daha önceki deneyler ile elde edilen optimum pH, sıcaklık (40 °C) ve çalkalama hızı (150 rpm) değerleri kullanılmıştır. Bu çalışmada palmiye kını kurutma işleminden sonra öğütülmemiş ancak her bir erlen için yeterli ağırlığa sahip (0,05 g/100 mL) örgü yapısındaki kından yaklaşık 1 cm²'lik parçalar kullanılmıştır.

Çalışma sonucunda palmiye kınının doğal boyutu ile Cr(VI) iyonu giderimi 70,9 mg/g, Cr(III) iyonu giderimi 42,8 mg/g ve toplam krom giderimi 50,6 mg/g olarak saptanmıştır. Şekil 4.27’de öğütülmüş adsorbentin doğal boyuta oranla daha etkin olduğu görülmektedir. Bu durum öğütme ile yüzey alanının artırılmasının adsorpsiyonda oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

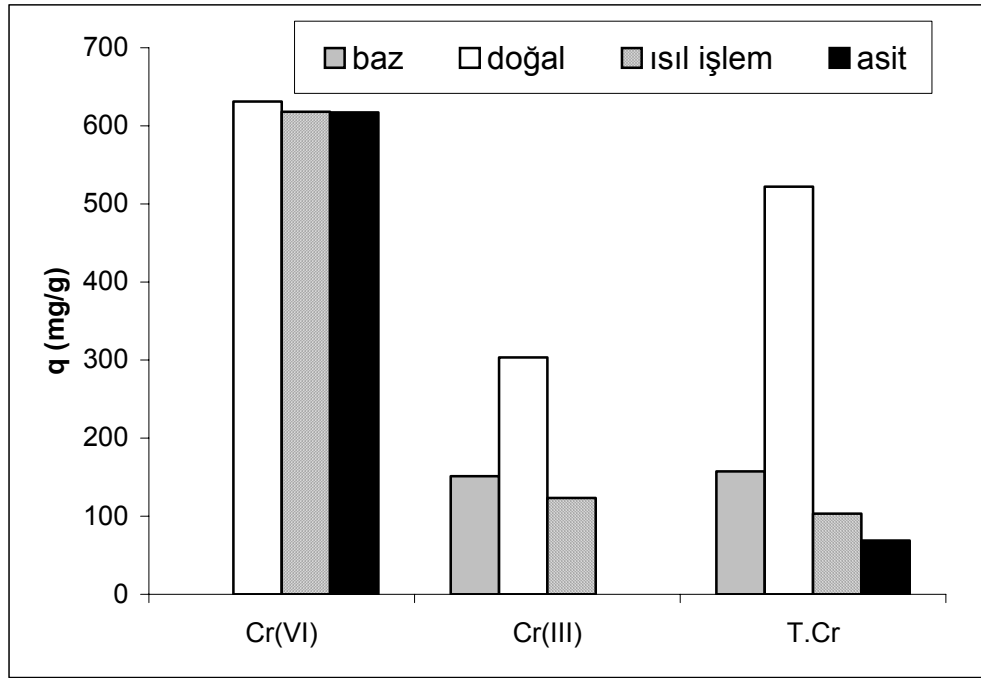


Şekil 4.27. Palmiye kınının doğal boyutlarının ve öğütülmüş hallerinin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (40°C, C₀:100 mg/L , temas süresi: 24 saat)

4.2.3. Palmiye Kınının Aktivasyonu

Aktive edilen palmiye kını ile krom adsorpsiyonu çalışmalarında daha önceki aşamalarda belirlenen optimum şartlar olan 40°C sıcaklık, 150 rpm çalkalama hızı değerleri kullanılmıştır. Ortam pH'ları; Cr(VI) için 1,0'e, Cr(III) için 5,0'e ve toplam krom için 3,0'e ayarlanmıştır. Ayrıca başlangıç metal derişimleri Cr(VI) çözeltileri için 1000 mg/L; Cr(III) çözeltileri için 500 mg/L ve toplam krom çözeltileri için 1000 mg/L olarak belirlenmiştir.

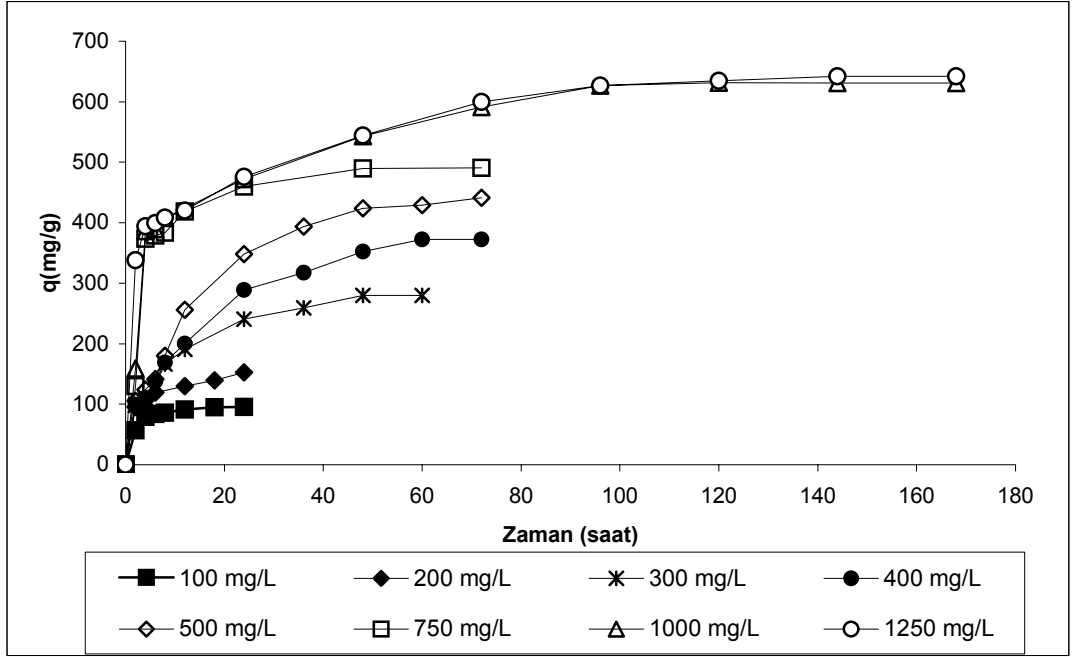
Çalışmalar sonucunda palmiye kınına herhangi bir aktivasyon işlemi uygulanmadığında, aktive edilen adsorbentlere oranla daha etkin olduğu saptanmıştır (Şekil 4.28). Özellikle Cr(III) iyonlarının ve toplam kromun gideriminde aktive edilmiş adsorbentlerin verimlerinin belirgin bir şekilde düşmesi, gerçekleştirilen aktivasyonların adsorbentin aktif grupları üzerinde negatif etki yaptığını düşündürmektedir.



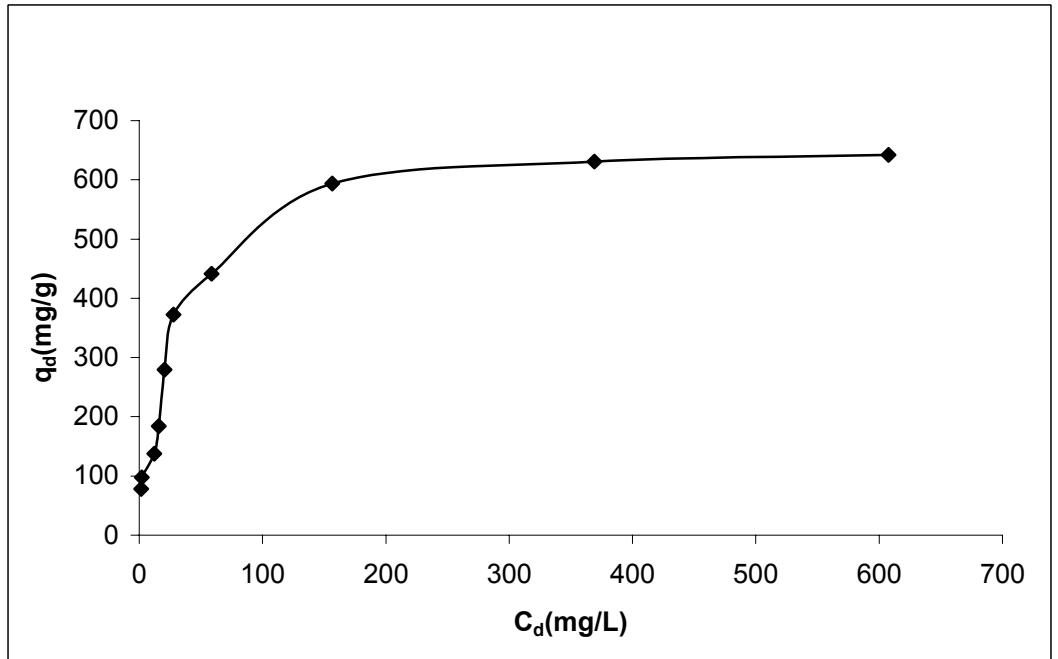
Şekil 4.28. Çeşitli aktivasyon işlemlerine tabi tutulan palmiye kınının adsorpladığı metal iyonu miktarları.

4.2.4. Adsorpsiyon İzotermleri

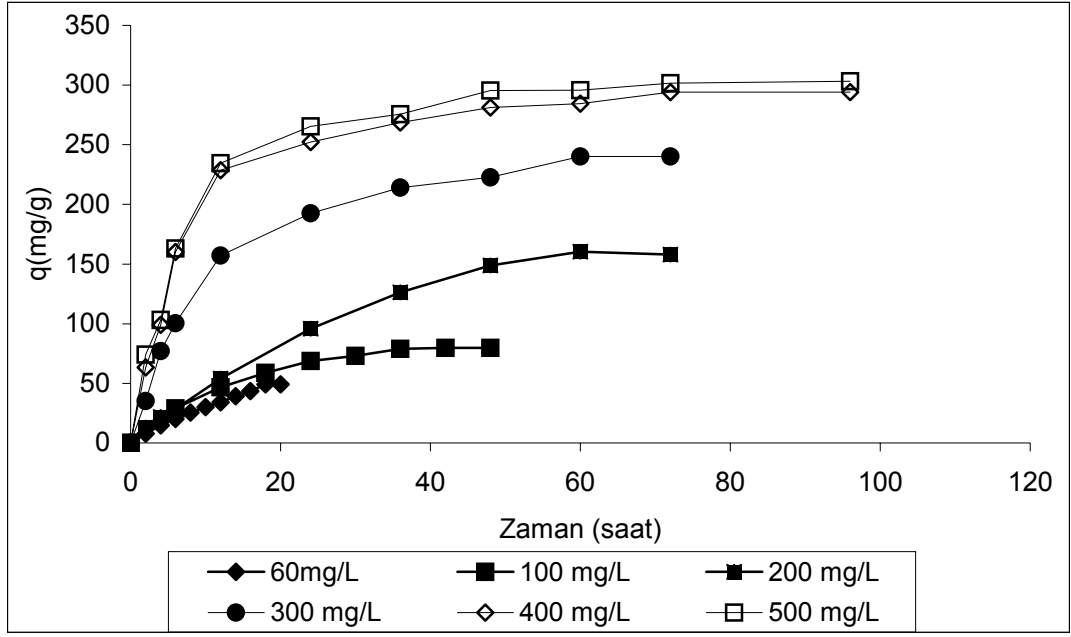
Adsorpsiyon izotermlerinin elde edilmesi için öncelikle en yüksek giderimlerin sağlandığı optimum şartlarda (40°C, 150 rpm, Cr(VI) çözeltileri için pH 1,0; Cr(III) çözeltileri için pH 5,0; her iki değerlikli kromu içeren çözeltiler için pH 3,0) ve farklı başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında krom giderimleri analizlenerek denge şartları ve değerleri saptanmıştır (Şekil 4.29-4.34). Denge derişimi (C_d) ve dengede birim adsorbent kütlesine adsorplanan metal miktarı (q_d) değerleri kullanılarak sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir (Çizelge 4.9-4.11).



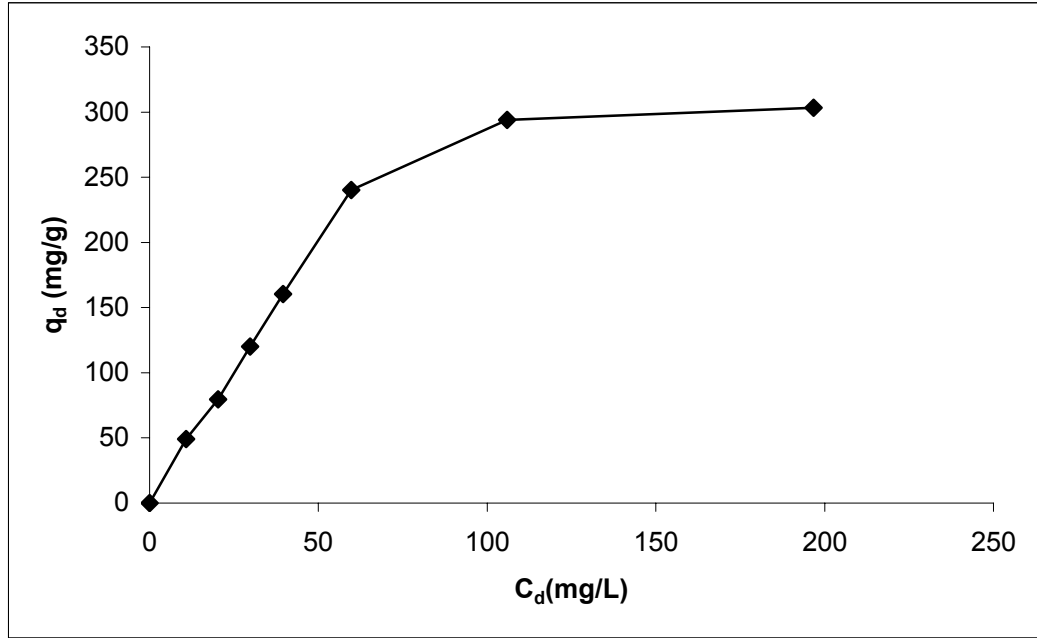
Şekil 4.29. Farklı başlangıç derişimlerinde Cr(VI) çözeltilerinden temas süresine bağı olarak birim palmiye kını kütlesinde giderilen Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi: 1g/L).



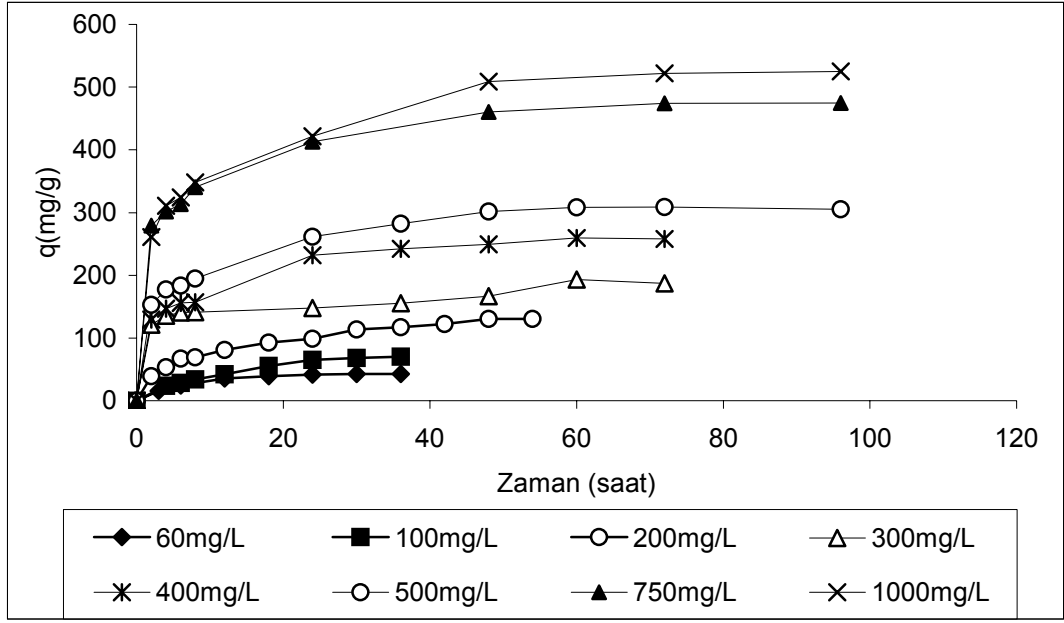
Şekil 4.30. Cr(VI) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan Cr(VI) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=1,2).



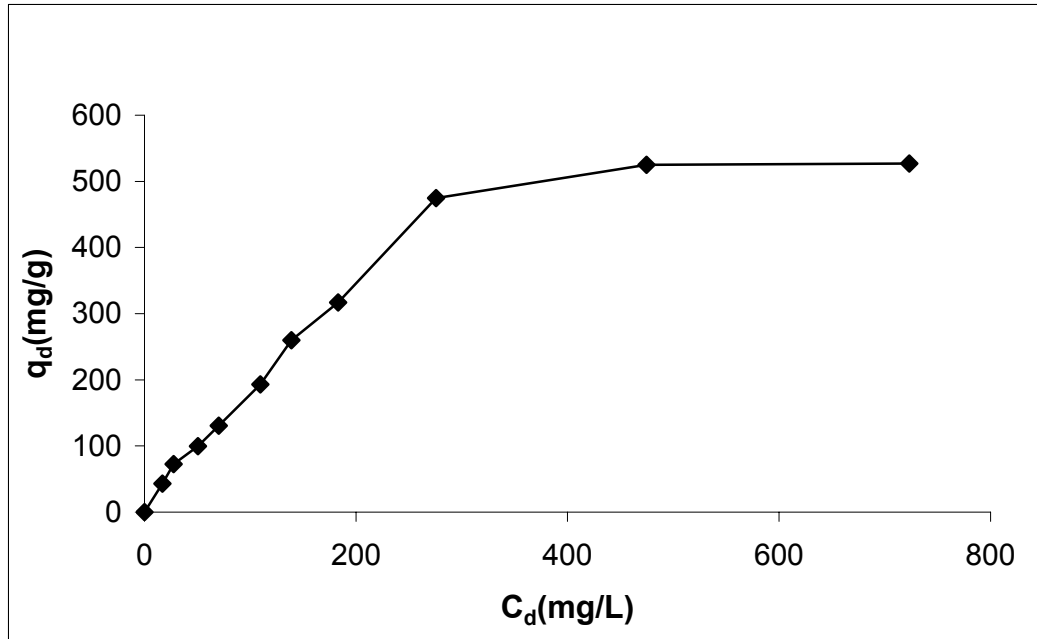
Şekil 4.31. Farklı başlangıç derişimlerinde Cr(III) çözeltilerinin temas süresine bağı olarak adsorpsiyonunda birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan Cr(III) miktarları (40°C, 150 rpm, adsorbent derişimi: 1 g/L).



Şekil 4.32. Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim palmiye kını kütlesinde adsorplanan Cr(III) miktarları (40°C, 150 rpm, pH=5,0).



Şekil 4.33. Farklı başlangıç derişimlerinde toplam krom çözeltilerinin temas süresine bağı olarak adsorpsiyonunda birim palmye kını kütlesinde adsorplanan toplam krom miktarları (30°C, 150 rpm, adsorbent derişimi 1 g/L).



Şekil 4.34. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerin denge derişimlerine karşı dengede birim palmye kını kütlesinde adsorplanan toplam krom miktarları (40°C, 150 rpm, pH=3,0).

Çizelge 4.9. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge değerleri

pH	Metal İyonu	C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)
1,2	Cr(VI)	80	1,51	78,49
1,2	Cr(VI)	100	2,06	97,94
1,2	Cr(VI)	150	12,24	137,42
1,2	Cr(VI)	200	15,96	184,31
1,2	Cr(VI)	300	20,41	279,60
1,2	Cr(VI)	400	27,66	372,48
1,2	Cr(VI)	500	58,77	441,23
1,2	Cr(VI)	750	156,52	593,48
1,2	Cr(VI)	1000	368,95	631,05
1,2	Cr(VI)	1250	607,56	642,44

Çizelge 4.10. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunun denge değerleri

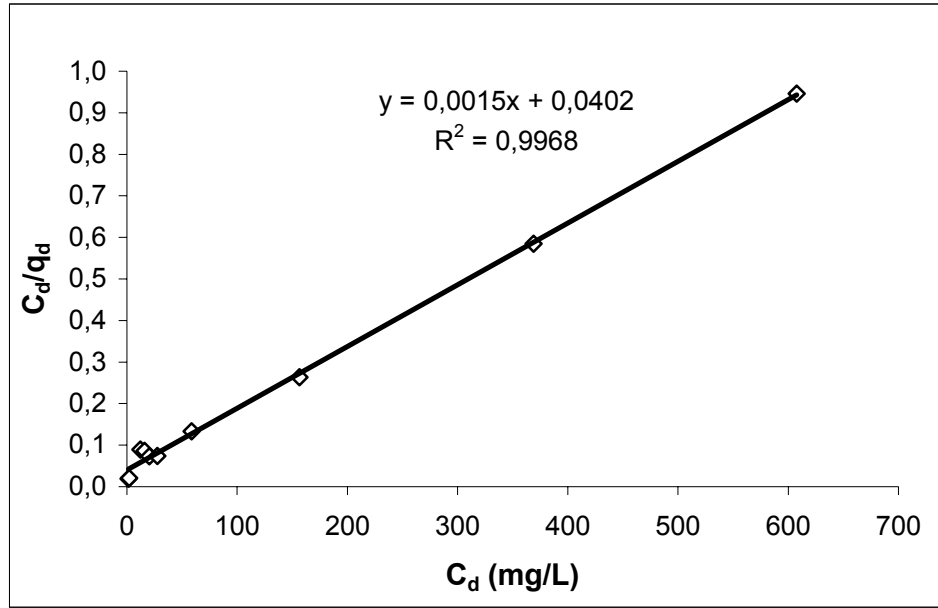
pH	Metal İyonu	C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)
5,0	Cr(III)	60	10,80	49,24
5,0	Cr(III)	100	20,31	79,66
5,0	Cr(III)	150	29,79	120,21
5,0	Cr(III)	200	39,51	160,49
5,0	Cr(III)	300	59,73	240,27
5,0	Cr(III)	400	105,94	294,06
5,0	Cr(III)	500	196,73	303,27

Çizelge 4.11. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge değerleri

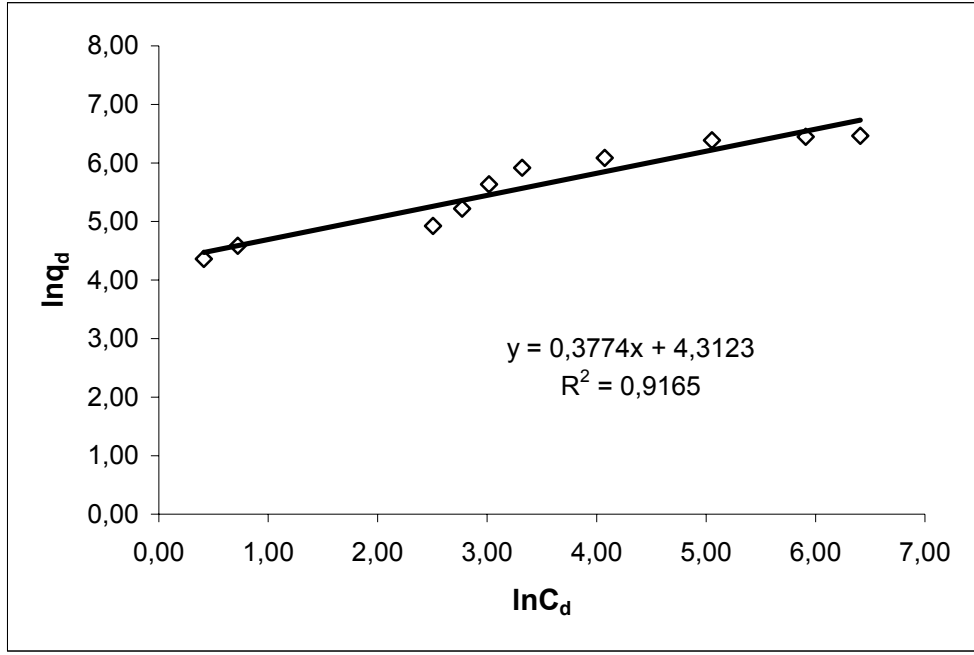
pH	Metal İyonu	C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)
3,0	T.Krom	60	17,00	43,01
3,0	T.Krom	100	27,67	72,36
3,0	T.Krom	150	50,45	99,63
3,0	T.Krom	200	70,15	130,59
3,0	T.Krom	300	109,53	193,10
3,0	T.Krom	400	138,97	259,63
3,0	T.Krom	500	191,13	308,87
3,0	T.Krom	750	275,53	474,47
3,0	T.Krom	1000	474,87	525,13
3,0	T.Krom	1250	723,00	527,00

4.2.4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri

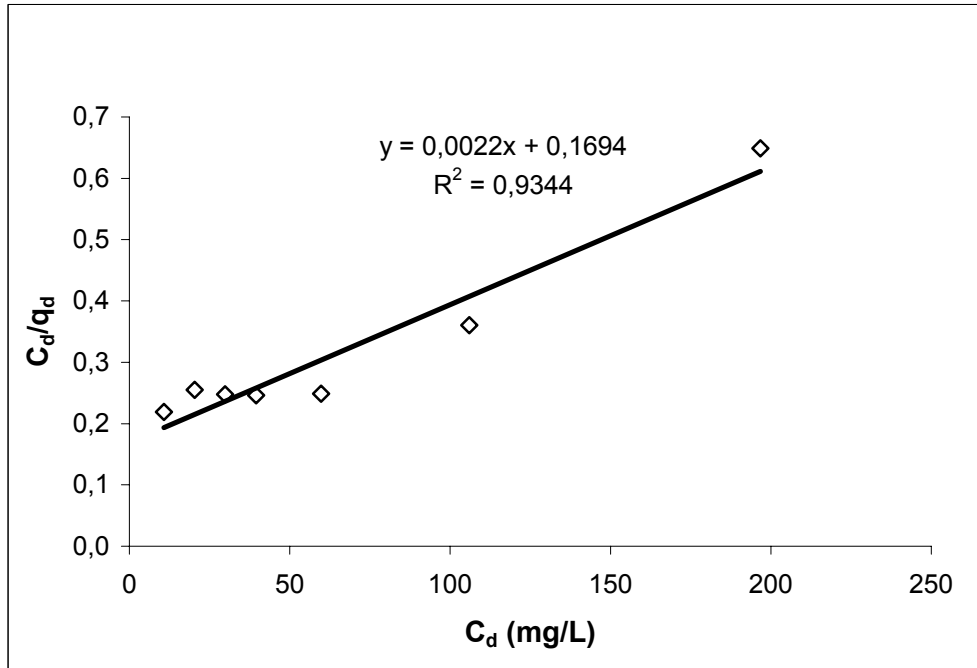
Deneysel verilerin değerlendirilmesi amacı ile hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri deneysel sonuçlara uygulanmıştır. Bu modellere ait grafiklerin korelasyon katsayısı değerleri (R^2) göz önünde bulundurulduğunda, Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline daha yüksek oranda uyduğu saptanmıştır (Şekil 4.35-4.40). Bu durum palmiye kını ile Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun, tek tabaka adsorpsiyon olduğu göstermektedir. Bununla birlikte, toplam krom iyonlarının gideriminde sistemin Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi her iki iyonun bulunduğu ortamlarda bu iyonların adsorpsiyonu için yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin görev aldığı göstermektedir.



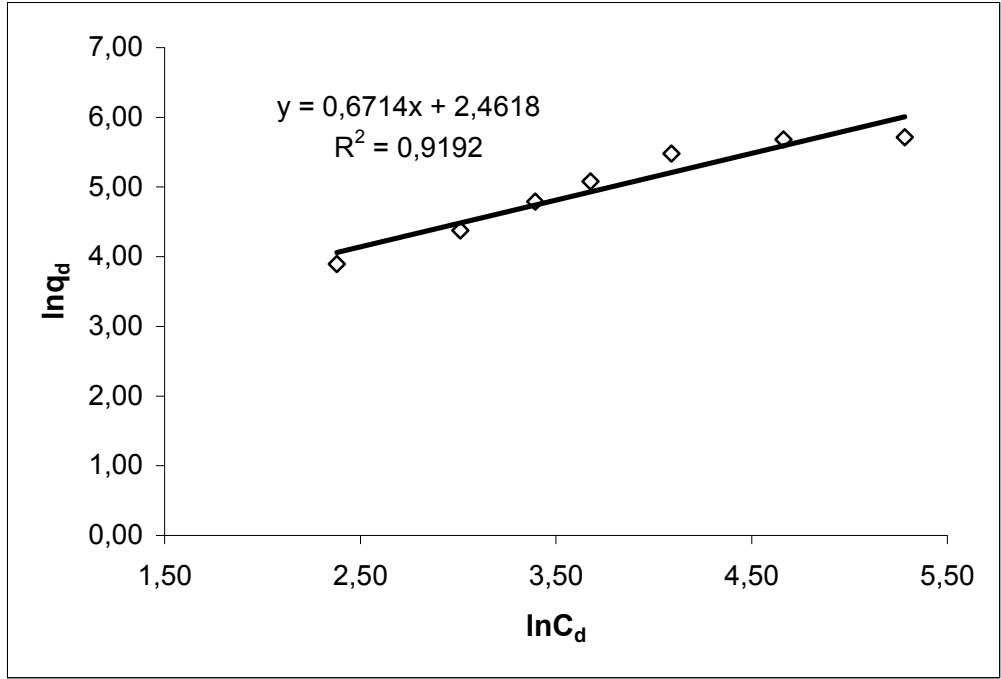
Şekil 4.35. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C , 150 rpm, $\text{pH}=1,2$).



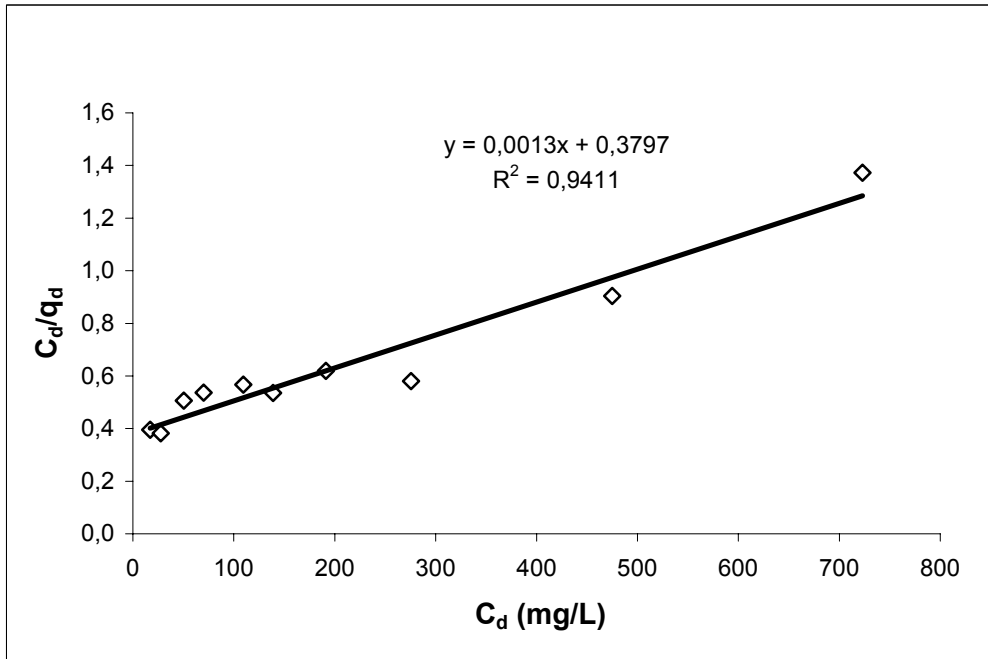
Şekil 4.36. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=1,2).



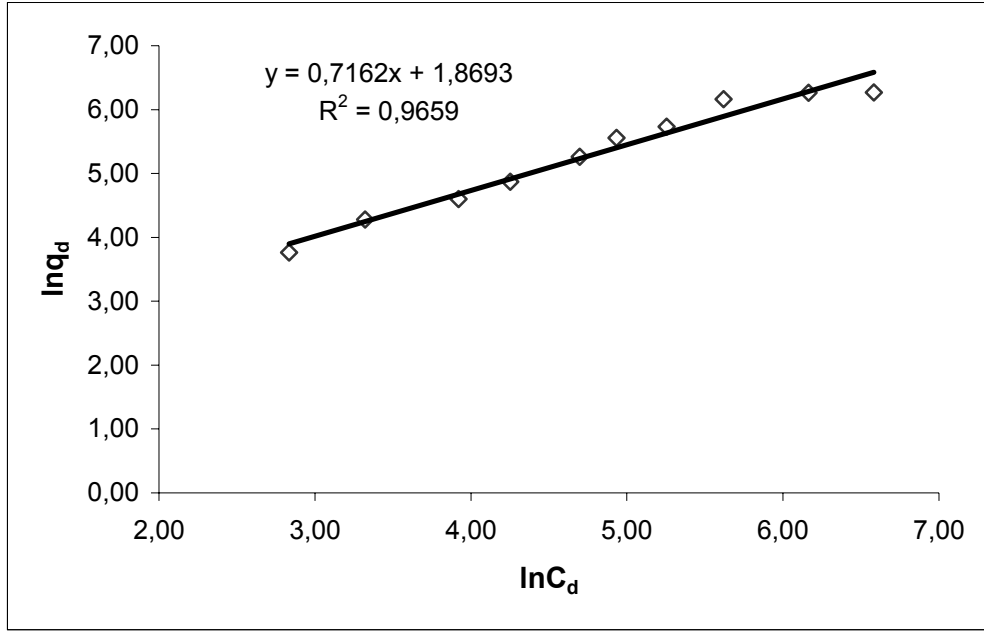
Şekil 4.37. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).



Şekil 4.38. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=5,0).



Şekil 4.39. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).



Şekil 4.40. Cr(VI) ve Cr(III) içeren çözeltilerden palmye kını ile toplam krom adsorpsiyununun Freundlich adsorpsiyon izotermi (40°C, 150 rpm, pH=3,0).

Langmuir sabitlerinden elde edilen ve adsorbentın tüm yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması durumunda adsorbentın maksimum kapasitesini ifade eden q_{max} değerleri karşılaştırıldığında, palmye kınının Cr(III) iyonlarına oranla Cr(VI) iyonları için daha etkin bir adsorbent olduğu sonucuna varılabilmektedir. Bununla birlikte her iki iyonun birarada bulunduğu ortamlar için de palmye kınının oldukça etkin bir adsorbent olduğu görülmektedir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12. Palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları

Metal İyonu	Langmuir Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı			Freundlich Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı		
	b (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K_f	n	R^2
Cr(VI)	0,04	666,67	0,9968	74,61	2,65	0,9165
Cr(III)	0,01	454,55	0,9344	11,73	1,49	0,9192
Toplam krom	0,003	769,23	0,9411	6,48	1,40	0,9659

Birlik ve ark. [146], polimerik materyal ile Cr(III) giderimini araştırdıkları çalışmalarında, benzer şekilde denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir Modeli'ne uyum sağladığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, adsorpsiyonun 30. dakikadan sonra dengeye geldiğini ve Cr(III) iyonları için adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 69,28 mg/g olduğunu belirlemişlerdir.

Hamati ve ark. [147], sulu özeltelerinden Cr(VI) iyonlarının giderimi için kullanılmış lastikleri ve talaşı kullanmışlardır. Araştırmacılar deneysel verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve maksimum Cr(VI) giderim kapasitelerinin kullanılmış lastikler için 58,48 mg/g ve talaş için 2,29 mg/g olduğunu saptamışlardır. Ayrıca ticari aktif karbonun maksimum adsorplama kapasitesinin de 53,19 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada palmiye kımı ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modelinden saptanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 666,67 mg/g olup literatürdeki değerlere oranla oldukça yüksek olduğu görölmektedir.

4.2.5. Desorpsiyon alışmaları

Desorpsiyon alışmaları iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada optimum koşullarda krom adsorplamış olan adsorbentler in deiyonize su ile desorpsiyonu araştırılmıştır. Çizelge 4.11, adsorbentlerin desorpsiyon çalışmasından önce adsorplamış oldukları metal miktarlarını göstermektedir. Deiyonize su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışması sonucunda ise Cr(VI) iyonları için desorpsiyon gerçekleşmezken, Cr(III) iyonları için sadece %1,0 oranında bir desorpsiyon saptanmıştır (izelge 4.14).

Deiyonize su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmasının ardından farklı derişimlerdeki asit ve baz özelteleri ile desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada en yüksek desorpsiyonun, Cr(III) iyonları için 1M'lık H₂SO₄ ile %0,9 oranında, Cr(VI) iyonları için ise 1M'lık NaOH ile %0,6 oranında gerçekleştiği saptanmıştır (izelge 4.15).

Çizelge 4.13. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin metal adsorpsiyonu

Metal	C ₀ (mg/L)	Temas Süresi (Saat)	Adsorbent Derişimi (g/L)	q (mg/g)
Cr(III)	500	72	1	300,2
Cr(VI)	1000	120	1	632,0

Çizelge 4.14. Deiyonize su ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları

Metal	Çalkalama Süresi (Saat)	X _{ads} (mg)	X _{son} (mg)	% Desorpsiyon
Cr(III)	24	300,2	297,3	1,0
Cr(VI)	24	632,0	632,0	0,0

Çizelge 4. 15. Asit/baz çözeltileri ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları

Metal	Çalkalama Süresi (Saat)	Asit/Baz Çözeltileri	X _{ads} (mg)	X _{son} (mg)	% Desorpsiyon
Cr(III)	24	0,01 M H ₂ SO ₄	297,3	296,36	0,3
		0,1 M H ₂ SO ₄	297,3	296,05	0,4
		1 M H ₂ SO ₄	297,3	294,62	0,9
Cr(VI)	24	0,01 M NaOH	632,0	631,99	0,0
		0,1 M NaOH	632,0	628,93	0,5
		1 M NaOH	632,0	627,98	0,6

Chojnacka ve ark.'nın [148] mavi-yeşil alg olan *Spirulina* türleri ile Cr⁺³, Cd⁺² ve Cu⁺² iyonlarının biyosorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında desorpsiyon işlemini gerçekleştirebilmek için ağır metal yüklü biyokütle (1g/L) santrifüjlenerek ortamdaki ayrılmış ve üzerindeki kalıntının giderilmesi için üç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra biyokütle, 1mL desorplayıcı madde (0,1M HNO₃ ve 0,1M EDTA) içeren test tüpüne alınmış ve 35°C'de 30 dakika süre ile inkübe edilmiştir.

İnkübasyon sonucunda filtrasyon ile biyokütleden ayrılan filtratdaki ağır metal konsantrasyonu saptanmıştır. Çalışmada en etkin desorblayıcı maddenin nitrik asit olduğu ve %98 desorplama sağladığı saptanmıştır. Araştırmacılar yüksek oranda desorpsiyon sağlanmasını, prosesin fiziksel adsorpsiyon olması ile açıklamışlardır.

Ferraz ve ark. [64] çalışmalarında *Saccharomyces cerevisiae* üzerine adsorplanmış Cr(III)'ün desorbe edilmesi için H₂SO₄, HNO₃, HCl, CH₃COOH ve EDTA kullanılmıştır. Çalışmada 4g/L kuru maya kütlesi ile H₂SO₄, HNO₃, HCl ve CH₃COOH'ün 0,1; 0,5; 1M'lık çözeltileri kullanılırken EDTA için 0,05-0,01-0,1M'lık çözeltiler hazırlanmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında 25mg/L'lik Cr(III) çözeltisi ile 30°C'de 30 dakika süre ile 150 rpm'lik çalkalamalı şartlarda muamele edilen ve bu sürenin sonunda santrifüjlenerek alınan maya biyokütlesi kullanılmıştır. 30 dakika süre ile desorpsiyon maddeleri ile muamele edilen biyokütle santrifüjlenerek ayrılmış ve ortamda metal analizi yapılmıştır. Çalışmada en etkin desorpsiyon H₂SO₄ ile sağlanmış olup arka arkaya yapılan üç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde de yüksek verim saptanmıştır.

Jeon ve ark. [149] karboksillenmiş arjinik asit ile kurşunun adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmasını çalışmışlardır. Çalışmada desorpsiyon için farklı konsantrasyonlardaki (0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1M) nitrilotriasetik asit (NTA) çözeltileri kullanılmıştır. Kurşun iyonunun başlangıç yükleme hızı 2,14 mmol/g kuru kütle olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon çalışmaları 300mL'lik erlenlerde 30°C'de 24 saat süreyle çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Kurşun adsorplamış adsorbent deiyonize su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuş ve 100 mL'lik NTA çözeltisi içeren erlenlere eklenmiştir. Desorpsiyon süresinden sonra ortam fitre edilmiş ve fitratta AAS kullanılarak kurşun analizi yapılmıştır. Çalışma sonucunda, asit molaritesi arttıkça desorpsiyon artmış, 0,01M ve üzerindeki konsantrasyonlarda %80 oranında desorpsiyon sağlanmıştır.

Park ve ark. [150], *Aspergillus niger*'in ölü biyokütlesi ile Cr(VI) giderimi çalışmışlardır. Çalışma 250 mL'lik erlenlerin içerisinde 100mL çalışma hacminde, pH 2'de ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 100 mg/L krom çözeltisi ve 10g/L

kuru biyokütlenin kullanıldığı ve temas süresinin 10 gün olarak belirlendiği adsorpsiyon çalışmasının ardından kesikli desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda 0,5 M H₂SO₄ ve 1M NaOH kullanılmıştır. Erlenler 200rpm'de oda sıcaklığında çalkalanmış ve süzüntüde krom analizleri yapılmıştır. Çalışmada en etkin desorpsiyon çözeltisi 1M'lık NaOH olarak saptanmış ve bu çözelti ile 10 günde kromun tamamı desorbe edilmiştir. 0,5M'lık H₂SO₄ kullanıldığında ise toplam krom 25 günde desorbe edilmiştir. H₂SO₄ ile sadece Cr(III) desorbe edilirken, NaOH ile hem Cr(III) hem de Cr(VI) desorbe edilmiştir.

Selvaraj ve ark. [151], distilasyon çamuru ile sulardan Cr(VI) giderimini çalışmışlardır. Adsorbe edilen Cr(VI)'nın adsorbentten desorbe olması için çeşitli konsantrasyonlarda NaOH çözeltileri (0,002-0,02 M) kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre en yüksek desorpsiyonun 0.014 M'lık NaOH ile %98 oranında gerçekleştiği saptanmıştır.

Bu çalışmada literatürlerde yüksek verim sağladığı saptanan asit ve baz çözeltileri kullanılmış ancak önemli bir oranda desorpsiyon saptanamamıştır. Bu durum palmye kını ile krom iyonlarının gideriminde yer alan adsorpsiyon basamağının kimyasal adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir. Bu çalışma sonucunda desorpsiyon gerçekleşmediğinden adsorbentin tekrar kullanılması mümkün olmamıştır ancak diğer adsorbentlerin birkaç döngüde adsorplayabildiği miktarı palmye kınının tek adımda adsorplamış olması prosesin verimli olduğunu göstermektedir.

4.3. ADSORPSİYON MEKANİZMALARININ AÇIKLANMASI

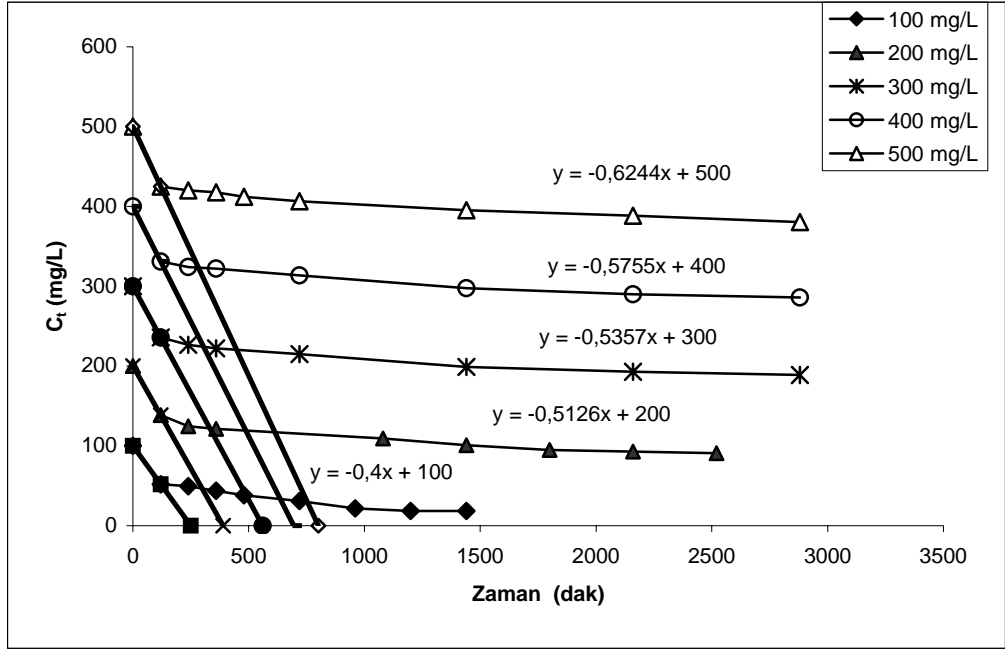
Giderimde etkin olan basamağı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile deneysel veriler çeşitli modellere uygulanmıştır.

4.3.1. Sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli

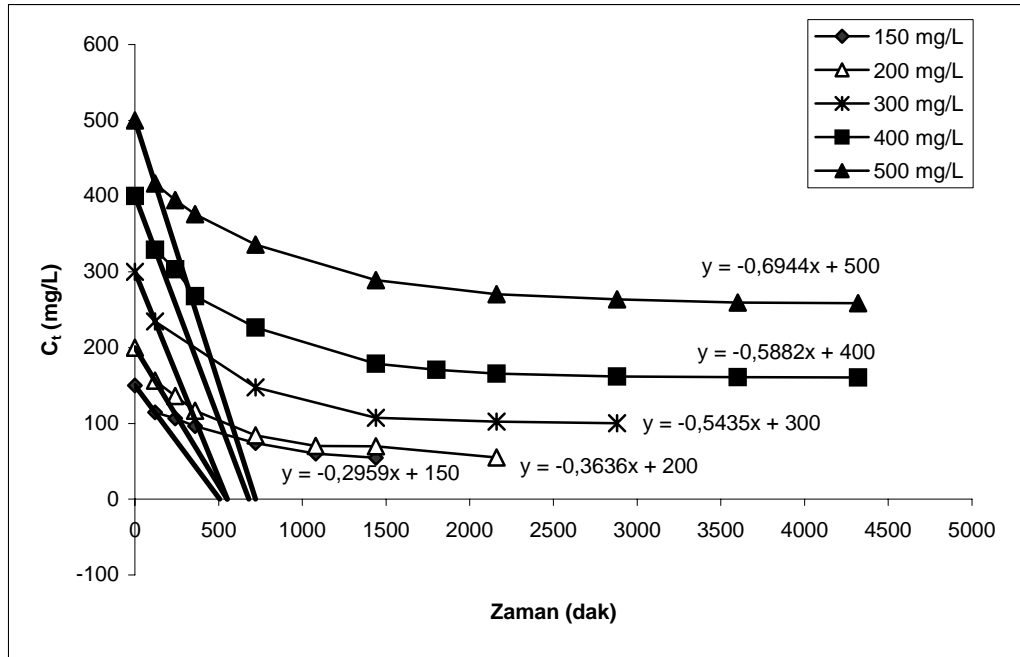
Susam kozası ve palmye kını ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için başlangıç hızı ve dış kütle aktarım katsayılarının hesaplanması amacıyla farklı başlangıç metal ve adsorbent derişimlerinde zamana karşı C_t ve zamana karşı C_t/C_0 grafikleri çizilmiştir.

4.3.1.1. Farklı başlangıç metal derişimleri için sınır tabaka difüzyon modelinin uygulanması

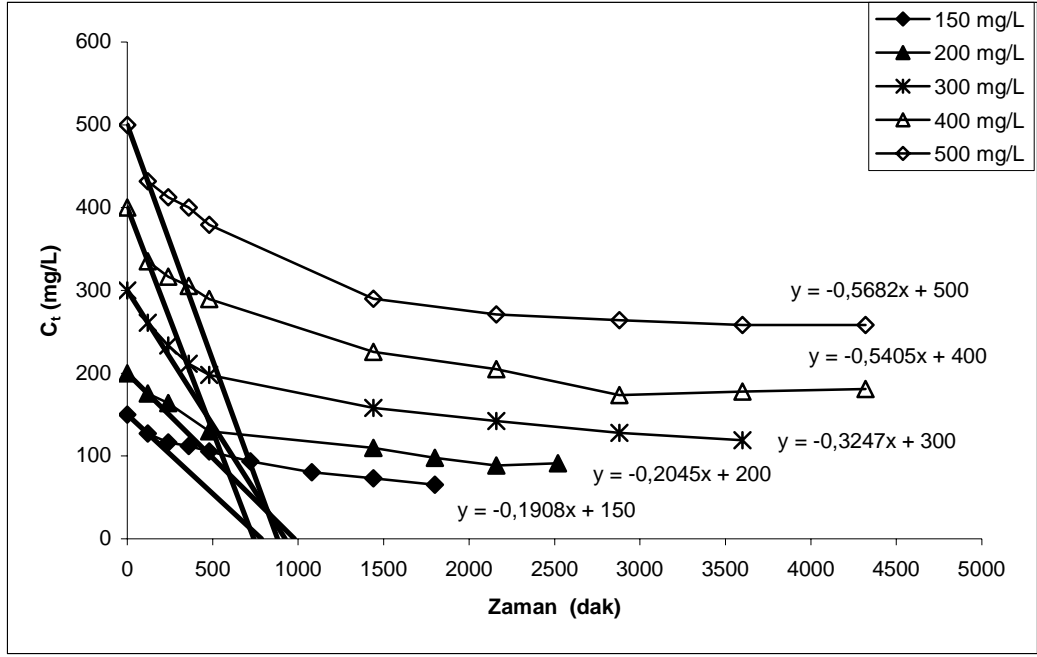
Farklı başlangıç metal iyon derişimleri için başlangıç adsorpsiyon hızı değerleri, zamana karşı C_t grafiklerinin başlangıç eğimlerinin adsorbent derişimine bölünmesi ile saptanmıştır. Dış kütle aktarım ($\beta_L S$) değerleri ve dış kütle aktarım katsayıları (β_L) ise zamana karşı C_t/C_0 grafiklerinin başlangıç eğimlerinden hesaplanmıştır (Şekil 4.41-4.52). Hesaplamalarda kullanılan spesifik alan (3.6) nolu eşitlikten elde edilmiştir.



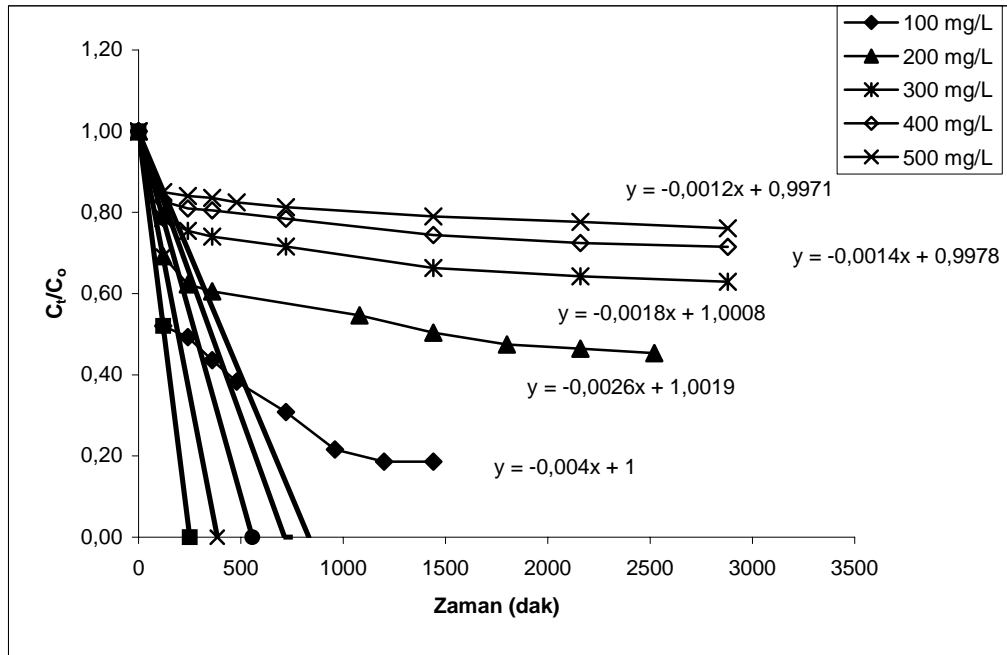
Şekil 4.41. Susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:1,0; X_0 :1g/L; 150 rpm).



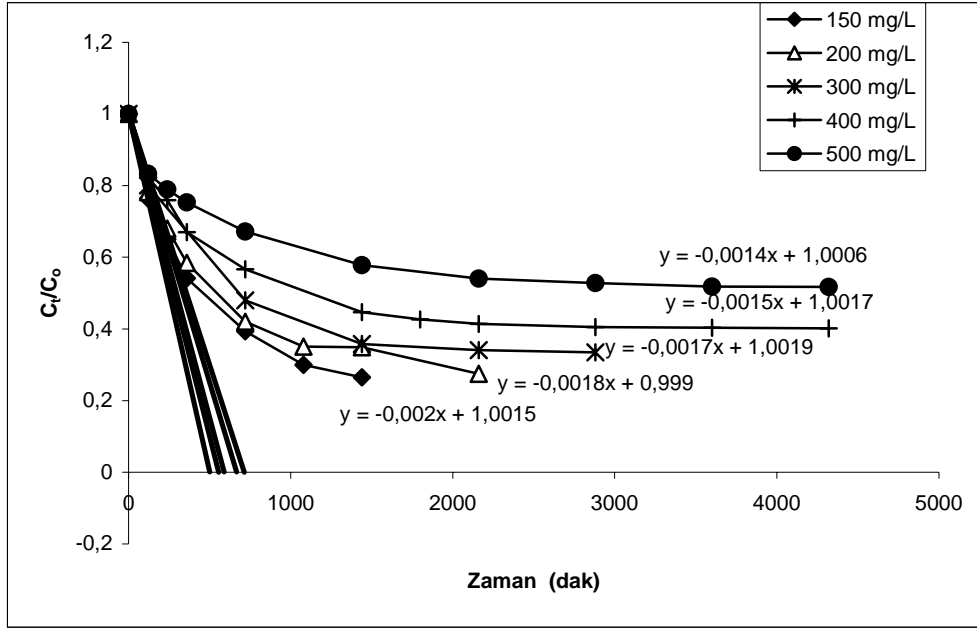
Şekil 4.42. Susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:5,0; X_0 :1g/L; 150 rpm).



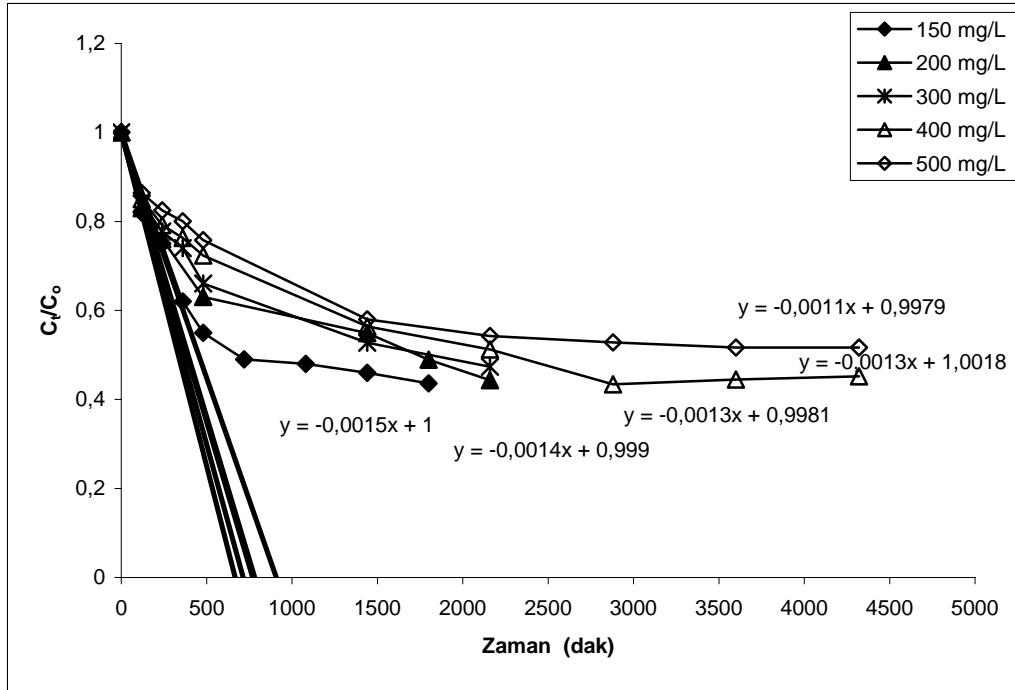
Şekil 4.43. Susam kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C ; $\text{pH}:3,0$; $X_0:1\text{g/L}$; 150 rpm).



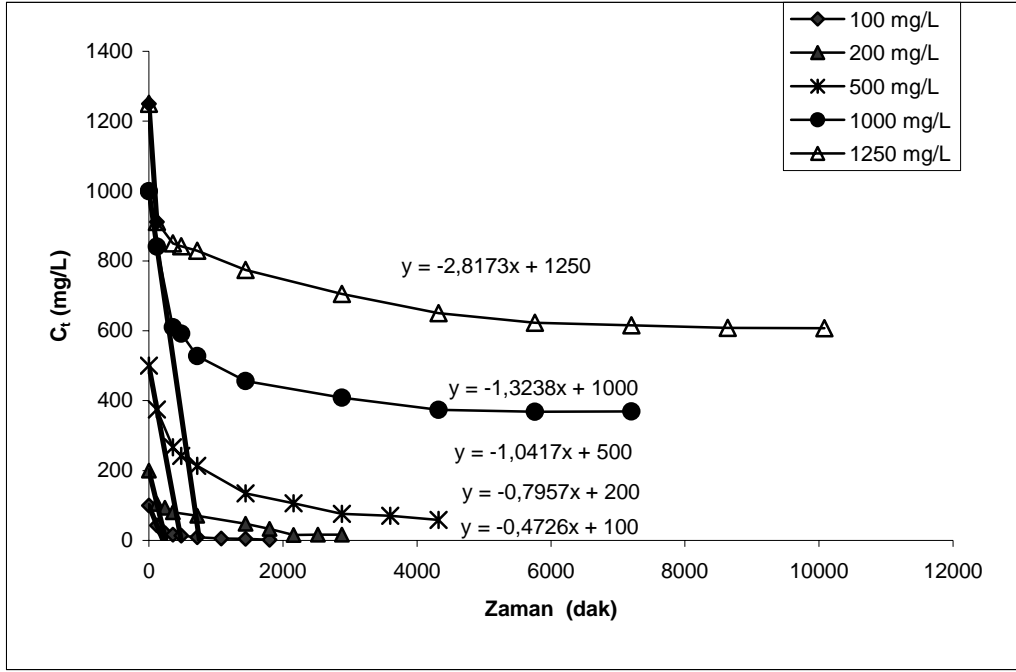
Şekil 4.44. Susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C ; $\text{pH}:1,0$; $X_0:1\text{g/L}$; 150 rpm).



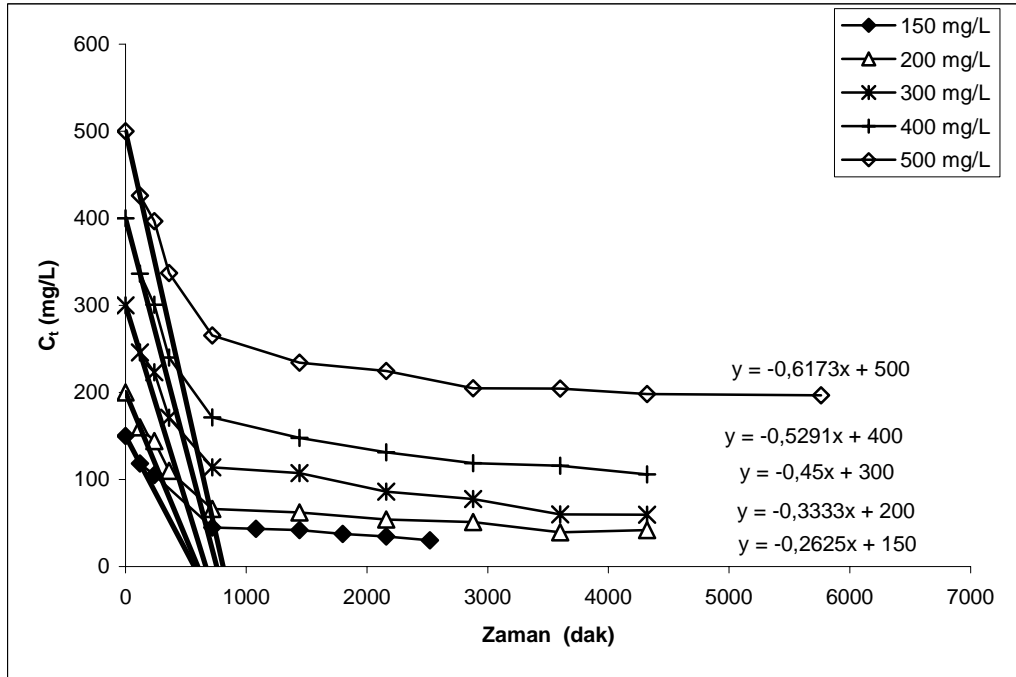
Şekil 4.45. Susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C; pH:5,0; X_0 :1g/L; 150 rpm).



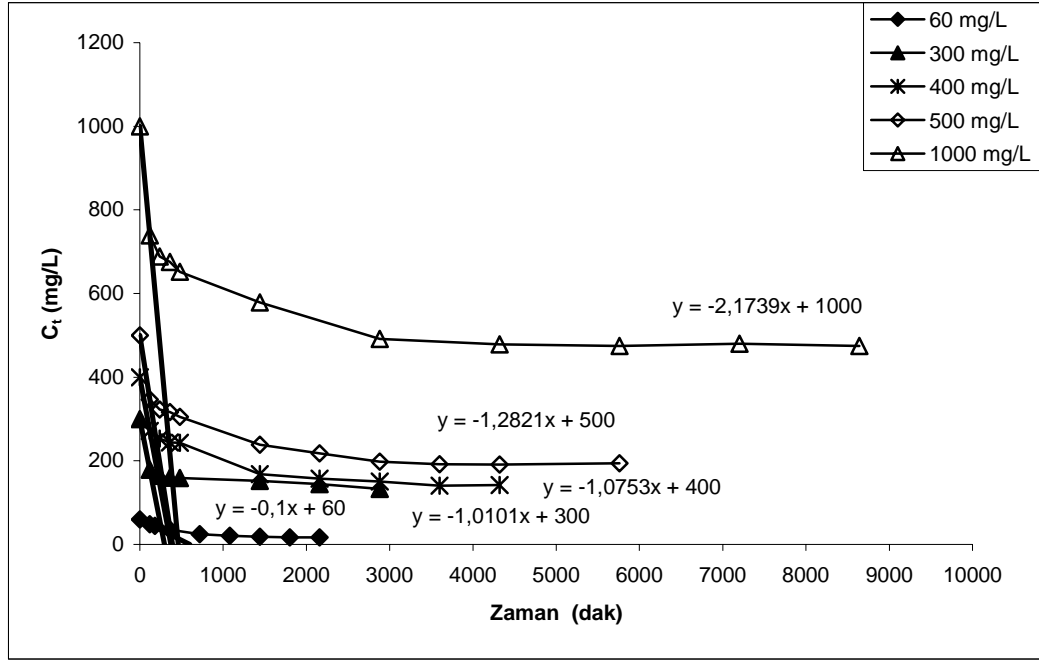
Şekil 4.46. Susam kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C; pH:3,0; X_0 :1g/L; 150 rpm).



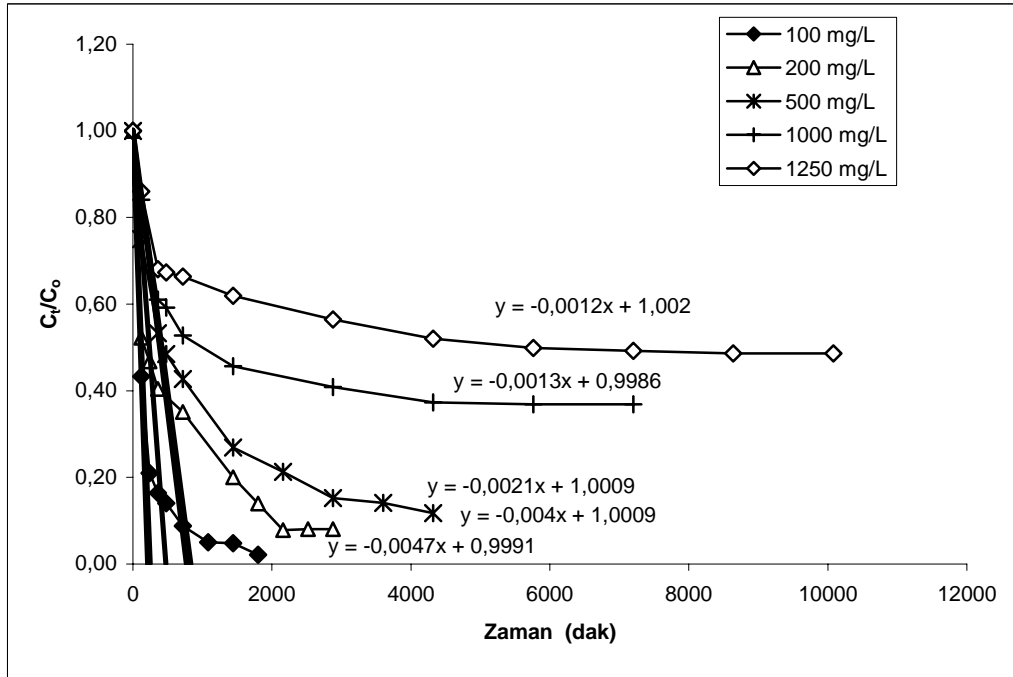
Şekil 4.47. Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon değişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:1,0; X:1g/L; 150 rpm).



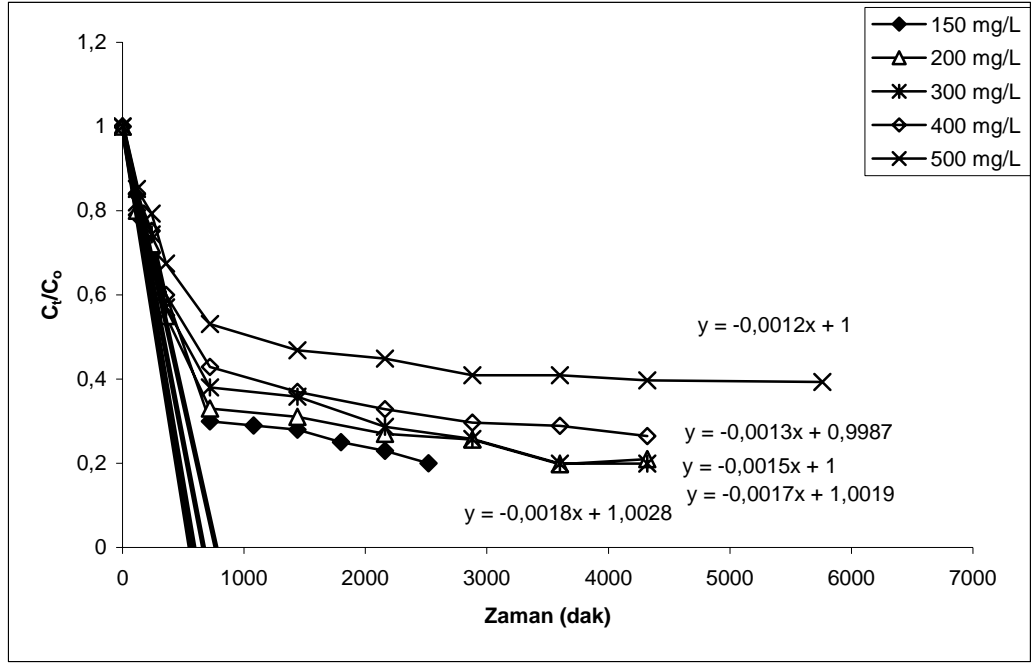
Şekil 4.48. Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:5,0; X₀:1g/L; 150 rpm).



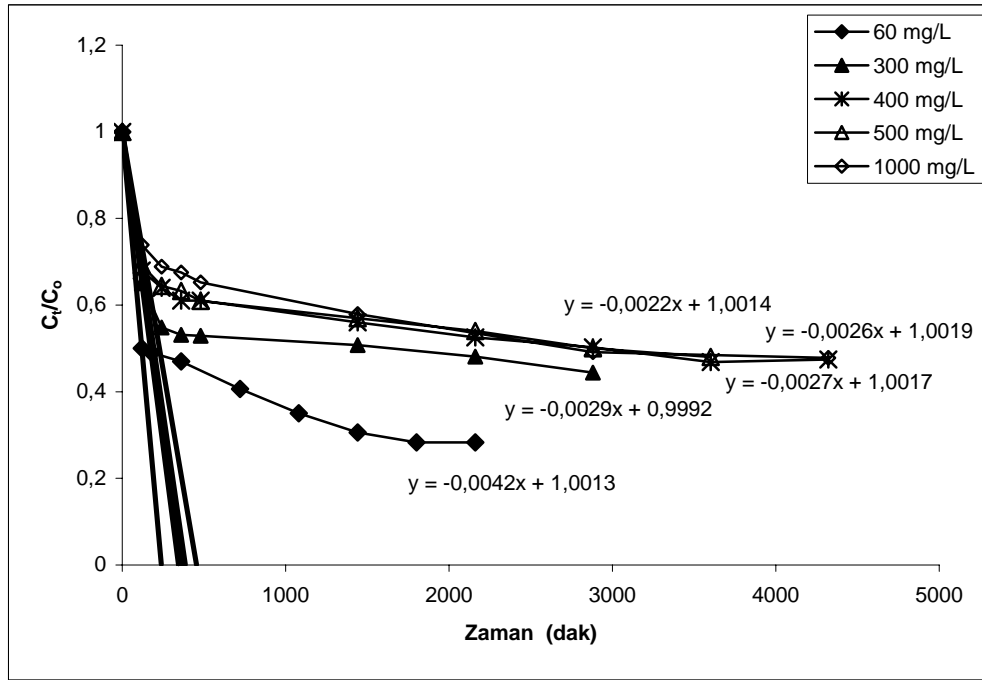
Şekil 4.49. Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t değışimi (40°C ; $\text{pH}:3,0$; $X_0:1\text{g/L}$; 150 rpm).



Şekil 4.50. Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değışimi (40°C ; $\text{pH}:1,0$; $X_0:1\text{g/L}$; 150 rpm).



Şekil 4.51. Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C ; $\text{pH}:5,0$; $X_0:1\text{g/L}$; 150 rpm).



Şekil 4.52. Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C ; $\text{pH}:3,0$; $X_0:1\text{g/L}$; 150 rpm).

Çizelge 4. 16 ve Çizelge 4.17 incelendiğinde başlangıç metal derişimi arttırıldıkça; başlangıç hızları artarken, dış kütle aktarım katsayılarının azaldığı görülmektedir. β_L değeri, sıvı ve katı faz derişimlerindeki değışimi gösterebilmektedir. Kütle aktarımı için sürücü güç; yığın derişimi ve tanecik yüzeyi çözünen derişimi arasındaki farkı temel almaktadır ve zamana bağımlıdır. Bu nedenle başlangıç metal derişimi düştükçe dış kütle aktarımı azalmaktadır. Başlangıç metal derişimlerinin artması ise sürücü gücü arttıracığından dış kütle aktarımı artmaktadır [33, 152].

Çizelge 4.16. Palmiye kını ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimleri için saptanan başlangıç adsorpsiyon hızı, özgül yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.

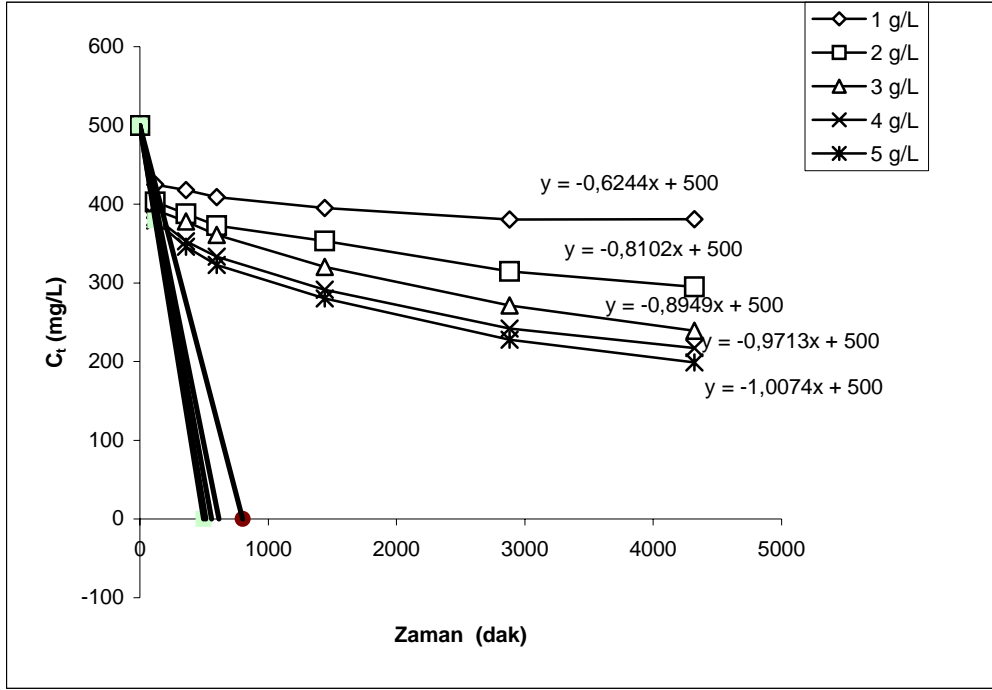
Metal	Başlangıç Metal Derişimi	Başlangıç Adsorpsiyon Hızı (mg/g.dak)	S (m²/g)	S (m²/m³)	$\beta_L S$ (dak⁻¹)	β_L (cm dak⁻¹)
Cr(VI)	100 mg/L	0,4726	380,88	952200	0,0047	4,94 x 10 ⁻⁹
	200 mg/L	0,7957	380,88	952200	0,0040	4,20 x 10 ⁻⁹
	500 mg/L	1,0417	380,88	952200	0,0021	2,21 x 10 ⁻⁹
	1000 mg/L	1,3238	380,88	952200	0,0013	1,37 x 10 ⁻⁹
	1250 mg/L	2,8173	380,88	952200	0,0012	1,26 x 10 ⁻⁹
Cr(III)	150 mg/L	0,2625	255,81	639525	0,0018	2,81 x 10 ⁻⁹
	200 mg/L	0,3333	255,81	639525	0,0017	2,66 x 10 ⁻⁹
	300 mg/L	0,4500	255,81	639525	0,0015	2,35 x 10 ⁻⁹
	400 mg/L	0,5291	255,81	639525	0,0013	2,03 x 10 ⁻⁹
	500 mg/L	0,6173	255,81	639525	0,0012	1,88 x 10 ⁻⁹
Cr(VI) + Cr(III)	60 mg/L	0,1000	-	-	0,0042	-
	300 mg/L	1,0101	-	-	0,0029	-
	400 mg/L	1,0753	-	-	0,0027	-
	500 mg/L	1,2821	-	-	0,0026	-
	1000 mg/L	2,1739	-	-	0,0022	-

Çizelge 4.17. Susam kozası ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimleri için saptanan başlangıç adsorpsiyon hızı, özgül yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.

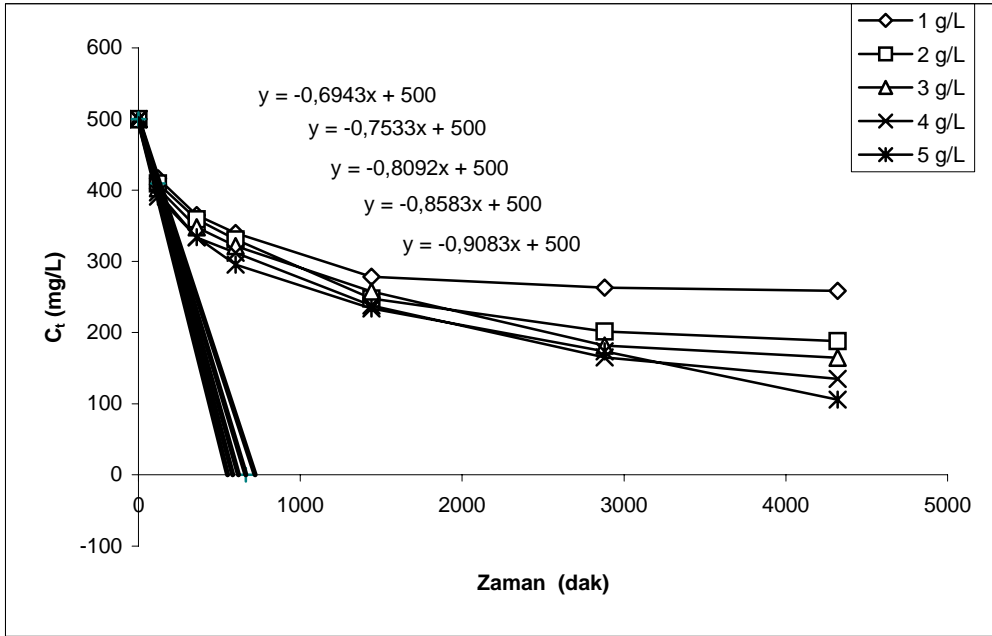
Metal	Başlangıç Metal Derişimi	Başlangıç Adsorpsiyon Hızı (mg/g.dak)	S (m²/g)	S (m²/m³)	β_LS (dak⁻¹)	β_L (cm dak⁻¹)
Cr(VI)	100 mg/L	0,4000	68,22	341100	0,0040	11,7 x10 ⁻⁹
	200 mg/L	0,5126	68,22	341100	0,0026	7,62 x10 ⁻⁹
	300 mg/L	0,5357	68,22	341100	0,0018	5,28 x10 ⁻⁹
	400 mg/L	0,5755	68,22	341100	0,0014	4,10 x10 ⁻⁹
	500 mg/L	0,6244	68,22	341100	0,0012	3,52 x10 ⁻⁹
Cr(III)	150 mg/L	0,2959	187,6	938000	0,0020	2,13 x10 ⁻⁹
	200 mg/L	0,3636	187,6	938000	0,0018	1,92 x10 ⁻⁹
	300 mg/L	0,5435	187,6	938000	0,0017	1,81 x10 ⁻⁹
	400 mg/L	0,5882	187,6	938000	0,0015	1,60 x10 ⁻⁹
	500 mg/L	0,6944	187,6	938000	0,0014	1,49 x10 ⁻⁹
Cr(VI) + Cr(III)	150 mg/L	0,1908	-	-	0,0015	-
	200 mg/L	0,2045	-	-	0,0014	-
	300 mg/L	0,3247	-	-	0,0013	-
	400 mg/L	0,5405	-	-	0,0013	-
	500 mg/L	0,5682	-	-	0,0011	-

4.3.1.2. Farklı adsorbent derişimleri için sınır tabaka difüzyon modelinin uygulanması

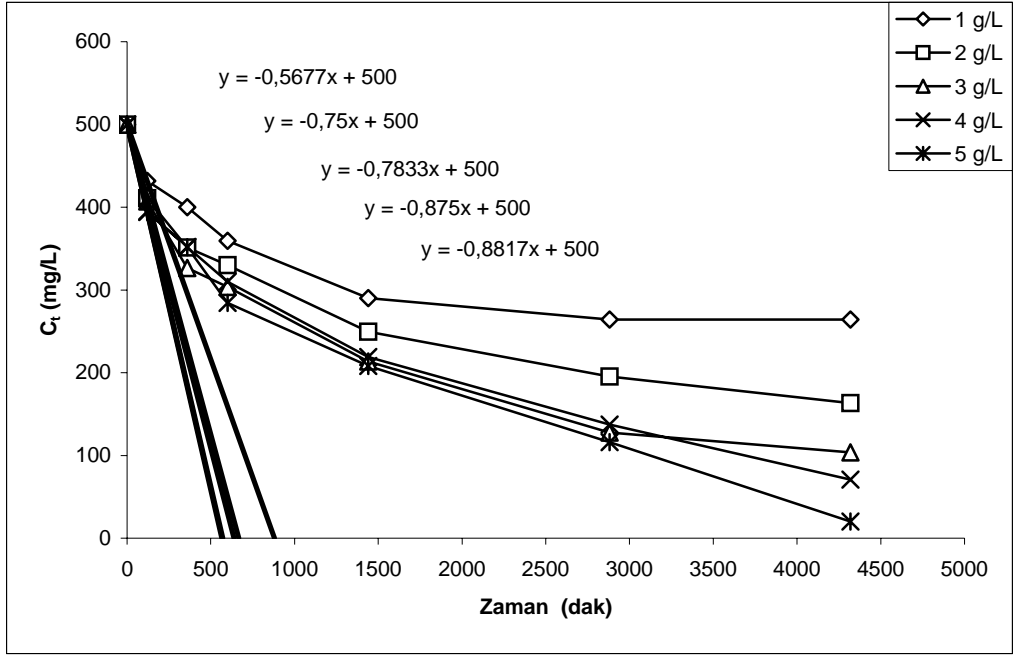
Farklı adsorbent derişimleri için başlangıç adsorpsiyon hızları, zamana karşı C_t grafiklerinin başlangıç eğiminden, dış kütle aktarımı (β_LS) değerleri ve dış kütle aktarım katsayıları (β_L) ise zamana karşı C_t/C₀ grafiklerinin başlangıç eğimlerinden, hesaplanmıştır (Şekil 4.53-4.64).



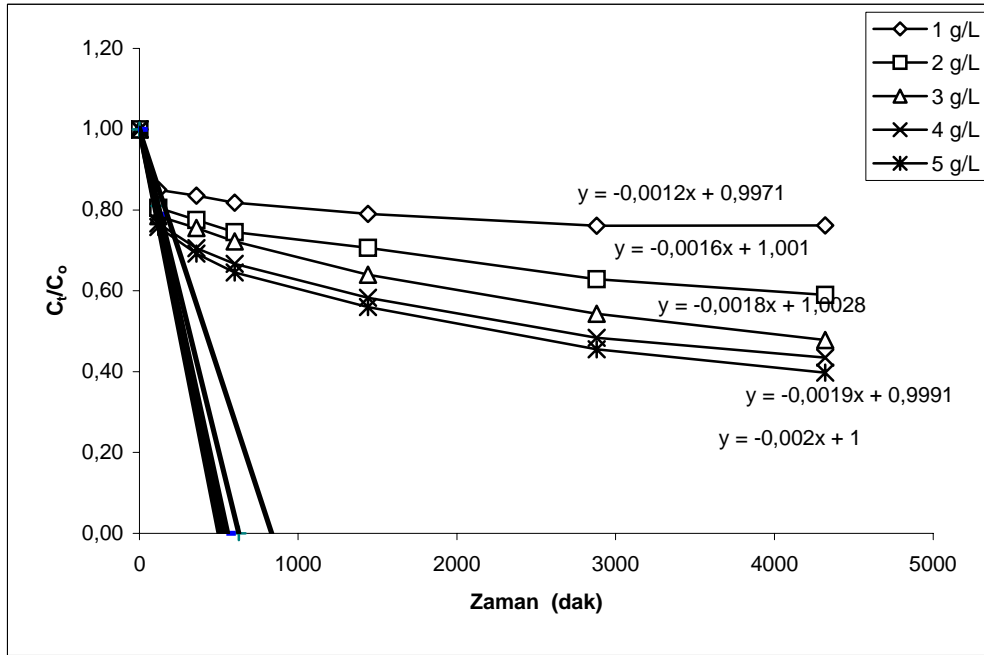
Şekil 4.53. Susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C ; $\text{pH}:1,0$; $C_0:500 \text{ mg/L}$; 150 rpm).



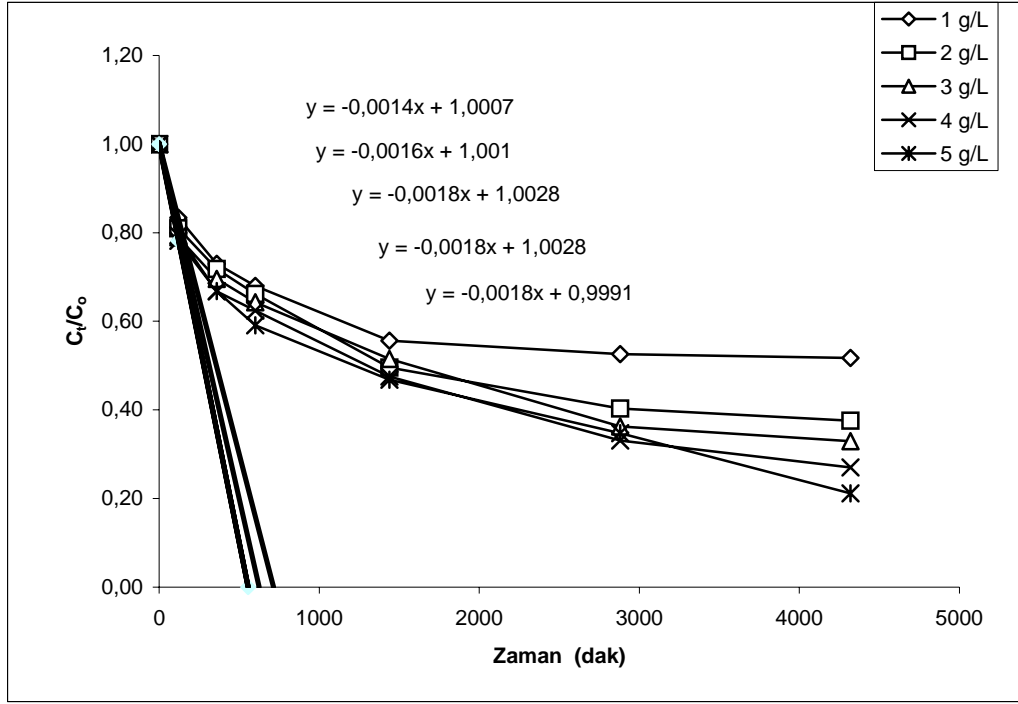
Şekil 4.54. Susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C ; $\text{pH}:5,0$; $C_0:500 \text{ mg/L}$; 150 rpm).



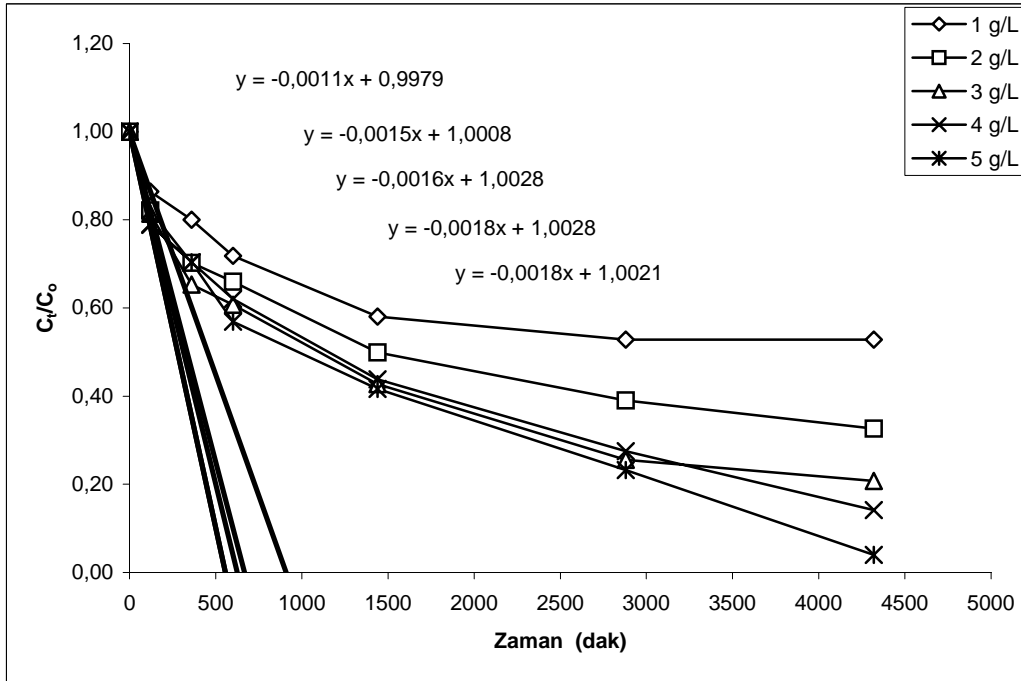
Şekil 4.55. Susam kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C ; $\text{pH}:3,0$; $C_0:500 \text{ mg/L}$; 150 rpm).



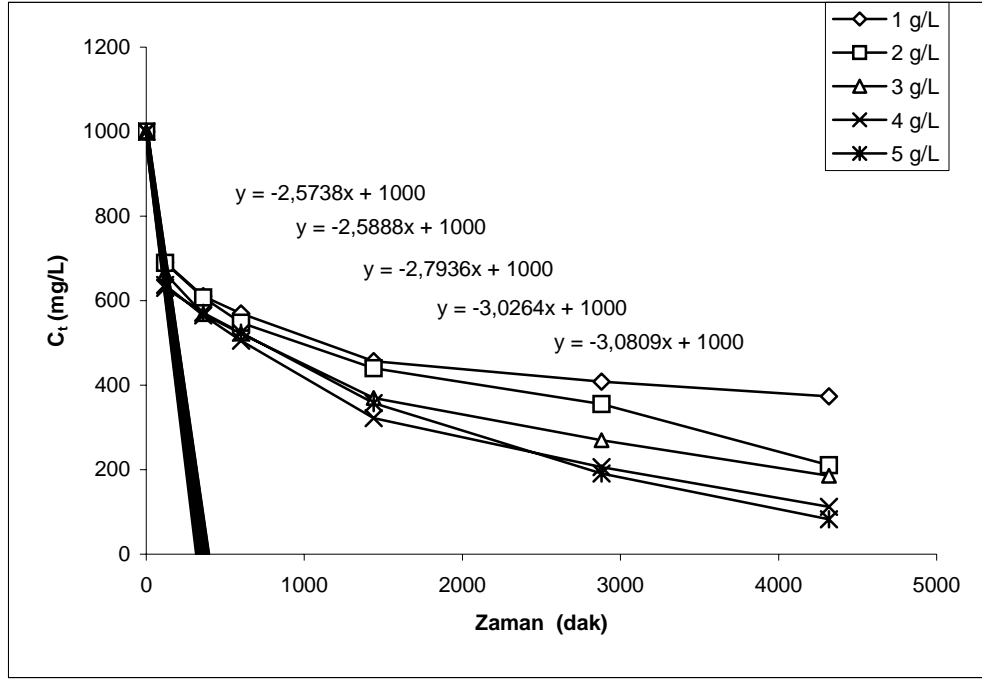
Şekil 4.56. Susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C ; $\text{pH}:1,0$; $C_0:500 \text{ mg/L}$; 150 rpm).



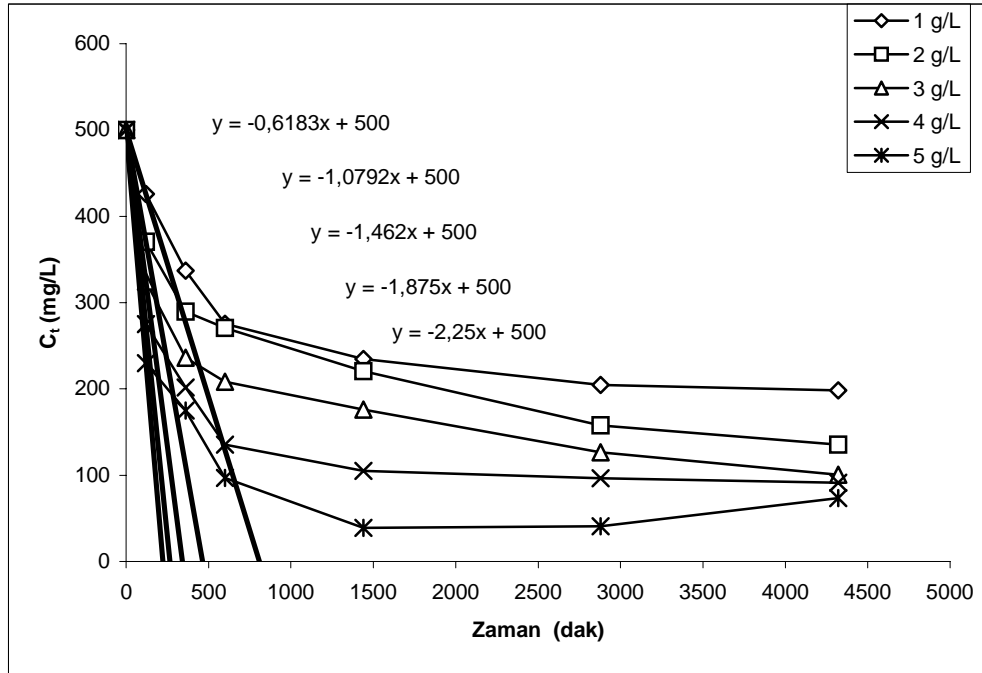
Şekil 4.57. Susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C; pH:5,0; C_0 :500 mg/L; 150 rpm).



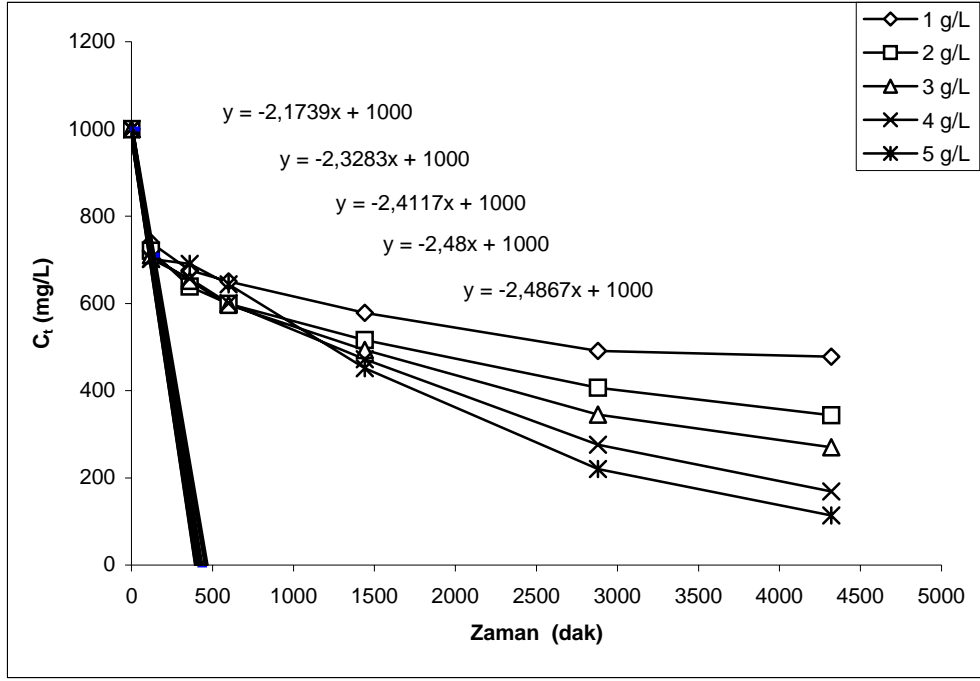
Şekil 4.58. Susam kozası üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C; pH:3,0; C_0 :500 mg/L; 150 rpm).



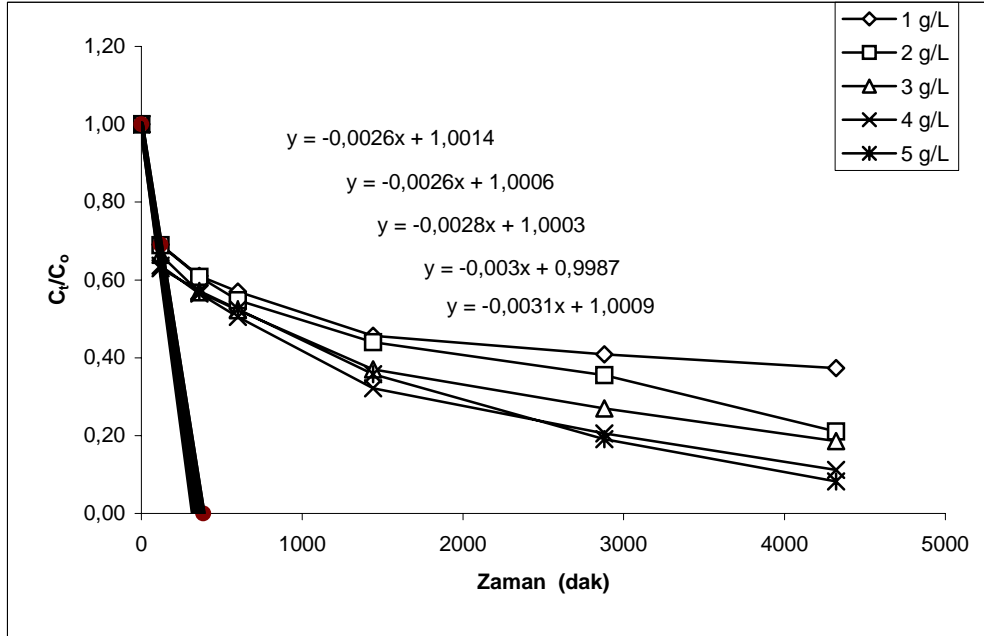
Şekil 4.59. Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:1,0; C_0 :1000 mg/L; 150 rpm).



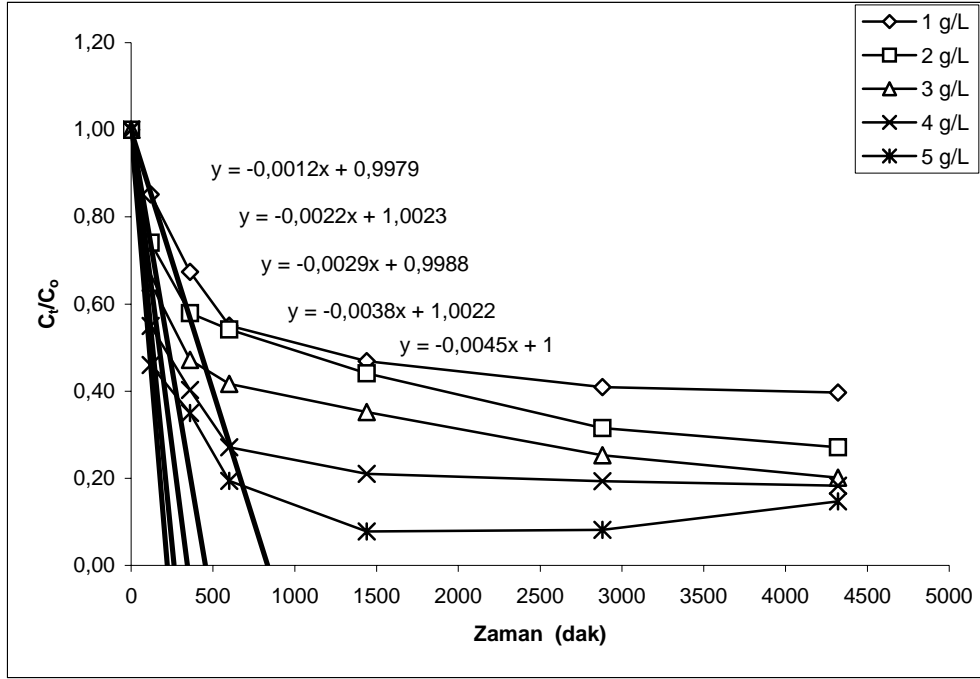
Şekil 4.60. Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:5,0; C_0 :500 mg/L; 150 rpm).



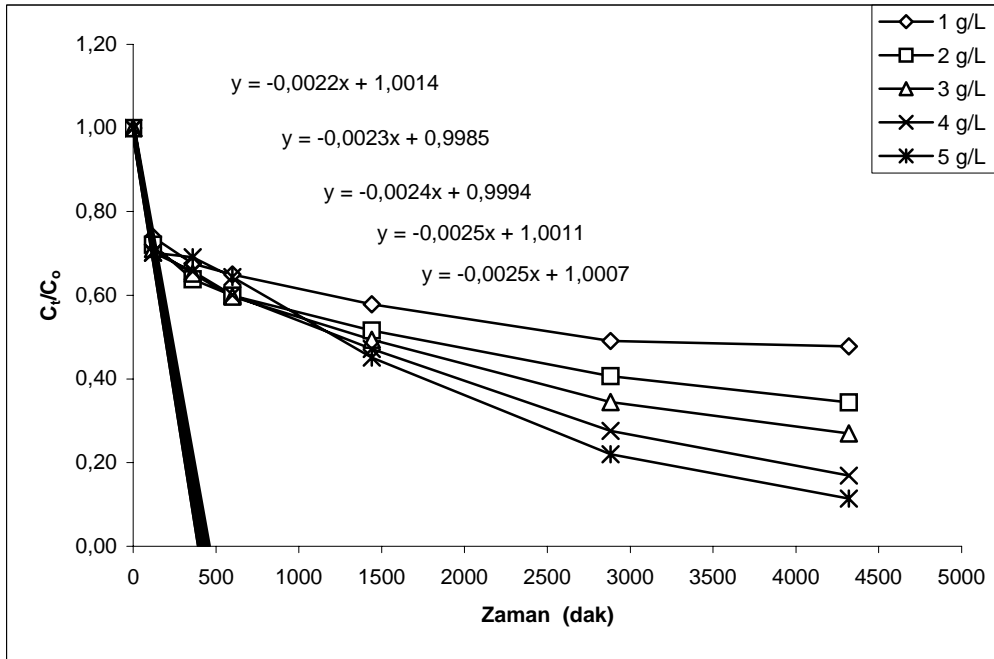
Şekil 4.61. Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t değişimi (40°C; pH:3,0; C_0 :1000 mg/L; 150 rpm).



Şekil 4.62. Palmiye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C; pH:1,0; C_0 :1000 mg/L; 150 rpm).



Şekil 6.63. Palmiye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C ; $\text{pH}:5,0$; $C_0:500$ mg/L ; 150 rpm).



Şekil 4.64. Palmiye kını üzerine Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı başlangıç metal derişimlerinde zamana karşı C_t/C_0 değişimi (40°C ; $\text{pH}:3,0$; $C_0:1000$ mg/L ; 150 rpm).

Çizelge 4. 18 ve Çizelge 4.19 incelendiğinde adsorbent derişimi arttırıldıkça; ilk hızlar azalırken, dış kütle aktarım katsayılarının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.18. Palmiye kını ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimleri için saptanan başlangıç adsorpsiyon hızı, özgül yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.

Metal	Adsorbent Derişimi	Başlangıç Adsorpsiyon Hızı (mg/g.dak)	S (m²/g)	S (m²/m³)	β_LS (dak⁻¹)	β_L (cm dak⁻¹)
Cr(VI)	1 g/L	2,5738	380,88	952200	0,0026	2,73 x 10 ⁻⁹
	2 g/L	1,2944	380,88	952200	0,0026	2,73 x 10 ⁻⁹
	3 g/L	0,9312	380,88	952200	0,0028	2,94 x 10 ⁻⁹
	4 g/L	0,7566	380,88	952200	0,0030	3,15 x 10 ⁻⁹
	5 g/L	0,6162	380,88	952200	0,0031	3,26 x 10 ⁻⁹
Cr(III)	1 g/L	0,6183	255,81	639525	0,0012	1,88 x 10 ⁻⁹
	2 g/L	0,5396	255,81	639525	0,0022	3,44 x 10 ⁻⁹
	3 g/L	0,4873	255,81	639525	0,0029	4,53 x 10 ⁻⁹
	4 g/L	0,4688	255,81	639525	0,0038	5,94 x 10 ⁻⁹
	5 g/L	0,4500	255,81	639525	0,0045	7,04 x 10 ⁻⁹
Cr(VI) + Cr(III)	1 g/L	2,1739	-	-	0,0022	-
	2 g/L	1,1642	-	-	0,0023	-
	3 g/L	0,8039	-	-	0,0024	-
	4 g/L	0,6200	-	-	0,0025	-
	5 g/L	0,4973	-	-	0,0025	-

Çizelge 4.19. Susam kozası ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimleri için saptanan başlangıç adsorpsiyon hızı, özgül yüzey alanı ve dış kütle aktarım katsayıları.

Metal	Adsorbent Derişimi	Başlangıç Adsorpsiyon Hızı (mg/g.dak)	S (m²/g)	S (m²/m³)	β_LS (dak⁻¹)	β_L (cm dak⁻¹)
Cr(VI)	1 g/L	0,6244	68,22	341100	0,0012	3,52 x 10 ⁻⁹
	2 g/L	0,4051	68,22	341100	0,0016	4,69 x 10 ⁻⁹
	3 g/L	0,2983	68,22	341100	0,0018	5,28 x 10 ⁻⁹
	4 g/L	0,2428	68,22	341100	0,0019	5,57 x 10 ⁻⁹
	5 g/L	0,2015	68,22	341100	0,0020	5,86 x 10 ⁻⁹
Cr(III)	1 g/L	0,6943	187,6	938000	0,0014	1,49 x 10 ⁻⁹
	2 g/L	0,3767	187,6	938000	0,0016	1,71 x 10 ⁻⁹
	3 g/L	0,2697	187,6	938000	0,0018	1,92 x 10 ⁻⁹
	4 g/L	0,2146	187,6	938000	0,0018	1,92 x 10 ⁻⁹
	5 g/L	0,1817	187,6	938000	0,0018	1,92 x 10 ⁻⁹
Cr(VI) + Cr(III)	1 g/L	0,5677	-	-	0,0011	-
	2 g/L	0,3750	-	-	0,0015	-
	3 g/L	0,2611	-	-	0,0016	-
	4 g/L	0,2188	-	-	0,0018	-
	5 g/L	0,1763	-	-	0,0018	-

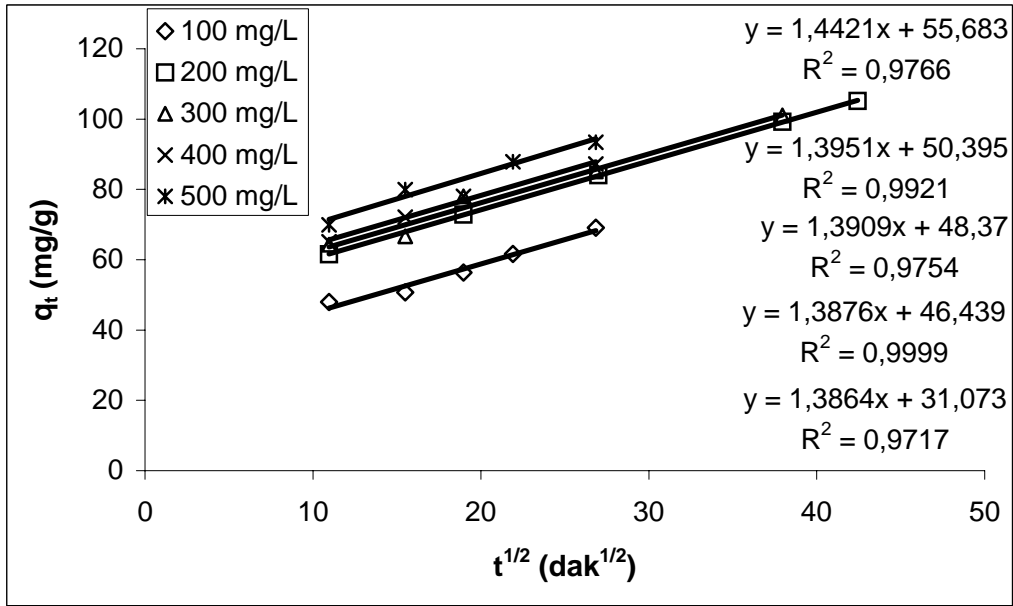
Choy ve ark. [33] dış kütle aktarım katsayısının birim alandaki sürücü güce bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar; küçük kütlelerin metal iyonu için küçük dış yüzeye sahip olacağını ve böylece birim alana düşen sürücü gücün yüksek olacağını, başlangıç metal derişimi sabit tutularak adsorbent derişiminin yani kütlelerin artırılmasının ise birim alana düşen sürücü gücü azaltacağını ve dolayısıyla β_L değerinin artacağını belirtmişlerdir.

4.3.2. Tanecik İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber –Moris)

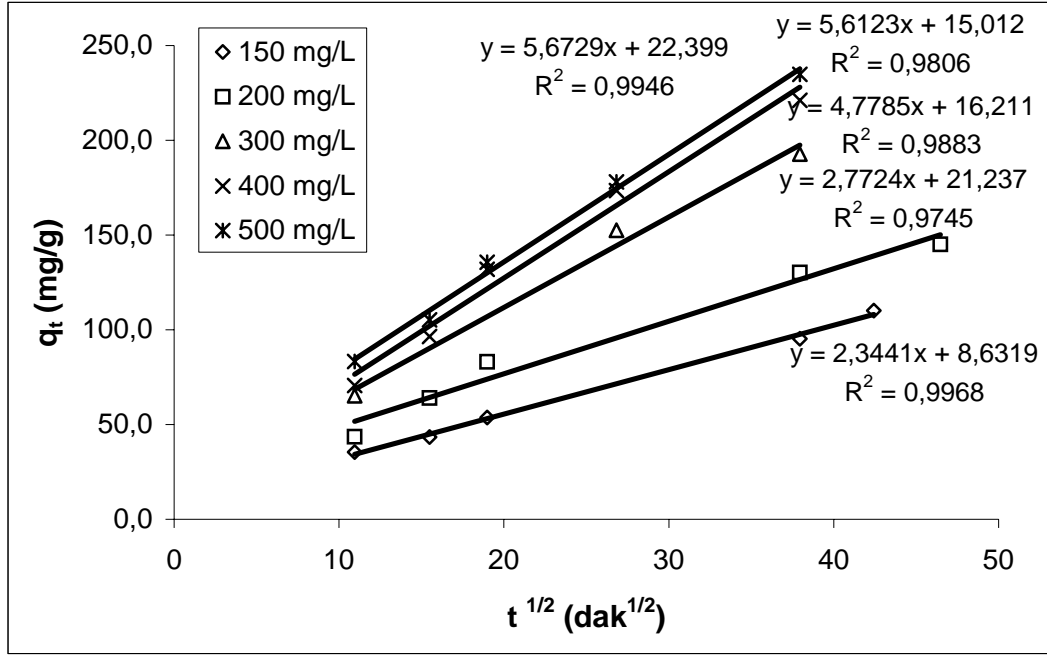
Modeli

4.3.2.1. Farklı başlangıç metal derişimleri için tanecik içi difüzyon modelinin uygulanması

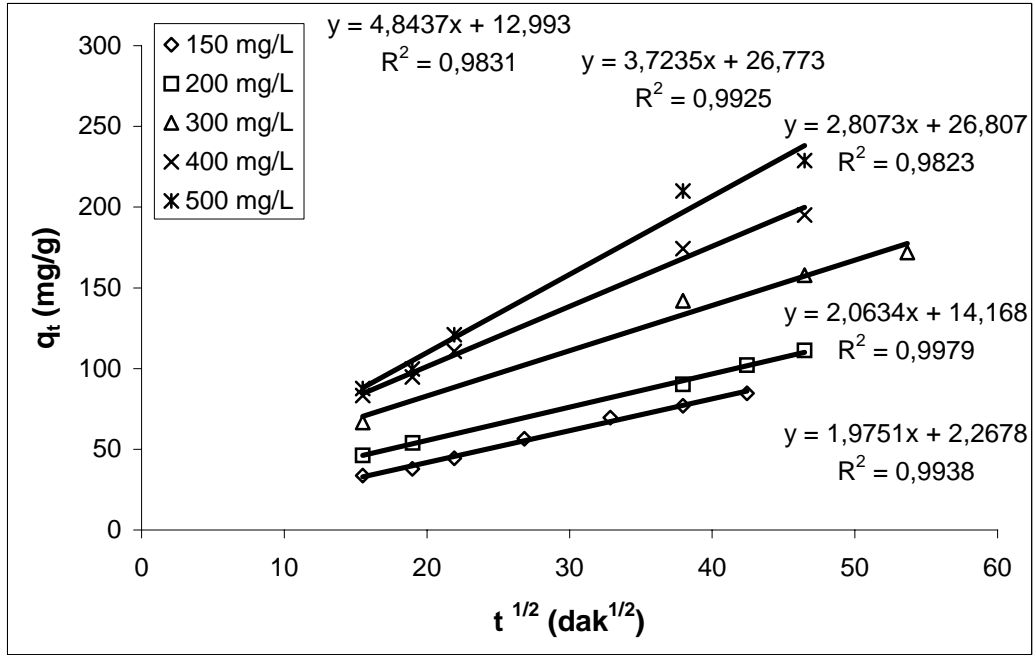
Farklı başlangıç metal iyon derişimleri için tanecik içi difüzyon grafiklerinin eğimlerinden tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 4.65-4.70). $t^{0,5}$ 'e karşı q_t eğrisinin orjinden geçmemesi, yani bir kaymasının bulunması ise tanecik içi difüzyonun, tek başına hızı kontrol eden basamak olmadığını göstermektedir [52].



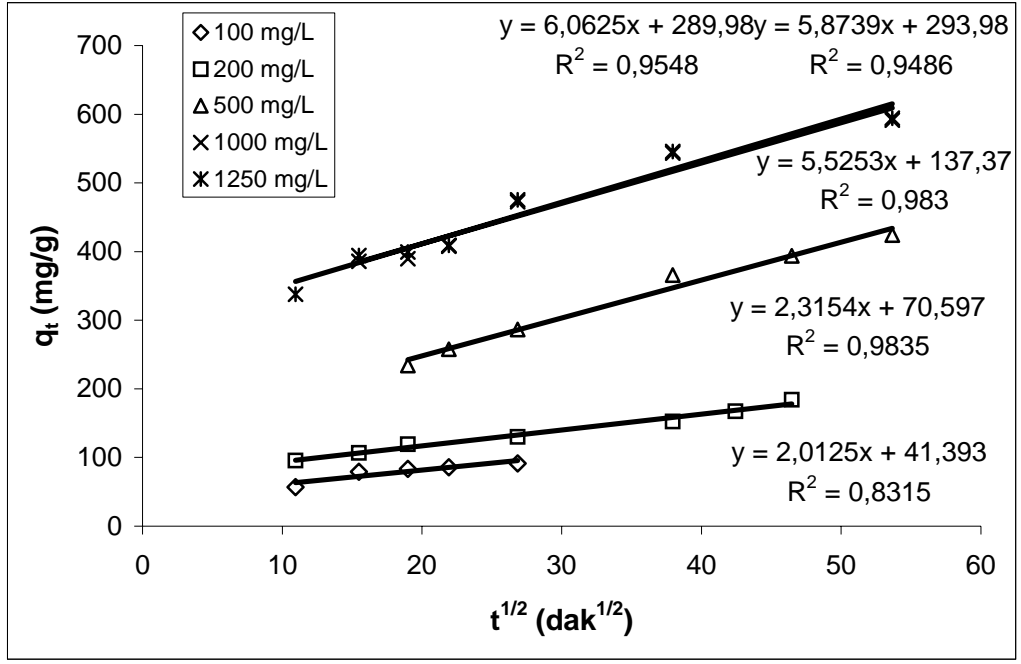
Şekil 4.65. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; X_0 :1g/L).



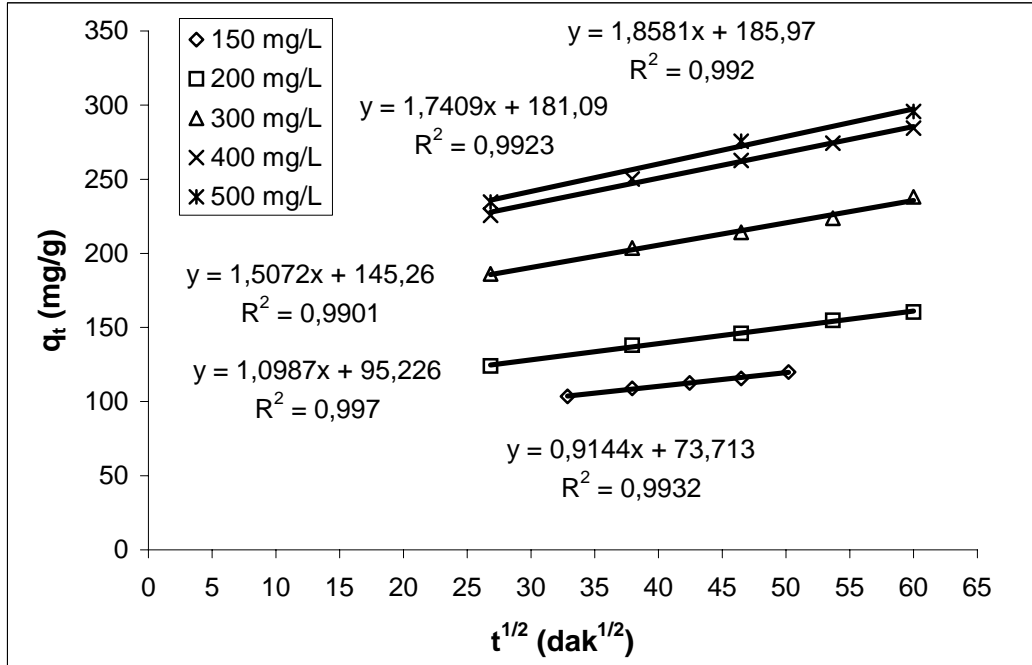
Şekil 4.66. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde susam kozası ile Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (40°C; pH:5,0; X_0 :1g/L).



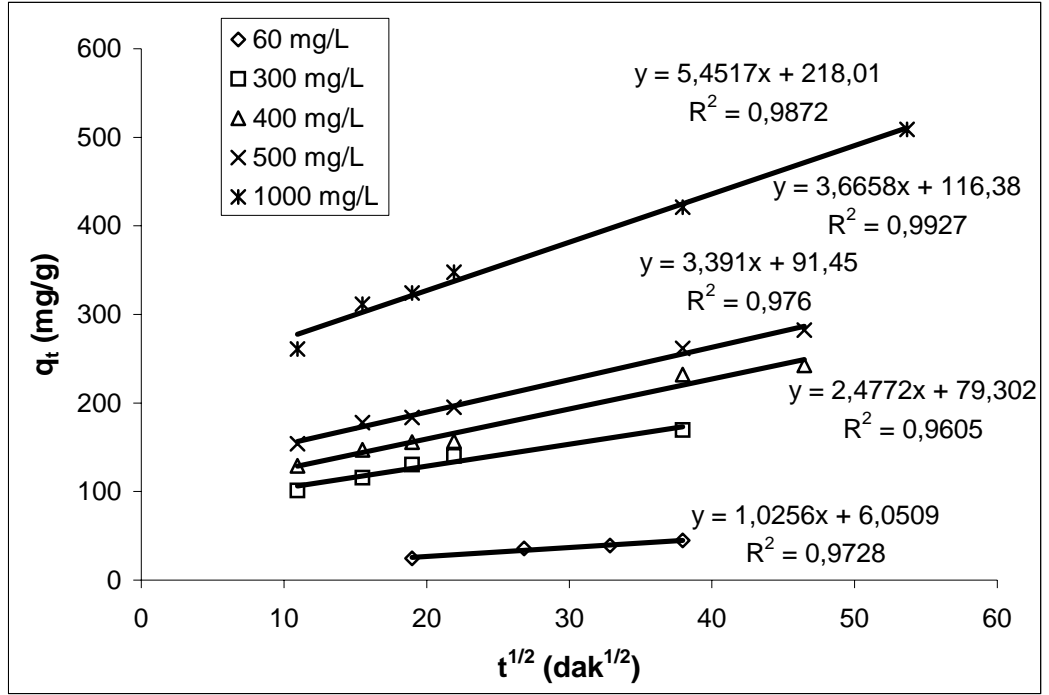
Şekil 4.67. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde susam kozası ile toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; X_0 :1g/L).



Şekil 4.68. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde palmye kını ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; X_0 :1g/L).



Şekil 4.69. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde palmye kını ile Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (40°C; pH:5,0; X_0 :1g/L).



Şekil 4.70. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde palmye kını ile toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; X_0 :1g/L).

Tanecik içi difüzyon hız sabiti k_p 'nin büyük olması yüksek miktarda metal iyonunun adsorpsiyondan önce tanecik içine difüze olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.21 incelendiğinde başlangıç metal derişimi arttırıldıkça tanecik içi difüzyona ait hız sabitlerinin de arttığı görülmektedir. Başlangıç metal derişimi arttıkça artan sürücü güç, metalin tanecik içine girişini kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarı da başlangıç metal derişimi arttıkça artmaktadır.

Çizelge 4.20. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalardan farklı başlangıç metal iyon derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri

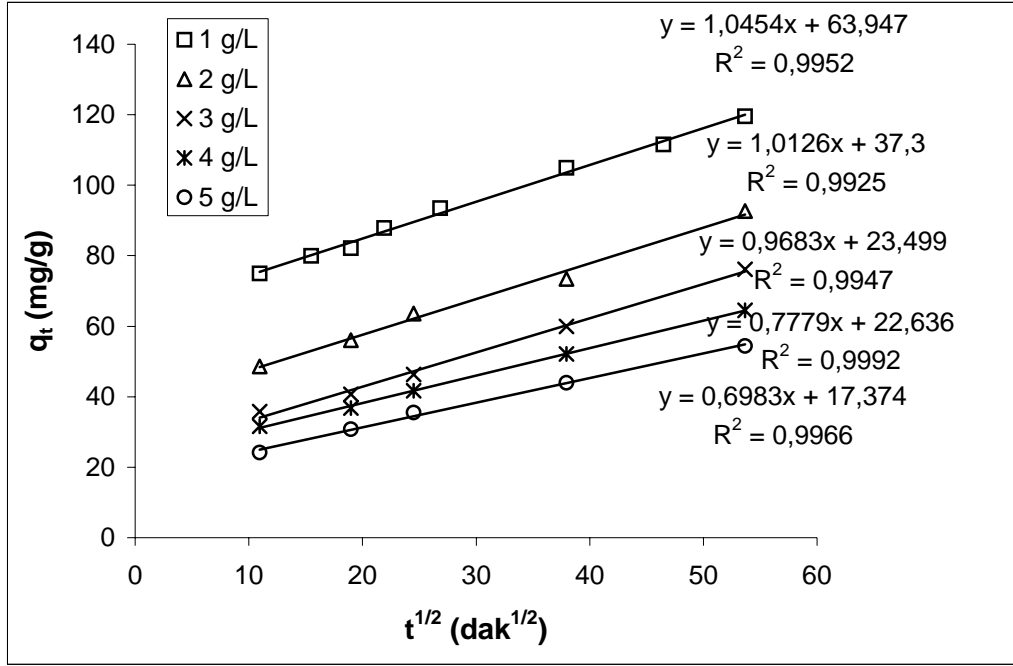
Adsorbent	Metal	Başlangıç Metal İyon Derişimi	k_p (mg/g.dak ^{1/2})
Susam Kozası	Cr(VI)	100 mg/L	1,3864
		200 mg/L	1,3876
		300 mg/L	1,3909
		400 mg/L	1,3951
		500 mg/L	1,4421
	Cr(III)	150 mg/L	2,3441
		200 mg/L	2,7724
		300 mg/L	4,7785
		400 mg/L	5,6123
		500 mg/L	5,6729
	Cr(VI) + Cr(III)	150 mg/L	1,9751
		200 mg/L	2,0634
		300 mg/L	2,8073
		400 mg/L	3,7235
		500 mg/L	4,8437

Çizelge 4.21. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı başlangıç metal iyon derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri

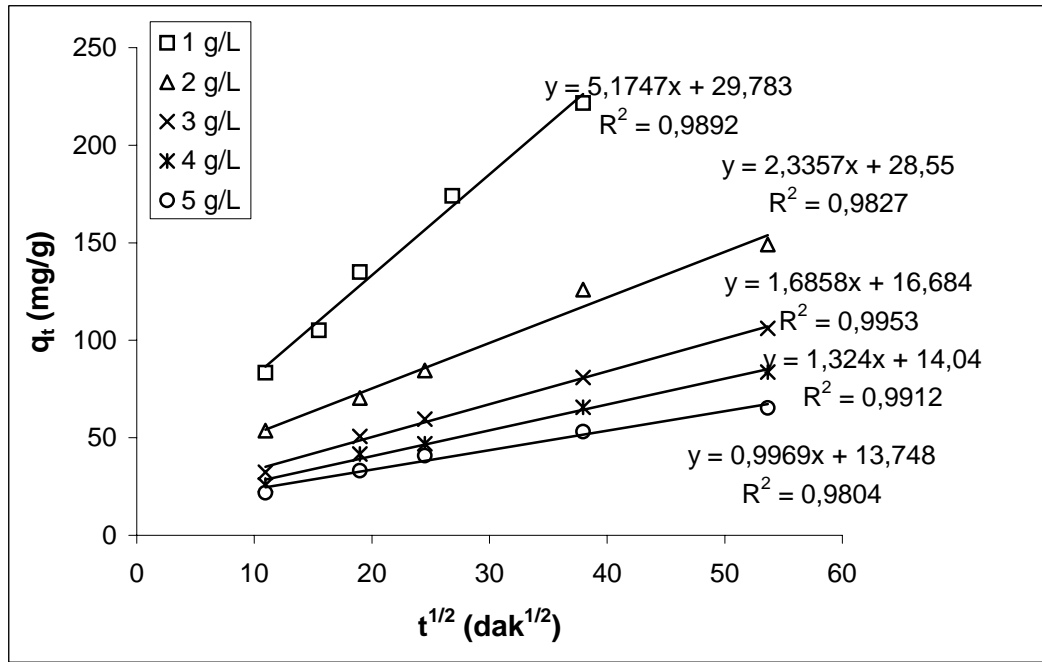
Adsorbent	Metal	Başlangıç Metal İyon Derişimi	k_p (mg/g.dak ^{1/2})
Palmiye Kını	Cr(VI)	100 mg/L	2,0125
		200 mg/L	2,3154
		500 mg/L	5,5253
		1000 mg/L	5,8739
		1250 mg/L	6,0625
	Cr(III)	150 mg/L	0,9144
		200 mg/L	1,0987
		300 mg/L	1,5072
		400 mg/L	1,7409
		500 mg/L	1,8581
	Cr(VI) + Cr(III)	60 mg/L	1,0256
		300 mg/L	2,4772
		400 mg/L	3,3910
		500 mg/L	3,6658
		1000 mg/L	5,4517

4.3.2.2. Farklı adsorbent derişimleri için tanecik içi difüzyon modelinin uygulanması

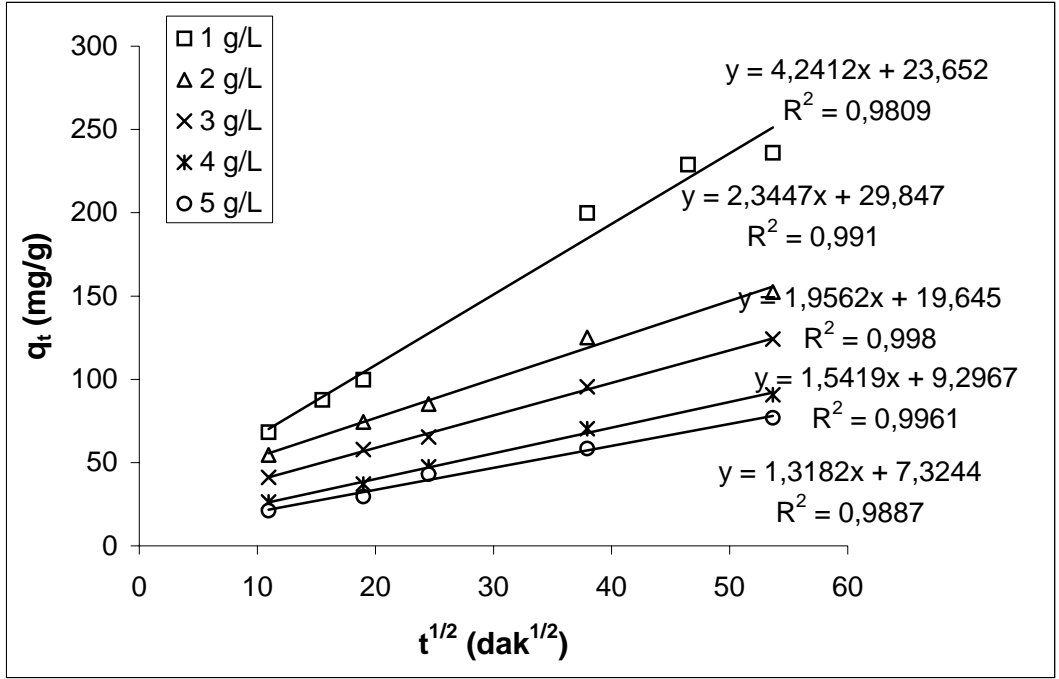
Tanecik içi difüzyon grafikleri incelendiğinde hem sınır tabaka difüzyonunun hem de tanecik içi difüzyonun giderim mekanizmasında etkin basamaklar olduğu görülmektedir. Eğrilerin kaymaları sınır tabaka (boundary layer) difüzyonunun etkisini göstermektedir. Farklı adsorbent derişimleri için tanecik içi difüzyon grafiklerinin eğimlerinden tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 4.71-4.76).



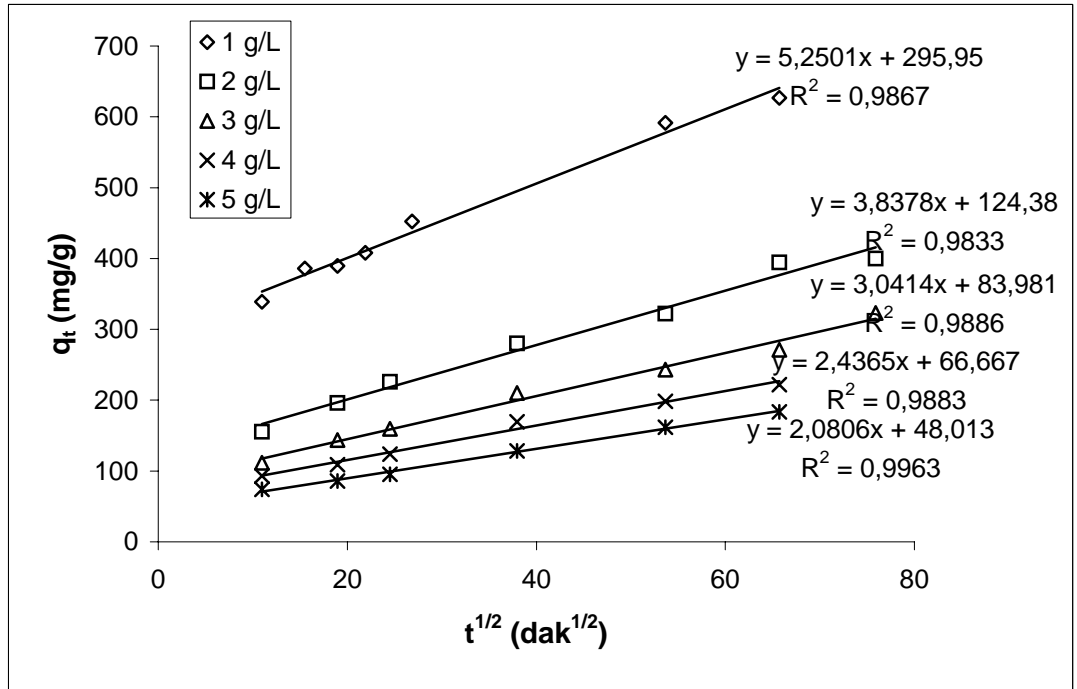
Şekil 4.71. Farklı derişimlerdeki susam kozası üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; C₀:500 mg/L).



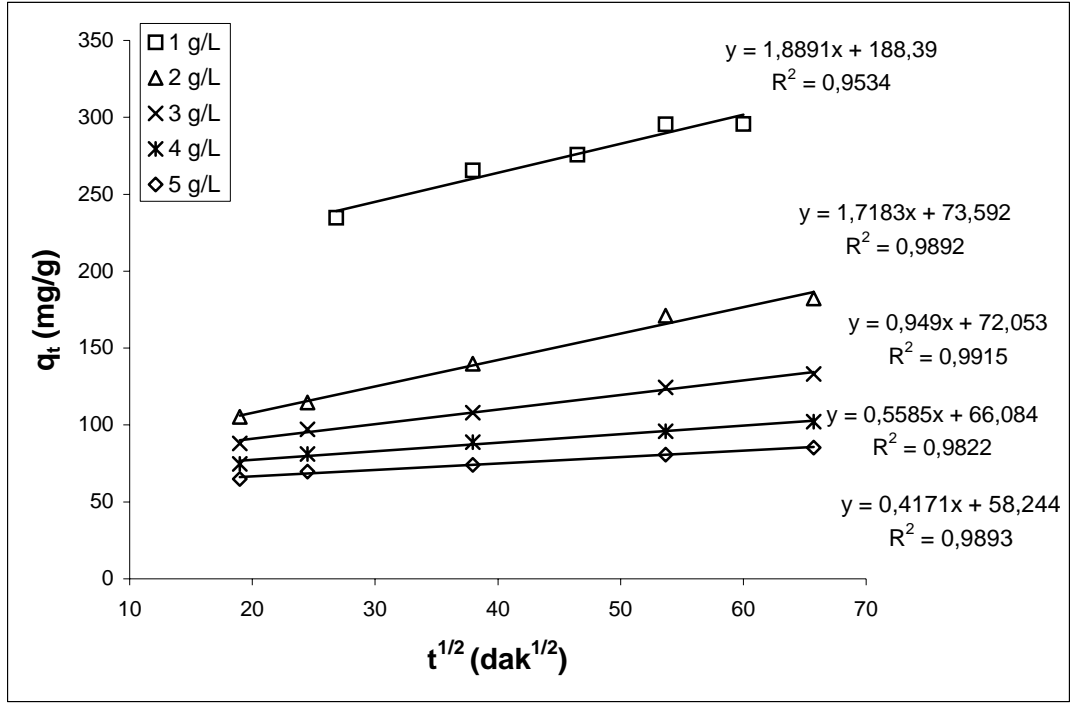
Şekil 4.72. Farklı derişimlerdeki susam kozası üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:5,0; C₀:500 mg/L).



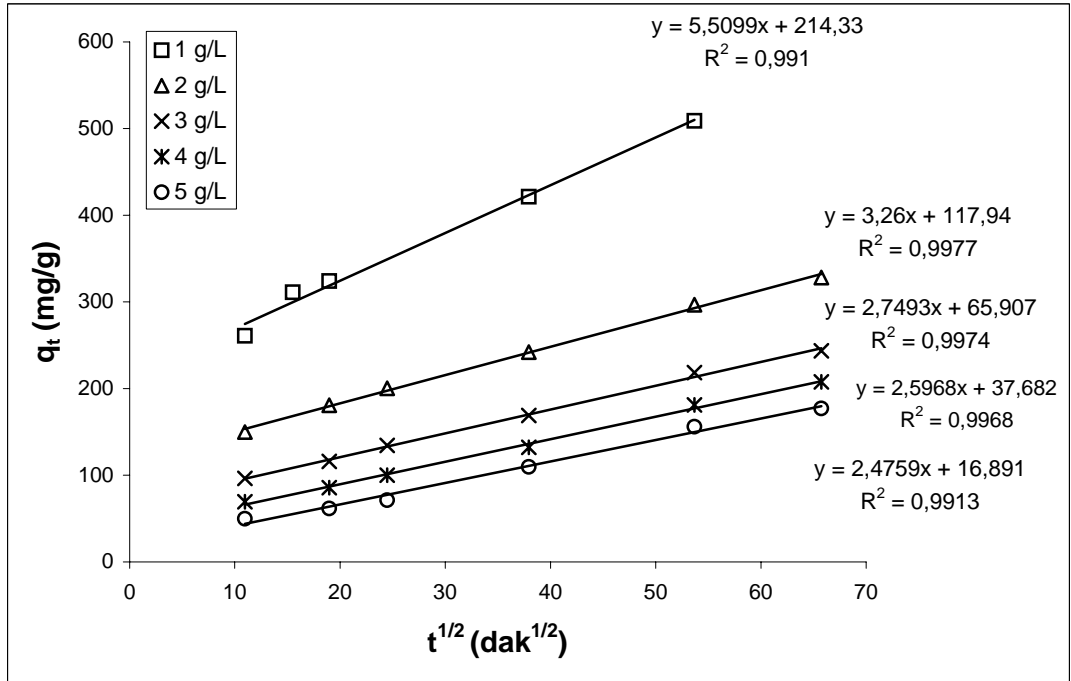
Şekil 4.73. Farklı derişimlerdeki susam kozası üzerine toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; C_0 :500 mg/L).



Şekil 4.74. Farklı derişimlerdeki palmye kını üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:1,0; C_0 :1000 mg/L).



Şekil 4.75. Farklı derişimlerdeki palmye kını üzerine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:5,0; C₀:500 mg/L).



Şekil 4.76. Farklı derişimlerdeki palmye kını üzerine toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği (40°C; pH:3,0; C₀:500 mg/L).

Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23 incelendiğinde, adsorbent derişimi arttıkça tanecik içi difüzyona ait hız sabitinin azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon prosesinde dış kütle transferinin de etkin olması ve adsorbent derişimi arttıkça dış kütle transfer direncinin artması metalin tanecik içine difüzyonunu azaltmaktadır. Bu durum hesaplanan k_p değerleri ile de desteklenmektedir. Adsorbent derişimi arttırıldıkça, sabit başlangıç metal derişimlerinde birim kütleye uygulanan sürücü güç azaldığından tanecik içine difüzyon hızı da azalmaktadır. Dolayısıyla birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarı da adsorbent derişiminin artması ile azalmaktadır.

Çizelge 4.22. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı adsorbent derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri

Adsorbent	Metal	Adsorbent Derişimi	k_p (mg/g.dak ^{1/2})
Susam Kozası	Cr(VI)	1 g/L	1,0454
		2 g/L	1,0126
		3 g/L	0,9683
		4 g/L	0,7779
		5 g/L	0,6983
	Cr(III)	1 g/L	5,1747
		2 g/L	2,3357
		3 g/L	1,6858
		4 g/L	1,3240
		5 g/L	0,9969
	Cr(VI) + Cr(III)	1 g/L	4,2412
		2 g/L	2,3447
		3 g/L	1,9562
		4 g/L	1,5419
		5 g/L	1,3182

Çizelge 4.23. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı adsorbent derişimleri için elde edilen tanecik içi difüzyonuna ait hız sabitleri

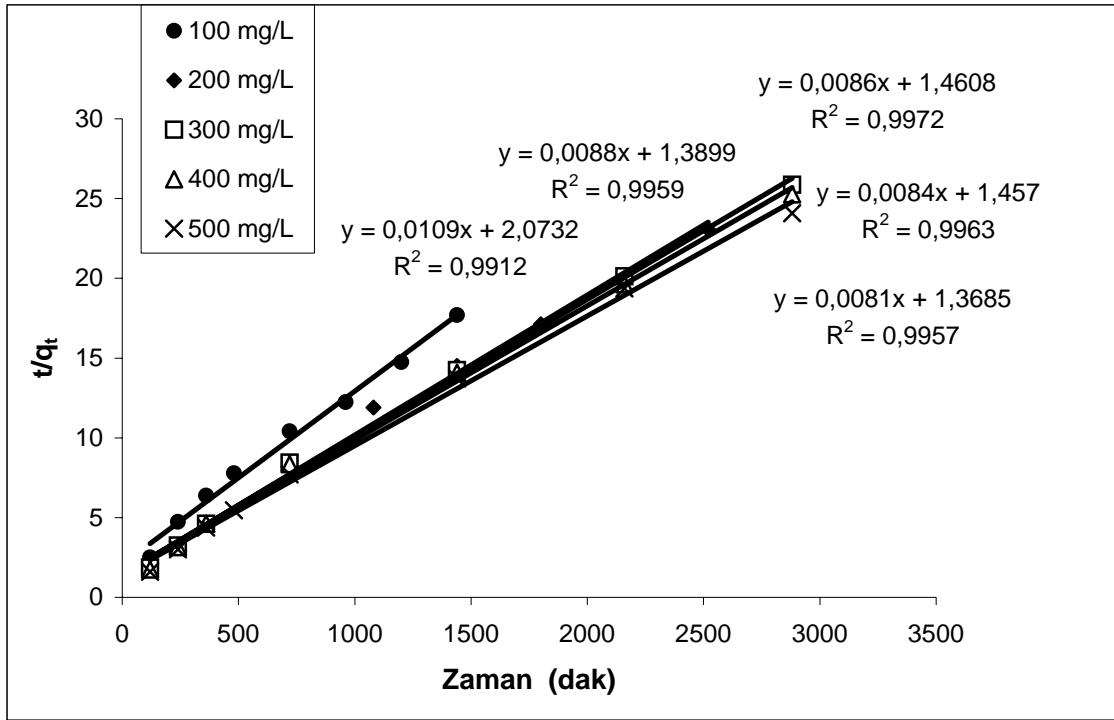
Adsorbent	Metal	Adsorbent Derişimi	k_p (mg/g.dak ^{1/2})
Palmiye Kını	Cr(VI)	1 g/L	5,2501
		2 g/L	3,8378
		3 g/L	3,0414
		4 g/L	2,4365
		5 g/L	2,0806
	Cr(III)	1 g/L	1,8891
		2 g/L	1,7183
		3 g/L	0,9490
		4 g/L	0,5585
		5 g/L	0,4171
	Cr(VI) + Cr(III)	1 g/L	5,5099
		2 g/L	3,2600
		3 g/L	2,7493
		4 g/L	2,5968
		5 g/L	2,4759

4.3.3. Yalancı-Birinci Mertebe (pseudo-first order) ve Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik (pseudo-second order) Modelleri

Susam kozası ve palmiye kını ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda deneysel sonuçların hem yalancı-birinci mertebe hem de yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır. Yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe kinetik modellerin grafiklerine ait regrasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde her iki adsorbent için de gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele daha uygun olduğu saptanmıştır.

4.3.3.1. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmalar

Farklı başlangıç metal derişimlerinin yalancı-ikinci merteye kinetik model hız sabiti (k_2) üzerindeki etkilerinin saptanması amacı ile beş farklı derişimde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve grafikler oluşturulmuştur (Şekil 4.77-4.82).

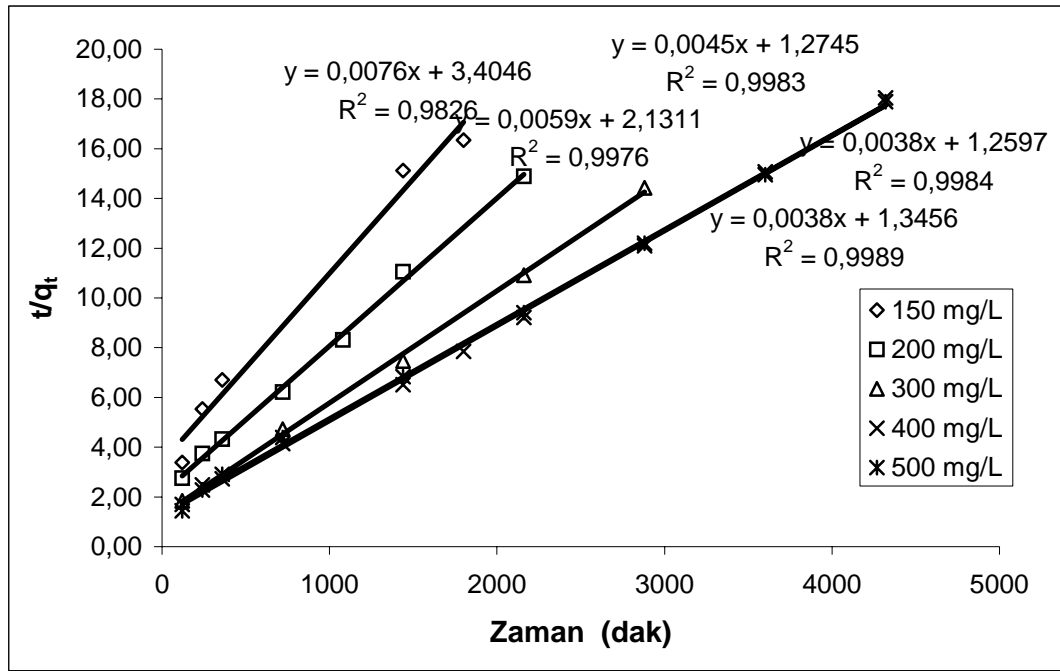


Şekil 4.77. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği.

Yalancı-ikinci merteye kinetik modele göre farklı başlangıç metal iyon derişimleri için çizilen grafiklerden ikinci merteye hız sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.24- 4.29 incelendiğinde başlangıç metal iyon derişimleri arttıkça hız sabitlerinin azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel olarak saptanan ve modelden hesaplanan q_d değerlerinin birbirine oldukça yakın olması adsorpsiyonun bu modele uygunluk sağladığını desteklemektedir.

Çizelge 4.24. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

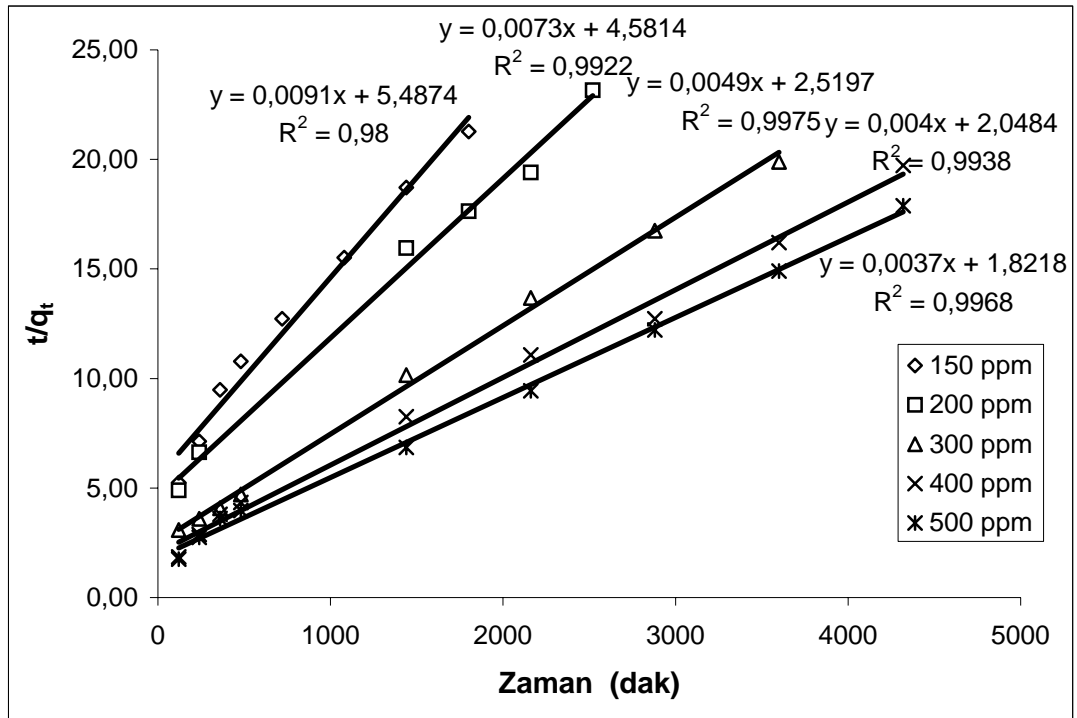
Başlangıç Metal İyon Derişimi (mg/L)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
100	$5,73 \times 10^{-5}$	81,38	120,48	0,9912
200	$5,57 \times 10^{-5}$	109,27	125,00	0,9959
300	$5,06 \times 10^{-5}$	111,30	117,65	0,9972
400	$4,84 \times 10^{-5}$	113,99	117,65	0,9963
500	$4,79 \times 10^{-5}$	119,58	121,95	0,9957



Şekil 4.78. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model grafiği.

Çizelge 4.25. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

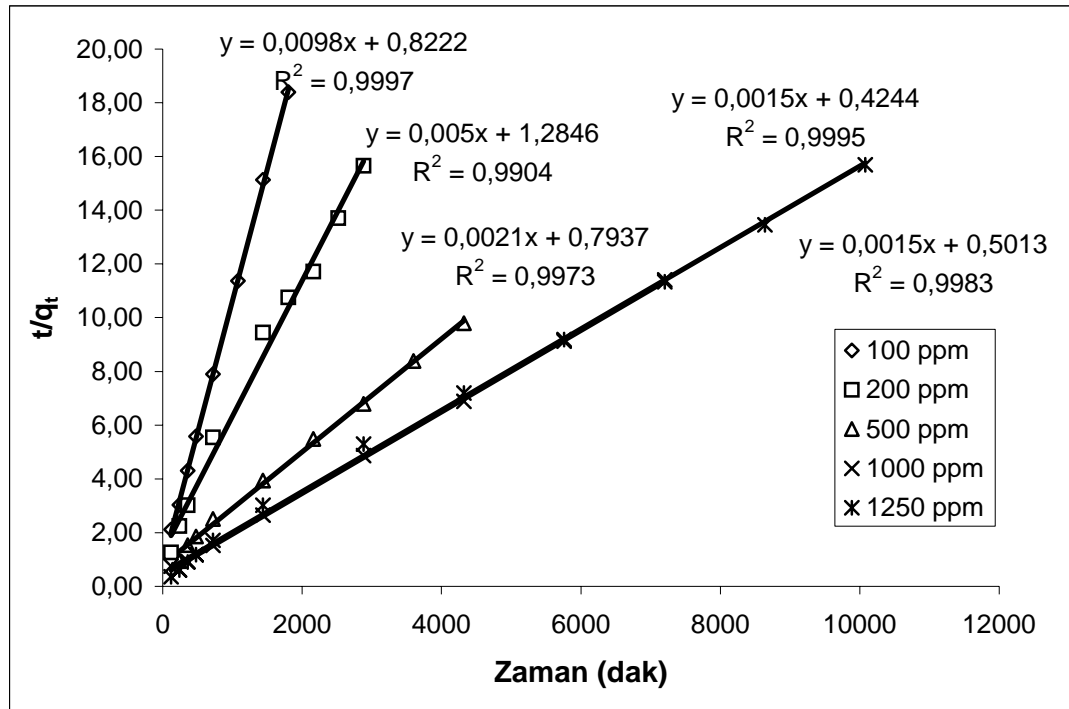
Başlangıç Metal İyon Derişimi (mg/L)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
150	$1,70 \times 10^{-5}$	110,14	131,58	0,9826
200	$1,63 \times 10^{-5}$	145,00	169,49	0,9976
300	$1,59 \times 10^{-5}$	199,54	222,22	0,9983
400	$1,15 \times 10^{-5}$	239,52	263,16	0,9984
500	$1,07 \times 10^{-5}$	241,53	263,16	0,9989



Şekil 4.79. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model grafiği.

Çizelge 4.26. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebeye kinetik model hız sabitleri ve regresyon katsayıları.

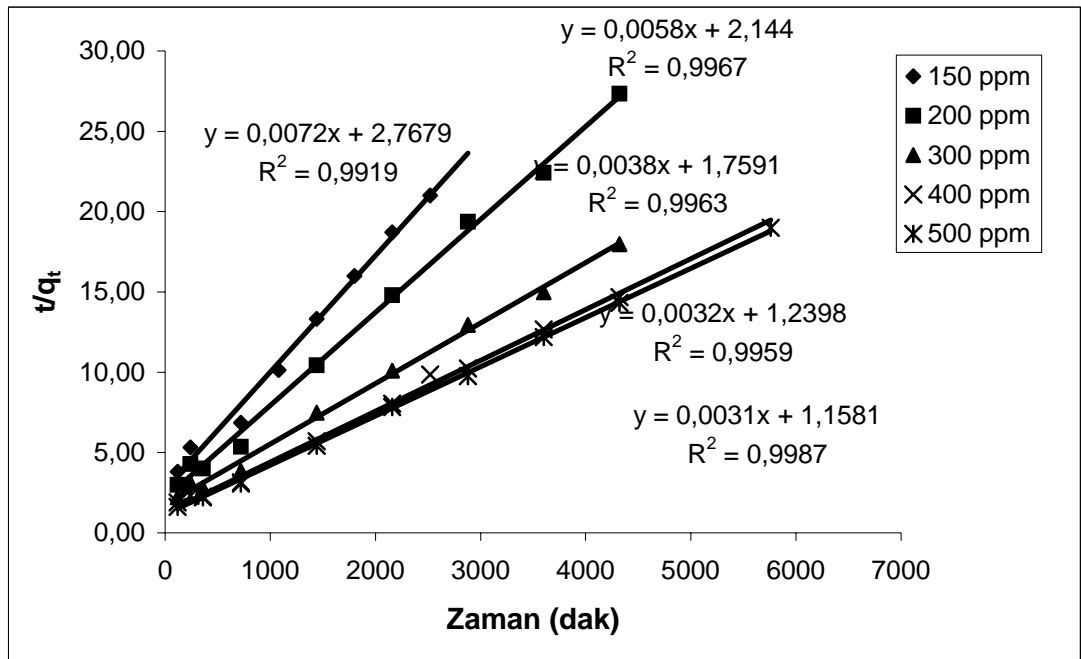
Başlangıç Metal İyon Derişimi (mg/L)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
150	$15,10 \times 10^{-6}$	84,88	109,84	0,9800
200	$11,60 \times 10^{-6}$	111,29	136,99	0,9922
300	$9,53 \times 10^{-6}$	171,96	204,08	0,9975
400	$7,81 \times 10^{-6}$	226,43	250,00	0,9938
500	$7,51 \times 10^{-6}$	241,57	270,27	0,9957



Şekil 4.80. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebeye kinetik model grafiği.

Çizelge 4.27. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

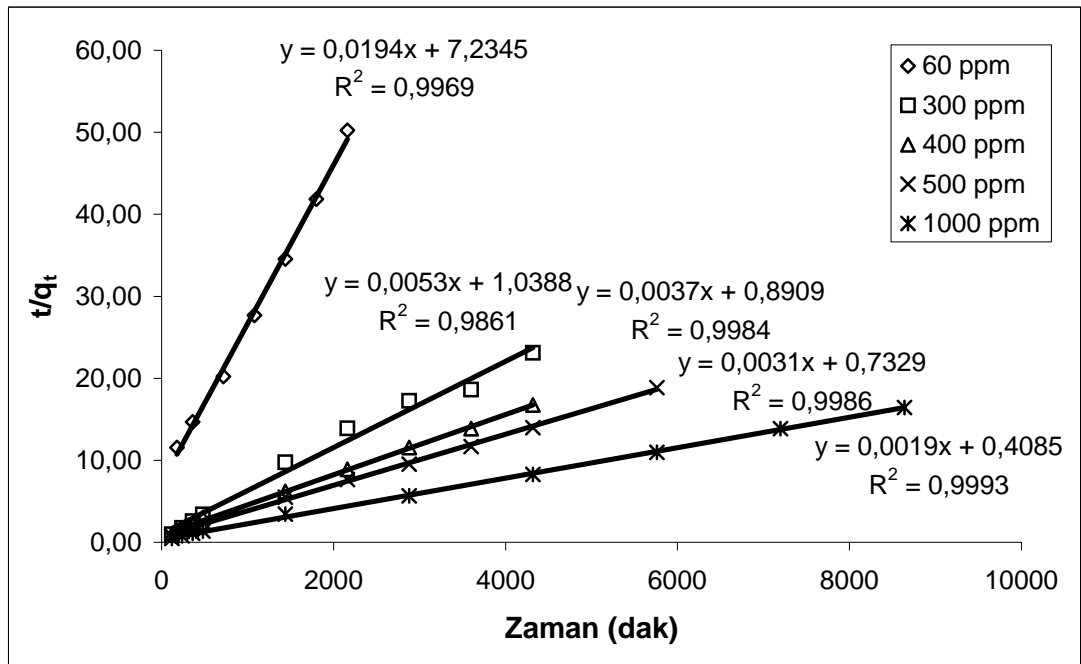
Başlangıç Metal İyon Derişimi (mg/L)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
100	$117,0 \times 10^{-6}$	97,94	102,04	0,9997
200	$19,5 \times 10^{-6}$	184,31	200,00	0,9904
500	$5,6 \times 10^{-6}$	441,23	476,19	0,9973
1000	$5,3 \times 10^{-6}$	631,05	666,67	0,9995
1250	$4,5 \times 10^{-6}$	642,44	666,67	0,9983



Şekil 4.81. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model grafiği.

Çizelge 4.28. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

Başlangıç Metal İyon Derişimi (mg/L)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
150	$18,70 \times 10^{-6}$	120,21	138,89	0,9919
200	$15,70 \times 10^{-6}$	160,49	172,41	0,9967
300	$8,21 \times 10^{-6}$	240,27	263,16	0,9963
400	$8,26 \times 10^{-6}$	294,06	312,50	0,9959
500	$8,30 \times 10^{-6}$	303,27	322,58	0,9987



Şekil 4.82. Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model grafiğı.

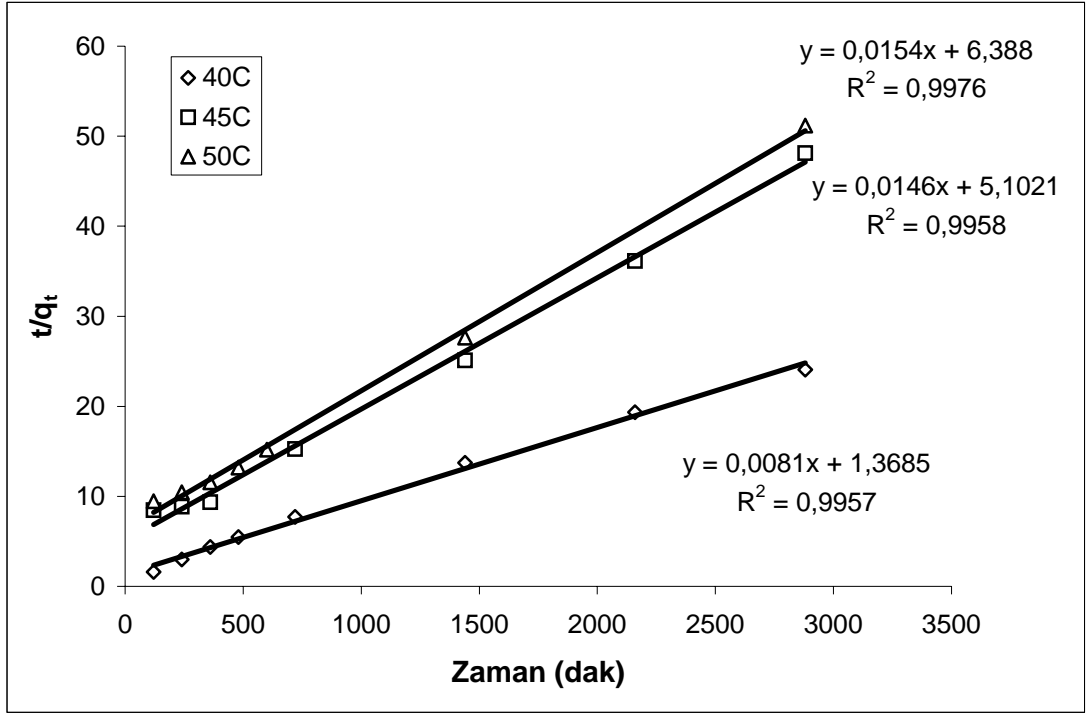
Çizelge 4.29. Palmiye kımı ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

Başlangıç Metal İyon Derişimi (mg/L)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
60	$52,0 \times 10^{-6}$	43,01	51,55	0,9969
300	$27,0 \times 10^{-6}$	187,03	188,68	0,9861
400	$15,40 \times 10^{-6}$	259,63	279,27	0,9984
500	$13,1 \times 10^{-6}$	308,87	322,58	0,9986
1000	$8,84 \times 10^{-6}$	525,13	526,32	0,9993

Tewari ve ark. [47], başlangıç metal derişimleri arttıkça q_d değerleri ile ilk hızlar artarken, yalancı-ikinci mertebe hız sabitlerinin azalmasının adsorpsiyon kinetiğinin güçlü bir şekilde kütle transferine bağı olduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar adsorpsiyon bölgesinin doyunluğundan dolayı derişimdeki artışa kıyasla adsorpsiyon hızının daha düşük bir hızda arttığını, böylece k_2 hız sabitinin düştüğünü saptamışlardır.

4.3.3.2. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik çalışmalar

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen yalancı-ikinci mertebe modele ait grafikler Şekil 4.83, 4.85, 4.87, 4.89 ve 4.91'de verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen yalancı-ikinci mertebe hız sabitleri incelendiğinde en yüksek hıza 40°C 'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.30-4.35). Bu durum optimum sıcaklığın 40°C olduğunu desteklemektedir.

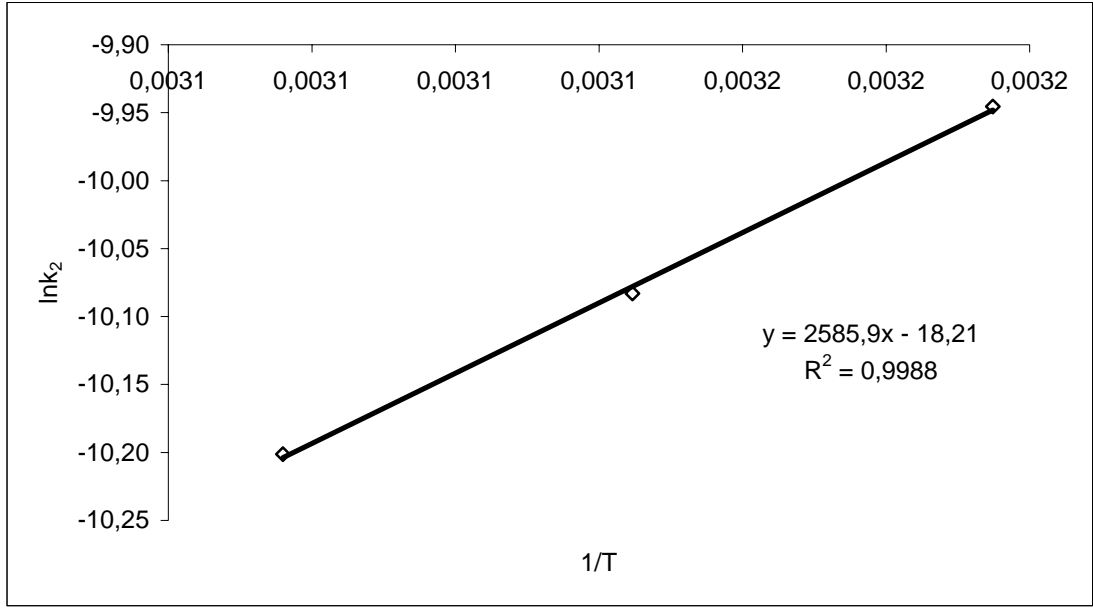


Şekil 4.83. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği (pH:1,0; C₀:500 mg/L).

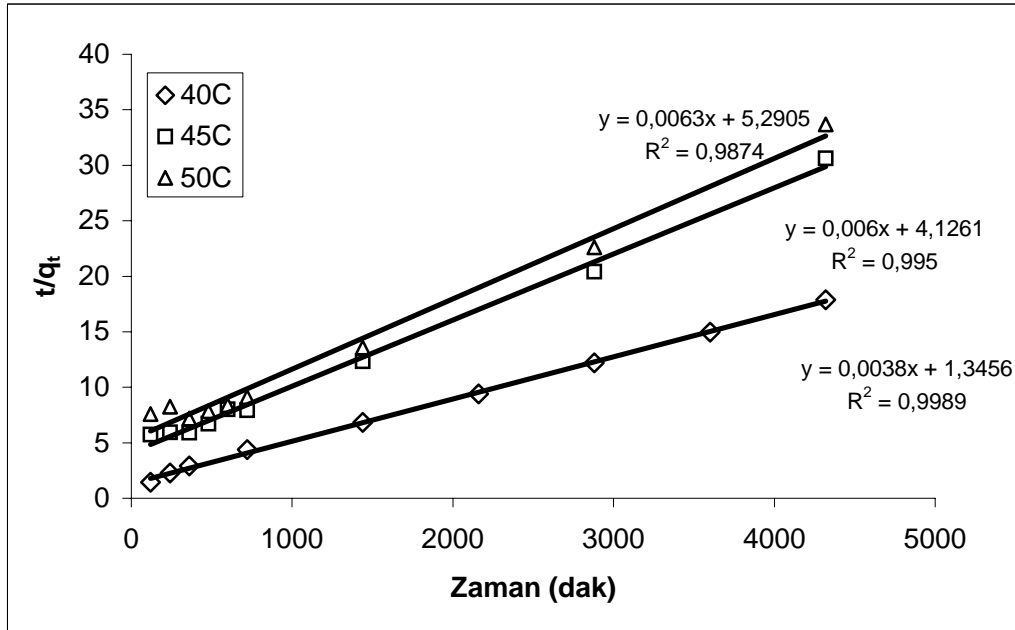
Çizelge 4.30. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı- ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k ₂ (g/mg.dak)	Q _{ddeneyysel} (mg/g)	Q _{dhesaplanan} (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R ²)
40	4,80 x 10 ⁻⁵	119,6	123,5	0,9957
45	4,71 x 10 ⁻⁵	59,8	68,5	0,9958
50	4,11 x 10 ⁻⁵	56,3	64,9	0,9976

Şekil 4.84’de verilen grafiğin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi E_a = 5,14 kcal/mol (21,59 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.84. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı $\ln k$ grafiği.

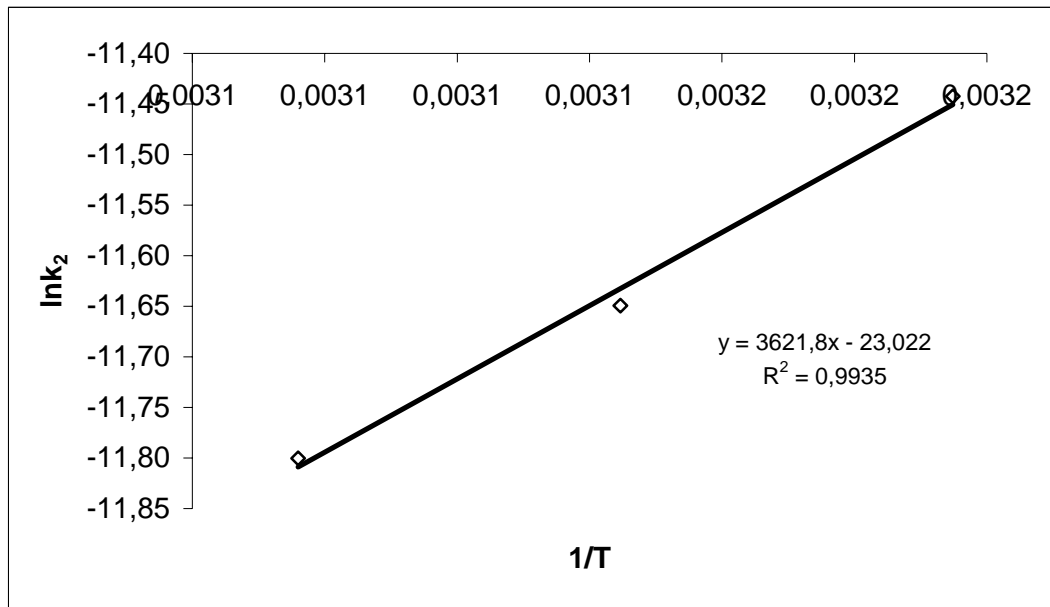


Şekil 4.85. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği (pH:5,0; C_0 :500 mg/L).

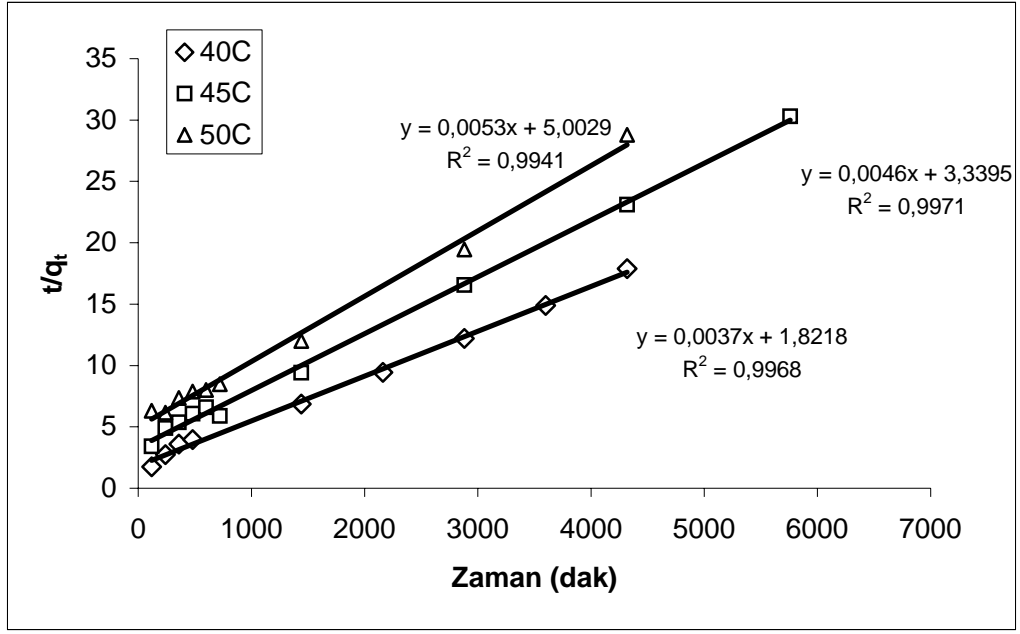
Çizelge 4.31. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertbe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
40	$10,70 \times 10^{-6}$	241,5	263,2	0,9989
45	$8,72 \times 10^{-6}$	141,0	166,7	0,9950
50	$7,50 \times 10^{-6}$	128,2	158,7	0,9874

Şekil 4.86'da verilen grafiğin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi, $E_a = 7,20 \text{ kcal/mol}$ ($30,24 \text{ kJ/mol}$) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.86. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği

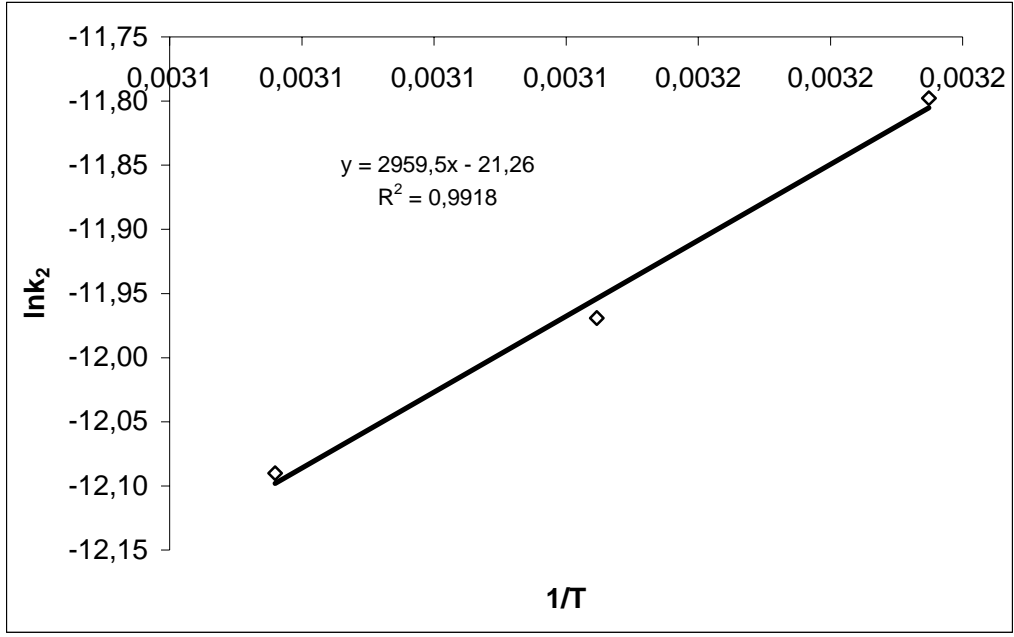


Şekil 4.87. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği (pH:3,0; C₀:500 mg/L).

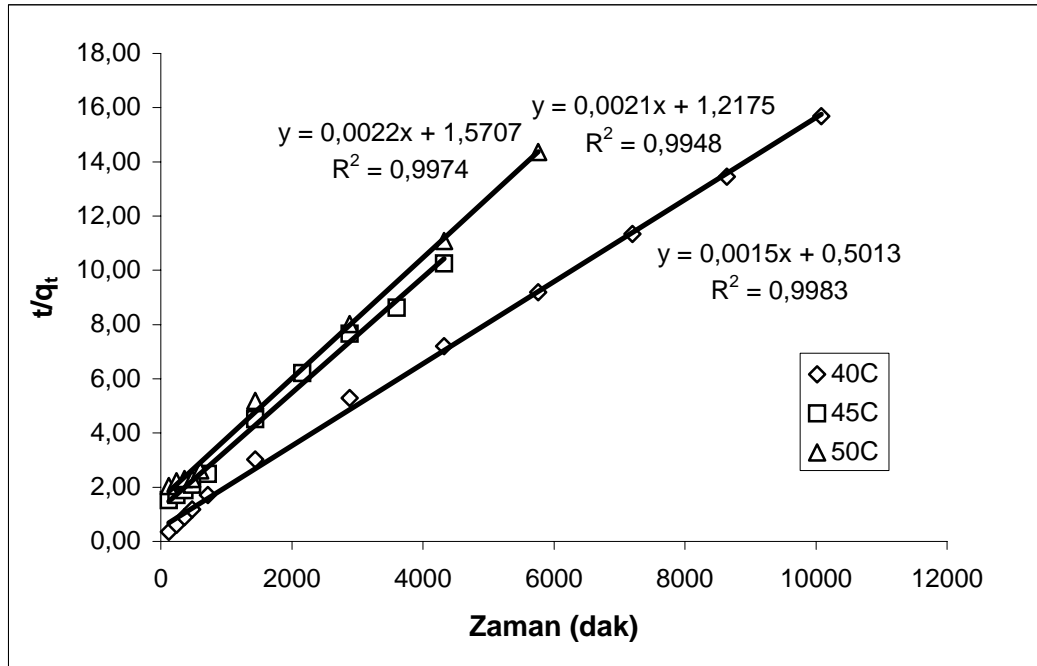
Çizelge 4.32. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k ₂ (g/mg.dak)	Q _d deneyssel (mg/g)	Q _d hesaplanan (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R ²)
40	7,51 x10 ⁻⁶	241,6	270,3	0,9968
45	6,34 x10 ⁻⁶	190,0	217,4	0,9971
50	5,61 x10 ⁻⁶	150,0	188,7	0,9941

Şekil 4.88'de verilen grafiğin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi, E_a = 5,88 kcal/mol (24,70 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.88. Susam kozası ile toplam krom adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği

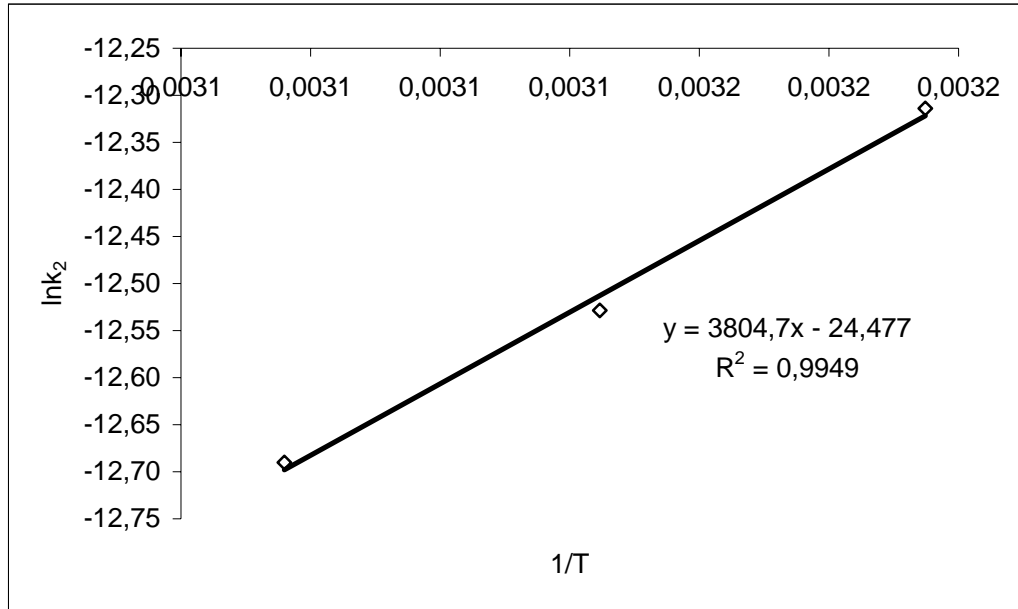


Şekil 4.89. Palmiye kımı ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model grafiği (pH:1,0; C₀:1250 mg/L).

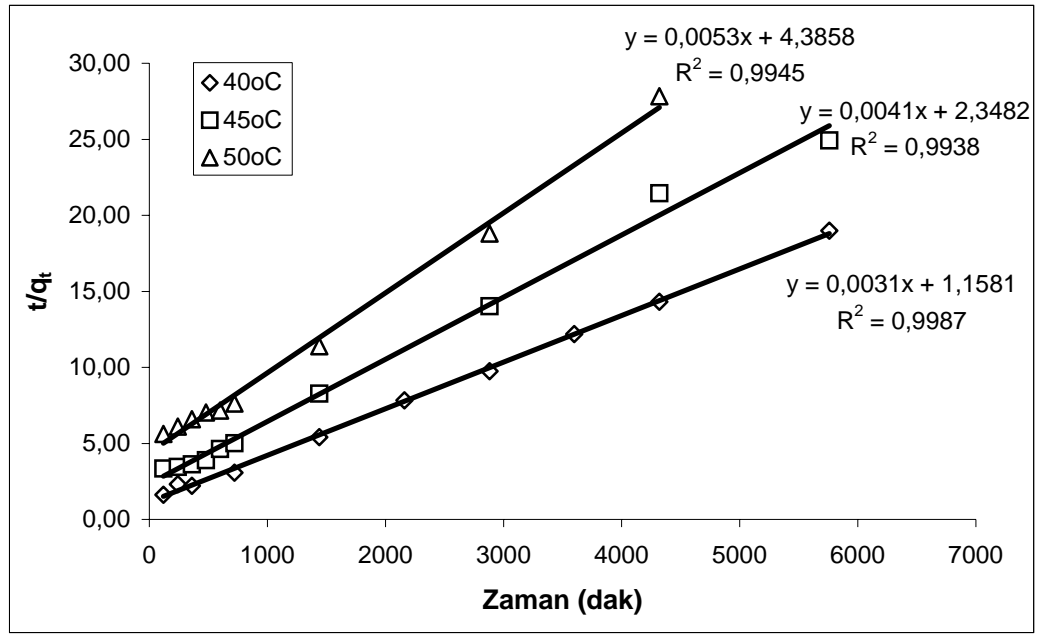
Çizelge 4.33. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneysel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
40	$4,49 \times 10^{-6}$	642,4	666,7	0,9983
45	$3,62 \times 10^{-6}$	421,5	476,2	0,9948
50	$3,08 \times 10^{-6}$	400,9	454,6	0,9974

Şekil 4.90'da verilen grafiğin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi, $E_a = 7,56 \text{ kcal/mol}$ ($31,75 \text{ kJ/mol}$) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.90. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ ye karşı $\ln k$ grafiği

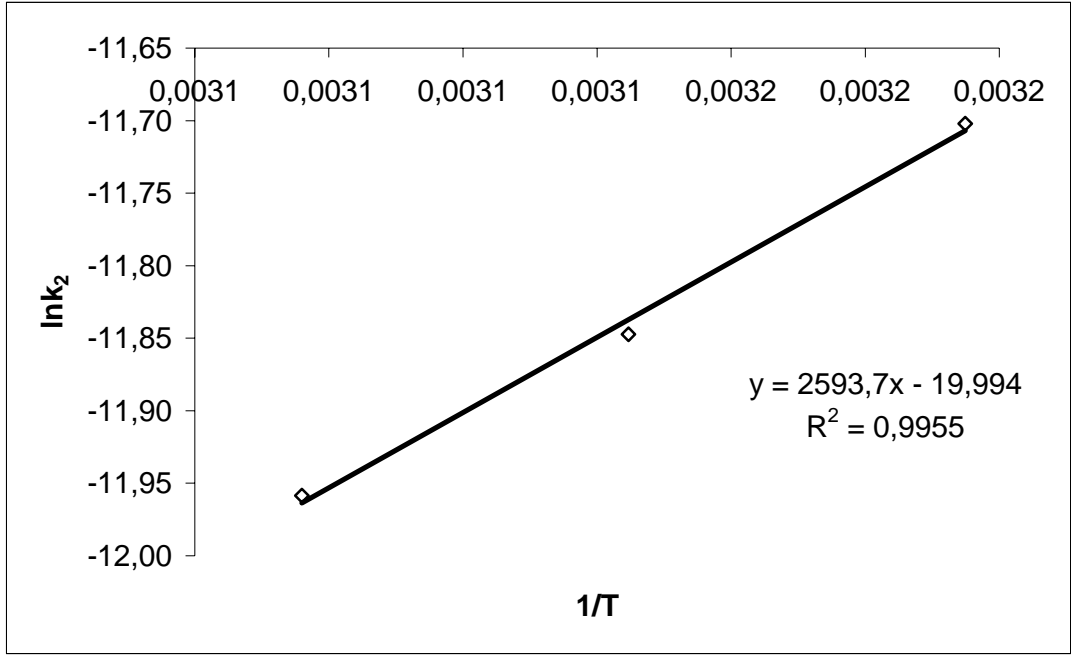


Şekil 4.91. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:5,0; Co:500 mg/L).

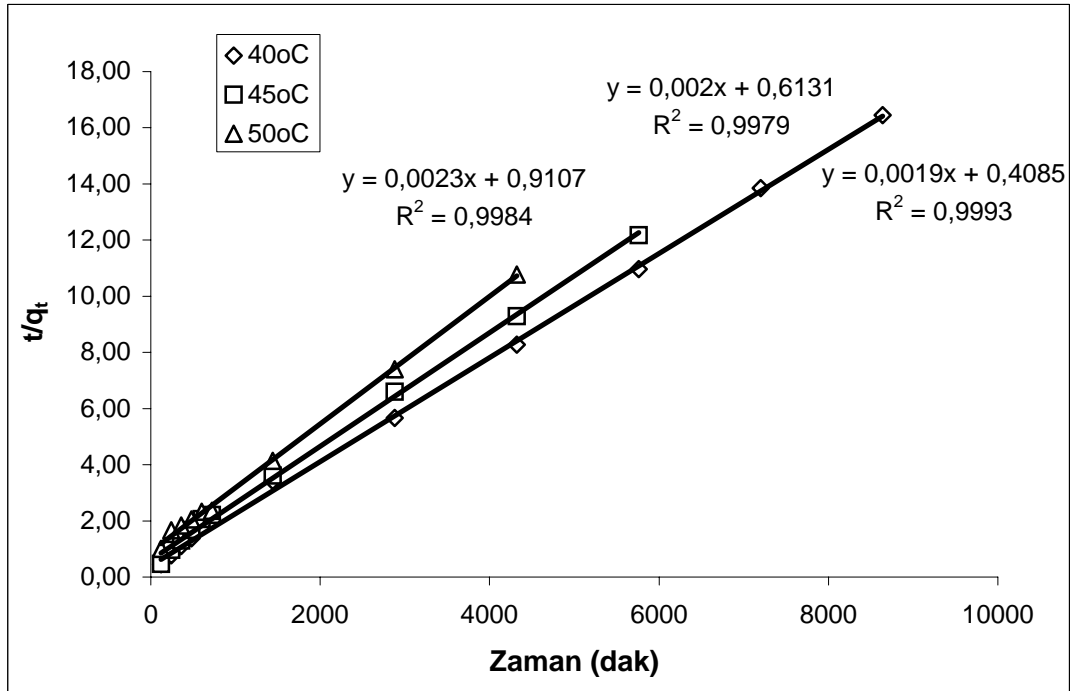
Çizelge 4.34. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model hız sabitleri ve regresyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{deneyysel}$ (mg/g)	$Q_{dhesaplanan}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
40	$8,30 \times 10^{-6}$	303,3	322,6	0,9987
45	$7,16 \times 10^{-6}$	231,0	243,9	0,9938
50	$6,40 \times 10^{-6}$	155,2	188,7	0,9945

Şekil 4.92’de verilen grafiğin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi, $E_a = 5,15$ kcal/mol (21,63 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.92. Palmiye kını ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği

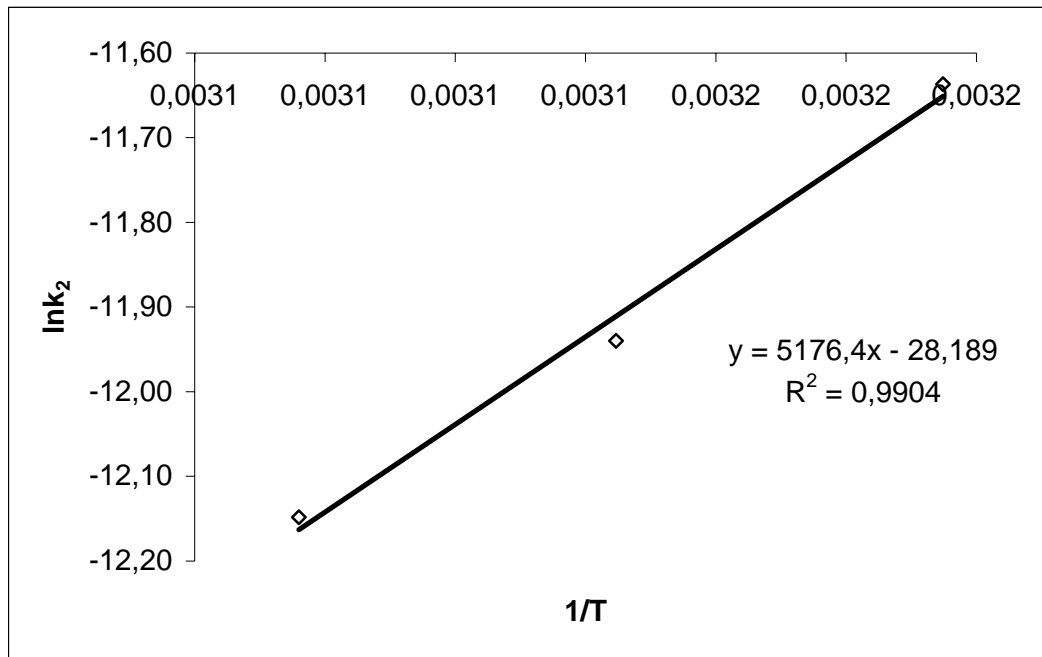


Şekil 4.93. Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model grafiği (pH:3,0; C_0 :1000 mg/L).

Çizelge 4.35. Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen yalancı-ikinci merteye kinetik model hız sabitleri ve regrasyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k_2 (g/mg.dak)	$Q_{d\text{deneyssel}}$ (mg/g)	$Q_{d\text{hesaplanan}}$ (mg/g)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
40	$8,84 \times 10^{-6}$	525,1	526,3	0,9993
45	$6,52 \times 10^{-6}$	473,0	500,0	0,9979
50	$5,30 \times 10^{-6}$	401,0	434,8	0,9984

Şekil 4.94’de verilen grafiğin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi, $E_a = 10,29$ kcal/mol (43,22 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır.



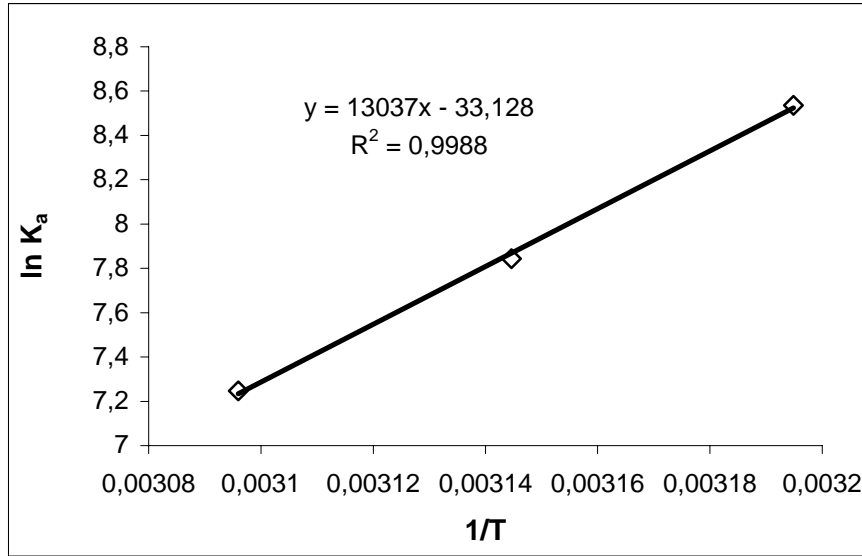
Şekil 4.94. Palmiye kını ile toplam krom adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnk grafiği

Aktivasyon enerjisi adsorpsiyon türü hakkında fikir verebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tür adsorpsiyon meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağların zayıf olduğu bilinmektedir ve aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/mol'ün üzerine çıkamamaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir ve aktivasyon enerjisi 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır [47,48]. Bu çalışmada da farklı sıcaklıklar için saptanan k değerleri kullanılarak elde edilen E_a değerlerinin 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığında saptanması prosesin kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

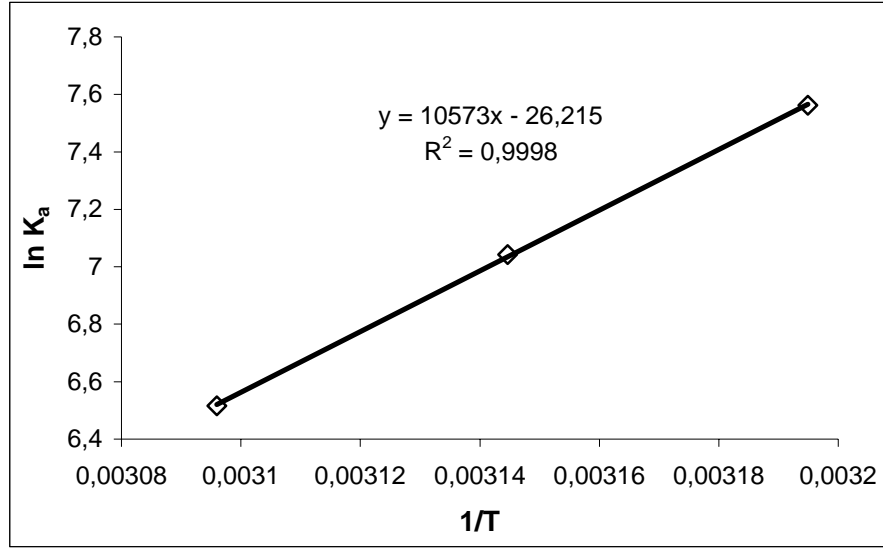
4.4. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Termodinamik, maddenin kimyasal ve fiziksel değişimleri sırasında oluşan enerji değişmelerini inceleyen bilim dalıdır. Kimyasal termodinamiğin kanunları sayesinde, verilen şartlar altında kimyasal reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini tahmin etmek mümkündür.

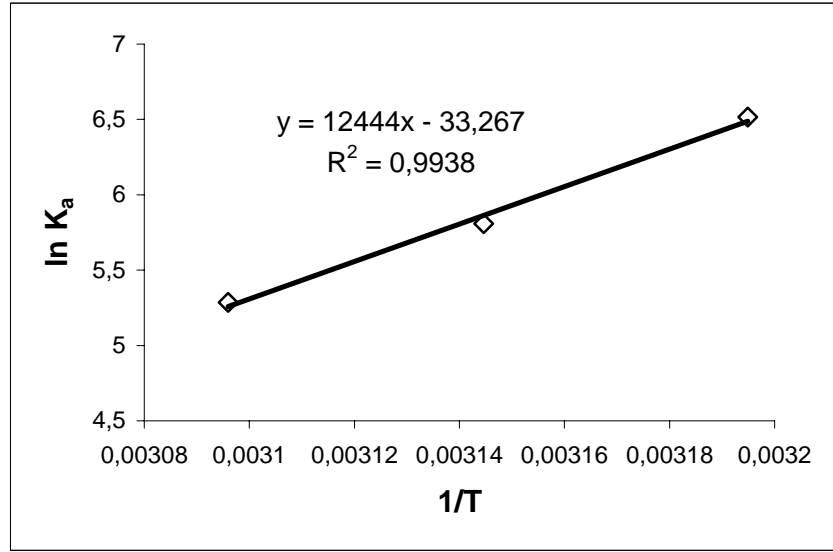
Çalışmada elde edilen deneysel verilere ilişkin termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacı ile farklı sıcaklıklara ait veriler kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln K_a$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 4. 95-4.100). Bu grafiklerden entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest enerji değişimleri (ΔG) hesaplanmıştır.



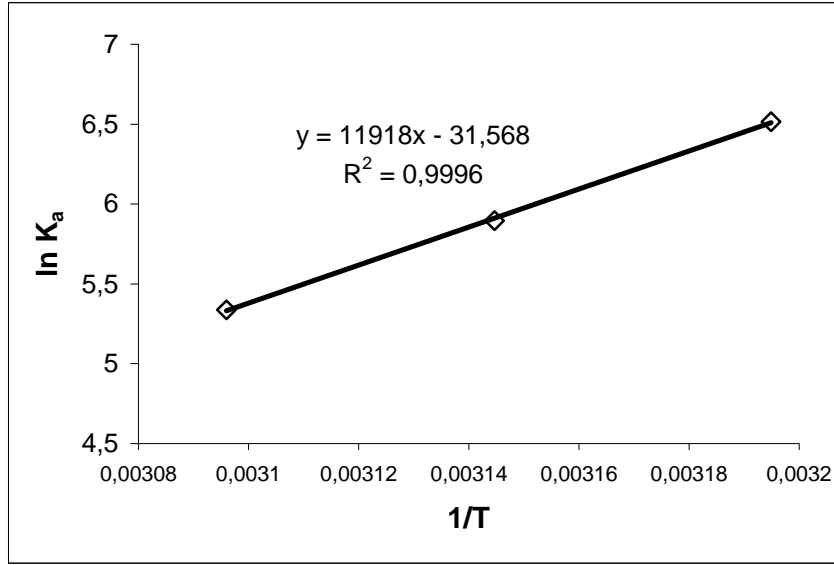
Şekil 4.95. Susam kozası ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ ye karşı $\ln K_a$ grafiği



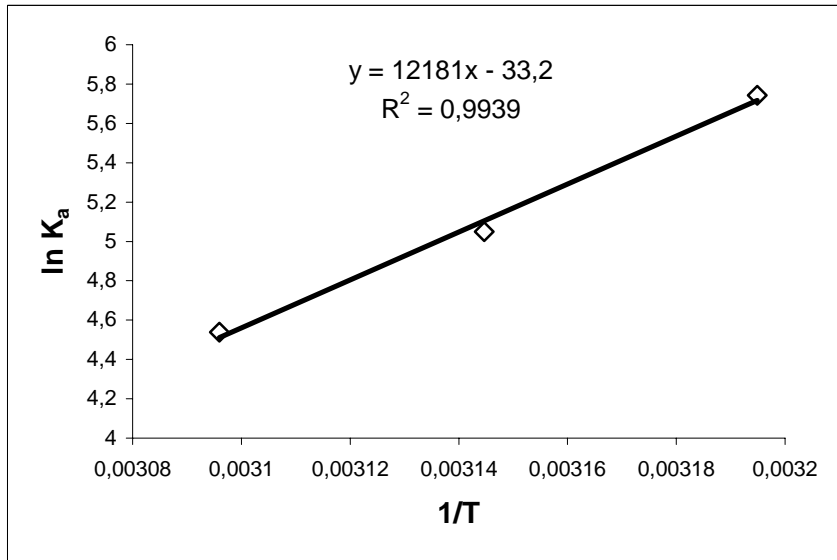
Şekil 4.96. Palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı $\ln K_a$ grafiği



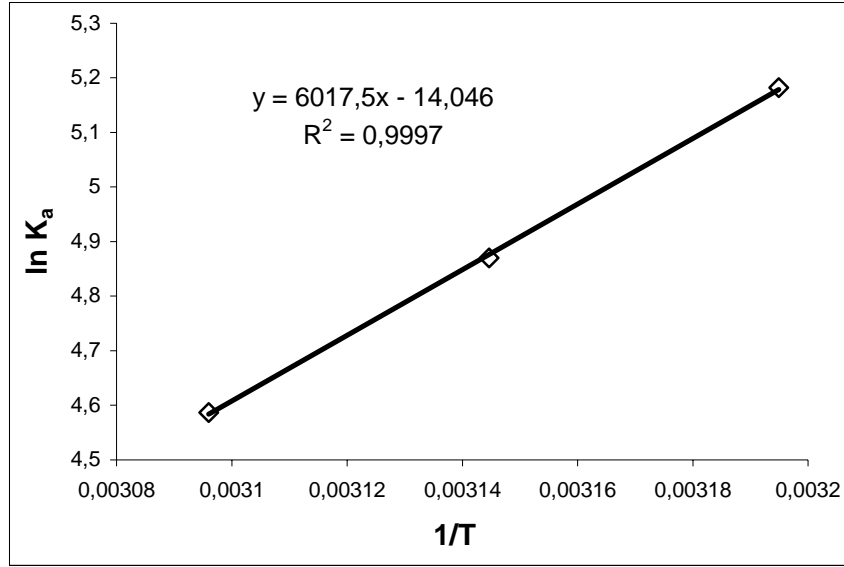
Şekil 4.97. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı $\ln K_a$ grafiği



Şekil 4.98. Palmiye kımı ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ ye karşı $\ln K_a$ grafiği



Şekil 4.99. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda $1/T$ ye karşı $\ln K_a$ grafiği



Şekil 4.100. Susam kozası ile Cr(III) adsorpsiyonu için 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda 1/T ye karşı lnK_a grafiği

Çizelge 4.36’da deneysel çalışmalar için saptanan termodinamik parametreler görülmektedir. Entalpi (ΔH) değerlerinin negatif olarak saptanması sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Negatif ΔG değerleri prosesin gerçekleşebilirliğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen bir doğaya sahip olduğunu belirtmektedir. Entropi (ΔS) değişimlerinin negatif olması ise adsorpsiyon süresince katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azalmasına yani düzene doğru gidişe işaret etmektedir [47, 49].

Çizelge 4.36. Termodinamik parametreler

Adsorbent	Metal	Sıcaklık (°C)	-ΔG (kJ/mol)	-ΔS (kJ/molK)	-ΔH (kJ/mol)
Susam Kozası	Cr(VI)	40	22,21	0,28	108,39
		45	20,74		
		50	19,46		
	Cr(III)	40	16,96	0,28	103,46
		45	15,35		
		50	14,20		
	Cr(VI) + Cr(III)	40	14,94	0,28	101,27
		45	13,35		
		50	12,19		
Palmiye Kını	Cr(VI)	40	19,68	0,22	87,90
		45	18,62		
		50	17,50		
	Cr(III)	40	16,96	0,26	99,09
		45	15,59		
		50	14,33		
	Cr(VI) + Cr(III)	40	13,48	0,12	50,03
		45	12,88		
		50	12,32		

4.5. SONUÇLARIN İSTATİSTİK ANALİZİ

Daha önceki çalışmalarda saptanan optimum koşullarda gerçekleştirilen başlangıç metal derişimi, adsorbent derişimi, sıcaklık ve pH değerinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerinin belirlendiği çalışmalara ait deneysel veriler istatistik olarak analiz edilmiştir. Deneysel veriler ticari bir istatistik yazılımı olan MSTAT programı kullanılarak değerlendirilmiş, bir faktörlü tesadüfi parseller için varians analizi (ANOVA) ve LSD (Least Significant Difference Test) analizi tabloları oluşturulmuştur.

4.5.1. Palmiye Kını İle Cr(VI) Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(VI) giderimine başlangıç metal derişimi etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.37 ve 4.38’de verilmektedir.

Çizelge 4.37. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,064
Başlangıç metal derişimi	3	11657,533*
Hata	6	0,075
Toplam	11	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde başlangıç metal derişimlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.37).

Çizelge 4.38. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu

Başlangıç Metal Derişimi (mg/L)	Ortalama	Gruplar
80	78,05	J
100	97,70	I
150	137,3	H
200	184,6	G
300	279,5	F
400	372,7	E
500	441,6	D
750	594,2	C
1000	631,1	B
1250	642,5	A
LSD Değeri	0,9794	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında başlangıç metal derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarının (q_d) istatistiksel olarak önemli bir şekilde değiştii (arttığı) ve en yüksek değere 1250 mg/L’lik başlangıç metal derişiminde ulaşıldığı görölmektedir (Çizelge 4.38).

4.5.2. Palmiye Kını İle Cr(VI) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(VI) giderimine adsorbent derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.39 ve 4.40'da verilmektedir.

Çizelge 4.39 Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,083
Adsorbent derişimi	5	166648,905*
Hata	10	0,040
Toplam	17	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde adsorbent derişimlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.39).

Çizelge 4.40. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu

Adsorbent Derişimi (g/L)	Ortalama	Gruplar
1,0	642,4	A
2,0	413,2	B
3,0	332,9	C
4,0	249,6	D
5,0	200,3	E
LSD Değeri	0,3639	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında adsorbent derişimi arttıkça, q_d değerinin istatistiksel olarak önemli bir şekilde değiştii (azaldığı) görülmektedir (Çizelge 4.40).

4.5.3. Palmiye Kını İle Cr(VI) Giderimine Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(VI) giderimine sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.41 ve 4.42'de verilmektedir.

Çizelge 4.41. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,004
Sıcaklık	3	46864,283*
Hata	6	0,006
Toplam	11	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde sıcaklık değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.41).

Çizelge 4.42. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu

Sıcaklık (°C)	Ortalama	Gruplar
30	610,1	B
40	642,0	A
45	421,6	C
50	400,9	D
LSD Değeri	0,1548	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında sıcaklık ile, dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarının (q_d) istatistiksel olarak önemli bir şekilde değiştiği ve en yüksek değere 40°C de ulaşıldığı görülmüştür (Çizelge 4.42).

4.5.4. Palmiye Kını İle Cr(VI) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(VI) giderimine pH'ın etkilerinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.43 ve 4.44'de verilmektedir.

Çizelge 4.43. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,135
pH	4	125365,830*
Hata	8	0,123
Toplam	14	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde pH değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.43).

Çizelge 4.44. Palmiye kını ile Cr(VI) gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu

pH	Ortalama	Gruplar
1,0	642,0	A
2,0	623,0	B
3,0	303,3	C
4,0	252,8	D
5,0	231,5	E
LSD Değeri	0,6603	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde pH değerinin, dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarını (q_d) istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkileyen bir parametre olduğu ve en yüksek q_d değerine pH 1,0'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.44).

4.5.5. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(III) giderimine başlangıç metal derişiminin etkilerinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.45 ve 4.46’da verilmektedir.

Çizelge 4.45. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,094
Başlangıç metal derişimi	6	31475,089*
Hata	12	0,091
Toplam	20	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(III) gideriminde başlangıç metal derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.45).

Çizelge 4.46. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu

Başlangıç Metal Derişimi (mg/L)	Ortalama	Gruplar
60	49,25	G
100	79,85	F
150	120,2	E
200	160,5	D
300	240,2	C
400	294,2	B
500	303,4	A
LSD Değeri	0,5367	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile Cr(III) iyonlarının gideriminde başlangıç metal derişimi arttıkça, q_d değerinin istatistiksel olarak önemli bir şekilde değiştii (arttığı) ve en yüksek değere 500 mg/L’lik başlangıç metal derişiminde ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.46).

4.5.6. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(III) giderimine adsorbent derişiminin etkilerinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.47 ve 4.48’de verilmektedir.

Çizelge 4.47. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	1602,865
Adsorbent derişimi	5	24950,348*
Hata	10	145,167
Toplam	17	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(III) gideriminde adsorbent değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.47).

Çizelge 4.48. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu

Adsorbent Derişimi (g/L)	Ortalama	Gruplar
1,0	261,9	A
2,0	165,4	B
3,0	119,0	C
4,0	95,30	D
5,0	81,14	D
LSD Değeri	21,92	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile Cr(III) iyonlarının gideriminde, adsorbent derişimi arttıkça, q_d değerinin istatistiksel olarak önemli bir şekilde değiştii (azaldığı) görülmektedir. Adsorbent derişimi olarak 4,0 ve 5,0 g/L kullanıldığında saptanan analiz sonuçlarının aynı grupta çıkması (D) adsorbent derişimi olarak 4,0 veya 5,0 g/L kullanmanın adsorpsiyon veriminde önemli bir değişime neden olmayacağını göstermektedir (Çizelge 4.48).

4.5.7. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(III) giderimine sıcaklığın etkilerinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.49 ve 4.50'de verilmektedir.

Çizelge 4.49. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,064
Sıcaklık	3	11657,533*
Hata	6	0,075
Toplam	11	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(III) gideriminde sıcaklık değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.49).

Çizelge 4.50. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu

Sıcaklık (°C)	Ortalama	Gruplar
30	261,0	B
40	303,3	A
45	231,0	C
50	155,4	D
LSD Değeri	0,5471	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile Cr(III) iyonlarının gideriminde, sıcaklığın q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkileyen bir parametre olduğu ve en yüksek q_d değerine 40°C'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.50).

4.5.8. Palmiye Kını İle Cr(III) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile Cr(III) giderimine pH'ın saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.51 ve 4.52'de verilmektedir.

Çizelge 4.51. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,010
pH	4	1270,088*
Hata	8	0,008
Toplam	14	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile Cr(III) gideriminde pH değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.51).

Çizelge 4.52. Palmiye kını ile Cr(III) gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu

pH	Ortalama	Gruplar
1,0	255,6	E
2,0	262,4	D
3,0	275,3	C
4,0	295,4	B
5,0	303,3	A
LSD Değeri	0,1684	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile Cr(III) iyonlarının gideriminde pH'ın, q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkileyen bir parametre olduğu ve en yüksek q_d değerine pH 5,0'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.52).

4.5.9. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile toplam krom giderimine başlangıç metal derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.53 ve 4.54’de verilmektedir.

Çizelge 4.53. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,333
Başlangıç metal derişimi	9	106360,024*
Hata	18	0,186
Toplam	29	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile toplam krom gideriminde başlangıç metal derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p<0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.53).

Çizelge 4.54. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu

Başlangıç Metal Derişimi (mg/L)	Ortalama	Gruplar
60	43,19	J
100	72,69	I
150	99,60	H
200	130,60	G
300	191,80	F
400	259,6	E
500	308,7	D
750	474,5	C
1000	525,1	B
1250	527,0	A
LSD Değeri	0,7398	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile toplam krom gideriminde, başlangıç metal derişimi arttıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde

arttığı ve en yüksek q_d değerine 1250 mg/L'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.54).

4.5.10. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile toplam krom giderimine adsorbent derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.55 ve 4.56'da verilmektedir.

Çizelge 4.55. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,004
Adsorbent derişimi	5	94227,619*
Hata	10	0,011
Toplam	17	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile toplam krom gideriminde adsorbent derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.55).

Çizelge 4.56. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu

Adsorbent Derişimi (g/L)	Ortalama	Gruplar
1,0	527,1	A
2,0	328,1	B
3,0	243,3	C
4,0	207,8	D
5,0	177,2	E
LSD Değeri	0,1908	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile toplam krom gideriminde, adsorbent derişimi azaldıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde arttığı görülmektedir (Çizelge 4.56).

4.5.11. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile toplam krom giderimine sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.57 ve 4.58’de verilmektedir.

Çizelge 4.57. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,015
Sıcaklık	3	9044,300*
Hata	6	0,003
Toplam	11	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile toplam krom gideriminde sıcaklık değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p<0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.57).

Çizelge 4.58. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu

Sıcaklık (°C)	Ortalama	Gruplar
30	501,2	B
40	527,0	A
45	491,6	C
50	400,9	D
LSD Değeri	0,1094	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile toplam krom gideriminde, sıcaklığın q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkilediği ve en yüksek q_d değerine 40°C’de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.58).

4.5.12. Palmiye Kını İle Toplam Krom Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi

Palmiye kını ile toplam krom giderimine pH'ın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.59 ve 4.60'da verilmektedir.

Çizelge 4.59. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,005
pH	4	596,670*
Hata	8	0,038
Toplam	14	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları palmiye kını ile toplam krom gideriminde pH değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p<0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.59).

Çizelge 4.60. Palmiye kını ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu

pH	Ortalama	Gruplar
1,0	521,3	B
2,0	512,3	D
3,0	527,0	A
4,0	509,9	E
5,0	514,3	C
LSD Değeri	0,1331	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında palmiye kını ile toplam krom gideriminde pH'ın, q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkileyen bir parametre olduğu ve en yüksek q_d değerine pH 3,0'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.60).

4.5.13. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının giderimine başlangıç metal derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.61 ve 4.62’de verilmektedir.

Çizelge 4.61. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,017
Başlangıç metal derişimi	9	3907,543*
Hata	18	0,129
Toplam	29	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(VI) gideriminde başlangıç metal derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.61).

Çizelge 4.62. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu

Başlangıç Metal Derişimi (mg/L)	Ortalama	Gruplar
20	17,72	J
40	35,04	I
60	53,22	H
80	69,54	G
100	81,17	F
150	101,30	E
200	109,20	D
300	111,30	C
400	114,00	B
500	119,70	A
LSD Değeri	0,6161	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde, başlangıç metal derişimi arttıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli

bir şekilde arttığı ve en yüksek q_d değerine 500 mg/L'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.62).

4.5.14. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının giderimine başlangıç metal derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.63 ve 4.64'de verilmektedir.

Çizelge 4.63. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,001
Adsorbent derişimi	5	234,749*
Hata	10	0,013
Toplam	17	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(VI) gideriminde adsorbent derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.63).

Çizelge 4.64. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu

Adsorbent Derişimi (g/L)	Ortalama	Gruplar
1,0	118,8	A
2,0	115,3	B
3,0	111,6	C
4,0	105,4	D
5,0	97,79	E
LSD Değeri	0,2074	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde, adsorbent derişimi azaldıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde arttığı görülmektedir (Çizelge 4.64).

4.5.15. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.65 ve 4.66'da verilmektedir.

Çizelge 4.65. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,006
Sıcaklık	3	3429,203*
Hata	6	0,013
Toplam	11	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(VI) gideriminde sıcaklık değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.65).

Çizelge 4.66. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu

Sıcaklık (°C)	Ortalama	Gruplar
30	113,3	B
40	119,5	A
45	59,89	C
50	56,23	D
LSD Değeri	0,2278	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde, sıcaklığın q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkilediği ve en yüksek q_d değerine 40°C'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.66).

4.5.16. Susam Kozası İle Cr(VI) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının giderimine pH'ın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.67 ve 4.68'de verilmektedir.

Çizelge 4.67. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,025
pH	4	2919,962*
Hata	8	0,089
Toplam	14	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(VI) gideriminde pH değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.67).

Çizelge 4.68. Susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde pH'lar için LSD analizi tablosu

pH	Ortalama	Gruplar
1,0	119,5	A
2,0	103,3	B
3,0	60,89	C
4,0	54,91	D
5,0	51,46	E
LSD Değeri	0,5617	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde pH'ın, q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkileyen bir parametre olduğu ve en yüksek q_d değerine pH 1,0'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.68).

4.5.17. Susam Kozası İle Cr(III) Giderimine Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının giderimine başlangıç metal derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.69 ve 4.70’de verilmektedir.

Çizelge 4.69. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,224
Başlangıç metal derişimi	6	18520,354*
Hata	12	0,462
Toplam	20	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(III) gideriminde başlangıç metal derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.69).

Çizelge 4.70. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu

Başlangıç Metal Derişimi (mg/L)	Ortalama	Gruplar
60	45,05	G
100	75,07	F
150	110,4	E
200	145,0	D
300	199,4	C
400	239,6	B
500	241,5	A
LSD Değeri	0,3513	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde, başlangıç metal derişimi arttıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde arttığı ve en yüksek q_d değerine 500 mg/L’de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.70).

4.5.18. Susam Kozası İle Cr(III) Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının giderimine adsorbent derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.71 ve 4.72’de verilmektedir.

Çizelge 4.71. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,142
Adsorbent derişimi	5	21651,514*
Hata	10	0,024
Toplam	17	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(III) gideriminde adsorbent derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.71).

Çizelge 4.72. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu

Adsorbent Derişimi (g/L)	Ortalama	Gruplar
1,0	241,2	A
2,0	156,6	B
3,0	111,9	C
4,0	91,75	D
5,0	78,90	E
LSD Değeri	0,2818	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde, adsorbent derişimi azaldıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde arttığı görülmektedir (Çizelge 4.72).

4.5.19. Susam Kozası İle Cr(III) Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.73 ve 4.74’de verilmektedir.

Çizelge 4.73. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,001
Sıcaklık	3	10386,205*
Hata	6	0,000
Toplam	11	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(III) gideriminde sıcaklık değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.73).

Çizelge 4.74. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu

Sıcaklık (°C)	Ortalama	Gruplar
30	230,0	B
40	241,5	A
45	141,0	C
50	128,2	D
LSD Değeri	0,01998	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde, sıcaklığın q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkilediği ve en yüksek q_d değerine 40°C’de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.74).

4.5.20. Susam Kozası İle Cr(III) Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının giderimine pH'ın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.75 ve 4.76'da verilmektedir.

Çizelge 4.75. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,001
pH	4	2563,356*
Hata	8	0,036
Toplam	14	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile Cr(III) gideriminde pH değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.75).

Çizelge 4.76. Susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu

pH	Ortalama	Gruplar
1,0	172,3	E
2,0	181,7	D
3,0	198,7	C
4,0	225,8	B
5,0	241,5	A
LSD Değeri	0,3572	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile Cr(III) iyonlarının gideriminde pH'ın, q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkileyen bir parametre olduğu ve en yüksek q_d değerine pH 5,0'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.76).

4.5.21. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde Başlangıç Metal Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile toplam krom giderimine başlangıç metal derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.77 ve 4.78’de verilmektedir.

Çizelge 4.77. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,022
Başlangıç metal derişimi	7	23947,543*
Hata	14	0,075
Toplam	23	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile toplam krom gideriminde başlangıç metal derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p<0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.77).

Çizelge 4.78. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı başlangıç metal derişimleri için LSD analizi tablosu

Başlangıç Metal Derişimi (mg/L)	Ortalama	Gruplar
20	12,46	H
100	59,23	G
150	84,84	F
200	111,5	E
300	172,0	D
400	226,5	C
500	241,6	B
750	242,6	A
LSD Değeri	0,4796	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile toplam krom gideriminde, başlangıç metal derişimi arttıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde arttığı ve en yüksek q_d değerine 750 mg/L’de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.78).

4.5.22. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde Adsorbent Derişimi Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile toplam krom giderimine adsorbent derişiminin etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.79 ve 4.80’de verilmektedir.

Çizelge 4.79. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,002
Adsorbent derişimi	5	15632,867*
Hata	10	0,004
Toplam	17	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile toplam krom gideriminde adsorbent derişimi değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p<0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.79).

Çizelge 4.80. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı adsorbent derişimleri için LSD analizi tablosu

Adsorbent Derişimi (g/L)	Ortalama	Gruplar
1,0	242,4	A
2,0	168,1	B
3,0	132,8	C
4,0	107,6	D
5,0	96,33	E
LSD Değeri	0,1151	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında Susam kozası ile toplam krom gideriminde, adsorbent derişimi azaldıkça q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde arttığı görülmektedir (Çizelge 4.80).

4.5.23. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde Sıcaklık Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile toplam krom giderimine sıcaklığın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.81 ve 4.82’de verilmektedir.

Çizelge 4.81. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,025
Sıcaklık	3	9555,054*
Hata	6	0,016
Toplam	11	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile toplam krom gideriminde sıcaklık değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p<0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.81).

Çizelge 4.82. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı sıcaklıklar için LSD analizi tablosu

Sıcaklık (°C)	Ortalama	Gruplar
30	219,3	B
40	242,5	A
45	219,2	B
50	116,3	C
LSD Değeri	0,2527	

LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile toplam krom gideriminde, sıcaklığın q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkilediği ve en yüksek q_d değerine 40°C’de ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca 30 ve 45 °C’nin aynı grupta yer alması (B) her iki sıcaklık kullanıldığında da adsorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik olmayacağını göstermektedir. (Çizelge 4.82).

4.5.24. Susam Kozası İle Toplam Krom Gideriminde pH Etkisinin İstatistik Analizi

Susam kozası ile toplam krom giderimine pH'ın etkisinin saptanması amacı ile gerçekleştirilen varians analizi ve LSD analizi sonuçları Çizelge 4.83 ve 4.84'de verilmektedir.

Çizelge 4.83. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için varians analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması
Tekrar	2	0,001
pH	4	230,399*
Hata	8	0,005
Toplam	14	

* İstatistik olarak %1 düzeyinde önemli

Varians analizi sonuçları susam kozası ile toplam krom gideriminde pH değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli ($p < 0,01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.83).

Çizelge 4.84. Susam kozası ile toplam krom gideriminde farklı pH'lar için LSD analizi tablosu

pH	Ortalama	Gruplar
1,0	231,4	C
2,0	223,6	D
3,0	242,5	A
4,0	232,3	B
5,0	219,9	E
LSD Değeri	0,1331	

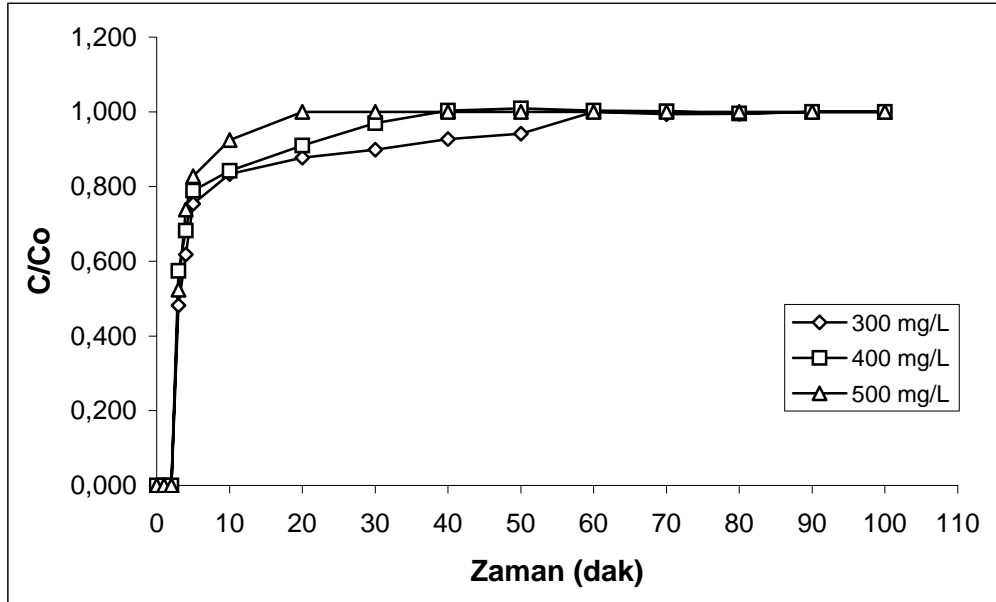
LSD testi sonuçlarına bakıldığında susam kozası ile toplam krom gideriminde pH'ın, q_d değerini istatistiksel olarak önemli bir şekilde etkileyen bir parametre olduğu ve en yüksek q_d değerine pH 3,0'de ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.84).

4.6. SABİT YATAK KOLON ÇALIŞMALARI

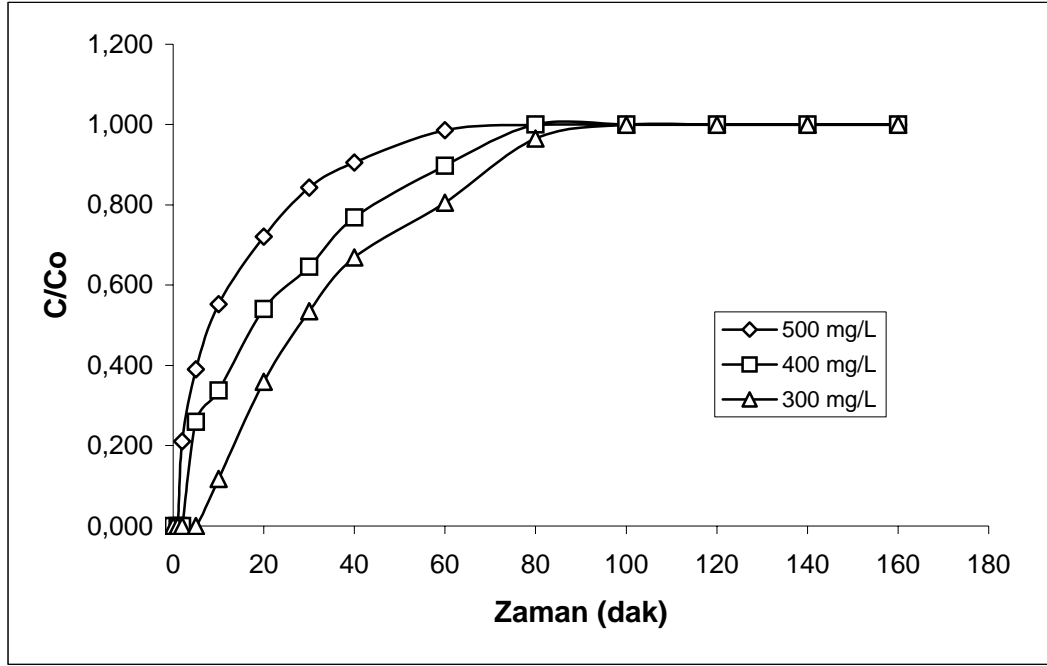
Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarının ardından sürekli sistem çalışmalarına geçilmiştir. Bu aşamada çapı 2 cm boyu 7,5 cm olan sabit yataklı bir kolon kullanılmıştır. Ortam sıcaklığı kesikli sistemde elde edilen optimum sıcaklık olan 40°C'ye ayarlanmış ve kolona giren çözeltilerin pH değerleri kesikli sistemlerde elde edilen optimum pH değerlerine göre ayarlanmıştır. Metal çözeltisi kolona bir peristaltik pompa ile beslenmiştir.

4.6.1. Besleme Çözeltisinin Etkisinin Araştırılması

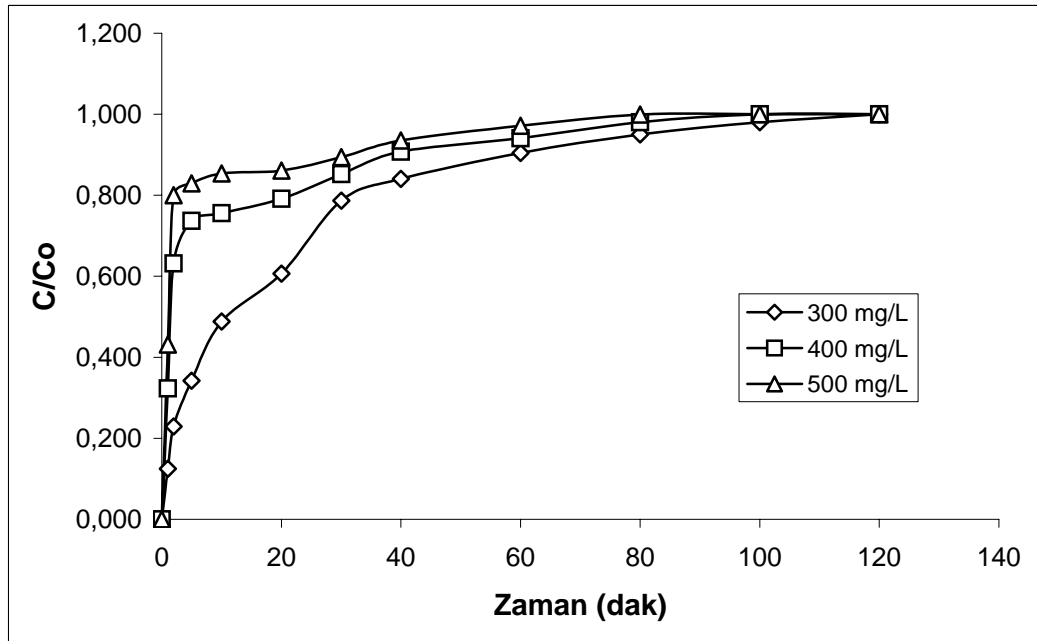
Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı sabit yataklı kolon ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom gideriminde, farklı derişimlerdeki besleme çözeltilerinin etkisinin araştırılması için 300, 400, 500 mg/L'lik çözeltiler kullanılmıştır. Kolonun çıkışından zamanla alınan örneklerde metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda sabit yatak yüksekliği ve sabit debide besleme çözeltilerinin derişimleri arttırıldıkça adsorbentin daha kısa sürede doygunluğa ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.101-4.103).



Şekil 4.101. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g susam kozası)

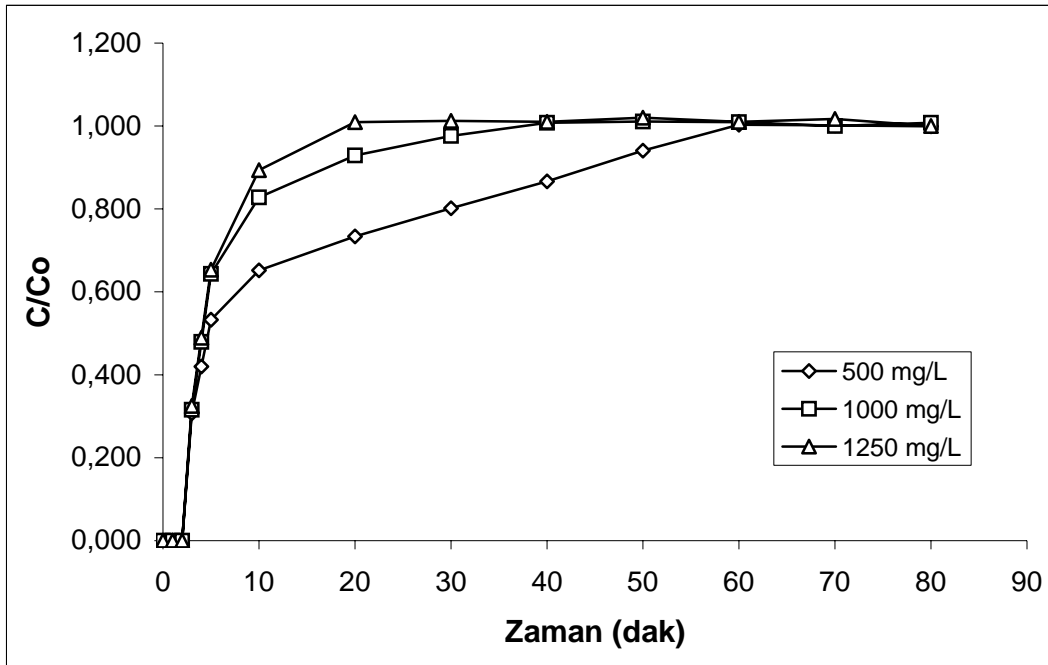


Şekil 4.102. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g susam kozası)

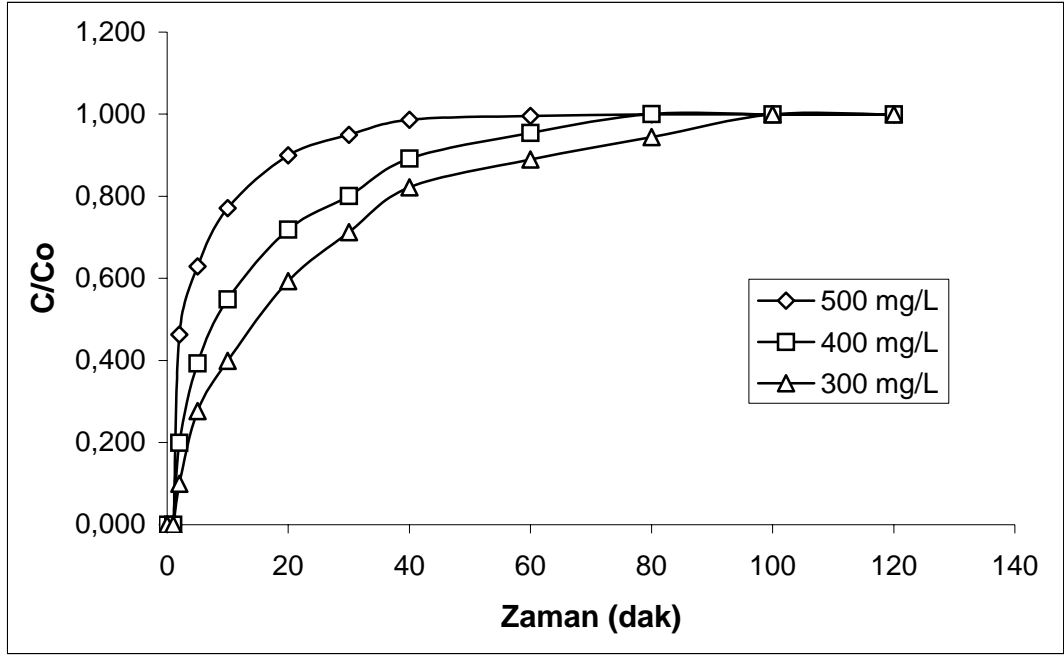


Şekil 4.103. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g susam kozası)

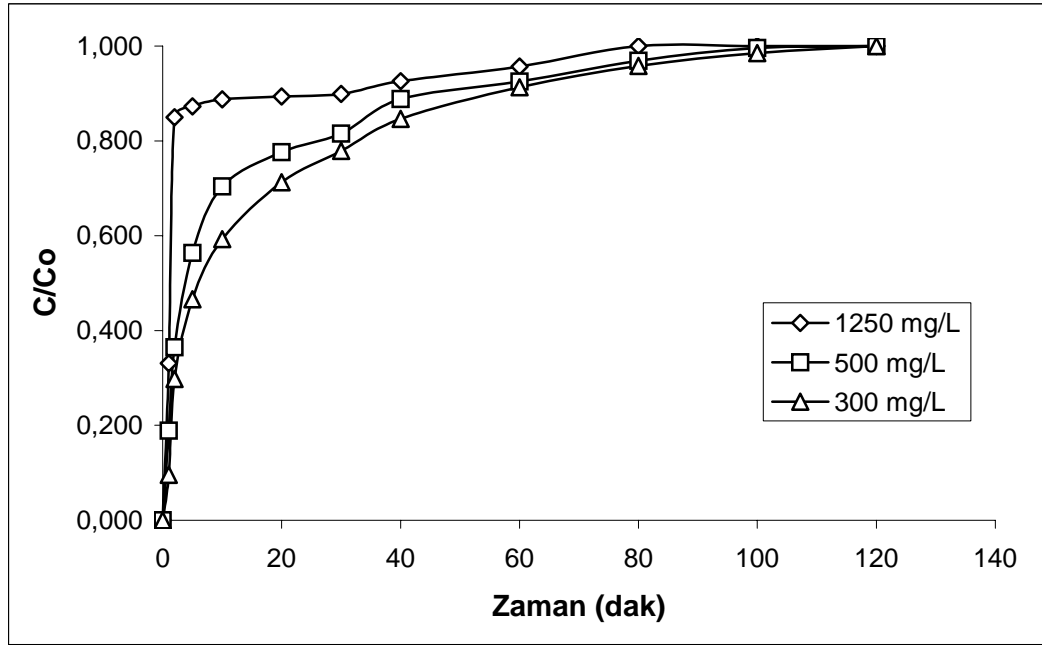
Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı sabit yataklı kolon ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom gideriminde, farklı derişimlerdeki besleme çözeltilerinin etkisinin araştırılması amacı ile Cr(VI) için 500, 1000, 1250 mg/L'lik, Cr(III) için 300, 400, 500 mg/L'lik ve toplam krom içinse 300, 500, 1250 mg/L'lik çözeltiler kullanılmıştır. Kolonun çıkışından zamanla alınan örneklerde metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda sabit yatak yüksekliği (2 cm) ve sabit debide (7mL/dak) besleme çözeltilerinin derişimleri arttırıldıkça adsorbentin doygunluğa ulaşma süresinin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.104-4.106).



Şekil 4.104. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g palmiye kını)



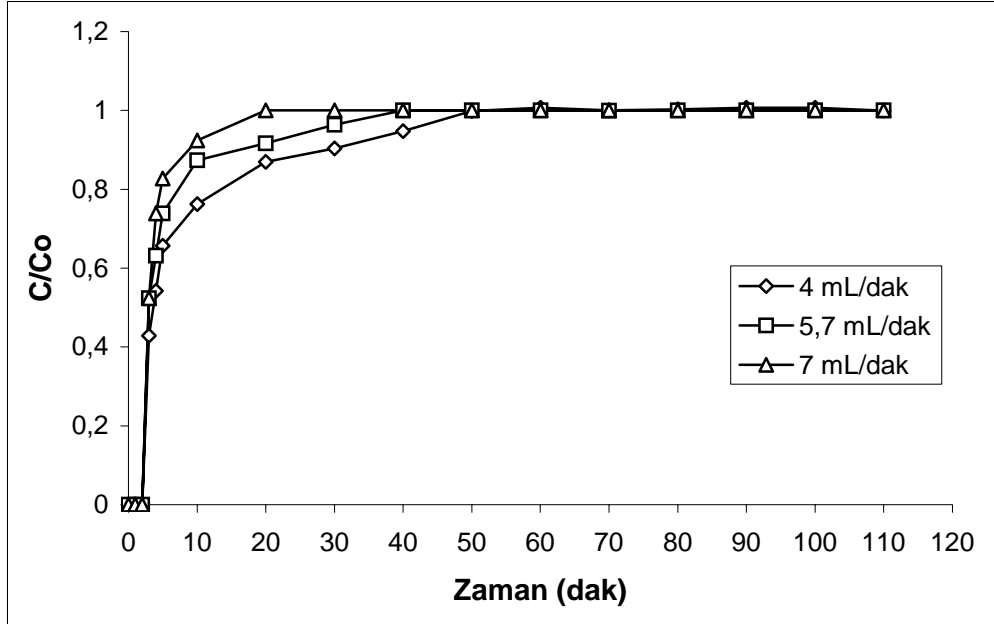
Şekil 4.105. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g palmiye kımı)



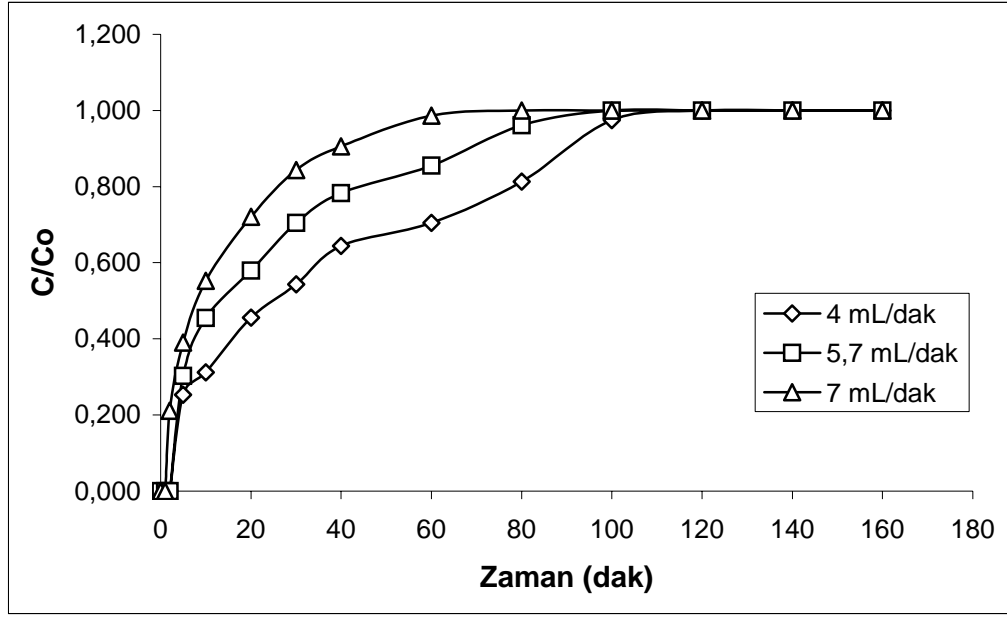
Şekil 4.106. Sabit yataklı kolon ile farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g palmiye kımı)

4.6.2. Hacimsel Akış Hızının (Debinin) Etkisinin Araştırılması

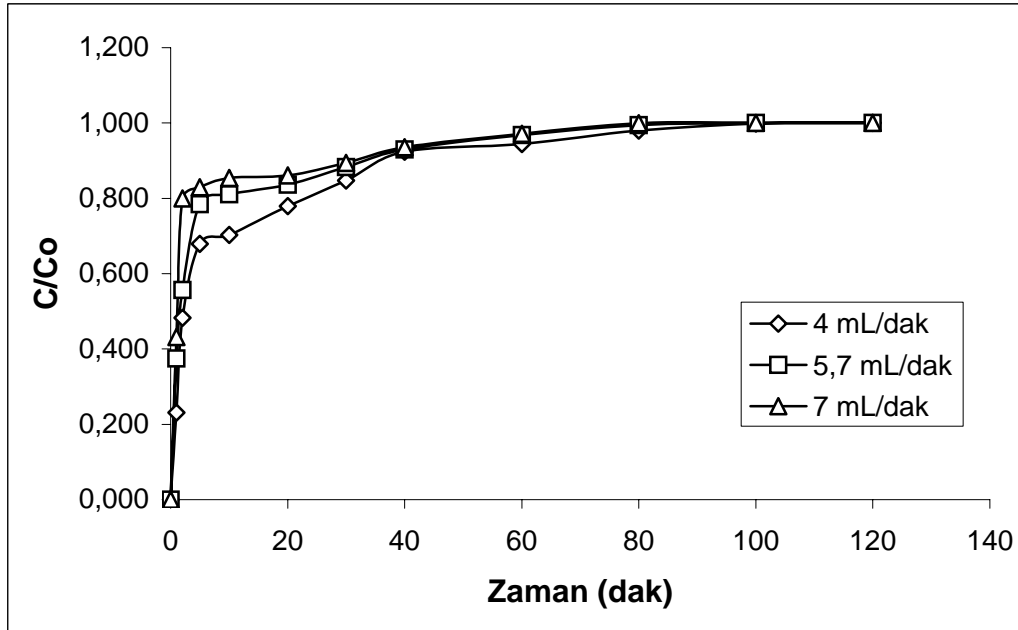
Susam kozası ve palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı sabit yataklı kolonlar ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom giderimi için farklı giriş debilerinin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kolon yatak yükseklikleri 2 cm ve besleme çözeltileri derişimi 500 mg/L olarak belirlenmiştir. Farklı debilerde (4mL/dak; 5,7mL/dak; 7mL/dak) beslenen kolonun çıkışından zamana bağılı olarak alınan örneklerde krom analizleri yapılmıştır (Şekil 4.107-4.112).



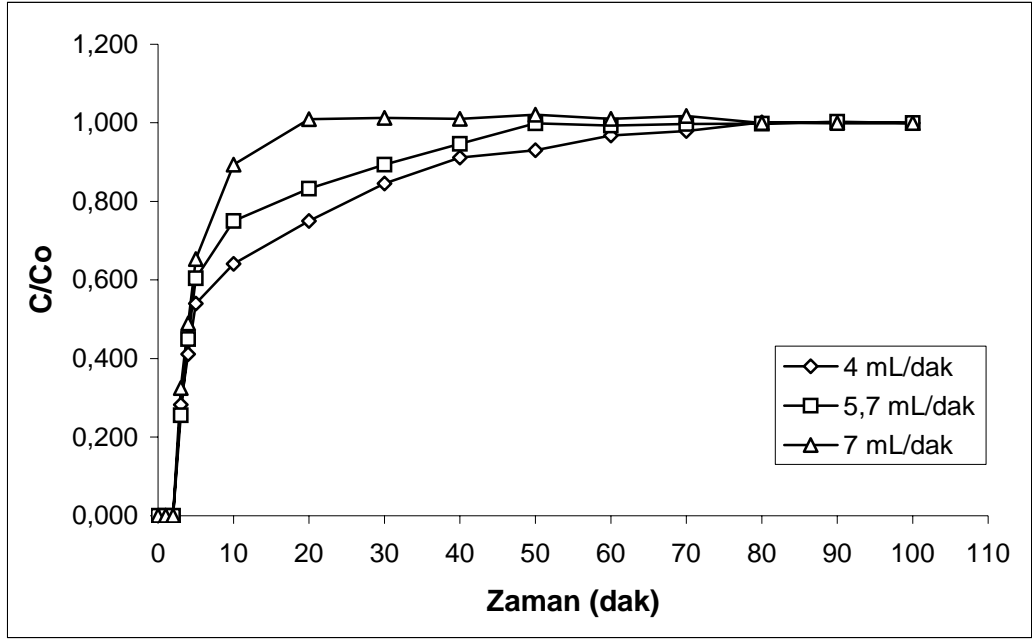
Şekil 4.107. Sabit yataklı kolon ile farklı debilerde Cr(VI) giderimi (Besleme çözeltilerinin derişimi: 500 mg/L, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g susam kozası)



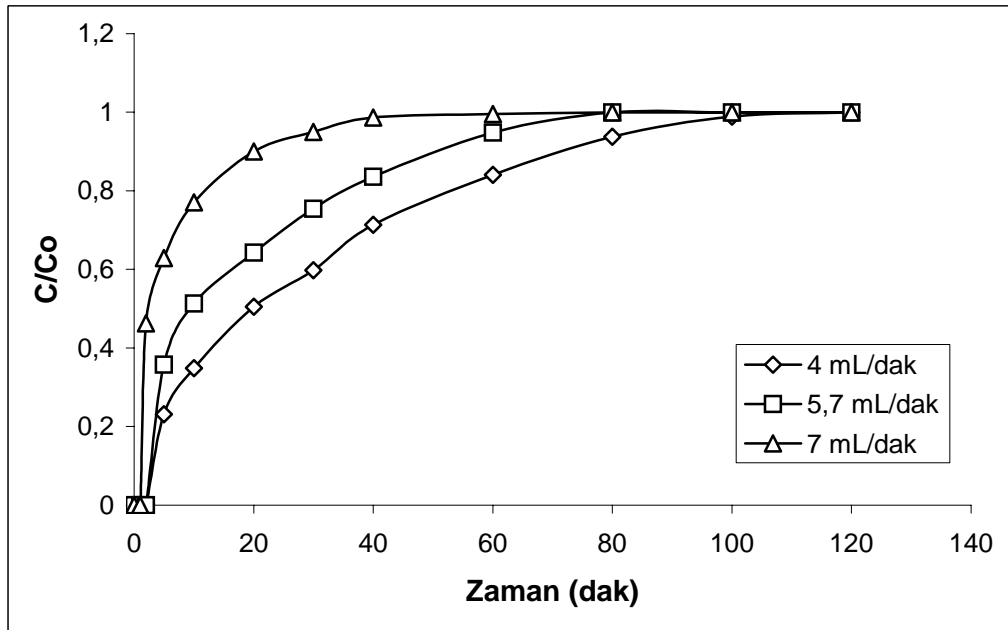
Şekil 4.108. Sabit yataklı kolon ile farklı giriş debilerinde Cr(III) giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g susam kozası)



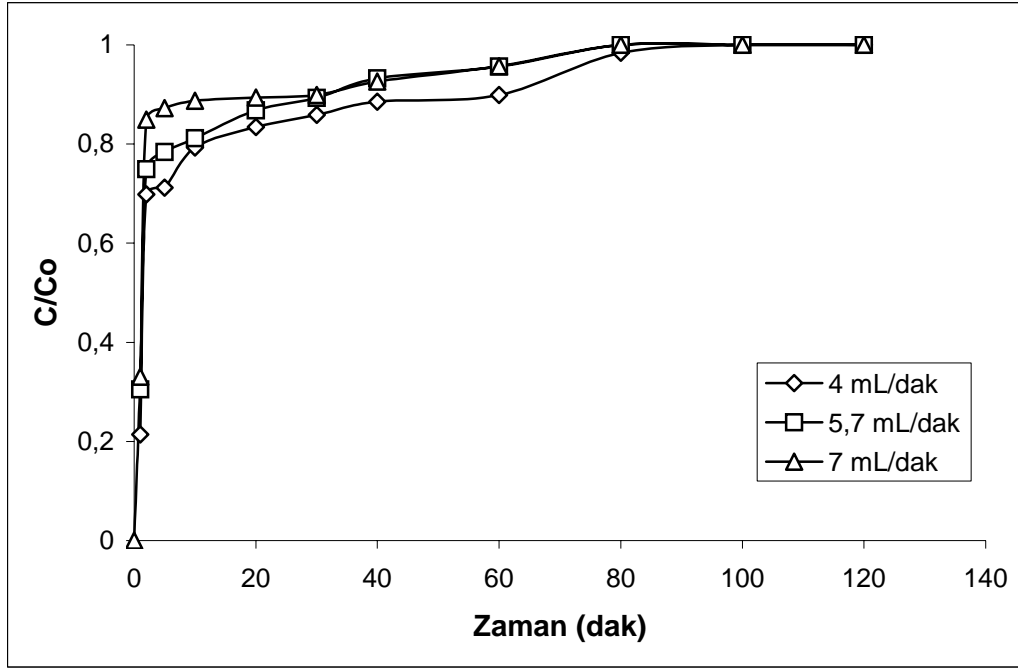
Şekil 4.109. Sabit yataklı kolon ile farklı giriş debilerinde toplam krom giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g susam kozası)



Şekil 4.110. Sabit yataklı kolon ile farklı debilerde Cr(VI) giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g palmye kımı)



Şekil 4.111. Sabit yataklı kolon ile farklı giriş debilerinde Cr(III) giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g palmye kımı)

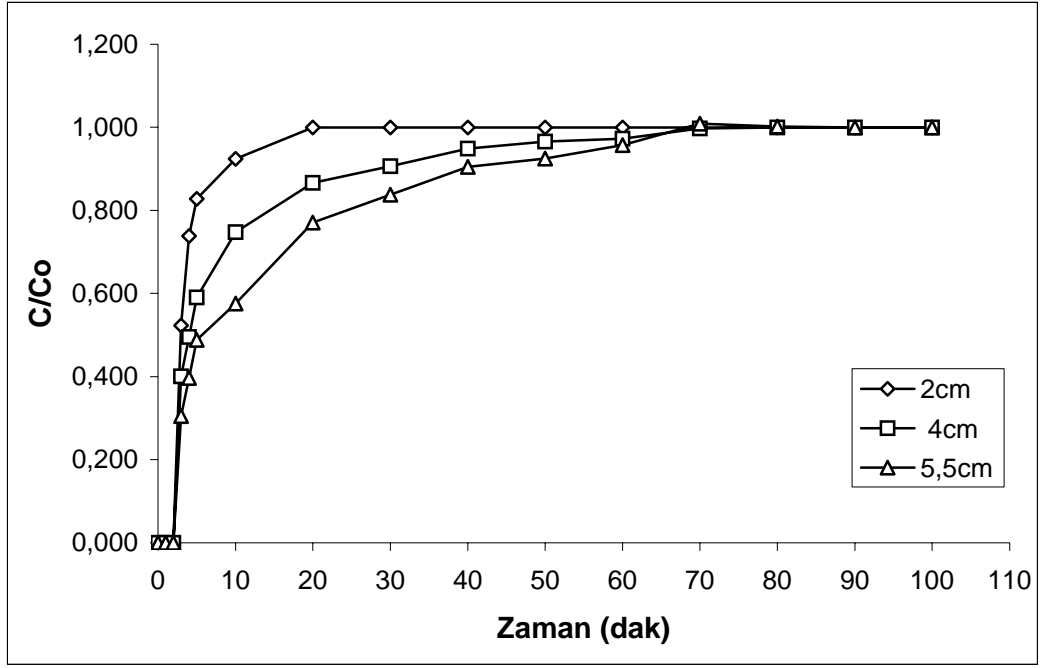


Şekil 4.112. Sabit yataklı kolon ile farklı debilerde toplam krom giderimi (Besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, yatak yüksekliği:2 cm, adsorbent: 1 g palmiye kını)

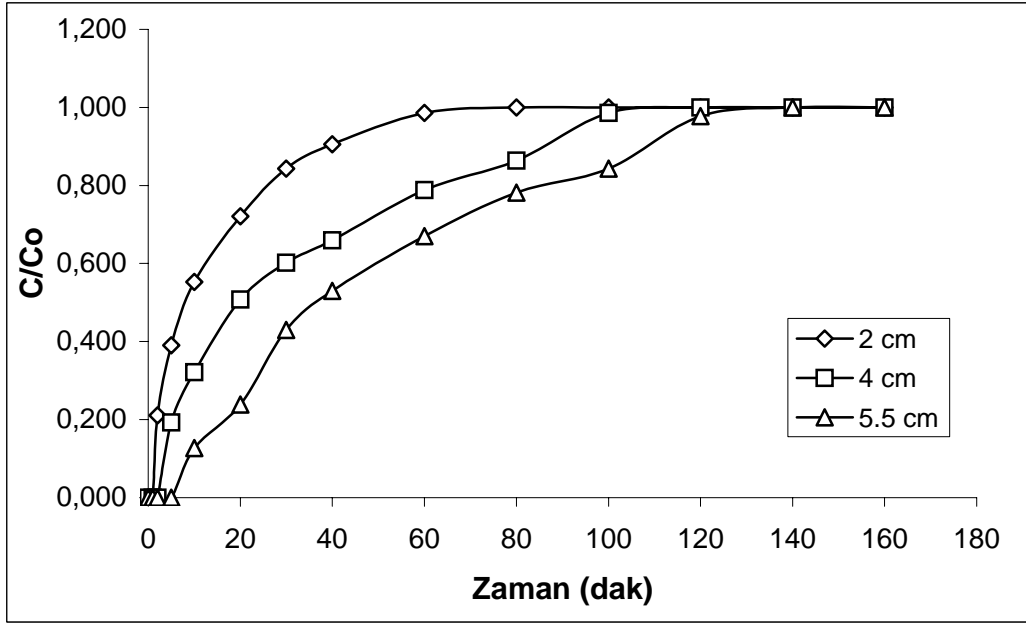
Farklı giriş debilerinin kullanıldığı çalışmalarda sabit yatak yüksekliği ve sabit başlangıç metal iyon derişiminde, hacimsel akış hızı arttırıldığıça adsorbentin doygunluğa ulaşma süresinin azaldığı belirlenmiştir

4.6.3. Yatak Yüksekliğinin Etkisinin Araştırılması

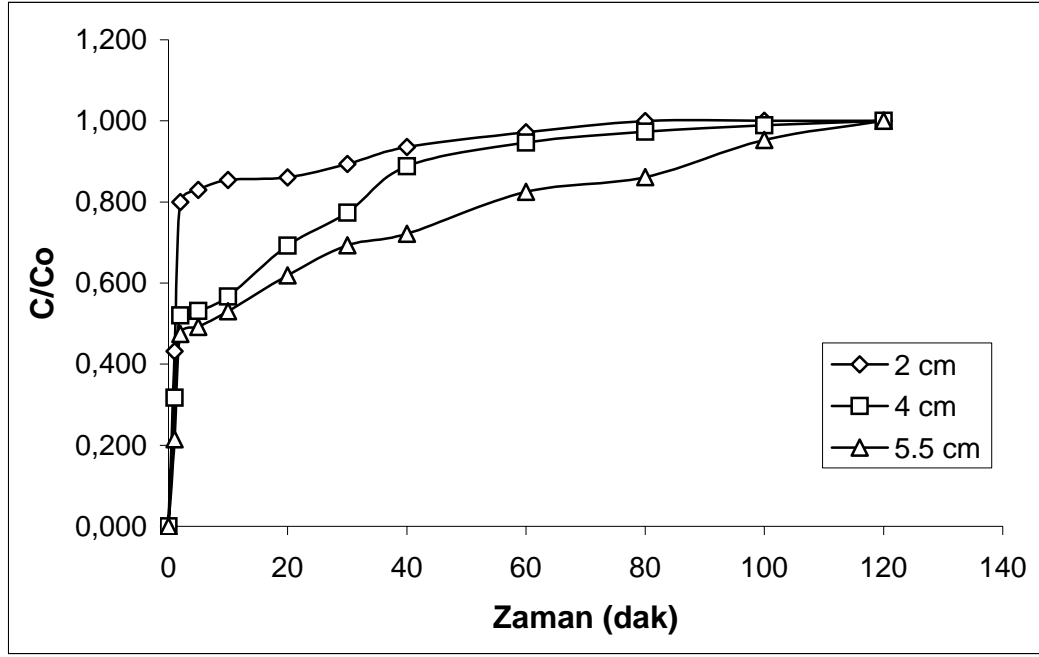
Susam kozası ve palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı sabit yataklı kolonlar ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom gideriminde farklı yatak yüksekliklerinin etkisinin araştırıldığı çalışmalar için kolon giriş debisi 7 mL/dak ve giriş çözeltisi derişimi 500 mg/L olarak belirlenmiştir. Farklı yatak yüksekliklerine (2 cm, 4 cm, 5,5 cm) sahip kolonların çıkışından zamana bağlı olarak alınan örneklerde krom analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.113-4.118). Çalışma sonucunda kolonların yatak yüksekliklerinin arttırılması ile doygunluğa ulaşma sürelerinin arttığı saptanmıştır.



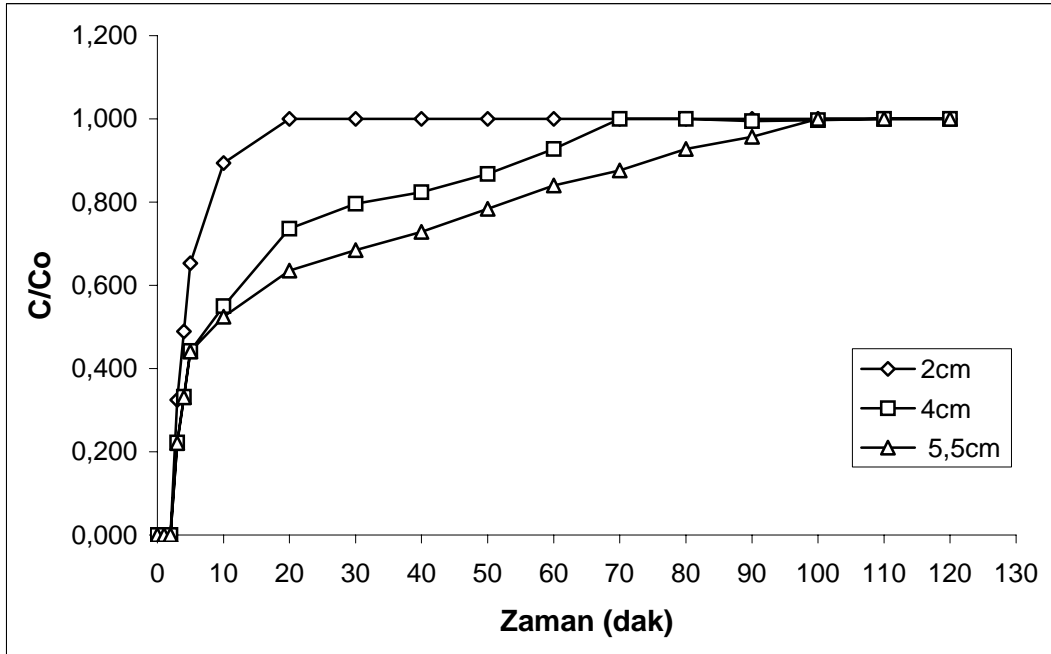
Şekil 4.113. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, adsorbent: susam kozası)



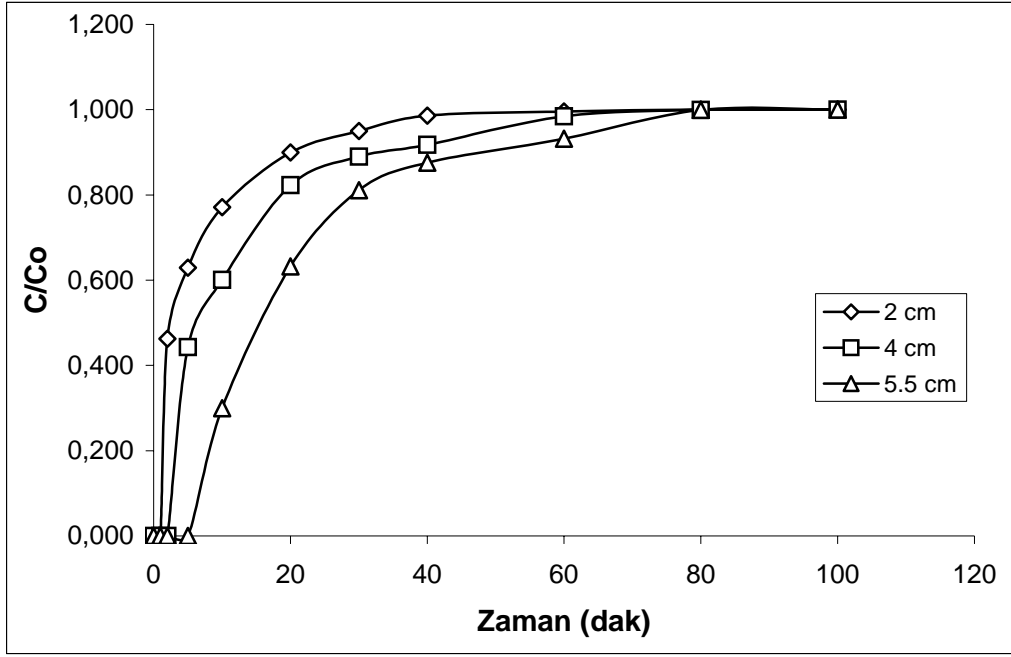
Şekil 4.114. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, adsorbent: susam kozası)



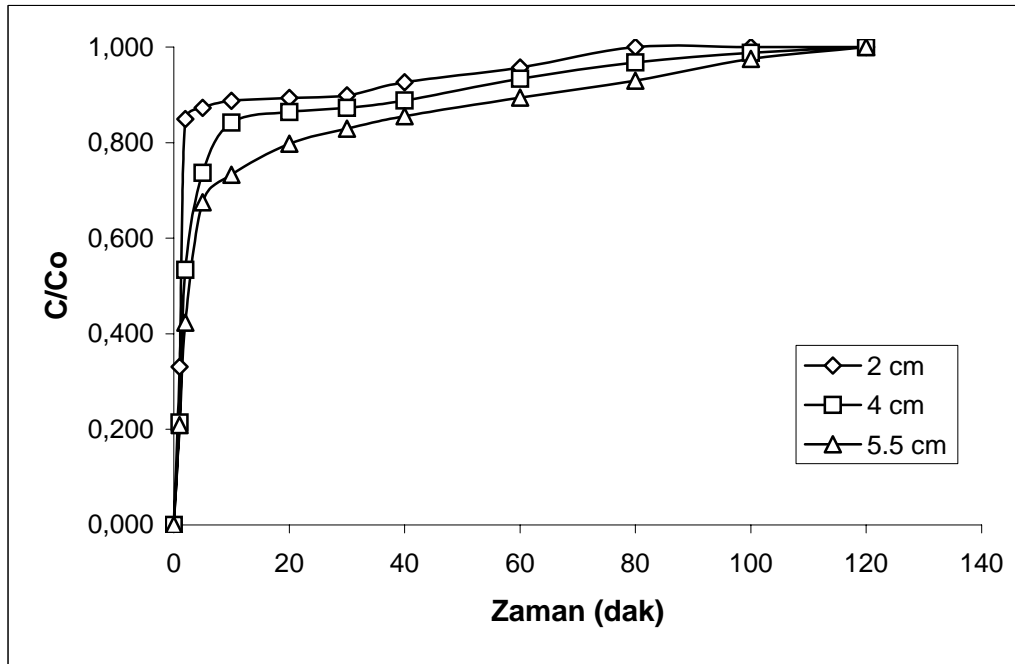
Şekil 4.115. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, adsorbent: susam kozası)



Şekil 4.116. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(VI) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, adsorbent: palmye kını)



Şekil 4.117. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde Cr(III) giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, adsorbent: palmiye kını)



Şekil 4.118. Sabit yataklı kolon ile farklı yatak yüksekliklerinde toplam krom giderimi (Giriş debisi:7 mL/dak, besleme çözeltisinin derişimi: 500 mg/L, adsorbent: palmiye kını)

Sabit yataklı kolonla gerçekleştirilen çalışmalarda her iki adsorbent için de besleme çözeltisinin metal derişimi arttırıldığında, doyunluğa ulaşma süresinin azaldığı saptanmıştır. Bu durum yüksek derişimlerde adsorbentın yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin hızlı bir şekilde dolması sonucu adsorbentın daha kısa sürede doyunluğa ulaşması ile açıklanabilmektedir. Ayrıca derişim gradientinin değişimi, doyunluğa ulaşma hızını ve kırılma noktası zamanını etkilemekte, yani difüzyon prosesi derişime bağlı olarak işlemektedir. Besleme çözeltisinin metal derişimi arttırıldıkça metal yükleme hızı artacağından kütle transferi için sürücü güç artmakta ve adsorpsiyon bölgesinin yüksekliğinde bir azalma meydana gelmektedir [153].

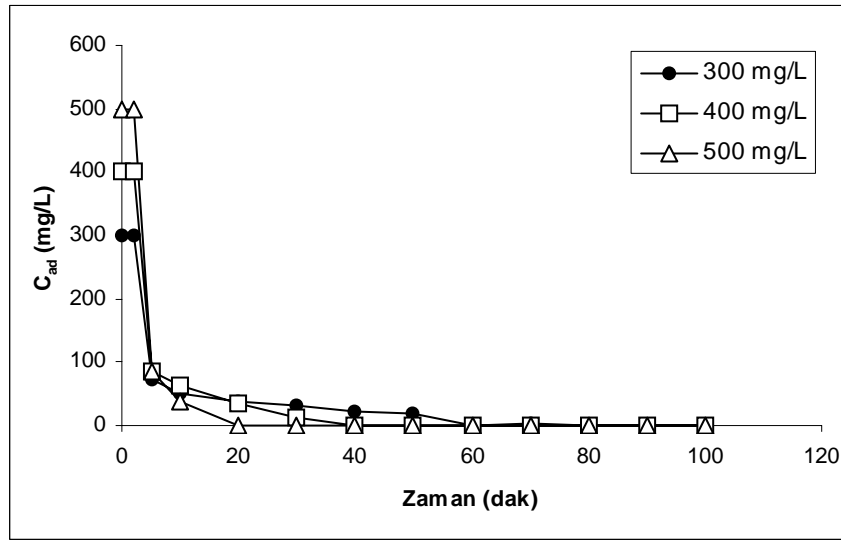
Kolonlarda hacimsel akış hızı (debi) arttırıldıkça doyunluğa ulaşma süresi kısalmıştır. Bu durum debi artışıyla metal iyonu ile adsorbent arasındaki temas süresinin azalması ve metalin adsorbent taneciklerinin içlerine doğru difüzyonu için yeterli sürenin olmamasından kaynaklanmaktadır.

Metal iyonları yığın (bulk) çözeltiden adsorbent taneciklerini çevreleyen sıvı filmine doğru hareket etmektedirler. Bu aşamadan sonra film tabakanın iç yüzeyinde bir derişim gradientinin oluşması metal iyonunun film boyunca aktarımını ve adsorbent taneciğinin yüzeyine ulaşmasını sağlamaktadır [51]. Bununla birlikte Singh ve ark. [51], yüksek debilerde taneciği çevreleyen film tabakasının kırılması sonucu metalin adsorbent taneciğine tutunmasının azaldığını belirtmektedirler. Debi azaldığında ise adsorpsiyon bölgesinin yüksekliğinin de azalması sonucu her bir tabakada adsorpsiyon için yeterli zaman oluşmakta ve dolayısıyla metalin adsorbente tutunma olasılığı da artmaktadır [153-155].

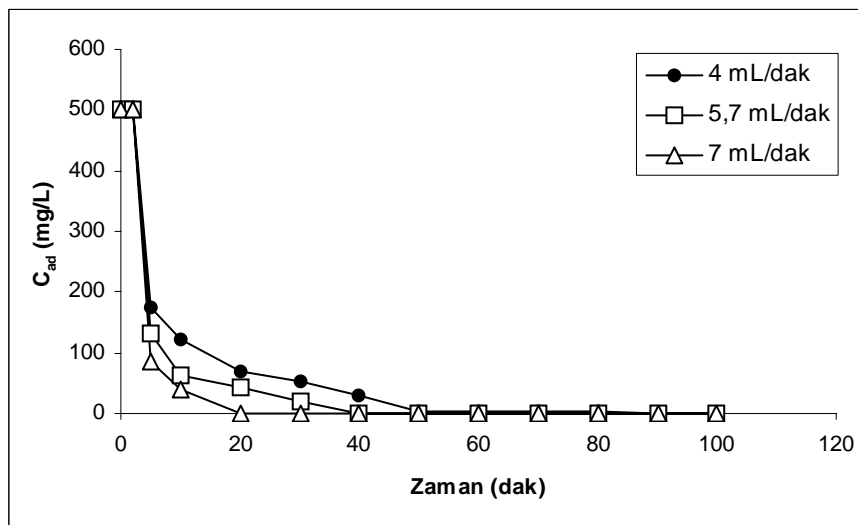
Kolonların yatak yüksekliklerinin arttırılması ile doyunluğa ulaşma sürelerinin arttığı saptanmıştır. Bu durum kolonların yatak yüksekliklerinin arttırılması ile arttırılan adsorbent miktarı sonucu adsorpsiyon için daha fazla bağlanma bölgesinin oluşması ile açıklanabilmektedir.

4.6.4. Kolonların Maksimum Kapasitelerinin Saptanması

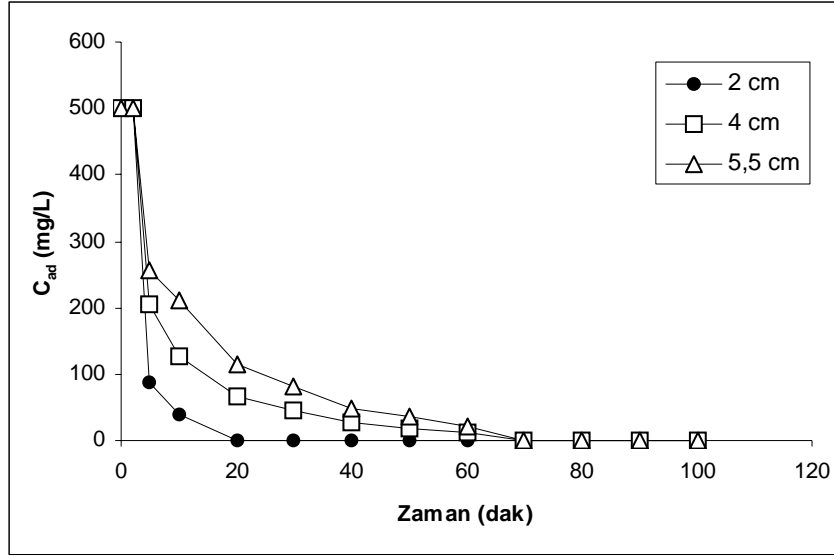
Çalışmada kullanılan kolonların maksimum kapasitelerinin belirlenmesi için zaman karşı adsorplanan metal miktarlarının grafikleri oluşturulmuş ve grafiğin altında kalan alanlar kullanılarak kapasiteler hesaplanmıştır (Şekil 119-136). Alanların hesaplanmasında ticari bir bilgisayar programı olan OriginLab'dan yararlanılmıştır.



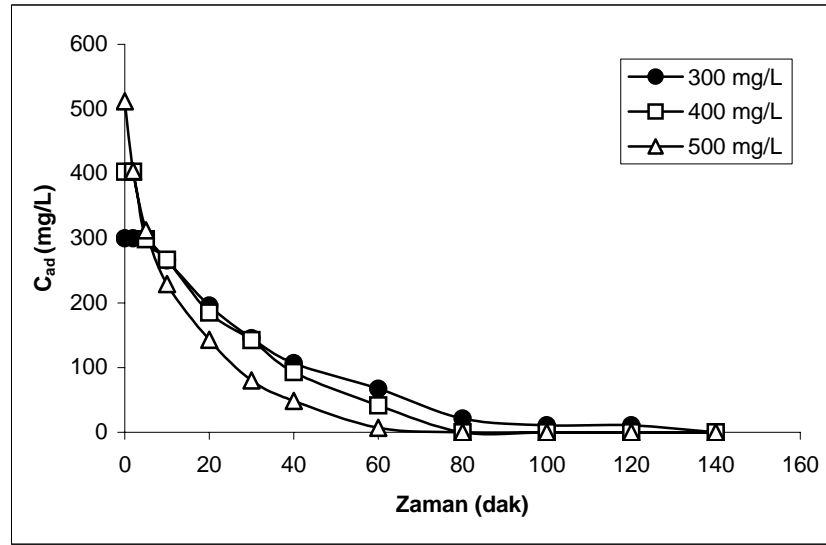
Şekil 4.119. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltileri derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları



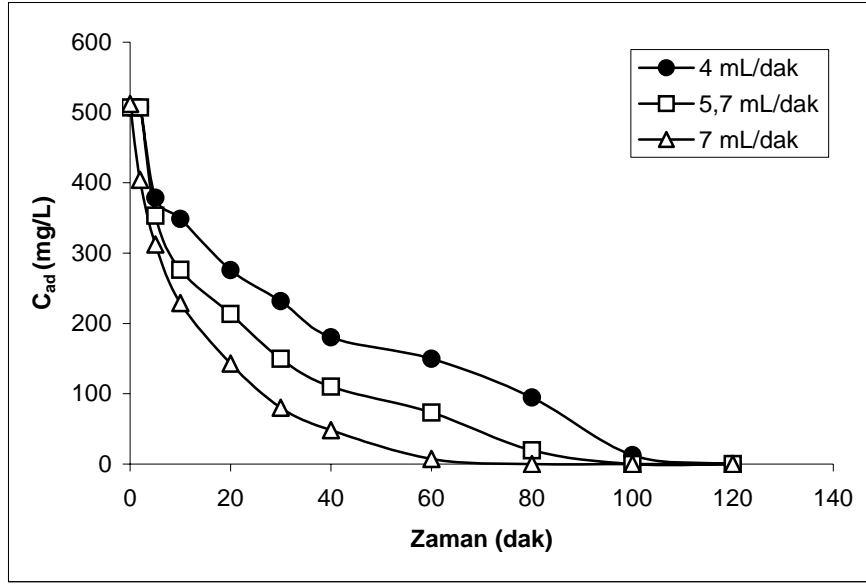
Şekil 4.120. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları



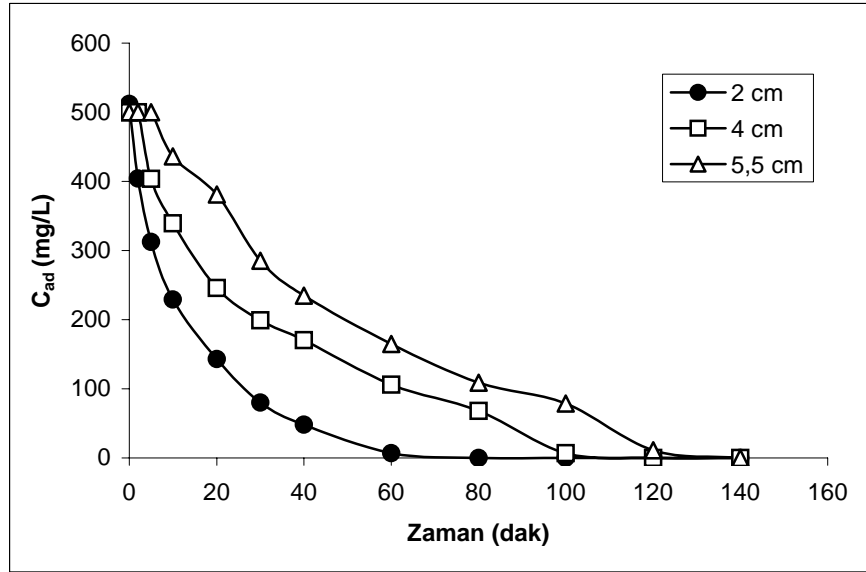
Şekil 4.121. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları



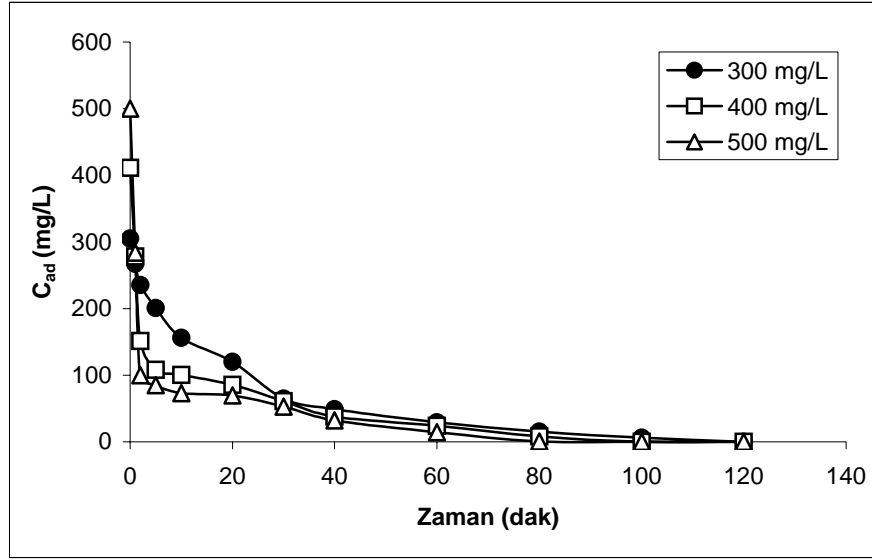
Şekil 4.122. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltileri derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları



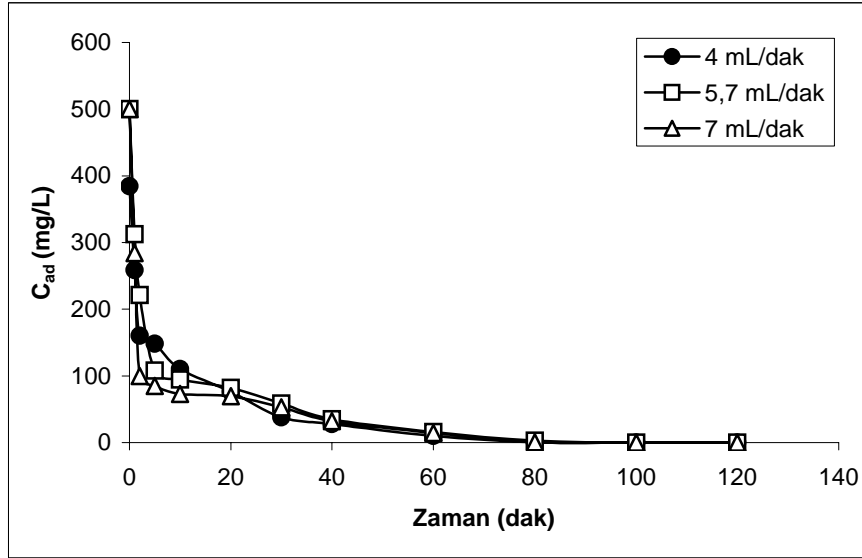
Şekil 4.123. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları



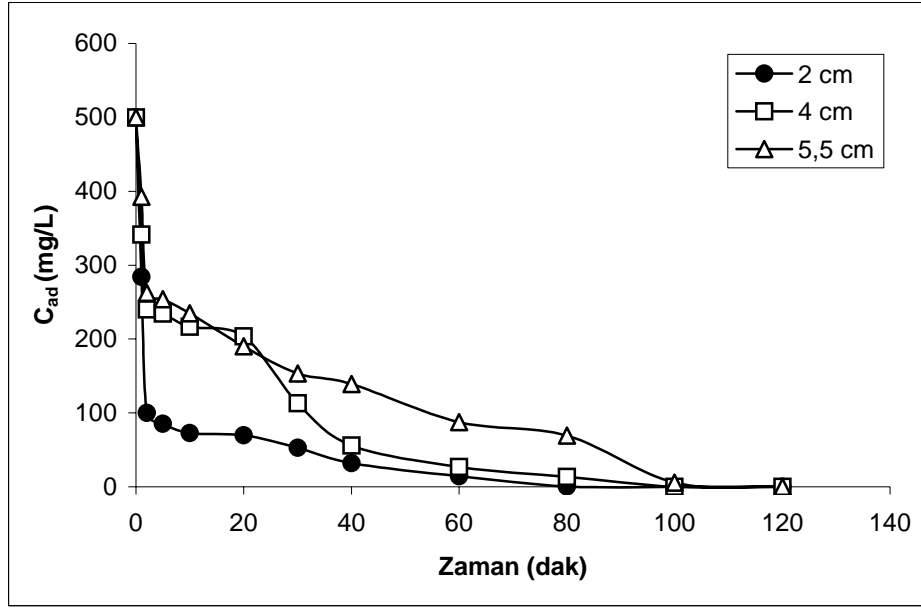
Şekil 4.124. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları



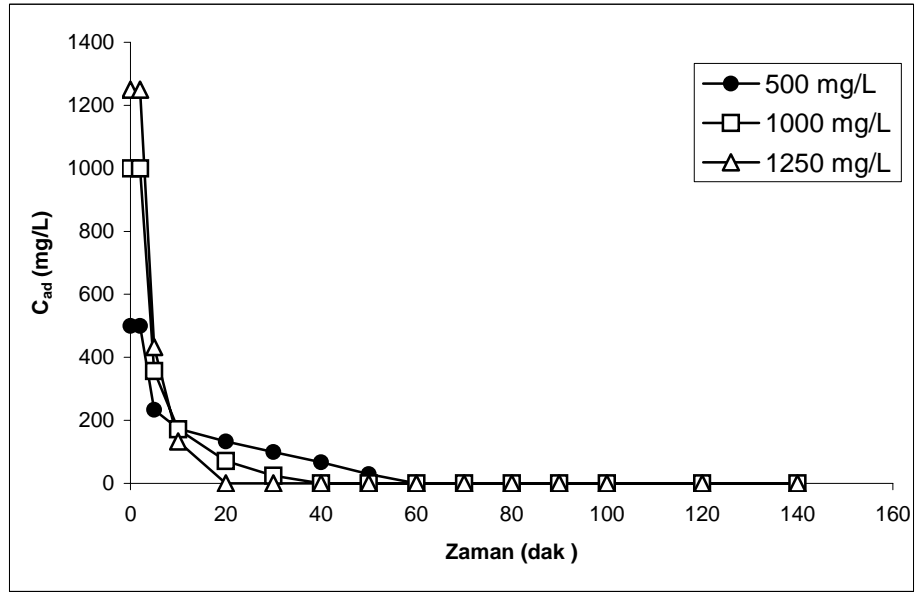
Şekil 4.125. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları



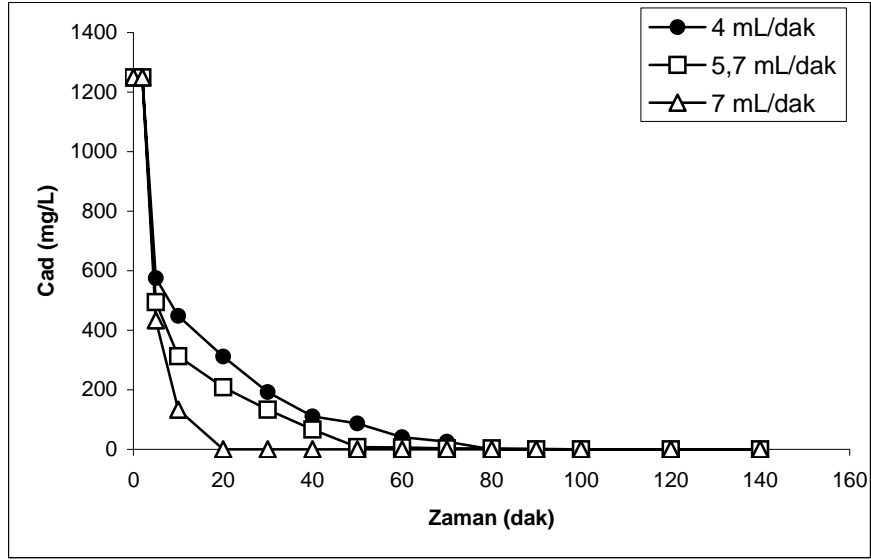
Şekil 4.126. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları



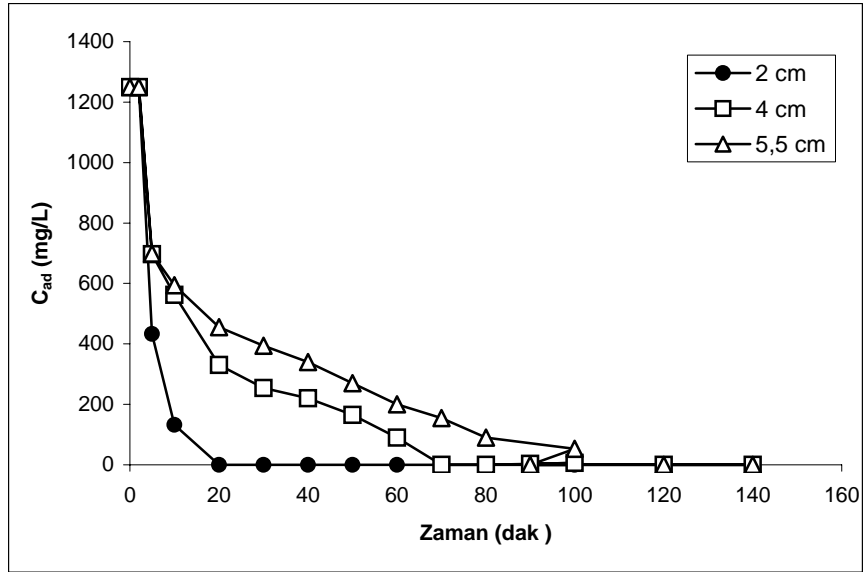
Şekil 4.127. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları



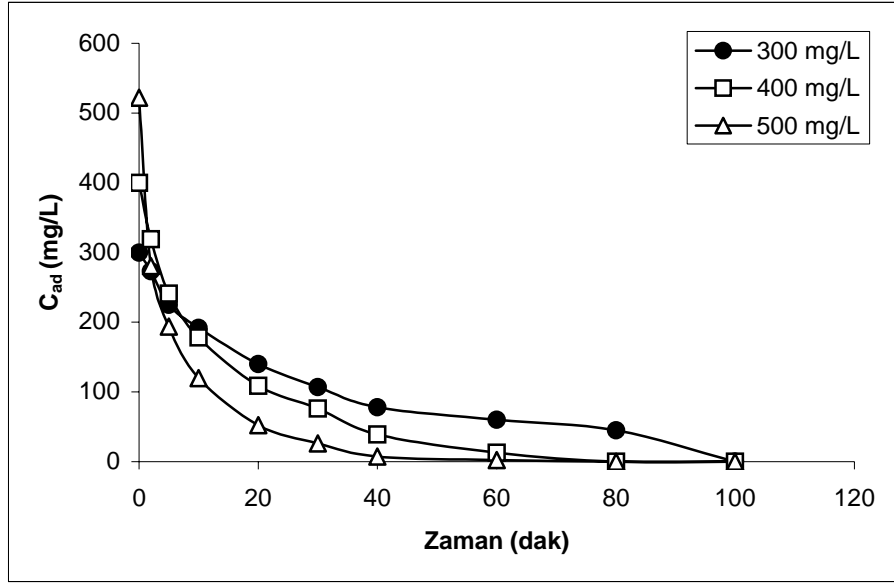
Şekil 4.128. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları



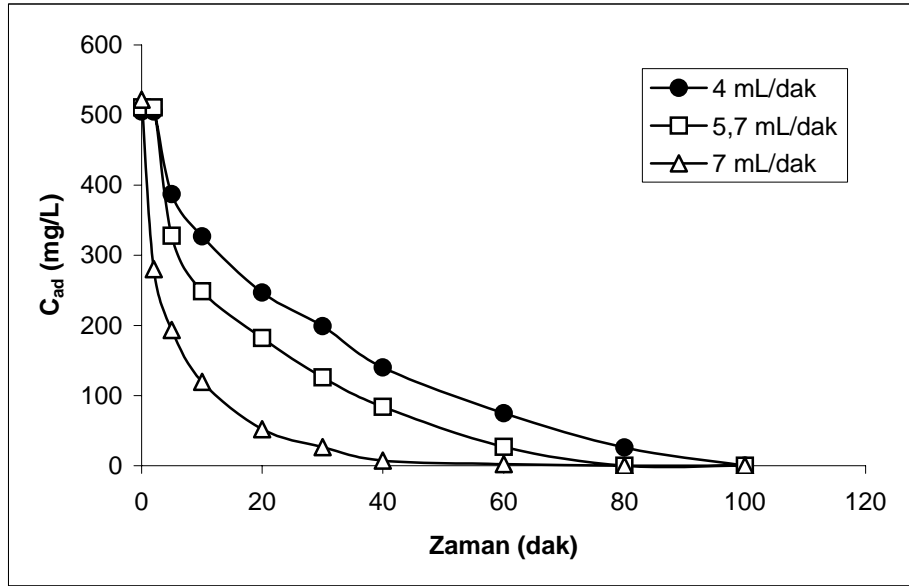
Şekil 4.129. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları



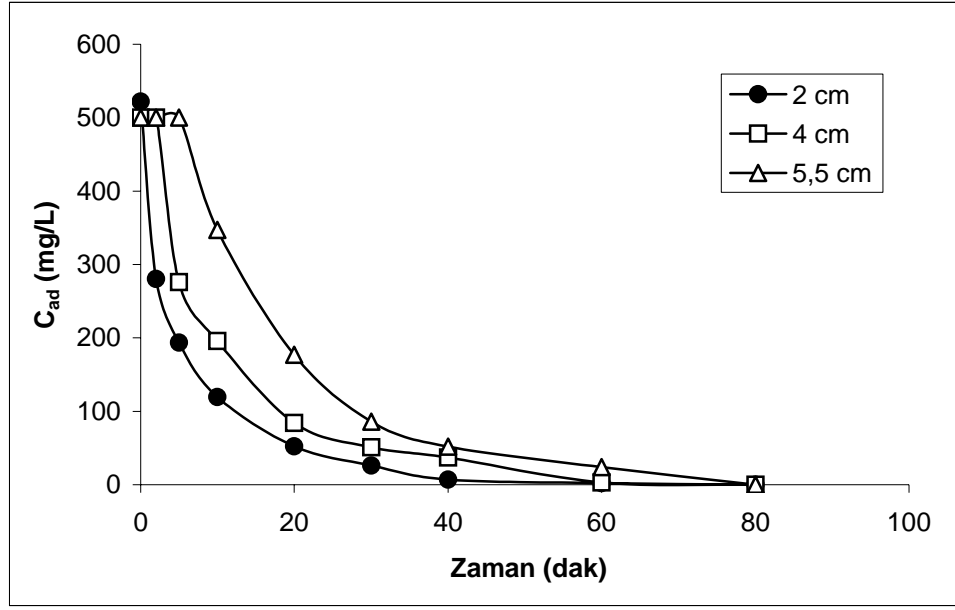
Şekil 4.130. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları



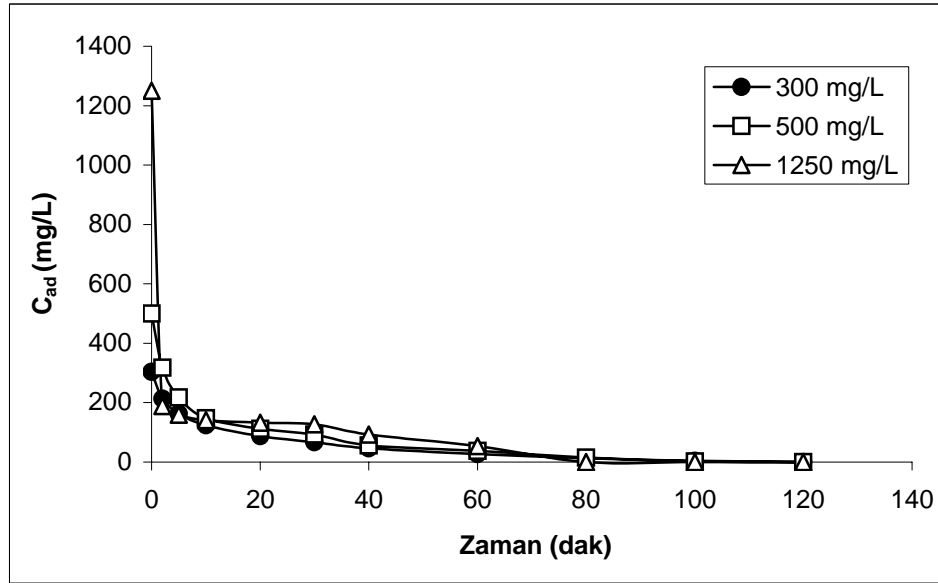
Şekil 4.131. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları



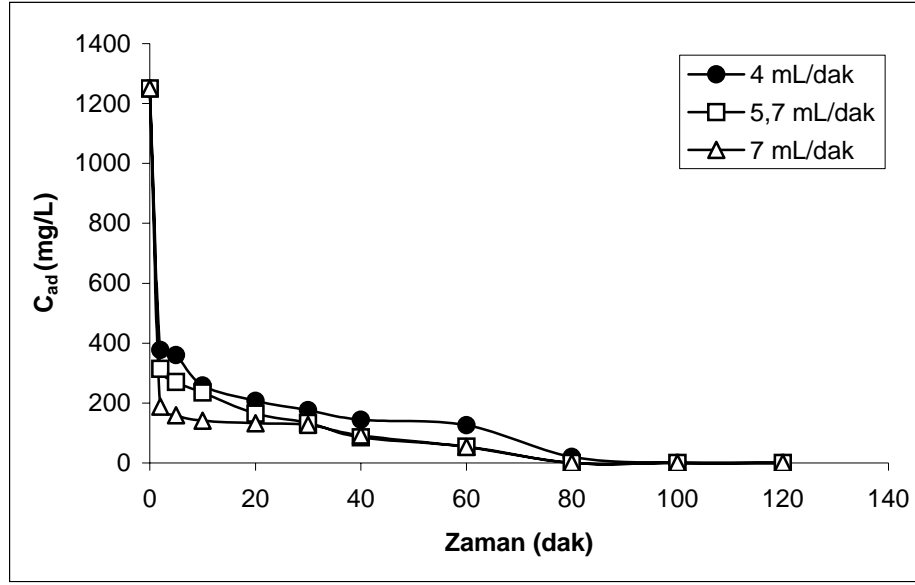
Şekil 4.132. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları



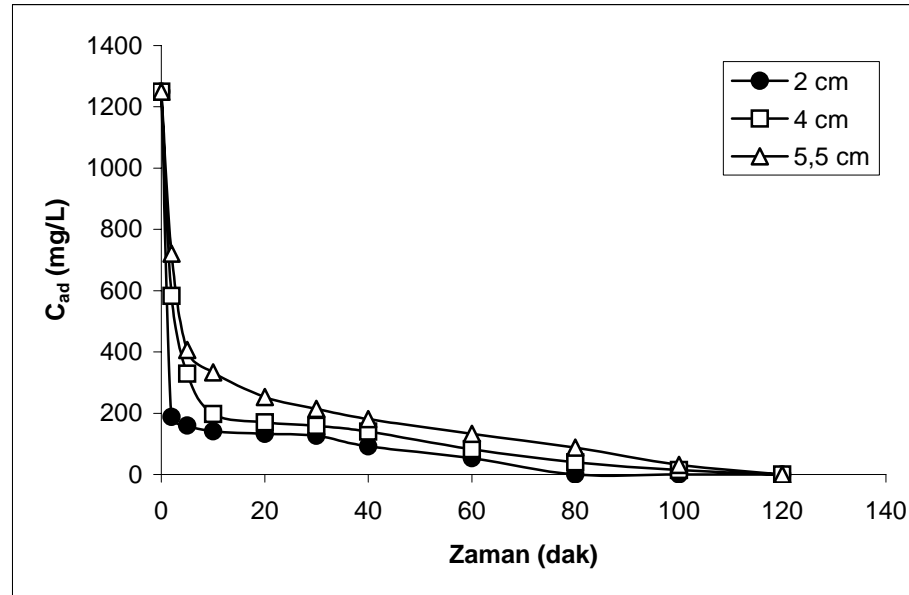
Şekil 4.133. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan Cr(III) iyonu miktarları



Şekil 4.134. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme çözeltisi derişimlerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları



Şekil 4.135. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı besleme debilerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları



Şekil 4.136. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolonlar ile farklı yatak yüksekliklerinde zamana karşı adsorplanan toplam krom iyonu miktarları

Kolon kapasitelerinin hesaplanması amacı ile zamana karşı çizilen adsorplanan krom iyonu miktarı (C_{ad}) grafiklerinden elde edilen alanlar, besleme debisi ile çarpılmış ve kolonlarda bulunan adsorbent miktarına bölünmüştür.

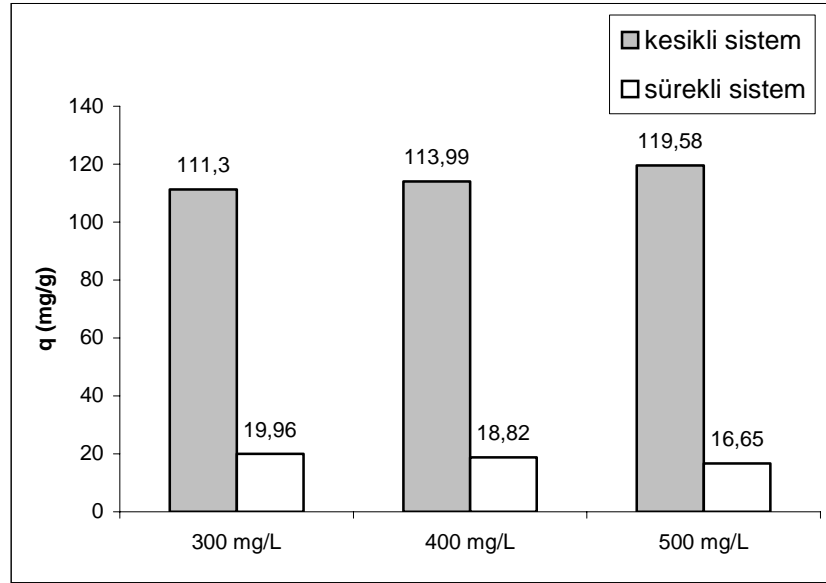
Çizelge 4.85. Farklı yatak yüksekliklerinde ve farklı besleme debilerinde çalışılan kolonlara ait maksimum kapasiteler

Adsorbent	Metal iyonu	Yatak Yüksekliği (cm)	Besleme Debisi (mL/dak)	Maksimum Kolon Kapasitesi (mg/g)
Susam Kozası	Cr(VI)	5,5	7	18,3
		4	7	17,2
		2	7	16,7
		2	5,7	19,1
		2	4	19,9
	Cr(III)	5,5	7	57,9
		4	7	57,1
		2	7	53,0
		2	5,7	70,8
		2	4	75,4
Palmiye Kını	Cr(VI)	5,5	7	76,9
		4	7	72,8
		2	7	49,7
		2	5,7	70,9
		2	4	74,0
	Cr(III)	5,5	7	28,9
		4	7	27,0
		2	7	26,8
		2	5,7	56,1
		2	4	57,4

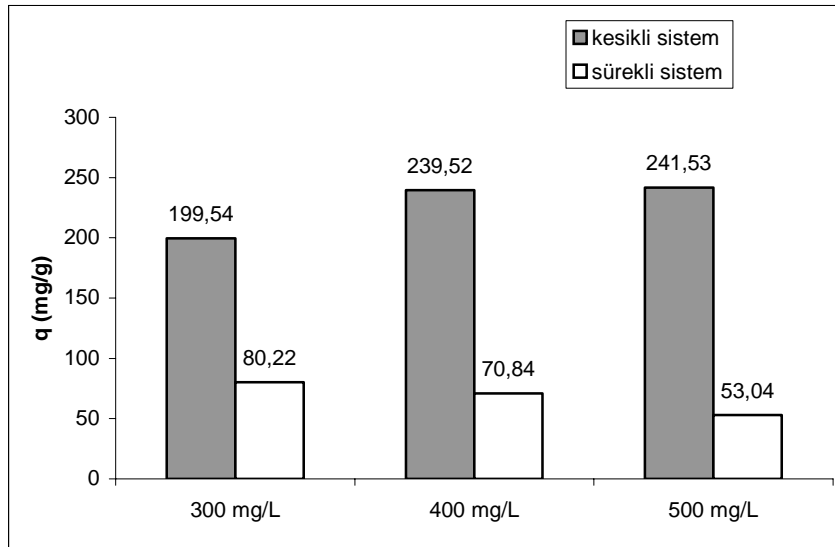
Farklı yatak yüksekliklerinde ve farklı besleme debilerinde çalışılan kolonlara ait maksimum kapasiteler incelendiğinde yatak yüksekliği arttıkça ve besleme debisi azaldıkça kolon kapasitesinin arttığı saptanmıştır. Yatak yüksekliğinin artışı artan adsorbent miktarı nedeni ile bağlanma bölgelerinin de artması sonucu kolon kapasitesini arttırmaktadır. Azalan debi ile, krom iyonlarının

adsorbentın tanecik içine difüzyonu için yeterli süre bulunmakta ve bu durum kolon kapasitesini arttırmaktadır (Çizelge 4.85)

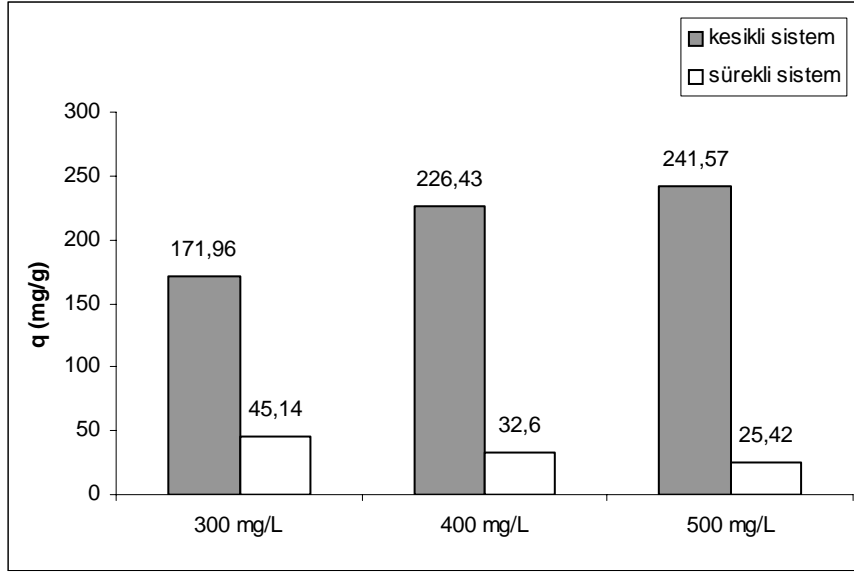
Farklı besleme debilerinde kolonlara ait maksimum kapasiteler ile kesikli sisteme ait maksimum kapasiteler, kolon grafiklerinde karşılaştırılmıştır (Şekil 4.137-142).



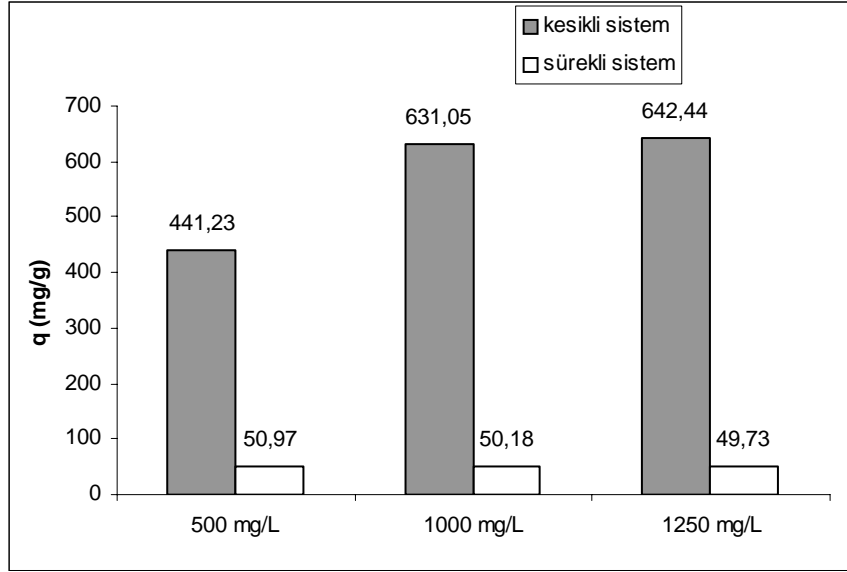
Şekil 4.137. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (VI) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması



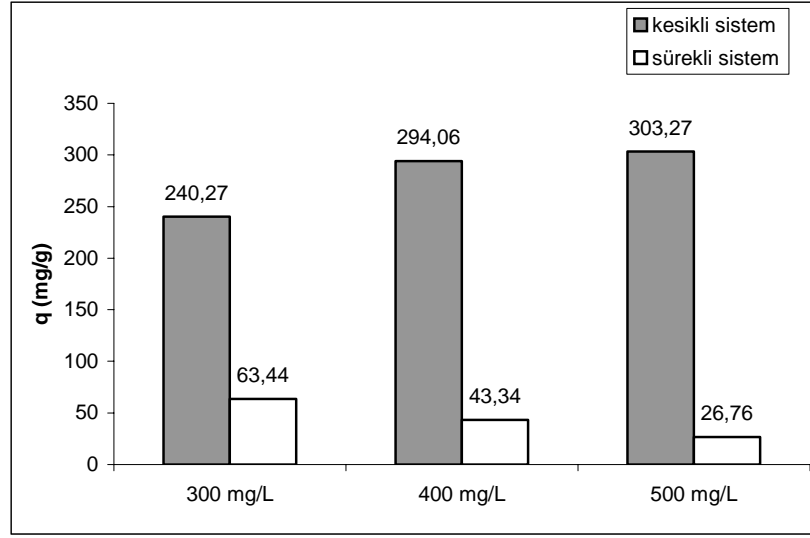
Şekil 4.138. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (III) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması



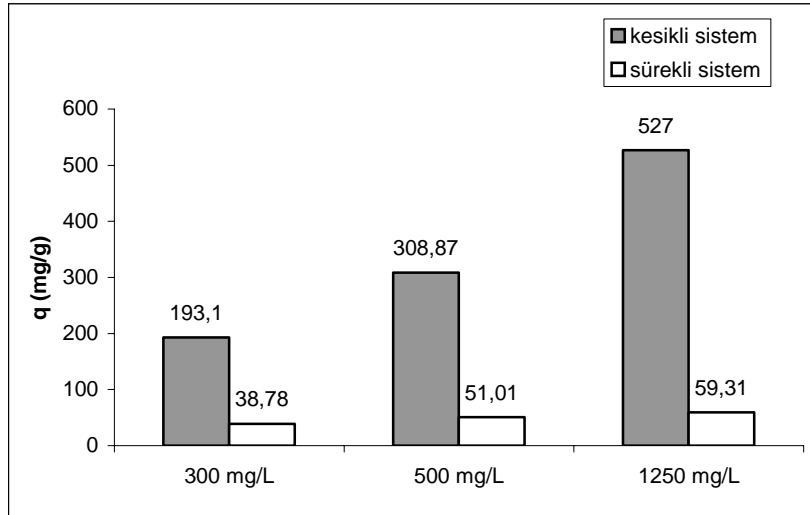
Şekil 4.139. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile toplam krom iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.140. Palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (VI) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.141. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Cr (III) iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.142. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile toplam krom iyonlarının gideriminde kesikli ve sürekli sistem verimlerinin karşılaştırılması

Çalışma sonuçları hem susam kozasının hem de palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolon çalışmalarının veriminin, kesikli sisteme oranla oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Bu durumun seçilen kolon çapı ve boyunun yeterli olmamasından, kolonda bulunan adsorbentlerin sıkışma nedeni ile sürekli sistem kadar yüksek yüzey alanına sahip olmamasından ve besleme çözeltisinin tüm adsorbent ile temas etmeyip tek bir yolu takip ederek kolondan çıkmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Çalışmanın ilk kısmında adsorbent olarak susam kozası kullanılmış ve sulu çözeltilerinden Cr(VI), Cr(III) iyonları ve toplam krom giderimi araştırılmıştır. Bu kısımda temas süresinin (2-48 saat), başlangıç pH değerlerinin (1,0-5,0), sıcaklığın (20-50°C), çalkalama hızının (50-200 rpm), başlangıç metal iyonu derişiminin (20-750 mg/L) ve adsorbent derişiminin (1-5 g/L) adsorpsiyona etkileri belirlenmiştir.
- Çalışma sonucunda başlangıç metal iyon derişimleri 100 mg/L olan Cr(VI), Cr(III) ve her iki iyonu içeren çözeltilerden susam kozasına adsorpsiyonda 20. saatten sonra adsorbentin doygunluğa ulaştığı saptanmıştır. Optimum pH değerleri Cr(VI) için 1,0-2,0 aralığı, Cr(III) için 5,0 ve her iki krom formunu içeren çözeltiler için 3,0 olarak saptanmıştır. Optimum sıcaklık 40°C ve optimum çalkalama hızı 150 rpm olarak belirlenmiş bu sıcaklığın ve çalkalama hızının üzerinde susam kozasının adsorpsiyon veriminin azaldığı belirlenmiştir. Çalışmada başlangıç metal derişimi arttırıldıkça birim adsorbent başına giderilen metal miktarlarının da arttığı ve 750 mg/L'lik derişimin üzerinde giderim veriminin sabitlendiği saptanmıştır. Adsorbent derişiminin arttırılmasının ise birim adsorbent başına adsorplanan miktarı azalttığı belirlenmiştir.
- Susam kozasının doğal boyutunun adsorpsiyon kapasitesinin araştırıldığı çalışmalarda 100 mg/L'lik başlangıç metal iyonu derişimlerine sahip çözeltiler kullanılmış, Cr(VI) iyonu giderimi 58,1 mg/g, Cr(III) iyonu giderimi 36,2 mg/g ve toplam krom giderimi 36,6 mg/g olarak saptanmıştır. Çalışma sonuçları doğal boyutun da etkin bir şekilde krom gideriminde kullanılabileceğini, ancak öğütülmüş haldeki adsorbentin yüzey alanının artması sonucu daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.
- Susam kozasının adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması amacı ile uygulanan aktivasyon çalışmaları sonucunda; asitle ve ısı ile aktivasyonun Cr(VI) adsorpsiyonunu, bazla ve ısı ile aktivasyonun Cr(III) adsorpsiyonunu arttırdığı

saptanmıştır. Bunların yanı sıra toplam krom adsorpsiyonunda, ısıtma işlemi ile aktive edilmiş ve hiç aktive edilmemiş susam kozaları ile en yüksek verime ulaşılmıştır.

➤ Susam kozası ile gerçekleştirilen çalışmaların bir sonraki aşamasında saptanan optimum pH, sıcaklık, çalkalama hızı ve adsorbent derişimi değerleri kullanılarak farklı başlangıç metal iyon derişimleri için (20-500 mg/L) adsorpsiyonların denge değerleri belirlenmiş ve bu denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bu modellere ait grafiklerin korelasyon katsayısı (R^2) göz önünde bulundurulduğunda, Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline, toplam krom için Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modelinin eşitlikleri ve grafikleri kullanılarak susam kozasının maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi Cr(VI) iyonları için 120,48 mg/g ve Cr(III) iyonları için 333,33 mg/g olarak belirlenmiştir.

➤ Susam kozasının desorpsiyonunun araştırıldığı çalışmalarda farklı molaritelere sahip asit (0,01; 0,10; 1,00 M H_2SO_4) ve baz (0,01; 0,10; 1,00 M NaOH) çözeltileri kullanılmıştır. Örneklerde gerçekleştirilen krom analizleri sonucunda en yüksek desorpsiyonun, Cr(III) iyonları için 1M'lık H_2SO_4 ile %3,3 oranında, Cr(VI) iyonları için ise 1M'lık NaOH ile %3,0 oranında gerçekleştiği saptanmıştır. Çalışma sonucunda önemli bir oranda desorpsiyonun gerçekleşmemesi, mekanizmanın kimyasal adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

➤ Sulu çözeltilerinden Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom giderimi için adsorbent olarak palmye kınının kullanıldığı çalışmalarda temas süresinin (2-48 saat), başlangıç pH değerlerinin (1,0-5,0), sıcaklığın (20-50°C), çalkalama hızının (50-200 rpm), başlangıç metal iyonu derişiminin (20-1250 mg/L) ve adsorbent derişiminin (1-5 g/L) adsorpsiyona etkileri belirlenmiştir.

➤ Çalışma sonucunda başlangıç metal derişimleri 100 mg/L olan Cr(VI), Cr(III) ve her iki iyonu içeren çözeltiler için de palmye kınının 22. saatten sonra doygunluğa ulaştığı saptanmıştır. Optimum pH değerleri Cr(VI) için 1,0-2,0 aralığı, Cr(III) için

5,0 ve her iki iyonu içeren çözeltiler için 3,0 olarak saptanmıştır. Optimum sıcaklık 30-40°C ve optimum çalkalama hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 40°C'nin üzerinde olduğu durumlarda ve 150 rpm çalkalama hızının üzerinde palmiye kınının adsorpsiyon veriminin azaldığı belirlenmiştir. Çalışmada başlangıç metal derişimi arttırıldıkça birim adsorbent başına giderilen metal miktarlarının da arttığı ve 1250 mg/L'lik derişimin üzerinde giderim veriminin sabitlendiği saptanmıştır. Adsorbent derişiminin arttırılmasının ise birim adsorbent başına adsorplanan miktarı azalttığı belirlenmiştir.

➤ Palmiye kınının doğal boyutunun adsorpsiyon kapasitesinin araştırıldığı çalışmalarda 100 mg/L'lik başlangıç metal iyonu derişimlerine sahip çözeltiler kullanılmış, Cr(VI) iyonu giderimi 70,9 mg/g, Cr(III) iyonu giderimi 42,8 mg/g ve toplam krom giderimi 50,6 mg/g olarak saptanmıştır. Çalışma sonuçları doğal boyutun da etkin bir şekilde krom gideriminde kullanılabileceğini, ancak öğütülmüş haldeki adsorbent yüzey alanının artması sonucu daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

➤ Palmiye kınının adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması amacı ile uygulanan aktivasyon çalışmaları sonucunda; palmiye kını ile Cr(VI) adsorpsiyonunda aktivasyonun etkili olmadığı, Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda ise negatif etki yaptığı saptanmıştır.

➤ Palmiye kını ile gerçekleştirilen çalışmaların bir sonraki aşamasında saptanan optimum pH, sıcaklık, çalkalama hızı ve adsorbent derişimi değerleri kullanılarak farklı başlangıç metal derişimleri için (60-1250 mg/L) denge değerleri belirlenmiş ve bu denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bu modellere ait grafiklerin regrasyon katsayısı (R^2) göz önünde bulundurulduğunda, Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline, toplam krom içinse Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modelinin eşitlikleri ve grafikleri kullanılarak palmiye kınının maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cr(VI) iyonları için 666,67 mg/g ve Cr(III) iyonları için 454,55 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu değerler literatür

verileri ile karşılaştırıldığında palmiye kınının krom iyonları için adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek bir adsorbent olduğu görülmektedir.

➤ Palmiye kınının desorpsiyonunun araştırıldığı çalışmalarda farklı molaritelere sahip asit (0,01; 0,10; 1,00 M H₂SO₄) ve baz (0,01; 0,10; 1,00 M NaOH) çözeltileri kullanılmıştır. Örneklerde gerçekleştirilen krom analizleri sonucunda en yüksek desorpsiyonun, Cr(III) iyonları için 1M'lık H₂SO₄ ile % 0,9 oranında, Cr(VI) iyonları için ise 1M'lık NaOH ile % 0,6 oranında gerçekleştiği saptanmıştır. Çalışma sonucunda önemli bir oranda desorpsiyonun gerçekleşmemesi, mekanizmanın kimyasal adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

➤ Çalışmaların üçüncü aşamasında susam kozası ve palmiye kını ile krom iyonlarının gideriminde gerçekleşen adsorpsiyonun mekanizmaları açıklanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla farklı başlangıç metal derişimlerinde, farklı adsorbent derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik çalışmalara ait deneysel veriler kullanılmış ve bu verilerin Sınır tabaka (Boundary Layer) modeline, Tanecik İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber –Moris) Modeline, Yalancı-Birinci Mertebe ve Yalancı-İkinci Mertebe kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır.

➤ Başlangıç hızı ve dış kütle aktarım katsayılarının hesaplanması amacıyla farklı başlangıç metal ve adsorbent derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmaların sonucuna göre başlangıç metal derişimi arttırıldıkça; adsorpsiyonun başlangıç hızları artarken, dış kütle aktarım katsayılarının azaldığı, adsorbent derişimi arttırıldıkça; başlangıç hızları azalırken, dış kütle aktarım katsayılarının arttığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun hızında sınır tabakanın etkisinin olduğunu ve sürücü gücün dış kütle aktarım katsayıları üzerinde önemli bir etkisinin bulunduğunu göstermektedir. Kütle transferi için sürücü güç; yığın sıvıdaki çözünen derişimi ve tanecik yüzeyindeki çözünen derişimi arasındaki farkı temel almaktadır. Bu nedenle başlangıç metal iyon derişimi azaldıkça dış kütle transferi azalmaktadır. Başlangıç metal derişimlerinin artması ise sürücü gücü arttıracığından dış kütle transferini arttırmaktadır. Ayrıca başlangıç metal iyon derişimi sabit tutularak adsorbent

derişiminin yani kütlenin arttırılmasının, birim alana düşen sürücü gücü azaltması nedeniyle dış kütle transfer direncini arttırmaktadır.

➤ Tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon mekanizmasındaki etkinliğinin ve adsorpsiyon hızına etkisinin saptanması amacıyla farklı başlangıç metal derişimleri ve farklı adsorbent derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmaların verileri kullanılmıştır. Tanecik içi difüzyon grafiklerinin orjinden geçmemesi ve belirli bir kaymaya sahip olması sınır tabaka etkisini göstermektedir. Bu durum adsorpsiyonda hızı etkileyen basamağın sadece tanecik içi difüzyon olmadığını, sınır tabaka difüzyonunun da hız üzerinde etkisi olduğunu göstermektedir. Çalışma sonucunda başlangıç metal derişimi arttırıldıkça tanecik içi difüzyona ait hız sabitlerinin de arttığı görülmektedir. Başlangıç metal derişimi arttıkça artan sürücü güç, metalin tanecik içine girişini kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarı da başlangıç metal derişimi arttıkça artmaktadır. Bu sonuç daha önce saptanan dış kütle transfer katsayıları ile de desteklenmektedir.

➤ Adsorbent derişimi arttıkça tanecik içi difüzyona ait hız sabitinin azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon prosesinde dış kütle transferinin de etkin olması ve adsorbent derişimi arttıkça dış kütle transfer direncinin artması metalin tanecik içine difüzyonunu azaltmaktadır. Bu durum hesaplanan k_p değerleri ile de desteklenmektedir. Adsorbent derişimi arttırıldıkça, sabit başlangıç metal derişimlerinde birim kütleye uygulanan sürücü güç azaldığından tanecik içine difüzyon hızı da azalmaktadır. Dolayısıyla birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarı da adsorbent derişiminin artması ile azalmaktadır.

➤ Susam kozası ve palmiye kını ile Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom adsorpsiyonunda deneysel sonuçların hem yalancı-birinci mertebe hem de yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır. Yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe kinetik modellerin grafiklerine ait regrasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele daha uygun olduğu saptanmıştır. Yalancı-ikinci mertebe kinetik modele göre farklı başlangıç metal iyon derişimleri için çizilen grafiklerden ikinci mertebe hız

sabitleri hesaplanmıştır. Başlangıç metal iyon derişimleri arttıkça hız sabitlerinin azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Deneysel olarak saptanan ve modelden hesaplanan q_d değerlerinin birbirine oldukça yakın olması adsorpsiyonun bu modele uygunluk sağladığını desteklemektedir. Başlangıç metal derişimleri arttıkça yalancı-ikinci merteye hız sabitlerinin azalması adsorpsiyon kinetiğinin kütle transferine bağlı olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon bölgesinin doğunluğa ulaşması nedeniyle, derişimdeki artışa kıyasla adsorpsiyon hızı daha düşük bir hızda artmakta böylece k_2 hız sabiti azalmaktadır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen yalancı-ikinci merteye modele ait grafiklerden elde edilen yalancı-ikinci merteye hız sabitleri en yüksek hıza 40°C’de ulaşıldığını göstermiştir. Bu durum optimum sıcaklığın 40°C olduğunu desteklemektedir.

➤ Kinetik çalışmalara ait deneysel veriler kullanılarak 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklar için çizilen $1/T$ ye karşı $\ln k$ grafiklerinin eğimlerinden adsorpsiyonun aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Susam kozasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için aktivasyon enerjileri sırasıyla 5,14 kcal/mol (21,59 kJ/mol), 7,20 kcal/mol (30,24 kJ/mol), 5,88 kcal/mol (24,70 kJ/mol) olarak belirlenmiştir. Palmiye kınının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda ise Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom iyonlarının adsorpsiyonu için aktivasyon enerjileri sırasıyla 7,56 kcal/mol (31,75 kJ/mol), 5,15 kcal/mol (21,63 kJ/mol), 10,29 kcal/mol (43,22 kJ/mol) olarak saptanmıştır. Bu çalışmada da farklı sıcaklıklar için saptanan k değerleri kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerinin 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığında saptanması prosesin kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

➤ Çalışmaların dördüncü aşamasında termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacı ile farklı sıcaklıklara ait veriler kullanılarak $1/T$ ’ye karşı $\ln K_a$ grafikleri çizilmiş ve bu grafikler kullanılarak entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest enerji değişimleri (ΔG) hesaplanmıştır. Entalpi değişimi (ΔH) değerlerinin negatif olarak saptanması sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Negatif ΔG değerleri prosesin gerçekleştirilirdiğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen bir doğaya sahip olduğunu belirtmektedir. Entropi (ΔS) değişimlerinin negatif olması ise

adsorpsiyon süresince katı-çözeltili ara yüzeyindeki düzensizliğin azalmasına yani düzene doğru gidişe işaret etmektedir.

➤ Çalışmaların beşinci aşamasında, başlangıç metal derişimi, adsorbent derişimi, sıcaklık ve pH değerinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerinin belirlendiği çalışmalara ait deneysel veriler istatistik olarak analiz edilmiştir. Deneysel veriler ticari bir istatistik yazılımı olan MSTAT programı kullanılarak değerlendirilmiş, bir faktörlü tesadüfi parseller için varyans analizi (ANOVA) ve LSD (Least Significant Difference Test) analizi tabloları oluşturulmuştur. Varyans analizi ve LSD analizi sonuçları; başlangıç metal derişimi, adsorbent derişimi, sıcaklık ve pH değerinin istatistik olarak adsorpsiyon üzerinde önemli derecede etkili olduğunu göstermiş ve saptanan optimum değerlerin uygunluğunu desteklemiştir.

➤ Çalışmaların altıncı aşamasında sürekli sistem çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada çapı 2 cm boyu 7,5 cm olan sabit yataklı bir kolon kullanılmış; besleme çözeltilisinin derişiminin, besleme debisinin ve yatak yüksekliğinin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

➤ Sabit yataklı kolonla gerçekleştirilen çalışmalarda her iki adsorbent için de besleme çözeltilisinin metal derişimi arttırıldığında, doyumluğa ulaşma süresinin azaldığı saptanmıştır. Bu durum yüksek derişimlerde adsorbentin yüzeyindeki bağlanma bölgeleri hızlı bir şekilde dolması sonucu adsorbentin daha kısa sürede doyumluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Kolonlarda hacimsel akış hızı (debi) arttırıldıkça doyumluğa ulaşma süresi kısalmıştır. Bu durum kalış sürelerine bağlı olarak artan debi ile metal ile adsorbent arasındaki temas süresinin azalması ve metalin adsorbent taneciklerinin içlerine doğru difüzyonu için yeterli sürenin olmamasından kaynaklanmıştır. Kolonların yatak yüksekliklerinin arttırılması ile daha uzun sürede doyumluğa ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Bu durum kolonların yatak yüksekliklerinin arttırılması ile arttırılan adsorbent miktarı sonucu adsorpsiyon için daha fazla bağlanma bölgesinin oluşması ile açıklanmıştır.

➤ Kesikli sitem çalışmaları ile sürekli sitem çalışmalarının sonuçları karşılaştırıldığında, hem susam kozasının hem de palmye kınının adsorbent olarak kullanıldığı kolon çalışmalarının veriminin, kesikli sisteme oranla oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Bu durumun seçilen kolon çapı ve boyunun yeterli olmamasından, kolonda bulunan adsorbentlerin sıkışma nedeni ile sürekli sistem kadar yüksek yüzey alanına sahip olmamasından ve besleme çözeltisinin tüm adsorbent ile temas etmeyip tek bir yolu takip ederek kolondan çıkmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

➤ Çalışmalar sonucunda susam kozasının ve palmye kınının endüstriyel ölçekte Cr(VI), Cr(III) ve toplam krom iyonlarının gideriminde etkin bir adsorbent olarak kullanılabilceği ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte endüstriyel ölçekte bir tesis dizayn edilmeden önce pilot sistemlerin kurulması ve maliyet analizlerinin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla kurulacak pilot sistemlerde, çalışmada elde edilen optimum sıcaklık olan 40°C'nin, optimum pH değerlerinin (Cr(III) içeren atık sular için 5,0; Cr(VI) içeren atık sular için 1,0; her iki formu içeren atık sular için 3,0) kullanılması önerilmektedir. Bu sistemlerde sentetik krom çözeltisi yerine endüstriyel atık su kullanılacağından ortamda bulunan diğer iyonların adsorpsiyon üzerindeki etkileri de araştırılmalıdır.

➤ Çalışma sonucunda sulu çözeltilerinde bulunan krom iyonlarının adsorbentler üzerine adsorplanması sağlanmış ancak bu durum sıvı atık problemi yerine katı atık problemini ortaya çıkartmıştır. Krom atıklarının bertarafı için yakma sistemlerinin etkinliği ve yakma sonucunda kalan kromum zenginleştirilerek endüstriyel ölçekte ham madde olarak kullanım olanakları araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Alloway, B.J. “Heavy Metals in Soils”, Second Edition, Blackie Academic & Professional, Chapman and Hall, UK, 366 s., (1995).
- [2] Bradl, H.B. “Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation”, Elsevier Academic Press, USA, 269s., (2005).
- [3] Brown, P., Jefcoat, I.A., Parrish, D., Gill, S., Graham, E. “Evaluation of the Capacity of Peanut Hull Pellets for Heavy Metals in Solution”, *Advances in Environmental Research*, **4**:19-29, (2000).
- [4] Wase, J., Forster, C. “Biosorbents for Metal Ions”, Taylor & Francis Ltd., UK, 238 s., (1997).
- [5] Abder-Nasser, A., El-Hendawy, A., Samra, S.E., Girgis, B.S. “Adsorption Characteristics of Activated Carbons Obtained from Corncobs”, *Colloids and Surfaces*, **180**:209-221, (2001).
- [6] Rajeshwarisivaraj, Sivakumar, S., Senthilkumr, P., Subburam, V. “Carbon from Cassava Peel, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions”, *Bioresource Technology*, **80**:233-235, (2001).
- [7] Ricordel S., Taha, S., Cisse, I., Dorange, G. “Heavy Metals Removal by Adsorption onto Peanut Husks Carbon: Characterization, Kinetic Study and Modeling”, *Separation and Purification Technology*, **24**:389-401, (2001).
- [8] Vazquez, G., Gonzalez-Alvarez, J., Freire, S., Lopez-Lorenzo, M., Antorrena, G. “Removal of Cadmium and Mercury Ions from Aqueous Solution by Sorption on Treated *Pinus pinaster* Bark: Kinetics and Isotherms”, *Bioresource Technology*, **82**:247-251, (2002).
- [9] Mohan, Pittman, C.U.Jr. “Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water”, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**: 762-811, (2006).
- [10] Robles-Camacho, J., Armienta, M.A. “Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico” *Journal of Geochemical Exploration*, **68(3)**:167-181, (2000).

- [11] Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K. “Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution By Adsorption onto Activated Carbon”, *Bioresource Technology*, **80**:87-89, (2001).
- [12] Crompton, T.R. “Determination of Metals in Natural and Treated Waters”, Spon Press, Taylor & Francis Ltd., London, 1199 s., (2002)
- [13] Aoyama, M., Tsuda, M., Cho, N. S., Dio, S. “Adsorption of Trivalent Chromium from Dilute Solution by Conifer Leaves”, *Wood Science and Technology*, **34**:55-63, (2000).
- [14] Noll, K.E., Gaunaris, V., Hau, W. S. “Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control”, Lewis Publishers INC., Michigan, USA, 348 s., (1992).
- [15] Akkaya, G. “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, (2005).
- [16] Ataçağ Erkurt, H. “Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brilliant Blue EB ve Cibacron Blue CR’nin Aktif ve İnaktif *Aspergillus oryzae*’ye Adsorpsiyonununun Araştırılması”, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 166 s, (2006).
- [17] Ozer, A., Ozer, D., Ekiz, H.İ. “The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper(II) Ions on *Cladophore crispata*”, *Adsorption*, **10**:317-326, (2004).
- [18] Treybal, R.E. “Mass-Transfer Operations”, McGraw-Hill Int. Ed., Chemical Engineering Series, 784 s., (1980).
- [19] Daniels, F., Alberty, R.A. “Physical Chemistry”, 4th ed., John Wiley & Sons Co., New York, USA, 513 s., (1972).
- [20] Keller, J., Staudt, R. “Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms”, Springer Science & Business Media, 422 s., (2005).
- [21] Dabrowski, A. “Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol.I: Application in Industry, Elsevier Science, 1067 s., (1999).

- [22] Yörükoğulları, E. “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No.988, 489 s., (1997).
- [23] Aksu, Z., İşoğlu, İ.A. “Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption onto Agricultural Waste Sugar Beet Pulp”, *Process Biochemistry*, **40**:3031-3044, (2005).
- [24] Ho, Y.S. “Removal of Copper Ions from Aqueous Solution by Tree Fern”, *Water Research*, **37**:2323-2330, (2003).
- [25] Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., Ofomaja, A. E. “Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay”, *Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng. Aspects*, **292**:202-211, (2007).
- [26] Sciban, M., Radetic, B., Kevresan, Z., Klasnja, M. “Adsorption of Heavy Metals from Electroplating Wastewater by Wood Sawdust”, *Bioresource Technology*, **98**:402-109, (2007).
- [27] Stumm, W. “Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems”, John Wiley & Sons Inc., 428 s., (1992).
- [28] Başıbuyuk, M., Forster, C.F. “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BR-N) and Live Activated Sludge System”, *Process Biochemistry*, **38**:1311-1316, (2003).
- [29] Chu, H.C., Chen, K.M. “Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Process for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass”, *Process Biochemistry*, **37(10)**:1129-1134, (2002).
- [30] Keskinan, O., Goksu, M.Z.L. Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., “Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, **39(2)**:179-183, (2003).
- [31] Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., Çelik, M.S. “Adsorption of Cobalt from Aqueous Solutions onto Sepiolite”, *Water Research*, **37**:224-232, (2003).
- [32] Akkaya, G., Ozer, A. “Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of Equilibrium and Kinetic Model Parameters”, *Process Biochemistry*, **40**:11, 3559-3568, (2005).

- [33] Choy, K.K.H., Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G. "Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char", *Journal of Colloid and Interface Science*, **271**:284-295, (2004).
- [34] Ho, Y.S., Huang, C.T., Huang, H.W. "Equilibrium Sorption Isotherms for Metal Ions on Tree Fern", *Process Biochemistry*, **37**:1421-1430, (2002).
- [35] Ozer, A., Ozer, D., Ozer, A., "The Adsorption of Copper(II) Ions on to Dehydrated Wheat Bran(DWB): Determination of the Equilibrium and Thermodynamic Parameters", *Process Biochemistry*, **39**:2183-2191, (2004).
- [36] Petrucci, R.H., Harwood, W.S. "Genel Kimya", Uyar, T. (çeviri editörü), 6.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, s.842-843, (1995).
- [37] Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S. "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, (2005).
- [38] Mall, I.D., Sirivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M. "Removal of Congo red from aqueous solution by baggase fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Chemosphere*, **61**:492-501, (2005).
- [39] Bhattacharyya, K.G., Sharma, A. "Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder", *Dye and Pigments*, **65**:51-59, (2005).
- [40] Arica, M.Y., Bayramoğlu, G., Yılmaz, M., Bektaş, S., Genç, Ö. "Biosorption of Hg^{+2} , Cd^{+2} Zn^{+2} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*", *Journal of Hazardous Materials*, **B109**:191-199, (2004).
- [41] Ayrançlı, E., Hoda, N. "Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth", *Chemosphere*, **60**:1600-1607, (2005).
- [42] Namasivayam, C., Sangeetha, D. "Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto $ZnCl_2$ activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste", *Chemosphere*, **60**:1616-1623, (2005).
- [43] Mohan, D., Pittman, Jr.C.U., Steele, P.H. "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, (2006).
- [44] Ho, Y.S., McKay, G., “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat”, Water Research, **34(3)**:735-742, (2000).
- [45] Tsai, W.T., Chang, C.Y., Ing, C.H., Chang, C.F. “Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth”, Journal of Colloid and Interface Science, **275**:72-78, (2004).
- [46] Jianguo, C., Aimin, L., Hongyan, S., Zhenghao, F., Chao, L., Quanxing, Z. “Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of aniline compounds from aqueous phase onto bifunctional polymeric adsorbent with sulfonic groups”, Chemosphere, **61**:502-509, (2005).
- [47] Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B.K. “Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*”, Biochemical Engineering Journal, **23**:185-192, (2005).
- [48] Ozer, A., Ozer, D., Ekiz, H.İ. “The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper(II) Ions on *Cladophore crispata*”, Adsorption, **10**:317-326, (2004).
- [49] Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F. “Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite”, Water Research, **37**:948-952, (2003).
- [50] Altundoğan, H.S. “Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp”, Process Biochemistry, **40**:1443-1452, (2005).
- [51] Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H. “Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran”, Journal of Colloid and Interface Science, **290**:61-68, (2005).
- [52] Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G. “Adsorption of Ni(II) on clays”, Journal of Colloid and Interface Science, **295**:21-32, (2006).
- [53] Aksu, Z., Çağatay, Ş.Ş. “Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous system”, Separation and Purification Technology, **48**:24-35, (2006).
- [54] Inbaraj, B.S., Sulochana, N. “Mercury adsorption on carbon sorbent derived from fruit shell of *Terminalia catappa*”, Journal of Hazardous Materials, **B133**:283-290, (2006).

- [55] Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S. “Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite”, *Journal of Hazardous Materials*, **B129**:244-252, (2006).
- [56] Muslu, Y. “Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Temel Prosesler”, Cilt II: Temel Prosesler, Su Vakfı Yayınları, 472 s., (2002).
- [57] Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. “Biosorption of Chromium (VI) Ions by Mowital ®B30H Resin Immobilized Activated Sludge in a Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon”, *Process Biochemistry*, **38**:175-186, (2002).
- [58] Yabe, M.J.S., Oliveira, E. “Heavy Metals Removal in Industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment”, *Advances in Environmental Research*, **7**:263-272, (2003).
- [59] Lyubchik, S.B., Perepichka, I.I., Galushko, O.L., Lyubchik, A.I., Lygina, E.S. “Optimization of Conditions for the Cr(III) Adsorption on Activated Carbon”, *Adsorption*, **11**:581-593, (2005).
- [60] Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Javanovic, D., Milonjic, S., Janackovic, D., Petrovic, R. “Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ Ions onto Natural and Acid-Activated Sepiolites, *Applied Clay Science*, in press.
- [61] Nakbanpote, W., Thiravetyan, P., Kalambaheti, C, “Comparison of Gold Adsorption by *Chlorella vulgaris*, Rice Husk and Activated Carbon”, *Minerals Engineering*, **15**:549-552, (2002).
- [62] Nuhoglu, Y., Malkoç, E., Gürses, A., Canpolat, N. “The Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by *Ulothrix zonata*”, *Bioresource Technology*, **85**:331-333, (2002).
- [63] Vasudevan, P., Padmavathy, V., Dhingra, S.C. “Biosorption of Monovalent and Divalent Ions on Baker’s Yeast”, *Bioresource Technology*, **82**:285-289, (2002).
- [64] Ferraz, A.I., Tavares, T., Teixeira, J.A. “Cr(III) removal and recovery from *Saccaromyces cerevisiae*”, *Chemical Engineering Journal*, **105**:11-20, (2004).

- [65] Şahin, Y., Öztürk, A. “Biosorption of chromium (VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*”, *Process Biochemistry*, **40**:1895-1901, (2005).
- [66] Bai, R.S., Abraham, T.E. “Studies on Enhancement of Cr(VI) Biosorption by Chemically Modified Biomass of *Rhizopus nigricans*”, *Water Research*, **36**:1224-1236, (2002).
- [67] Muter, O., Lubinya, I., Millers, D., Grigorjeva, L., Ventilya, E., Rapoport, C. “Cr(VI) Sorption by Inact and Dehydrated *Candida utilis* cells in the Presence of Other Metals”, *Process Biochemistry*, **38**:123-131, (2002).
- [68] Nourbakhsh, M.N., Kılıçarslan, S., İlhan, S., Özdağ, H. “Biosorption of Cr⁶⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ Ions in Industrial Waste Water on *Bacillus sp.*”, *Chemical Engineering Journal*, **85**:351-355, (2002).
- [69] Aksu, Z., Dönmez, G. “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, (2006).
- [70] Deepa, K.K., Sathishkumar, M., Binupriya, A.R., Murugesan, G.S., Swaminathan, K, Yun, S.E. “Sorption of Cr(VI) from Dilute Solutions and Wastewater by Live and Pretreated Biomass of *Aspergillus flavus*”, *Chemosphere*, **62**:833-840, (2006).
- [71] Dursun, A.Y. “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, (2006).
- [72] Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Rousan, D. “Beneficial Reuse of Chicken Feathers in Removal of Heavy Metals from Wastewater”, *Journal of Cleaner Production*, **11**:321-326, (2003).
- [73] Chu, K.H. “Removal of Copper from Aqueous Solution by Chitosan in Prawn Shell: Adsorption Equilibrium and Kinetics”, *Journal of Hazardous Materials*, **B90**:77-95, (2002).
- [74] Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F., Sun, H.F. “Cleaner Production of Carbon Adsorbents by Utilizing Agricultural Waste Corn Cob”, *Resources, Conservation and Recycling*, **32**:43-53, (2001).

- [75] Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M. “A New Procedure Lignocellulosic Anion Exchangers from Agricultural Waste Materials”, *Bioresource Technology*, **83**:195-198, (2002).
- [76] Mohan, D., Singh, K.P. “Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse-an Agricultural Waste”, *Water Research*, **36**:2304-2318, (2002).
- [77] Gardea-Torresdey, J., Hejazi, M., Tiemann, K., Parsons, J.G., Duarte-Gardea, M., Henning, J. “Use of Hop (*Humulus lupulus*) Agricultural by-Products for the Reduction of Aqueous Lead(II) Environmental Health Hazards”, *Journal of Hazardous Materials*, **B91**:95-112, (2002).
- [78] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S. “Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions”, *Bioresource Technology*, **87**:129-132, (2003).
- [79] Marshall, W.E., Wartelle, L. H, Boler, D.E., Johns, M.M., Toles, C.A. “Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid”, *Bioresource Technology*, **69**:263-268, (1999).
- [80] Vaughan, T., Seo, C.W., Marshall, W.E. “Removal of Selected Metal Ions From Aqueous Solution Using Modified Corncobs”, *Bioresource Technology*, **78**:133-139, (2001).
- [81] Saravanane, R., Sundararajan, T., Reddy, S.S. “ Chemically Modified Low Cost Treatment for Heavy Metal Effluent Management”, *Environmental Management and Health*, **12(2)**:215-224, (2001).
- [82] Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown, J., Jefcoat, I.A. “Peanut Hull Pellets as a Single Use Sorbent for the Capture of Cu(II) from Wastewater”, *Waste Management*, **22**:471-480, (2002).
- [83] Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel, S., Şencan, S. “Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies”, *Bioresource Technology*, **84**:291-293, (2002).
- [84] Uçun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F. “Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*”, *Bioresource Technology*, **85**:155-158, (2002).

- [85] Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R. “Adsorption Studies on Rice Husk: Removal and Recovery of Cd(II) from Wastewater”, *Bioresource Technology*, **86**:147-149, (2003).
- [86] Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Gad, H.M.H. “Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plants”, *Materials Letters*, **57**:1723-1731, (2003).
- [87] Acar, F.N., Malkoç, E. “The removal of chromium(VI) from aqueous solution by *Fagus orientalis L.*”, *Bioresource Technology*, **94**:13-15, (2004).
- [88] Hossain, M.A., Kumita, M., Michigami, Y., Mori, S. “Optimization of Parameters for Cr(VI) Adsorption on Used Black Tea Leaves”, *Adsorption*, **11**:561-568, (2005).
- [89] Bulut, Y., Baysal, Z. “Removal of Pb(II) from Wastewater using Wheat Bran”, *Journal of Environmental Management*, **78**:107-113, (2006).
- [90] Ozsoy, H.D., Kumbur, H. “Adsorption of Cu(II) Ions on Cotton Boll”, *Journal of Hazardous Materials*, **B136**:911-916, (2006).
- [91] 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. “Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Single Metal Solution by Chemically Modified Sugarcane Bagasse”, *Bioresource Technology*, **98**:1291-1297, (2007).
- [92] Deng, B., Bai, R. “Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanism”, *Water Resource*, **38**:2424-2432, (2004).
- [92] Baran, A., Bıçak, E., Hamarat-Baysal, Ş., Önal, S. “Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents”, *Bioresource Technology*, **98**:661-665, (2006).
- [94] Barros, A.J.M., Prasad, S., Leite, V.D., Souza, A.G. “Biosorption of Heavy Metals in Upflow Sludge Columns”, *Bioresource Technology*, **98**:1418-1425, (2007).
- [95] Standard Methods for Water and Wastewater Examinations, 19. Edition, 1997.

- [96] Bai, R.S., Abraham, T.E. “Studies on chromium (VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass”, *Bioresource Technology*, **87**:17-26, (2003).
- [97] Rengaraj, S., Yeon, K.H., Moon, S.H. “Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins”, *Journal of Hazardous Materials*, **B87**:273-287, (2001).
- [98] Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S. . “Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake”, *Journal of Hazardous Materials*, **B94**:49-61, (2002).
- [99] Yalçın, S., Apak, R. “Chromium (III, VI) speciation analysis with preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent”, *Analytica Chimica Acta*, **505**:25-35, (2004).
- [100] Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W., Garg, S.K. “Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria“, *Chemosphere*, **48**:427-435, (2002).
- [101] Garcia-Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E. “Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters”, *Materials Engineering*, **15**:539-547, (2002).
- [102] Monser, L., Adhoum, N. “ Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater ”, *Separation and Purification Technology*, **26**:137-146, (2002).
- [103] Nasernejat, B., Zadeh, T.E., Pour, B.B., Bygi, M.E., Zamani, A. “Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues”, *Process Biochemistry*, **40**:1319-1322,
- [104] Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V.K. “Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies”, *Journal of Hazardous Materials*, **B125**:211-220, (2005).
- [105] Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y.S. “Removal of lead (II) ions from syntetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column”, *Journal of Hazardous Materials*, **B123**:135-144, (2005).

- [106] Sarin, V., Singh, T.S., Pant, K.K. "Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of column from industrial effluent on activated eucalyptus bark", *Bioresource Technology*, **97**:1986-1993, (2006).
- [107] Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M. "Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*", *Journal of Hazardous Materials*, **B125**:121-129, (2005).
- [108] Aksu, Z., Gönen, F. "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves", *Process Biochemistry*, **39**:599-613, (2004).
- [109] Fiol, N., Escudero, C., Poch, J., Villaescusa, I. "Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column", *Reactive & Functional Polymers*, **66(8)**:795-807, (2006).
- [110] Bai, S.R., Abraham, T.E. "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*", *Bioresource Technology*, **79**:73-81, (2001).
- [111] Sekhar, K.C., Subramanian, S., Modak, J.M., Natarajan, K.A. "Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control", *Int. J. Min. Process*, **53(1/2)**:107-120, (1998).
- [112] Ibanez, J.P., Umetsu, Y. "Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads", *Hydrometallurgy*, **72**:327-334, (2004).
- [113] Oliveira, E.A., Montanher, S.F., Andrade, A.D., Nobrega, J.A., Rollemberg, M.C. "Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice-bran", *Process Biochemistry*, **40(11)**:3485-3490, (2005).
- [114] Fahim, N.F., Barsoum, B.N., Eid, A.E., Khalil, M.S. "Removal of chromium (III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste", *Journal of Hazardous Materials*, **B136**:303-309, (2006).
- [115] Lach, J., Okoniewska, E., Neczaj, E., Kacprzak, M. "Removal of Cr(III) cations and Cr(VI) anions on activated carbons oxidized by CO₂", *Desalination*, **206**:259-268, (2007).

- [116] Arica, M.Y., Tüzün, I., Yalçın, E., Ince, Ö., Bayramoğlu, G. “Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions”, *Process Biochemistry*, **40**:2351-2358, (2005).
- [117] Alinnor, I.J. “Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash”, *Fuel*, **86**:853-857, (2007).
- [118] Bajpai, J., Shrivastava, R., Bajpai, A.K. “Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr (VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects*, **236**:81-90, (2004).
- [119] Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G. “Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell”, *Water Research*, **34(11)**:2955-2962, (2000).
- [120] Sharma, P., Kumari, P., Srivastava, M.M., Srivastava, S. “Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds”, *Bioresource Technology*, **98**:474-477, (2007).
- [121] Aravindhan, R., Madhan, B., Rao, J.R., Nair, B.U. “Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79(11)**: 1251-1258, (2004).
- [122] Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Tancredi, N., Piriz, J., Vivo, G., Rodriguez, J.J. “Influence of surface composition and pore structure on Cr(III) adsorption onto activated carbons”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41(24)**: 6042-6048, (2002).
- [123] Mohan, D., Singh, K.P. Singh, V.K. “Trivalent chromium removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth”, *Journal of Hazardous Materials*, **135**:280-295, (2006).
- [124] Rengaraj, S., Joo, C.K., Kim, Y., Yi, J. “Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins:1200H, 1500H and IRN97H”, *Journal of Hazardous Materials*, **102(2/3)**: 257-275, (2003).

- [125] Li, Y.S., Liu, C.C., Chiou, C.S. “Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge”, *J. Colloid Interface Sci.*, **273(1)**:95-101, (2004).
- [126] Gode, F., Pehlivan, E. “Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals”, *Fuel Process. Technol.*, **86(8)**:875-884, (2005).
- [127] Alguacil, F.J., Alonso, M., Lozano, L.J. “Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using amberlite IR-120 resin:batch and continuous ion exchange modelling”, *Chemosphere*, **57(8)**:789-793, (2004).
- [128] Loukidou, M.X., Zouboulis, A.I., Karapandios, T.D., Matis, K.A. “Equilibrium and kinetic modelling of chromium (III) biosorption by *Aeromonas caviae*”, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **242(1-3)**:93-104, (2004).
- [129] Karhikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R. “Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea brasiliensis* sawdust activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, **124(1-3)**:192-199, (2005).
- [130] Khezami, L., Capart, R. “Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons:kinetic and equilibrium studies”, *Journal of Hazardous Materials*, **123(1-3)**:223-231, (2005).
- [131] Wartelle, L.H., Marshall, W.E. “Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride”, *Water Research*, **39(13)**:2869-2876, (2005).
- [132] Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., Chaudhari, S. “Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds”, *Bioresource Technology*, **97(7)**:949-956, (2006).
- [133] Hu, Z., Lei, L., Li, Y., Ni, Y. “Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution”, *Separation and Purification Technology*, **31(1)**:13-18, (2003).
- [134] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M. “Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents”, *Adv. Environ. Res.*, **6(4)**:533-540, (2002).

- [135] Say, R., Yılmaz, N., Denizli, A. “Removal of chromium(VI) ions from synthetic solutions by the fungus *Penicillium purpurogenum*”, Eng. Life Sci., **4(3)**:276-280, (2004).
- [136] Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N., Gupta, A. “Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina”, Bioresource Technology, **91**:305-307, (2004).
- [137] Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N. “Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent”, Journal of Hazardous Materials, **B122**:161-170, (2005).
- [138] Machado, R., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., “Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **77**:1340-1348, 2002.
- [139] Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J. “Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon”, J.Chem.Tech.Biotechnol., **62(1)**:64-67, (1995).
- [140] Özdemir, G., Öztürk, T., Ceyhan, N., Isler, R., Coşar, T. “Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge”, Bioresource Technology, **90**:71-74, (2003).
- [141] Verma, A., Chakraborty, S., Basu, J.K. “Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents”, Separation and Purification Technology, in press.
- [142] Gode, F., Pehlivan, E. “Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature”, Journal of Hazardous Materials, **B136**:330-337, (2006).
- [143] Gode, F., Pehlivan, E. “Sorption of Cr(III) onto chelating b-DAEG-sporopollenin and CEP-sporopollenin resins”, Bioresource Technology, **98**:904-911, (2007).
- [144] Özdemir, G., Ceyhan, N., Öztürk, T., Akırmak, F., Coşar, T. “Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoea sp.* TEM18”, Chemical Engineering Journal, **102**:249-253, (2004).

- [145] Shen, J., Duvnjak, Z. “Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles”, *Process Biochemistry*, **40**:3446-3454, (2005).
- [146] Birlik, E., Ersöz, A., Açıklalp, E., Denizli, A., Say, R. “Cr(III)-imprinted polymeric beads: Sorption and preconcentration studies”, *Journal of Hazardous Materials*, **140**:110-116, (2007).
- [147] Hamadi, N., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q. “Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust”, *chemical Engineering Journal*, **84**:95-105, (2001).
- [148] Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H. “Biosorption of Cr⁺³, Cd⁺² and Cu⁺² ions by blue-green alga *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process”, *Chemosphere*, in press.
- [149] Jeon, C., Yoo, Y.J., Hoell, W.H. “Environmental effects and desorption characteristics on heavy metal removal using carboxylated alginic acid”, *Bioresource Technology*, **96**:15-19, (2005).
- [150] Park, D., Yun, Y.S., Jo, J., H., Park, J.M. “Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*”, *Water Research*, in press.
- [151] Selvaraj, K., Manonmani, S., Pattabhi, S. “Removal of hexavalent chromium using distillery sludge”, *Bioresource Technology*, **89**:207-211, (2003).
- [152] Evans, J.R., Davids, W.G., MacRae, J.D., Amirbahman, A. “Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells”, *Water Research*, **36**:3219-3226, (2002).
- [153] Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J., Liu, H. “Biosorption of copper (II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column”, *Journal of Hazardous Materials*, **B133**:262-268, (2006).
- [154] Sight, T.S., Pant, K.K. “Experimental and modeling studies on fixed bed adsorption of As(II) ions from aqueous solution”, *Separation and Purification Technology*, **48(3)**: 288-296, (2006).
- [155] Lv, L., Wang, K., Zhao, X.S. “Effect of operating conditions on the removal of Pb⁺² by microporous titanosilicate ETS-10 in a fixed-bed column”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **305**:218-225, (2007).

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Silifke’de doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Silifke’de tamamladım. 1997 yılında Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. 2001 yılında Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansımı tamamlayarak Yüksek Mühendis ünvanını aldım. 2001 yılında Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilin Dalı’nda Doktora öğrenimime başladım. 2001 yılından itibaren Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktayım. Evliyim.

Bilimsel Etkinlikler:

Yurtdışı Yayınlar

1. Özsoy H.D., Ünyayar A., Mazmanci M.A., “Decolourisation of Reactive Textile Dyes Drimarene Blue X3LR and Remazol Brilliant Blue R by *Funalia trogii* ATCC 200800” Biodegradation, 16:3, 195-204, 2005.
2. Özsoy H. D., Kumbur, H., Özer, Z. “Adsorption of Copper (II) Ions to Peanut Hulls and *Pinus brutia* Sawdust”, International Journal of Environment and Pollution, (Basım aşamasında).
3. Özsoy H. D., Kumbur, H., “Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll”, Journal of Hazardous Materials, B136:911-916, 2006.

Yurtiçi Yayınlar

1. Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., “Mersin İlinde Hassas Bölgelerde Gürültü Düzeylerinin 1998-2002 Yılları Arasındaki Değişiminin Araştırılması”, Ekoloji-Çevre Dergisi, Ekim-Kasım-Aralık, Cilt: 13, Sayı:49, 2003.
2. Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., "Mersin Soda Fabrikasında TS EN ISO 14000 Çevre Yönetim Sistemi Uygulamaları", TSE Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, Yıl: 43, Sayı:505, ISSN 1300-8366, 46-52, Ocak 2004.

3. Özsoy H. D., Kumbur, H., Özer, Z. “Investigation of Inside Noise Levels of Different Workshops and Shopping Centres in Mersin Province”, Çevre Bilimleri Dergisi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Uygulama ve Araştırma Merkezi, basım aşamasında.

Yurt dışı Bildiriler

1. Özer, H., Kumbur, H., Demirel, Z.A., Özsoy, H.D., “The Investigation of Solid Waste Landfill of Mersin on the Water Quality and Application of WQM-CAL Model”, EWRA Symposium on Water Resources Management: Risks and Challenges for the 21st Century, Dokuz Eylül University, Water Resources Management Research and Application Center-EWRA (European Water Resources Association), September 2-4, 2004, 235-241, İzmir, Turkey.
2. Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., Karabulut, A., “Removal of Cu (II) from Aqueous Solutions by Peanut Hull”, (poster presentation), International Symposium on Earth System Science 2004, İstanbul University, 877-881, September 8-10, 2004, İstanbul , Turkey.
3. Özsoy, H.D., Kumbur, H., “Removal of Mn (II) Ions from the Aqueous Solutions by Cotton Boll”, (poster presentation), International Conference on Environment: Survival and Sustainability, Near East University, 19-24 February 2007, Nicosia, Northern Cyprus.

Yurt içi Bildiriler

1. Ünyayar, A., Göksu,Ö., Mazmanci, M.A., Özsoy, H.D., Deveci,T., ”Tekstil Boyarmaddelerinin Ardışık Anaerobik-Anoksik-Aerobik Bioreaktörlerle Renginin Giderilmesi” IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 364-370, 2001.
2. Özsoy H.D., Ünyayar A., Mazmanci M.A., Deveci T., “Tekstil Boyar Maddesi Remazol Brilliant Blue R’ nin Beyaz Çürükçül Funguslarla Renk Giderimi”, IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 168-174, 2001.

3. Deveci,T., Ünyayar, A., Mazmanci, M.A., Özsoy, H.D., “*Trametes versicolor* dan Elde Edilen Kültür Filtratı ile Remazol Brilliant Blue R’ nin Renk Giderimi“ Ulusal Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi, 450-457, 2001.
4. Özsoy, H.D., Ünyayar, A., Mazmanci, M.A., Deveci,T., “Drimaren Blau X3LR’nin Beyaz Çürükçül Funguslar *Funalia trogii* ve *Phanerochaete chrysosporium* ME446 Tarafından Renk Giderimi“, Ulusal Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi, 440-449, 2001.
5. Deveci T., Ünyayar A., Mazmanci M.A., Özsoy H.D., “Kati Faz Fermentasyonunda Üretilen *Funalia trogii* den Elde Edilen Kültür Filtratı ile Remazol Brillant Blue R nin Renk Giderimi Üzerine Etkisi”, XII. Biyoteknoloji Kongresi, 141-146, 2001.
6. Özsoy H.D., Ünyayar A., Mazmanci M.A., Deveci T., “Drimaren Blau X3LR nin Beyaz Çürükçül Fungus *Funalia trogii* tarafından 24 saatte Renk Giderimi”, XII. Biyoteknoloji Kongresi, 147-151, 2001.
7. Çakmak, H., Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., ”İçel (Mersin)’de Endüstriden Kaynaklanan Hava Kirleticilerinin Mevcut Durumunun Araştırılması”, Balıkesir Üniversitesi, IV. Mühendislik-Mimarlık Sempozyumu,103-111, 11-13 Eylül 2002.
8. Özbozkurt, I., Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., “Sahil Sitelerinin Eysel Atıksularının Değerlendirilmesine Yönelik Model Çalışma”, Balıkesir Üniversitesi, IV. Mühendislik-Mimarlık Sempozyumu,55-65, 11-13 Eylül 2002.
9. Dizge, N., Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., “Kent Bilgi Sisteminin Yerel Yönetimlere Uygulanması- Davultepe Belediyesi Örneği”, Balıkesir Üniversitesi, IV. Mühendislik-Mimarlık Sempozyumu,235-244, 11-13 Eylül 2002.
10. Ünyayar, A., Mazmanci, M.A., Özsoy, H.D., Deveci, T., “Remazol Black B (Reaktif Black 5)’in Beyaz Çürükçül Funguslar Tarafından Renk Giderimi”, Balıkesir Üniversitesi, IV. Mühendislik-Mimarlık Sempozyumu,47-54, 11-13 Eylül 2002.
11. Ünyayar, A., Çakmak, M.E., Mazmanci, M.A., Özsoy, H.D., “Sentetik Olarak Hazırlanan Tekstil atıksuyunun Beş Basamaklı Bardenpho Sistemi Kullanılarak Renk ve KOİ Gideriminin Araştırılması”, Balıkesir Üniversitesi, IV.Mühendislik-Mimarlık Sempozyumu,29-35, 11-13 Eylül 2002.

12. Kinaci, A., Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., “Soda Fabrikasında ISO 14000 Çevre Yönetim Sistemi Uygulamaları”, İstanbul Teknik Üniversitesi, 8.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, EKK 2002, 335-342, 18-20 Eylül 2002.
13. Barıldar, İ., Yılmaz, C., Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., “Mersin’in Gürültü Kirliliği Haritasının Oluşturulması”, (Poster Sunumu), İstanbul Teknik Üniversitesi, 8.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, EKK 2002, 451-458, 18-20 Eylül 2002.
14. Kumbur, H., Bilici, Ö.E., Özer, Z., Özsoy, H.D., “Mersin Çevresindeki Ekstrem Yağışların Meteorolojik Analizi ve Çevreye Olan Etkileri”, (Poster Sunumu), Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü, 1. Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 371-380, 16-18 Ekim 2002.
15. Söğüt, D., Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., “Mersin İli Kazanlı Kasabası Su Kaynaklarının Kirlilik Durumunun Araştırılması”, (Poster Sunumu), Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü, 1. Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 371-380, 16-18 Ekim 2002.
16. Kumbur, H., Özyurt, M., Özsoy, H.D., Özer, Z., Ataçağ, H., “Mersin İlinde Güneş Enerji Sistemlerinde Olası Su Kirliliği Problemleri”, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu IV, Gebze, 89-94, 9-10 Ekim 2003.
17. Demirel, Z., Özer, Z., Özsoy, H.D., Kumbur, H., “Mersin Akiferinin Mersin Şehir Merkezindeki Su Kalitesi ve Ağır Metal Kirliliği”, Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü 10. Yıl Sempozyumu, Bildiri Özetleri Kitabı, 88, 15-18 Ekim 2003.
18. Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., “Mersin İli Şehir Merkezi İçme Suyu Şebekesinde Klor Değişiminin Araştırılması”, Sürdürülebilir Kalkınma İçin Biyoteknoloji Çalıştayı, 21- 24 Ekim 2003, İzmir.
19. Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., “Mersin İlinde Çeşitli Endüstrilere Ait Gürültü Düzeylerinin İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Açısından İncelenmesi”, 9. Ergonomi Kongresi, 16-18 Ekim 2003, Denizli.
20. Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., “Mersin İlinde Ulaşımdan Kaynaklanan Gürültü Düzeylerinin Belirlenmesi”, TMMOB Makine Mühendisleri Odası IV. Ulaşım ve Trafik Kongresi, Bildiriler Kitabı, 289-295, Eylül 2003.

21. Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., Akarsu, E., “Mersin İlinde Çeşitli Yapılarda İç Ortam Gürültülerinin Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi” (Poster sunumu) V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 1-4 Ekim 2003, Ankara, 542-550.
22. Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Dalaklıoğlu, S., “Mersin İli Mezitli Kasabası İçme Suyu Şebekesinde Klor Derişiminin Araştırılması”, (Poster Sunumu), Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu IV, 9-10 Ekim 2003, Gebze, 398-404.
23. Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., (2004),” Mersin İlinde Trafikten Kaynaklanan Gürültü Düzeylerinin Son Yedi Yıl (1998-2004) İçerisindeki Değişiminin Araştırılması”, Çevre 2004, 1. Ulusal Çevre Kongresi Bildirileri, Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 13-15 Ekim, Sivas.
24. Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., (2004), “Mersin İlinde Yer Alan Çeşitli İşletmelere Ait İç Ortam Gürültülerinin Belirlenmesi”, 10.Ergonomi Kongresi, Uludağ Üniversitesi, 7-9 Ekim 2004, Bursa.
25. Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., (2005), “Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İli’nde Kullanım Düzeyleri”, GAP, IV. Tarım Kongresi, Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 21-23 Eylül 2005, 702-707, Şanlıurfa.
26. 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.
27. Kumbur, H., Ozsoy, H.D., Ozer, Z., Misci, O., Demiray, H. (2005), “Pamuk Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerinden Cu(II) İyonlarının Gideriminin Araştırılması” , VI. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Çevre Mühendisleri Odası, 23-26 Kasım 2005, 308-313, İstanbul.
28. 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 Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, 11-12 Mayıs 2006.

29. Özyurt M., Kumbur H., Özer Z., Özsoy H.D., “ Türkiye’de Çevre Mühendisliği Eğitiminin Mevcut Durumunun Değerlendirilmesi”, Ulusal Çevre Sempozyumu 2007, Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 18-21 Nisan 2007.
30. Özsoy H.D., Kumbur H., “Endüstriyel Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Ağır Metal Gideriminde Kullanılan Çeşitli Adsorbentler ve Giderim Verimleri” (poster sunum), Ulusal Çevre Sempozyumu 2007, Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 18-21 Nisan 2007.
31. Kumbur, H., Ozsoy, H.D., Çakmak M., Şahindokuyucu İ., “Mersin Üniversitesi Çiftlikköy, Yenişehir ve Tece Kampus Sularının Kimyasal Parametrelerinin İncelenmesi”, (poster sunum), Ulusal Çevre Sempozyumu 2007, Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 18-21 Nisan 2007.

Burslar

1. “From Waste Water to Fresh Water: Technical and Socio-Economic Aspects of A Vital Resource”, Envisummer 2003 Yazokulu, Paderborn Üniversitesi, Bursu veren kuruluş: DAAD (Alman Akademik Değişim Servisi), 27 Temmuz-8 Ağustos 2003, Paderborn, Almanya.
2. TÜBİTAK Lisansüstü Öğrencileri İçin Yurtdışı Araştırma Burs Programı (Program Kodu: 2214), Iowa State University, Department of Civil-Construction and Environmental Engineering, 15 Haziran-15 Eylül 2006, Ames, Iowa, USA.