

**T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

**BAĞ BUDAMA ATIĞI KULLANARAK ÇÖZELTİLERDEKİ KROMUN
BİOSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şule ZOR

MUĞLA 2011

T.C.
MUGLA ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Doç. Dr. Mehmet Uğurlu danışmanlığında Şule Zor tarafından hazırlanan Bağ Budama Atığı Kullanılarak Çözeltilerdeki Kromun Biyosorpsiyonu başlıklı tez, 10/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Ahmet BALCI	İmza :
Üye	: Doç. Dr. Mehmet UĞURLU	İmza :
Üye	: Yr. Doç. Dr. Hamdi KARAOĞLU	İmza :

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenen ve her türlü desteği sağlayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Uğurlu' ya teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam esnasında benden her türlü yardımı esirgemeyen Sayın Uzman Hamdi Karaoğlu' ya bana olan desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım süresince bana maddi manevi destek veren çok değerli hocam Recep Erten'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmam esnasında bana her türlü yardımda bulunan kardeşlerim Şeyda Zor'a, Veli Zor'a teşekkür ederim. Hayatım boyunca benden maddi manevi her türlü yardımı esirgemeyen çok sevgili aileme tez çalışmam esnasında gösterdikleri teşvik ve ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Şule Zor

MUĞLA / Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖN SÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET.....	V
ABSTRACT	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ	X
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	2
1.1.1. Adsorbentlerin özellikleri.....	2
1.1.2. Adsorbent çeşitleri	3
1.1.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	3
1.1.4. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler	4
1.1.5. Adsorpsiyon çeşitleri.....	6
1.2. Atıksular	7
1.2.1. Atıksuların özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilir.	8
1.2.1.1. Fiziksel özellikler	8
1.2.1.2. Kimyasal özellikler	8
1.2.1.3. Biyolojik özellikler.....	9
1.2.2. Atıksu kalite kriterleri ve standartları	9
1.2.3. Atıksuların arıtım yöntemleri	10
1.2.3.1. Fiziksel arıtım yöntemleri	10
1.2.3.2. Kimyasal arıtım yöntemleri	11
1.2.3.3. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	12
1.3. Cr(III), Kullanıldığı Sektörler ve Oluşan Atıksular	12
1.4. Bağ Budama Atığı.....	14
1.4.1. Budama ve budama işlemleri	14
2. KAYNAK ÖZETLERİ	16
2.1. Bu Çalışmanın Amacı	17

3. MATERYAL VE METOT	18
3.1. Adsorbent Hazırlanması.....	18
3.2. Adsorbat Hazırlanması.....	18
3.3. Deneysel Adsorpsiyon Çalışmaları.....	18
3.4. Cr(III) Analizi	19
3.5. Desorpsiyon Deneyleri.....	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	20
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	23
5.1. Bağ Budama Atığının Özellikleri.....	23
5.2. Adsorpsiyonda Farklı Parametrelerin Etkisi	26
5.2.1. Adsorbent in dozajının etkisi	26
5.2.2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi	27
5.2.3. Adsorpsiyon prosesinde pH'ın etkisi	27
5.2.4. Sıcaklık etkisi.....	299
5.2.5. Desorpsiyon deneyleri.....	30
5.3. Adsorpsiyon İzotermi	31
5.4. Kinetik Analiz	34
5.5. Diğer Adsorbentler ile Karşılaştırılması	36
5.6. Termodinamik Çalışmalar.....	36
6. SONUÇLAR	41
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	477

BAĞ BUDAMA ATIĞI KULLANILAN ÇÖZELTİLERDEKİ KROMUN BİOSORPSİYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Şule ZOR

MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2011

ÖZET

Sunulan çalışmada; bağ budama atığı kullanılarak sulu ortamdan Cr(III) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi araştırıldı. Başlangıç Cr(III) konsantrasyonu, adsorbent miktarı, sıcaklık, temas süresi ve çözelti pH'ı gibi farklı parametrelerin etkisi incelendi. Bu parametreler incelendiğinde; denge zamanı 30 dakika, optimum pH 5.0 ve sıcaklık 293K olarak gözlemlendi. Bağ budama örneklerindeki kinetik veriler incelendiğinde ise, ikinci dereceden modele ($R^2 > 0.99$) uygunluk gösterdiği, buna karşın birinci dereceden kinetik model ($R^2 < 0.89$) ile intra-partikül difüzyon modeline ($R^2 < 0.88$) uygun olmadığı görüldü. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak yorumlandı ve bağ budama atığı üzerinde Cr (III)'ün adsorpsiyonunun Langmuir modeline ($R^2 > 0,990$) Freundlich denkleminde ($R^2 < 0,980$) daha çok uygunluk gösterdiği görüldü. Aynı zamanda, ΔH^* , ΔG^* , ve ΔS^* gibi termodinamik parametrelerde hesaplandı. Bu çalışmalardan, bağ budama atığı ile yapılan Cr(III)'ün biosorpsiyonunun ekzotermik olduğu görüldü. Çalışmanın daha sonraki aşamasında ise, kullanılan bağ budama atıklarına ait, FTIR, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışınları (EDX) gibi karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında bitkisel bir atık olan bağ budama atıklarının Cr(III) iyonlarının gideriminde etkili adsorbent olarak kullanılabileceği görüldü.

Anahtar Kelimeler : Cr(III), bağ budama atıkları, biosorpsiyon, desorpsiyon termodinamik parametreler

Sayfa adedi : 47
Tez yöneticisi : Doç. Dr. Mehmet UĞURLU

BIOSORPTION OF CROM FROM SOLUTIONS USING VINEYARD PRUNING WASTE**(M. Sc. Thesis)****Şule ZOR****MUĞLA UNIVERSITY
INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY****2011****ABSTRACT**

In the present study, using bond pruning waste from aqueous solution of Cr (III) ions removal by adsorption process was investigated. The kinetics and biosorption mechanism of Cr(III) ions on vineyard pruning waste (VPW) have been studied using different parameters such as initial concentration, biosorbent dosage, temperature, contact time and solution pH. These parameters are examined; equilibrium time of 30 minutes, the optimum pH was 5.0 and the temperature 293K. The kinetic data for the VPW samples support the pseudo-second-order model ($R^2 > 0.99$), but the first-order kinetic model ($R^2 < 0.89$) and intra-particle model ($R^2 < 0.88$) did not adequately correspond to the experimental values. The equilibrium adsorption data were interpreted using Langmuir and Freundlich models, and the adsorption of Cr(III) on VPW was better represented by the Langmuir equation ($R^2 > 0.990$) than Freundlich ($R^2 < 0.980$). In addition, thermodynamic parameters such as ΔH^* , ΔG^* , and ΔS^* were found out to be 72.71, -18.77 kJ/mol and -301.93 J/mol K, respectively. The negative value of ΔH^* (-18.77 kJ/mol) showed that the biosorption of Cr(III) on VPW is exothermic. VPW has been characterized by FT-IR, scanning electron microscopy (SEM), BET surface area and energy dispersive X-rays (EDXs). The results have confirmed the applicability of this the VPW as an efficient biosorbent for Cr(III) ions.

Keywords : Trivalent chromium, Vineyard pruning waste, Biosorbent, Desorption, Thermodynamic parameters.

Number of pages : 47
Advisor : Ass. Prof. Mehmet UĞURLU

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 5.1 Bağ budama atığı (1) ve Cr(III) adsorplanmış bağ budama atıklarına (2) ait FT-IR spektrumları.....	24
Şekil 5.2 Bağ budama atığı (a) ve Cr(III) adsorplanmış bağ budama atıklarına (b) ait SEM görüntüleri.....	25
Şekil 5.3 Bağ budama atığının analizinde X ışını enerji dağılımı (EDX) (a) öncesi ve (b) Cr (III)'ün sorpsiyonundan sonra.....	25
Şekil 5.4 Cr(III)'ün ayırımı için adsorbent dozajı etkisi (303K; pH: 4.2, Cr(III):15 mgL ⁻¹)	26
Şekil 5.5 Cr(III)'ün adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi (katı/ sıvı: 5 gL ⁻¹ , 303K, pH: 4.2)	27
Şekil 5.6 Bağ budama atığında Cr(III)'ün adsorpsiyonunda pH'ın etkisi (katı/sıvı: 5gL ⁻¹ , 303K, zaman:1h)	28
Şekil 5.7 Krom için Eh–pH diagram.....	29
Şekil 5.8 Cr(III)'ün adsorpsiyonunda farklı sıcaklıkların etkisi (konsantrasyon: 15 mgL ⁻¹ , katı/sıvı: 5.0gL ⁻¹ , pH: 4.2)	30
Şekil 5.9 Bağ budama atığında Cr(III)'ün desorpsiyonunda farklı başlangıç pH'ının etkisi.(Katı/sıvı:5 gL ⁻¹ ; 60 min; Cr(III): 15 mg L ⁻¹)	31
Şekil 5.10 (a) Adsorpsiyon için Arrhenius noktası ve (b) ln(k ₂ /T) noktası vs. bağ budama atığında Cr(III)2ün adsorpsiyonu için 1/T.....	38

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 Kromun fiziksel özellikleri.....	13
Tablo 4.2 Değişik Başlangıç Konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla adsorplanan miktardaki değişim (0.25g/50ml, oda sıcaklığı, doğal pH)	20
Tablo 4.3 Katı-sıvı oranlarının etkisi (0.125g/50ml, 15ppm, oda sıcaklığı, doğal pH)	20
Tablo 4.4 Sıcaklık etkisi (0.25g/50ml, 15ppm, doğal pH)	21
Tablo 4.5 pH etkisi (30oC, 0.25g/50ml, 15ppm, 60dk)	21
Tablo 4.6 Değişik konsantrasyon etkisi (30°C, 0.25g/50ml, 15ppm, 60dk) ...	22
Tablo 4.7 Desorpsiyon deneyleri (0.5g/100ml, 15ppm, oda sıcaklığı)	22
Tablo 5.7 C(III) iyonlarının bağ budama atığı ile yapılan adsorpsiyonda Langmuire ve Freundlich adsorpsiyonuna ait parametreler.....	39
Tablo 5.8 Birinci, ikinci derecede ve partikül difüzyon modeline ait değişimler.....	39
Tablo 5.9 Değişik adsorbentlerle yapılan adsorpsiyon sonucu adsorpsiyon kapasitesindeki değişimler.....	40

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Semboller**

g/L	: Litrede gram olarak
g/cm ³	: 1 cm ³ hacimde gram olarak
g/ml	: Mililitrede gram olarak
K	: Kelvin sıcaklık birimi
kJ/mol	: Molde kilojoule olarak
mg/L	: Litrede miligram olarak
µg/g	: Gramda mikrogram olarak
nm	: Nanometre
ppm	: 1 birimlik oranı gerekir
rpm	: dakikadaki dönüş sayısı

Kısaltmalar

BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EDX X	: X Işını Enerji Dağılımı
FT_IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi
pH	: Asitlik Değeri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviolet Işığı

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihi boyunca, toplumlar doğa ile etkileşim halinde yaşamışlardır. Geçen süreç içerisinde, insanlar doğayı tükenmez kaynak zinciri olarak algılamış, hiçbir önlem almadan yapılan işletmeler tüm dünyaya yayılmıştır. Tarım alanlarının açılması ve yeni yerleşim birimlerinde doğayı olumsuz yönde etkilemiştir. İnsan aktiviteleri sonucu meydana gelen aşırı miktardaki organik ve inorganik bileşikler her yıl çevreye bırakılmaktadır. Bunların bir kısmı bilinçli olarak bir takım düzenlemelerle, bir kısmı ise kaza sonucuyla çevreye verilmektedir.

Günümüzde karşılaşılan ciddi sorunlardan biri de sanayi atıklarından ve diğer atıklardan kaynaklanan çevre kirlenmesidir. Daha çok endüstriyel atıklardan ağır metaller; toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Kirlenen bu sahalar, bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle zamanımızın en önemli konusu olan endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirilmelidir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisler gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu sebeple su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır (Kabaş, 2007).

Ağır metallerin nehirlerde ve sulu ortamlarda birikmesi hem akuatik yaşamı olumsuz yönde etkilemekte hem de besin zinciri içerisinde insan sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca bazıları, çevrede lipofil özellik kazanarak su, bitki ve hayvanlarda birikip besin zinciri ile insanlara ulaşmaktadır.

Çabuk sanayileşme ve şehirleşme sonucunda toksik metal miktarındaki artma ekosistem için potansiyel bir risk haline gelmiştir. Madencilik ve akımla kaplamanın yer aldığı pekçok endüstride, uranyum, kadmiyum, kurşun, civa ve bakır gibi ağır metaller yüksek seviyede dışarıya verilmektedir. Bu üretim prosesleri sonucu oluşan işlenmemiş atıkların çevre üzerinde ters etkileri vardır. İçeriğinde ağır metal bulunan sanayi atıklarının döküldüğü nehirlerde ve sulu ortamlarda meydana gelen birikim hem akuatik yaşamı hem de insan sağlığını etkilemektedir. Toprak ve havada kirlilik yaratan materyaller de zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir. Ayrıca zararlı maddeler canlı organizmalar tarafından su ile birçok

yoldan kolay ve yaygın olarak alınabilmektedir. Suda bulunan ağır metaller; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar yiyecek ve içecekleri ile birlikte belirli miktarlarda metalleri de alırlar. Özellikle toksik organik atıkların metallerle birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha toksik hale geçmeleri önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle tarım, hayvancılık ve içme suyu olarak kullanılacak suların ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen limite indirmek gerekmektedir. Kirli suların temizlenmesinde, suyun orijinine, türüne, temizlendikten sonra kullanım amacına ve yöre kaynaklarına göre değişik yöntemler kullanılmaktadır. Su tasfiyesi yöntemlerinden biri de adsorpsiyon yöntemidir. Adsorbent madde olarak karbon, çeşitli polimerler, reçineler, uçucu kül, jeller, alüminyum oksit, silikatlar, saman, talaş, killer, çeşitli bitki türleri, zeolitler gibi birçok madde kullanılmıştır.

1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere yani yüze tutunan maddelere adsorban denir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. Diğer bir anlamıyla tutan maddedir.

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorban ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler

1.1.1. Adsorbentlerin özellikleri

- Zehirsiz olmalı
- Çevre için zararsız olmalı
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı
- Adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmalı
- İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

- Suda çözünmemeli
- Kolayca geri kazanılabilmeli
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalı

1.1.2. Adsorbent çeşitleri

I. Doğal Adsorbentler (kitosan,zeolit,kil,selüloz)

- * Kolay elde edilebilen maddelerdir
- * Önişlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorbent türüdür
- * Maliyeti azdır bu yüzden daha çok tercih edilirler
- * Çok fazla atık çıkarmazlar bu nedenle çevreye zararı azdır
- * Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır

II. Yapay Adsorbentler (aktif karbon,silika jeller)

- * Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
- * Üretimi zordur.
- * Maliyeti yüksektir.
- * Zehirli olabilirler.
- * Sağlığa zararlı olabilirler.
- * Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler.

1.1.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen etmenler şöyle sıralanabilir;

- Adsorbentin yüzey alanı
- Adsorbentin gözenek genişliği
- Adsorbentin yapısı, derişimi, çözünürlüğü
- Çözeltinin pH'sı
- Çözeltinin sıcaklığı
- Çözeltide bulunan diğer adsorbentlerin varlığı

1.1.4. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar.

Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler. Arıtılmadan tesisten çıkan bu gibi maddelerle alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOC ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon amacı ile kullanılır

Adsorpsiyon prosesi süresince çözeltideki kirletici adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu porların yüzeylerinin oluşturduğu geniş bir alana adsorbe olurken, pek azı partikülün dış yüzeyine adsorbe olur. Kirleticinin çözelti fazından adsorbente transferi, adsorbent tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonunun çözeltideki konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar sürer ve dengeye ulaştığında transfer olayı durur.

Adsorpsiyon prosesinin kinetiği, kirleticinin çözeltiden, taneciklerindeki porlara transfer hızını açıklar. Adsorpsiyon olayında proses boyunca üç farklı mekanizma işler.

- I. Adsorbe olacak molekül ilk olarak ana çözeltiden adsorbentin yüzeyine taşınmalıdır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, molekülün adsorbenti çevreleyen çözücü filmi geçmesi gerekir ki bu olaya 'Film Difüzyonu' adı verilir.
- II. Adsorbat molekülü, porun adsorbe olacağı iç yüzeyine taşınmalıdır. Bu proses ise 'Por Difüzyonu' olarak adlandırılır.
- III. Adsorbat molekülünün porların iç yüzeyine adsorbe olması

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden önemli olan birkaçı; karıştırma hızı, adsorbentın karakteristikleri, adsorbentın karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat moleküllerinin boyutu, pH ve sıcaklıktır.

Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma miktarına bağlı olarak hem film hem de por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Şayet karıştırma hızı nispeten düşük olursa, adsorbenti çevreleyen film tabakası kalın olacak ve bunun sonucunda da film difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Eğer yeterli karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı artacak ve por difüzyon hızı, hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Partikül boyutu ve yüzey alanı aktif karbonun bir adsorbent olarak kullanımı açısından önemli özellikleridir. Partikül boyutu ve yüzey alanı aktif karbonun bir adsorbent olarak kullanımı açısından önemli özellikleridir. Partikül boyutu adsorpsiyonun hızını etkiler. Partikül boyutu düştükçe adsorpsiyon hızının arttığı unutulmamalıdır. Bu yüzden toz aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı sistemlerde daha yüksektir.

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentın toplam yüzey alanına bağlıdır. Bir molekülün adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için öncelikle, molekülün çözücünden ayrılması ve adsorbat yüzeyine tutunması gerekir. İyi çözünebilen bileşikler, çözücülerine karşı yüksek ilgi duyduklarından bu bileşiklerin adsorbe olmaları, zor çözünen bileşiklerin adsorbe olmalarından daha zordur. Buna rağmen az çözünebilen bileşikler zor adsorplanabilirken, kimi iyi çözünen bileşiklerin kolayca adsorplanabildiği istisnalar vardır. Adsorplanabilirlik ile çözünürlük arasındaki ilişkiyi bulmak için yapılan çalışmalarda pek bir ilerleme kaydedilememiştir.

Adsorbat molekülünün adsorbe olabilmesi için, adsorbentın porlarına girmesi gerekmektedir. Diğer bir ifadeyle molekülü adsorbentın porlarına girebilecek kadar büyük olursa adsorpsiyon en güçlü seviyesine ulaşır. Çoğu atık sular oldukça geniş bir aralıkta geniş molekül boyutlarına sahip bileşikleri içerirler. Bu gibi durumlarda moleküler perdeleme riski ortaya çıkar. Porları tıkayan geniş moleküller küçük moleküllerin porlara girmesini engeller. Buna rağmen, hem porların, hem de moleküllerin düzensiz şekilleri böylesi bir por tıkanmasını önleyebilir. Ayrıca, küçük moleküllerin daha yüksek olan mobiliteleri, onların büyük moleküllerden önce ve daha hızlı difüze olmalarına imkân sağlar.

Sıcaklık ve pH adsorpsiyonu etkileyen diğer faktörlerdendir. Adsorplanan miktar üzerinde güçlü bir etkiye sahiptirler. Hidrojen iyonlarının çok güçlü adsorbe olmaları ve pH'nın kısmen iyonizasyonu sonucu organik asitler düşük pH'da daha iyi adsorplanabilirler. Buna karşın, organik bazlar için yüksek pH daha uygundur. Sıcaklık ise hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler, adsorpsiyon hızı, artan sıcaklıkla artar ve azalan sıcaklıkla azalır. Diğer bir deyişle sıcaklıkla adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır. Buna rağmen adsorpsiyon egzotermik bir reaksiyon olduğundan adsorpsiyon miktarı düşük sıcaklıklarda artar, yüksek sıcaklıklarda düşer.

Bunların dışında adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bu yüzden adsorpsiyon oldukça karmaşık bir süreçtir ve optimum tesis dizaynının sağlanabilmesi için bu faktörlerin dikkatle analiz edilmesi gerekir. Bu faktörler aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmasını, etkinliğini ve verimini belirler.

Çeşitli adsorbentlerin sulu çözeltilerde adsorpsiyonu birçok mekanizma ile gerçekleşebilir. Bu mekanizmalardan bazıları:

- I. İyon Değişimi: Adsorbent tarafından, adsorplanmış zıt yüklü iyonların benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir.
- II. İyon Çiftleşmesi: Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbentin yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere çözeltilerde bulunan diğer iyonların adsorbe olmasıdır.
- III. Hidrojen Bağı: Adsorbent ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile adsorpsiyon.
- IV. π bağı elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon: Bu mekanizma ile adsorpsiyon, adsorbat elektronca zengin aromatik bir çekirdek içerdiği ve adsorbent kuvvetlice pozitif merkezler ihtiva ettiğinde mümkündür.

1.1.5. Adsorpsiyon çeşitleri

Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

- I. *Fiziksel adsorpsiyon:* Gaz veya buhar, katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir

etkileşme meydana gelebilir. Bu olaya fiziksel adsorpsiyon veya Van der Waals adsorpsiyonu denir.

- II. *Kimyasal adsorpsiyon:* Gaz veya buhar, katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Bu olaya da kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adı verilir. Kimyasal adsorpsiyon, bir aktiflenme enerjisinin eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını da alır. Oysa Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kimyasal sorpsiyon daha hızlı bir şekilde meydana gelir.

Bu iki adsorpsiyon tipi arasındaki en önemli farklardan birisi, kemisorpsiyonun aktivasyon enerjisi gerektiren bir proses olmasına karşılık fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu yüzden de fizisorpsiyon kemisorpsiyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir ve daha hızlıdır. Diğer bir farklılık ise, kimyasal adsorpsiyonun spesifik, fiziksel adsorpsiyonun ise non-spesifik olmasıdır. Ayrıca kemisorpsiyon genellikle tek tabaka ile sınırlı iken, fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyona müsaittir. Özellikle adsorpsiyon tekniğinin kullanıldığı arıtım proseslerinde ortaya çıkan en önemli problemlerden birisi, yüzeye tutulan moleküllerin tekrar yüzeyden uzaklaştırılıp geri kazanımları olan desorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda, genellikle desorpsiyon olmadığından dönüşümsüz bir proses olup, nadiren düşük sıcaklıklarda dönüşümlü olduğuna dair sonuçlara rastlanılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ise dönüşümlü bir prosesdir.

- III. *İyonik adsorpsiyon:* Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltildeki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz (Özmert, 2005).

1.2. Atıksular

Atıksu, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız

şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir.

Endüstriyel kaynaklı atıksular, yerleşim yerlerinden kaynaklanan atıksulara göre önemli ayrıcalıklar gösterirler. Evsel atıksulardaki kirleticilerin organik nitelikte olması, bunların aşırı miktarda deşarj edilmemesi şartıyla alıcı sularda mikroorganizmalar tarafından zararsız inorganik bileşiklere dönüşmesini mümkün kılmaktadır. Hâlbuki bazı endüstriyel atıksularda mevcut dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atıksuların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır (Akın, 2006).

1.2.1. Atıksuların özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilir.

1.2.1.1. Fiziksel özellikler

I) Sıcaklık: Sularda biyolojik aktiviteyi (organizma gelişim hızını) etkiler. Gazların sudaki çözünürlüğünü değiştirir. Suyun tabakalaşması, yoğunluğu, viskozitesi, yüzey gerilimi vb. sıcaklıkla değişir.

II) Koku ve tad: Suyun estetik değerini etkiler. Diğer kirletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden biridir.

III) Renk ve bulanıklık: Suya ışık sızmasını ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler. Suyun estetik özelliklerini değiştirir. Su yaşamına zararlı etki gösterebilir. Diğer kirleticilerin varlığının göstergelerinden biridir.

IV) Toplam katılar: Çözünmüş ve çözünmemiş maddelerin göstergesidir.

1.2.1.2. Kimyasal özellikler

I) Yağ ve gres: Havalanmayı, dolayısıyla sudaki oksijen miktarını etkiler. Estetik değeri ve tadı bozar. Kuşları ve balıkları etkiler.

II) Deterjan ve pestisitler: Köpük oluşturur, havalanmayı etkiler, oksijen gereksinimi yaratır. Toksik etkilidir.

III) pH: Su yaşamını etkiler. Karbonat dengesini değiştirir.

IV) İletkenlik: Çözünmüş maddelerin göstergesidir.

V) Tuzluluk: Yoğunluğu, tadı ve osmotik basıncı, iletkenliği değiştirir. Balık türlerini ve yumurtlamayı etkiler. Oksijeni etkiler.

VI) Azot, fosfor, ağır metal, radyoaktif maddeler: Su yaşamını etkiler. Serbest amonyak ve nitrit toksik etki yaparken, nitrat insan sağlığını etkiler.

1.2.1.3. Biyolojik özellikler

I) Patojenik bakteri ve virüsler: İnsan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilirler.

II) Diğer mikroorganizmalar: Atıksuda, atıksu arıtımında etken bakteri ve protozoalar da yer alabilir. (Weber, 1972; Metcalf and Eddy, 1991; Özbelge, 1992; Haktanır and Arcaç, 1998).

1.2.2. Atıksu kalite kriterleri ve standartları

Suyun kullanılacağı yere ve amaca göre kalite kriterlerinin belirlenmesi gerekir. Kalite kriterleri kavramının standart kavramı ile karıştırılmaması gerekir. Kriterler herhangi bir amaç için kullanılacak suyun, o amaca uygun olup olmadığının, standartlar ise kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak suyun özelliklerinin detaylı olarak tarifidir. Büyük nüfuslu yerleşim alanlarının ve endüstrinin yoğun olduğu bölgelerdeki fabrika sularının, arıtım tesislerinden geçirildikten sonra çevreye bırakılması gereklidir. Ayrıca atıksuyun karışacağı dere, nehir, göl veya denizdeki seyreltilme derecesi ve atıksuyun karıştığı su kaynağının ne amaçla kullanılacağı da standartlar getirilmesi gereken faktörlerdendir. Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Atıksu standardında belirtilmesi gereken parametrelerden en önemlileri; biyolojik olarak bozulabilen çözünmüş organikler, sülfatlar, metaller, fenoller, klor ve bileşikleri ve patojenik bakterilerdir (Akın, 2006).

1.2.3. Atıksuların arıtım yöntemleri

Arıtma ile asıl kastedilen suyun temizlenmesidir. Atıksu arıtımı, suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı olarak tanımlanabilir. Genel olarak atıksu arıtımını fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür.

1.2.3.1. Fiziksel arıtım yöntemleri

Fiziksel arıtım prosesleri, atıksuyun içerdiği askıda koloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

I) Izgara ve Elekler: Atıksuyun arıtım tesisine girişinde yer alan ilk işlemdir. Amaç, atıksu yüzeyinde yüzen katı maddeleri uzaklaştırarak makinelerin etkilenmesini engellemektir. Eleklerde tutulan büyük parçalar daha sonra gömülür, yakılır veya küçük parçalara öğütülerek atıksuya karıştırılır.

II) Dengeleme Havuzları: Atıksularda debi, bileşim ve kirlilik yükünün zaman içindeki değişimlerinin dengelenmesini ve arıtma tesislerine giden atık su debisinin düzenli olmasını sağlar. Dengeleme havuzlarında bileşimin homojenleştirilmesi ve askıdaki katı maddelerin çökmesinin engellenmesi için karıştırma uygulanır. Diğer yandan, dengeleme havuzunda yapılan karıştırma ve havalandırma ile indirgenmiş bileşiklerin oksidasyonu ve BOİ azaltılması sağlanır.

III) Çöktürme Havuzları: Katı-sıvı karışımdan katı parçacıkların yerçekimi etkisiyle, karışımın bulunduğu kabın ya da havuzun alt kısmında toplanarak ayrılması işlemidir. Bu işlem, tesise giren kum, çakıl ve diğer organik ve inorganik katıların birincil çökeltme tanklarında ayrılmasında, suyun sertliğini gidermede kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu yumakların ve çökeleklerin ayrılmasında, biyolojik proses sonucunda oluşan biyokütlelerin ikincil tanklarda ayrılmasında uygulanır.

IV) Yüzdürme (Floatasyon): Atıksularda bulunan sıvı ve katı maddelerin yüzdürülerek su yüzeyinde toplanmasını ve sıyrılmasını sağlayan işlemdir. Floatasyon işlemi sıvı ortama verilen gaz (genellikle hava) kabarcıklarının, yüzdürülecek tanelere tutunarak bunları yukarıya doğru birlikte hareket ettirmeleri şeklinde olur. Sudan daha hafif olan ve çökelmeyen yağ damlacıkları da bu yöntemle yüzeye taşınabilir. Böylece su yüzeyinde köpükler halinde toplanan katılar ve küçük yağ damlacıkları yüzeyden uzaklaştırılırlar.

V) Yağ Ayırma: Demir-çelik, metal kaplama, rafineri, maden arama endüstrileri atıksularının yağ içeriği gibi, çevreye değişik nedenlerle sızan yağlar da kanalizasyon suyuna sızabilir. Sonuçta yağ ayırma önemli bir işlem olarak ortaya çıkacaktır. Yağların ayrılmasında suyun özelliklerine göre farklı kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır (Özbelge, 1992; Çalık, 1998).

1.2.3.2. Kimyasal arıtım yöntemleri

Kimyasal arıtma prosesleri atıksudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Kimyasal arıtma proseslerinde daha az zararlı veya zararsız atıklar oluşur. Kimyasal arıtım yöntemleri şu şekilde sıralanabilir.

I) pH ve Nötralizasyon: Endüstriyel atıksular, kullanılan prosese göre asidik veya bazik karakter gösterir. Bu atıklara boşaltım işlemi yapılmadan ya da diğer arıtım yöntemleri kullanılmadan önce nötralizasyon işlemi yapılması gerekir. Bir biyolojik arıtım ünitesindeki optimum pH 6.5-8.5 arasındadır.

II) Pıhtılaştırma ve Topaklaştırma: Pıhtılaştırma ve topaklaştırma, su ya da atıksuda bulunan, askıda ya da kolloidal maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaktadır. Bu maddeler alıçılmış çökelme teknikleri ile çökelmeyen 10^{-7} - 10^{-9} cm parçacık büyüklüğünde ve bulanıklığa neden olan taneciklerdir.

Pıhtılaştırmada en yaygın olarak kullanılan kimyasallar, alüminyum sülfat (sap) ve demir tuzlarıdır.

III) Yumaklaştırma: Hızlı karıştırma sonrası yüzey yükleri en aza indirgenen ve aralarında itici güç bulunmayan parçacıkların bir araya getirilerek, daha büyük tanecikler oluşturmaları yumaklaştırma tankında gerçekleştirilir ve sonuçta çökelme tankında çökmeleri sağlanır.

IV) Kimyasal Çöktürme: Kimyasal çöktürmenin endüstriyel atıksu arıtımında en yaygın uygulaması ağır metallerin giderilmesi amacına yöneliktir. Bu işlemde amaç, atık suda çözülmüş bileşikler halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale dönüştürülmesi, ya da atıksuda bulunan kimyasal dengenin çeşitli kimyasal maddeler eklenerek bozulup yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesidir.

Sönmüş kireç (CaO , CaO.MgO ve Ca(OH)_2), kostik soda (NaOH) ve soda (Na_2CO_3) kimyasal çöktürmede yaygın olarak kullanılan kimyasallardır.

V) Dezenfeksiyon: Su ya da atıksuda bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmaların öldürülmesi işlemidir. Bu amaçla;

a) Oksitleyici maddeler

b) Ağır metal katyonları (Ag , Au , Hg)

c) Organik Bileşikler

d) Isı, UV, pH gibi fiziksel faktörler uygulanabilmektedir (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme, yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması için kullanılan diğer yöntemlerdir (Akın, 2006).

1.2.3.3. Biyolojik arıtım yöntemleri

Atıksu bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirletici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atıksudan uzaklaştırılması esasına dayanan metodlardır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı da enerjiye dönüşür. Biyolojik arıtım yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmamasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılırlar (Akın, 2006).

1.3. Cr(III), Kullanıldığı Sektörler ve Oluşan Atıksular

Krom, periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Dünya rezervleri bakımından yedinci, yer kabuğunda ise 21. Sıradadır. Yer kabuğundaki miktarı 100 – 300 $\mu\text{g/g}$ arasındadır. Toprakta ise 5-3000 $\mu\text{g/g}$ arasında bulunur. Krom, +2 ile +6 arasındaki yükseltgenme hallerinde bulunabilir (Kabaş, 2007).

Topraklar ve kayalar az miktarda krom içerebilir ve bu krom neredeyse her zaman üç değerli haldedir. Tablo 1.1’de kromun fiziksel özelliklerine değinilmiştir.

Tablo1.1 Kromun fiziksel özellikleri (Kabaş, 2007)

Özelliği	Cr	CrCl ₃	K ₂ CrO ₄	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Erime noktası (°C)	1957	1152	968.3	2266	196
Kaynama noktası (°C)	2672			4000	
Çözünürlük (g/L)	Çözünmez	Az çözünür	790	Çözünmez	624
Yoğunluk (g/cm ³)	7.14	2.76	2.73	5.21	2.70

Dünyada krom üretimi yılda yaklaşık 10⁷ tondur; bunun %60-70’i metal alaşımlarında (paslanmaz çelik), %15’i kimyasal endüstriyel proseslerde (dericilik, elektro kaplama) kullanılmaktadır. Yaygın kullanımı neticesinde krom, hava, toprak ve su için tehlikeli kirleticilere dönüşmektedir. Kirlenmemiş tatlı sularda krom konsantrasyonu 0,1 – 0,5 ppm arasında, okyanuslarda 0,0016 – 0,05 ppm arasında, kâğıt endüstrisi çıkış sularında ise 80 ppm civarındadır.

Cr(III) ve Cr(VI) içeren bileşiklerin dağılımı, redoks potansiyeline, pH değerine, yükseltgeyici veya indirgeyici bileşikler bulunup bulunmamasına, redoks tepkimelerinin kinetiğine, Cr(III) komplekslerinin veya çözünmez Cr(III) tuzlarının oluşumuna ve toplam Cr(III) derişimine bağlıdır. Toprakta Cr(III) baskındır. Cr(VI) organik maddeler sayesinde kolayca Cr(III)’e indirgenebilir ve toprakta bulunması genellikle insan faaliyetlerinin sonucunda olur. Genel olarak Cr(VI) tuzları Cr(III) tuzlarına göre daha fazla çözünürler ve bu da Cr(VI)’nın görece hareketli olmasını sağlar (Kabaş, 2007).

Kromun yaygın olarak kullanıldığı endüstriyel alanlar; metal kaplama, deri, tekstil kumaş boyası vb. sanayilerinde krom içeren atıksular oluşur. Metal kaplama sanayiinde arıtılmamış atıksular yaklaşık 100 mg/L Cr(VI) içerirler ki bu da izin verilen limit olan 0,05-1 mg/L’den oldukça fazladır . Kromun pek çok oksidasyon basamağı bulunmasına rağmen en stabil ve en bilinen formu Cr(III) ve Cr(VI)’dır. Cr(III) ve Cr(VI) çok değişik kimyasal özellik gösterirler. Cr (VI) kromat (CrO₄²⁻) veya dikromat (Cr₂O₇²⁻) halinde bulunur. Cr(III), oksit, hidroksit veya sülfat halindeyken daha az kararlıdır ve toprak ve akuatik çevrede organik maddeye bağlı

olarak bulunur. Cr(VI) kuvvetli bir oksidanttır ve organik madde muhteviyatında Cr(III)'e indirgenir; bu dönüşüm asidik çevrede, örneğin asidik toprakta çok daha hızlı olmaktadır. Cr(III) ayrıca fazla oksijen olması durumunda daha toksik form olan Cr(VI)'ya dönüşebilir.

Krom bileşiklerinin tümü, yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir; ancak Cr(VI), Cr(III)'e göre daha toksiktir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Kroma alerjisi olan kişilerde astım krizlerine neden olabilir. Uzun süre yüksek ve orta düzeylerde maruziyet, burun kanaması, yaraları, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa neden olabilir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa mide şikâyetleri ve ülser, konvülsiyonlara, böbrek ve karaciğer hastalıklarına ve ölüme neden olabilir. Cilde temas durumunda cilt ülserleri oluşabilir. Ayrıca ciltte alerjik reaksiyonlara yol açabilir. Bazı Cr(VI) bileşikleri kanserojen olup akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir. Krom saç, idrar, serum, kırmızı kan hücreleri ve kanda tespit edilebilir (Atalay, 2007).

1.4. Bağ Budama Atığı

Üzüm üretimi amaçlı yetiştirilen asma (*Vitis vinifera L.*) çok yıllık, sarılıcı ve bükülgen sürgünleri olan bir bitki türüdür. Doğal ortamlarda her yıl yenilenen büyüme ve sürekli dallanma özelliği ile yeşil sürgünlerin üzerindeki sülükler sayesinde yakınında bulunan cisimlere sarılarak geniş alanlara yayılmaktadır. Yayılma süreci 1 yaşında, odunlaşmış dalların üzerindeki gözlerin gelişmesi ile gerçekleşmektedir.

Bu yayılmayı sınırlamak ve diğer yandan sürgünlerin büyüme gücünü, verimliliği ile üzüm kalitesinin arasındaki dengeyi sağlamak amacıyla budama zaruri bir işlemdir.

1.4.1. Budama ve budama işlemleri

Asmanın bünyesinde yeşil ya da olgunlaşmış durumda bulunan yılın herhangi bir döneminde muhtelif organların (gövde, kol, sürgün, yaprak, salkım vs.) kısmen

kesilip bertaraf edilmesinin genel adıdır.

Asmanın yaprak dökümünden sonraki dönemde odunlaşmış kısımlar üzerine uygulanmasına Kış Budaması, Vegetasyon döneminde yeşil ve gelişmekte olan organların kısmen kesilip atılmasına ise Yaz Budaması denilmektedir. Her iki tür budama birbirini tamamlayıcı olmakla birlikte tek amaca dayandırılmaktadır. Asmanın düzenli gelişmesi ve bu gelişmeye oranla verim yükü ile kalitenin ayarlanmasıdır. Diğer yandan uygulanan terbiye sisteminin dengeli bir şekilde devamını sağlamaktır. Kış budaması ile asma üzerinde bırakılan göz sayısı ayarlanmakta ve bu gözlerin dengeli dağılımı sağlanmaktadır. Kış budaması değişik üzüm çeşitlerini, verim özelliklerini ve terbiye sistemi ile bağdaşacak şekilde gerçekleştirilir.

Asma (*Vitis vinifera* L.) yetiştiriciliği ülkemizde önemli yer tutmaktadır. Halen Türkiye’de toplam tarım alanlarının %2,7’sinde bağcılık yapılmakta ve bu miktar tüm bahçe bitkileri tarımına ayrılan alanın %20,9’unu teşkil etmektedir. Toplam bağ alanı 567000 ha olup, bu bakımından ülkemiz dünya ülkeleri arasında dördüncü sırada yer almaktadır (Yaşar, Güler ve Baydar, 2009).

Dünyada yaklaşık 60 – 62 milyon ton üzüm üretilmektedir. Ülkemizde ise yaklaşık 3,5–4 milyon ton üretim yapılırken Ege bölgesinde bu rakam 1,6–1,8 milyon ton civarındadır. Türkiye’de bağ sahası 530.000 hektar alan bulunurken bunun 160.000 hektar alanı Ege bölgesindedir. Bağcılıkta yapılan kış budamasında elde edilen budama artığı 1 hektar alanda yaklaşık 3–3,5 tondur. Türkiye’de bu atığın hiçbir endüstri alanında kullanımı yoktur.

Oldukça geniş alanlarda yetiştirilen asma bitkisi düzenli olarak budanmakta, bundan dolayı da yüksek miktarlarda budama artığı ortaya çıkmaktadır. Bu zirai atıklar ya yetiştirme alanında terk edilmekte ya da yakacak olarak kullanılmaktadır, hatta yakacak olarak ticareti yapılmaktadır.

Sunulan çalışmada bağ budama atıkları kullanılarak, sulu ortamdan Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonla giderilmesi amaçlanmıştır. Bu konuyla ilgili yapılan literatür çalışmalarında Cr(III) iyonlarının çeşitli adsorbent ve biosorbent kullanılarak giderilmesi yönünde geniş bir literatür çalışması yapılarak bu çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Toksisitelerinden ve biyolojik olarak parçalanamamalarından dolayı sucul ortamda ağır metallerin varlığı büyük endişe yaratır (Gupta vd., 2002; Gupta vd., 2003). Krom (Cr) bileşikleri yaygın olarak elektrokaplama, deri, boya ve pigmentler, metal gibi birçok sanayi tarafından kullanılmaktadır. Bu elementin endüstriyel atık sulara boşaltımı büyük miktarda kirliliğe neden olmaktadır (Singh vd., 2001; Jacques vd., 2007). Yüksek miktarda Cr içeren sular ciddi çevre sorunlarına neden olmasının yanında insanlar üzerinde toksik ve kanserojen sağlık etkilerine neden olabilir (Gupta, 2001; Gupta, 2004; Gupta, 2008; Wu vd., 2008; Gupta, 2009). ABD'de Çevre Koruma Vakfı tarafından önerilen içme suyu $100 \mu\text{g/L}$ 'dir (Lazaridis ve Asouhidou, 2003). Yasal Cr (III) boşaltma limiti atıksu arıtma yöntemleri, işleme ve ülkeye bağlı olarak 0.5 mgL^{-1} (yüzey su) ile 2.0 mgL^{-1} (kanalizasyon olarak) arasında değişmektedir (Mohan vd., 2006). Bu bağlamda, atık sudan ağır metal ayırımı, araştırmalar için önemli bir konudur ve bu amaç için kullanılan birkaç yöntem vardır (kimyasal çöktürme, elektrokimyasal azaltma, buharlaşma, ters osmoz, membran filtrasyon, co-yağış, elektrodializ, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, vb) (Gupta vd., 2005; Kula vd., 2008; Gupta and Rastogi, 2009). Çöktürme, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu ve oksitlerde adsorpsiyon sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderilmesi için geleneksel yöntemlerdir, ancak yüksek bakım maliyeti nedeniyle bu yöntemler gelişmekte olan ülkelerin ihtiyaçlarını karşılayamıyor (Gupta vd., 2002). Son birkaç yılda, adsorpsiyon, atık su ve su kaynaklarından düşük seviyedeki eser metallerin ayırımı için ekonomik ve uygulanabilir alternatif bir yöntem olarak kanıtlanmıştır (Onyancha vd., 2008). Adsorpsiyon prosesi özellikle atıksu arıtma alanında kullanılmıştır ve araştırmalar kaliteli, ucuz adsorbent belirlemek amacıyla yapılmıştır (Gupta, 1998; Gupta, 1999; Alkan ve Doğan, 2001; Ali ve Gupta, 2004; Ali ve Gupta, 2007; Ali ve Gupta, 2008). Daha az maliyetli doğal malzeme, atık/sanayi ürünleri, sentetik olarak hazırlanmış malzemeler kullanılabilir veya adsorbentler bazı küçük işlemde sonra genellikle düşük maliyetli adsorbent olarak adlandırılır (Gupta ve Suhas, 2009). Bu düşük maliyetli sorbentler atık çamur, yosun, su bitkileri ve algler, şeker pancarı posası, lignin, saman ve fındık kabuğu, talaş ve

ağaç kabuğu gibi endüstriyel veya tarımsal atık ürünler içerir (Gupta vd., 2001; Babel ve Kurniawan, 2003; Gupta vd., 2006; Copello vd., 2008).

2.1. Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, atıksulardan Cr (III) giderilmesi için biosorbent olarak bağ budama atığının kullanılması amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan bağ budama atıkları, Manisa Yöresinde belirli dönemlerde yapılan bağ budama işlemlerinden sonra atılan atıklardan oluşmaktadır. Yapılan literatür çalışmalarında, özellikle Ege Bölgesinde bağcılığın önemli bir geçim kaynağı olması ve geniş arazilere dağılmış olması önemli miktarda bağ budama atıklarının oluşmasına neden olduğu rapor edilmektedir. Ayrıca, bu atıklar çoğunlukla üreticiler tarafından uygun alanlarda yakılmak suretiyle bertaraf edilmektedir. Sunulan çalışmada bu atıkların uygun şekilde biosorbent olarak kullanılması hedeflenmektedir. Bu amaçla belirli konsantrasyona sahip Cr(III) iyonları ile farklı parametrelerde bağ budama atıklarının biosorbent olarak kullanılması amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Adsorbent Hazırlanması

Bağ budama atığı örnekleri öncelikle değirmende öğütülerek belirli tane boyutlarına ayrıldı. Daha sonra üzerindeki safsızlıklar ve diğer yüzeye yapışan artıkların temizlenmesi amacı ile deiyonize su kullanılarak birkaç kez yıkandı. Bu bağ budama atığı ilk önce kuru hava ile daha sonra 373K de önceden ısıtılmış fırında 2,5 saat, nem ve diğer uçucu saf olmayan maddeleri uzaklaştırma amacı ile kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutulmuş örnekler bir döner ezici ile ezildi ve 100 meş tane boyutlarına ayrıldı.

3.2. Adsorbat Hazırlanması

Üç değerlikli krom iyonlarından oluşan sulu çözelti bidistile su ile $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) belirli bir konsantrasyonda hazırlandı. Daha da bu standart çözelti kullanılarak belirli konsantrasyonlarda Cr çözeltisi hazırlandı. Tüm deneylerde bu konsantrasyonlar kullanıldı. Çözeltinin pH'sı seyreltik hidroklorik asit (Riedel, 37%) ve NaOH (Merck, 97%) kullanılarak ayarlandı.

3.3. Deneysel Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon kapasitesi deneyleri 303K'de sabit sıcaklığa sahip su banyosunda gerçekleştirildi. Başlangıç Cr(III) konsantrasyonları 5, 15, 30, 45, 60, 75 ve 90 mgL^{-1} değerleri arasında hazırlandı. 303K'de zamanla Cr konsantrasyon değişimi sabit çalkalamada incelendi. Her adsorpsiyon deneyi, istenen konsantrasyon ve pH'da 50ml Cr(III) sulu çözeltisi 100ml çalkalama kaplarına konuldu. Katı/sıvı oranı etkisini belirlemek için 2,5-10 gL^{-1} aralığında bağ budama atıkları kullanılarak, sabit konsantrasyonda (15 mgL^{-1} Cr(III)) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Tüm deneylerde, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH, adsorbent dozajı ve sıcaklık deneysel parametreler olarak seçildi. Tüm deneyler iki tekrarlı gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda, çalkalama kabından alınan örnekler 5000rpm'de 15 dakika sentrifüj edilerek çöktürüldü. Daha sonra Cr(III) analizi gerçekleştirildi.

3.4. Cr(III) Analizi

Atık sularda Cr(III) miktarı, standart analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla Hach-Lange toplam kromun belirleme yöntemi kullanıldı (DIN DIN 38405-24, 1987). Krom (VI) iyonları 1,5-difenilkarbazon ile 1,5-difenilkarbazon oluşturmak için reaksiyon verir. 1,5-diphenylcarbazone krom (VI) ile kırmızı kompleks oluşturur. Renkli krom kompleksi oluştuktan sonra 543nm'de spektrofotometrik olarak ölçüldü.

3.5. Desorpsiyon Deneyleri

Desorpsiyon deneylerinde 5gL^{-1} bağ budama atıkları ve 15mgL^{-1} Cr (III) konsantrasyonu kullanıldı. 60 dakika süresince yapılan adsorpsiyon deneyi sonucunda yapılan analizlerde 13.86mgL^{-1} Cr (III)'un bağ budama atığında adsorplandığı tespit edildi. Daha sonra süzülerek ortamdaki ayrılan bu örnekler sabit ağırlığa gelene kadar bekletilerek, oda sıcaklığında (298K) kurutuldu. Bu kurutulmuş örnekler desorpsiyon deneylerinde kullanıldı. Desorpsiyon deneyleri farklı başlangıç pH değerlerinde (3.0, 4.2 ve 8.0) yapıldı. Desorpsiyon deneylerinde, 303K'de çalkalama sonucu adsorbent yüzeyinden ortama geçen ve suda kalan Cr(III) konsantrasyonu analiz edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Adsorpsiyon deneylerinde farklı başlangıç konsantrasyonları alınarak sabit miktarda bağ budama atıkları ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Zamanla Cr(III) adsorpsiyonunda konsantrasyona bağlı değişimler aşağıda Tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4.2 Değişik başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla adsorplanan miktardaki değişim (0.25g/50ml, oda sıcaklığı, doğal pH)

zaman (dk)	Cr(III) Konsantrasyonu (mg/L)		
	15ppm	30ppm	60ppm
1	2,28	9,4	24,4
5	1,62	6,95	23,6
10	1,33	5,14	20,2
15	1,32	4,38	18,48
30	1,3	4,13	17,88
60	1,44	3,68	16,6
90	1,12	3,21	12,36

Sıvı ortamda adsorbent ve adsorbat etkileşimleri farklılıklar göstermektedir. Adsorbentin ortamda daha fazla olması çoğu zamanlar giderim oranlarında daha fazla artış göstermektedir. Bu durumu daha iyi görmek için sabit konsantrasyon, oda sıcaklığında ve doğal pH’da katı-sıvının etkisi zamana karşı incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’de verilmektedir.

Tablo 4.3 Katı-sıvı oranlarının etkisi (0.125g/50ml, 15pm, oda sıcaklığı, doğal pH)

Zaman (dk)	Cr(III) Konsantrasyonu (mg/L)		
	0,125 g/50ml	0,25 g/50ml	0,50g/50ml
1	3,53	2,28	1,58
5	2,72	1,62	1,39
10	2,3	1,33	1,22
15	2,2	1,32	1,08
30	1,58	1,3	1,07
60	11,71	1,44	1,01
90	1,58	1,12	1

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Literatür çalışmalarında çok düşük ve çok yüksek sıcaklıkların adsorpsiyon hızını ve adsorplanan madde miktarına olumsuz etki gösterdiği ifade edilmektedir. Sunulan çalışmada sıcaklığın adsorpsiyonu ne oranda etkilediği ve adsorpsiyon modellerinin uygunluğunun araştırılması amacıyla farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yürütüldü. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo 4.4’de verilmektedir.

Tablo 4.4 Sıcaklık etkisi (0.25g/50ml, 15ppm, doğal pH)

zaman (dk)	Cr Konsantrasyonu (mg/L)		
	20°C	30 °C	40 °C
1	2,91	2,28	2,7
5	2,18	1,62	1,18
10	1,66	1,33	1,8
15	1,67	1,32	1,22
30	1,14	1,3	1,22
60	1,11	1,44	1,27
90	1,06	1,12	1,53

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent yüzeyinin elektriksel yükü yanında yüzeyde pozitif ya da negative yük merkezlerinin olması adsorplanan madde miktarını ve verimini etkileyen en önemli unsurlardır. Ayrıca konsantrasyon da adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Sunulan çalışmada farklı başlangıç konsantrasyonları ve farklı pH değerlerine ayarlanmış krom çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yürütüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’da özetlendi.

Tablo 4.5 pH etkisi (30°C, 0.25g/50ml, 15ppm, 60dk)

pH değeri	Cr (mg/L)
3	6,52
5	1,36
7	7,345
9	3,02
11	10,8

Tablo 4.6 Değişik konsantrasyon etkisi (30°C, 0.25g/50ml, 15ppm, 60dk)

Değişik konsantrasyonlar (ppm, doğal pH)	Cr (mg/L)
5	0,78
15	1,14
30	4,13
45	7,89
60	8,31
75	25,10
90	34,30

Adsorpsiyon bilindiği üzere katı yüzeyine tutunma sonucunda gerçekleşir. Adsorpsiyonun tersinir olup olmaması adsorpsiyonda gerçekleşen moleküler etkileşimlerle ilgilidir. Bu etkileşimler zayıf etkileşimler olması halinde fiziksel adsorpsiyon, kuvvetli olması halinde ise kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır. Sunulan çalışmada adsorpsiyonun ne kadar kuvvetli gerçekleşip gerçekleşmediğinin görmek amacı ile desorpsiyon deneyleri yürütüldü. Desorpsiyon deneyleri farklı pH değerlerine sahip ortamlarda gerçekleştirildi. Zamanla desorplanan madde miktarındaki değişimler Tablo 4.7’de özetlendi.

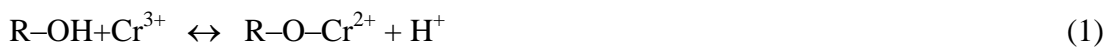
Tablo 4.7 Desorpsiyon deneyleri (0.5g/100ml, 15ppm, oda sıcaklığı)

zaman (dk)	Cr(III) Konsantrasyonu (mg/L)		
	pH:3	pH:4.2	pH:8
1	0,87	0,41	0,31
5	1,08	0,41	0,39
10	1,11	0,33	0,33
30	1,16	0,39	0,37
60	1,12	0,34	0,34

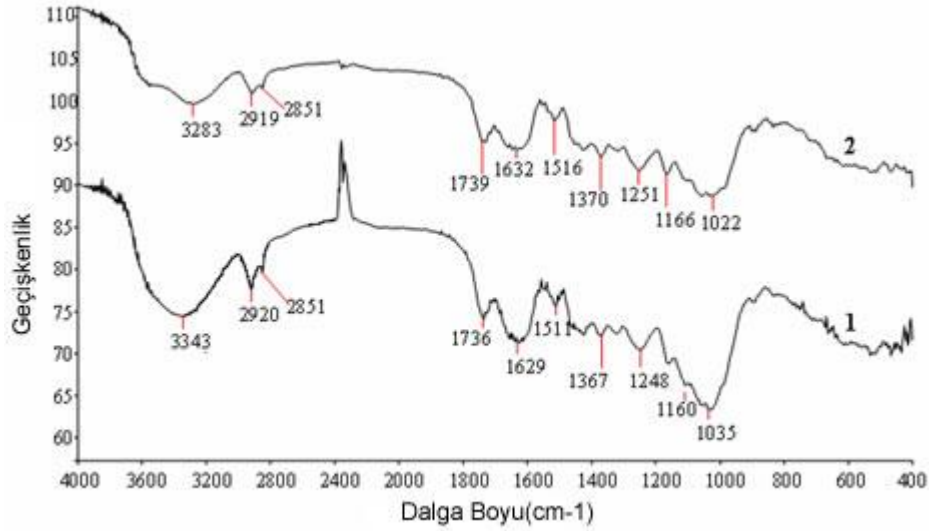
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. Bağ Budama Atığının Özellikleri

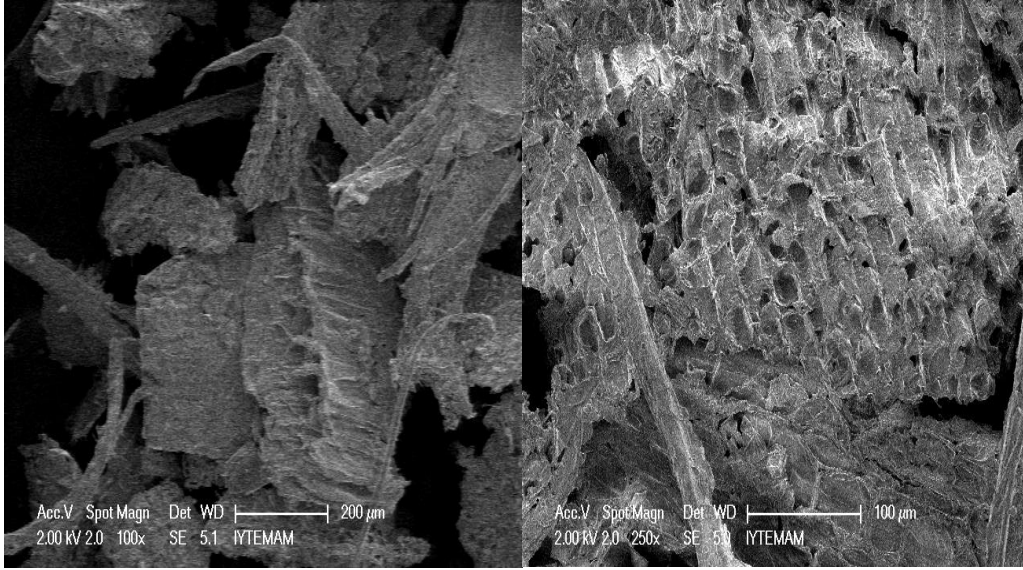
Adsorpsiyonda önce ve sonra adsorbentin yüzeyinde meydana gelen değişiklikler adsorpsiyonun karakteristiği hakkında belirli bilgiler vermektedir. Sunulan çalışmada bağ budama yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplardaki değişimler ve yüzeye ait porozite çeşitli teknikler incelendi. Bu amaçla adsorpsiyon sonucu ortamdan alınan ve belli sıcaklıkta kurutulan bağ budama atığına ait FT-IR spektrumları incelendi. Elde edilen spektrumlar Şekil 5.1'de gösterildi. Bu spektrumlar incelendiğinde, selüloz, lignin ve fenol grubuna ait olmak üzere –OH için 3343cm^{-1} de ve 2920cm^{-1} de ise karboksilik asitteki O-H'in varlığını gösteren üç pik gözlenmektedir. Ayrıca, 1736 ve 1629cm^{-1} de görünen piklerin ise aldehit grubundaki C=O bağının varlığını ve fenol grubundaki C=C bağının varlığını göstermektedir. Bunun yanında, 1511 ve 1367cm^{-1} arasındaki piklerin C=C aromatikliğini, 1248 ve 1035cm^{-1} deki piklerin ise fenolik grubundaki C-O bağı ve selülozun eter grubuna bağlı olduğunu düşündürmektedir. Şekil 5.1(2)'deki pikler ise Cr adsorpsiyonundan sonra bağ budama atıklarında gözlenen değişimleri göstermektedir. Bu değişimler genel olarak incelendiğinde yukarıda bağ budama atıkları için gözlenen piklerde belirgin bir azalmanın olduğu gözlenmektedir. Bu durum gösteriyor ki bu iyonların adsorpsiyonunda, hem fiziksel etkileşimlerin hem de kompleks oluşumların etkin olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca fiziksel etkileşimlerin olması zayıf elektrostatik etkileşimlerin ve Van Der Waalls güçlerinin etkin olduğunu ve proseste kimyasal bağlanmanın etkin olmadığını düşündürmektedir. Çünkü burada yüzeydeki fonksiyonel grupların çok fazla değişmediği görülmektedir. Cr(III) adsorpsiyonundan sonra bağ budama atığının FT-IR spektrumları bu bağların uzatılmış olduğunu gösterir, adsorpsiyonda bu grupların rolü belirtilir. Bu periyodik tablodaki bazı geçiş metallere benzerliğinden olabilir (Rafatullah vd., 2009). Literatür çalışmalarında hidoksil gruplarının (R-OH) ağır metallerin adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşimleri ve koordinasyon etkileri gösterebilecekleri ifade edilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilir (Li vd., 2004).



Bağ budama atıkları ve Cr(III) iyonları ile yapılan adsorpsiyon sonucunda süzülerek ortamdan alınan örneklere ait SEM görüntüleri incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.2 a ve b'de verildi. Bu görüntüler incelendiğinde 100 defa büyütülmüş örneklerde lifli bir yapının oldukça belirgin şekilde görülmektedir (Şekil 5.2b). 250x büyütmeden sonra açık şekli aktif karbona benzeyen bir yapı ve gözenekli bir yüzey gözlenmektedir. Bunun yanında bet yüzey alanı ölçüldü ve $159\text{m}^2/\text{g}$ elde edildi. Ayrıca, bu örnekler için EDX analizleri yapıldı. Ayrıca bağ budama atığını ve Cr(III) adsorplanmış bağ budama atığına ait EDX analizleri Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Şekil 5.3 incelendiğinde ham bağ budama atıkları üzerinde Cr'a ait herhangi bir pik veya şiddet gözlenmezken Cr adsorplanmış örneklerde Cr'a ait pikler daha belirgin şekilde gözlenmektedir.



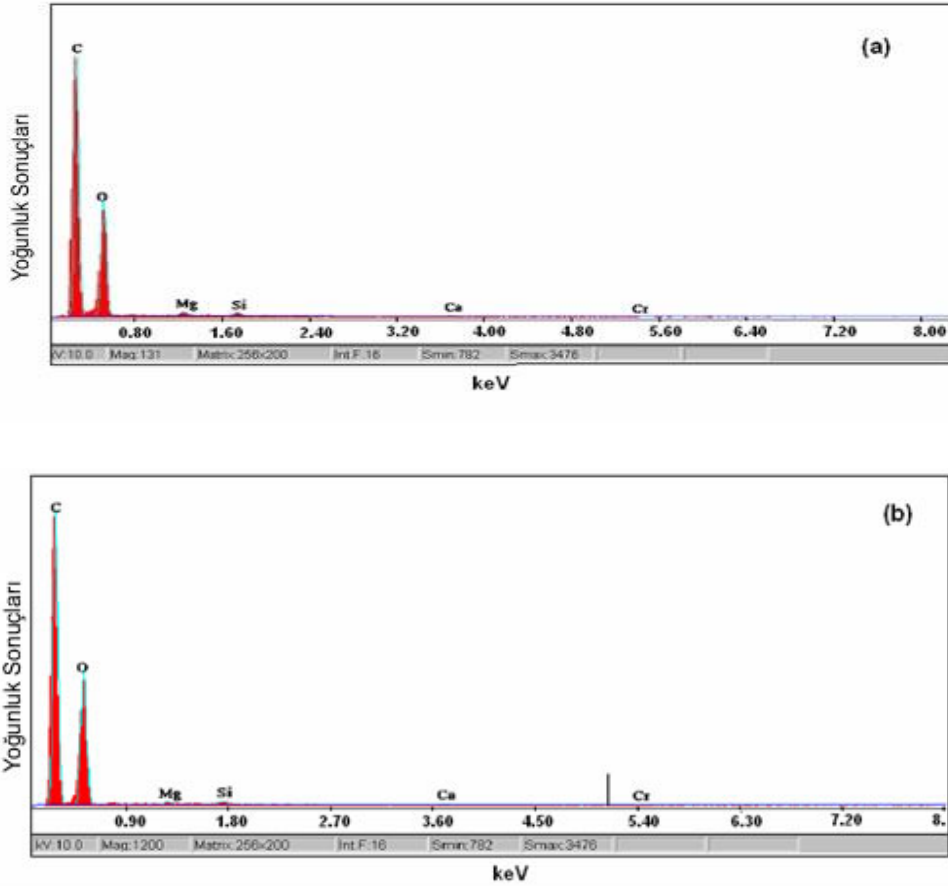
Şekil 5.1 Bağ budama atığı (1) ve Cr(III) adsorplanmış bağ budama atıklarına (2) ait FT-IR spektrumları



(a)

(b)

Şekil 5.2 Bağ budama atığı (a) ve Cr(III) adsorplanmış bağ budama atıklarına (b) ait SEM görüntüleri



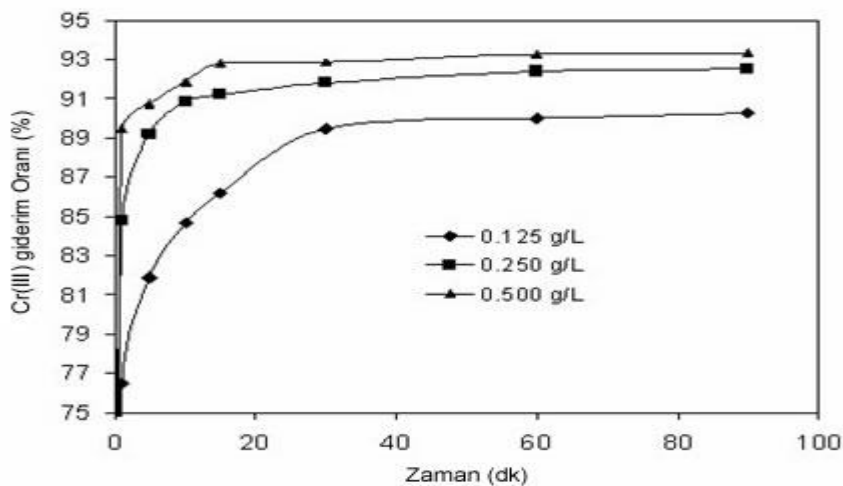
Şekil 5.3 Bağ budama atığının analizinde X ışını enerji dağılımı (EDX) (a) öncesi ve (b) Cr (III)'un adsorpsiyonundan sonra.

5.2. Adsorpsiyonda Farklı Parametrelerin Etkisi

Bu bölümde, bağ budama atığında Cr(III)'un adsorpsiyonu için adsorbent dozajı, başlangıç Cr(III) konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklık gibi farklı faktörlerin etkisi incelendi. Buna ilaveten, aynı şartlarda ve pH 3.0, 4.2 ve 8.0 değerlerinde desorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi.

5.2.1. Adsorbent dozajının etkisi

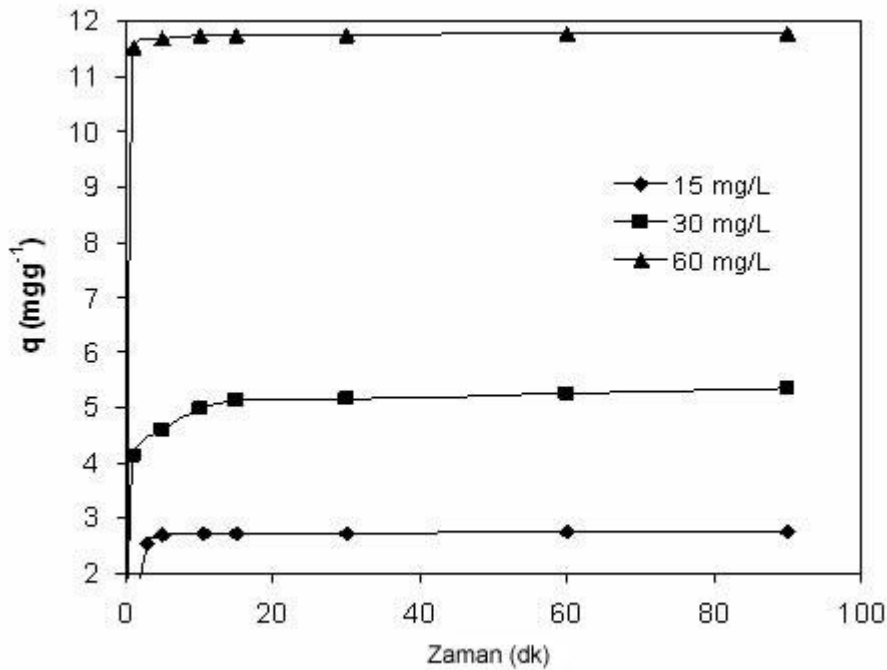
Adsorpsiyonda adsorbent dozajının etkisini araştırmak için deneyler sabit konsantrasyonda (50mgL^{-1}) gerçekleştirildi. $0.125\text{-}0.500\text{gL}^{-1}$ arasında (katı/sıvı) farklı adsorbent dozajları kullanılarak doğal pH ve 303K sıcaklıkta adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi (Şekil 5.4). Şekil 5.4 incelendiğinde adsorbent miktarı arttıkça Cr(III) yüzde giderimlerinde artış olduğu görülmektedir. Yine bu şekilde, yaklaşık 30-40 dakika sonunda sabitleşme olduğu gözlenmektedir. Adsorbent dozajı arttıkça giderimde daha fazla artışın olması, kullanılan asorbent miktarının fazla olması ve buna bağlı olarak toplam yüzey alanındaki artma ile ilişkilendirilebilir. Sunulan çalışmada 5-10gr için elde edilen değerler birbirine çok yakın oldukları ve %90 üzerinde Cr(III) giderimi sağlanmasından dolayı tüm parametrelerde 5gL^{-1} oranında adsorbent dozajı kullanıldı.



Şekil 5.4 Cr(III)'un ayırımı için adsorbent dozajı etkisi (303 K; pH: 4.2, Cr(III): 15mgL^{-1})

5.2.2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Sabit pH, sıcaklık ve 5g/L^{-1} adsorbent dozajı alınarak Cr(III) konsantrasyonu 15, 30, 60 mg/L^{-1} aralığında başlangıç konsantrasyonuna etkisi araştırıldı. Daha sonra yapılan adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyonun 10-15 dakikada dengeye ulaştığı gözlemlendi. Bunun yanında, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu 15mg/L^{-1} 'den 60mg/L^{-1} 'e değiştiğinde, adsorbent birimi başına Cr(III) iyonlarının adsorplanan miktarı 2.07mgg^{-1} 'den 11.5mgg^{-1} 'e çok kısa sürede (15 dk) ulaştığı gözlemlendi.

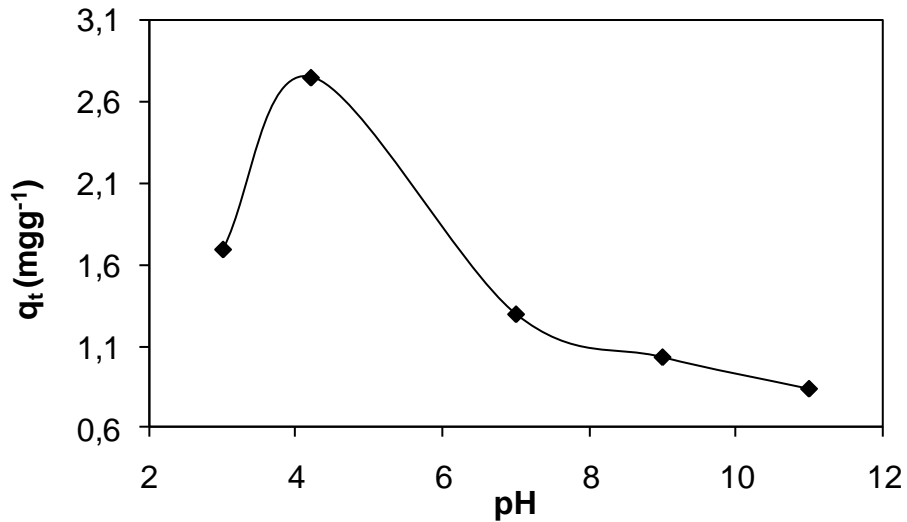


Şekil 5.5 Cr(III)'ün adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi (katı/sıvı: 5g/L^{-1} , 303 K, pH: 4.2)

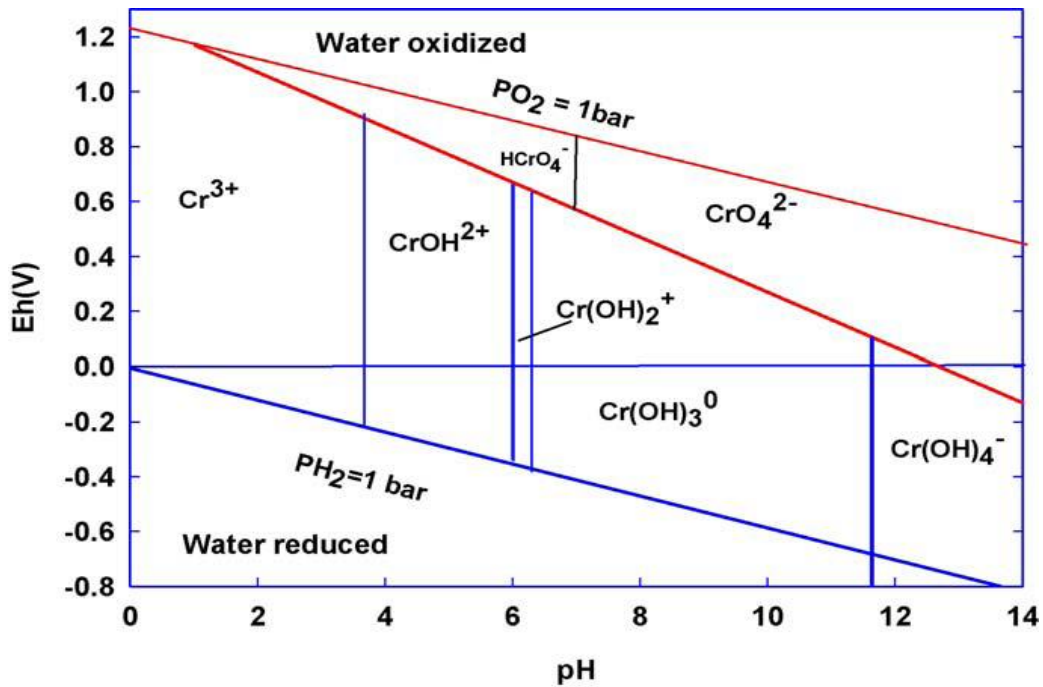
5.2.3. Adsorpsiyon prosesinde pH'nın etkisi

Cr(III) iyonlarının giderimi ile ilgili yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sabit konsantrasyona sahip Cr çözeltisi alınarak farklı pH değerine sahip çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler alınarak diğer parametreler sabit tutularak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'de grafike edildi. Şekil 5.6 incelendiğinde süspansiyon pH'sı 3'ten 5'e çıktığı zaman giderim

hızında artış gözlenirken maximum giderimin pH'ı 5'te gerçekleştiği görülmektedir. Ancak bu noktadan sonra artan pH ile giderim hızında azalmanın gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum metal iyonlarının sulu ortamdaki davranışları ile ilişkilendirilebilir. Metal iyonlarının çözelti ortamdaki davranışları özellikle Cr(III) iyonlarının farklı pH'lardaki okside olmuş ve hidrolize olmuş türlerinin davranışları Şekil 5.7'de özetlenmektedir. Şekil 5.7 incelendiğinde, pH 3'ün altındaki değerlerde Cr iyonlarının Cr^{+3} şeklinde ağırlıklı olarak bulunduğu 3-6 arasındaki değerlerde ağırlıklı olarak $CrOH^{2+}$ olduğu bundan sonraki değerlerde $Cr(OH)_2^+$ daha sonraki noktalarda ise pH 12'ye kadar $Cr(OH)_3$ şeklinde nötürleşme ürünlerinin oluşabileceği görülmektedir. Literature çalışmalarında, Cr(III) metal giderimlerinin pH 4.2 civarında maximum değerde olabileceği, bu noktadan sonra Cr(III) adsorpsiyonunda düşmenin gerçekleşeceği ve ortamın alkali olması durumunda önemli oranda hidroliz ürünlerinin oluşacağı ve $Cr(OH)_3$ şeklinde çökelmenin olacağı rapor edilmektedir (Gündoğan, 2004; Mohan, 2006). Düşük pH'da giderimin az olması ise adsorbent(bağ budama atığı) yüzeyinde oluşan proton adsorpsiyonu sonucu yüzey yükünün tamamen pozitif olması ve bunun sonucu + değerlikte Cr(III) iyonlarının burayı adsorplamamasından kaynaklanmaktadır.



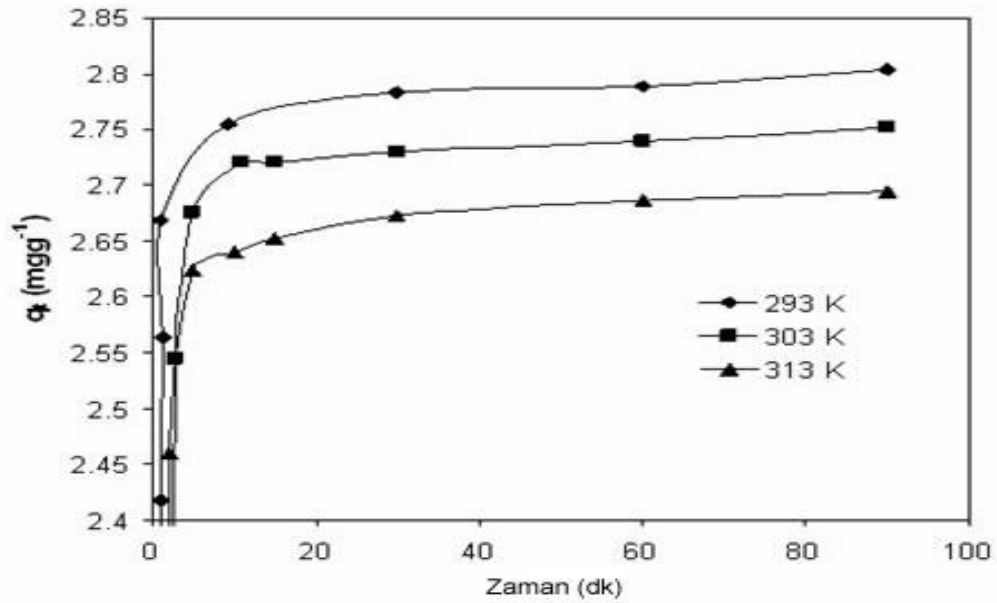
Şekil 5.6 Bağ budama atığının Cr(III)'ün adsorpsiyonunda pH'ın etkisi
(katı/sıvı: 5gL⁻¹, 303K, süre: 1 saat)



Şekil 5.7 Krom için Eh–pH diagram

5.2.4. Sıcaklık etkisi

Cr(III)'ün adsorpsiyonunda sıcaklığın (293, 303 ve 313K) etkisini araştırmak için, deneyler sabit Cr(III) konsantrasyonu (15mgL^{-1}) kullanarak farklı zamanlarda yürütülerek sonuçlar Şekil 5.8'da grafike edildi. Şekil 5.8 incelendiğinde adsorpsiyon sıcaklığı 293'ten 313K' e artmasıyla adsorplanan madde miktarı bakımından azalma gözlenmektedir. Adsorpsiyonda bu azalma adsorpsiyonun ekzotermik olması ile ilişkilendirilebilir. Yine bu şekilden yaklaşık ilk 15 dakika adsorpsiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve 30 dakika sonrasında ise dengeye ulaştığı gözlenmektedir. Ayrıca, 293K'de maximum giderimin gözlenmiş olması bağ budama atığı yüzeyine Cr(III) adsorpsiyonunun lehine olduğunu ve arttırdığını göstermektedir. Benzer çalışmalar incelendiğinde, biosorbentler kullanıldığında, özellikle Pb(II) ve Ni adsorpsiyon ile ilgili çalışmalarda sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarında azalmanın gerçekleştiği rapor edilmektedir (Uluözlü, 2008; Sarı, 2007; Tuzen, 2009).

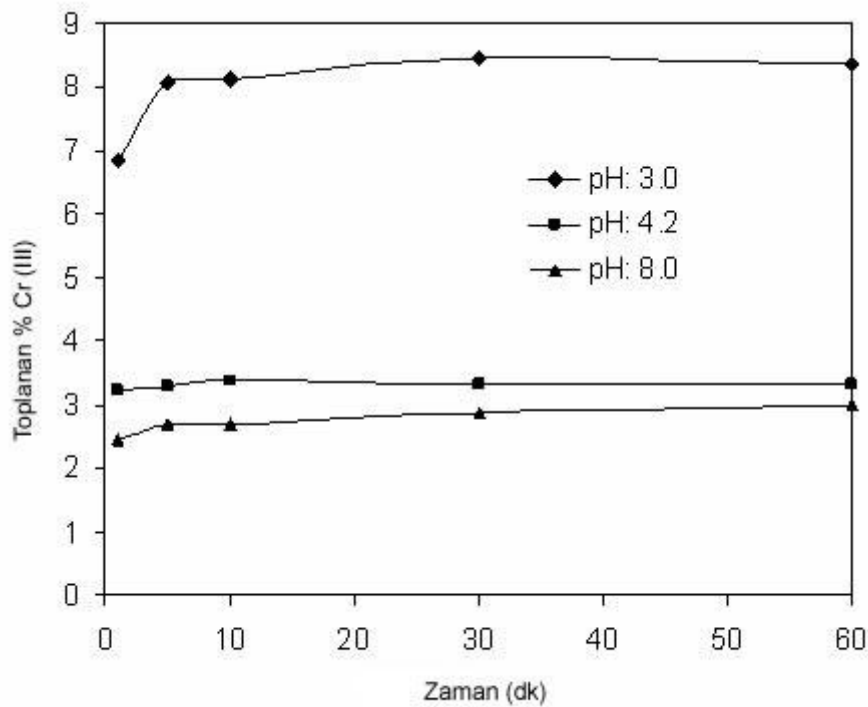


Şekil 5.8 Cr(III)'ün adsorpsiyonunda farklı sıcaklıkların etkisi (konsantrasyon:15 mgL⁻¹, katı/sıvı: 5.0g/L⁻¹, pH: 4.2)

5.2.5. Desorpsiyon deneyleri

Desorpsiyon deneyleri adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği ve metal kaynakların geri kazanımı ve diğer bazı özellikleri dikkate alınarak bazı özellikleri açısından incelenmesi önemli ve faydalıdır (Gupta, 2007). Bu amaçla sunulan çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için Cr(III) ve bağ budama atıkları ile yapılan adsorpsiyonla ilgili desorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Ortamdan süzülerek alınan adsorbentın 60 dk sonunda 13.86mgL⁻¹ Cr(III) adsorpladığı görüldü. Daha sonra süzülerek alınan bağ budama atıkları oda sıcaklığında sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutuldu (298K). Bu kurutulmuş örnekleri de desorpsiyon deneylerinde kullanıldı. Desorpsiyon deneylerinde farklı pH değerleri seçildi. Burada, asidik ortam için pH 3, maximum Cr(III) adsorpsiyonu için uygulanan pH 4.2 ve alkali ortam olarak da pH 8 olarak seçildi. Bu pH'lar da saf su ile hazırlanan desorpsiyon çözeltilerine filtre edilerek kurutulmuş olan bağ budama atığı ve adsorplanan Cr(III) maddesi ilave edildi. 303K'de sabit karıştırma hızında çalkalandı. Yaklaşık 60dk sonunda adsorbent filtre edilerek ortamdan uzaklaştırıldı ve

sulu ortamda Cr(III) miktarı standart analiz yöntemlerine göre analiz edildi. Daha sonra zamanla adsorplanan madde miktarları farklı pH'larda Şekil 5.9'da grafike edildi. Şekil 5.9 incelendiğinde ilk 10dk'ya kadar hızlı bir artış gözlenirken, daha sonra artan zamanda sabitleşme eğilimi gözlenmektedir. Şekil 5.10 incelendiğinde, pH 3, 4.2 ve 8'de yapılan desorpsiyonda sırasıyla % 8.0, 3.5 ve 2.8 oranında desorpsiyon gerçekleştiği görülmektedir. pH 3'de desorpsiyonun fazla olmuş olması otamdaki H⁺ iyonlarının adsorbent yüzeyindeki Cr(III) iyonları ile daha fazla iyon değişimi gerçekleştirmeleri ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 5.9 Bağ budama atığında Cr(III)'un desorpsiyonunda farklı başlangıç pH'mın etkisi (Katı/sıvı:5 gL⁻¹; 60 min; Cr(III): 15 mg L⁻¹)

5.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için adsorpsiyon izotermelerinden geniş oranda faydalanılmaktadır. Bu amaçla iki adsorpsiyon izotermine geniş oranda faydalanılmaktadır. Bu amaçla en çok Langmuir ve

Freundlich adsorpsiyon izotermi geniş oranda kullanılmaktadır. Sunulan çalışmada Cr(III) iyonunun belirli konsantrasyonda alınarak (5, 15, 30, 45, 60, 90mg/L) adsorpsiyon izotermine yönelik deneysel çalışmalar yürütüldü (Gupta ve Ali, 2001). Bilindiği üzere, Langmuir adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun tek tabaka ile gerçekleştiğini adsorpsiyon entalpisinin sabit olduğunu ve en çok kullanılan model olduğu dikkate alınarak Langmuir modeli uygulandı. Uygulanan Langmuir modeli denklem 2 ve 3'te sunulmaktadır.

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Burada q_e (mgg^{-1}) ve C_e (mgL^{-1}) dengedeki adsorbentın gr başına adsorplanan Cr(III)miktarıdır. q_m gr başına adsorplanan madde miktarıdır. Diğer bir ifadeyle maximum tek tabaka kapasitesidir. K denge sabitidir. C_e dengedeki Cr(III) konsantrasyonudur. Bu 3. denklem C_e/q_e vs C_e 'ye karşı grafike edilirse buradan lineer bir doğru elde edilecektir. Elde edilecek doğrunun eğimi hesaplandığında tek tabaka kapasitesi olan q_m değeri eğimden bulunur. Daha sonra kesim noktası ya da kayma noktası dediğimiz $1/q_m \cdot K$ değerinde K denge sabiti hesaplanır (Tahir, 2006; Karaoğlu, 2009; Gupta, 2008). Sunulan çalışmada incelenen bir diğer izoterm modeli ise Freundlich izoterm modelidir. Bu modele ait denklem genel olarak üstel bir fonksiyonu ifade etmektedir. Üstel fonksiyonun, lineer hale getirmek için, logaritması alındığında 5 şekilde gösterilmektedir. Bu modelin genel formu

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Burada K_F ve n Freundlich sabitidir. K_F ve n adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon şiddetini tanımlamaktadır. 5. Denklemi dikkate alarak yapılan grafiklerde eğim $1/n$ 'e kesim noktası ise $\ln K_F$ 'e eşit olacaktır. Buna göre elde edilen değerler Tablo 5.7'de görülmektedir. Tablo 5.7 incelendiğinde Langmuir denklemi kullanıldığında R^2 değerleri 0.99 üzerinde olduğundan dolayı bu model daha fazla uygunluk göstermektedir. Buna karşın, Freundlich izoterm modeli uygulandığında R^2 değerinin 0.97 olduğu ve bu modelin bu adsorpsiyon için çok uygun olmadığı görülmektedir. (Langmuire ile kıyaslandığında) Langmuir modelinin daha geçerli olması adsorbent yüzeyinde aktif bölgelerin homojen bir şekilde dağılmış olması ile ilişkilendirilebilir. Benzer çalışmalarda Langmuir denkleminin uygulandığı deneylerde yüzeyin homojen olduğu rapor edilmektedir (Kumar, 2009; Uğurlu, 2009). Tablo 5.7 incelendiğinde biosorbent yüzeyine adsorplanan Cr(III) iyonlarının maximum kapasitesinin 12.5mg/g olduğu görülmektedir. Ayrıca, Langmuir izoterminin önemli bir karakteristiği Langmuir izoterminin ait R_L sabiti ile de incelenebilir. Burada kullanılan denklem aşağıda denklem 6'da verilmektedir (Hall vd., 1966; Gupta vd., 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (6)$$

Bu denklemdeki R_L sabiti adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi vermektedir. R_L 'nin 1'in üzerinde olması Langmuir denkleminin uygun olmadığını, 1'e eşit olması Lineer olduğunu, 0'a eşit olması irreversible olduğunu rapor edilmektedir. Gerçekleştirilen adsorpsiyona ait R_L değeri hesaplandı ve Tablo 5.7'de verilmektedir. Buna göre Cr(III) ve bağ budama adsorpsiyonu için R_L değeri 0.136-0.874 aralığında olduğu görülmektedir. Bu değer 0-1 aralığında olmuş olması Cr(III) için adsorpsiyon prosesinin uygun bir gösterge olduğunu göstermektedir.

5.4. Kinetik Analiz

Cr(III) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için, birinci-derecede ve ikinci-derecede kinetik modeller kullanıldı. Birinci derece eşitlik deneysel veriler kullanılarak Lagergren denklemi uygulandı.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

Bu eşitlikte $\ln(q_e - q_t)$ ile zaman kullanılarak hız sabiti belirlendi. Ayrıca bu modele ait R^2 değeri belirlendi ve sonuçlar Tablo 5.8'de verildi. Ho ve Kay (1999) tarafınca adsorpsiyon sistemlerin çoğunu ikinci derece kinetik modellerle açıklanabileceği rapor edilmektedir (Gupta vd.,2009). İkinci derece kinetik model aşağıda verildiği şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Burada k_2 adsorpsiyon hız sabitidir ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Burada t/q_t ile zaman grafike edildiğinde doğrusal bir durum gözlenecektir. Bu doğrunun eğimi $1/q_e$ 'ye kesim noktası k_2 değeri elde edilir. 2. Derece adsorpsiyon modeli için k ve q_e değerleri Tablo 5.8'de verilmektedir. Tablo 5.8 incelendiğinde I. Derece hız modelinde R^2 değerinin 0.60 ile 0.90 arasında olduğu görülürken 2. Derece modele ait değerlerin 0.99 üzerinde olduğu görülmektedir. Bu durum bağ budama atığı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun 2. Dereceden kinetic modele belirgin bir şekilde uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplanan ve deneysel denge sabitleri incelendiğinde bu değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum 2. Derece hız sabitine ait benzer literatür çalışmalarında da gözlenmektedir.

Adsorpsiyon yarılanma süresi $t_{1/2}$, bir diğer parameter olup ve denge konsantrasyonu ve difüzyon hız sabiti hesaplanabilir. Yarılanma süresi adsorpsiyon

için gerekli zaman olarak tanımlanır. Burada denge süresine ulaşılması için gerekli süre hakkında bilgi verir. Bu zaman sıklıkla adsorpsiyon hızının ölçümünde kullanılır. Yarılanma süresi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (9)$$

Difüzyon katsayısı adsorbentlerin yüzey özelliklerine geniş bir şekilde bağlıdır. Farklı başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık altında Cr(III)'un intra-parçacık taşınması için difüzyon katsayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Doğan vd., 2009).

$$q_t = k_{dif} \sqrt{t} + C \quad (10)$$

Burada q_t , t zamanda adsorplanan Cr(III)'un miktarıdır. (mg g^{-1}) C sabittir ve K_{dif} intra-parçacığın difüzyon oran katsayısıdır. ($\text{mg s}^{-1/2} \text{g}^{-1}$) Denklem 10'a göre, q_t ile $t^{1/2}$ grafiği eğim K_{dif} ve sabit C ile doğrusal olmalı, adsorpsiyon mekanizması intra-parçacık difüzyon prosesini takip ettiğinde, intra-parçacık difüzyon proses modeli uygulandığında (R^2) değerleri 0.62-0.88 aralığında olduğu görülmektedir (Tablo 5.8). Bu veriler incelendiğinde, intra-parçacık difüzyon proses modeli bağ budama atığında Cr(III) adsorpsiyonu için uygun değildir. Difüzyon katsayısı biosorbentlerin yüzey özelliklerine önemli oranda bağlıdır. Değişik şartlarda farklı parametrelerde Cr(III) iyonlarının partiküllerin içine taşınmasında difüzyon katsayısı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (Doğan vd., 2009).

$$t_{1/2} = \frac{0.030 r_0^2}{D} \quad (11)$$

Burada $t_{1/2}$, denklem (11)'den hesaplanan ikinci yarılanma süresi, r_0 adsorbent taneciğinin yarıçapıdır. D 'de difüzyon katsayısıdır (cm^2s^{-1}). R_0 değeri bağ budama atığı örneklerinde 2.5×10^{-3} olarak hesaplandı. Hesaplanan $t_{1/2}$ ve D değerleri Tablo 5.8'de verildi. Bağ budama atığında farklı durumlar altında Cr(III)'un adsorpsiyonu için D değerleri 1.59×10^{-6} - $8.19 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ aralığında olduğu görüldü.

5.5. Diğer Adsorbentler ile Karşılaştırılması

Kullanılan adsorbentin verimi ve kullanılabilirliği dikkate alınarak benzer çalışmalarda Cr(III) adsorpsiyonu için kullanılan farklı adsorbentler ve bağ budama atığının performansı karşılaştırıldı. Literatürde Cr(III) adsorpsiyonu maximum kapasitesi Tablo 5.9'da özetlenmektedir. Tablo 5.9 incelendiğinde, bağ budama atıklarının diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında iyi bir adsorbent olabileceği olduğu görülmektedir. Ayrıca, bağ budama atıkları için adsorplanan madde miktarları literatür 59 ve 60'da kullanılan biosorbentlerin dışında çok daha fazla adsorbladığı görülmektedir (Low vd., 1997; Bishnoi vd., 2007).

5.6. Termodinamik Çalışmalar

Termodinamik çalışmada sıcaklık önemli bir parametredir. Arrhenius aktivasyon enerji içeren birçok termodinamik parametreler serbest enerji değişimi (ΔG^*), aktivasyon entalpi değişimi (ΔH^*) ve aktivasyon entropi değişimi (ΔS^*) farklı eşitlikler kullanılarak hesaplandı (Gupta vd., 2001);

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T} \quad (12)$$

Burada E_a Arrhenius aktivasyon enerjidir ve k_0 Arrhenius faktörüdür. Kinetik datadan k_0 ve E_a 'yı bulmak için farklı sıcaklıklarda ölçülen birçok oran sabiti $\ln k$ ile $1/T$ grafiği çizilerek belirtildi. Şekil 5.10'de gösterilen (a), ilgili aktivasyon enerji doğrusal grafiğın eğiminden belirlendi. Elde edilen sonuçlar $15.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak

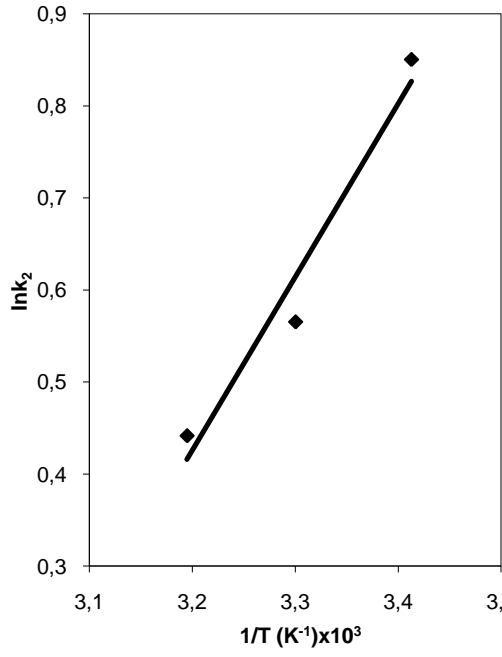
bulundu. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun doğası olan adsorpsiyonun tipi hakkında fikir verir. Aktivasyon enerjisinin değerleri 40kJ/mol'dan daha az olduğundan (Babel vd., 2003), adsorpsiyonun fizisorpsiyon için potansiyel bariyere sahip olduğunu gösterir. Benzer çalışmalar dikkate alındığında Boltzmann nikel iyonlarının adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisini 13.9, aksu kadmiyum için -8.0kJ/mol⁻¹ değerini elde etmiş olması çalışmalarımızda verileri uygunluk göstermektedir. Ayrıca, serbest enerji (ΔG^*), aktivasyonun entalpisi (ΔH^*) ve entropisi (ΔS^*) Eyring eşitliği ile hesaplandı (Gupta vd., 2001).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R_g} - \frac{\Delta H^*}{R_g T} \quad (13)$$

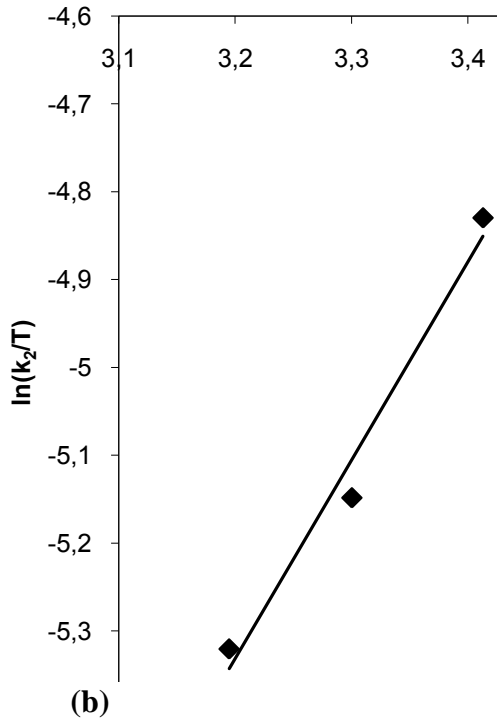
Burada k_b ve h Boltzmann ve Planck'ın sabitleridir. 13. Eşitliğe göre, $\ln(k/T)$ ve $1/T$ noktaları grafike edildiğinden eğimden ΔH^* değeri ve kesim noktasından ΔS^* değerleri hesaplanabilir (Şekil 5.10(b)). Ayrıca Gibbs serbest enerjisi değerinin bulunması için de; denklem 14 kullanıldı.

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (14)$$

Ayrıca aktivasyon enerjisi ve Eyring eşitliği için elde edilen değerler Şekil 5.10 a ve b'de grafike edilmektedir. 303K'de elde edilen ΔG^* dğerleri ile entalpi ΔH^* ve entropi ΔS^* değerleri sırayla 72.71, -18.77kJ/mol ve -301.93J/mol K olduğu görülmektedir. $\Delta H^*(-18.77 \text{ kJ/mol})$ 'ın negatif olması bağ budama atığında Cr(III)'un biosorpsiyonunun egzotermik olduğunu göstermektedir. Literatürde benzer negatif değerlerin görülmüş olması çalışmalarımızın uygunluğunu göstermektedir (Gupta vd., 2010; Gupta vd., 2008). Negatif entropi değeri biosorpsiyon prosesi esnasında katı sıvı ara yüzeyinde Cr(III) iyonunun adsorpsiyonu sonucu moleküler harekette azalmayla ilişkilendirilir (Sarı vd., 2008). Bunun yanında Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunda etkili olan grupların hidroksil, karboksil, metoksil grupların mevcudiyeti sonucu Van der Waals zayıf etkileşmeleri ile ilişkilendirilebilir (Kula vd., 2008; Uğurlu vd., 2009).



(a)



(b)

Fig. 5.10 (a) Adsorpsiyon için Arrhenius noktası ve (b) $\ln(k_2/T)$ noktası vs. bağ budama atığında Cr(III)'ün adsorpsiyonu için $1/T$.

Tablo 5.7 Cr(III) iyonlarının bağ budama atığı ile yapılan adsorpsiyonda Langmuire ve Freundlich adsorpsiyonuna ait parametreler

Sıcaklık (K)	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi
	q_m (mgg ⁻¹)	K (Lmg ⁻¹)	R ²	R _L	R ²
303	12,453	0,184	0,990	0,136-0,874	0,971

Tablo 5.8 Birinci, ikinci derecede ve partikül difüzyon modeline ait değişimler

Sıcaklık	Başlangıç Kons.	Birinci derece	İkinci derece				Partikül difüzyon modeli		
			q_e (hesap) (mgg ⁻¹)	q_e (exp) (mgg ⁻¹)	k_2 (g/mgdk)	R ²	R ²	D (cm ² s ⁻¹) x10 ⁶	t _{1/2} (dk)
T (K)	[C ₀] (mgL ⁻¹)	R ²							
293	15	0.887	2.79	2.80	2.341	0.999	0.800	8.19	0.152
303	15	0.890	2.73	2.75	1.760	0.999	0.883	6.05	0.206
313	15	0.853	2.69	2.70	1.555	0.999	0.627	5.25	0.238
303	30	0.890	5.35	5.37	0.237	0.999	0.726	1.59	0.785
303	60	0.603	11.77	11.77	1.71	0.999	0.627	2.52	0.049

Tablo 5.9 Değişik adsorbentlerle yapılan adsorpsiyon sonucu adsorpsiyon kapasitesindeki değişimler

Adsorbentler	Adsorbatlar	Kaynaklar
Meranti talaşı	Cu(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II)	(Gupta vd., 2009)
Şarap işleme atığı	Cr(III)	(Gupta vd., 2001)
Ekmek mayası	Ni(II)	(Gupta vd., 2006)
Tropical peats	Cr(III)	(Kula vd., 2008)
Buğday ve arpa samanı	Cr(III)	(Gupta vd., 2002)
Kalsine Mg-Al-CO ₃ Hidrotalsit	Cr(VI)	(DIN DIN 38405-24)
Chitosan	Cd(II), Cr(III), Cr(VI)	(Malkoç vd., 2007)
Microcystis	Ni(II), Cr(VI)	(Rafatullah vd., 2009)
Alg biyokütle	Cr(III)	(Li vd., 2004)
Meyve kabuğu	Cr(III), Pb(II)	(Gündoğan vd., 2004)
Bağ budama atığı	Cr(III)	(Bu çalışmada)

6. SONUÇLAR

Sonuçlar bağ budama atığının sulu çözeltilerden Cr (III)'u etkili gideriminde adsorbent olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Kullanılan parametrelerin etkisi dikkate alındığında biosorbent miktarının artması ile Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun önemli oranda arttığı görülmektedir. 303K'de ve 4.2 değerdeki başlangıç pH değerinde 12.5mgg^{-1} en yüksek Cr(III) iyonlarının adsorplandığı görülmektedir. Cr(III) gideriminde reaksiyon hızı sıcaklıktaki artma ile azalma gösterdiği görüldü. Kinetik çalışmalar bağ budama atığının adsorpsiyondaki dengesi bağ budama atığı ve çözelti arasındaki temasın 30 dakikada dengeye ulaştığı görüldü. Termodinamik parametreleri hesaplamalar sonucunda, bağ budama atık Cr (III) emilimi ekzotermik bir süreçti. Cr(III) adsorpsiyonunun ekzotermik proses olduğu termodinamik parametrelerde görülmektedir. Kinetik açıdan veriler incelendiğinde sonuçlar ikinci derece modele uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca adsorpsiyon izoterm modeli açısından Langmuir modelinin en uygun model olduğu görüldü ($R^2 > 0.99$). Tüm deneysel parametrelerce elde edilen sonuçlar dikkate alındığında bağ budama atıklarının düşük maliyet açısından ve doğal ve bol bulunması açısından çözeltilerden Cr(III) ayırımı için uygun bir biosorbent olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Akın, A.B., *Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 2006.
- Alkan, M., Doğan, M. 2001. Adsorption of Copper(II) onto perlite. *J. Colloid Interf. Sci.* 243 : 280–291.
- Atalay, E., D., *Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2007.
- Atımtay, A., Yetis, Ü. 1992. Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtım. *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları*, 67-83
- Babel, S., Kurniawan, T.A. 2003. Low-cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake From contaminated Water: a Review. *J. Hazard. Mater.*, B 97 : 219–243
- Bishnoi, N.R., Kumar, R., Kumar, S., Rani, S. 2007. Biosorption of Cr(III) From Aqueous Solution Using Algal Biomass Spirogyra Spp. *J. Hazard. Mater.*, 145 : 142–147
- Copello, G.J., Varela, F., Martinez Vivot, R., Diaz, L.E. 2008. Immobilized Chitosan as Biosorbent for the Removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) From Aqueous Solutions. *Bioresour. Technol.*, 99 : 6538–6544
- Çalık, A., *Atıksulardaki Demir(III)-Siyanür Kompleks İyonlarının R. Arrhizus ve C. Vulgaris ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 1998.
- DIN DIN 38405-24,. 1987. German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge; Anions (group D); Photometric Determination of Chromium(VI) Using 1,5 Diphenylcarbonohydrazide (D 24), Deutsches Institut Fur Normung E.V., May 1.
- Doğan, M., Karaoğlu, M.H., Alkan, M. 2009. Adsorption Kinetics of Maxilon yellow 4GL and Maxilon Red GRL Dyes on Kaolinite. *J. Hazard. Mater.*, 165 : 1142–1151
- Gupta, V.K. 1998. Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development, and Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater Using Activated Slag, a Low-cost Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 : 192–202
- Gupta, V.K., Park, K.T., Sharma, S., Mohan, D. 1999. Removal of Chromium (VI) From Electroplating Industry Wastewater Using Bagasse Flyash—a Sugar Industry Waste Material. *Environmentalist*, 19 : 129–136

- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions Using Red Mud an Aluminium Industry Waste. *Water Res.*, 35 (5) : 1125–1134
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K., Jain, N. 2001. Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous Solutions by Green Algae *Spirogyra* Species. *Water Res.*, 35 (17) : 4079–4085
- Gupta, V.K., Ali, I. 2001. Removal of DDD and DDE from Wastewater Using Bagasse Fly Ash, a Sugar Industry Waste. *Water Res.*, 35 (1) : 33–40
- Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Chandra, S., Agarwal, S. 2002. Removal of Lindane and Malathion From Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste. *Water Res.*, 36 : 2483–2490
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S. 2002. Removal of Cadmium and Zinc From Aqueous Solutions Using Red Mud. *Environ. Sci. Technol.*, 36 : 3612–3617
- Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Sharma, M., Saini, V.K. 2003. Removal of Cadmium and Nickel From Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste. *Water Res.*, 37 : 4038–4044
- Gupta, V.K., Ali, I. 2004. Removal of Lead and Chromium From Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste. *J. Colloid Interf. Sci.*, 271 : 321–328
- Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K. 2004. Removal of Chlorophenols From Wastewater Using Red Mud: an Aluminum Industry Waste. *Environ. Sci. Technol.*, 38 : 4012–4018
- Gupta, V.K., Saini, V.K., Jain, N. 2005. Adsorption of As(III) from Aqueous Solutions by Iron Oxide-Coated Sand. *J. Colloid Interf. Sci.*, 288 : 55–60
- Gupta, V.K., Rastogi, Arshi, Saini, V.K., Jain, N. 2006. Biosorption of Copper(II) From Aqueous Solutions by *Spirogyra* Species. *J. Colloid Interf., Sci.*, 296 : 59–63
- Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K. 2007. Defluoridation of Wastewaters Using Waste Carbon Slurry. *Water Res.*, 41 : 3307–3316
- Gupta, V.K., Ali, I. 2007. Advances in Water Treatment by Adsorption Technology. *Nat. Protocols*, 1 : 2661–2667
- Gupta, V.K., Ali, I. 2008. Removal of Endosulfan and Methoxychlor From Water on Carbon Slurry. *Environ. Sci. Technol.*, 42 : 766–770
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Biosorption of Lead(II) From Aqueous Solutions by Nonliving Algal Biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.—a Comparative Study. *Colloids Surf. B*, 64 : 170–178

- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Biosorption of Lead From Aqueous Solutions by Green Algae *Spirogyra* Species: Kinetics and Equilibrium Studies. *J. Hazard. Mater.*, 152 : 407–414
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium(II) Biosorption by Nonliving Algal Biomass *Oedogonium* sp. from Aqueous Phase. *J. Hazard. Mater.*, 153 : 759–766
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Sorption and Desorption Studies of Chromium(VI) From Nonviable cyanobacterium *Nostoc Muscorum* Biomass. *J. Hazard. Mater.*, 154 : 347–354
- Gupta, V.K., Suhas. 2009. Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal—a Review. *J. Environ. Manage.*, 90 : 2313–2342
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2009. Biosorption of Hexavalent Chromium by Raw and Acidtreated Green Alga *Oedogonium Hatei* From Aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 163 : 396–402
- Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Suhas. 2009. Low-cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 39 : 783–842
- Gupta, V.K., Rastogi, A., Nayak, A. 2010. Adsorption Studies on the Removal of Hexavalent Chromium From aqueous Solution Using a Low Cost Fertilizer Industry Waste Material. *J. Colloid Interf. Sci.*, 342 : 135–141
- Gupta, V.K., Rastogi, A., Nayak, A. 2010. Biosorption of Nickel Onto Treated Alga (*Oedogonium hatei*): Application of Isotherm and Kinetic Models. *J. Colloid Interf. Sci.*, 342 : 533–539
- Gündoğan, R., Acemioğlu, B., Alma, M.H. 2004. Copper (II) Adsorption From Aqueous Solution by Herbaceous Peat. *J. Colloid Interf. Sci.*, 269 (2) : 303–309
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 212–223.
- Haktanır, K. ve Arcak, S., 1998. *Çevre Kirliliği*, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 204-206.
- Jacques, R.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., Mazzocato, A.C., Pavan, F.A. 2007. Yellow Passionfruit Shell as Biosorbent to Remove Cr(III) and Pb(II) from Aqueous Solution. *Sep. Purif. Technol.*, 57 : 193–198
- Kabaş, N.G., *Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metal Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2007.

- Karaoğlu, M.H., Doğan, M., Alkan, M. 2009. Removal of Cationic Dyes by Kaolinite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 122 : 20–27
- Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., Celik, A. 2008. Adsorption of Cd(II) İons From Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared From Olive Stone by ZnCl₂ Activation. *Bioresour. Technol.*, 99 : 492–501
- Kumar, P.A., Ray, M., Chakraborty, S. 2009. Adsorption Behaviour of Trivalent Chromium on Amine-based Polymer Aniline Formaldehyde Condensate. *Chem. Eng. J.*, 149 : 340–347
- Lazaridis, N.K., Asouhidou, D.D. 2003. Kinetics of Sorptive Removal of Chromium(VI) From Aqueous Solutions by calcined Mg–Al–CO₃ Hydrotalcite. *Water Res.*, 37 : 2875–2882
- Li, Y.-S., Liu, C.-C., Chiou, C.-S. 2004. Adsorption of Cr (III) From Wastewater by Wine Processing Waste Sludge. *J. Colloid Interf. Sci.*, 273 : 95–101
- Low, K.S., Lee, C.K., Tan, S.G. 1997. Sorption of Trivalent Chromium From Tannery Waste by Moss. *Environ. Technol.*, 18 : 449–454
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y. 2007. Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Cr(VI) Onto Waste Acorn of Quercus İthaburensis. *Chem. Eng. Process.*, 46 : 1020–1029
- Metcalf, L., Eddy, H. P. 1991. Wastewater Engineering, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U. 2006. Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water. *J. Hazard. Mater.*, B 137 : 762–811
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K. 2006. Trivalent Chromium Removal From Wastewater Using Low Cost Activated Carbon Derived From Agricultural Waste Material and Activated Carbon Fabric Cloth. *J. Hazard. Mater.*, B 135 : 280–295
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J.C., Ongomab, P., Chacha, J. 2008. Studies of Chromium Removal From Tannery Wastewaters by Algae Biosorbents, Spirogyra Condensata and Hizoclonium Hieroglyphicum. *J. Hazard. Mater.*, 158 : 605–614
- Özbelge, T. 1992. Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı. *TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayınları*, 1-28.
- Özmert S., *Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2005.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. 2009. Adsorption of Copper (II), Chromium (III), Nickel (II) and Lead (II) Ions From Aqueous Solutions by Meranti Sawdust. *J. Hazard. Mater.*, 170 : 969–977

Sarı, A., Tuzen, M., Uluözlü, O.D., Soylak, M. 2007. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) From Aqueous Solution by Lichen (*Cladonia furcata*) Biomass. *Biochem. Eng. J.*, 37 : 151–158

Sarı, A., Mendil, D., Tuzen, M., Soylak, M. 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) From Aqueous Solution by Moss (*Hylocomium splendens*) Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chem. Eng. J.*, 144 : 1–9

Singh, S., Rai, B.N., Rai, L.C. 2001. Ni (II) and Cr (VI) Sorption Kinetics by *Microcystis* in Single and Multimetallic System. *Process Biochem.*, 36 : 1205–1213

Tahir, S.S., Rauf, N. 2006. Removal of a Cationic Dye From Aqueous Solutions by Adsorption Onto Bentonite Clay. *Chemosphere*, 63 : 1842–1848

Tuzen, M., Sari, A., Mendil, D., Soylak, M. 2009. Biosorptive Removal of Mercury(II) From Aqueous Solution Using Lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) Biomass: Kinetic and Equilibrium Studies. *J. Hazard. Mater.*, 169 : 263–270

Uğurlu, M. 2009. Adsorption of a Textile Dye Onto Activated Sepiolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 119 : 276–283

Uğurlu, M., Kula, I., Karaoğlu, M.H., Arslan, Y. 2009. Adsorption Removal of Ni(II) Ions From Aqueous Solutions Using Activated-carbon Prepared From Olive Stone by ZnCl₂ Activation. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 28, (4) : 547–557

Uluözlü, O.D., Sarı, A., Tuzen, M., Soylak, M. 2008. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) From Aqueous Solution by Lichen (*Parmelina tiliaceae*) Biomass. *Bioresour. Technol.*, 99 : 2972–2980

Wu, Y., Zhang, S., Guo, X., Huang, H. 2008. Adsorption of Chromium (III) on Lignin. *Bioresour. Technol.*, 99 : 7709–7715

Yeniocak, M., Bağ Budama Atıklarının Yonga Levha Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, 2008.

Yaşar, S., Güller, B., Baydar, N.G. 2009. Farklı Asma (*Vitis vinifera* L.) Çeşitlerinin Budama Atıklarındaki Lignin, Karbonhidrat Miktarları ve Lif Özellikleri. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 11,(16) : 71-79

Weber, J. R. 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control. *Willey interscience*, USA.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Muğla'nın Fethiye ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Fethiye'de tamamladı. 1999 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği'nde yüksek öğrenimine başladı. 2005 yılının Haziran ayında Lisans öğrenimini başarı ile tamamladı. 2008 yılında Muğla Üniversitesi Fen Fakültesi Çevre Bilimleri Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans öğrenimi sırasında tez konusu 'Bağ Budama Atığı Kullanarak Çözeltideki Kromun Biyosorpsiyonu' başlıklı çalışma 'Chemical Engineering Journal' dergisinde kabul edilerek yayımlandı. Şule Zor İngilizce bilmektedir.