

TC  
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİ, ZEYTİN YAPRAĞI, MISIR KOÇANI VE  
KEMİK UNU ADSORBANLARI İLE ÇÖZELTİLERDEKİ Cr(VI)  
GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Gülçin ŞENGÜL

Danışman  
Y. Doç. Dr. Avni ASLAN



MANİSA-2016

**Gülçin  
ŞENGÜL**

**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİ, ZEYTİN YAPRAĞI, MISIR KOÇANI VE KEMİK UNU  
ADSORBANLARI İLE ÇÖZELTİLERDEKİ Cr(VI) GİDERİLMESİ**

**2016**

## TEZ ONAYI

**Gülçin ŞENGÜL** tarafından hazırlanan " **Zeytin Çekirdeği, Zeytin Yaprığı, Mısır Koçanı ve Kemik Unu Adsorbanları ile Çözeltilerdeki Cr(VI) giderilmesi** "adlı tez çalışması 26/09/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**                      **Yrd. Doç. Dr. Avni ASLAN**                      .....

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi**                      **Doç. Dr. Nüket TİRTOM**                      .....

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi**                      **Prof. Dr. İbrahim KULA**                      .....

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Gülçin ŞENGÜL**



# İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER .....	V
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	IX-X
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XI
TABLO DİZİNİ .....	XII
TEŞEKKÜR .....	XIII
ÖZET .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
1.GİRİŞ .....	1
1.1 Kromun Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılmasına Yönelik Yapılmış Çalışmalar .....	2
2.GENEL BİLGİLER .....	4
2.1 Atıksular .....	4
2.1.1 Fiziksel Özellikler .....	5
2.1.1.1 Sıcaklık .....	5
2.1.1.2 Koku .....	5
2.1.1.3 Renk ve Bulanıklık .....	5
2.1.1.4 Katı Maddeler .....	5
2.1.2 Kimyasal Özellikler .....	6
2.1.2.1 Organik Bileşikler .....	6
2.1.2.2 Anorganik Bileşikler .....	6
2.1.2.2.1 pH .....	6
2.1.2.2.2 Asidite ve Alkalinite .....	6
2.1.3 Biyolojik Özellikler .....	7
2.1.4 Kaynağına Göre Atıksular .....	7
2.1.4.1 Evsel Atıksular .....	8
2.1.4.2 Endüstriyel Atıksular .....	12

2.1.5 Kirletici Maddelerin Arıtma Tesisinde Önemi ve Etkisi .....	14
2.1.5.1 Toplam Katı Madde .....	14
2.1.5.2 Organik Madde .....	14
2.2 Adsorpsiyon .....	15
2.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon .....	16
2.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon .....	17
2.2.3 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması .....	17
2.2.4 Adsorpsiyonun Kullanım Alanları.....	18
2.2.5 Adsorpsiyon İzotermi .....	19
2.2.5.1 Freundlich İzotermi .....	19
2.2.5.2 Langmuir İzotermi .....	21
2.2.5.3 B.E.T Adsorpsiyon İzotermi .....	22
2.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	23
2.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Modifikasyon .....	24
2.3.2 Sıcaklık .....	26
2.3.3 pH .....	27
2.3.4 Yüzey Alanı .....	27
2.3.5 Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri .....	27
2.3.6 Karıştırma Hızı ve Süresi .....	27
2.4 Atıksuların Arıtımında Adsorpsiyonun Önemi ve Yapılan Çalışmalar.....	28
2.4.1 Bakteri, Fungus, Alg Biyokütelleri ve Çeşitli Hayvansal Atıklar.....	29
2.4.2 Tarımsal Atıklar/Yan Ürünler ve Yüksek Yapılı Bitki Biyokütelleri.....	32
2.5 Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon .....	35
2.5.1 Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	36
2.6 Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi .....	37
2.6.1 Tarihçe .....	37
2.6.2 Atomik Adsorpsiyon Spektrometreleri .....	38
2.6.2.1 Işın Kaynakları .....	39
2.6.2.2 Atomlaştırıcılar .....	40
2.6.2.3 Monokromatör .....	42
2.6.2.4 Alıcı (dedektör) ve Kaydediciler .....	42
2.7 Krom .....	43
2.7.1 Kromun Tarihçesi .....	43
2.7.2 Kromun Türkiye 'deki Durumu .....	44

2.7.3 Türkiye'deki Bulunuş Şekilleri .....	44
2.7.4 Kromun Tüketim Alanları , Tüketim Miktar ve Değerleri .....	45
2.7.5 Kromun Sulara Karışması .....	47
2.7.6 Krom Kirliliği .....	49
2.7.7 Kromun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri .....	51
2.7.8 Kromun İnsan Sağlığı İçin Gerekliliği ve Toksisitesi .....	52
<b>3. DENEYSEL KISIM</b>	
3.1 Materyal .....	54
3.2 Yöntemler .....	55
3.2.1 Cr (VI) Tayini İçin Adsorpsiyon İşlemleri .....	55
3.2.2 Kullanılan Cihazlar .....	56
3.2.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	57
3.2.3.1 Stok Cr (VI) Çözeltisinin Hazırlanması .....	57
3.2.3.2 Ara Stok Çözeltisinin Hazırlanması .....	57
3.2.3.3 Standart Çözeltilerin Hazırlanması .....	57
3.2.3.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması .....	57
3.2.3.4.1 CH <sub>3</sub> COOH / CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> Tamponu .....	57
3.2.3.4.2 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Tamponu .....	58
3.2.3.4.3 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / NH <sub>3</sub> Tamponu .....	58
3.2.4 Cr (VI) Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar .....	59
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	<b>60</b>
4.1 Cr (VI) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi .....	60
4.1.1 Mısır Koçanı İçin Deneysel Veriler .....	60
4.1.2 Kemik Unu İçin Deneysel Veriler .....	61
4.1.3 Pirina İçin Deneysel Veriler .....	62
4.1.4 Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler .....	63
4.2 Cr (VI) Adsorpsiyonuna pH 'nin Etkisi .....	64
4.2.1 Mısır Koçanı İçin Deneysel Veriler .....	65
4.2.2 Kemik Unu İçin Deneysel Veriler .....	66
4.2.3 Pirina İçin Deneysel Veriler .....	67
4.2.4 Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler .....	68
4.3 Cr (VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi .....	70
4.3.1 Pirina İçin Deneysel Veriler .....	70
4.3.2 Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler .....	71

4.4 Cr (VI) Derişiminin Etkisi .....	75
4.4.1 Pirina İçin Deneysel Veriler .....	75
4.4.2 Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler.....	79
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	85
6.KAYNAKLAR .....	89
7.ÖZGEÇMİŞ.....	91





## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Cr</b>	Krom
<b>atm</b>	Atmosfer
<b>cm<sup>3</sup></b>	Santimetreküp
<b>°C</b>	Santigratderece
<b>g</b>	Gram
<b>mg</b>	Miligram
<b>kg</b>	Kilogram
<b>Kd</b>	Dağılma sabiti veya dağılma oranı
<b>K</b>	Kelvin (mutlak sıcaklık)
<b>mg/g</b>	Bir gram adsorbanın adsorpladığı mg madde miktarı
<b>mL</b>	Mililitre
<b>L</b>	Litre
<b>mmHg</b>	Milimetreciva
<b>µg</b>	Mikrogram
<b>µm</b>	Mikrometre, micron
<b>%</b>	Yüzde
<b>pH</b>	Proton derişiminin (-) logaritması
<b>ppb</b>	Milyarda bir kısım
<b>ppm</b>	Milyonda bir kısım
<b>N<sub>2</sub></b>	Azot gazı
<b>KOİ</b>	Kimyasal oksijen ihtiyacı
<b>BOİ</b>	Biyolojik oksijen ihtiyacı
<b>TOK</b>	Toplam organik karbon
<b>E<sup>0</sup></b>	Standart elektrot potansiyeli
<b>pKa</b>	Hidroliz sabiti
<b>Fe</b>	Demir
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Krom (III) Oksit
<b>FeO</b>	Demir (II) Oksit
<b>Cu</b>	Bakır
<b>Ni</b>	Nikel
<b>Co</b>	Kobalt

<b>Cd</b>	Kadmiyum
<b>Hg</b>	Civa
<b>Zn</b>	Çinko
<b>AAS</b>	Atomik absorpsiyon spektrometresi
<b>WHO</b>	Dünya sağlık örgütü (World Health Organization)



Şekil 2.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	15
Şekil 2.2. Freundlich izoterm grafiği örneği.....	20
Şekil 2.3. Langmuir izoterm grafiği örneği.....	22
Şekil 2.4. Langmuir izoterm grafiği örneği.....	22
Şekil 2.5. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi.....	39
Şekil 2.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının akış şeması ve çalışma prensibi.....	41
Şekil 2.7. Ağır metallerin çevreye yayınımlarının genel şeması.....	50
Şekil 3.1. Kurutulmuş zeytin yaprağı.....	55
Şekil 3.2. Öğütülmüş kemik unu.....	55
Şekil 3.3. Öğütülmüş mısır koçanı.....	55
Şekil 3.4. Öğütülmüş zeytin çekirdeği.....	55
Şekil 3.5. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan paralel pirina numuneleri.....	56
Şekil 3.6. Atomik absorpsiyon spektrometresi .....	56
Şekil 4.1 Saf suda mısır koçanının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi .....	61
Şekil 4.2. Saf suda kemik ununun Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi.....	62
Şekil 4.3. Saf suda pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi.....	63
Şekil 4.4. Saf suda zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.5. Mısır koçanının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının pH ‘ ye bağlı değişimi .....	66
Şekil 4.6. Kemik ununun Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının pH ‘ ye bağlı değişimi.....	67
Şekil 4.7. Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının pH ‘ ye bağlı değişimi ...	68
Şekil 4.8. Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının pH ‘ ye bağlı değişimi .....	69
Şekil 4.9. Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi	70
Şekil 4.10. Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi .....	71
Şekil 4.11. Pirina için $1 / T'$ ye karşı $\ln K_d$ grafiği .....	73
Şekil 4.12. Zeytin yaprağının $1 / T'$ ye karşı $\ln K_d$ grafiği .....	74
Şekil 4.13. Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesinin Cr (VI) derişimine bağlı değişimi .....	76
Şekil 4.14. Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının derişime bağlı değişimi.....	77
Şekil 4.15. Pirinanın Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir grafiği .....	78
Şekil 4.16. Pirinanın Cr (VI) adsorpsiyonu için Freundlich grafiği .....	78
Şekil 4.17. Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesinin Cr (VI) derişimine bağlı değişimi .....	80
Şekil 4.18. Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının derişime bağlı değişimi .....	81
Şekil 4.19. Zeytin yaprağının Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir grafiği .....	82
Şekil 4.20. Zeytin yaprağının Cr (VI) adsorpsiyonu için Freundlich grafiği .....	82
Şekil 4.21. Cr (VI) için standart kalibrasyon grafiği.....	84

## TABLO DİZİNİ

### Sayfa

Tablo 2.1. Atıksuyun önemli fiziksel kimyasal ve biyolojik bileşenleri .....	4
Tablo 2.2. Atıksuyun fiziksel kimyasal ve biyolojik yapısı ve kirlilik kaynakları .....	8
Tablo 2.3. Evsel atıksuyun Bileşenleri .....	9
Tablo 2.4. Evsel atıksuda kişi başına oluşan kirlilik miktarları , gr / k .....	9
Tablo 2.5. Atıksuların kanalizasyona / atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları (ppm) .....	11
Tablo 2.6. Evsel nitelikli atıksuların alıcı ortama deşarj standartları .....	12
Tablo 2.7. Evsel atıksudaki katı madde miktarları ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı yükü ...	14
Tablo 2.8. Alev atomlaştırmada kullanılan gaz karışımları ve alev sıcaklıkları.....	41
Tablo 4.1. Mısır koçanının saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu .....	61
Tablo 4.2. Kemik ununun saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu .....	62
Tablo 4.3. Pirinanın saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu .....	63
Tablo 4.4. Zeytin yaprağının saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu .....	64
Tablo 4.5. Mısır koçanının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH ‘ nin etkisi .....	65
Tablo 4.6. Kemik ununun Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH ‘ nin etkisi .....	66
Tablo 4.7. Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH ‘ nin etkisi .....	76
Tablo 4.8. Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH ‘ nin etkisi .....	68
Tablo 4.9. Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa etkisi .....	70
Tablo 4.10. Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi .....	71
Tablo 4.11. Pirina için sıcaklığa bağlı elde edilen Kd (dağılma katsayısı) değerleri .....	73
Tablo 4.12. Zeytin yaprağı için sıcaklığa bağlı elde edilen Kd ( dağılma katsayısı) değerleri.....	74
Tablo 4.13. Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına Cr (VI) derişiminin etkisi.....	76
Tablo 4.14. Pirina üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri.....	77
Tablo 4.15. Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına Cr (VI) derişiminin etkisi .....	80
Tablo 4.16. Zeytin yaprağı üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri .....	81

## TEŞEKKÜR

Çalıőmamın her aőamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd Doç Dr. Avni ASLAN' a, bilgi ve tecrübesi ile lisansüstü öğrenim hayatımda yardımlarını eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM' a, çalıőmalarım sırasında manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli arkadaőım Uzman Seda SERT'e öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan değerli aileme yürekten teşekkür ederim.

Gülçin ŞENGÜL

Manisa, 2016

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

#### Zeytin Çekirdeği, Zeytin Yapradı, Mısır Koçanı ve Kemik Unu Adsorbanları ile Çözeltilerdeki Cr(VI) Giderilmesi

Gülçin ŞENGÜL

Manisa Celal Bayar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Y.Doç.Dr. Avni ASLAN

Son yıllarda değişen ve hızla gelişen teknolojik, bilimsel çalışmalar sonucu ekolojik denge zarar görmektedir.

Artan çevre kirliliği tüm ülkelerin gündeminde önemli yer tutmaktadır. Çevre kirliliğinin en önemli sebeplerinden biri de ağır metal sorunudur. Bu çalışmada atık sularda sıklıkla bulunan ve önemli toksik etkiye sahip olan krom metali ile çalışılmıştır. Krom doğada Cr(III) ve Cr(VI) formlarında bulunmaktadır. Cr(VI) yarıçapından dolayı hücre membranlarından geçebilmekte ve canlılar için daha tehlikeli hale gelmektedir. Krom; metal kaplama, metal işleme, boya üretimi, deri tabaklama ve çelik imalatı gibi birçok endüstriyel proses sonucu sulu ortamlara geçmektedir. Bu çalışmada yüksek toksik etkiye sahip olan Cr(VI) formunun gideriminde kullanılacak adsorbanlar üzerinde çalışılmıştır. Cr (VI) giderimi için; indirgenme, çöktürme, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemler bulunmaktadır. Ancak bu yöntemler oldukça pahalıdır. Ayrıca düşük uygulanabilirliklerinden dolayı pratikte kullanımları yaygın değildir.

Bu çalışmada Cr(VI) giderimi için yaygın bir yöntem olan adsorpsiyon kullanılmıştır. Kullanılan doğal adsorbanlardan mısır koçanı ve kemik unu düşük adsorpsiyon yaptığı için çalışmaya pirina ve zeytin yaprağı ile devam edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** adsorpsiyon, doğal adsorban, krom, AAS

**2016, 91 sayfa**

## **ABSTRACT**

### **M.Sc. Thesis**

**Removal of Cr (VI) ions in the solutions with olive pomace , olive leaf, corncob and bone flour**

**Gülçin ŞENGÜL**

**Manisa Celal Bayar University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Y. Doç. Dr. Avni ASLAN**

In recent years, ecological balance has been damaged because of industrial studies which are changing and developing quickly.

Increasing environment pollution appears in the news of all countries importantly. Heavy metal is the most important reasons of environmental pollution. In this working(or study), chrome metal which founded in waste water frequently and causes of rather toxic effect is used. Chrome is founded as Cr(III) and Cr(VI) forms in nature. Cr(VI) can pass from cell membranes because of radius of it and that's why it is more dangerous. Chrome passes to hydrophilic stages by means of lots of industrial processes like metal coat, metalmanipulation, paint production, leather tanning and steel production. In this working, it is researched on adsorbent which it will be used to remove of Chrome(VI) form which has high toxic effect.

For this, there are some methods as reduction, precipitation, ion exchange, solvent extraction. However, these methods are quite expensive. Also it is not common to use them in the practice because of low applicability.

In this study, it is used adsorption as a common method to remove Cr(VI). Corncob and bone flour are naturel adsorbents and these adsorbents have low adsorption performance. Therefore, this study has been continued with olive pomace and olive leaves.

## 1. GİRİŞ

Yakın zamana kadar su kirliliği araştırmaları, sadece insan sağlığı üzerinde ele alınmıştır. Bu fikir hala gelişmekte olan ve az gelişmiş ũlkelerde gũncellięini korumaktadır. İnsanlığın ihtiyaçı olan sağlıklı içme ve kullanma suyunun temin edilerek, oluşan atık suların çevreye zarar vermeyecek şekilde uzaklaştırılması gerekir.

Ağır metal kullanımı her geçen gũn sanayi sektöründe artmakta ve buna bağlı olarak toksik özellikte olan birçok metal, nehir suyu gibi akarsularla deşarj edilmektedir. Bunun sonucunda çevresel sorun olan ağır metal kirliliği ortaya çıkmıştır. Özellikle evsel ve endũstriyel atık suların çevreye zarar vermeyecek şekilde arıtılması bũyũk önem kazanmıştır. Tekstil, kağıt, deri, yiyecek, kozmetik gibi bir çok endũstride, çeşitli kimyasallar ve boyar maddeler kullanılmaktadır. Biyoakũmũlasyon özelliğine sahip olan ağır metallerin derişimleri besin zincirinin her bir halkasında artmakta ve bu durum canlılar ũzerindeki toksik veya inhibitör etkilerini de arttırmaktadır.

Endũstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde özellikle kimyasal ktũrme, indirgeme/yũkseltgeme, membran filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleri kullanılmaktadır [1].

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

Endũstriyel kaynaklı ağır metal kirliliğinin önlenebilmesi için atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılmaları ve içeriklerinde bulunan ağır metal derişimlerinin, kanun ve yönetmeliklerde belirtilen deşarj limitlerine kadar indirilmesi gerekmektedir. Endũstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde özellikle kimyasal ktũrme, indirgeme/yũkseltgeme, membran filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden kimyasal ktũrme ve indirgeme/yũkseltgeme klasik olarak kullanılan yöntemler olup bunların en önemli dezavantajları fazla miktarda toksik çamur oluşturmalarıdır. Ayrıca bu yöntemlerde kimyasal madde ilavesi, pH ayarlaması, işletme koşullarının sũrekli denetim altında tutulma zorunluluğu sistem maliyetlerini arttırmaktadır.



Membran filtrasyon teknolojisi ile kirletici metallerin giderim verimi %99 seviyelerine ulaşılabilmektedir. Bununla birlikte filtrasyon sonucu oluşan katı kalıntuların bertaraf sorunu, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yuğsek olması günümüzde daha farklı alternatif teknolojiler aranmasına neden olmaktadır.

Adsorpsiyon, sulu zltilerinden ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan arıtma yöntemlerinden biri olup mevcut endüstriler atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak amacı ile özellikle sentetik ve petrol türevli kation değiştircileri adsorbent olarak kullanılmaktadır. Bunlar bazı metallere karşı seçici ve arıtımda oldukça etkin olmaları gibi avantajlara sahiptirler. Bunun yanı sıra yenilenemeyen, biyolojik olarak kolaylıkla parçalanamayan ve maliyetleri yuğsek 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 yuğsek yapılı bitkilere ait atıklar, ekonomik değerleri bulunmayan, kolaylıkla bol miktarda elde edilebilen materyallerdir. Lignoselülozik yapıları nedeni ile adsorbent olarak kullanıldıklarında ağır metalleri adsorplama yeteneklerinin yuğsek olduğu bilinmektedir.

### **1.1. Kromun Sulu zltilerden Uzaklaştırılmasına Yönelik Yapılmış alışmalar**

R.C. Bansal, Diksha Aggarwal ve Meenakshi Goyal, 20-1000 mg/L konsantrasyon aralığındaki sulu zltilerden granüler ve lifli aktif karbon örneklerini kullanarak Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon izotermeleri üzerine çalışmışlardır. Aktif karbon yüzeylerini; nitrik asit, amonyum bisulfate, hidrojen peroksit, ve oksijen gazı ile oksitleyerek adsorpsiyon izotermeleri belirlenmiştir. Cr(III) iyon adsorpsiyonunun oksidasyon ile arttığı, Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun ise azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, oksidasyon ile karbon yüzeyinin asidik karbon-oksijen gruplarının fazlalaştırıldığı dşnlmştir. Sonuçta asidik yüzey gruplarının fazlalığı Cr(III) kationlarının adsorpsiyonunu arttırırken, Cr(VI) anyonlarının adsorpsiyonunu engellemektedir [2].

Nadhem K. Hamadi, Xiao Dong Chen, Mohammed M. Farid, Max G.O. Lu, atık sulardan, farklı deneysel koşullar altında, ekonomik adsorbanlar kullanılarak Cr(VI) uzaklaştırma

üzerine çalışmışlardır. Adsorbanlar atık lastiklerin piroliz ve aktivasyonu, talaş tozunun pirolizi ile elde edilmiştir. Bu Adsorbanların performansı ticari aktif karbon F400 ile karşılaştırılmıştır. Uzaklaştırma, düşük pH de, bütün aktif karbonlar için maksimum Cr(VI) uzaklaştırma pH=2' de gerçekleşmiştir. Konsantrasyonun , sıcaklığın ve tane boyutunun adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan tüm adsorbanların Cr(VI) uzaklaştırmak için etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Tüm kinetik modeller için adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Langmuir izoterminin uygulanabilirliği farklı sıcaklıklarda test edilmiştir [3].

M. Koby, fındık kabuğu ile elde edilen aktif karbon kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırma üzerine çalışmıştır. pH, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek adsorpsiyon çalışılmıştır. Deneysel veriler Pseudo birinci derece kinetik modeline uymaktadır ve hız sabitleri hesaplanabilmiştir. Aktif karbon ile Cr (VI) adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine uymaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi, 1000 mg/L Cr (VI) çözeltisi için, pH 1 de, 170 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler değerlendirilmiş, Cr (VI) adsorpsiyonunun endotermik ve tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır [4].

## 2. BÖLÜM

### 2. GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Atıksular

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulara atık su denir. Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek için uygulanan fiziksel kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birine veya birkaçına atıksu arıtma denir.

Atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak birçok bileşen içerir. Atıksuların bu özellikleri ve ana bileşenleri tabloda verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Atıksuyun önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Bileşenler			Biyolojik Bileşenler
	Organikler	Anorganikler	Gazlar	
Renk	Karbonhidratlar	Alkalinite	Metan	Canlı hücreler
Koku	Yağ ve gres	Klorür	Oksijen	Bitkiler
Katı maddeler	Pestisitler	Ağır metaller	Hidrojen Sülfür	Tek hücreliler
Sıcaklık	Fenoller	Azot		Virüsler
	Proteinler	pH		
	Yüzey akt.mad.	Fosforlar		
		Sülfür		
		Toksik bileşenler		

### **2.1.1. Fiziksel Özellikler**

Suların kalitesini belirtmede kullanılan fiziksel parametreler sıcaklık, koku, renk ve katı madde miktarıdır.

#### **2.1.1.1. Sıcaklık**

Biyolojik ve fizikokimyasal üniteler üzerine etki eden önemli bir parametredir. Sıcaklık, arıtım işlemlerindeki birçok reaksiyonda etkili olmaktadır. Endüstrilerde çeşitli proseslerden gelen sıcak sular atıksuların sıcaklığını artırır. Alıcı ortamlara deşarj edilecek yüksek sıcaklıklı sular ise önemli ekolojik etkiler oluşturur.

#### **2.1.1.2. Koku**

Birçok organik ve bazı inorganik kimyasallar sularda kendine has koku ve tat oluşturur. Bazı koku maddeleri, birkaç nanogram seviyelerinde dahi hissedilebilirse de, koku üreten bu kimyasalların tecridi ve belirlenmesi pratik değildir ve hatta çoğu durumda da mümkün değildir. Bu nedenle koku ölçümü genellikle şahsın koku alma hassasiyetine bağı olan bir parametredir. Yeni oluşmuş atıksular hoş olmayan küf kokuludur. Çürük yumurta kokusu ise, anaerobik şartlarda organik maddelerin parçalanması sonucu oluşan hidrojen sülfür gazının karakteristik göstergesidir. Aerobik tesislerde bu kokunun hissedilebilmesi tesisin iyi çalıştırılmadığını gösterir.

#### **2.1.1.3. Renk ve Bulanıklık**

Çözünmüş, askıda ve koloidal maddeler suya renk verirler. Bu genelde gri bir renktir. Endüstri atıklarında çok çeşitli renkler görülebilir. Bilhassa tekstil, kağıt, deri, metal kaplama ve et endüstri atıkları suya çeşitli renk verirler.

#### **2.1.1.4. Katı Maddeler**

Kullanılmış sulardaki katı maddeler yüzücü, çökebilen, askıda veya çözünmüş madde olarak sınıflandırılır. Yüzücü maddeler kaba kirleticilerin göstergesi olup basit tasfiye metodları ile giderilebilir. Çökebilen maddeler yerçekimi tesiri ile çökebilen maddelerdir. Askıda maddeler,

atık suların membran filtrelerden filtrasyonu sırasında filtre üzerinde tutulan kısımdır. Çözünmüş maddeler, atık suların membran filtrelerden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir.

### **2.1.2. Kimyasal Özellikler**

Bunlar, sulardaki süspansiyon, kolloidal veya çözünmüş inorganik maddelerin kimyasal özelliklerini tarif eder. Esas itibarıyla organik ve inorganik olarak iki gruba ayrılır.

#### **2.1.2.1. Organik Bileşikler**

Bu bileşikler karbon ile beraber bir veya daha fazla elementi bünyelerinde bulundururlar. Kullanılmış sularda 2 milyondan fazla organik bileşik belirlenmiştir. Esas organik maddeleri proteinler, yağlar ve karbonhidratlar teşkil eder. Proteinler karbon, hidrojen, azot ve oksijen ile beraber birazda fosfor ve sülfür ihtiva ederler. Proteinlerin parçalanmasından hidrojen sülfür gazı oluşur.

#### **2.1.2.2. Anorganik Bileşikler**

##### **2.1.2.2.1. pH**

Kullanılmış sularda  $H^+$  iyonu konsantrasyonunu ifade eden bir değerdir. pH değeri 1-14 arasındadır. Tabii sular, genelde 4 ila 9 arasındaki değerleri alırlar. Fakat, çoğunlukla suda tabii olarak bulunan alkali ve toprak alkali metallerin mevcudiyeti nedeniyle hafifçe baziktirler. pH ölçümü, su kimyasında en sık kullanılan deneylerden ve en önemlilerinden biridir.

##### **2.1.2.2.2. Asidite ve Alkalinite**

Asidite ve alkalinite, sırasıyla suyun bazı ve asitleri nötralize etme kapasitesi olarak tanımlanır.

Alkalinite, suyun asit nötralize etme kapasitesidir. Tabii sular ve akarsuların arıtılmasında ve su kullanımında önemlidir. Alkalinite, öncelikle sudaki karbonat, bikarbonat ve hidroksil

muhtevasının bir fonksiyonudur. Ayrıca; borat, fosfat, silikat ve diğer bazlar eğer suda mevcut iseler, alkaliniteye katkıda bulunurlar. Alkalinite, toprak alkali metallerinin mevcudiyetinde sulama sularının uygunluğu tespitinde önemlidir.

### **2.1.3. Biyolojik Özellikler**

Kullanılmış sulara çok sayıda mikroorganizma bulunur. Kullanılmış su tasfiye tesislerinde bulunan bakteriler biyolojik tasfiyede anahtar rolü oynar. Aerobik bakteriler çözünmüş organik maddeleri yeni hücrelere ve inorganik maddelere dönüştürürler. Bunlar çıplak gözle görülemezler. Fakat suların tasfiyesinde önemli rol oynarlar.

### **2.1.4. Kaynağına Göre Atık Sular**

Yağmur suları dışında atıksuları kaynağına göre 3 grup altında incelemek mümkündür:

1. Evsel atıksular
2. Endüstriyel atıksular
3. Sızıntı suları

Atıksu artma tesislerinde boyutlandırmaya esas olan debisi;

- Nüfusa bağlı debisi
- Küçük sanayi ve ticari tesisler debisi
- Endüstriyel debisi ve Sızma debisi

toplamı olarak belirlenir. Birleşik kanalizasyon sistemlerinde yağmur suyuna özel önem verilmelidir. Ayrıca tarımdan ve hayvancılıktan gelen sulara hassasiyetle incelenmeli ve dikkate alınmalıdır. Ülkemizde yöresel olarak bu debiler belirli olmadığından ve genellikle ölçülmediğinden nüfusa bağlı değerlerin hesaplanmasında İller Bankası Yönetmeliklerinden faydalanılır. Küçük sanayi ve ticari tesisler debisi genellikle nüfusa bağlı debinin belirli bir yüzdesi olarak veya eşdeğer nüfus cinsinden alınır. Endüstriyel debisi eğer ölçüm yapma imkanı yoksa literatürde belirtilen su kullanım değerlerine göre belirlenir. Sızma debisi ise nüfusa bağlı debinin bir yüzdesi olarak veya arazi büyüklüğüne göre hesaplanır.

**Tablo 2.2.** Atıksuyun Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Yapısı Ve Kirlilik Kaynakları

<b>ATIK SU KARAKTERİSTİĞİ</b>		<b>KAYNAK</b>
<b>Fiziksel özellikler</b>	Renk	Evsel ve endüstriyel atıklar, organik maddelerin doğal bozunması
	Koku	Ayrışan / bozunan atık su ve endüstriyel atıklar
	Katı madde	Evsel su temini, evsel ve endüstriyel atıklar, toprak erezyonu ,sızma
	Sıcaklık	Evsel ve endüstriyel atıklar
<b>Kimyasal Bileşenler</b>	<b>Organik</b>	
	Karbonhidrat ve Yağ-gres	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
	Pestisitler	Tarımsal atıklar
	Fenol	Endüstriyel atıklar
	Proteinler ve Mikro kirleticiler	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
	Yüzey dezenfektanlar	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
	Uçucu organik bileşikler	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
	Diğerleri	Organik maddelerin doğal bozunması
	<b>İnorganik</b>	
	Alkalinite ve Klorür	Evsel atıklar, evsel su temini, yer altı suyundan sızma
	Ağır metal	Endüstriyel atıklar
	Azot	Evsel ve tarımsal atıklar
	pH ve Mikrokirleticiler	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
	Fosfor	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar; doğal yüzeysel akış
	Sülfür	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
	Gazlar	
	Hidrojen Sülfür ve Metan	Evsel atıkların ayrışması
	Oksijen	Evsel su temini, yüzeysel suyun sızması
<b>Biyolojik Bileşenler</b>	Hayvanlar ve Bitkiler	Açık kanallar/dereler ve arıtma birimleri
	Eubakteri	Evsel atıklar, yüzeysel sudan sızma, arıtma birimleri
	Archaeobakteri	Evsel atıklar, yüzeysel sudan sızma, arıtma

#### 2.1.4.1 Evsel Atıksular

İçme suyu sistemiyle evlere verilen sular çeşitli şekillerde kullanıldıktan sonra kanalizasyon sistemi ile uzaklaştırılır.

Atıksuyun miktarı kanalizasyon sistemine bağlanan alanın nüfusuna, atıksuyun özellikleri ise bu alandaki nüfusun yaşam standartlarına bağlıdır.

Bu nedenle büyük yerleşimlerde kişi başına kanala verilen atıksu miktarı küçük yerleşimlerinden büyüktür.

Ülkemiz için nüfusa bağlı oluşan atıksu miktarları İller Bankasının ilgili yönetmeliklerinde verilmiştir. Kent içinde yer alan küçük el sanatlarının tükettiği su, bu değerler içinde dikkate alınmıştır.

Arıtılmamış evsel atıksuyun özellikleri konsantrasyonuna bağlı olarak tablo 2.3 te verilmiştir.

**Tablo 2.3.** Evsel Atıksuyun Bileşenleri

Kalite Parametresi	Konsantrasyon, mg/L		
	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Toplam Katı Madde	1200	720	350
Çözünmüş Toplam Katı Madde	850	500	250
Toplam Askıda Madde	350	220	100
Çökebilir Madde	20	10	5
BOİ <sub>5</sub>	400	220	110
Toplam Organik Karbon (TOK)	290	160	80
KOİ	1000	500	250
Toplam Azot	85	40	20
Organik Azot	35	15	8
Serbest Amonyak	50	25	12
Nitrit	0	0	0
Nitrat	0	0	0
Toplam Fosfor	15	8	4
Organik Fosfor	5	3	1
Anorganik Fosfor	10	5	3
Klorür	100	50	30
Alkalinite(CaCO <sub>3</sub> olarak)	200	100	50
Yağ- Gres	150	100	50
Toplam Koliform, sayı/100ml	10 <sup>8</sup> -10 <sup>10</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>
Uçucu Organik Bileşikler, µg/L	>400	100-400	<100

**Tablo 2.4.** Evsel atıksuda kişi başına oluşan kirlilik miktarları, gr/k

Kirletici Kaynak	İnorganik Katı Madde	Organik Katı Madde	Toplam	BOİ <sub>5</sub>
İnsan Dışkısı	19	63	82	24
Mutfak ve Banyo	11	47	58	30
İçme Suyu	50	-	50	-
Toplam	80	110	190	(54)60



Kuzey Amerika'da kişi başına BOİ<sub>5</sub> kirlilik miktarı daha yüksektir. Ayrık kanalizasyon sistemlerinden gelen atıksu için 60 gr/kişi.gün değeri esas alınırken birleşik sistem kanalizasyona sahip yerlerde 75 gr/kişi.gün alınır. Bu değer salınım göstermekte olduğundan projesi yapılan her yre için kişi başına düşen BOİ<sub>5</sub> değeri deneylerle belirlenmelidir. Türkiye'de bu değerin daha düşük (40 gr/kişi.gün) olduğu belirlenmekte ise de güvenilir ölçümler olmadığından projelendirilmede 54 veya 60 gr/kişi.gün değeri esas alınmaktadır.

Evsel atıksu bünyesinde çok sayıda farklı madde bulunmaktadır. Her kademedede atıksuyun karakterinin belirlenebilmesi için fiziksel, kimyasal, biyolojik ve bakteriyolojik deney ve yöntemlerden faydalanılır.

Bu metodlarla ölçümlerin yapılması ve parametre değerlerinin belirlenmesi;

- 1) Arıtılacak atıksuyun tanıma.
- 2) Arıtma tesisine gelen atıksu için arıtma tesisinin yeterli olup olmadığının belirlenmesine.

**Tablo 2.5.** Atıksuların Kanalizasyona ve Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları(ppm)

<b>Parametre</b>	<b>Kanalizasyon sistemleri tam Arıtma ile Sonuçlanan Atık Su Altyapı Tesislerinde</b>	<b>Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atık Su Altyapı Tesislerinde</b>
Sıcaklık,°C	40	40
pH	6,5-10,0	6,0-10,0
Askıda Katı Madde	500	350
Yağ ve Gres	250	50
Katran ve Petrol Kökenli Yağlar	50	10
Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOI)	4000	600
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1000	1000
Toplam Sülfür (S)	2	2
Fenol	20	10
Serbest Klor	5	5
Toplam Azot (N)	-	40
Toplam Fosfor (P)	-	10
Arsenik (As)	3	10
T.Siyanür(Toplam CN <sup>-</sup> )	10	10
T.Kurşun (Pb)	3	3
T.Kadmiyum (Cd)	2	2
T.Krom (Cr)	5	5
T.Civa (Hg)	0,2	0,2
T.Bakır (Cu)	2	2
T.Nikel (Ni)	5	5
T.Çinko (Zn)	10	10
T.Kalay (Sn)	5	5
T.Gümüş (Ag)	5	5
Klorür (Cl <sup>-</sup> )	10.000	-
Yüzey Aktif Maddeler	Biyolojik olarak parçalanması TSE standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

**Tablo 2.6.** Evsel Nitelikli Atıksuların Alıcı Ortama Deşarj standartları

<b>(Sınıf 1: Kirlilik Yüğü Ham BOİ Olarak 5-60 kg/gün Arasında, Nüfus &lt;1000)</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Kompozit Numune 2 Saatlik</b>	<b>Kompozit Numune 24 Saatlik</b>
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ <sub>5</sub> )	mg/L	50	45
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/l	180	120
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/l	70	45
pH		6-9	6,9
<b>(Sınıf 2: Kirlilik Yüğü Ham BOİ Olarak 60-600 kg/gün, Nüfus=1000-10000)</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Kompozit Numune 2 Saatlik</b>	<b>Kompozit Numune 24 Saatlik</b>
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ <sub>5</sub> )	mg/L	50	45
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/l	160	110
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/l	60	30
pH		6-9	6-9
<b>(Sınıf 3: Kirlilik Yüğü Ham BOİ Olarak 600 kg/gün'den Büyük, Nüfus &gt;10000)</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Kompozit Numune 2 Saatlik</b>	<b>Kompozit Numune 24 Saatlik</b>
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ <sub>5</sub> )	mg/l	50	45
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/l	140	100
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/l	45	30
pH		6-9	6-9

#### **2.1.4.2 Endüstriyel Atıksular**

Endüstriyel atıksulatu faaliyet alanına göre çok farklılıklar gösterebilmektedir. Endüstri atıksuları yeterli arıtma yapıldıktan sonra doğrudan doğruya yüzeysel suya deşarj

edilebildikleri gibi ön arıtma sonrası kanalizasyona verilerek kentsel atıksu arıtma tesislerine gönderebilmektedir.

Endüstriyel atıksuyun ön arıtmaya ihtiyaç gösterip göstermediği atıksu özelliklerine göre belirlenir. Çeşitli endüstriyel faaliyet için önem taşıyan parametreler ve deşarj standartları Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde tablolar halinde verilmektedir.

#### **a) Soğutma Suyu**

Bu sular genelde temiz olup önemli yarattıkları etki deşarj edildikleri ortamın su sıcaklığını yükseltmesidir. Verildikleri ortamın su sıcaklığını 1-2°C'den fazla değiştirme durumunda yapılacak hesaplara bağlı olarak özel önlemler alınır(soğutma,deşarjın uzatılması ve daha derine verilmesi gibi). Sıcaklığın yükselmesi ile 2 problem ortaya çıkar :Oksijenin sudaki çözünürlüğü azalır ve biyolojik faaliyet hızlanarak atıksuda oksijen azalması meydana gelir.

#### **b) Temizlik işlemlerinde oluşan atıksu**

%10'u zemin yıkamada ve musluklardan, %90'ı banyo ve tuvaletlerden gelir. Kanalizasyon boyutlandırması yapılırken bu tip suların miktarı hesaplanarak dikkate alınmalıdır.

#### **c) Endüstriyel üretimden (prosesten) gelen atıksu**

Üretim esnasında oluşan atıksu proses atıksuyu olarak nitelendirilir.Proses atıksuyu çeşitli hammaddeleri, ara madde atıklarını ve mamul madde atıklarını içerir.Yıkama suları prosesteki yıkama işlemlerinden gelir.Proses suları üretimin türüne göre anorganik ve organik atık maddeleri içermektedir.

#### **d) Sızıntı Suyu**

Yeraltı suyunu yüksekliğini ve kanal şebekesinin kalitesine bağlı olarak bir miktar yeraltı suyu kanalizasyona girerek arıtma tesisine gelir. Genel olarak sızıntı suyu temiz olarak kabul edilir. Sızma debisi farklı şekillerde hesaplanabilir.

### 2.1.5 Kirletici maddelerin arıtma tesisinde önemi ve etkisi

Evsel atıksu arıtma tesislerinin boyutlandırılmasında etkili olan iki önemli kirletici madde askıda katı madde ve organik maddelerdir. Katı maddelerin ölçümünde AKM parametresi ve organik maddelerin ölçümünde ise BOİ<sub>5</sub> parametresi kullanılmaktadır.

#### 2.1.5.1. Toplam Katı Madde

Toplam Katı Maddelerin (çözünmüş ve çözünmemiş) evsel atıksularda rastlanan miktarları(gr/N.gün) cinsinden nüfusa bağlı olarak tablo 2.7.'de gösterilmiştir.Burada nüfus başına günlük su tüketimi 20 lt/N.gün olarak alınmıştır.Bu değerler genellikle insanların yaşam alışkanlıklarını ve ekonomik koşullarına bağlı olarak değişmekle birlikte Avrupa ülkeler ve Almanya'da bu tabloda verilen değerler kullanılmaktadır.

**Tablo 2.7.** Evsel Atıksudaki Katı Madde Miktarları ve Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı Yüğü

Parametre	Anorganik(mineral) Katı Madde, gr/N.gün	Organik Katı Madde, gr/N.gün	Toplam Katı Madde, gr/N.gün
Çözünmemiş Askıda Katı Madde			
a)çökebilen	20	30	50
b)çökemeyen	5	10	15
Çözünmüş Katı Madde	75	50	125
Toplam Kirlilik	100	90	190

#### 2.1.5.2. Organik madde

Evsel atıksuyun kirliliğinin 2/3'ünü organik kirlilik oluşturur.Bu kirlilik daha çok mutfak ve banyolardan kaynaklandığı için azotlu maddelerden ve karbonhidratlardan oluşmaktadır.Organik madde ayrıştığında NH<sub>3</sub>, nitrit, nitrat ve CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ortaya çıkmaktadır.Organik maddenin ayrışması sırasında meydana gelen oksijen sarfiyatı bize organik kirliliğin miktarı hakkında bilgi vermektedir.Bunun için atıksuların Biyolojik Oksijen İhtiyacı(BOİ) tespit edilir.Organik kirliliğin ayrışması iki basamakta olur.Birinci adımda karbonlu organik bileşikler ayrışırken, ikinci adımda azotlu bileşikler ayrışır.BOİ testinde/deneyinde 1. Adımda ölçülen oksijen ihtiyacı/sarfiyatı Karbonlu Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı, 2.adımda ölçülen oksijen ihtiyacı ise Azotlu Biyokimyasal Oksijen ihtiyacı olarak ifade edilir [3].

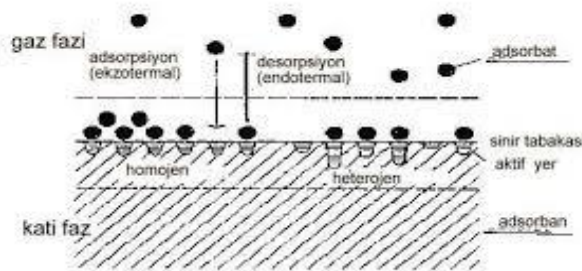
## 2.2 Adsorpsiyon

Akışkan fazda çözülmüş halde bulunan belirli bileşenlerin katı bir adsorbent yüzeyine tutunması olayına “adsorpsiyon” denir. Adsorpsiyon, sulu çözeltilerinden ağır metal gideriminde kullanılan teknolojilerden birisidir [4].

Herhangi bir katı örgüsü içerisindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri etraflarını sarmış olan diğer kuvvetler tarafından dengelenmişlerdir. Ancak katı yüzeyindeki iyonlar, atomlar ve moleküller dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedirler. Çözeltide çözülmüş olan maddeler, katı yüzeyindeki bu dengelenmemiş kuvvetler tarafından katı yüzeyine doğru çekilerek kuvvetlerin dengelenmesi sağlanmaktadır. Böylece çözeltide çözülmüş olan maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmektedir [14]. Çözülmüş maddenin katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelmektedir. Bu afinite ise fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Çözünen madde ile adsorbentin yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır [15-17].

Adsorpsiyon; havadaki, sudaki kirlilikleri gidermede çok kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon üzerine ilk spesifik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [18].

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddelere ise adsorplanan adı verilir. Yüzeyde tutunmuş olan bu taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon adı verilir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur [5].



Şekil 2.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminde azalma olur, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler bize, gaz veya buharın bir kısmının katı tarafından tutulduğunu gösterir. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katının yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay ‘absorpsiyon’, ikinci olay ise ‘adsorpsiyon’ olarak adlandırılır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayı olmuştur.

### **2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Adsorban ve adsorbent arasında zayıf van der waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımının söz konusu olmadığı adsorpsiyon çeşidine fiziksel adsorpsiyon denir.

Moleküller ve atomlar yüzeye iki yolla tutunabilirler. Fiziksel adsorpsiyona fizisorpsiyon da denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda tutunan ile tutan arasında bir Vander Waals etkileşimi vardır ve bu etkileşimler uzaktan etkili, fakat zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı derecedendir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve ısıl hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi, ısı sığası bilinen bir numunenin sıcaklığındaki artış ile ölçülebilir ve tipik değerler  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır [6].

Bu küçük entalpi değişimi bağı parçalayabilmek için yetersizdir ve yüzey tarafından çarpılmaya uğrasa bile, fiziksel olarak adsorplanmış bir molekül bu nedenle kendi özelliğini korur.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve genellikle tersinirdir.

### **2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Adsorban ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya

paylaşımının olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların oluştuğu (fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi) adsorpsiyon çeşidine kimyasal adsorpsiyon denir [7].

Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve adsorban yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi, fiziksel adsorpsiyon entalpisinden daha büyüktür ve tipik değerler  $-200$  KJ/mol civarındadır.

Kimyasal adsorpsiyonda yüzeye en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık fiziksel adsorpsiyona göre daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların bulunması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesine yol açar. Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyon da denir [8].

Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve genellikle tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon katının tüm yüzeyinde değil aktif merkezlerde olur. sıcaklık çok yükseltilirse fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.

### **2.2.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması**

- 1) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına; kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyonu ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır. Başka bir deyişle fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında iken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir.
- 2) Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonu ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklüktedir.
- 3) Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak



kimyasal adsorpsiyon, adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal etkileşim olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikilinin türüne bağlıdır.

4) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktivasyon enerjisi belirler.

5) Sıcaklık artııkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

6) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü şekilde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.

7) Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğu için adsorplanmış bir gaz, sıcaklığı yükseltilip, basıncı düşürülerek kolayca desorplanabilir. Bu kimyasal desorpsiyon daha zordur ve orada bir kimyasal ürün olabilir.

#### **2.2.4. Adsorpsiyonun Kullanım Alanları**

Katı sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır [9];

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vs.) sudan uzaklaştırılması
- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için ileri arıtma olarak kullanılır.
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi
- Nitro ve kloro gibi özel organik maddelerin ve rengin giderilmesi
- TOC (toplam oksijen ihtiyacı) ve klor ihtiyacının azaltılması
- Klor giderme amacı ile kullanılır.

## 2.2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntıya ‘**adsorpsiyon izotermi**’ denir. Genellikle adsorplanan miktar, 1 g adsorbanla adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya normal koşullardaki hacmi cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğı olan izotermi denir [10, 11].

Adsorpsiyon gözenekliliğinin ve yüzey alanının anlaşılması, adsorpsiyon izotermi elde edilmesiyle başarılabilir. Adsorplanan bir maddenin izotermi genel olarak bir eğridir. Yaygın olarak bilinen adsorpsiyon izotermi;

Freundlich, Langmuir, B.E.T.(Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon İzotermi'dir.

### 2.2.5.1.Freundlich İzotermi

Adsorplanan derişimindeki artışla, adsorbent yüzeyindeki adsorplanmış madde derişiminin de arttığını öngören izoterm çeşidine Freundlich izotermi denir. Freundlich izotermi, ara basınç veya derişimlerde adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Bu tip izotermde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gazın miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu derişimi göstermek için Freundlich, Freundlich izotermi denilen bağıntıyı önermiştir.

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3OO^-]}{[CH_3OOH]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{C_T}{C_A}$$

$$\text{gazlar için; } (q_e) = k_f \cdot [P]^{1/n} \quad (2.1)$$

$$\text{gazlar için } (q_e) = k_f \frac{[P]}{\frac{1}{n}} = k_f \times [P] \times \frac{n}{1} = k_f \times [P] \times n$$

$$k_f \frac{P}{\frac{1}{n}} = k_f \times P \times \frac{n}{1} = k_f \times P \times n$$

çözeltiler için;  $(q_e) = k_f \cdot [C]^{1/n}$  ( 2.2 )

Burada  $q_e$  adsorplanan gaz veya çözelti miktarı;  $P$  adsorplanan gazın kısmi basıncı;  $C$  ( $C_e$ ) çözeltinin derişimi;  $k_f$  (adsorpsiyon sabiti de denir.) ve  $n$  Freundlich sabitleridir. 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.

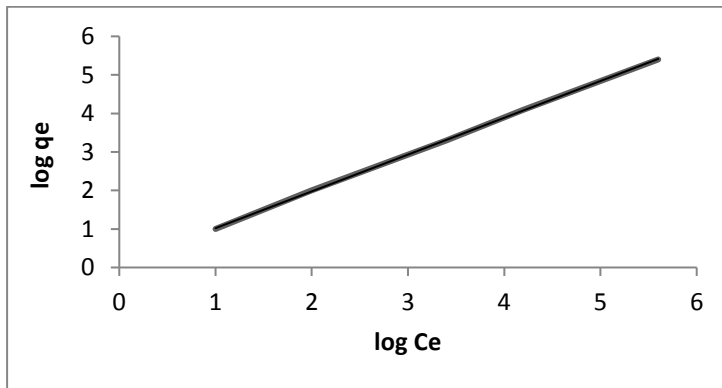
Bu eşitliklerin logaritması alınarak  $k_f$  ve  $n$  sabitleri bulunabilir.

$$\log(q_e) = \log k_f + 1/n \log [P] \quad ( 2.3 )$$

$$\log(q_e) = \log k_f + 1/n \log [C] \quad ( 2.4 )$$

$\log [P]$  veya  $\log [C]$ ' ye karşılık  $\log(q_e)$  grafiği çizildiğinde eğim  $n$  sabitinin değerini, kesim noktası ise  $\log k_f$  değerini verecektir.

Freundlich izotermi yüksek basınçlarda yanlış sonuçlar vermektedir.



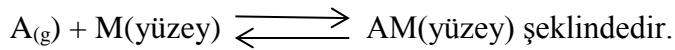
**Şekil 2.2.** Freundlich izoterm grafiği örneği

### 2.2.5.2. Langmuir İzotermi

Adsorbentin yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini kabul eden izoterme, Langmuir izotermi denir. Adsorpsiyon olayının ,adsorbanın başlangıç konsantrasyonu ile artacağını öngörür. Özellikle kimyasal adsorpsiyonda belirli bir doymuşluğa ulaşılır. (x/m) oranı bir limit değere ulaşır ve bu değer tüm katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın veya çözeltinin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılık gelir. Oysa Freundlich bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu varsayımları kabul etmiştir [12];

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
2. Gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonu tersinirdir.
3. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
4. Belli bir bölgede adsorblanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu yada boş olmasından bağımsızdır.

Dinamik denge;



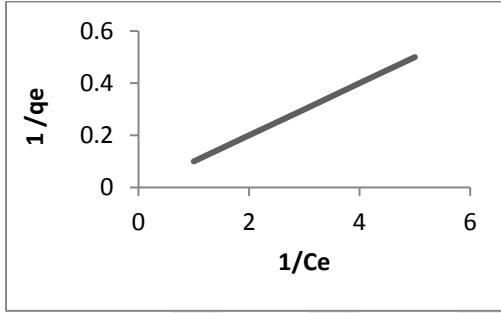
Langmuir izotermi çözelti adsorpsiyonu için;

$$q_e = (q_{\max} KL C_e) / (1 + KL C_e) \quad (2.5) \quad \text{olarak tanımlanmıştır.}$$

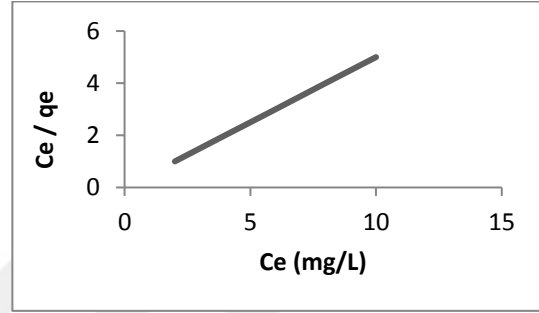
Doğrusal olarak bu eşitlik;

$$1/q = 1/ KL q_{max} ( 1/ Ce) + 1/ q_{max} ( 2.6 )$$

Burada  $q_e$  adsorplanan çözelti miktarıdır.  $1/q_e$  değerlerine karşılık  $1/C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $1/KLq_{max}$  ve düşey kesim noktasından  $1/q_{max}$  değerleri bulunur. Burada;  $q_{max}$  , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);  $C_e$  adsorbanla dengede olan sıvı faz derişimi (mg/L);  $KL$  Langmuir adsorpsiyon sabitidir.(1/mg)



Şekil 2.3. Langmuir izoterm grafiği örneği



Şekil 2.4. Langmuir izoterm grafiği örneği

Verilen grafik örneklerinden şekil 2.3 teki grafik daha yüksek derişim ( $C_e$ ) verilerinde kullanılır [13].

Langmuir izotermi; adsorpsiyonun tek tabaka olduğu haller için geçerlidir. Yüksek basınç ve derişimlerde adsorpsiyon bir maksimuma ulaşmaktadır. Oysa ki Freundlich izoterm denklemleri adsorpsiyonun basınç ve derişim ile sürekli artması gerektiğini belirtir. Bu sebeple, Freundlich izotermi; adsorplanan miktar limiti olmayan ve çok tabakalı adsorpsiyon sistemleri için geçerlilik gösterir. Fakat çok tabakalı adsorpsiyon için en başarılı sayılan model B.E.T. izoterm modelidir.

### 2.2.5.3. B.E.T. (Brunauer Emmett Teller) Adsorpsiyon İzotermi

Moleküllerin önceden adsorbe olan moleküllerin üzerine adsorbe olduklarını kabul eden izoterm B.E.T. adsorpsiyon izotermi denir. Her bir tabaka Langmuir modeline uygun olarak adsorbe olur. Başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse izoterm, yüksek basınçlarda belli bir doygunluk değerinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili en

yaygın olarak kullanılan izoterm, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilen BET izotermidir.

$$V/V_{mon} = c z / (1-z) \{1-(1-c) z\} z = P/P^* \quad (2.7)$$

Bu ifadede  $P^*$  , saf bir sıvıya benzeyen ve bir molekülden daha kalın bir tabaka oluşturacak şekilde adsorban yüzeyine tutunmuş adsorbatın üzerindeki buhar basıncıdır.  $V_{mon}$  , tek tabakalı kaplamaya karşılık gelen adsorbat hacmidir.  $c$  ise bir sabit olup tek tabakadan desorpsiyon entalpisi sıvı haldeki adsorbatın buharlaşma entalpisine göre daha büyük ise, çok büyük bir değerdir [13, 14].

BET isoterminde eğriler, basınç artırıldığında sonsuza doğru yükselir. Çünkü çok tabakalı kaplama olabiliyorsa maddenin yoğunlaşması için bir miktar sınırlaması yoktur. Bir BET izotermi tüm basınçlarda geçerli olmayabilir, fakat endüstride katıların yüzey alanlarını belirlemek için yaygın olarak kullanılır [8].

### **2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Adsorpsiyonu etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir.

#### **1. Adsorbanın özellikleri**

- a. Parçacık büyüklüğü (yüzey alanı)
- b. Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- c. Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri
- d. Fiziksel ve kimyasal modifikasyon

#### **2. Adsorplanan maddenin özellikleri**

- a. Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- b. Moleküler büyüklüğü
- c. Moleküler yapısı
- d. Sıvı içindeki derişimi

### 3. Ortamın özellikleri

- a. Sıcaklık
- b. pH
- c. zaman
- d. ortamdaki diğer çözünmüş maddeler

#### 2.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Modifikasyon

Modifikasyon adsorbanların tutunma kapasitelerini biraz daha yükseltmek için kullanılan birtakım fiziksel veya kimyasal metodlara denir. Bu metodlar çoğunlukla etüvde 105 °C de kurutulmuş materyalin asitlerle veya daha farklı kimyasallarla ön işleme tabi tutulduktan sonra oldukça yüksek sıcaklıklarda materyalin ısı yöntemleri ile gözeneklendirilmesidir. Birtakım koşullarda ısı işlem kimyasal bir aktivasyonla beraber de olabilmektedir. Fakat ısı aktivasyonunun olmadığı fiziksel modifikasyon durumları da görülmektedir. Bu durumu bazı çalışmalarla örnekleyebiliriz. Kodama ve ark. (2002) granül aktif karbonun dielektrik boşaltımı altında ısı olmayan durumlarda oksijen plazma ile metal iyonlarını adsorplama kapasitesini yükseltmeyi düşünmüşlerdir. Plazma atmosferik koşullar altında dielektrik boşaltımı vasıtasıyla meydana getirilmiştir. Aktif karbonun yapısında modifikasyon ile yüzey alanının oldukça düştüğü ve yüzeyde bulunan asidik fonksiyonel grupların fazlaştığı belirlenmiştir. Kütahyalı ve Eral (2004) odun kömüründen ısı şartlarında çinko klorür ile birlikte aktif karbon oluşturmuşlardır. Karbonizasyonun ise 500 - 700°C'de sıcaklıklarda 1 saat boyunca devam ettiği gözlemlenmiştir. Fizikokimyasal aktivasyon metodunun uranyumu adsorplama özelliklerini oldukça fazla bir şekilde yükselttiği gözlemlenmiştir. Uranyum adsorplama verim kapasitesi % 92 olarak ortaya konulmuştur. Köspe özü ile yapılan bir başka araştırmada da buharlı aktivasyonun olduğu ortamda sülfürle zenginleştirilmiş karbon oluşturulmuş ve bunun da ağır metallerin giderimi için kullanıldığı ileri sürülmüştür (Köspe özü, şeker kamışı endüstrilerinden açığa çıkan bir artık) Sülfür içeriğinin fazlaştığı aktif karbonun yüzey kısmında negatif yüzey yüküne neden olan sülfonik asit (-SO<sub>3</sub>H) gruplarının fazlaştığına neden olmuştur. Bu durum ise elektrostatik etkiler nedeniyle aktif karbonların adsorpsiyon niteliklerini yükseltmiştir. (Krishnan ve Anirudhan 2003). Demirbas (2004) kayın ve kavak ağacından oluşturduğu modifiye lignin vasıtasıyla toksik kurşun ve kadmiyum giderimini araştırmıştır.

Demirbaş tarafından yapılan araştırmada lignin moleküllerinin alkali koşullarda mikro-kolloidal bir yapıda çok iyi oluştuklarını görmüştür. Ligninin çözünlüğüne asidik koşullarda 3 azadığı ve yük nötralizasyonu nedeniyle lignin moleküllerinin çökelmeye başladığı gözlenmiştir. Bu adsorbanın kapasitesi iyi bir adsorban olduğu ve Langmuir izotermine uygun olduğu görölmüştür. Kurşun için bu değer 8,2–9,0 g g<sup>-1</sup> aralığında, kadmiyum için ise 6,7–7,5 mg g<sup>-1</sup> aralığında meydana oluşmuştur. Mohan ve Singh 2002 yılında endüstri atığı küspeden oluşan aktif karbonun ağır metal adsorpsiyonunda diğer bilinen metodların yerini alabileceğini ifade etmişlerdir. Oluşan deneysel verilerin Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha fazla uyduğu görölmüştür. Çinko için 31 mg g<sup>-1</sup>, kadmiyum için ise 38 mg g<sup>-1</sup> şeklinde adsorpsiyon kapasiteleri ortaya çıkmıştır. Bir başka çalışmada Manju ve ark. 1998'de adsorpsiyon kapasitesinin maksimum değerini pH 12'de 146 mg g<sup>-1</sup> olduğunu gözlemlemişlerdir. Bakırla aşılanan aktif karbonun adsorplama kapasitesinin bakırla aşılandıktan sonra 5 kat arttığı görölmüştür. Aynı zamanda olabilecek giderim prosesleri için kimyasal reaksiyonları örnek olarak ileri sürmüşlerdir. Galiatsatou ve ark. 2002'de değişik sıcaklık seviyelerinde oluşan iki kademeli buharlı fiziksel aktivasyon oluşturmuşlar ve daha sonra da bu çalışmaların gözeneklerin gelişimine nasıl etki ettiğinin araştırmışlardır. Bu maksatla ayçiçeği çekirdeği, zeytin, kayısı ve şeftali çekirdeğini düşünmüşlerdir. Değişik proseslerin (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ile oksidasyon çinko giderimine etkisini de tayin etmişlerdir. Bu düşünceye dayanarak da çinko gideriminin karboksil ve fenoller gibi asidik yüzey oksijen grupları ile bağlantılı olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun yanısıra, oksijenin elektron kazanmasının  $\pi$ -elektron yoğunluğunu düşürerek dispersiv adsorpsiyon potansiyelini azalttığı ve bundan dolayı da yan yüzeylerdeki elektronların sadece belli alanlarda birikmesine neden olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Kimyasal modifikasyon malzemelerin çoğunlukla asitler, organik çözücüler veya bazlarla etkileşimini ve bazı zamanlar da bunlara ek olarak polimerlerle aşılanması ve yüzey aktif birtakım ürünlerle etkileşimi gibi aşamaları içerebilir. Doğada kimyasal modifikasyonun uygulanabileceği birçok doğal adsorban yer almaktadır. Bunlar şu şekilde özetlenmiştir: Lignin ve tanen açısından zengin olan maddelerin kimyasal modifikasyonu, Kitin bakımından zengin olan maddelerin kimyasal modifikasyonu, Killerin ve zeolit minerallerinin kimyasal modifikasyonu.

İyon değişimi polifenolik hidroksil grupları ile yanyana metal katyonlarını şelat oluşturmak amacı ile yerdeğiştirmeleri ile oluşur (Randall ve ark. 1974). Suyun renklenmesi ise içeriğinde



tanen olan maddelerle ilgili bir sorun olarak görülmektedir. Goy 1993'te incelediği araştırmada kabuğun temel ögesinin organik maddeler olduğunu ileri sürmüştür. Oluşturduğu sınıflandırmada kabuğun selüloz hemiselüloz ve pektinler gibi polisakkaritlerden, polifenolik bileşikler olan ligninlerden, fenolik bileşikler (flavonoit, tanen ve terpenes) den meydana gelen organik maddelerden ve mineral bileşiklerden (Mg, Ca, K, Si, Mn, Fe v.b) meydana geldiğini tayin etmiştir. Polisakkaritler ve fenolik bileşiklerinin kimyasal yapılarının ağır metal iyonlarını ihtiva eden atıksularla şelat meydana getirebilecek durumda olduğunu göstermişlerdir. Orhan ve Büyüküngör 1993 yılında fındık, atık çay ve kahveyi aktif karbonla kıyas etmiş ve buradan da içinde tanen olan ürünlerin kapasitelerinin aktif karbonun kapasitesinden yalnızca bir miktar az olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bryant ve ark. 1992 yılında Cu ve Cr(VI)'nın kırmızı köknar odun talaşı kullanılarak adsorpsiyonunun her şeyden önce tanen ve lignin gibi bileşenler üstünde oluştuğunu göstermişlerdir. Odun talaşının temelini meydana getiren selüloz üzerinde ise daha az miktarda adsorpsiyon gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir.

Benzer bir şekilde metalleri adsorplamada kullanılan bir başka malzeme de kitindir. Doğada kitin en çok bulunan ikinci organik maddedir. Yengeç gibi bazı kabukluların dış iskelet yapılarında ve birtakım mantarların hücre duvarlarında görülürler. (Rorrer ve ark. 1993). Bunun yanısıra kitinin yengeç eti konserve sanayisinin bir atık ürünü olduğu bilinmektedir. Ayrıca kitinin deasetile edilmiş hali ise "glukosamin" veya "kitosan"dır.

Masri ve ark. 1974 yılında kitosanı aktif çamur, kabuk, poly (paminostyrene) ve diğer maddelerle kıyas etmişlerdir. Çalışmalar kitosanın Cr hariç çoğu metal için 1 mmol g<sup>-1</sup> den daha fazla bağ yapma özelliğine sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir [5].

### **2.3.2. Sıcaklık**

Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik (ısı veren ) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir [13].

### **2.3.3. pH**

Adsorpsiyon olayının gerekleŖtiđi çözeltinin pH' si adsorpsiyonu etkiler. Farklı pH' lerde adsorban maddenin yüzey yükü deđiŖtiđinden dolayı adsorpsiyon kapasitesi pH' ye bağlı olarak deđiŖir.

### **2.3.4. Yüzey Alanı**

Adsorbanın fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için olan kısmı olarak tanımlanan, özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH , sıcaklık, organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir.

### **2.3.5. Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri**

Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olur. inorganik bileŖikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar olan bir çevreyi seçer. Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücüden daha iyi adsorplanır [12].

### **2.3.6. KarıŖtırma hızı ve süresi**

Yapılan alıŖmalarda, tüm adsorbanlar için karıŖtırma hızı belli bir hıza kadar arttıķça adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir, belli bir hızdan sonra adsorpsiyon veriminde azalma meydana gelmiştir. KarıŖtırma hızının artması ile taneciklerin arpıŖma olasılıklarının artacağı ve bunun sonucunda da adsorpsiyon yüzdesinin artabileceği söylenebilir [1].

## 2.4. Atıksuların Arıtımında Adsorpsiyonun Önemi ve Yapılan Çalışmalar

Su ve atıksularda, erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az çeşitli kokulu, doğal ve yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde adsorbanın ara yüzeyinde birikmektedir. Adsorban madde olarak en yaygın kullanılan madde aktif karbondur. Toz ya da granül halde, kesikli veya sürekli dinamik sistemlerde aktif karbon yüze tutma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır [17].

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında çözülmüş halde tat ve kokuya sebep veren klorlu hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve atıksu arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır.

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı (tat ve koku giderimi için), sanayi ve evsel atıksu arıtımı deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atıksular olarak verilebilir [1].

Endüstriyel atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımlarında yaygın bir şekilde kullanılan aktif karbon, kütlesine oranla yüzey alanı oldukça yüksek ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) olan adsorbentlerden biri olarak bilinmektedir. 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. , granüler aktif karbon yerine Mowital B<sub>3</sub>OH 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 [20], 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.

Lyubchik ve ark., Cr(III) iyonlarının giderimi amacı ile Norit ve Merck firmaları tarafından üretilen ticari aktif karbonları adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmalar 24°C’de, pH: 1,5-5,0 arasında ve 200 mg/L’lik Cr(III) iyonu derişiminde gerçekleştirilmiştir. Adsorban 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.

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

#### **2.4.1. Bakteri, fungus, alg biyokütelleri ve çeşitli hayvansal atıklar**

Bakır, inko 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 akümüleyon 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 görebilmeleri 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 arıtımı ile biyokütleden ayrılması sağlanabilmekte ve ölü biyokütleler genellikle bu tip işlemlerden etkilenmemektedir.

Bu nedenle araştırmacılar sulu çözeltilerinden ağır metallerin giderimi amacıyla çalışmalarında genellikle ölü biyokütleleri tercih etmekte ve çeşitli ön işlemler ile bu biyokütlelerin adsorpsiyon kapasitelerini arttırmaya çalışmaktadırlar [10, 14].

Bai ve Abraham, çalışmalarında, kimyasal olarak modifiye edilmiş *Rhizopus nigricans* biyokütlesine Cr(VI)'nın biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada biyokütle tozunun; asitlerin (0,1 N HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), alkollerin (hacimsel olarak %50 CH<sub>3</sub>OH ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ve asetonun (hacimsel olarak %50) içinde ekstraksiyonunun Cr(VI) adsorplama kapasitesini arttırdığı saptanmıştır.

Muter ve ark. [23], 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. [25], endüstriyel atıksu içerisinde bulunan Cr(VI), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının kesikli karıştırmalı 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.

Deepa ve ark. [19], 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 ortamdan ayrılmış, 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 biyokütlere 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 [22], 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., 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 Na<sub>2</sub>S) ve anyonik yüzey aktif maddelerle (Sodyum dodesil sülfat) ön işlemden geçirilmiş ve adsorpsiyon kapasitelerindeki değişime 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.[25]

#### **2.4.2 Tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitki biyokütleri**

Tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitkilere ait atıklar, ekonomik değerleri bulunmayan, kolaylıkla bol miktarda elde edilebilen materyallerdir. 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 [3].

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 aralıkta gözlemlendiğini rapor etmişlerdir. Desorpsiyon çalışmalarında 0,01-1M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Saravanane ve ark. [8], 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. [8], 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.

Ucun ve ark. [14], *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. [9], atık sulardan Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI) giderimi amacı ile fosfat ile ön işleme tabi tutulmuş ve herhangi bir ön işlemde 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. [6], 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 [7], 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. [13], sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarının giderimi için değerlendirilmeden arda kalan siyah çay yapraklarını kullanmışlardır. Adsorpsiyon çalışması kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiğini ve Cr(VI) iyon derişiminin arttırılması 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 [9], 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 arttırılması ile ve adsorbentin tanecik boyutunun küçültülmesi ile arttırılmıştır. Adsorpsiyon prosesi için saptanan termodinamik parametreler, prosesin endotermik olduğunu ve kendiliğinden oluştuğunu göstermiştir. Sonuçların ayrıca yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu saptanmıştır.

Ozsoy ve Kumbur [20], pamuk kozasının adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltileriden 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. [6], 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. [9], 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.

## 2.5. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon

Bir çözeltide çözülmüş maddenin adsorpsiyonu yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelir. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyonda yüzey gerilimini azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içinekinden daha fazladır, bu durumda adsorpsiyon olur. Yüzey gerilimini arttıran cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonu sıvı içinekinden daha fazladır. Bu durumda **desorpsiyon** olur.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyonda şu özellikler görülür:

1. Adsorplanan madde miktarı, çözünen maddenin konsantrasyonuna bağlıdır.

2. Adsorpsiyon iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon durumunda tek yönlü olur.

Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetli adsorplanır. Adsorplanmış madde kendine oranla daha şiddetle adsorplanan bir cisim tarafından adsorban yüzeyinden alınabilir.

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer yanını negatif yükleyerek yük ayrılması oluşturur. Eğer bazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözeltide ise birçok yapıda çift tabaka oluşturabilir. Katı yüzeyin pozitif yüklendiğini varsayarak elektrolit çözelti negatif yüke sahip olur. Çözelti içinde iyonlarla solid yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabanın özel şekilde yapısını tayin eder. Eğer negatif iyonlar, pozitif solid üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamışsa çift tabaka tamamı ile difüzenir. Eğer negatif iyonların hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon yaklaşık bir molekül çapı uzaklığında yerleştirilir.

### **2.5.1. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Toz halindeki bir katı adsorban ile çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplanan madde miktarı çözeltinin pH'sına, sıcaklığına, çözeltinin birim hacmindeki adsorbanın miktarına karıştırma süresine ve çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Çözeltinin pH'sinin artmasıyla adsorplanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunu nedeni çözeltideki adsorban iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının veya moleküllerin pH'ının değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorban iyonları etkileşerek yeni oluşan iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır [12].

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorbanın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

Çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbanın yüzeyinin adsorbent molekülleriyle doymasından sonra konsantrasyon artması

adsorpsiyonu yavaş yavaş artırır. Çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Karıştırma adsorbent ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Adsorpsiyon dengesi adsorbentin ve adsorbanın türüne bağlıdır [9].

## **2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi**

Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarı metalin eser miktarlarının analizinde kullanılan, elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur [15, 16]. AAS yöntemi, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES) yöntemlerine göre kullanımının kolay ve ucuz olmasından dolayı günümüzde de etkinliğini kaybetmemiştir. AAS yöntemi, temel halde bulunan analit atomlarının karakteristik dalga boyundaki ışınımı absorplaması esasına dayanmaktadır. Işık kaynağından sağlanan çizgi tipi ışığın absorpsiyonunun oldukça seçici ve duyarlı olması AAS'nin eser element tayinlerinde yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır. AAS yöntemleri Alevli AAS (FAAS), Elektrotermal AAS (ETAAS), Hidrür Oluşturmalı AAS (HG-AAS) ve hibritleşmiş AAS teknikleri olarak sınıflandırılabilir [15].

### **2.6.1. Tarihçe**

Modern spektroskopinin temelleri Newton'un 1666 yılında bir cam prizmadan geçirdiği güneş ışığının, renklere ayrılmasını gözlemesi ile atılmıştır. Atomik absorpsiyon kavramı ise ilk defa 1802 yılında Wollaston tarafından Newton'un yaptığı deneyleri tekrarlayarak güneş spektrumunun bazı siyah hatlarını gözlemesi ile ortaya çıkmıştır. Daha sonra, optik malzeme ve astronomideki gelişmelerin yardımı ile 1814 yılında Joseph Fraunhofer en basit spektroskopu oluşturulmuştur. Böylece güneş spektrumunda kendi adı ile anılan pek çok hattı gözlemleyebilmiştir. Kirchhoff ve Bunsen, alkali ve toprak alkali metallerin spektrumları üzerinde yaptıkları sistematik çalışmalar sonucu, absorpsiyon olayının prensiplerini ortaya koymuşlardır [15].

Alev ortamında sodyum tuzlarından yayılan tipik sarı ışının, güneş spektrumundaki siyah D çizgisi ile aynı olduğunu ispatlamışlardır.

Kirchhoff, emisyon ve absorpsiyon arasındaki ilişkiyi incelemiş ve “herhangi bir madde hangi dalga boyunda ışınlar yayarsa, aynı dalga boyundaki ışınları absorplar” şeklinde ifade edilen ve kendi adıyla bilinen kuralı ortaya koymuştur. 1900 yılında Planck, atomların belirli miktarlarda enerji absorplayarak veya yayarak sadece belirli dalga boylarında absorpsiyon veya emisyon yaptıklarını kanıtlamış ve bununla kuantum yasasının esasını ortaya koymuştur. Kirchhoff’un çalışmalarından sonra atomik absorpsiyondan yararlanılarak bazı çalışmalar yapılmasına rağmen yöntemin tam anlamıyla uygulanması ancak 1955 yılında olmuştur. Bu konuda yürüttükleri çalışmalarla Walsh, Alkemade ve Milatz 1955 yılında atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel bir analitik yöntem olduğunu yayınlarında göstermişlerdir. Bu çalışmalarda tayin edilecek elementin bir çözeltisi aleve püskürtülmüş ve aynı elementin spektrumunu yayan bir ışık kaynağı kullanılarak başlangıçtaki ışık şiddeti ile absorbe edilemeyen ışık şiddetleri arasındaki oran ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar standart çözeltilerin sonuçları ile karşılaştırılıp bilinmeyen derişim bu yolla hesaplanmıştır. İlk ticari AAS cihazı, 1960 yılında piyasaya sunulmuş ve günümüze kadar birçok modeli geliştirilmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinin tayin sınırlarının eser elementlerin tayini için yeterli olmaması ve alevli atomlaştırıcıların bazı yetersizliklerinin olması üzerine L’vov ve Massmann’ın çalışmaları neticesi grafit fırınlı atomlaştırıcılar, Holak tarafından da hidrür oluşturmali atomlaştırıcılar geliştirilmiştir [16].

Günümüzde kullanılan cihazların çoğunda alevli, grafit fırınlı ve hidrür oluşturmali atomlaştırıcılar birlikte bulunmakta ve analiz edilecek örneğin özelliklerine ve analiz elementinin derişimine bağılı olarak atomlaştırıcı seçilmektedir [10].

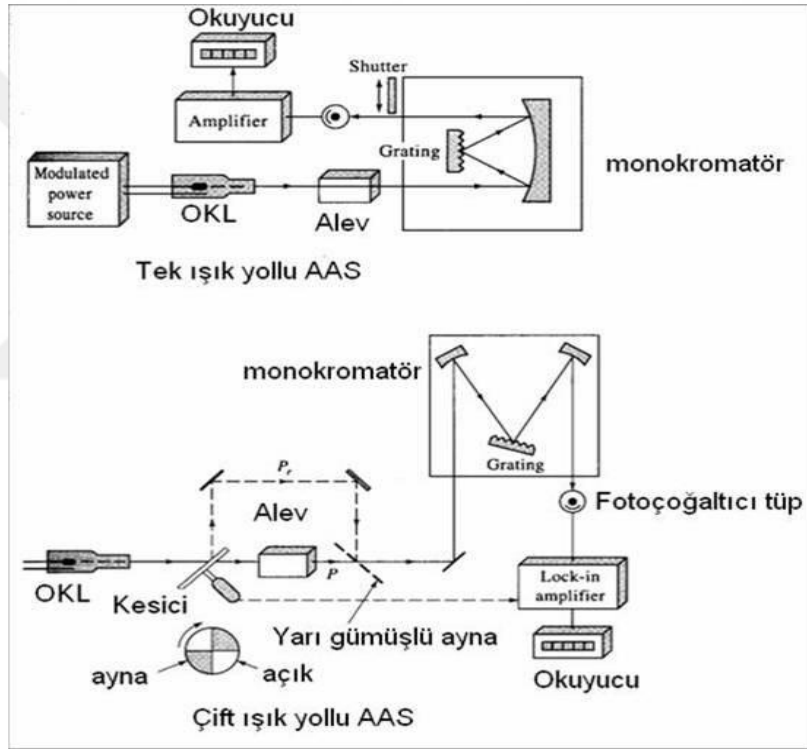
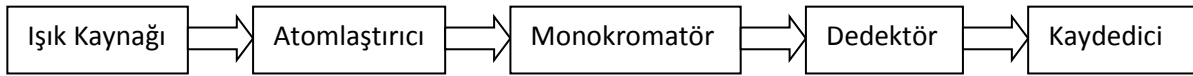
### **2.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri**

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, atomlaştırılan tayin elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri temelde aynı bileşenlere sahiptir. Atomik absorpsiyonun ölçülmesinde kullanılan spektrometreler, esas olarak;

- Atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,

- Deneysel numunesinden serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırıcı,
- Dalga boyu seçicisi (monokromatör),
- Işın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
- Bilgisayar vb. yardımcı donanımdan meydana gelir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin yukarıdaki bileşenlerden oluşan şeması aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.5. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

### 2.6.2.1. Işın Kaynakları

Kuramsal olarak atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışın kaynağı olarak analizlenecek elementin rezonans çizgisinde belli bir şiddette sürekli ya da çizgi yayımı yapan kaynakların kullanılabilmesi düşünülebilir. Fakat atomik çizgilerin çok dar ve elemente özgü

olmaları nedeniyle genelde çizgi yayımı yapan kaynaklar tercih edilmektedir [20].

Sürekli yayım veren bir kaynaktan monokromatör yardımıyla analizlenecek elementin soğurma çizgisine uygun bir aralıktaki dalga boyları ayrılabilse de elde edilen ışınların çizgi genişliği ancak 0,5 nm kadar olacaktır. Bu nedenle, ideal bir ışın kaynağının özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Kaynak tayin edilecek elementin rezonans çizgisinde yayım yapmalıdır.
- 2) Kaynağın rezonans çizgisi dalga boyunda yayımladığı ışınlar yeterince şiddetli olmalı ve bu şiddet değişmemelidir.
- 3) Yayım spektrumunun etkin bant genişliği, soğurma spektrumunkinden dar olmalıdır.
- 4) Yayım çizgisi, diğer yayım çizgilerinden kolayca ayrılabilmelidir.
- 5) Işın kaynağı uzun ömürlü ve ucuz olmalıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu özelliklere sahip başlıca ışın kaynakları, oyuk katot lambası, gaz boşalım lambası, elektrotsuz boşalım lambası ve bazı sürekli yayım kaynaklarıdır. Bu kaynaklardan en yaygın kullanılanı oyuk katot lambasıdır.

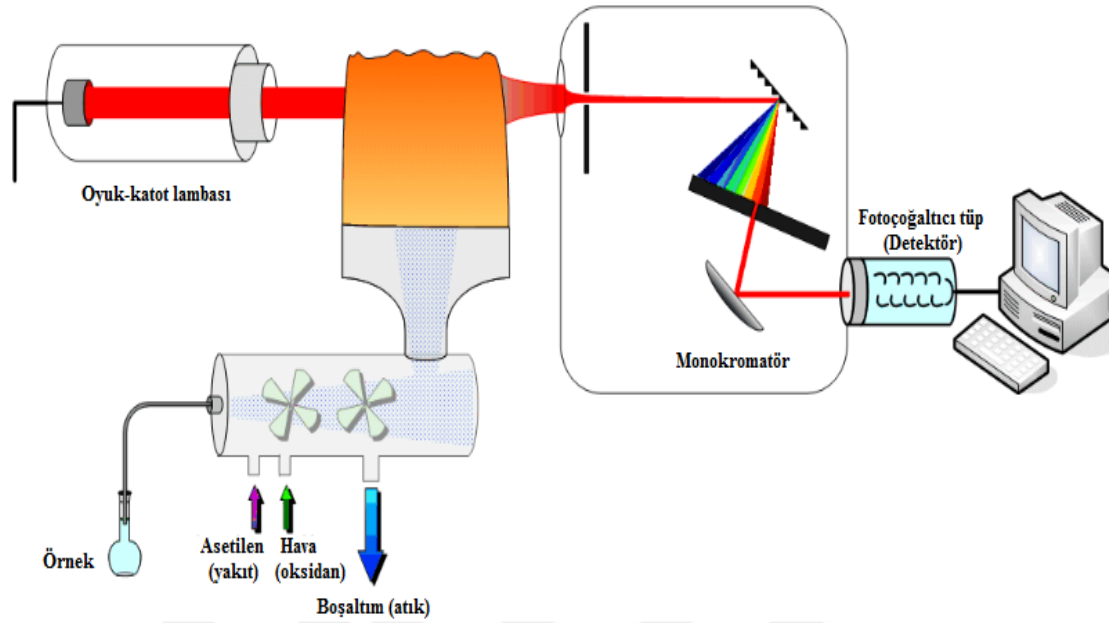
#### **2.6.2.2. Atomlaştırıcılar**

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcı, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharının oluşturulduğu bölümdür. Analizi istenen elementin atom buharlarını oluşturmak işine “atomizasyon” denir ve bu da örnek çözeltinin alevle püskürtülmesiyle elde edilir [21].

Atomlaştırıcının en önemli işlevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik absorpsiyon olayında en kritik işlemdir. Bir analizin başarılı olup olmaması atom etkinliğine bağlıdır; tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılır [11].

## Alevli Atomlaştırıcılar



**Şekil 2.6.** Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının akış şeması ve çalışma prensibi

Atomlaştırma görevi yapan alevin içerisine numune çözeltisi bir yanıcı-yükseltgen gaz karışımı yardımıyla taşınır ve püskürtülür. Püskürtme sonucunda numunedeki çözücü buharlaşarak uzaklaşır ve moleküler bir aerosol oluşur. Bu aerosol moleküllerinin çoğu ayrışarak atomik bir gaz meydana gelir. Bu şekilde oluşan atomların çoğu iyonlaşarak katyon ve anyonları oluştururlar. Tablo 1’de alev spektroskopide kullanılan yanıcı ve yükseltgen gazlar ile bu gaz karışımları ile ulaşılabilen en yüksek sıcaklıklar verilmiştir.

**Tablo 2.8.** Alev atomlaştırmada kullanılan gaz karışımları ve alev sıcaklıkları

Yanıcı Gaz	Yükseltgen Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1700-1900
Doğal Gaz	Oksijen	2700-2800
Hidrojen	Hava	2000-2100
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	Oksijen	3050-3150
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800



### 2.6.2.3. Monokromatör

Oyuk katot lambalarından tek dalga boylu ışınlar gelmesine rağmen, atomlaştırıcıda meydana gelebilecek uyarılmalardan dolayı birden fazla dalga boyunda ışın oluşmaktadır. Bu nedenle atomlaştırıcıdan sonra tayin elementi hattının diğer hatlardan ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla, AAS cihazlarında monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır [16, 17].

Monokromatörler, biri giriş, diğeri çıkış olmak üzere iki yarık, bir dalga boyuna ayırma bileşeni ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol etmektedir. Geniş giriş yarığı kullanıldığı durumlarda ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Böylelikle gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimlerdeki analit ölçülebilir [28, 29].

### 2.6.2.4. Alıcı (Dedektör) ve Kaydediciler

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan gerilimi artıran emisyon katotları (dinotlar) ve anottan ibaret bir vakum fotoselidir [30].

Monokromatörden gelen bir foton fotokatot yüzeyine çarparak bir elektron koparır ve bu elektron uygulanan gerilim farkı ile birinci dinota doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı kinetik enerji ile çarpar. Bu dinotdan çok sayıda ikincil elektron fırlar. Bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarparlar ve çok fazla sayıda elektron fırlatırlar. Bu işlem devam ederken sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Devreden geçen akım, dedektöre düşen ışık şiddeti ile orantılıdır [31].

Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorpsiyonu, derişim vb. şeklinde okunur [11].

İnsan, çevreden çok bitki, hayvan ve mineral kökenli malzemeleri ele alır; bunları işleyerek daha çok sayıda ekonomik ürün elde eder. Bunların, üretimi, tüketimi ve sonuçta çöp

halinde çevreye geri verilmeleri aşamalarında toprak,su ve hava kirlenmesi gibi olumsuzluklar ortaya çıkar.İnsan ve hayvan atıklarıyla, bitki kökenli maddeler toprak ve su atıldığında,bakteri faaliyetlerinin bir sonucu olarak süratle parçalanmaya başlar ve belirli bir süre sonunda anorganik maddelere dönüşerek kaybolurlar.Ancak doğal olarak meydana gelen bu arıtma işlemi,atık miktarının fazla olması ya da içerisinde biyolojik olarak parçalanması zor olan kirleticilerin bulunması durumunda yeterli olmayıp,sürekli bir kristallenmeye sebep olmaktadır.Bu da,kirleticilerin verildiği ortamların, faydalı maksatlarla kullanılma imkanı ortadan kaldırmakta ve buralardaki doğal hayatı yok etmektedir [32].

Çevre kirlenmesine sebep olan sıvı atıklar, uygun teknoloji ile kurulmuş atık su arıtma tesislerinde, doğal arıtmaya nazaran daha küçük hacimlerde, daha kısa sürelerde ve emniyetli bir şekilde bertaraf edilebilirler.

Sıvı atıklar evrensel ya da endüstriyel kökenli olabildikleri gibi, içerisindeki kirleticilik unsurları da endüstrilerin durumuna göre çok farklı özellikler taşıyabilmektedir.

Bu atıksular; fiziksel, kimyasal, biyolojik veya ileri atıksuları arıtma teknolojilerinden biri ya da bir kaçının birlikte kullanıldığı sistemlerde geçirilerek içerisindeki çözünmüş, koloidal veya askı halindeki kirleticilik unsurları arıtma çamuru halinde su ortamından uzaklaştırılır. Arıtmaya tabi tutularak deşarj edilecek su içerisindeki kirleticilerin,en fazla alabilecekleri değerler alıcı ortamın durumuna göre deşarj standartları ile belirlenmiştir.

Bir atık suya tatbik edilecek arıtma sistemin karar verebilmek için, öncelikle atıksuyun karakterizasyonunun yapılarak hangi tür ve miktarlarda kirleticiler ihtiva ettiğinin belirlenmesi ve alıcı ortamın deşarj standartlarının bilinmesi gerekir [33].

## **2.7. Krom**

### **2.7.1. Kromun Tarihçesi**

Krom tarihi çok eski olmayan bir cevherdir. 1762de «J. G. Lehman' ın Rusyada izine rastgeldiği bu cevheri 4 İkciteşrin 1797 de Paris Politeknigi profesörü (Vaquelin) tahlil etmiştir ve renk hususundaki kuvvetinden ötürü Yunanca renk manasına gelen kırırma adını vermiştir.Alman kimyagerlerinden (Klaproth)ın tahlilleri de aynı zamana tesadüf etmesine rağmen keşif hakkı Vaquelin'indir.İşte böylece dünya sanayi hayatına karışan krom cevheri

ilk olarak Rusyada Uralda, 1827 tarihinde Amerikada, 1848 de Türkiyede, 1874 te Yeni Kaledonyada, 1903 de Hindistanda,1906 da Rodezyada keşfedilerek işletilmeye başlanmıştır. Krom ilk zamanları boya ve bilahere de porselen ve yüksek hararete dayanan tuğla imalinde kullanılmıştır. Fakat 1880 tarihinden sonra kromun sanayideki kullanma sahası oldukça genişlemiş, özellikle demir sanayiinde mühim bir yer almıştır. Kromun top ve harp malzemesi için demire verdiği sağlamlıktan başka diğer etkilere karşı dayanıklılığa, paslanmaması otomobil ve lüks imalâtta da büyük bir yer almasına sebep olmuştur. Hatta son zamanlarda saat ve kösteklerde eski usul nikelaj yerine krome demir kullanılması yaygınlaşmıştır [26].

### **2.7.2. Kromun Türkiye'deki Durumu**

Türkiye'de durum dünyadaki sayılı krom üreticisi ülkeler arasında yeralan Türkiye ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasalları dış satımından önemli döviz geliri sağlamaktadır. Son yıllarda metalurji ,kimya ve refrakter sanayiinin krom cevheri talebi 450.000 tona ulaşmıştır. Gerek yerli sanayinin hammadde güvenliğini sağlamak ve gerekse artan dış talebi karşılamak için,bir yandan bilinen yatakların rezervlerinin geliştirilmesi, bir yandan da yeni cevher potansiyelleri bulmak amacıyla yeni sahaların aranması büyük önem taşımaktadır [34].

### **2.7.3. Türkiye'de Bulunuş Şekilleri**

Krom yataklarının içinde bulunduğu peridotit genel adıyla anılan ultrabazik kayalar Türkiye'de geniş alanlar kaplarlar. Peridotitler, ofiyolit topluluğuna ait kayalar olup Alp orojen kuşağı boyunca yerleşmişlerdir. Türkiye'de bulunan peridotitler ve bunlar içinde bulunan krom yatakları Alpin tip (podiform tip) olarak sınıflandırılmışlardır. Krom yatakları genelde mercek, bant veya düzensiz şekilli kütlelerden oluşmaktadır. Kromitit kütlelerinin boyu birkaç santimetreden, 100 metreyi geçen uzunluğa kadar ulaşabilmekteyse de genelde bu uzunluk 4-5 m kadardır. Kalınlıklarının ise bazı hallerde 5 metreyi geçebildiği biliniyorsa da bu değer genelde 2-3 m kadardır. Alpin tip krom yatakları rezervlerinin boyutu yönüyle stratiform tip yataklardan çok küçüktürler. Rezervleri bir milyon tonu geçen Alpin tip kromitit kütlelerinin sayısı sınırlıdır. Alpin tip krom yataklarında kromititin  $Cr_2O_3$  tenörü stratiform

tiptekilere göre daha geniş bir aralıkta değişmekte, buna karşılık FeO (toplam demir) içeriği fazla değişiklik göstermemektedir. Bu tür yataklardan üretilen krom cevheri genel olarak metalurji ve refrakter sanayilerinde kullanılmaktadır. Türkiye’de krom yatakları belirgin bir dağılım düzeni göstermeksizin ultrabazik kayalar içinde ülke geneline yayılmış durumdadır. Türkiye’de 800 kadar tek veya grup halinde krom yatağı ve krom cevheri bilinmektedir [27].

#### **2.7.4. Kromun Tüketim Alanları, Tüketim Miktar ve Değerleri**

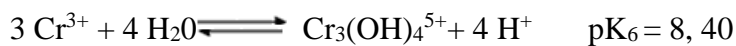
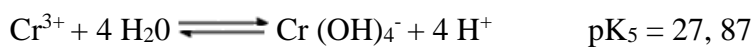
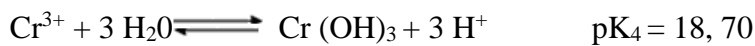
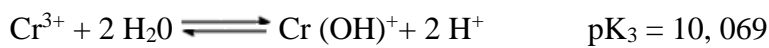
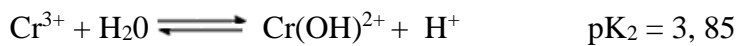
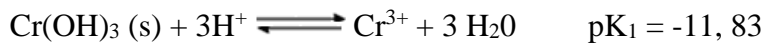
Türkiye’de krom madenciliği, başlangıcından bugüne ihracata yönelik olarak gelişmiştir. Başlangıçta bütünüyle ham olarak ihraç edilen krom cevheri 1958 yılında Antalya, 1978 yılında Elazığ Ferrokrom tesislerinin, 1984 yılında da Mersin Kromsan Krom Bileşikleri Tesisi ‘nin devreye girmesiyle yurt içinde işlenmeye başlanmıştır; ham cevherin yanı sıra yarı mamul ürün ihracatı gelişmiştir.

Krom cevherinin, krom bileşikleri ve ferrokrom tesisleri dışında yurtiçi tüketimi, refrakter sanayiinde 15 000 ton/yıl ve döküm sanayiindeki 1000 ton/yıl düzeyindedir. Türkiyede kurulu tesislerin (Antalya Ferrokrom 10 000 ton/yıl ferrokrom; Elazığ Ferrokrom 150 000 ton/yıl ferrokrom; Mersin Krom Bileşikleri 27 500 ton/yıl sodyum bikromat, 22 500 ton bazik krom sülfat; Elazığ Bikromat Tesisleri 16 500 ton/yıl sodyum bikromat) ve refrakter tuğla imalatçılarının tam kapasiteleriyle çalışmaları halinde bu tesislerin krom cevheri tüketimleri 500 000- 550 000 ton/yıl düzeyinde olacaktır . Buna iç tüketim miktarları eklendiğinde, Türkiye’nin önemli bir krom üretim potansiyeli bulunduğu görülmektedir. Türkiye’nin 160 000 ton/yıl kurulu ferrokrom üretim kapasitesi olmasına karşın; ferrokrom üretimi 1993-1999 yılları arasında 90 030 tondan 99 105 tona çıkmıştır. Ferrokrom üretim artışının süreceği göz önüne alınırsa, yurtiçi krom cevheri tüketimi artacaktır. Dünya krom cevheri üretimi ve ferrokrom üretimi ile bunların ihracat ve ithalat incelendiğinde, krom cevheri üreten ülkelerin büyük bir çoğunluğunun ürettikleri krom cevherini ferrokroma dönüştürerek ihraç ettikleri görülmektedir. Ayrıca bu ülkelerin, geliştirdikleri sanayileri ile krom cevherini kendi iç tüketimlerinde de kullanarak daha büyük katma değerler sağladıkları görülmektedir. Dolayısıyla, Türkiye’nin de ham krom cevheri ihraç etmesi yerine, katma değeri daha yüksek olan ferrokrom üreterek ihraç etmesi, hatta paslanmaz çelik sanayiini kurarak iç tüketimi artırması gerekmektedir [5]

## Kromun Fiziksel ve Kimyasal özellikleri

Kromun diğer isimleri	: Krome(chrome) ve Frencktir.
Atom numarası	: 24
Atom ağırlığı	: 51.996
Atom hacmi cm <sup>3</sup>	: 7.23
Yoğunluğu g/cm <sup>3</sup>	: 7.14
Kaynama noktası	: 2642 °C
Erime noktası	: 1900 °C
Oksidasyon basamakları	: 2+, 3+, 6+
Elektron dağılımı	: [Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>
Kristal yapısı	: Hacim merkezli kübik
Elektrik iletkenliği, mikroohm-1 bak:	12
Sertlik*, Mohs	: 9
Tabii izotopları	: 50 (% 4.35), 52 (% 83.79), 53 (% 9.50), 54 (% 2.36)
Suni radyoaktif izotopları	: 46-49, 51, 55, 56
Standart elektrot potansiyeli	: [E <sup>o</sup> (aq) Cr/Cr <sup>3+</sup> ] = 0.74 V
Aktiviteleri	: Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> e hızla okside olmasına karşılık Cr <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> 'a yavaş indirgenir. Cr <sup>3+</sup> , Cr(OH) <sub>3</sub> veya Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formuna hidroliz olurlar. Uçuculuğu önemsizdir. Organik maddeler üzerinde sorpsiyonla biyolojik birikime neden olur. Mavimsi beyaz renkli parlak bir metaldir. Havayla yüksek nemde bile okside olmaz. Seytrelik HCl ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile reaksiyon verir, HNO <sub>3</sub> ile vermez. Kostik alkaliler ve alkali karbonatlardan etkilenir.

Krom türlerinin hidroliz sabitleri:



Teknolojik gelişmelere uygun olarak cevherin kimyasal bileşiminden kaynaklanan kullanım sınırlamaları giderek daha esnek hale gelmektedir. Kimyasal cevher olarak

tanımlanan yüksek demirli krom cevheri, gelişen teknolojiyle artık metalurji sanayiinde de kullanılabilir.

Krom yataklarının içinde bulunduğu ultrabazik-bazik kayaç toplulukları köken, jeolojik konum, mineraloji, doku, v.b. özellikleri yönüyle başlıca üç tipe ayrılırlar [26, 27, 28];

**a)** Bushveld (Güney Afrika), Stilwater (ABD) gibi duraylı kıtasal bölgelerde (kraton) bulunan stratiform sokulumlara bağlı krom yatakları : Büyük boyutlu, kilometrelerce devamlılık gösteren tabakalı yataklanmalardır. Yapısal olarak büyük bir karmaşıklık sergilemezler. Küçük tane boyulu, düzgün kristal şekilli, Cr/Fe oranı düşük ve yüksek demirli cevher içerirler.

**b)** Daha çok Alp dağoluşum kuşakları boyunca görülmeleri nedeniyle Alpin tip diye anılan ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına (ofiyolit istifi) bağlı krom yatakları (podiform tip) : Bunlar mercek veya düzensiz şekilli, genelde küçük boyutlu, karmaşık yapısal ilişkiler sergileyen yataklardır. İri tane boyulu düzensiz kristal şekilli, Cr/Fe oranı yüksek ve yüksek kromlu cevher içerirler.

**c)** Üçüncü tip olarak gruplandırılan; eşmerkezli bir iç düzene sahip konsantrik ultra bazik kayaç topluluklarına bağlı krom yatakları : Bunların bugün için ekonomik önem yoktur. Genellikle Alaskada görülen bu tip yataklardan üretim yapılmamaktadır.

### **2.7.5. Kromun Sulara Karışması**

Endüstriyel atık sularda 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 prosesten 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 [32].

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.

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 [1].

Krom içeren kimyasalların bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

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

### 2.7.6. Krom Kirliliği

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ gr/cm}^3$  ten büyük olan metaller için kullanılan bir tabirdir. Bu gruba Fe, Cu, Ni, Cr, Co, Cd, Hg ve Zn olmak üzere 60 tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede karbonat, oksit, silikat ve sülfürler halinde stabil olarak veya silikatlar içinde hapsedilmiş olarak bulunurlar. Ağır metallerin belli bir zaman aralığında canlı organizmada ki akümülyasyonunun diğer metallere oranla fazla olması ve bu nedenle negatif etkilerinin giderek artması, bu metallerin toksik veya zehirli oluşu kanısını doğurmuştur. Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıkların veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yer altı sularına ulaşmasıyla geçerler. Su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimiz sürece su kaynaklarındaki ağır metal kirliliği hızla artacaktır.

Boya endüstrisi, metal kaplama endüstrisi, demir dışı metaller endüstrisi, otomotiv endüstrisi, cam endüstrisi, asbest, tekstil ve deri endüstrileri çevresel krom kirliliğine neden olan başlıca endüstriler arasındadır.

Boya endüstrilerinde mordan olarak, deri endüstrilerinde dibağlama vasıtası olarak, seramik ve cam endüstrilerinde renklendirici olarak krom bileşiklerinin kullanılması sonucunda meydana gelen atıklar sulara Cr(+3) kirliliğine neden olmaktadır. Cr(+3) bileşiklerinden daha yaygın bir kullanım alanına sahip olan Cr(+6) bileşikleri; elektrolitik kaplama, yüzey temizleme uygulamalarında, temizlik maddelerinde, korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında, boya, seramik ve kağıt endüstrilerinde kullanılmaktadır. Krom, ilgili endüstrilerde meydana gelen atıkların gerek doğrudan doğruya su kaynakların deşarj edilmesi sonucunda gerekse katı atık halinde atılan atıkların atmosferik etkileşimlerle çözünüp sızması sonucunda su kaynaklarına karışmaktadır. Atıkların kontrolsüz bir şekilde deşarjı sonucunda sulardaki konsantrasyonu artar ve toksik özellik göstererek su canlılarını tehdit eden bir hal alır.

Bu tür zararları önlemek ve canlı hayatını korumak amacı ile çeşitli otoritelerce endüstriyel atıkların içereceği maksimum krom miktarı belirlenmiştir. Örneğin Almanya'da kaplama endüstrisi atık sularının direkt ve indirekt deşarjı durumunda müsaade edilen maksimum Cr(+6) konsantrasyonu  $0,5 \text{ mg/lt}$  olduğu belirtilmektedir. ABD de bu değer direkt deşarj





### 2.7.7. Kromun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Solunum yoluyla organizmaya giren krom partikülleri akciğerde önce birikir. Burada depolanan krom partikülleri zaman içinde ve yavaşça dolaşım sistemine geçer ve vücuda dağılır. Böbreklerden süzülen krom idrar yoluyla organizmadan uzaklaştırılır. Gıdalar ve su ile sindirim sistemi aracılığıyla alınan kromun büyük kısmı birkaç gün içinde dışkıyla atılır. Bu yoldan alınan kromun çok az kısmı ince bağırsaktan emilerek kana karışır. Gıdalarla alınan III değerli krom, ince bağırsak ve mideden dolaşıma katılır ve organizmanın fonksiyonlarında (şeker, yağ ve protein metabolizmasında) işlev görür. Cilt yoluyla emilim de sınırlıdır. Kromun organizmada neden olabildiği etkileri:

1) VI değerli krom bileşikleri III değerli krom bileşiklerinden çok daha toksiktir ve bunlar ciltte hassasiyet yaratır, ciltte alerjik reaksiyon oluşturabilir veya yaraların oluşumuna yol açabilir.

2) Akciğerde biriken krom, bronş kanserine neden olabilir. Sigara içenlerde bu etki artabilir. Krom ve bileşikleriyle uzun süre çalışanlarda akciğer kanseri oranı, diğer toplum kesimi ile karşılaştırıldığında 100- 1.000 kez daha fazla olduğu saptanmıştır.

3)Çalışma ortamı havasında yüksek miktarda krom bulunursa, alerjik akciğer hastalıkları ve astım ataklarına neden olabilir.

4) Sindirim yoluyla yüksek miktarda (kazayla) krom VI alınması, mide ülseri, böbrekler ve karaciğerde fonksiyon bozulması ve ölüme sebep olur.

5)Kromun akut (ani) etkilenimiyle oluşan sağlık sorunları:

a) Gözde konjunktivit ve kornea zararları,

b) Ciltte alerjik reaksiyon ve zor iyileşen yaralar,

c) Sindirim yoluyla alınma sonrasında ağızda, midede ağrı ve yaralar, yutma güçlüğü, kusma ve kanlı ishal,

d) Sindirim yoluyla yoğun miktarda alınması sonrası dolaşım bozukluğu, kramplar, bilinç kaybı, böbrek yetmezliği, koma ve ölüm oluşabilir [7].

### 2.7.8. Kromun İnsan Sağlığı İçin Gerekliliği ve Toksisitesi

Krom vücutta insülin hareketini sağlayarak su, karbonhidrat ve protein metabolizmasına katılır. Vücut, günde ortalama 30-200 µg krom (tüm değerliklerde) alır ve bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi olmadığı gibi yetişkin bir insanın günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 µg a kadar alınan kromun insan sağlığına bir etkisi yoktur. Vücuda alınan  $Cr^{3+}$  yaklaşık olarak % 0,5-3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken  $Cr^{6+}$ 'nın sindirim sistemindeki adsorpsiyonu % 3-6 arasındadır. Adsorbe olan krom üre bileşiği olarak atılır ve bu şekilde atılan krom miktarı günlük olarak 0,5-1,5 µg arasındadır. Çözüldükteki krom deri tarafından adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri ile böbreklere taşınır ve buradan dışarı atılır [26].

Günlük alınan krom miktarı besin maddeleri ile ilişkilidir. Et, hububat, baharatlar ve bakliyat en iyi krom kaynağıdır. Süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve az miktarda krom ihtiva eder. İnsan vücudundaki krom eksikliği şeker hastalığını taklit eden belirtiler verir ve bu durum **yalancı şeker hastalığı** olarak bilinir.

Ayrıca  $Cr^{3+}$  eksikliği kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerde  $Cr^{6+}$  nın aşırı birikmesi farklı tiplerde kanser oluşumuna neden olur. Laboratuvar deneyleri sonucu  $Cr^{6+}$  nın kanserojen etkisi tespit edilmiştir, ayrıca  $Cr^{3+}$  a göre oldukça toksiktir. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren  $Cr^{3+}$  hücre zarına geçemez, laboratuvar deney hayvanları üzerine yapılan testlerde herhangi bir negatif etkisi saptanmamış olup bu ve benzeri sebeplerden ötürü  $Cr^{3+}$  kanserojen bir madde olarak düşünülemez.  $Cr^{6+}$  hücre zarına kolaylıkla girer ve  $Cr^{3+}$  ya indirgenir,  $Cr^{6+}$  nın biyolojik etkisi bu indirgeme reaksiyonundan kaynaklanır.  $Cr^{6+}$  hücre içindeki yapılara  $Cr^{6+}$  gibi bağlanarak bu yapıların fonksiyonlarına zarar verir ve bu durum itibari ile toksik özellik taşıdığı varsayılır.  $Cr^{6+}$  bileşikleri sindirim sistemi, deri ve akciğer ile temas ettiklerinde tahriş edici ve korozif etki gösterirler. Bu grubun en yaygın olan bileşiği  $CrO_3$ (kromik asit) tir. Krom ve bileşiklerinin toksisitesi kromun oksidasyon basamağı, bileşiğin türü, konsantrasyon ve pH ile değişir. Su organizmalarındaki  $Cr^{6+}$  ve  $Cr^{3+}$  ün toksisitesi genellikle düşüktür. Bir çok durumda Hg, Cd, Cu, Pb, Ni ve Zn kromdan daha toksiktir. Su bitkilerinde 0,5-5 mg/lit  $Cr^{6+}$  varlığında gelişmenin durduğu saptanmıştır. Bitkiler üzerindeki toksik etki ortamın pH sına, ortamdaki krom iyonlarının şekline (serbest iyon veya kompleks iyon), varsa kelatlaştırıcı organik ligandın cinsine, katyonlara, besleyici maddelere ve diğer ağır metallerin varlığına bağlıdır. Balıklar üzerindeki

etkisi sıcaklık, pH ve türe bağı olarak değişir.İnsan vücuduna kromca kirlenmiş havadan solunum yolu ile ve sulu çözeltilerden deriye temasla giren kromun akut toksisitesi çok yüksek değildir. Bu duruma abiyotik ortamdaki tabii krom komplekslerinin stabilitesinin yüksek oluğu neden olmaktadır. Ayrıca canlı organizmadaki. Solunum yolu ile havadaki krom bileşiklerine ve kromik asit dumanlarına maruz kalan krom endüstrisi işçilerinde deride tahrişler, solunum yolu rahatsızlıkları, burun bölmesinde delinmeler, ülser, üst solunum yolu kanserleri ve sinir sisteminde bozukluklar gibi ciddi etkilere rastlanmıştır. Ferrokrom, kromat ve krom pigmentleri üreten fabrikaların işçileri arasında akciğer kanseri olma riskinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Az çözünen  $Cr^{6+}$  tuzları özellikle kalsiyum kromat kanserojen potansiyele sahiptir. Kromat tuzları ile insan için öldürücü doz 5 gramdır [7].

### 3. BÖLÜM

#### 3. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada kemik unu (os farina), mısır koçanı (corncob), zeytin yaprağı (ramum olivae virentibus) ve pirina (semina oleae) gibi atık olarak nitelendirilen bazı maddelerin doğal adsorban olarak Krom (VI) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

##### 3.1. Materyal

Araştırma materyallerinden kemik unu Manisa ilinde bir fabrikadan , zeytin yaprağı ve mısır koçanı Manisa ilinin Salihli ilçesinden, prina ise izmir ilinde bir fabrikadan temin edilmiştir.

Kemik unu fabrikadan hazır alınmış ancak 100 mesh (149 mikron)' lik elek ile elendikten sonra adsorban olarak kullanılmıştır.

Zeytin yaprağı doğal yolla kurutulmuş 100 mesh (149 mikron)' lik elek ile elenmiş ayrıca yapısında bazı renk verici maddelerin çözünerek suya geçtiği gözlenmiş ve bunu gidermek için saf su ile renk vermeyene kadar yıkanıp kurutulmuştur.

1 yıldır bekletilmiş mısır koçanı öğütülmüş 100 mesh (149 mikron)' lik elek ile elendikten sonra adsorban olarak kullanılmıştır.

Prina fabrikadan alındıktan sonra yağının giderilmesi için hekzan ekstraksiyonu uygulanmış renk verici maddelerin giderimi için saf suyla yıkanmış ve kurutulmuştur. Daha sonra öğütülmüş ve 100 mesh (149 mikron)' lik elek ile elendikten sonra adsorban olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Kurutulmuş zeytin yağrağı



Şekil 3.2. Öğütülmüş kemik unu



Şekil 3.3. Öğütülmüş mısır koçanı



Şekil 3.4. Öğütülmüş zeytin çekirdeği

## 3.2. Yöntemler

### 3.2.1. Cr (VI) Tayini İçin Adsorpsiyon İşlemleri

Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cr (VI) tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Bu yöntemde Cr(VI) atomlaştırıcıya ulaşır ve asetilen-hava alevinde 357,9 nm dalgaboyunda absorbansı ölçülür.

Adsorpsiyon için 100 mL'lik beherlere, hazırlanan adsorbanların her birinden  $0,1000 \pm 0,0002$  g alınıp üzerine 25 mL, 25 ppm'lik standart Cr(VI) çözeltileri eklenip manyetik karıştırıcı yardımıyla belirli sürede (1/2 – 48 saat) karıştırılmıştır.

Adsorpsiyona etki eden temas süresi, pH, sıcaklık ve Cr (VI) derişimi gibi parametreler sırayla denenerek şartlar optimize edilmiştir.

Adsorpsiyon miktarının doğru olarak hesaplanabilmesi için hem adsorban üzerine eklenen çözeltiden bir miktar numune ayrılmış, hemde adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra

santrifüj ile adsorbandan ayrılan çözeltiler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında alınan örneklerin analizi birlikte yapılmıştır.



**Şekil 3.5.** Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan paralel pirina numuneleri

### 3.2.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Varian SpektraAA FS 220 model atomik absorpsiyon spektrometre cihazı kullanılmıştır.

Çözelti pH leri Hana Instruments marka pH metre ile ölçülmüştür. Çözeltileri hazırlamak için kullanılan saf su Milipore Elix 5 cihazından elde edilmiştir.



**Şekil 3.6:** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

### 3.2.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

#### 3.2.3.1. Stok Cr (VI) Çözeltisinin Hazırlanması

1000 ppm stok Cr (VI) çözeltisinin hazırlanması için 2,8269 g  $K_2Cr_2O_7$  tartılır saf suda çözülür ve 1000 ml'lik balon jøjeye alınıp hacmi saf su ile tamamlanır.

#### 3.2.3.2. Ara Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

500 ppm ara stok çözeltisi hazırlamak için Cr (VI) stok çözeltisinden 50 mL alınıp, saf su ile 100 mL'ye seyreltildi.

250 ppm ara stok çözeltisi hazırlamak için Cr (VI) 500 ppm ara stok çözeltisinden 50 mL alınıp, saf su ile 100 mL'ye seyreltildi.

100 ppm ara stok çözeltisi hazırlamak için Cr (VI) 250 ppm ara stok çözeltisinden 40 mL alınıp, 100 mL'ye seyreltildi.

#### 3.2.3.3. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Ölçümlerde kullanılan 5, 10, 15, 20, 25, 30 ppm derişimlerdeki çözeltiler 100 ppm'lik Cr(VI) çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. pH çalışmalarında kullanılan standart çözeltiler ilgili tampon çözeltilerle, diğer çalışmalarda kullanılan çözeltiler ise saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

#### 3.2.3.4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

##### 3.2.3.4.1. $CH_3COOH / CH_3COO^-$ Tamponu

İyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde teorik olarak pH' si 4.0 olan asetat tamponu hazırlamak için 149 mL 0,1 M sodyum asetat trihidrat ( $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ ) ve 851 mL 0,1 M asetik asit ( $CH_3COOH$ ) karıştırılır. Hazırlanan tamponun pH'si pH-metre ile kontrol edilerek pH, asetik asit veya sodyum asetat çözeltileri yardımıyla 4.0'e ayarlandı.



0,1 M asetik asit (  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ) çözeltisinin hazırlanması;

%99,5' lik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $d= 1,05 \text{ g/mL}$ ) çözeltisinden 5,75 mL alınarak 1 L'lik balon jøjede üzeri saf su ile tamamlandı.

0,1 M sodyum asetat trihidrat (  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ) çözeltisinin hazırlanması;

13,6080  $\pm$  0,0002 g  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bir miktar saf suda ile çözüldükten sonra 1 L'lik balon jøjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlandı.

#### **3.2.3.4.2. $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ Tamponu**

İyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde teorik olarak pH' si 7.0 olan fosfat tamponu hazırlamak için 612 mL 0,1 M potasyum dihidrojenfosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ve 388 mL 0,1 M potasyum monohidrojen fosfat ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) alınarak karıştırıldı. Hazırlanan tamponun pH'si pH-metre ile kontrol edilerek, pH  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  veya  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  çözeltileri ilave edilerek ayarlandı.

0,1 M potasyum dihidrojenfosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) çözeltisinin hazırlanması;

13,6085 g  $\pm$  0,0002 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1 L'lik balon jøjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlandı.

0,1 M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  çözeltisinin hazırlanması;

8,7088 g  $\pm$  0,0002 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  bir miktar saf suda çözüldükten sonra 500 mL'lik balon jøjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlandı.

#### **3.2.3.4.3 $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ Tamponu**

pH'si 9.0 olan  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  tamponu hazırlamak için 500 mL 0,2 M  $\text{NH}_3$  çözeltisi 0,5 M HCl ile titre edildi. Titrasyon sırasında çözeltili pH'si pH-metre ile kontrol edilerek 9.0'a ayarlandı ve üzeri saf su ile 1 L'ye tamamlandı. Bu şekilde iyonik şiddeti 0,1 M ve pH'si 9.0 olan  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  tamponu hazırlanmış oldu.

0,2 M NH<sub>3</sub> çözeltilisinin hazırlanması;

Derişik NH<sub>3</sub> (d=0,91 g/mL, %26 (a/a)'lık)'den 7,2 mL alınıp balon jodede 500 mL'ye tamamlandı.

0,5 M HCl çözeltilisinin hazırlanması;

Derişik HCl (d=1,19 g/mL, %37 (a/a)'lık)'den 10,4 mL alınıp balon jodede 250 mL'ye tamamlandı.

### 3.2.4. Cr (VI) Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar

Bulunan sonuçlardan Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin K<sub>d</sub> dağılma katsayısı hesaplanmıştır. Bu değerler aşağıdaki eşitliklerle bulunur.

% Adsorpsiyonun maksimum olduğu değerler optimum çalışma koşullarını vermektedir.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

C<sub>i</sub> : Başlangıçtaki Cr (VI) konsantrasyonu (mg/L)

C<sub>e</sub> : Çözeltide kalan Cr (VI) konsantrasyonu (mg/L)

## 4. BÖLÜM

### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında mısır koçanı , kemik unu , zeytin yaprağı ve pirinanın Cr (VI) adsorpsiyonu etkinliği incelenmiştir. Krom(VI)'nın adsorpsiyonunda; temas süresi, pH, başlangıç krom konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ayrıca, sonuçların adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır.

#### 4.1. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresini belirlemek için 0,1000 g  $\pm$  0,0002 g adsorban üzerine 25 mg/L (ppm) 25 mL Cr (VI) çözeltisi eklendikten sonra manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile karıştırıcı hızı 400 rpm'ye ayarlı olarak 30 dk ile 48 saat arasında oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Her bir örnek için 3 paralel deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

Karıştırma sonrası çözeltiler santrifüjlenerek dekantasyon ile adsorbandan ayrılmış olup, karıştırma işlemi sonrası çözeltide adsorplanmadan kalan Cr (VI) iyonu derişimi AAS ile ölçülmüştür.

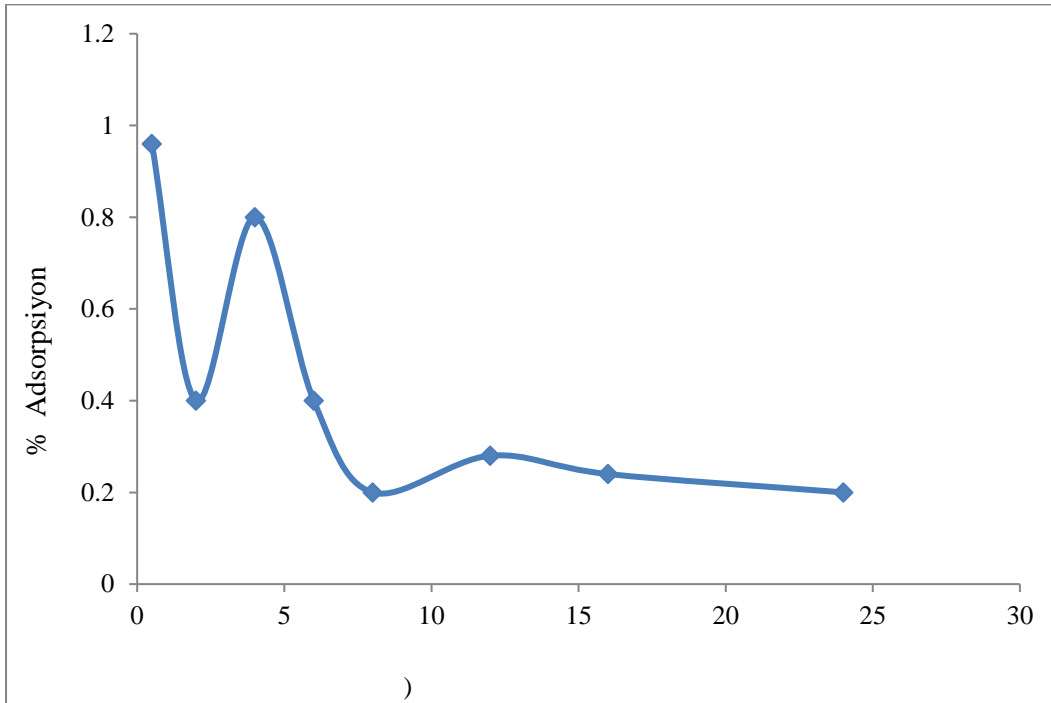
Tüm adsorbanlara aynı işlem uygulandıktan sonra alınan ölçümler sonucunda her bir adsorban için optimum temas süresi belirlenmiştir.

##### 4.1.1. Mısır Koçanı İçin Deneysel Veriler

Mısır koçanının saf suda Cr(VI) adsorplama performansına ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.1'de verilmiş olup, bununla ilgili değişim Şekil 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Mısır koçanının saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu

Karıştırma süresi(saat)	Başlangıç derişimi (mg/L)	Son derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
0,5	25	24,760	0,960
2	25	24,900	0,400
4	25	24,800	0,800
6	25	24,900	0,400
8	25	24,950	0,200
12	25	24,930	0,280
16	25	24,940	0,240
24	25	24,950	0,200



**Şekil 4.1.** Saf suda mısır koçanının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

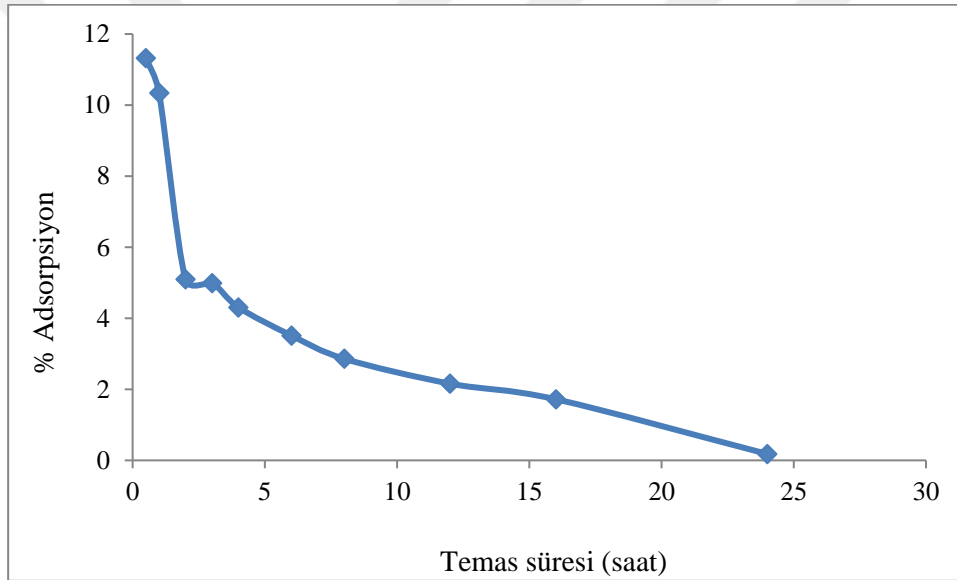
Mısır koçanı çalışılan zaman aralıklarında en iyi sonucu yarım saat sonunda vermiştir ancak adsorpsiyon % 0,96 olduğu için adsorpsiyon olmadığı kabul edilmiştir.

#### 4.1.2. Kemik Unu İçin Deneysel Veriler

Kemik ununun saf su ortamında Cr(VI) adsorplama performansına ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.2’de verilmiş olup, bunula ilgili değişim ise Şekil 4.2’de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** Kemik ununun saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu

Temas süresi (saat)	Başlangıç derişimi (mg/L)	Son derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
0,5	25	22,170	11,320
1	25	22,415	10,340
2	25	23,736	5,094
3	25	23,752	4,994
4	25	23,923	4,308
6	25	24,121	3,518
8	25	24,285	2,860
12	25	24,460	2,160
16	25	24,570	1,720
24	25	24,955	0,180



**Şekil 4.2.** Saf suda kemik ununun Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

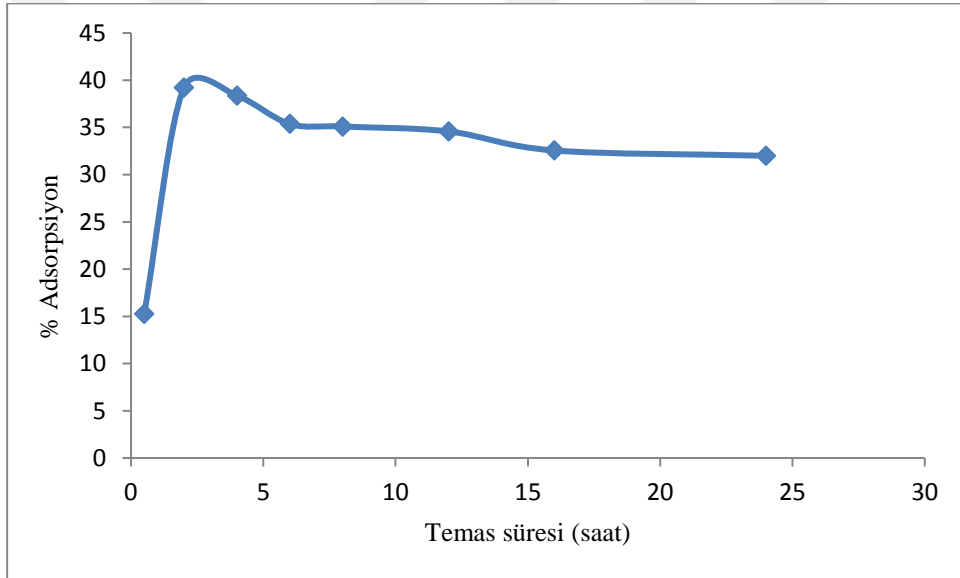
Saf suda kemik unu ilk yarım saat içinde maksimum adsorpsiyona ulaşmış %11,32 adsorpsiyon yapmıştır. Daha sonra ise desorpsiyon yaparak ,adsorpsiyon yüzdesi düşmüştür. Kemik ununda meydana gelen şişmenin desorpsiyon sebebi olabileceği tahmin edilmektedir.

#### 4.1.3. Pirina İçin Deneysel Veriler

Pirinanın saf su ortamında Cr(VI) adsorplama performansına ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.3'te verilmiş olup, bunula ilgili değişim ise Şekil 4.3'te verilmiştir.

**Tablo 4.3.** Pirinanın saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu

Temas süresi (saat)	Başlangıç derişimi (mg/L)	Son derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
0,5	25	21,182	15,272
2	25	15,195	39,220
4	25	15,411	38,358
6	25	16,156	35,376
8	25	16,226	35,096
12	25	16,355	34,580
16	25	16,860	32,560
24	25	16,800	32,000



**Şekil 4.3.** Saf suda pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

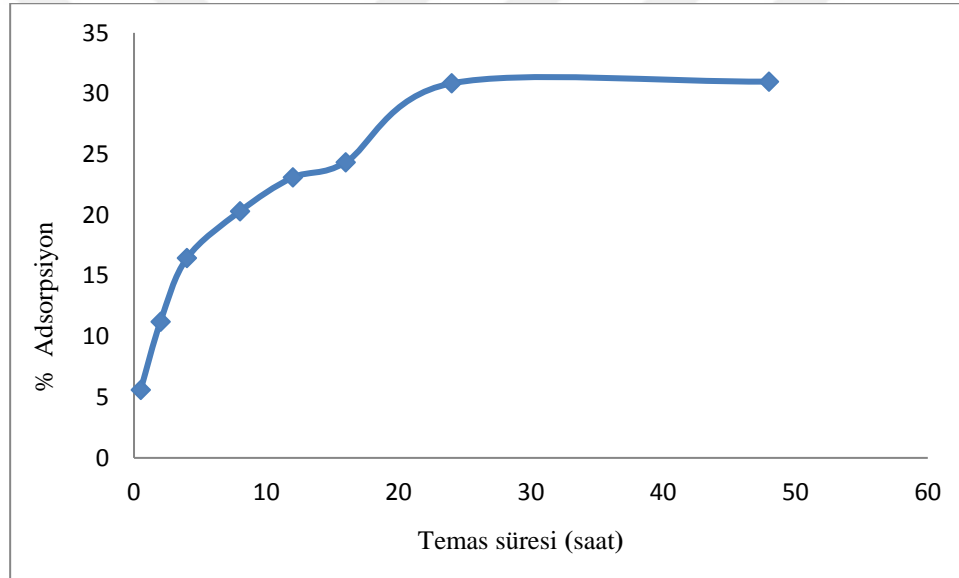
Pirina saf suda 2 saat sonunda maksimum Cr(VI) adsorpsiyonuna ulaşmış ve %39,22 adsorpsiyon yapmıştır. Temas süresi uzadıkça desorpsiyon sonucu adsorpsiyon değeri azalmıştır. 24 saat sonunda dengeye ulaşmış adsorpsiyon %32'ye düşmüştür.

#### 4.1.4. Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler

Zeytin yaprağının saf suda Cr(VI) adsorplama performansına ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.4'te verilmiş olup, bununla ilgili değişim ise Şekil 4.4'te verilmiştir.

**Tablo 4.4.** Zeytin yaprağının saf suda Cr (VI) adsorpsiyonu

Temas Süresi (saat)	Başlangıç derişimi (mg/L)	Son derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
0,5	25	23,601	5,594
2	25	22,198	11,210
4	25	20,889	16,446
8	25	19,925	20,300
12	25	19,227	23,094
16	25	18,914	24,344
24	25	17,29	30,840
48	25	17,254	30,986



**Şekil 4.4.** Saf suda zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

Zeytin yaprağı 48 saat sonunda maksimum adsorpsiyona ulaşmış ve 30,986 adsorpsiyon yapmıştır.

#### 4.2. Cr (VI) Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi

As(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisini belirlemek için pH 4.0, 7.0 ve 9.0'luk tampon ortamında ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}$  ,  $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4$  ,  $\text{NH}_4/\text{NH}_3$ ) 25  $\mu\text{g/L}$  Cr (VI) standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan standarttan 25 mL alınarak  $0,1000 \text{ g} \pm 0.0002 \text{ g}$

adsorbanla belirlenen optimum süre boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 400 rpm'ye ayarlı olarak oda sıcaklığında karıştırılmış olup karıştırma işlemi sonunda çözelti adsorbandan dekante edilerek ayrılmıştır.

Bu işlem tüm adsorbanlar için uygulandıktan sonra adsorplanmadan çözeltide kalan Cr (VI) miktarı AAS ile ölçülmüştür. Her bir örnek için üç paralel deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

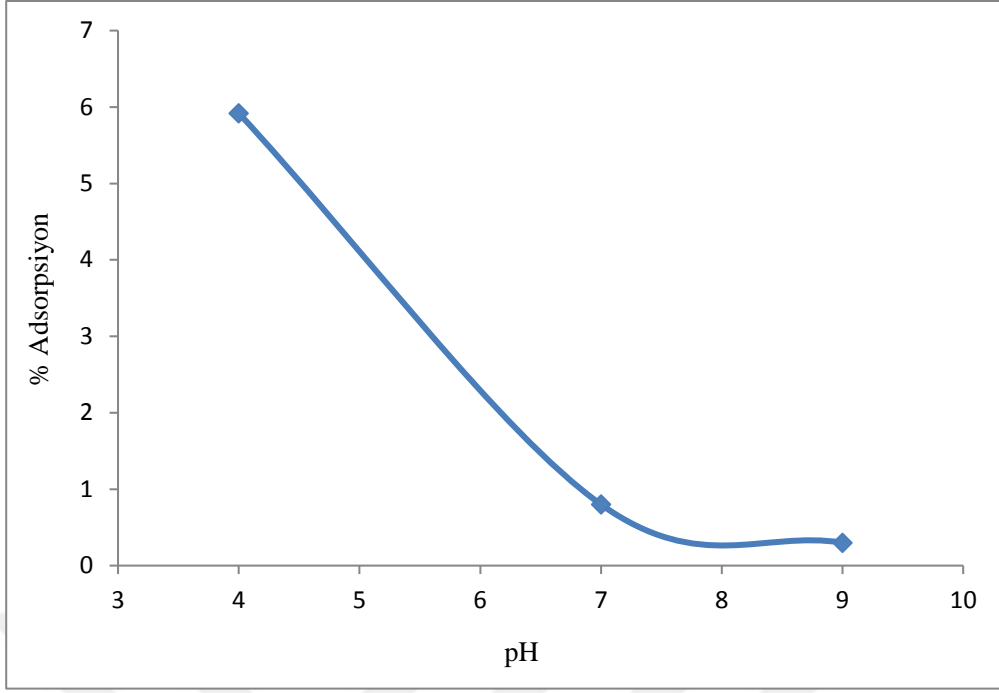
#### 4.2.1. Mısır Koçanı İçin Deneysel Veriler

Mısır koçanının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH'nin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.5.'te verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.5.'te görülmektedir.

**Tablo 4.5.** Mısır Koçanının Cr (VI) İyonlarını Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

pH	Başlangıç derişimi (mg/L)	Son derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
4.0	25	23,520	5,920
7.0	25	24,800	0,800
9.	25	24,970	0,120





**Şekil 4.5.** Mısır koçanının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının pH'ye bağlı değişimi

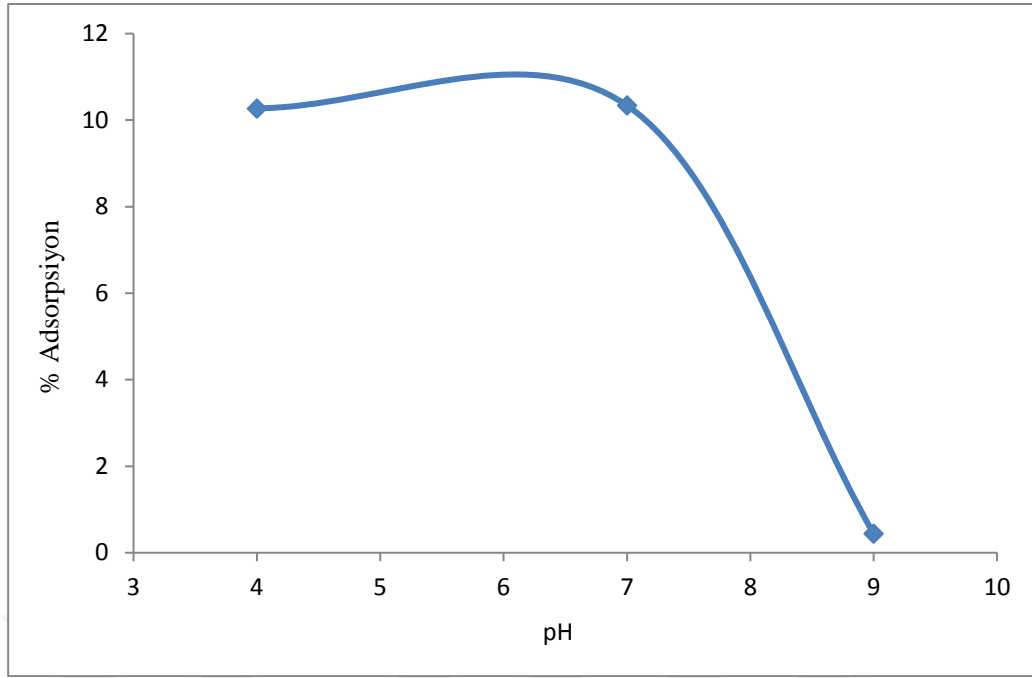
Mısır koçanının Cr (VI) iyonu adsorpsiyonu için optimum pH 4.0 olarak belirlenmiştir. Ancak adsorpsiyon performansı %20'nin altında kaldığı için mısır koçanı ile çalışmaya devam edilmemiştir.

#### 4.2.2. Kemik Unu İçin Deneysel Veriler

Kemik ununun Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH'nin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.6.'da verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.6.'da görülmektedir.

**Tablo 4.6.** Kemik Ununun Cr (VI) İyonlarını Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

pH	Başlangıç derişimi (mg/L)	Son derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
4.0	25	22,432	10,272
7.0	25	22,415	10,340
9.0	25	24,890	0,440



**Şekil 4.6.** Kemik Ununun Cr (VI) İyonlarını Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

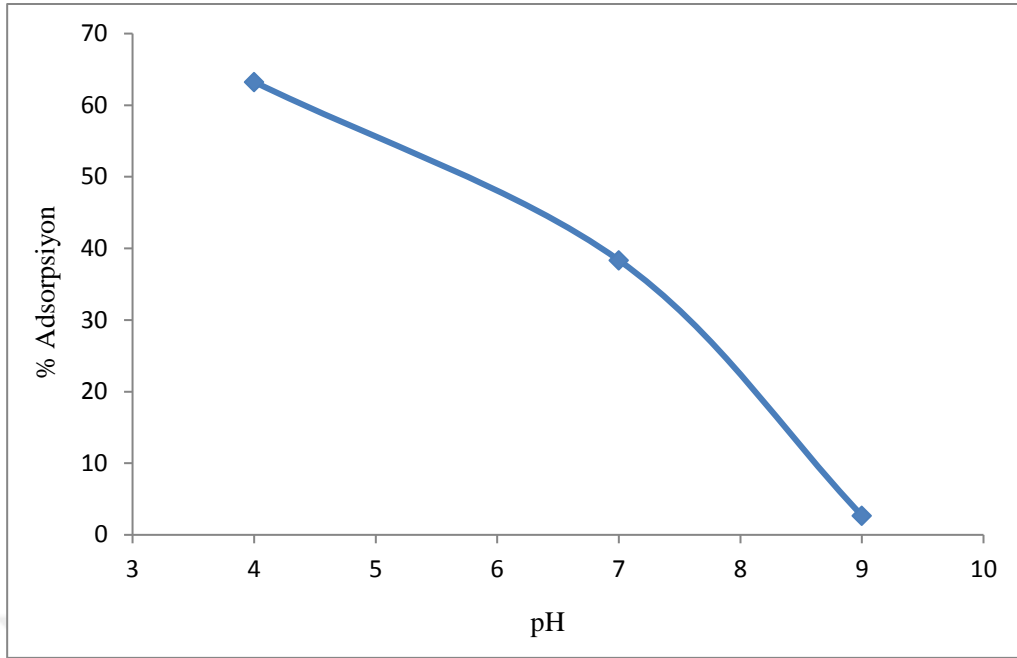
Kemik ununun Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum pH'nin 7.0 olduğu görülmüştür. pH=9.0'da adsorpsiyon olmamıştır. Maksimum adsorpsiyon % 20'nin altında olduğu için kemik unu ile çalışılmaya devam edilmemiştir.

#### 4.2.3. Pirina İçin Deneysel Veriler

Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH'nin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.7.'de verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.7.'de görülmektedir.

**Tablo 4.7.** Pirinanın Cr (VI) İyonlarını Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

pH	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Son Derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
4.0	25	9,184	63,264
7.0	25	15,411	38,358
9.0	25	24,870	0,520



**Şekil 4.7.** Pirinanın Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

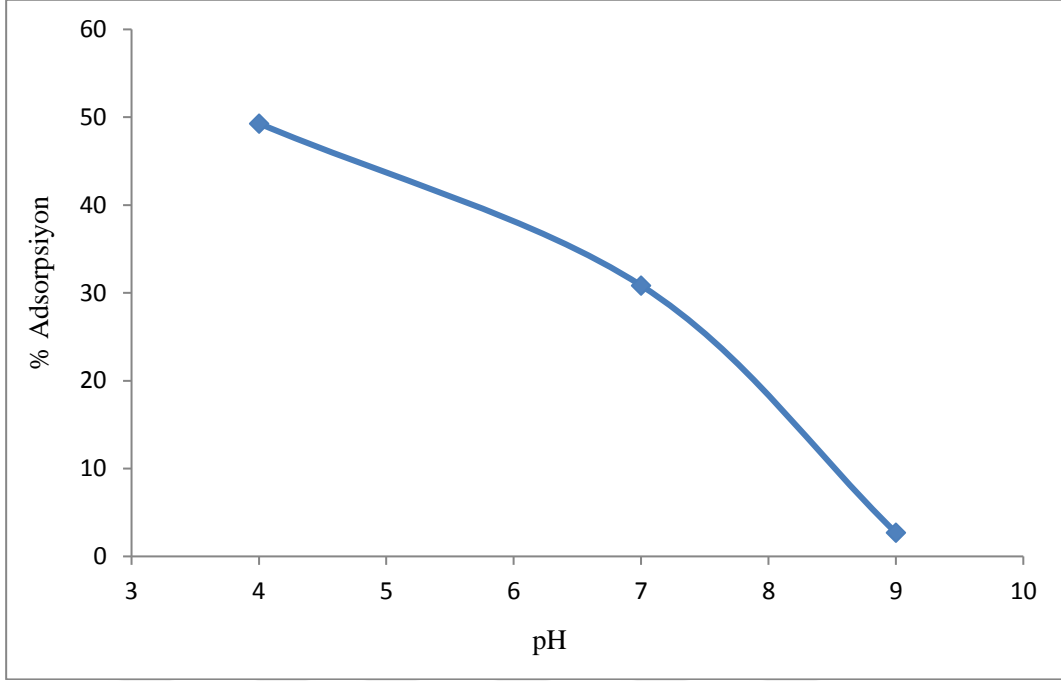
Pirinanında pH=9.0'da adsorpsiyon yapmadığı görülmüştür.

#### 4.2.4. Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler

Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına pH'nin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.8.'de verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.8.'de görülmektedir.

**Tablo 4.8.** Zeytin Yaprağının Cr (VI) İyonlarını Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

pH	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Son Derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
4.0	25	12,310	49,298
7.0	25	17,290	30,840
9.0	25	24,896	0,416



**Şekil 4.8.** Zeytin yaprağının Cr (VI) İyonlarını Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

Zeytin yaprağının Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum pH'nin 4.0 olduğu görülmüştür. pH=9.0'da zeytin yaprağı adsorpsiyon yapmamıştır.

Çözelti pH'si hem hücre yüzeyindeki metal bağlayan bölgeleri hemde sudaki metal kimyasını etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada, ortamda hakim olan  $Cr^{6+}$  türlerinin  $HCrO_4^-$  (bikromat iyonu) ve  $CrO_4^{2-}$  (kromat iyonu) olduğu ortaya konmuş ve pH=4.0'ün altındaki pH değerlerinde  $Cr^{6+}$ ,  $HCrO_4^-$  kompleksi şeklinde baskın iken, pH=9.0'da ise, en fazla bulunan türün  $CrO_4^{2-}$  olduğu belirlenmiştir (Ramos ve ark., 1994). Düşük pH değerlerinde negatif  $Cr^{6+}$  formları, ortamdaki hidrojen iyonlarının yoğunluğundan dolayı artık pozitif yüklenmiş adsorban yüzeyine elektrostatik olarak bağlanmaktadır.

Düşük pH'larda Cr (VI) adsorpsiyonunda gözlenen artış adsorban yüzeyinde pozitif yüklü merkezlerin artışı ile yüksek pH lerde gözlenen artış ise adsorblanan Cr (VI) ya ait negatif yüklü anyonik yapıların oluşumu ile açıklanabilir.

### 4.3. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

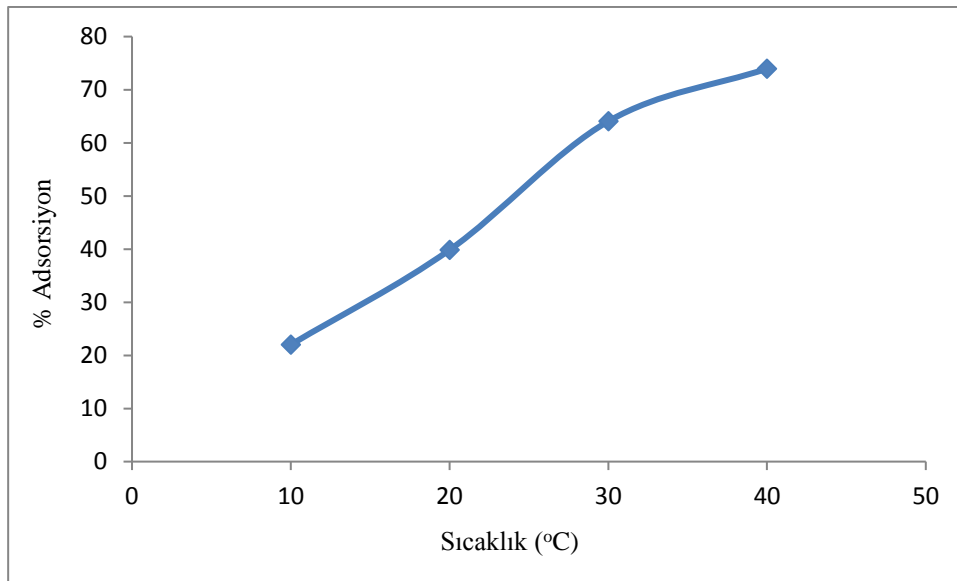
Optimum süreleri ve pH'leri belirlenen ve % 20'nin üzerinde maksimum adsorpsiyon gösteren adsorbanlar için optimum sıcaklık belirlemek amacıyla 0,1000 g  $\pm$  0,0002 g adsorban üzerine CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> tamponuyla (optimum pH=4.0) hazırlanan 25 mg/L, 25 mL Cr (VI) çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından sırasıyla 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C'de daha önceden belirlenen optimum karıştırma süreleri boyunca çalkalayıcı su banyosunda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası çözeltiler santrifüjlenerek adsorbandan ayrılmış ve AAS ile ölçüm alınmıştır.

#### 4.3.1. Pirina İçin Deneysel Veriler

Pirinanın üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ilişkin veriler Tablo 4.9.'da verilmiş olup bununla ilgili değişim Şekil 4.9.'da görülmektedir.

**Tablo 4.9.** Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık (°C)	Başlangıç derişimi (mg/L)	Son derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
10	25	19,500	22,000
20	25	15,041	39,836
30	25	8,9873	64,050
40	25	6,5093	73,960



**Şekil 4.9.** Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

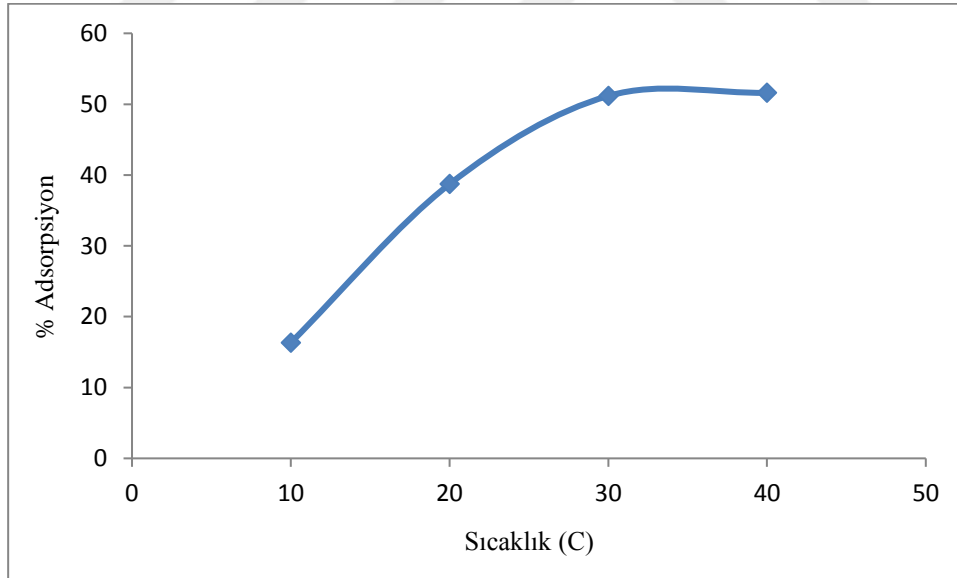
Pirinanın Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin ölçülmesi deneyinde 10 °C , 20 °C, 30 °C, 40 °C olmak üzere 4 sıcaklık denenmiştir. 40 °C de adsorpsiyon % 73,96 olmuş ve maksimuma ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun artışı , adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Optimum sıcaklığın 40 °C olduğu görülmektedir.

#### 4.3.2. Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler

Zeytin yaprağının üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ilişkin veriler Tablo 4.10.'da verilmiş olup bununla ilgili değişim Şekil 4.10 'da görülmektedir.

**Tablo 4.10.** Zeytin Yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık (°C)	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Son Derişim (mg/L)	% Adsorpsiyon
10	25	20,920	16,320
20	25	15,322	38,712
30	25	12,210	51,160
40	25	12,098	51,608



**Şekil 4.10.** Zeytin Yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

Zeytin Yaprağının Cr (VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin ölçülmesi deneyinde 10 °C , 20 °C, 30 °C, 40 °C olmak üzere 4 sıcaklık denenmiştir. 40 °C de adsorpsiyon % 51,608 olmuş ve maksimuma ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun artışı , adsorpsiyonun endotermik

olduğunu göstermektedir. 30 °C ile 40 °C arasında çok küçük bir fark olmasına rağmen optimum sıcaklığın 40 °C olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi oldukça önemlidir. Çünkü adsorpsiyon sırasında Cr (VI)'nın adsorban yüzeyine bağlanmasından meydana gelen entalpi ısı oluşmakta ve buda bize yüzeye bağlanmanın türü (fiziksel ya da kimyasal) hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ), Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) aşağıdaki denklemler yardımıyla bulunabilmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4.2)$$

Bu iki denklem birbirine eşitlenip, her iki taraf da  $-RT$ 'ye bölünürse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\ln K_d = (\Delta S / R) - (\Delta H_{ads} / RT) \quad (4.3)$$

$K_d$  : Adsorpsiyon Dağılım Katsayısı

R: ideal gaz sabiti (8,314 j.mol/K)

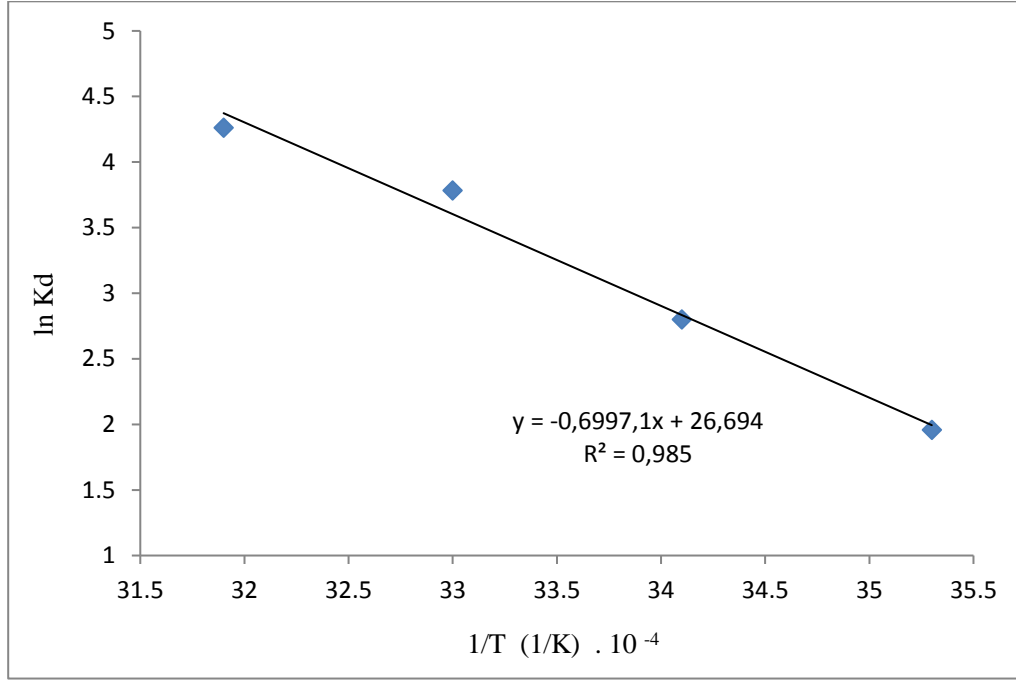
T : Sıcaklık (K)

$\ln K_d$ ' ye karşı  $1/T$  grafiği çizilirse, grafiğin eğiminden  $\Delta H$ ; grafiğin y eksenini kestiği noktadan ise  $\Delta S$  bulunabilir. Bulunan değerler  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (4.1) denkleminde yerine konursa buradan da istenilen sıcaklığa ait  $\Delta G$  adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

Pirina üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı elde edilen  $K_d$  dağılım katsayısı verileri Tablo 4.11'de verilmiş olup, pirina üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için  $\ln K$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği Şekil 4.11'de görülmektedir.

**Tablo 4.11.** Pirina için sıcaklığa bağlı elde edilen  $K_d$  (dağılım katsayısı) değerleri

Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$K_d$	$\ln K_d$
10	0,00353	7,077	1,957
20	0,00341	16,550	2,800
30	0,0033	44,000	3,784
40	0,00319	70,000	4,262



**Şekil 4.11.** Pirina için  $1/T$ ' ye karşı  $\ln K_d$  grafiği

Yukarıda  $1/T$ - $\ln K_d$  grafiğinin doğru denklemine göre

$$-\Delta H/ R = -6997,1 \text{ ise} \quad (4.4)$$

$$\Delta H = -8,314 \times 6997,1 = 58173,89 \text{ j/mol} = 58,174 \text{ kj/mol}$$

$$\Delta S/ R = 26,694 \text{ ise} \quad (4.5)$$

$$\Delta S = 26,694 \times 8,314 = 221,85 \text{ j.K/mol} = 0,222 \text{ kj.K/mol}$$

Bulunan  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (4.1) denkleminde yerine konursa,



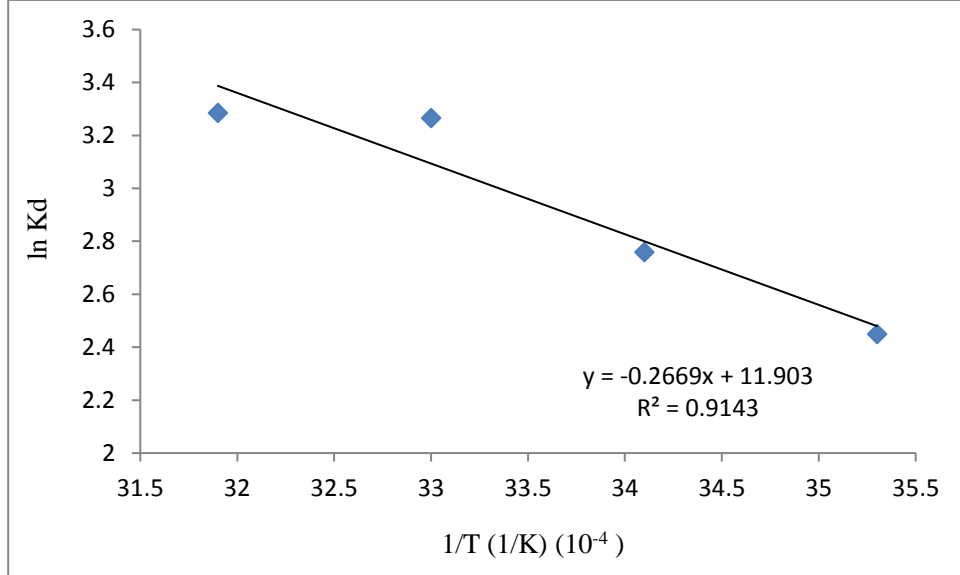
$$\Delta G = 58,174 - (400+273,15) \times (0,222) = -11,345 \text{ kJ/mol}$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda, Pirinanın Cr (VI) adsorpsiyonu için  $\Delta H=58,174 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S= 0,222 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ve  $40^\circ\text{C}$  için  $\Delta G= -11,345 \text{ kJ mol}^{-1}$  bulunmuştur.

Zeytin yaprağı üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı elde edilen  $K_d$  dağılma katsayısı verileri Tablo 4.12’de verilmiş olup, prina üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için  $\ln K_d$ ’ye karşı  $1/T$  grafiği Şekil 4.12’de görülmektedir.

**Tablo 4.12.** Zeytin yaprağı için sıcaklığa bağlı elde edilen  $K_d$  (dağılma katsayısı) değerleri

Sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ )	$1/T$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$K_d$	$\ln K_d$
10	0,00353	11,565	2,450
20	0,00341	15,794	2,760
30	0,00330	26,208	3,266
40	0,00319	26,699	3,285



**Şekil 4.12.** Zeytin yaprağı için  $1/T$ ’ ye karşı  $\ln K_d$  grafiği

Yukarıda  $1/T - \ln K_d$  grafiğinin doğru denklemine göre

$$-\Delta H / R = -2669,4 \text{ ise} \quad (4.4)$$

$$\Delta H = 8,314 \times 2669,4 = 22193,4 \text{ j/mol} = 22,193 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S / R = 11,903 \text{ ise} \quad (4.5)$$

$$\Delta S = 11,903 \times 8,314 = 98,962 \text{ j.K/mol} = 0,099 \text{ kJ.K/mol}$$

Bulunan  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  denkleminde yerine konursa,

$$\Delta G = 22,193 - (400+273,15) \times (0,099) = 8,809 \text{ kJ/mol}$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda, zeytin yaprağı Cr (VI) adsorpsiyonu için  $\Delta H = 22,193 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 0,099 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ve  $40^\circ\text{C}$  için  $\Delta G = -8,809 \text{ kJ mol}^{-1}$  bulunmuştur.

#### 4.4. Cr (VI) Derişiminin Etkisi

0, 50, 100, 150, 200, 300, 400 ve 500 ppm Cr(VI) çözeltileri kullanılarak derişimin adsorpsiyon performansına etkisi incelenmiştir. Farklı derişimlerdeki Cr(VI) çözeltileri  $0,10 \pm 0,02 \text{ g}$  adsorbanla belirlenen optimum süre, pH ve sıcaklıkta karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi karıştırma işlemi çalkalayıcılı su banyosunda pH=4.0'te (optimum)  $40^\circ\text{C}$ 'de (optimum) gerçekleştirilmiş olup karıştırma işlemi sonunda çözelti adsorbandan dekante edilerek ayrılmıştır.

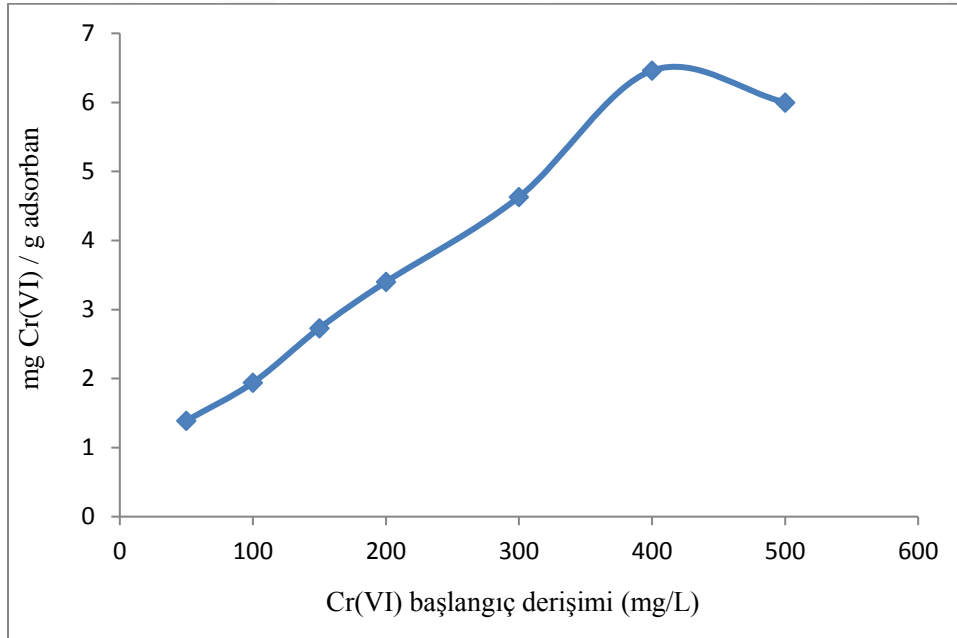
Adsorplanmadan çözeltide kalan Cr (VI) miktarı AAS ile ölçülmüştür. Her bir örnek için üç deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

##### 4.4.1. Pirina İçin Deneysel Veriler

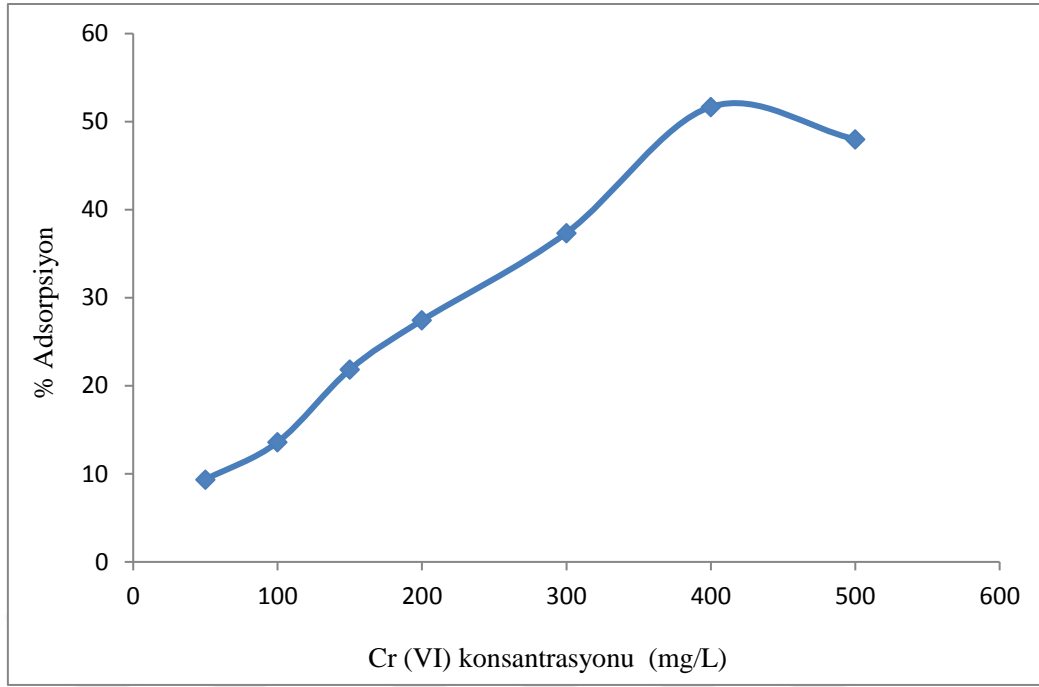
Pirinanın Cr(VI) iyonlarını adsorplama performansına Cr (VI) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Tablo 4.13'te verilmiş olup bununla ilgili değışim ise Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görülmektedir.

**Tablo 4.13.** Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına Cr (VI) derişiminin etkisi

Derişim (mg/L)	Son derişim (mg/L)	Kapasite (mg Cr(VI)/g adsorban)	% Adsorpsiyon
50	45,320	1,390	9,360
100	93,200	1,940	13,600
150	139,080	2,730	21,840
200	186,280	3,400	27,440
300	281,320	4,630	37,360
400	374,160	6,460	51,680
500	476,000	6,000	48,000



**Şekil 4.13.** Pirinanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesinin Cr (VI) derişimine bağı değişimi

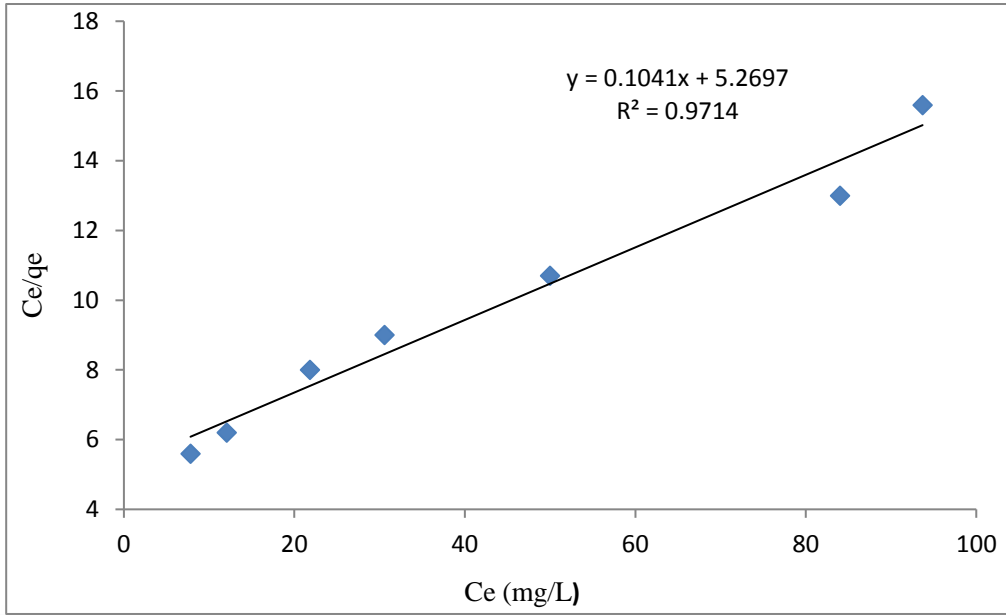


**Şekil 4.14.** Pirininin Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının Cr (VI) derişimine bağı değişimi

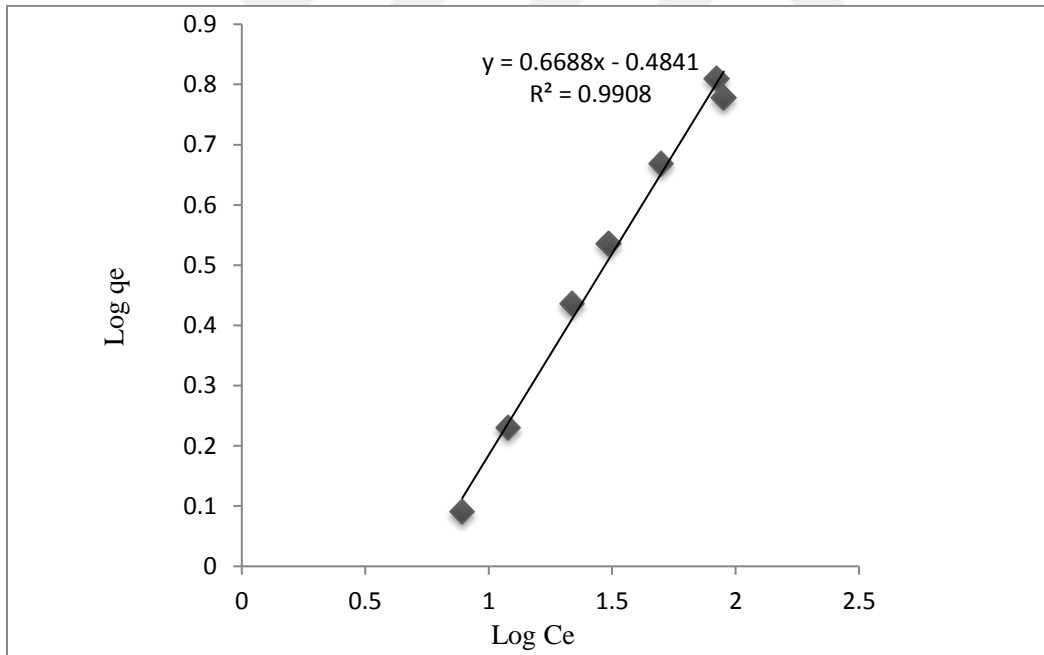
Adsorpsiyona kütlenin etkisi prensibine göre, adsorbana temas eden Cr (VI) çözeltisi konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarı artar. Fakat belirli bir konsantrasyondan sonra Cr (VI) konsantrasyonu artmasına rağmen adsorban miktarının artmadığı görülür. Çünkü adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşmıştır. Pirininin 400 mg /L Cr (VI) çözeltisinde maksimum doygunluğa ulaştığı ve kapasitesinin 6,46 mg Cr/ g adsorban olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 4.14.** Pirina üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

$C_e$ (mg/L)	$C_e/q_e$ (mg/g)	$q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$
7,813	5,600	1,395	0,893	0,145
12,050	6,200	1,944	1,081	0,289
21,825	8,000	2,728	1,339	0,436
30,560	9,000	3,396	1,485	0,531
50,000	10,700	4,630	1,699	0,666
84,000	13,000	6,460	1,924	0,810
93,700	15,600	6,000	1,972	0,778



**Şekil 4.15.** Pirinanın Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir Grafiği



**Şekil 4.16.** Pirinanın Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

Pirinanın Cr(VI) iyonunu adsorplamasının hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir. Bu adsorban için çizilen Langmuir izoterm grafiğinin doğru denleminden yararlanılarak,  $Q^0$  ve  $b$  adsorpsiyon sabitleri bulunabilir, böylece bu adsorban için teorik kapasite hesaplanabilir.

$$\frac{1}{Q^0} = 0,1041 \text{ ise } Q^0 = 9,606 \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{Q_b^0} = 5,2697 \text{ ise } b = 0,01976 \quad (4.7)$$

Bulunan sabitler  $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_b^0} + \frac{C_e}{Q^0}$  (4.8) denkleminde yerine konulursa

$$\bullet \quad \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.9)$$

- $C_e=84$  için  $q_e=5,994$  mg/g bulunur.

Bu adsorban için çizilen Freundlich izoterm grafiğinin doğru denkleminde yararlanılarak,  $K_F$  ve  $n$  adsorpsiyon sabitleri bulunabilir, böylece bu adsorban için teorik kapasite hesaplanabilir.

$$\frac{1}{n} = 0,6688 \text{ ise } n = 1,4952$$

$$\log K_f = -0,4841 \text{ ise } K_f = 0,328$$

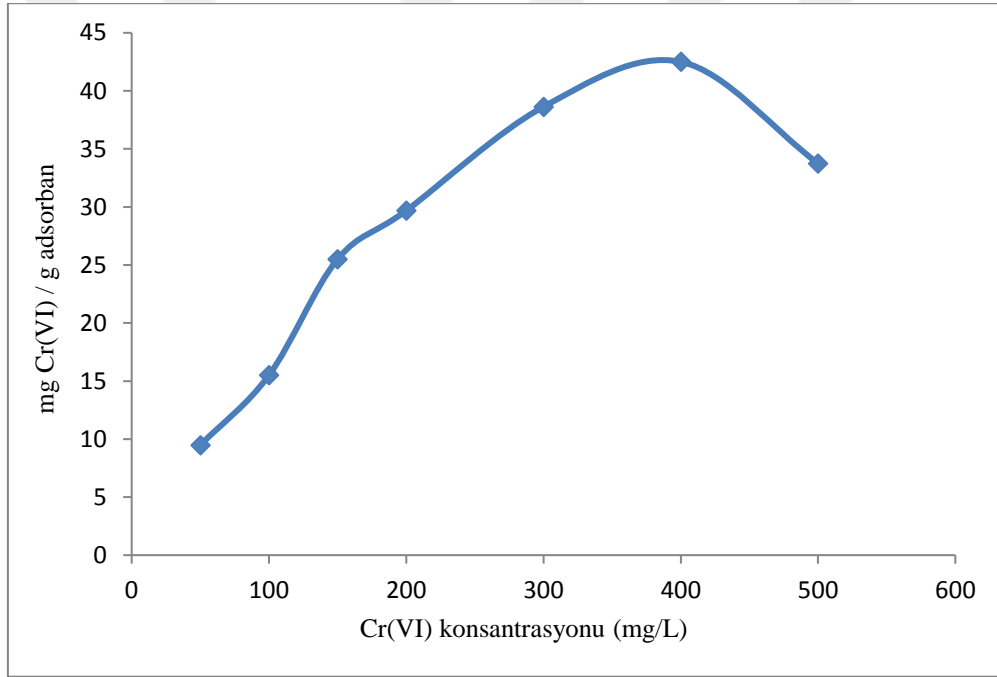
- Bulunan sabitler,  $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$  (4.9) denkleminde yerine konursa,  $C_e = 84$  için  $q_e = 6,3533$  mg/g bulunur.
- Pirina için teorik kapasite langmuir modeline göre 5,994 mg/g , freundlich modeline göre 6,3533 mg/g dır.

#### 4.4.2. Zeytin Yaprağı İçin Deneysel Veriler

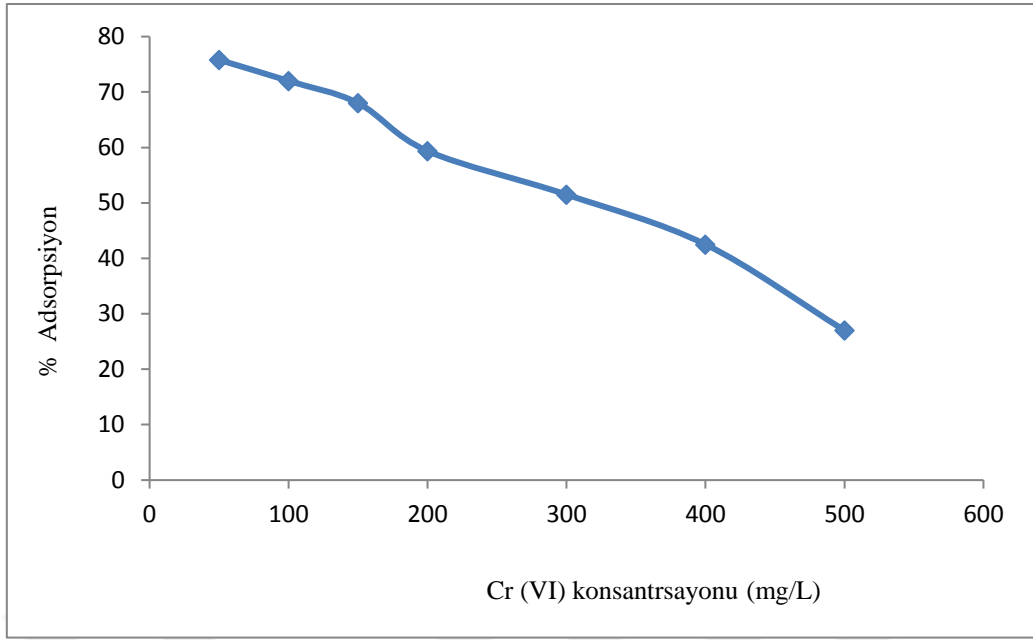
Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına Cr (VI) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Tablo 4.15'te verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görölmektedir.

**Tablo 4.15.** Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansına Cr (VI) derişiminin etkisi

Derişim (mg/L)	Son derişim (mg/L)	Kapasite (mg Cr(VI) /g Adsorban)	% Adsorpsiyon
50,0	12,100	9,480	75,800
100	38,000	15,500	72,000
150	48,000	25,500	68,000
200	81,300	29,680	59,350
300	145,50	38,630	51,500
400	230,00	42,500	42,500
500	365,00	33,750	27,000



**Şekil 4.17.** Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesinin Cr (VI) derişimine bağı değışimi



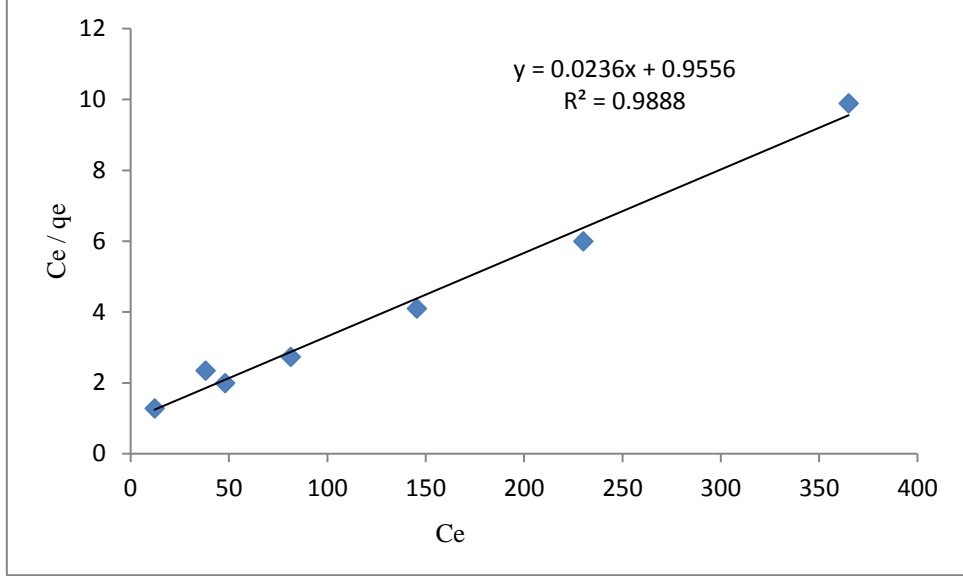
**Şekil 4.18.** Zeytin yaprağının Cr (VI) iyonlarını adsorplama performansının Cr (VI) derişimine bağılı değişimi

Adsorpsiyona kütlenin etkisine göre, adsorbana temas eden Cr(VI) çözeltisi derişimi arttıkça adsorban kapasitesi artmaktadır. Fakat belirli bir konsantrasyondan sonra Cr(VI) derişimi artmasına rağmen adsorban kapasitesinin artmadığı görülür. Çünkü adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşmıştır. Zeytin yaprağının kapasitesinin 400 ppm Cr(VI) çözeltisinde doygunluğa ulaştığı ve kapasitenin 42,5 mg Cr / g adsorban olduğu belirlenmiştir.

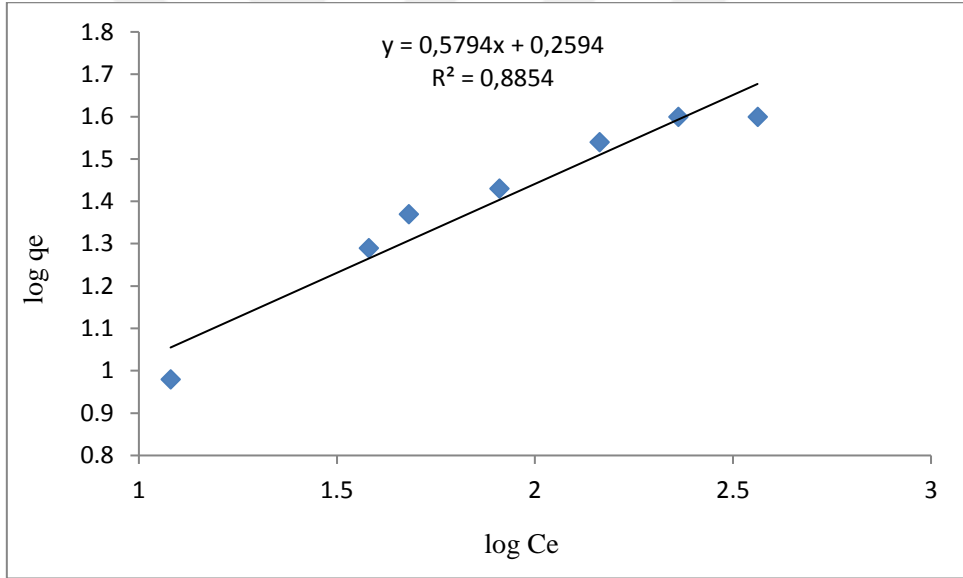
**Tablo 4.16.** Zeytin yaprağı üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

Ce (mg/L)	Ce/qe (mg/g)	qe	logCe	logqe
12,100	1,280	9,480	1,080	0,975
38,000	2,440	15,500	1,580	1,190
48,000	1,890	25,500	1,681	1,407
81,300	2,740	29,600	1,910	1,472
145,500	3,770	38,600	2,163	1,586
230,000	5,410	42,500	2,362	1,628
365,000	10,800	33,750	2,562	1,528





**Şekil 4.19.** Zeytin yaprağının Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



**Şekil 4.20.** Zeytin yaprağının Cr (VI) adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

Zeytin yaprağının Cr(VI) iyonunu adsorplamasının hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir. Ancak Lanmuir izotermine daha uyumlu olduğu görülmüştür. Bu adsorban için çizilen Langmuir izoterm grafiğinin doğru denleminden yararlanılarak,  $Q^0$  ve b adsorpsiyon sabitleri bulunabilir, böylece bu adsorban için teorik kapasite hesaplanabilir.

$$\frac{1}{Q^0} = 0,0236 \text{ ise } Q^0 = 42,3 \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{Q_b^0} = 0,9556 \text{ ise } b = 40,5 \quad (4.7)$$

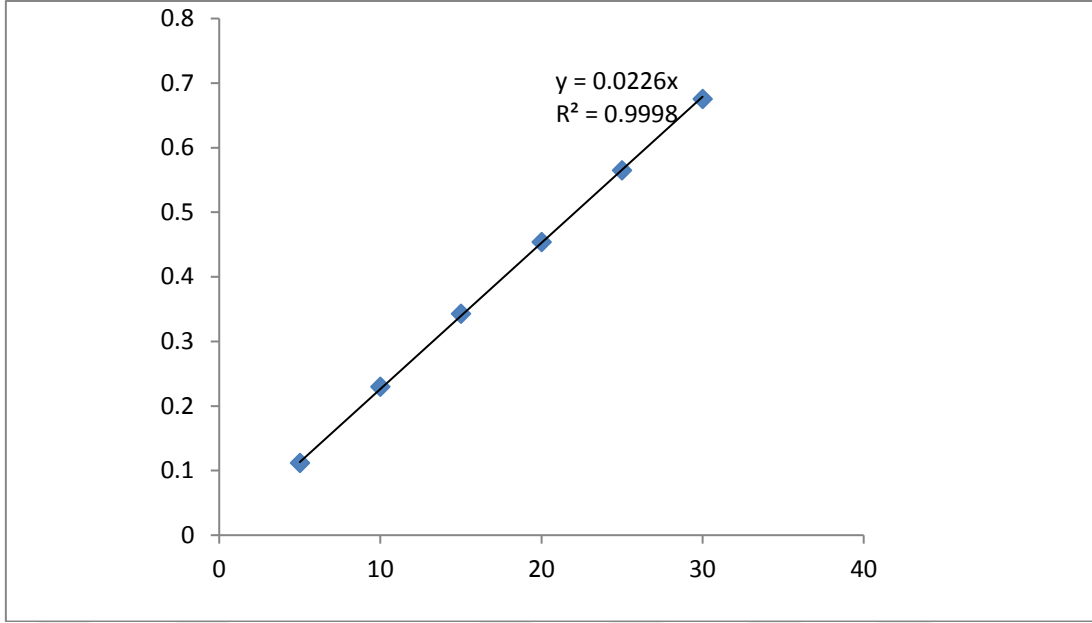
Ce= 230 için qe= 42,365 mg/g bulunur.

Bu adsorban için çizilen Freundlich izoterm grafiğinin doğru denkleminde yararlanılarak,  $K_F$  ve n adsorpsiyon sabitleri bulunabilir, böylece bu adsorban için teorik kapasite hesaplanabilir.

$$\frac{1}{n} = 0,5794 \text{ ise } n = 1,726$$

$$\log K_F = 0,2594 \text{ ise } K_F = 1,817$$

- Bulunan sabitler,  $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$  (4.9) denkleminde yerine konursa, Ce = 230 için qe = 42,35 mg/g bulunur.
- Zeytin yaprağı için teorik kapasite lamgmuir modeline göre 42,365 mg/g , freundlich modeline göre 42,35 mg/g 'dır.



**Şekil 4.21.** Cr (VI) için standart kalibrasyon grafiği

## 5. BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Yapılan çalışmalarda mısır koçanı ilk yarım saatte en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşmıştır. Ancak saf suda adsorpsiyon % 1'in altında pH=4.0' te ise adsorpsiyon % 5.92 olduğu için adsorpsiyon olmadığı kabul edilmiş ve mısır koçanı ile çalışmaya devam edilmemiştir.
2. Kemik unu da ilk yarım saatte en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşmış saf suda % 11,32 , pH=4.0 'te ise % 10,272 adsorpsiyon yapmıştır. Ancak adsorpsiyon % 20'nin altında olduğu için çalışmaya devam edilmemiştir. Ancak bu adsorbanın ön arıtma işlemlerinde kullanılması önerilebilir.
3. Mısır koçanı ve kemik ununda ilk yarım saatte en yüksek adsorpsiyona ulaşıp daha sonraki düşmenin sebebi olarak adsorbanlarda meydana gelen şişme söylenebilir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasının sebebi olarak adsorbanların adsorbentle aynı yüke sahip olup birbirine itme uygulaması gösterilebilir.
4. Pirina ile yapılan çalışmalarda adsorpsiyon performansına zamanın etkisi incelendiğinde, maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği optimum temas süresi 2 saat olarak bulunurken, zeytin yaprağı ile yapılan çalışmalarda 48 saat bulunmuştur.
5. Katı materyallerin yüzeyine metal iyonları ve moleküllerin adsorpsiyonu önemli ölçüde pH'ye bağlıdır. Çünkü;
  - pH, adsorbanın yüzey elektrik yükünü etkiler. Bu durum, gerek iyonların gerekse moleküllerin elektrostatik adsorpsiyonu için önemlidir.
  - Adsorplanan türün yapısı pH'ye bağlı değişebilir. Bu da söz konusu türün adsorban yüzeyine olan bağlanmasında önemli rol oynar.
  - Çözeltinin pH'na bağlı çözeltide oluşan  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları adsorplanan türle yarışarak adsorpsiyon performansını önemli ölçüde etkiler.

- Çözeltinin asitliği ve bazlığı adsorban yüzeyinin bileşimini ve özelliklerini etkileyebilir.
- pH'nin ayarlanmasında kullanılan asitlerin anyonları ve bazların katyonları metal iyonları ile yarışabilir.

Bu nedenlerle adsorblanan türlerin pH' ye bağımlı olarak katıların yüzeyine olan adsorpsiyonu kompleks bir olay olup, performansı önemli ölçüde etkiler.

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen ( $H_3O^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbent yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. Genel olarak organik kirleticilerin sudan adsorplanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir.

6. Yapılan pH çalışmalarında mısır koçanı pirina ve zeytin yaprağı için optimum pH=4.0 olarak belirlenmiştir. Düşük pH lerde Cr (VI) adsorpsiyonunda gözlenen artış adsorban yüzeyinde pozitif yüklü merkezlerin artışı ile açıklanabilir.
7. Kemik unu için optimum pH=7.0 olarak bulunmuştur. Yüksek pH lerde gözlenen artış ise adsorblanan Cr (VI) 'ya ait negatif yüklü anyonik yapıların oluşumu ile açıklanabilir.
8. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun arttığı görülmüş ve optimum sıcaklık 40 °C olarak belirlenmiştir.  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif olması her iki madde için adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve adsorpsiyonun daha yüksek sıcaklıkta daha uygun olduğunu göstermektedir. Bazı araştırmacıların çalışmalarında da benzer sonuçlar bulunmuştur.

9. Kullanılan adsorbanların adsorpsiyon dengelerine ait Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.
10. Zeytin yaprağı adsorbanının langmuir izotermine daha uygun olduğu gözlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller şu şekilde sıralanabilir: Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur. Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır. Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur.
11. Pirininin ise freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Dolayısıyla burada gerçekleşen adsorpsiyonların adsorban yüzeyine çok tabakalı ve heterojen olduğu kabul edilir. Ayrıca adsorban derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı ifade edilebilir.
12. En yüksek adsorban kapasitesi zeytin yaprağında tespit edilmiş olup 42,5 mg Cr ( VI) / g adsorban olarak bulunmuştur. Teorik kapasite Langmuir izotermine göre 42,365 mg Cr (VI) / g adsorban, Freundlich izotermine göre 42,35 mg Cr (VI) / g adsorban olarak bulunmuştur.
13. Pirininin adsorban kapasitesi 6,46 mg Cr (VI) / g adsorban olarak bulunmuştur. Teorik kapasite langmuir izotermine göre 5,994 mg Cr (VI) / g adsorban , Freundlich izotermine göre 6,3533 mg Cr (VI) / g adsorban olarak bulunmuştur.

**14.** Sonuç olarak sulu çözeltilerden Cr (VI) gideriminde, atık olarak değerlendirilen mısır koçanı , kemik unu , zeytin yaprağı ve zeytin çekirdeği adsorbanları denenmiştir. Adsorbanlar modifiye edilmeden doğrudan boyut küçültülerek kullanılmış zeytin yaprağı ve zeytin çekirdeğinin Cr (VI) gideriminde kullanılabileceği sonucu elde edilmiştir. Mısır koçanı ve kemik unu ise adsorpsiyon göstermemiştir. Kullanılan bu materyallerin doğal oldukları için giderim sonrası toksik kalıntı bırakmayacağı düşünülmektedir. Ayrıca adsorbanların maliyetlerinin çok düşük olması büyük avantaj sağlamaktadır.



## 6. BÖLÜM

### KAYNAKLAR

1. Özsoy, H.D., Palmiye Kını ve Susam Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerinden Krom İyonlarının Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye, 2007.
2. Kobya, M., Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, Elsevier.
3. Samsunlu, A., Atıksuların Arıtılması, BirsenYayınevi, İstanbul, 2011
4. [http://www.mta.gov.tr/v2.0/dairebaskanliklari/bdt/kutuphane/mtadergi/3\\_4.pdf](http://www.mta.gov.tr/v2.0/dairebaskanliklari/bdt/kutuphane/mtadergi/3_4.pdf), 8.5.2015
5. <http://www.kimyaturk.com.tr>, 24.12.2014
6. Yalçın, S., Doğal ve Sentetik Çözeltilerden Krom(III) ve Krom(IV)'ün Giderilmesi, Önderiştirilmesi ve Türlemesi, DoktoraTezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, Ağustos 2004
7. <http://tr.scribd.com/doc/46642545/Krom-Toksik-Etkileri-1>, 21.10.2014
8. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1997
9. Ağaayak, T., Karaçam, Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi, DoktoraTezi, SelçukÜniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2008.
10. Akikol, İ., Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005
11. Aras, E., Maden Sularındaki Nikel Adsorpsiyonu Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2010
12. Erden, B., Borlu Atıksuların Farklı Doğal Malzemelerle Arıtılmasının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 2008
13. Kayaalp, Y., Saros Körfezi Bazı Balık Türlerinde Selenyumun Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometre İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 2012.
14. Alp, O., Arsenik, AntimonveKalayın Tungsten Sarmalda Tuzaklanarak Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri Yöntemi İle Tayini ve Girişim Çalışmaları, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2008
15. Doğan, S., Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Saçta Eser Element Tayininde Farklı Örnek Hazırlama Yöntemlerinin Karşılaştırılması Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye, 2009
16. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, 524KI0268, Ankara, 2012
17. Altundoğan, H.S., Cr(VI) Removal from aqueous solution by Iron(III) hydroxide-loaded sugar beet pulp, Process Biochemistry, 40:1443-1452, 2005
18. Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H., Removal of Cr(VI) from wastewater using rise bran, Journal of Colloid and Interface Science, 290:61-68, 2005
19. Şahin, Y., Öztürk, A., Biosorption of Chromium (VI) Ions From Aqueous Solutions by the Bacterium Bacillus Thuringiensis, Process Biochemistry, 40, 1895-1901, 2005.
20. Vaughan, T., Seo, C.W., Marshall, W.E., Removal of Selected Metal Ions From Aqueous Solution Using Modified Corncobs, Bioresource Technology, 78, 133-139,



21. Deng, B., Bai, R., Removal of trivalent and hexavalent Chromium With aminated polyacrylonitrile Fibers: Performance, *Water Resource*, 38:2424-2432, 2004
22. Bai, R.S., Abraham, T.E., Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using Immobilized fungal biomass, *Bioresource Technology*, 87:17-26, 2003
23. 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
24. Daneshvar, N., Salori, 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
25. Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W., Garg, S.K., Chromium(VI) Biosorption and Bioaccumulation by Chromate Resistant Bacteria, *Chemosphere*, 48:427-435, 2002
26. 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
27. 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
28. Lach, J., Okoniewska, E., Neczaj, E., Kacprzak, M., Removal of Cr(III) cations and Cr(VI) anions on activated carbons oxidized by CO<sub>2</sub>, *Desalination*, 206:259-268, 2007
29. Alinnor, I.J., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel*, 86:853-857, (2007)
30. 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
31. 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
32. 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
33. 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
34. Güler, Ç. Çobanoğlu, Z., *Kimyasallar ve Çevre, İlköz Matbaası, Ankara*, 59s

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülçin ŞENGÜL

Doğum Yeri ve Yılı : Manisa, 1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : gulcinsengul\_@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Yabancı Dil Ağırlıklı Salihli Lisesi, 2005

Lisans : Ege Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2010

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD