

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve
Cr(VI) GİDERİMİNDE ŞARAP ÜRETİM ARTIĞI
ÜZÜM SAPLARININ KULLANILABİLİRLİĞİ**

Halime DURAN

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Mehmet ERDEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2012

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

**SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) GİDERİMİNDE ŞARAP
ÜRETİM ARTIĞI ÜZÜM SAPLARININ KULLANILABİLİRLİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Halime DURAN
(091112103)**

**Ana Bilim Dalı: Çevre Mühendisliği
Programı: Çevre Bilimleri**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Ocak 2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 9 Şubat 2012

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ERDEM (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Yrd. Doç. Dr. Muhammet Şaban TANYILDIZI (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU (F.Ü)

ŞUBAT 2012

ÖNSÖZ

Tez konumun seçilmesinde ve planlanmasında, literatür bilgilerinin toplanmasında, deneysel çalışmaların yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında bilgi, deneyim, anlayış ve desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet ERDEM' e sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar esnasında büyük yardımını gördüğüm Uzm. Kimya Müh. Mehmet ŞAHİN'e, analizlerin yapılması sırasındaki yardımlarından dolayı teknisyen Hakan BALCI' ya ve hem deneysel çalışmalarındaki yardımlarından hem her tür sıkıntıda ihtiyaç duyduğum her anda yanımda olan, büyük desteğini gördüğüm yüksek lisans öğrencisi değerli arkadaşım Işıl ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Tez yazımı esnasında yardımını esirgemeyen Mehmet PALTA'ya, her sıkıntıda yanımda olan Fadile Gül ŞEKER'e ve hayatımın armağanı olarak gördüğüm Öğr. Gör. kadrosuna henüz atanmış candostum Mehtap BULUT'a teşekkür ederim.

Bitmek tükenmek bilmeyen emeğini nasıl ödeyeceğimi bilemediğim canım annem Bedriye DURAN'a ve öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, beni her zaman destekleyen, sevgilerini hep hissettiğim tüm aileme teşekkür ederim.

Üniversiteye başladıktan bir hafta sonra kaybettiğim, aslında teşekkürün en büyüğünü hak eden ama bir teşekkür dahi edemediğim ve acısını içimde hep hissettiğim, çok özlediğim babam Şevket DURAN'a teşekkür etmeyi çok isterdim.

Halime DURAN

ELAZIĞ-2012

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
ABSTRACT	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XII
KISALTMALAR LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Sular İçin Ağır Metal Kaynakları	8
2.1.1. Maden Endüstrisi	8
2.1.2. Metal Endüstrisi	8
2.1.3. Sanayi Tesisleri	9
2.1.4. Diğer Kaynaklar	10
2.2. Cu, Pb, Cd ve Cr Hakkında Genel Bilgiler	10
2.2.1. Bakır (Cu)	10
2.2.2. Kurşun (Pb)	12
2.2.3. Kadmiyum (Cd)	14
2.2.4. Krom (Cr)	16
2.3. Sulu Ortam Davranışları	17
2.4. Sulardan Ağır Metal Giderme Yöntemleri	25
2.4.1. Kimyasal Çöktürme	25
2.4.2. İyon Değiştirme	26
2.4.3. Ters Osmoz	27
2.4.4. Solvent Ekstraksiyonu	28
2.4.5. Elektrokoagülasyon	29
2.4.6. Sementasyon	29
2.4.7. Buharlaştırma	30
2.4.8. Yükseltgeme	30
2.4.9. Biyolojik Arıtım	31

2.4.10. Adsorpsiyon	31
2.4.10.1. Adsorpsiyon Türleri	33
2.4.10.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	33
2.4.10.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	34
2.4.10.1.3. İyonik Adsorpsiyon	36
2.4.10.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon	36
2.4.10.2. Adsorpsiyon Termodinamiği	37
2.4.10.3. Adsorpsiyon İzotermi	38
2.4.10.3.1. Freundlich adsorpsiyon İzotermi	40
2.4.10.3.2. Langmuir adsorpsiyon İzotermi	41
2.4.10.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon İzotermi	42
2.4.10.3.4. Gibbs adsorpsiyon İzotermi	43
2.4.10.3.5. Temkin İzotermi	43
2.4.10.3.6. Fowler İzotermi	44
2.4.10.3.7. Harkins- Jura İzotermi	44
2.4.10.3.8. Polonyi İzotermi	44
2.4.10.3.9. Dubinin-Radushkevich-Kagener İzotermi	45
2.4.10.3.10. Kiselev İzotermi	47
2.4.10.3.11. Frumkin İzotermi	48
2.4.10.4. Adsorpsiyon Kinetiği	48
2.4.10.5. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler	51
2.4.10.6. Adsorpsiyonun Başlıca Uygulama Alanları	52
2.4.10.7. Adsorpsiyonla Ağır Metal Giderim Çalışmaları (Literatür Özeti)	52
3. MATERYAL VE METOT	61
3.1. Üzüm Saplarının Temini ve Hazırlanması	61
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması	61
3.2.1. Cr (VI) Çözeltilisinin Hazırlanması	61
3.2.2. Pb (II) Çözeltilisinin Hazırlanması	61
3.2.3. Cu (II) Çözeltilisinin Hazırlanması	62
3.2.4. Cd (II) Çözeltilisinin Hazırlanması	62
3.2.5. Organik Asit İçerikli Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	62
3.2.5.1. Askorbik Asit – Metal Çözeltileri	62
3.2.5.2. Sitrik Asit - Metal Çözeltileri	63
3.2.5.3. Oksalik Asit - Metal Çözeltileri	63
3.2.5.4. Tartarik Asit - Metal Çözeltileri	63

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri	63
3.4. Desorpsiyon Deneyleri	64
3.5. Tekrarlanabilirlik Deneyleri	64
3.6. Çözeltilerin Analizi	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	66
4.1. pH'nın Etkisi	66
4.2. Partikül Boyutunun Etkisi	69
4.3. Temas Süresi ve Adsorbent Dozunun Etkisi	71
4.4. Sıcaklık ve Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	73
4.5. Kompleks Bileşikler İçeren Sulu ortamlardan Üzüm Sapı Kullanılarak Cr, Cd, Cu ve Pb Giderimi	75
4.6. Tekrarlanabilirlik Testleri	77
4.7. Adsorpsiyon İzotermi	78
4.8. Adsorpsiyon Artığından Metallerin Desorpsiyonu	83
5. GENEL SONUÇLAR	86
6. KAYNAKLAR	89

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) GİDERİMİNDE ŞARAP
ÜRETİM ARTIĞI ÜZÜM SAPLARININ KULLANILABİLİRLİĞİ**

Halime DURAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2012, Sayfa : 96

Alaşımları ve bileşikleri halinde çok yaygın olarak kullanılan ağır metaller su kirliliğine neden olan önemli kirleticilerdir. Sularda farklı oksidasyon basamaklarında bulunan ağır metal iyonlarının toksik özellikleri nedeniyle sulardan uzaklaştırılması gerekir.

Ağır metal iyonları sulu ortamlardan kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ters ozmoz, ultrafiltrasyon, sementasyon, elektrokoagülasyon, solvent ekstraksiyonu gibi değişik yöntemlerle giderilirler. Bu yöntemlerin bazı dezavantajlara sahip olması nedeniyle, son yıllarda ağır metal iyonlarının sulardan adsorpsiyon teknikleriyle giderilmesi yoğun bir şekilde araştırılmaktadır.

Bu çalışmada; şarap endüstrisinin bir yan ürünü olarak açığa çıkan üzüm saplarıyla sulu ortamlardan bakır, kurşun, kadmiyum ve krom iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu amaçla, sulu ortamdan sözü edilen ağır metal iyonlarının giderilmesi üzerine, çözelti başlangıç pH'sı, adsorbent dozu, temas süresi, ortam sıcaklığı, başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin ve ortamda bulunan organik maddelerin etkisi

incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış ve söz konusu adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda, metal iyonlarının gideriminin pH, sıcaklık, adsorbent dozu ve temas süresine önemli oranda bağlı olduğu belirlenmiştir. 10 mg/l konsantrasyonundaki bakır iyonlarını sulu ortamlardan üzüm saplarıyla gidermek için, en uygun pH, adsorbent dozu, partikül boyutu ve temas süresinin sırasıyla pH 5, 10 g/l, -100+140 mesh ve 30 dk olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda, ortamdaki bakırın % 84.8'i giderilmiştir. Üzüm saplarıyla en etkin Pb(II) giderme verimi pH 5'de, -140+170 mesh partikül boyutuna sahip 5 g/l adsorbent dozunda, ve 15 dk'lık temas süresi sonunda elde edilmiştir. Bu şartlarda, ortamdaki Pb(II)'nin % 89.12'si giderilmiştir. Başlangıç 50 mg/l konsantrasyonundaki Cd(II) çözeltilerinde maksimum giderme veriminin, pH'sı 6 olan çözeltilerde, 15 dk'lık temas süresi sonunda ve -100+140 mesh partikül boyutuna sahip 10 g/l'lik adsorbent dozunda % 92.02 olduğu belirlenmiştir. 50 mg/l konsantrasyonundaki Cr(VI) iyonlarını sulu ortamlardan üzüm saplarıyla gidermek için ise, en uygun pH, adsorbent dozu, partikül boyutu ve temas süresinin ise sırasıyla pH 2, 22.5 g/l, -200 mesh ve 60 dk olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda ortamdaki kromun % 77.29'u giderilmiştir.

Adsorpsiyon verimlerinin sıcaklık ve başlangıç metal konsantrasyonun artmasıyla ve kompleks oluşturuıcı organik madde varlığıyla da azaldığı tespit edilmiştir. Üzüm saplarıyla bakır, kurşun, kadmiyum ve krom adsorpsiyonunun Freundlich, Langmuir, Frumkin ve Temkin adsorpsiyon izotermlerine uyduğu belirlenmiştir. 25°C'de Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve krom iyonları için üzüm saplarının maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 20.7039; 32.8947; 21.5053 ve 6.6979 mg-metal iyonu/g-üzüm sapı olduğu hesaplanmıştır. Üzüm saplarının her dört metal iyonunu adsorplama kapasitesinin Pb(II)>Cd(II)>Cu(II)>Cr sırasında azaldığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal adsorpsiyonu, üzüm sapı, şarap üretim artığı, adsorpsiyon izotermi, desorpsiyon.

ABSTRACT
MASTER THESIS

**EVALUATION OF WINE PRODUCTION RESIDUE GRAPE STALKS FOR
Cu(II), Pb(II), Cd(II) VE Cr(VI) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

Halime DURAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2012, Page: 96

Heavy metals which are used very common in the form of their alloys and compounds are important pollutants that are cause water pollution. The heavy metal ions have different oxidation state in waters. They must be removed from the wastewaters due to their toxic characteristics.

Heavy metal ions are removed from aquatic environments by different methods such as chemical precipitation, ion exchange, reverse osmosis, ultrafiltration, cementation, electrocoagulation and solvent extraction. Because of some disadvantages of these methods, adsorption techniques have been investigated in recent years in order to remove heavy metal ions from aqueous solutions.

In this study, the removal of copper, lead, cadmium and chromium ions from aqueous solutions by grape stalk which is residue of grape wine production process has been investigated. For this purpose, the effects of initial pH of solution, adsorbent dosage, particle size, contact time, temperature, initial metal concentration and organic substances

content on removal of discussed heavy metal ions from aqueous solutions have been explored. Obtained results have been applied adsorption isotherms and the adsorption capacities of discussed material have been calculated.

According to results obtained, it has been determined that pH, temperature, adsorbent dosage and contact time are important parameter affecting the copper, lead, cadmium and chromium adsorption. In order to remove copper ions having the concentration of 10 mg/l, the most suitable pH, adsorbent dosage, particle size and contact time have been determined as pH 5, adsorbent dosage of 10 g/l and contact time of 30 min. Under these conditions, 84.8 % of copper in the solution have been removed by grape stalk. The most effective Pb(II) removal yield (89.12%) has been obtained at pH 5 and in the presence of 5 g/l adsorbent dosage having -140+170 mesh particle size and for a contact time of 60 min. Maximum Cd(II) removal yield (92.02%) in the 10 mg-Cd(II) /l solutions have been achieved at the conditions of pH 6, contact time of 15 min, adsorbent dosage of 10 g/l and particle size of -100+140 mesh. In order to remove chromium ions having the concentration of 50 mg/l, the most suitable pH, adsorbent dosage, particle size and contact time have been determined as pH 2, adsorbent dosage of 22.5 g/l, particle size of -200 mesh and contact time of 60 min. Under these conditions, 77.29 % of copper in the solution have been removed by grape stalk.

It has been determined that the adsorption yields decreases with the increasing temperature, initial metal ion concentration and the presence of complex forming organic substances.

Copper, lead, cadmium and chromium adsorptions by grape stalk fit the Freundlich, Langmuir, Frumkin and Temkin adsorption isotherms. The copper, lead, cadmium and chromium adsorption capacities of the grape stalk at 25°C have been calculated to be 20.7039; 32.8947; 21.5053 ve 6.6979 mg-metal ion/g-grape stalk, respectively. Copper, lead, cadmium and chromium adsorption capacities of the adsorbent decrease in the order of Pb(II)>Cd(II)>Cu(II)>Cr.

Keywords: Heavy metal adsorption, grape stalk, wine production residue, adsorption isotherms, desorption.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları	4
Şekil 2.2. Kromun pH'ya bağlı indirgenme-yükseltgenme (Eh-pH) diyagramı	22
Şekil 2.3. pH'ya bağlı Cr(III) çözünürlük grafiği	23
Şekil 2.4. Cr(VI) bileşiklerinin pH'ya bağlı dağılımı	24
Şekil 2.5. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	31
Şekil 2.6. Adsorpsiyon izoterm tipleri	39
Şekil 2.7. Freundlich izoterminin grafik değerlendirmesi	40
Şekil 2.8. Polonyi karakteristik eğrisi	45
Şekil 2.9. Dubinin-Radushkevich-Kaganer denkleminin grafiği	46
Şekil 4.1. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine pH'nın etkisi	68
Şekil 4.2. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine partikül boyutunun etkisi	70
Şekil 4.3. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine temas süresi ve adsorbent dozunun etkisi	72
Şekil 4.4. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine başlanıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	74
Şekil 4.5. Kompleks bileşikler içeren sulu ortamlardan üzüm sapı kullanılarak Cr, Cd, Cu ve Pb giderimi	76
Şekil 4.6. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Freundlich izotermi	79
Şekil 4.7. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Langmuir izotermi	80
Şekil 4.8. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Frumkin izotermi	82
Şekil 4.9. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Temkin izotermi	84

Şekil 4.10. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Pb(II) giderim artığından metallerin desorpsiyonu	85
---	----

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Ağır metallerin içme suyu, balıklar ve sucul habitatda kabul edilebilir maksimum konsantrasyonları	6
Tablo 2.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri	7
Tablo 2.3. Bazı ağır metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları	9
Tablo 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	35
Tablo 4.1. Sulu ortamdan Üzüm Sapı Kullanılarak Cr, Cd, Cu ve Pb Gideriminin Tekrarlanabilirliği	77
Tablo 4.2. Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Freundlich sabitleri ...	81
Tablo 4.3. Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri ...	81
Tablo 4.4. Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm Sabitleri	83

KISALTMALAR LİSTESİ

WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü
EU	:	Avrupa Birliği
USA	:	Amerika Birleşik Devletleri
TSE	:	Türk Standartları Enstitüsü
EPA	:	Amerika Çevre Koruma Ajansı
DNA	:	Deoksiribonükleik Asit

1. GİRİŞ

Günümüzde doğal dengeyi, insan ve diğer tüm canlıların sağlığını tehdit eden en önemli tehlikelerin başında çevre sorunları gelmektedir. Hızla ilerleyen sanayileşme ile doğru orantılı olarak miktarları giderek artan çeşitli endüstriyel atıklar toprak, su ve atmosfere karışarak çevre kirliliğine sebep olmakta ve canlı organizmaların yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu kirleticilerin başında özellikle endüstriyel atık sulara yer alan ağır metaller gelmektedir. Ağır metallerin; besin zincirine kolaylıkla girmeleri, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için bünyede artan yoğunlukla birikmeleri ve belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yapmaları gibi özellikleri nedeniyle çevre sağlığı açısından üzerinde dikkatle durulması gereken kirleticilerdir.

Ağır metallerin çevreye yayılması en fazla, metalik kirliliğe sahip suların çevreye rastgele verilmesiyle olur. Çevreye verilen zararı en aza indirmek için ağır metal içerikli atıksuların alıcı ortama verilmeden önce mutlaka arıtılması gerekir. Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde kimyasal çöktürme, ters osmoz, ultrafiltrasyon, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında zikredilen solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve ters osmoz gibi teknikler genellikle ağır metallerin geri kazanılmasının söz konusu olduğu yüksek konsantrasyonlu atıksular için uygulama alanı bulan yöntemlerdir. Diğer taraftan, en yaygın kullanılan kimyasal çöktürme proseslerine alternatif olarak, adsorpsiyon tekniğinin uygulanması için de çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalarda, ağır metal iyonlarının sulu ortamdan giderilmesini sağlamak için tarımsal artıkların, bazı biyokütleler ve mikroorganizmaların, değişik yöntemlerle elde edilen aktif karbonların, bazı endüstri yan ürünleri ve atıklarının, killer, zeolitler, kalsit, hematit ve apatit gibi bazı mineralleri içeren inorganik esaslı maddelerin adsorbent olarak kullanımı incelenmiştir (Pollard vd., 1992; Babel ve Kurniawan, 2003; Wang vd., 2003; Erdem ve Özverdi, 2005; Özverdi ve Erdem, 2006; Crini, 2006; Kurniawan vd., 2006; Arami vd., 2007; Elouear vd., 2008; Memon vd., 2008;; Aydın vd., 2008; Guo vd., 2009; Wang vd., 2009; Jain ve Jayaram, 2010). Araştırılan adsorbentler arasında aktif karbon ve bazı sentetik adsorbentlerin çok etkin sonuçlar vermesine rağmen oldukça pahalı oldukları görülmektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon için elverişli, doğada bol bulunan mineral maddelerin veya ekonomik değeri düşük olan yan ürün, artık veya atıkların bu amaçla kullanılması daha avantajlı görülmektedir.

Şarap fabrikalarında da önemli miktarlarda artıklar oluşmaktadır. Şarap üretiminde kullanılan üzümler fabrikasyonun ilk aşamasında saplarından ayrılmakta, sonra sıkılmaya gitmektedir. Üzüm sırası ayrıldıktan sonra fabrikada üzüm sapları, çekirdekleri ve sıkma sonrası oluşan cibre artık olarak kalmaktadır. Bu artıklardan cibre ve çekirdeklerinin değerlendirilmesine yönelik bir takım denemelerin yapıldığı (Lo Curto ve Tripodo, 2001; Arvanitoyannis vd., 2006) ancak üzüm saplarının düşük kalorifik değerinin haricinde değerlendirilme alanının olmadığı bilinmektedir. Kullanılan üzümün yaklaşık % 2.5 - 7.5'ini oluşturan üzüm sapları içerdiği selüloz ve ligninden ötürü lifli ve gözenekli bir yapıya sahip olduklarından, hem miktar ve ekonomik değeri bakımından ve hem de yüzey özellikleri açısından adsorbent olarak denenmesi gereken bir özellik göstermektedir. Bu noktadan hareketle yapılan bu çalışmada; şarap üretim artığı üzüm sapları kullanarak sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının giderilme şartları incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

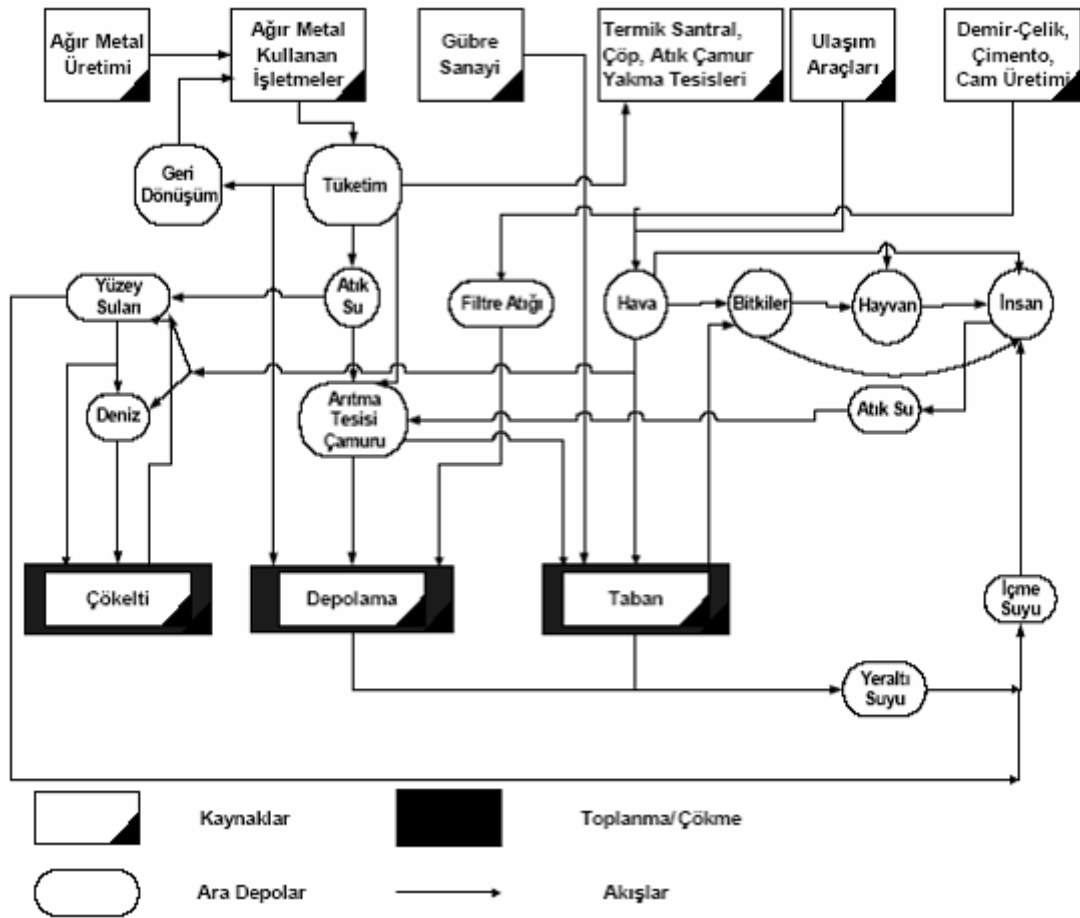
Metaller, doğal olarak yer kabuğunun yapısında bulunan elementlerdir. Periyodik cetvelde hidrojenden uranyuma kadar 90'ın üzerinde element mevcuttur ve bunların 20'si hariç diğerleri metal olarak karakterize edilmektedir. Ancak bu metallerin 59 tanesi “ağır metaller” olarak sınıflandırılmaktadır.

Ağır metaller yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlamaya göre ağır metaller periyodik cetvelde B grubu (Cu, Hg gibi) ve sınır elementleri (Fe, Zn, Cd, Pb gibi) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Ağır metaller kimyasal özellikleri yönünden diğer metallerden elektropozitif karakterlerinin daha zayıf ve oksijene karşı olan ilgilerinin daha az olması ile ayrılırlar. Bu nedenle ağır metaller kolayca oksitlerinin kömürle ısıtılmasından elde edilebilirler. Fakat bazı ağır metallerin bu tarzda saf halde elde edilmeleri mümkün değildir (Moore ve Ramamoorthy, 1984; Greenwood ve Earnshaw, 1984).

Ağır metaller, kimyasal kirleticiler sınıfına giren kirleticiler olmakla beraber öncelikli kirleticiler olarak da nitelendirilmektedirler. Tüm canlılar normal yaşam aktivitelerini sürdürebilmek için ortamda bulunan demir, bakır, çinko, mangan, krom, molibden, vanadyum, selenyum ve nikel gibi ağır metallere belirli düzeylerde ihtiyaç duyarlar. Ancak son yıllarda ağır metaller hakkında yapılan bilimsel araştırmaların sayısının artmasının sebebi, aşırı miktarlarının canlı yaşamı üzerindeki toksik etkileri, ortamda ve organizmaların bünyesinde birikebilir olmaları ve doğal proseslerle giderilmelerinin çok yavaş olmasıdır. Adı geçen bu metaller organik moleküllerle ve daha çok proteinlerle birleşerek metal protein komplekslerini oluştururlar. Bunun yanı sıra birçok enzimin yapısında da bulunurlar. Örneğin Fe, kanı kırmızı olan canlılarda, Cu ise kanı renksiz olan deniz organizmalarında oksijen taşıma işlevi yanında, birçok enzim aktivitelerine metaloprotein olarak katılır. Dolayısıyla ağır metaller hem en önemli, hem de en tehlikeli maddelerdir. Bu elementlerin çoğu; insanın hiç haberi olmadan gizlice vücuda girer (su, gıda zinciri v.b. yolu ile) ve orada nispeten uzun zaman kalır ve ciddi hastalıklara yol açarlar (Halliwell ve Gutteridge, 1989; Conor, 2004). Ağır metaller, endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan atık sularında, çöp sızıntı sularında ve maden sahalarından yağmur vs. nedenleri ile sızan sularda bulunur. Bu sular göl, nehir, yeraltı suları gibi alıcı ortamlara karışır ve sedimentlerde birikir. Dolayısıyla deşarj noktasından

kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden korurlar. Şekil 2.1’de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı şematik olarak verilmiştir (Filiz, 2007).

Ağır metallerin bir kısmı tarımda iz elementleri veya mikrobesein elementleri olarak adlandırılan ve toprakta nispeten az bulunan, fakat bitki büyümesi için gerekli olan elementlerdir. Metallerin az miktarlarda bulunmaları büyüme açısından gereklidir, ancak artan oranlarda bulunmaları toksik sonuçlar doğurur. Örneğin askeri gemilerin su altı kesimine sürülen zehirli boyadan sürekli sızan bakırın dipteki tortulara karışması, zaman içinde bu miktarların çoğalması ciddi tehlike oluşturmaktadır. Bu konuda bataklık bitkilerinden yararlanmak üzere araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü bu bitkiler ağır metalleri hücrelerinin içine alarak suyun temizlenmesine yardımcı olurlar. Ancak bu bitkilerin sürekli denetim altında tutulmaları ve zaman zaman biçilmeleri gerekmektedir. Zira ölüp çürümeleri sonucu bünyelerindeki ağır metallerin yeniden suya karışma tehlikesi



Şekil 2.1. Farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı (Filiz, 2007).

bulunmaktadır. Dolayısıyla, kirlilik kaynakları saptanıp ortadan kaldırılrsa bile, kirlitenler hala sistemin içinde var olmaya devam edebiliyorlar. Bu arada, bir sistem içinde bulunabilen mikro su yosunlarının da kirlilik oranıyla birlikte değişmesi ve o ortamda yaşayan hayvanların besin zincirinde değişikliğe neden olması söz konusudur. Böylece ekosistemin desteklediği hayvan türleri de değişikliğe uğrayabilecektir (Yakut, 2006).

Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksitsilikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu 3.65 g/cm^3 olan baryumun veya 4.51 g/cm^3 olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum (8.65 g/cm^3), kurşun (11.34 g/cm^3) veya lantanit grubu metallerden ($5.25 - 9.84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımlı söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımlı önemli miktarlara ulaşabilmektedir. 1979 Lengrich'te çimento tesisinden talyum kaçağı . Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton Cd, 18800 ton arsenik, 3600 ton civa 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), civa, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve kromun (3 kat)) daha fazla olduğu belirtilmiştir (Rether, 2002; Yakut, 2006'dan).

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sularda rastlanılan derişimlerden çok daha yüksek oranda ağır metal derişim değerlerine ulaşılsa

dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülayon sınırına ulaşılır.

Cr, Hg, Pb, Cd, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn gibi metallerin suda çözünürlükleri oldukça düşüktür ve suda çok az bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksiktir. Mangan ve demir, ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar. Krom, kirlenmiş sularda hem kation, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon formu kation formundan daha etkilidir. Balıklar için toksite sınırı 28-80 mg-Cr/L, içme suyunda ise 0.05 mg-Cr/L'dir. Kirlenmiş sulardaki kurşun konsantrasyonu 0.1 mg/L'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Hassas balıklar için 0.1-0.2 mg-Pb/L toksisite sınırını teşkil eder (sert sularda bu sınır 1 mg-Pb/L'dir). Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüten organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çökelir. Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Alabalıklar toksite sınırı 0.14 mg-Cu/L'dir. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. 2.5 mg-Cu/L yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0.05 mg Cu/L bulunmalıdır (Cicik, 2003). Ağır metallerin içme suyu, balıklar ve sucul habitatlarda bulunma limitleri Tablo 2.1.'de düzenlenmiştir.

Maden ocakları işletmeleri, metal işleme müesseseleri, nükleer enerji üretme endüstrileri ve bunlara benzer sanayi kuruluşları sanayi atıklarını tasfiyeye tabi tutmaksızın alıcı ortama bıraktıkları takdirde, su kirliliğinde büyük rol oynarlar.

Tablo 2.1. Ağır metallerin içme suyu, balıklar ve sucul habitatda kabul edilebilir maksimum konsantrasyonları (Aksoy, 2005)

Kullanım Ağır Metaller (mg/l)	İçme Suyu					Balıklar ve Sucul Habitat	
	WHO	EU	USA	Rusya	TSE-226	EU	Rusya
Kadmiyum	0.003	0.005	0.005	0.003	0.0005	-	0.005
Krom	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	-	0.005-0.02
Kobalt	-	-	-	0.1	-	-	0.01
Bakır	2	0.1-3.0	1	2.0	1.5	0.005-0.112	0.001
Demir	0.3	0.2	0.3	0.3	1.0	-	0.1
Kurşun	0.01	0.05	0.015	0.01	0.05	-	0.1
Mangan	0.5	0.05	0.05	0.5	0.5	-	0.01
Nikel	0.02	0.05	-	0.02	-	-	0.01
Çinko	3	0.1-5.0	5	5.0	15	0.03-2.0	0.01

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atık sularda bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde metaller bulunur. Kimi metal bileşikleri çevreye yayılarak kirlilik oluşturur. Metaller sularda çözünmüş olarak veya su dibinde toplanmış olarak bulunur. Bu kirlenme, şehir atıkları, endüstriyel ve zirai atıklardan ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik madenlerden de kaynaklanır. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar. En fazla bir metal bileşiği bir başka bileşiğe dönüşebilir. Ancak metal iyonu kaybolmaz (Moore and Ramamoorthy, 1984).

Tablo 2.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri

Ağır Metal	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb ⁺²	Merkezi Sinir Sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg, As	Üretim sistemleri	Çocuk düşürme
Pb Cd As	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması Hafif anemi (kan eksikliği) Anemi
Cd As Hg Se Zn Cu	Solunum Sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronjit etkileri Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
Cd Se Zn	İskelet	Osteomoloz Dişlerde çürüme Adele, eklem ağrıları
Cd, As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara,

genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur. Ağır metallerin etkili olduğu sistemler ve zararları Tablo 2.2’de gösterilmiştir (Filiz, 2007).

2.1. Sular İçin Ağır Metal Kaynakları

Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynakları başlıca üç genel grupta toplanmaktadır. Bu kaynaklar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir (Lanouette, 1977; Lanouette ve Paulson, 1976; Patterson, 1975; Metcalf ve Eddy, 1991).

2.1.1. Maden Endüstrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenaj suları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içermektedir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, nikel, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılmakta ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içermektedir.

2.1.2. Metal Endüstrisi

Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal işleme gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve bu endüstrilerin atıksuları da bu metal iyonlarını içermektedir.

Metal kirliliği içeren atıksu kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları ve işletmeleri bunlardan biridir. Madenin drenaj suları çok çeşitli karakterlerde olup cevherin özelliğine göre değişirler. Örneğin; bir bakır madeninden çıkan sular fazlaca demir ve bakır içerirler. Metal kirliliğine sebep olan diğer bir grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan çeşitli kimya endüstrilerinin atıksularıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri,

boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri ağır metal içeren atık suları oluşturan diğer endüstriyel kuruluşlardır.

Bu tür suların ve diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici tesir yapar ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokar. Bu nedenle metallerin sularda bulunmasına müsaade edilen miktarları sınırlandırılmaktadır. Bazı pestisitlerin, ağır metallerin ve radyoaktif metallerin su ortamındaki canlılarda biriktiği ve organizmadan organizmaya artan konsantrasyonlar halinde geçtiği bilinmektedir. Bunlara örnek olarak DDT, civa ve arsenik gösterilebilir.

2.1.3. Sanayi Tesisleri

Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Otomotiv fabrikaları, çimento üretimi, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi çöp ve atık çamur yakma tesisleri, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrilerinin atıksuları bu gruba girmektedir. Ağır metal kirliliğine neden olan önemli endüstriler Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı ağır metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları (Öztekin, 2009).

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Karton, Kağıt ve Selüloz Sanayi		+	+		+		+	+	+	+
Organik Kimyasallar, Petrokimya	+	+		+	+		+		+	+
Alkaliler, Klor, İnorganik Kimyasal	+	+		+	+		+		+	+
Kimyasal Gübreler	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Petrol Rafinerileri	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Demir Çelik Dökümhaneleri	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Demir Çelik Dışındaki Metal Sanayi	+	+	+		+		+		+	+
Motorlu Taşıt, Uçak Kaplamasında	+	+	+		+			+		
Cam, Çimento ve Asbest Üretimi		+								
Tekstil Sanayi		+								
Deri Tabaklanması		+								

Havaya bırakılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

2.1.4. Diğer Kaynaklar

Aşağıda verilenler ağır metallerin üretimi ve elden çıkarılmasında önemli kirleticilerdir.

- Piller: Zn, Pb, Sb, Cd, Ni, Hg, Pm
- Pigmentler ve boyalar: Pb, Cr, As, Co, Mo, Cd, Sb, Ba, Zn, Co, I, Ti
- Katalizörler: Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Cs, Mo, Ni, I
- Polimer sabitleştiriciler: Cd, Zn, Sn, Pb
- Grafikler ve baskı: Se, Pb, Zn, Cd, Cr, Ba
- Tıbbi kullanım: Dişçilikte; Ag, Sn, Hg, Cu, Zn
- İlaçlarda/Dolgu: Ag, Zn, Sn, Hg, Cu
- İlaçlarda/Tıbbi kullanım: As, Bi, Sb, Se, Ba, La, Li, Pt
- Yapıştırıcılar ve yağlandırıcılar: Se, Te, Pb, Mo, Li.

2.2. Cu, Pb, Cd ve Cr Hakkında Genel Bilgiler

Bu tez çalışmasındaki asıl amaç üzüm sapları kullanılarak sulu ortamlardan anyonik ve katyonik formlardaki metal iyonlarının adsorpsiyonla giderilme şartlarının incelenmesidir. Bu amaçla, çalışmada anyonik form için Cr(VI), katyonik formlar için ise Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları seçilmiştir. Çalışmaya ışık tutması amacıyla bu metal iyonlarının genel özellikleri daha detaylı incelenmiş ve aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Bakır (Cu)

Bakır yer kabuğunda çok yaygın rastlanan bir maddedir, doğal olarak birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve

soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız böylece doğal olaylar yolu ile doğaya yayılır. Temel olarak bakır doğal sularda çokça yer almaz. Bakırın düşük miktarları sağlığa zararlı değildir. Ancak içme suyunda istenmeyen tat oluşturur.

Bakır insanlar tarafından yaygın bir şekilde kullanılır. Bakır üretimi son on yılda oldukça çok artmıştır ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarında da artış gözlenmiştir. Bakır insan sağlığı için gerekli bir iz element olduğundan dolayı bakırın vücutta absorpsiyonu gereklidir. İnsanlar yüksek derişimlerde bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık sorunlarına yol açabilir. Çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Genellikle doğada suda çözünür bakır bileşikleri, tarım uygulamalarında bakırın kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Cu(II) kirliliğine sebep olan atık sular genel olarak bakır ile kaplama çalışmalarından, gümüş ve pirinç kaplama çalışmalarından, otomobil ısıtıcıları üretimi, boya ve mürekkep üretimi, güç üretim istasyonlarından, madencilik endüstrisinden, bakır sülfat üretimi ve elektrik kablosu üretiminden kaynaklanmaktadır (Eckenfelder, 1989).

Bakır içeren atık sular nehir ve akarsulara verilerek nehir yataklarında çökmesi ve birikmesi sonucu kirliliğe neden olmaktadır. Genelde tarım uygulamaları sonucu serbest kalan suda çözünebilen bakır bileşikleri hareketsizdir, çok uzaklara gitmez ve yeraltı sularına neredeyse hiç karışmaz. Fakat yüzey sularıyla, atık parçacık tortuları ya da serbest iyon şeklinde uzak mesafelere taşınabilir. Havaya ise genelde fosil yakıtlarının yakılması ile geçer. Havaya karışan bakır yağmurla yere düşene kadar orada kalır, sonra da toprağa geçer. Toprağa geçtiği zaman organik madde ve minerallere kuvvetli bir şekilde bağlanır. Bakır çevrede parçalanmaz bu yüzden toprakta bulunduğu zaman bitki ve hayvanlarda birikebilir. Bakır yönünden zengin topraklarda sadece sınırlı sayıda bitki yaşamını sürdürme şansına sahiptir. Bakır atıkları üreten fabrikaların etrafında bitki olmamasının sebebi budur. Bitkiler üzerindeki negatif etkilerinden dolayı tarım alanlarında fazla miktarda bakır bulunması ciddi bir problemdir. Toprağın asidliğine ve organik madde varlığına bağlı olarak bakır tarım alanlarının üretimini ciddi bir şekilde etkileyebilir. Buna rağmen hala bakır içeren gübreler kullanılmaktadır. Tarım alanları bakır ile kirlendiği zaman hayvanlar da sağlıkları için tehlikeli olabilecek miktarda bakır adsorplar. Bakır zehirlenmelerinden en çok etkilenen hayvanlar koyunlardır. Mikroorganizma ve solucanların aktivitelerini negatif etkileyerek toprak işlemlerini yavaşlatır. Bundan dolayı organik maddelerin parçalanması ciddi anlamda yavaşlayabilir (Molla, 2007).

Endüstrilerden salınan ve çevreye yayılan atık su 1.0 mg/l'den fazla bakır konsantrasyonuna sahip olabilir. Bakır, bakır tuzlarını kullanan çeşitli kimyasal imâl işlemlerinde veya iyon-değişimi, buharlaştırma ve elektrodializ gibi geri kazanım işlemlerinde de bulunabilir. Bakır borularının asidik korozyonu (aşınması) Cu^{+2} iyonlarını içeren atık sulardan kaynaklanır.

Havadaki bakır konsantrasyonları son derece düşüktür, bu yüzden solunum yoluyla bakıra maruz kalmak gözardı edilebilir. Fakat bakır filizlerinin eritildiği fırınlara ve bakır işletmelerine yakın oturanlar böyle bir maruziyet yaşayabilirler. Bakıra uzun süreli maruz kalmak burun, boğaz ve gözlerin tahriş olmasına, baş ve mide ağrılarına, baş dönmesine, kusma ve ishale neden olabilmektedir. Bunun dışında karaciğer ve böbrek hasarına hatta ölüme bile sebep olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı henüz belirlenmemiştir (Molla, 2007).

Kronik bakır zehirlenmesi ise siröz, beyin hasarı, korneada bakır birikmesi gibi semptomlarla karakterize edilen Wilson hastalığına sebep olmaktadır. Bu yüzden, Çevreyi Koruma Derneği içme sularında bakır için maksimum kirletici seviyesini 1.0 mg/l olarak açıklamıştır (Shen, 2003).

2.2.2. Kurşun (Pb)

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir.

Çağımızda toprakta en önemli kurşun kaynağı yanan petrol ürünleridir. Yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil $((\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb})$ eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Topraktaki yüksek pH derecesi mevcut kurşunun, hidroksit, fosfat ve karbonat bileşikler olarak çökmesine yol açmaktadır. Kireçli topraklarda kireç kurşun iyonları ile yer değiştirerek kurşunun toprakta tutulmasına yol açmaktadır. İnorganik kurşun genel olarak bitkilerin dış cephesinde kaldığından yıkama ile büyük ölçüde temizlenir. İnorganik kurşun tohum ve köklerde aşırı birikme yapmaz. Organik kurşun ise bitkiler tarafından hızla alınmaktadır.

Kurşun, günümüzde metal endüstrileri, akü, petrol-boya sanayi, pil, seramik, porselen, kauçuk sanayi, benzin katkı maddesi, oyuncak yapımı, matbaacılık, cam ve insektisit sanayi ile boru ve kapların parlatılması alanlarında kullanılmaktadır (Beliles, 1975).

Pb(II) kirliliğine sebep olan sular genel olarak pil fabrikası atık sularından, asidik maden drenajlarından, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularından, kimyasal gübrelerden, benzin, böcek öldürücülerden kaynalanmaktadır. Pil fabrikası atık sularında 5.66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0.02 – 2.5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120 - 150 mg/L organik, 66 - 85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır.

İnsanlar (ve hayvanlar) tarafından özellikle et ve sebze formunda fazla düzeyde kurşun alınması, karaciğer, böbrek ve kemiklerde birikmeyi takiben toksik etki oluşturabilmektedir. Katı gıda halindeki kurşun alınmasının günde 600 mikrogramı geçmemesi istenir. Bu nedenle bitkilerin kurşun içeriği ve kurşun alımları insan sağlığı için doğrudan önem taşır.

Çoğu bitki türlerinin kurşun içeriği normal olarak 0.5-3 ppm arasındadır. Ancak bazıları için kurşun toksisite düzeyi çok yüksektir. Bu durum oldukça tehlikeli olabilir. Çünkü bu tür bitkiler insan tüketimi için zararlı düzeyde kurşun içerdikleri halde hiçbir toksik belirti göstermezler ve gayet sağlıklı görünürler (Yakut, 2006).

EPA standartlarına göre içme sularında kurşun derişiminin sınır değeri 0.015 mg/l olarak belirtilmiştir. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'te ise içme ve kullanma suları için kurşun derişimi limit değeri 31 Aralık 2012 tarihine kadar 25 µg/L, bu tarihten itibaren ise 10 µg/L olarak belirlenmiştir.

Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi birçok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yollarıyla girer. Kan dolaşımına giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu mekanizma kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler. Çocuklar için 40-80 µg Pb/ 100 ml toksik belirtilerin görülebileceği, 80 µg Pb/ 100 ml kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeylerdir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir (Cordle ve Kolbye, 1982; Doğan, 2005'den).

Kurşun zehirlenmesi karın ağrısı, iştahsızlık, anksiyete, kemik ağrısı, beyinde hasar, kafa karışıklığı, konsantre olamama, kabızlık, yorgunluk, baş ağrısı, hazımsızlık, adele

koordinasyonun kaybı, çabuk sinirlenme, el titremeleri, adele ağrıları, hamilelerde düşük gibi etkilere neden olmaktadır. Kurşun zehirlenmesine uğrayan bir vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi, mevcut olanlarında biyolojik ömrü azalır. Bunun sonucu zehirlenen kişide kansızlık görülür.

Kurşunun bu özelliği vücutta hemin sentezini katalize eden enzimin aktivitesini durdurmasından ileri gelir. Kurşun benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder. (Gündüz, 1994).

2.2.3. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Genel olarak yeryüzünün kabuk kısmında çinko mineralinde $CdCO_3$ veya CdS halinde çok az miktarda bulunur. Hemen hemen bütün çinko filizlerinde bulunduğu için çinko elde ederken yan ürün olarak kadmiyum elde edilir. Çevreye yılda 25 000 ton civarında kadmiyum geçer. Bu miktarın yaklaşık olarak yarısı kayaların rüzgârlar tarafından parçalanması sonucu nehirlerle geçer, geri kalanı ise insan aktiviteleri sonucu çevreye bırakılır, örneğin gübre ve pestisitlerde bulunduğu için uygulamadan sonra çevreye topraktan geçer.

Kadmiyum madeni işletimi yoktur. Çünkü zaten çinko filizlerinin, sferit (ZnS) 'in içerisinde %3 oranında CdS olarak bulunan bir safsızlıktır, eritilmesi sonucu yan ürün olarak gereğinden fazla kadmiyum elde edilir. Sonuç olarak kadmiyumun üretim bölgeleri çinko madenleridir. Dünyada yıllık kadmiyum üretimi yaklaşık 14 000 tondur.

Kadmiyum ve bileşikleri yüksek derecede zehirli maddedir. İnsanlar kadmiyumu temel olarak gıdalardan alırlar. Karaciğer, mantarlar, midye, kabuklu hayvanlar, kakao tozu, kurutulmuş deniz yosunu gibi kadmiyumca zengin besinler insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu büyük oranda arttırabilmektedirler. Sigara içen kişilerin vücudundaki kadmiyum miktarı da yüksektir. Tütün dumanı ile kadmiyum akciğerlere taşınır oradan da kan aracılığı ile vücudun diğer kısımlarına taşınır, taşındığı ve biriktiği yerlere belli hasarlara neden olur.

Diğer bir kadmiyuma maruz kalma durumu da atıkların ya da havaya kadmiyum bırakan fabrikaların yakınında oturan insanlarda veya metal rafineri endüstrisinde çalışan işçilerde meydana gelir. Kadmiyum soluyan kişilerde ciddi akciğer hasarları oluşur, hatta bu ölümlere bile neden olabilir.

Kadmiyum aynı zamanda evsel atıkların yakılması ve fosil yakıtları ile de havaya geçer. Yönerge ve düzenlemelerden dolayı sulara, evsel ya da endüstriyel atık sulardan çok az miktarlarda kadmiyum karışmaktadır.

Kadmiyum emisyonunun diğer bir önemli kaynağı da yapay fosfat gübrelerdir. Gübre uygulandıktan sonra kadmiyumun bir kısmı toprağa geçer, geri kalan kısmı ise gübre üretimi sırasında meydana gelen atıklar aracılığı ile sulara karışır. Kanalizasyon sularına karışan kadmiyum uzak mesafelere taşınabilir. Böylece kadmiyum yönünden zengin kanalizasyon suları yüzey sularıyla birlikte toprağı da kirletebilir (Molla, 2007).

Pek çok organizma için toksik olan Cd, direkt sudan, bir dereceye kadar havadan ve besin yoluyla alınarak, hem bitkisel ve hem de hayvansal organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Tuzlu su organizmaları tatlı su organizmalarına kıyasla kadmiyum zehirlenmelerine karşı daha dirençlidir (WHO, 1997). Ağır metallerin bitkiler tarafından alınması ise toprak şartları ile yakından ilgilidir. Yüksek pH derecelerinde, fazla killi veya fazla humuslu topraklarda kadmiyumun bitki tarafından alınması zorlaşır.

Kadmiyum içeren atık sular başlıca maden endüstrisi ve metalurjik alaşımlar, kimyasal endüstriler, elektro kaplama prosesleri, seramik üretimi, inorganik boyar maddeler ve tekstil endüstrilerinden kaynaklanmaktadır.

Cd(II) kirliliğine böcek öldürücülerden, karayollarındaki tozlardan, nikel-kadmiyum pillerden, boyalardan, fosfatlı gübrelerden, güç üretimi yapan fabrikalardan ve madencilikten kaynaklanmaktadır. Kadmiyum zehirlenmesi beyindeki iştah ve acı merkezlerinde, beyinde, kalpte ve damar sisteminde, böbreklerde ve akciğerlerde hasarlara sebep olmaktadır.

Kadmiyumun karaciğere taşınması kan yoluyla gerçekleşir. Burada proteinlere bağlanarak kompleks oluşturur ve böbreklere taşınır. Böbreklerde birikir ve filtre mekanizmasını bozar. Bu durumda da proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve daha ileriki aşamalarda da çeşitli böbrek hasarlarına neden olmaktadır. Böbreklerde biriken kadmiyumun vücuttan atılması çok uzun zaman alır.

Bütün gıdalarda çok az da olsa bulunan kadmiyum nefes yoluyla insanlarda alımı akciğer hastalığı, yüksek kan basıncı, su ve gıdalarla alımı karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıkları kemiklerde hassasiyet, demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve çoğu ölümcül olabilir. Kadmiyum, larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan sucul organizmalar için oldukça toksiktir. Balıkta iyon dengesinin bozulmasına sebep olan kadmiyum zehirlenmesi kalsiyum metabolizmasını engelleyerek

de zararlı olur. EPA'ya göre içme sularındaki maksimum değeri 0.05 mg/L'dir (Başçı, 2009).

Kadmiyum aynı zamanda ishal, mide ağrıları ve şiddetli kusma, kemik kırılmaları ve çatlama ları, üreme bozuklukları hatta doğumdan önce ölümlere, merkezi sinir sisteminde hasara, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA hasarına ya da kanser gelişimine neden olmaktadır.

2.2.4. Krom (Cr)

Söz konusu ağır metaller arasında, krom birçok mineralleri halinde yer kabuğunda geniş dağılımında bulunan bir elementtir ve teknikte oldukça fazla kullanılmaktadır.

Krom çevrede, hava, toprak, su ve tüm biyolojik metaryellerde çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Modern endüstride krom ve bileşiklerinin geniş kullanımı, bu elementin hava yoluyla emisyonuna, atık su veya toprak atığı olarak çevreye yüksek miktarda deşarjına neden olmaktadır. Atıklardan kromun geri kazanım, katı atıklardan ve sıvı atıklardan ikincil krom gereksinimin sadece küçük bir kısmını oluşturmaktadır.

Kromun geniş kullanım alanları metalurji (% 63), ısı yalıtımı ve kimyasal endüstriler (% 20) şeklindedir. Kimyasal endüstri, filiz içeriğinin yaklaşık % 45'i olan kısmını krom(III) oksit, sodyum kromat ve sodyum dikromat hazırlamak için kullanılır (Öztekin, 2009).

Krom, kimya ve boya endüstrisinde, deri imalatında, cam endüstrisinde, tekstil boyacılığında, fotoğraf sanayinde, paslanmaya dayanıklı alaşımların imalinde, çelik üretiminde, metal endüstrisinde, krom kaplamada ve paslanmayı kontrol edici madde olarak kullanılmaktadır ve küçük miktarlarda olsa da vernik ve mürekkep üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda boya, tuğla ve deri endüstrisi ile gıda koruyucu madde olarak kullanılmaktadır.

Atık kromun en büyük kaynağı genellikle kromik asit banyoları ve metal kaplama uygulamalarında kullanan durulama sularıdır. Soğutma sistemlerinde kromatların kullanımı oldukça yaygındır ve soğutma sistemlerinden gelen, krom içeren atıksular önem teşkil etmektedir.

Sadece Cr(III) bileşikleri vücut için diyetle eser miktarlarda alınması gerekli elementlerdir. Diğer formlardaki kroma vücudun ihtiyacı yoktur. Krom partikülleri havaya

karıştığında 10 gün kadar kalabilir. Toprak partiküllerine sıkıca yapışır. Suda dibe çöker, topraktan küçük miktarlarda sulara karışabilir. Havadan solunarak, suyla ve besinlerle vücuda alınabilir (Anonymaus, 2005).

Krom bileşiklerinin tümü yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir, ancak Cr(VI), Cr(III)'e göre daha toksiktir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Krom'a alerjisi olan kişilerde astım krizlerine neden olabilir. Uzun süre yüksek ve orta düzeylerde maruziyet burun kanaması, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa neden olabilir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa mide şikâyetleri ve ülser, konvülsiyonlara, böbrek ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilir. Cilde temas durumunda cilt ülserleri oluşabilir. Ayrıca ciltte alerjik reaksiyonlara yol açabilir. Laboratuvar denemelerinde Cr(VI)'nın kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Kromatlama yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (dikromat) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr(VI)'nın çift-iplikli DNA ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr(VI) gen kopyalanmasını ve onarımını değiştirmektedir. Akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir. Krom saç, idrar, serum, kırmızı kan hücreleri ve kanda tespit edilebilir (Başçı, 2009).

Krom kalıcı birikim yapan kirleticilerdendir. Balık ve sulardaki canlılar için çok düşük derişimlerde bile zehir etkisi göstermektedir.

İnsan sağlığı için maksimum izin verilen içme suyu konsantrasyonları TSE, EPA ve WHO için krom değeri 0.05 mg/L dir. Toprak kirliliği kontrol yönetmeliğine göre topraktaki maksimum krom ağır metali pH 5–6 ile pH>6 100 mg/kg olarak verilmiştir.

2.3. Sulu Ortam Davranışları

Ağır metaller sularda hidrate iyonlar şeklinde bulunabildiği gibi birçok organik ve inorganik maddelerle kompleks teşkil etmiş olarak da bulunabilirler. Ağır metallerin sularda değişik şekillerde bulunması toksisitesinin de değişik olmasına sebep olur. Ağır metallerin toksisitesi pH, çözünmüş oksijen, temperatur, balığın büyüklüğüne oranla çözeltilinin hacmi, çözeltilinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjetik etki gibi faktörlere bağlıdır. Suyun pH' ı en önemli faktör olabilir. Ağır metallerin destile

ve yumuşak sularda sert ve bazik sulara göre daha toksik olduğu sanılmaktadır. Sıcaklık artışı ağır metallerin balıklara karşı olan toksikliğini çoğaltır (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Kadmiyum bir oksifilik ve sülfofilik elementtir. pH 8'in üzerinde (fosfat ve sülfat gibi anyonlar olmadığında) kadmiyum +2 değerliklidir. Kadmiyum pH 9'da $\text{Cd}(\text{OH})^+$ şeklinde çökmeye başlar. Ortamda çöktürücü anyonlar olmadığında Cd^{2+} süspanse katıların üzerine sorpsiyon için hazır durumda olacak veya organik maddelerle kompleks oluşturacak ve bu formda taşınacaktır. Kadmiyumla etkileşimi yönünden kloritler birçok organik kompleksten daha seçicidir. Ağır metaller arasında, metal klorit bağının kovalentlik derecesi belirgin bir şekilde değişir. Ağır metallerin klorit kompleksleri mobildir. Bu nedenle kloritler ağır metallerin dağılımında çok önemli bir faktördür.

Kadmiyum organik bileşenlerle oldukça stabil kompleksler oluşturur. Amino asitler, polisakkaritler, hidroksi ve karboksilik asitler ve aromatik bileşikler gibi doğal sularda bulunan organik maddeler kadmiyumla kompleks oluşturan uygun atomlara sahiptirler. Kadmiyumun deniz, göl ve nehirlerdeki hümkik asitle yaptığı kompleksler Mantoura v.d. (1978) tarafından incelenmiştir. Genel olarak çeşitli metallerin hümkik asitle oluşturduğu komplekslerin, Irving- Williams kelat stabilitesine uyduğu gözlenmiştir.



Tipik göl sularında hümkik asitle kompleks oluşturmuş olan kadmiyum toplam kadmiyumun % 2.7'sini oluşturur. Hümkik maddelerin metallerle yaptığı bağlar kaynaklarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle herhangi bir sudaki kadmiyum incelenirken o suda bulunan hümkik maddeler de incelenmelidir.

Çok az degradasyona uğrayan sentetik kelatlayıcı reaktifler çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bazı ülkelerde nitrilotriasetikasit (NTA) ticari deterjanlarda yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle de sularda NTA miktarı ve buna bağlı olarak da Cd-NTA kelat oluşumu önemli miktarda artar. Bununla birlikte Chau ve Shiomi (1972) Cd-NTA kelatının degradasyonu için 60 günün yeterli olduğunu belirtmişlerdir. NTA'nın kullanımı birçok ülkede bir çevresel problem teşkil etmemektedir. Bu, aktif çamur proseslerinde NTA'nın biyodegradasyona uğrayabilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca sentetik ligandlar ve güçlü ligandlar

fosfatla kompleks oluşturarak atıksuyun orijinine bağlı olarak fosfat uzaklaştırılmasına dahil olabilmektedir.

Yeraltı suları genel olarak kanalizasyon sularından daha fazla serbest Cd^{2+} iyonu içerir. Bu sularda hümik asit kompleksli kadmiyum toplam kadmiyumun % 37-39'u kadardır. Avustralya'da Yarrah Nehrinde kadmiyumun özelliklerinin incelenmesi için yapılan bir araştırmada sudaki toplam kadmiyum konsantrasyonunun 0.29-0.55 µg/l arasında değiştiği ifade edilmiştir. Aynı çalışma bölgesinde filtre edilebilir kadmiyum konsantrasyonunun 0.21-0.47 µg/l arasında olduğu bildirilmiştir. Filtre edilebilir kadmiyumun yaklaşık % 75'i iyon değiştirebilir formdadır. Kadmiyumun % 80'i küçük miktarlarda $CdCl^+$ ile birlikte serbest Cd^{2+} 'dan oluşmaktadır (Gardner, 1974; Hart ve Davies, 1981).

Kadmiyum, çözünmeyen ve yüksek kararlılığa sahip hidroksit şekilleri bazik pH'lar gerektirir. Etkin kadmiyum hidroksit çökmesi pH = 9.5-12.5 aralığındadır ve bu pH aralığında kimyasal çöktürme sonucu atık suyun içerdiği kadmiyum derişimi belirgin bir şekilde azalır. pH'ın artırılmasıyla sağlanan arıtım, kimyasal çöktürme sonunda uygulanan kum filtrasyonundan daha etkilidir. pH = 8.5 civarında kadmiyum, demir ve alüminyum ile birlikte hidroksitleri halinde çöktürülmesinde etkin kadmiyum giderimi sağlayabilir. Ortamda siyanür gibi kompleksleştirici iyonların bulunması halinde, kadmiyumun çöktürülmesi zordur (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Kadmiyum sülfat, karbonat ve oksit gibi bazı kadmiyum bileşikleri, pratik olarak suda çözünmezler. Suda çözünmeyen kadmiyum bileşikleri, doğada oksijen ve asitlerin etkisi altında, kadmiyum sülfat ve kadmiyum nitrat gibi suda çözünür bileşiklere dönüşebilmektedir.

Kadmiyum suda, diğer organik veya inorganik maddelerle hidrat iyonları veya iyonik kompleksler olarak bulunmaktadır. Çözünebilir formları suda hareket edebilirken, çözünemeyen formları hareketsizdir ve çökerek sedimentler tarafından absorbe edilmektedir (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2010).

Yaygın kullanımı nedeniyle bakır da sularda önemli kirlilik oluşturan metallere biridir. Aquatik çevrelerde bakır partiküller, koloidal ve çözünmüş halde bulunur. Çözünmüş faz hem serbest bakır iyonu şeklinde, hem de organik ve inorganik ligandlara bağlı şekilde bulunur. Bakırın doğal sulardaki türleri fizikokimyasal, hidrodinamik karakteristikler ve suyun biyolojik durumu ile tayin edilir. Bakır karbonat, nitrat, sülfat, klorit, amonyak ve hidroksitle kompleksler oluşturur. Etilendiamin, amonyak ve pridin gibi

nötral ligandlar bakırla güçlü kompleksler oluşturur. Bakır kükürtle, suda çözünmeyen ve oldukça stabil sülfürler oluşturur. Doğal sularda hümik maddeler toplam bakırın % 90'ından daha fazlası ile kompleks oluştururken deniz suyunda yalnızca % 10'u ile kompleks oluşturur.

Schnitzer ve Kerndorff (1981), bakırın da içlerinde bulunduğu 11 metal iyonu için, fulvik asit (FA) ve metal iyon konsantrasyonları ile pH'nın bir fonksiyonu olarak fulvik asidin çözünürlüğünü incelemişlerdir. FA/metal oranı > 2 ise metal-FA kompleksinin oluştuğunu ve pH 6 ile 8 aralığında, Fe(III), Cr(III), Al(III), Pb(II) ve Cu(II)'nin çözünmez halde olduğunu ve FA ile topraklarda sedimentlerde ve sularda kompleks oluşumunun meydana geldiğini belirtmişlerdir (Özverdi, 2005).

Kelatlaşma, bakırın balıklara karşı zehirliliğini azaltır. Örneğin sitrik asitle kelatlaşan CuSO_4 daha az toksiktir. pH = 6-8.5 arasında kelatlaşan bakırın % 90'ının suda çözülmüş kalmasını sağlar (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Partiküller nehirlerle taşınan bakırın % 12-97'sini içerir. Yılda yaklaşık 6.3×10^6 ton bakır nehirlerden okyanusa taşınır. Bunun sadece % 1'i çözünür formdadır. % 85'i partiküler kristal halinde, % 6'sı metal hidroksit şeklinde, % 4.5'i organiklerle kompleks oluşturmuş halde ve % 3.5'i ise süspanse katılar üzerine adsorbe olmuş durumdadır.

Sularda rastlanan ağır metal kirliliğinin önemli bir kısmını da kurşun oluşturur. Kurşunun doğal sulardaki davranışı inorganik ve organik ligandlarla kompleks oluşturması ve çökmesi şeklindedir. Kurşunun mobilite derecesi oluşan kompleksin fizikokimyasal durumuna bağlıdır.

pH 6'nın üzerinde çökeltilerin (kurşun fosfat ve kurşun sülfat) hidrolizi kurşunu Pb(OH)^+ şeklinde çözündürür. pH 10'a kadar çözünmeyen Pb(OH)_2 oluşmaz. Doğal sularda hidroksil iyonu çok yaygın biçimde mevcuttur ve ağır metallerle reaksiyona girmeleri metallerin mobilitelerini değiştirir. pH 6'da Pb(II) ve Pb(OH)^+ iyonları mevcut olmasına rağmen, pH 8'de Pb(OH)^+ baskındır. Bu iyon sorpsiyon yüzeyleri için Pb(II)'den farklı bir afiniteye sahiptir.

Kurşun S, N ve O atomları içeren organik ligandlarla güçlü kelatlar oluşturur. Wilson (1976) nehir sularındaki metal konsantrasyonlarını araştırmış ve kurşunun değişen seviyelerde (% 15-83) süspanse katılara bağlı biçimde bulunduğunu ifade etmiştir.

Hart ve Davies (1981) Yarrah Nehrindeki kurşun formlarını araştırmış ve doğal sularda kurşunun % 45 oranında partiküler halde bulunduğunu ifade etmişlerdir (Özverdi, 2005).

Atıksulardan genellikle çöktürme ile uzaklaştırılır. Kurşun, karbonat (PbCO_3) veya hidroksit (Pb(OH)_2) formunda çöktürülür. Kurşun pH=9-9.5'da soda ile karbonatı şeklinde çöktürülür. Bu yöntemle arıtılmış sudaki bakiye kurşun 0.01-0.03 mg/l aralığındadır. pH=11.5'da kireçle çöktürme sonucu bakiye kurşun miktarı 0.019-0.2 mg/l'dir. Bunların dışında sodyum sülfür ile pH=7.5-8.5 da kurşun sülfür formunda çöktürülebilir (Vogel, 1979).

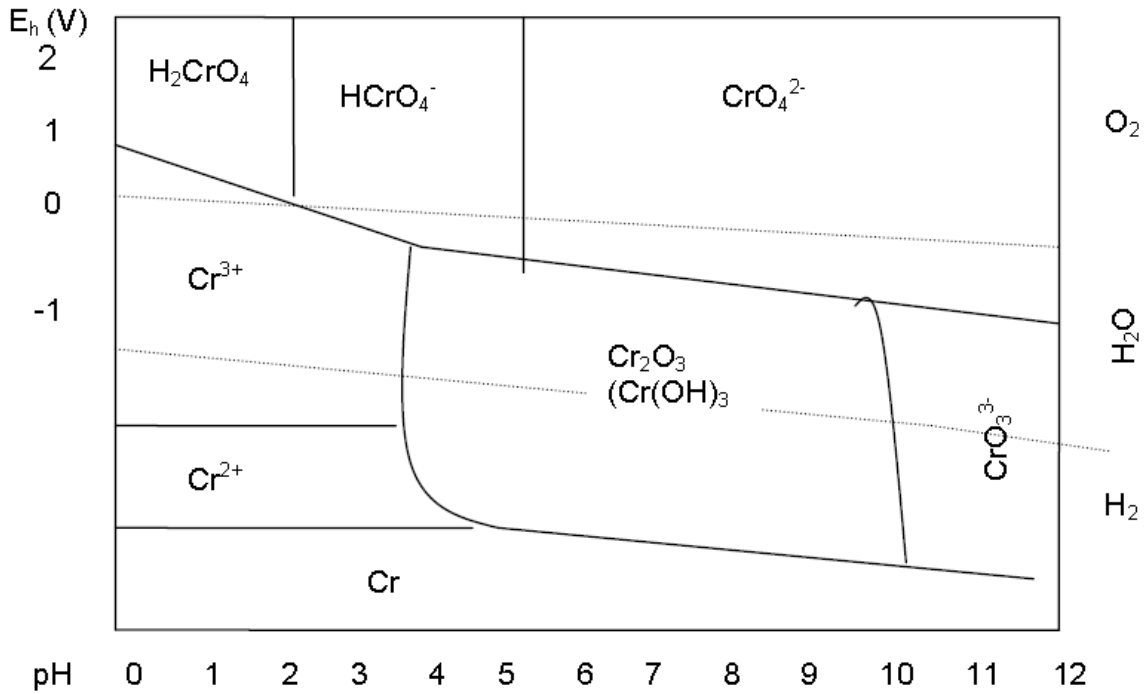
Bu ağır metallerden bir diğeri olan krom ise sulu sistemlerde hem Cr^{+3} hem de Cr^{+6} değerlikli olarak oluşur ve biyolojik olarak önemlidir. Üç değerli krom çok karardır. Önemli üç değerli krom bileşikleri, sadece düşük pH da çözünür. pH değeri 5 in üzerine çıktığı zaman Cr(III) hidroksit çökeler. Bununla birlikte, kararlı üç değerli krom kompleksleri oluşabilir; örneğin, Hekzamin kompleksleri $[\text{Cr(NH}_3)_6]^+$ oldukça karardır. Bu kompleks, konsantre amonyak çözeltisinde Cr(III) hidroksit bulunmasıyla oluşur. Amino asit ve proteinlerle de kompleks oluşturabilmesi, neden deri tabaklamada Cr(III) tuzları kullanıldığını açıklamaktadır. Cr^{3+} nispeten zehirsiz, Cr^{6+} ise zehirlidir (Merian, 1991; Öztekin, 2009'dan).

Sulardaki Cr(VI) iyonu farklı iyon formlarında (HCrO_4^+ , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunur iken, pH 6'ya yaklaştıkça HCrO_4^+ iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. pH ≥ 6 olan ortamlarda ise Cr (VI)'nın tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır. Cr^{3+} 'ün sudaki mevcudiyeti, ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır (Rai vd., 1987).

Krom'un stabil olmayan ve biyolojik sistemlerdeki kısa ömre sahip diğer değerlikteki durumlarına rağmen Krom'un stabil formları Cr(III) ve Cr(VI)'dır. Cr(VI), kromun en toksik formu olup genellikle kromat (CrO_4^{2-}) olarak oksijenle ya da dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) olarak oksianyonlarla kompleks yapmış formda bulunmaktadır. Cr(III) ise oksit, hidroksit ve sülfat formlarında bulunup çok daha az hareketli, su ve topraktaki organik materyale güçlü bir şekilde bağlı olarak bulunur. Cr(VI) güçlü bir okside edici ajan olup organik madde varlığında Cr(III)'e indirgenmektedir. Bu dönüşüm asidik topraklar gibi asidik ortamlarda daha hızlı olmaktadır. Bununla birlikte Cr(VI)'nın yüksek düzeyleri, ortamın indirgeme kapasitesinin üstünde olup bir kirletici olarak davranmaya başlar. Ayrıca Cr(III)' de aşırı oksijen varlığında Cr(VI)'ya oksitlenebilir ve çok toksik bir forma tekrardan dönüşmüş olur (Vajpayee ve ark., 2000; Başçı, 2009'dan).

Endüstriyel atıksularda ve sanayi atıklarında ise krom, kromat CrO_4^{2-} , dikromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ olarak ve genelde altı değerlikli olarak bulunur. Bunların en toksik olanı heksavalan (Kromat) formudur. Cr(VI) bileşikleri suda çok çözünmesinden ve değişkenliğinden dolayı Cr(III)'ten daha toksiktir. Cr^{+6} formu akciğerler gibi çeşitli doku tiplerinin hücre membranlarından kolayca geçebilir ve hücre içinde Cr^{+3} 'e indirgenir. Cr(VI) aerobik şartlar altında kolayca Cr(III) haline indirgenir. Cr(III) güçlü asit olarak sınıflandırılmaktadır (Yılmazer, 2006; Savlak, 2008).

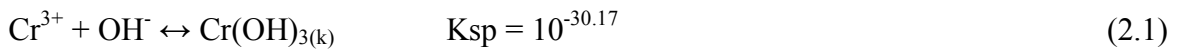
Krom kimyasının anlaşılmasında en önemli faktör, bir oksidasyon seviyesinin diğerine dönüşmesinin anlaşılmasıdır. Kromun kimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılması amacıyla potansiyel-pH (Eh-pH) diyagramı kullanılır. Şekil 2.2'de krom için oluşturulmuş Eh-pH diyagramı verilmiştir. Burada görüldüğü gibi pH 7-13 arası kromit minerali (Cr_2O_3) veya krom (III) hidroksit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) oksitlenerek kromata (CrO_4^{2-}) dönüşmektedir. pH < 5'te suda bulunan en temel krom formu Cr(III) iyonudur. Cr(III) iyonu oksitleyici koşullar altında pH'ya bağlı olarak bikromata (HCrO_4^-) veya dikromata ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dönüşmektedir (Proctor ve Finley, 1997).



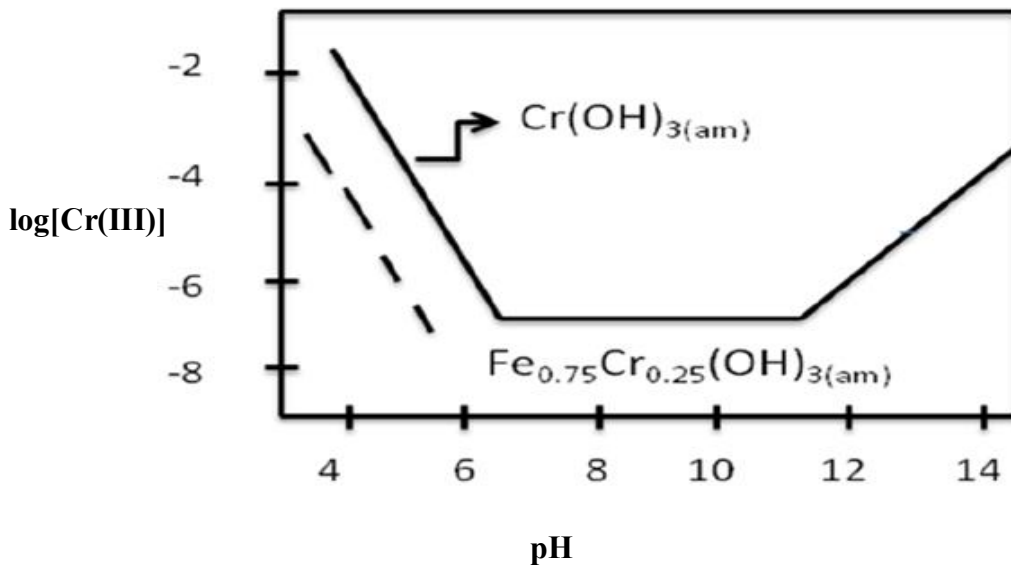
Şekil 2.2. Kromun pH'ya bağlı indirgenme-yükseltgenme (Eh-pH) diyagramı (Barnhart, 1997).

Redoks koşullarına (pE) ve pH'ya bağlı olarak atıksu ve yeraltı sularında Cr(III) formunda CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ ve Cr(OH)_3 iyonları halinde, Cr(VI) formunda ise HCrO_4^- , CrO_4^{2-} veya $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ olarak bulunur.

Cr(III) ün sudaki mevcudiyeti, ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır. Oksijenin çok az olduğu veya olmadığı sistemlerde, Cr(III) ortamda baskın halde bulunmakta, alkali şartlarda Cr(OH)_3 halinde çökerek çözelti ortamından ayrılmaktadır. Cr(III)'ün çözünürlüğü arıtma sistemleri ve doğal çevre açısından oldukça önemlidir. Denklem (2.2) Cr(III) formunun alkali koşullardaki reaksiyonunu göstermektedir.



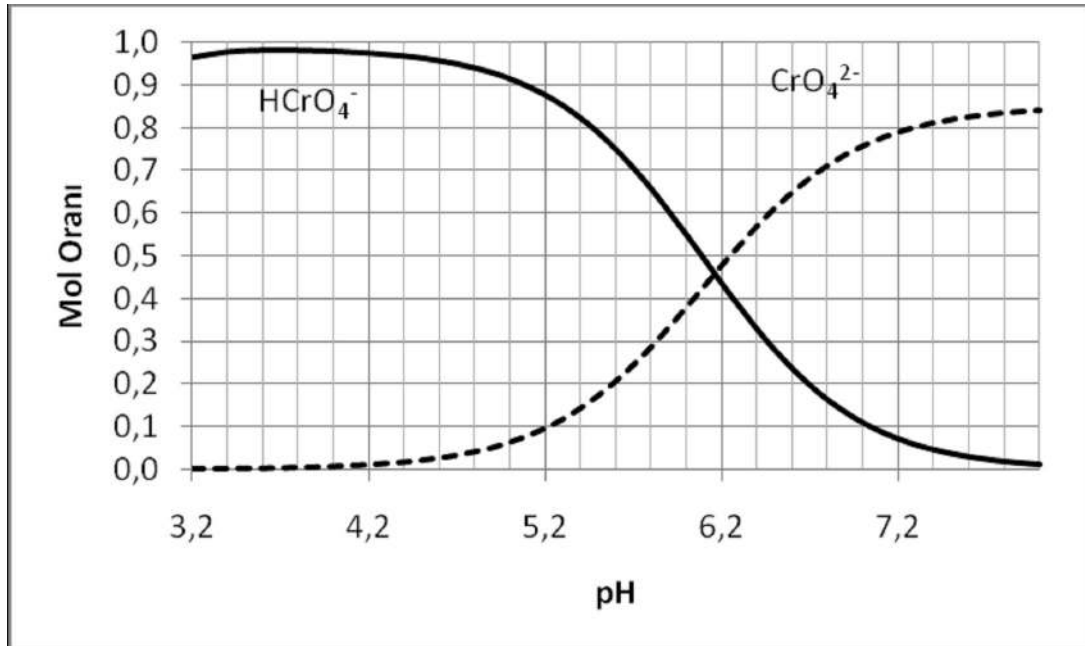
Cr(III) çözünürlüğünün artması, kromun bitkiler tarafından alınmasından arıtma ünitelerinde kimyasal olarak çöktürülmesine kadar geniş bir alanda etkili olabilmektedir. Şekil 2.3'te Cr(III)'ün pH'ya bağlı çözünürlük diyagramı verilmiştir. Burada görüldüğü üzere pH arttıkça Cr(III) çözünürlüğü düşmekte ve ortamda Fe iyonlarının da bulunmasıyla demir-krom hidroksit ($\text{Fe}_x \text{Cr}_{(1-x)} (\text{OH})_3$) ve/veya demir-krom (oksi) hidroksit ($\text{Fe}_x \text{Cr}_{(1-x)} \text{OOH}$) katıları oluşmaktadır (Eary ve Rai, 1988; Schwertmann vd., 1989).



Şekil 2.3. pH'ya bağlı Cr(III) çözünürlük grafiği (Palmer ve Puls, 1994).

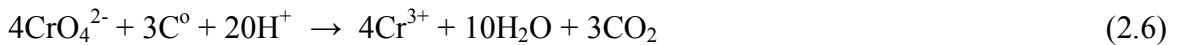
Cr(VI) bileşiklerinin pH'ya bağlı değişim diyagramı ise Şekil 2.4'te verilmiştir. Burada ortamda önce bikromat (HCrO_4^-) formları bulunurken pH arttıkça krom (VI)'nın bu formu azalmaktadır. Buna ve pH artışına bağlı olarak ortamda kromat (CrO_4^{2-}) formu oluşmaya başlamaktadır.

Krom sistemlerinde görülen en önemli süreçlerden bir tanesi indirgenme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar atıksu ve yeraltı sularında krom arıtımının temelini oluştururlar. Genel olarak, Cr(III) ile Cr(VI) arasındaki redoks reaksiyonları aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Powell vd., 1995; Doğaroğlu, 2010'dan) :



Şekil 2.4. Cr(VI) bileşiklerinin pH'ya bağlı dağılımı

Ayrıca, yeraltı sistemlerinde ve atıksularda organik maddeler elektron vericisi olarak görev yapıp Cr(VI) bileşiklerini Cr(III) bileşiklerine dönüştürmektedir:



Cr(VI) arıtım teknolojilerinin başında pirit ile Cr(VI) indirgeme yöntemi gelmektedir. Bu yöntemde piritin indirgen özelliğinden faydalanılmaktadır. Arıtma ünitelerinde ve yeraltı sistemlerinde pirit ile Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucu oluşan Cr(III) iyonları ya kil veya toprak gibi adsorbent yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olmakta ya da suda hidrolize olarak Cr(OH)_x 'e dönüşmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise $\text{Cr(OH)}_{x(k)}$ ve $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(1-x)}(\text{OH})_{3(k)}$ gibi çözünürlüğü son derece düşük bileşiklerin oluşması kromun yeraltı suyunda hareketliliğini azalttığı gibi arıtma ünitelerinde çökelişip sudan uzaklaşmasına imkân sağlamaktadır. Ancak, pirit ile Cr(VI) arıtım yönteminde karşılaşılan en temel sorun, işlem sonunda oluşan Fe ve Cr çökeltilerinin zamanla pirit yüzeyini kaplayarak piritin indirgen özelliğini kaybetmesine neden olmalarıdır (Li vd., 2009; Bartlett ve Kimble, 1976; Gu ve Chen, 2003; Losi vd., 1994; Wittbrodt ve Palmer, 1995, 1996).

2.4. Sulardan Ağır Metal Giderme Yöntemleri

Ağır metaller sulu ortamlarda bulunuş şekillerine bağlı olarak farklı ayırma ve arıtım prosesleriyle arıtılırlar. Bu amaçla en fazla kimyasal çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanacak giderme işlemi ağır metalin organik ve inorganik yapısına bağlı olduğu kadar, sulu ortamdaki konsantrasyonuna, ayırma amacına ve ayrılacak metalin değerine bağlı olarak da farklılıklar gösterebilmektedir (Dean v.d., 1972). Arıtmaya tabi tutulan katı atıkların içerdiği metaller genellikle inorganik bileşikleri halindedir.

2.4.1. Kimyasal Çöktürme

Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın metot kimyasal çöktürmedir. Ağır metaller genellikle, hidroksitleri, sülfürleri ve karbonatları halinde çöktürüldükten sonra filtrasyonla uzaklaştırılabilirler. Ancak, ağır metaller amonyak, siyanür ve benzeri kompleksleştirici maddelerle birlikte bulundukları zaman hidroksit şeklinde çöktürülmeleri yeterli bir sonuç vermeyebilir. Bu gibi durumlarda metaller doğrudan sülfürleri şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılabilirler. Ayrıca hidroksit şeklinde

çöktürme sonucu çözeltide kalan ağır metaller de sülfürleri halinde ikinci bir çöktürmeyle uzaklaştırılabilirler. Ağır metal sülfürlerinin çözünürlükleri hidroksitlerine oranla daha az olduğundan, sülfür halinde çöktürme ile daha iyi bir giderme sağlanabilir.

Ağır metallerin atık sulardan, hidroksitleri halinde çöktürülmeleri yoluyla uzaklaştırılması, yaygın bir yöntemdir. Normalde bu proses çözelti pH'ını minimum çözünabilirlik noktasına getirebilmek için çözeltiye kostik soda veya kireç eklenmesini içerir. Arta kalan metal derişimi pH'ın kompleks bir fonksiyonu olup; en düşük arta kalan metal derişimine optimum pH değerlerinde ulaşılır. Optimum değerin altına inildiği veya üzerine çıkıldığı zaman arta kalan metal derişimi artacaktır.

Hidroksitler halinde çöktürme basit, etkili ve kullanılagelmiş bir yöntem olmakla birlikte; bazı metal hidroksitlerinin yüksek çözünürlüğe sahip olması ve amfoterik özelliklerinden dolayı bu yöntemin kullanım kısıtlamaları söz konusudur. Amfoterik metaller hem asit hem baz gibi hareket ederler ve aşırı asit ve baz çözeltilerinde yeniden çözünürler. Bu nedenlerden dolayı, diğer arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Ağır metallerin, sülfürleri halinde çöktürme metoduyla uzaklaştırılması; hidroksitler halinde çöktürmenin mümkün olmadığı durumlarda alternatif bir çöktürme yöntemidir (EPA, 2003; Eryıldız, 2010'dan). Sülfürlü bileşiklerle yapılan çöktürme işlemi sonucunda meydana gelen en önemli problemlerden biri, çöktürme reaktifinin aşırı miktarda kullanılmasının önemli bir kirletici olan hidrojen sülfür oluşmasına sebep olmasıdır. Diğer bir problem de, çöktürülen metal sülfürlerin havaya maruz kaldıklarında metal sülfatlara yükseltgenebilmesidir. Metal sülfatlar kolaylıkla çözünerek tekrar kirliliğe neden olurlar.

2.4.2. İyon Değişirme

İyon değişirme prosesi; atıksuyun, bir reçine içinden geçtiği bir sistem olup; esas olarak adsorpsiyon sistemine benzer. Ağır metal gideriminde; reaktif (adsorpsiyon) alanları için, bağlı gruptan daha güçlü çekime sahip metal iyonları, bu bağlı grupta yer değiştirir ve dolayısıyla ağır metal iyonlarının atıksudan uzaklaştırılması sağlanır.

İyon değişimi, katı madde yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik kuvvetlerle tutunan iyonların çözeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde meydana gelen geri dönüşümlü, çift yönlü denge reaksiyondur. İyon değiştiriciler,

fonksiyonel grupları negatif yüklü olduğunda katyon değiştirici, pozitif yüklü olduğunda ise anyon değiştirici olarak hareket ederler (Eckenfelder, 1989; Wentz, 1989).

İyon değiştirme metodu atıksulardan ağır metalleri uzaklaştırmak ve geri kazanmak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Metal kaplama proseslerinden meydana gelen atıkların içerdęi krom ve diğer ağır metalleri uzaklaştırmak için genellikle iyon değişimi metodu kullanılmaktadır. Değişik metalleri kazanmak için farklı türden iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan reçineler doğunluğa eriştiği zaman, reçine yatağı bir asit veya baz ile rejenere edilir (Bridgwater ve Mumford, 1979; Eckenfelder, 1989; Gurnham, 1965; Lanoutte, 1977).

Metal yüklü reçine, sodyum klorit gibi yoğunlaştırılmış bir iyon çözeltisi kullanılarak periyodik olarak yenilenmelidir. Bu işlemde metaller reçineden ayrılır. Ayrılan metallerin yüklü olduğu sıvı arıtılmalı veya bertaraf edilmelidir.

İyon değişirmede kullanılan reçineler organik maddeleri adsorbe etmeye meyilli olduklarından, sistemden organik maddeler uzaklaştırılmalıdır. Rejenerasyon çözeltisi atıksudan daha yüksek konsantrasyonda metal iyonu içerdęinden, çözeltideki metaller zararsız hale getirilmeli veya uzaklaştırılmalıdır. İyon değiştirme yöntemi özellikle, rejenerasyon çözeltisinden metallerin geri kazanılabildiği veya çözeltinin tekrar kullanılmasının mümkün olduğu durumlarda ve diğer giderme yöntemlerinin etkili olmadığı hallerde uygulanabilir (Lanoutte, 1977).

İyon değiştirme sisteminin verim ve performansı genelde pH, sıcaklık ve kirletici derişimine bağlıdır. Bu sistemler, iyon değiştirme reçinelerini tıkama eğiliminde olan askıda katıların derişimlerini azaltmak için genelde belli oranlarda ön arıtım gerektirirler. İyon değiştirme teknolojisinin uygulaması, maliyet ve reçine değiştirme kapasitesi yönünden, 500 mg/l veya daha az toplam çözünmüş katı içeren suların arıtılması ile sınırlıdır. İyon değiştirme prosesinin oldukça yüksek işletme ve bakım masrafları vardır (EPA, 2003).

2.4.3. Ters Osmoz

Yarı geçirgen bir zardan çözücü moleküllerin seyreltik çözeltiden derişik çözeltiye kendiliğinden geçişine osmoz denir. Ancak, derişik çözeltiye çözücünün geçişini engelleyecek basınçtan daha fazla bir basınç uygulandığında çözücü derişik çözeltiden seyreltik çözeltiye akmaya başlar. Buna ters osmoz denir. Proses yarı geçirgen membran

materyallerini ve basıncı kullanarak, seçilen iyonların geçişini yavaşlatır veya durdurur. Ters osmozda, atıksuya basınç uygulanır ve temiz suyun membrandan geçmesi sağlanır. Ters osmoz atıksuyu iki bileşime ayırır: Membrandan geçen kısım, geri dönüştürme veya deşarj etmeye uygundur ve kalan derişik çözelti (EPA, 2003).

Ters osmoz temel olarak moleküler elek gibi yarı geçirgen membranları kullanarak derişim artırma olayıdır. Membranlar sentetik organik maddelerdir. Bu tür bir prosesle iyon, kolloid ve partikül halindeki bileşenleri sıvılardan, bir organik bileşigi diğerlerinden, saf suyu tuzlu sudan veya inorganik bir bileşigi organik bileşiklerden ayırmak mümkündür. Çözölmüş maddeleri ayırma işleminin tamamen sıvı fazda gerçekleştirilmesi bu proseslerin en büyük avantajıdır. Bu yöntemle arıtılan atığın orijinal hacminde % 80-97'lik bir azalma meydana gelebilir. Bütün ağır metalleri içeren atıksulara uygulanabilir.

Ters osmoz yöntemiyle metal uzaklaştırma; yüksek kurulum maliyetleri, bakımının zorluğu ve yüksek enerji gereksinimi nedenleriyle limitli bir kullanıma sahiptir. Ağır metal gideriminde ters osmoz, çeşitlilik gösteren giriş şartlarına uyum sağlayamayan hassas bir prosestir. Örneğin kalsiyum, manganez, demir gibi iyonların bulunması membranları tıkayabilir. Sonuç itibarıyla, genellikle onarım gerekmektedir. Verim oranının ve membran ömrünün uzun olması için ters osmoz yöntemi kullanılmadan önce atıksudaki pH, sıcaklık ve askıda katı oranı istenen seviyeye getirilmelidir (Balkaya, 1998; EPA, 2003).

2.4.4. Solvent Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu sıvı fazda bir iyon değıştirme yöntemi olup bir organik reaktif ile metal içeren çözeltinin temasıyla gerçekleştirilir. Çözeltiye ilave edilen uygun bir reaktifin metal iyonu ile reaksiyona girerek organik bir çözücüde çözünebilen metal komplekslerinin oluşması esasına dayanır. Bu amaçla petrol eteri dietil eter, benzen, kloroform ve diğer bazı organik çözücüler reaktif olarak kullanılırlar. Metal kompleksinin uygun bir reaktif fazına alınmasından sonra bu faz ayrılır. Metal komplekslerini içeren organik faz sulu asit ile çalkalanarak olay tersine döndürölür ve metal iyonu sulu faza geçer. Asit strippingi de (sıyırma) denen bu işlemle metal iyonu safsızlıklardan arındırılarak su fazına alınır ve genel metotlarla kazanılabilir (Dean v.d., 1972).

Atık çözeltiilerden bakırı solvent ekstraksiyonu ile kazanmak mümkündür. Bu işlem sıvı fazda bir iyon değıştirme işlemidir. Özellikleri birbirine benzeyen elementleri

birbirinden ayırabilecek en uygun yöntemdir. Suda çok çözünen bir organik çözücü ile metal çözeltiden ekstrakte edilerek alınır.



Bakırın Solvent ekstraksiyonunda kullanılan organik reaktifler; hidroksil oksim, phidroksi benzofeondur (Sittig, 1973).

2.4.5. Elektrokoagülasyon

Atıksularda, koagüle edilen partiküller atıksu içerisinde bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, ağır metal, KOI, TOC ve AKM'nin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır (Can, 2002; Deniz, 2010'dan).

2.4.6. Sementasyon

Sementasyon bir metalin kendi tuzundan oluşan sulu çözeltilerinden başka bir elektropozitif metal yardımıyla çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Sementasyon prosesi özellikle bakır üretim prosesleri başta olmak üzere endüstride uzun zamandır kullanılmaktadır. Sadece hidrometalurjide değil aynı zamanda atıksuların arıtımında da kullanılmaktadır. Yöntemin kontrolünün kolaylığı ve değerli metallerin geri kazanılabilirliği sementasyonun avantajlarıdır (Nosier ve Salam, 2000).

Sementasyon elektrokimyasal bir çöktürme şekli olarak da düşünülebilir. Bu proses atıksularda bulunan ve indirgenebilen metalik iyonları çöktürmek ve geri kazanmak için kullanılır. Fotoğraf atıksularındaki gümüşün çöktürülmesinde de kullanılır. Özellikle altın, gümüş veya bakır gibi değerli metallerin geri kazanımı için ekonomik bir yöntemdir (Freeman, 1998; Özverdi, 2005'den).

2.4.7. Buharlaştırma

Bu işlem özellikle metal kaplama endüstrisi yıkama çözeltilerinin hacmini azaltmak ve içerdikleri metalleri konsantre etmek için suyun buharlaştırılması esasına dayanır. Buharlaştırma ile elde edilen konsantre çözeltiler yeniden kullanılabilir. Bu proses, metal kaplama çözeltilerinin ve durulama sularının buharlaştırılarak değerlendirilmesi için kullanılır. Enerji gereksinimi fazla olması nedeniyle pahalı bir yöntemdir. Genellikle konsantrasyon seviyesini yükseltmek için bir ön işlem olarak uygulanır (Sittig, 1973).

2.4.8. Yükseltgeme

Gerek ağır metaller, gerekse boyarmaddelerin gideriminde kullanılan ve serbest radikallerin oluşumuna dayanan yükseltgeme yöntemleri, kirliliğe neden olan molekülleri tamamen mineralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincir bileşikler haline getirmek için kullanılan yöntemlerdir. H_2O_2 ve Fenton ayırıcı ile yükseltgeme, ozon ile yükseltgeme, fotokatalitik yükseltgeme, $NaOCl$ ile yükseltgeme ve elektrokimyasal yöntemler başlıca yükseltgeme yöntemleri olmaktadır (Erkut, 2008).

Elektro-kimyasal prosesler; bir atık suda kimyasal yükseltgeme-indirgeme reaksiyonlarının başlatılması amacıyla iki elektrot arasında uygulanan direkt elektrik akımını kullanır. Tarihi seyri içinde elektro-kimyasal prosesler ham metallerin saflaştırılması veya sıvı solüsyonlardan değerli metallerin kazanılması amacıyla kullanılmıştır. Artı yüklü metal iyonları eksi yüklü elektrot (katot) tarafından çekilerek burada indirgenmesini sağlarlar. İndirgenen metaller katot yüzeyinde metalik bir tabaka oluşturur. Eksi yüklü iyonlar artı yüklü elektrot (anot) tarafından çekilerek yükseltgenirler.

Elektro-kimyasal prosesler çözünmüş metaller için kullanılabilir. Çözünmüş metaller ya katot üzerinde bir tabaka oluşturur ya da çözelti içinde çöker. Çökelen kısım arıtılması veya bertaraf edilmesi gereken inorganik bir çamur oluşturur. Elektrot üzerinde oluşan tabakanın uzaklaştırılmasında kullanılan asit çözeltisi ise uygun bir arıtım ve bertaraf gerektirir (EPA, 1996).

2.4.9. Biyolojik Arıtım

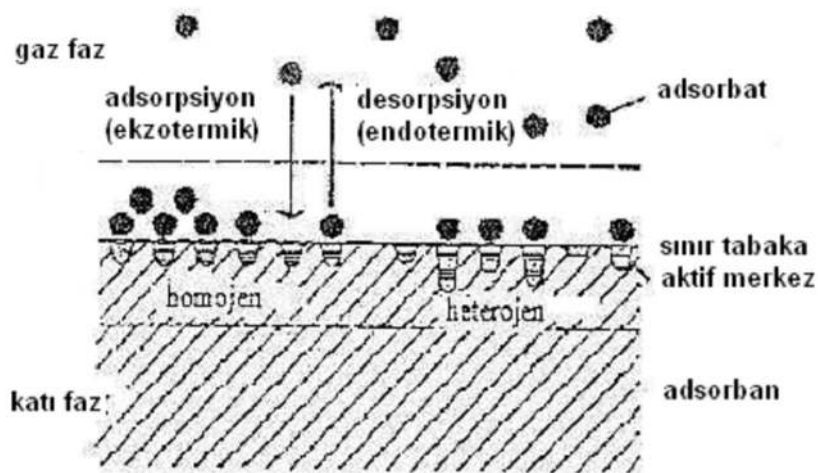
Ağır metallerin gideriminde biyolojik arıtım sistemleri proses atıksularından ağır metal ve askıda katıların, bakterilerin ortama ilavesiyle biyosorpsiyonun sağlanmasına dayanır. Çöktürme, yükseltgeme/indirgeme, filtrasyon ve biyoakümülyasyon gibi mekanizmalar, çeşitli tiplerde biyolojik arıtma tiplerine dâhil edilebilir.

Biyolojik arıtım prosesleri, kimyasal arıtım metodlarına göre maliyetinin düşük olması, düşük slaç üretimi, esnek dizayn karakteristikleri, alıcı ortama uyumu ve arıtım performansı gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, deşarj limitlerini sağlamak için ilave arıtlara ve biyolojik prosesler sıcaklık ve diğer mevsimsel salınımlara duyarlı olduklarından önarıtıma ihtiyaç duyulabilir (EPA, 2003).

2.4.10. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katı maddeye adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri Şekil 2.5'te şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 2.5. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri .

Adsorpsiyon olayı, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani, adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretli olmaktadır.

Herhangi şartlarda ΔG değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.8)$$

Standart şartlar için;

$$\Delta G_o = \Delta H_o - T\Delta S_o \quad (2.9)$$

şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, ΔS ve adsorpsiyon entalpi değeri ΔH 2.8 eşitliği ile sıcaklığa bağlı kalarak farklı değişimler göstermektedir. Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarı bulunmaktadır. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasındaki sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın hacminden, gazın basıncıdaki azalma yolu ile adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Adsorpsiyon olayında, katı yüzeyinde adsorbe edilen miktar, sıcaklığa, basınca ve adsorbe edilecek madde ile yüzey arasındaki enerjiye bağlıdır. Bundan dolayı adsorbe edilen madde miktarı;

$$w = f(T, P, E) \quad (2.10)$$

şeklinde verilir.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında sıcaklık sabit tutulursa, enerjide sabit olduğundan gaz fazından adsorpsiyon işleminde yalnızca basınca, çözeltilerden adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağlı olarak değişmektedir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren diyagramlara adsorpsiyon izotermi denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulursa adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Bir gram adsorplayıcı yığınının bir molekül tabakası ile yani mono moleküler olarak kaplanması için gerekli

madde miktarına tek tabaka kapasitesi denilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşittir (Sarıkaya, 1993; Do, 1998).

2.4.10.1. Adsorpsiyon Türleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir.

Özellikle 1980’den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmıştır.

Çözülmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Sarıkaya, 1993; Do, 1998).

2.4.10.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yani kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller absorbanı büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve absorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna

“lokalize adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir.

2.4.10.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C derecenin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır (Karakaya, 2008).

Kimyasal adsorpsiyon egzotermik (ısı veren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir.

Tablo 2.4'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

Tablo 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki Gazlar Sıvılar Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığın altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir. (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir. (10-50 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanılırsa beklenmedik başka tepkimelere yol açılabilir.
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklara reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir.

2.4.10.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetlerin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar, yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardı ardına görülür. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır.

2.4.10.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu Kasan ve Stegmann (1988) tarafından ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların tutulması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde

mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğin sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar.

Biyolojik desorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar absorban, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle birlikte olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır (Karakaya, 2008).

2.4.10.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi; katı + gaz $\rightleftharpoons$ katı adsorplanmış faz şeklindedir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli (kısmi molar serbest entalpi);

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln[p/p_o] \quad (2.11)$$

$$\ln[p/p_o] = [\mu_a - \mu_o] / RT = \Delta G^0 / RT \quad (2.12)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln[p/p_o] = -RT \ln K \quad (2.13)$$

şeklinde olacaktır.

Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi ΔH^0 ads değeri ve standart entropi değişimi ΔS^0 değerleri van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır. Van't Hoff eşitliği;

$$\ln K = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (2.14)$$

şeklinde verilmektedir.

2.4.10.3. Adsorpsiyon İzotermi

Gaz-katı dengesi için, adsorpsiyon izotermi için yapılan ilk sistematik sınıflandırma 1940'da Brunauer, Deming, Denning ve Teller tarafından ortaya atılmıştır. Bu izotermi oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar;

- Adsorban tipi
- Adsorplanan tipi
- Gaz ve katı yüzey arasındaki moleküllerin etkileşimidir.

Şekil 2.6'da 6 tip adsorpsiyon izotermi şematik olarak verilmektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için bazı özellikleri tespit etmek üzere düzenlenen bu izotermi bazıları, çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerlidir. Şekildeki p/p_0 bağıl denge basıncını, c/c_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p_0 doymun buhar basıncını, c_0 ise doymun çözeltinin derişimini göstermektedir. Bu izoterm tiplerini açıklayacak olursak;

Tip I. Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Bu mikrogözeneklerin dolması, kısmen düşük basınçlarda ($< 0.1p/p_0$) meydana gelmektedir. Adsorpsiyon $\sim 0.5 p/p_0$ 'da tamamlanmaya başlamaktadır.

Tip II. Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan, katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Tip II izotermi mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin karışımı olan karbonlarda gözlenmektedir.

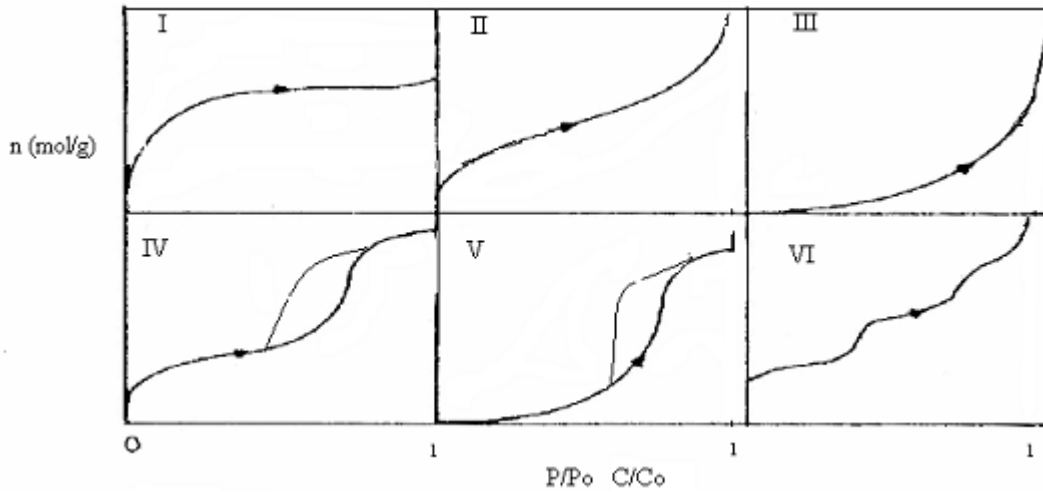
Tip III. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip IV. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

Şekil incelendiğinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerizisi denir. Bu durumda dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması için açıklanır. Genellikle mikro ve mezogözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip V. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü düşük olan mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Tip VI. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.



Şekil 2.6. Adsorpsiyon izoterm tipleri

2.4.10.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan gazın miktarı, gazın basıncı ile artmaktadır ve bunun ifadesi

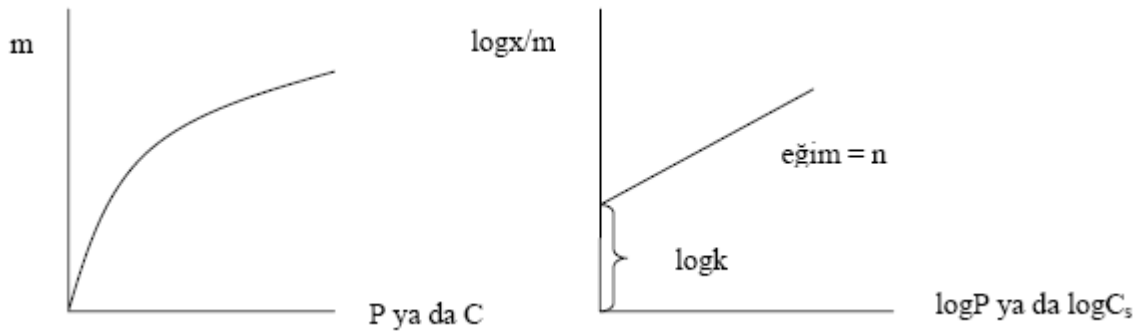
$$\frac{x}{m} = k \cdot P^n \quad (2.15)$$

Eşitliği ile verilir. Burada x, m gram adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı, P adsorplanan gazın kısmi, k ve n Langmuir sabitleridir. k ve n' i bulmak için 2.15 denkleminin logaritması alınır ve

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.16)$$

elde edilir.

$\log(x/m)$ ile $\log P$ arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi n' e, ordinatı kestiği nokta ise $\log k$ ' ya eşittir. Freundlich adsorpsiyon izotermi I.tip izotermi açıklar fakat adsorplanan maddenin bir limite erişmesi olayını açıklayamaz. Freundlich izotermi, basınç yerine konsantrasyon alınarak çözeltilerden adsorpsiyona uygulanabilmektedir.



Şekil 2.7. Freundlich izotermi'nin grafik değerlendirmesi

2.4.10.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir'in gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile teorik yaklaşım aşağıdaki kabullere dayanır.

- a) Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi ihtiva eder.
- b) Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- c) Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır.
- d) Farklı merkezlere bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

Langmuir denkleminde adsorplanan madde ile adsorplanmış madde molekülleri arasında dinamik bir denge oluşur. Langmuir denklemi;

$$\frac{P}{x/m} = \frac{1}{KX_m} + \left(\frac{1}{X_m}\right) \cdot P \quad (2.17)$$

Eşitliği ile verilir. Buradaki

P: Dengede iken gazın basıncı

x/m: m gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı

X_m: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit

K: Adsorbe olan maddenin bağlanma enerjisi ile ilgili olan sabit

K ve X_m sabitlerini bulmak için

P/(x/m) ile P arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi (1/X_m)'ye, ordinatı kestiği nokta (1/KX_m)'ye eşittir. Langmuir I. ve II. izotermi açıklar. Langmuir denklemi çözümlere uygulandığında olumlu sonuçlar vermektedir. Çözümlere uygulanması halinde langmuir denklemi

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{KX_m} + \left(\frac{1}{X_m}\right) \cdot C \quad (2.18)$$

şeklinde yazılır.

2.4.10.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi için verilen kabullerden de anlaşılabileceği gibi bu izoterm tek tabaka adsorpsiyonu için verilmiştir. Yüksek basınçlarda monomoleküler yerine multimoleküler tabakaların oluştuğu gözlenmiş ve bu durum Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilerek çok tabaka adsorpsiyonuna uygulanmış ve B.E.T izotermi olarak bilinen

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0} \quad (2.19)$$

bağıntısı ile verilir. Burada

V: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi

P₀: T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı

V_m: Yüzey bir unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri (tek tabaka kapasitesi)

c: Verilen her hangi bir sıcaklıkta bir sabit olup adsorplama gücünün bir ölçüsüdür.

$$c = \exp [(q_1 - q_L) / RT] \quad (2.20)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q₁ birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını, q₁ - q_L = q net adsorpsiyon ısısını göstermektedir.

P / P₀ ile P / V (P₀ - P) arasında grafik çizilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi (c-1) / V_m.c 'ye, ordinatı kestiği nokta 1 / V_m.c'ye eşittir. Bu iki eşitlikten V_m, V_m den de spesifik yüzey alanı bulunur. BET izotermi II. ve III. tip izotermi açıklar.

2.4.10.3.4. Gibbs Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonla yüzey gerilimi arasındaki doğru bağlantı ilk önce 1878 yılında J.W. Gibbs tarafından elde edilmiştir. Gibbs denklemi kimyasal potansiyelden yararlanılarak bulunmuştur ve seyreltik çözeltilerde

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (2.21)$$

Bağıntısıyla verilir. Burada

Γ : Birim yüzeyde adsorbat miktarı (Adsorbat fazlalığı) (mol. m^{-2})

C: Konsantrasyon (mol.L^{-1})

R: Gaz sabiti ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T: Mutlak sıcaklık (K)

$d\gamma/dC$: Çözelti konsantrasyonu ile çözeltinin yüzey geriliminin artış hızı ($\text{J.L.mol}^{-1}\text{m}^{-2}$)

Bu denkleme göre

$d\gamma/dC$ ' nin konsantrasyonun artması ile ara yüzey gerilimi değişerek sağ taraf negatif olur ve Γ pozitif olur.

2.4.10.3.5. Temkin İzotermi

Temkin eşitliği

$$\Theta = \frac{n}{n_m} = a \ln bp \quad (0,2 < \theta < 0,8) \quad (2.22)$$

şeklinde verilmiştir. Buradaki a ve b birer sabiti p ise denge basıncını göstermektedir. Basınç yerine derişim alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir.

2.4.10.3.6. Fowler İzotermi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik

$$b_p = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta \cdot w}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.23)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki; p denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, k_B Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, w ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir.

2.4.10.3.7. Harkins- Jura İzotermi

Termodinamik yoldan türetilen bu eşitlik grafiği bir doğru vermek ve hacim 1 atm ile 273,15 K deki değer olmak üzere

$$\lg\left(\frac{p}{p_0}\right) = B - C/v^2 \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Denklemdaki B ve C sabitleri sırayla bu eşitliğe göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunmaktadır. Azot adsorpsiyonu için

$$\frac{A}{m^2 \cdot g^{-1}} = 4,06C^{1/2} \quad (2.25)$$

eşitliğinden özgül yüzey alanına ulaşılabilir.

2.4.10.3.8. Polonyi İzotermi

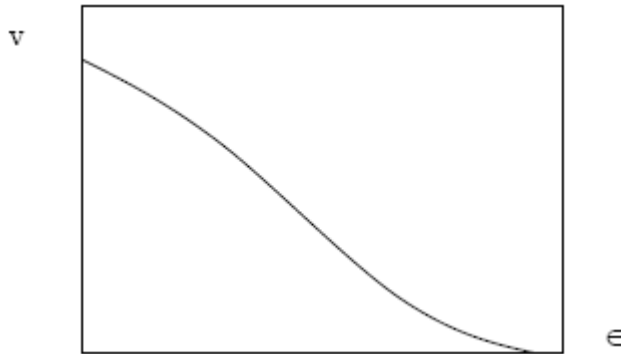
Polonyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı p denge basıncına eşit olan buhar fazından basıncı p^0 olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış

$$\varepsilon = \Delta G = RT \ln (p^0 / p) \quad (2.26)$$

şeklinde gösterilmiştir. Basınçlar yerine derişimler alınarak aynı eşitlik çözültiden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polonyi potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir. Adsorplanan madde miktarı $n/\text{mol g}^{-1}$ olarak alındığında sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi

$$\frac{v}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}} = nV_s \quad (2.27)$$

eşitliğinden bulunur. Bu hacim de sıcaklıkla değişmemektedir. Adsorpsiyon izotermi olarak son iki bağıntıdan bulunan niceliklerle çizilen $\varepsilon - v$ grafiğine Polonyi karakteristik eğrisi denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan değişmedikçe ε ve v sıcaklıkla değişmeyeceğinden karakteristik eğri de sıcaklıkla değişmez.



Şekil 2.8. Polonyi karakteristik eğrisi

2.4.10.3.9. Dubinin-Radushkevich-Kagener İzotermi

Dubinin ve Radushkevich Şekil 2.8'deki Polonyi karakteristik eğrisini mikro gözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gaus dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini

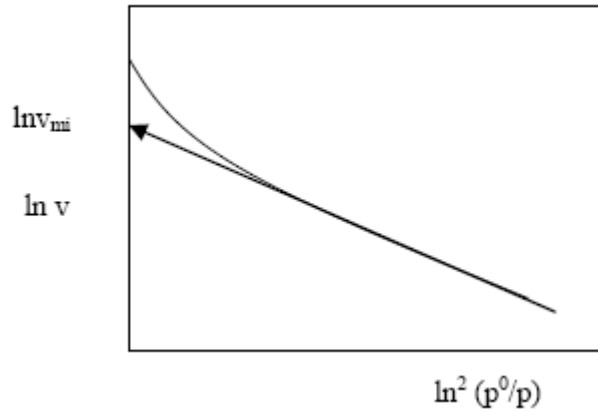
$$v = v_{mi} \exp(-k\varepsilon^2/\beta^2) = v_{mi} \exp [(-k/\beta^2)R^2T^2 \ln^2 (p^0/p)] \quad (2.28)$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleştirmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln v = \ln v_{mi} - (B/\beta^2)T^2 \ln^2 (p^0/p) \quad (2.29)$$

$$\ln v = \ln v_{mi} - D \ln^2 (p^0/p) \quad (2.30)$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D = (B/\beta^2)T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti, v_{mi} ise özgül mikro gözenek hacmini göstermektedir. Son bağıntının grafiği Şekil 2.9'da çizilmiştir. Bu eğrinin doğrusal kısmının uzantısından $\ln v_{mi}$ değeri okunmakta ve v_{mi} özgül mikro gözenek hacmine geçilmektedir.



Şekil 2.9. Dubinin-Radushkevich-Kaganer denkleminin grafiği

Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikro gözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzey adsorpsiyonundan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikro gözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele hacim dolum kuramı da denilmektedir. Basınçlar yerine derişimler alınarak son eşitlik çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılmaktadır. Dolan mikro gözeneklerin içindeki adsorplanan madde miktarının ancak gözenek yüzeylerinin tek tabaka ile kaplanmasına yetecek kadar olduğunu belirleyen Kaganer tek tabaka kapasitesinin mikro gözenekleri dolduran

adsorplanan madde miktarına eşit alınabileceğine göstermiştir. Buna göre V_s adsorplayıcı sıvısının molar hacmi olmak üzere

$$n_m = v_{mi} / V_s \quad (2.31)$$

eşitliğinden tek tabaka kapasitesine geçilebilmektedir. Bu nicelik

$$A = (v_m / 22400) L \quad a_m = n_m L \quad a_m \quad (2.32)$$

eşitliğinde kullanılarak mikro gözenekli katıların özgül yüzey alanı bulunmaktadır. Formüldeki a_m bir molekülün kapladığı alanı, L avogadro sabitini göstermektedir.

2.4.10.3.10. Kiselev İzotermi

En küçük mezo gözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezo gözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan gözeneklere por, çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise kor adı verilmektedir. Katının bir gramı içinde bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A , korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından dolayı A_k değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır. Kılcal yoğunlaşma başladığında adsorpsiyon filmi ile buhar arasındaki ara yüz bozulmaya başlamakta ve kılcal yoğunlaşma sonlandığında tümüyle ortadan kalkmaktadır. Kılcal yoğunlaşma sırasında ortadan kalkan A_k alanı adsorpsiyon izoterminin kılcal yoğunlaşma bölgesinden yararlanılarak bulunabilmektedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı p^0 olan yığın sıvıdan buhar basıncı p olan kılcal sıvıya dn mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi birbirine eşitlendikten sonra ele geçen diferensiyel denkleminin belirli integrali alınarak Kiselev denklemi aşağıdaki gibi bulunur.

$$dg = dn R T \ln (p/p^0) = \sigma dA_k \quad (2.33)$$

$$A_k = \frac{RT}{\sigma} \int_{n_k}^n \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) dn \quad (2.34)$$

Kılcal yoğunlaşma başladığında A_k değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır. Kiselev denklemindeki σ sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezo gözenekler tümüyle dolana dek katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir. Bu denklemden belirli integral grafiksel yoldan bulunur. Bu amaçla adsorpsiyon eğrisinden yararlanılarak $\ln(p/p^0) - n$ grafiği çizildikten sonra n_k ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan bulunur.

2.4.10.3.11. Frumkin İzotermi

Genel matematik ifadesi;

$$\theta/(1-\theta)e^{-2a\theta} = k.C_e \quad (2.35)$$

olan Frumkin izoterminin lineerleştirilmiş eşitliği;

$$\ln \theta/(1-\theta)C_e = \ln[k] + 2a. \theta \quad (2.36)$$

şeklindedir (O'Hanlon ve Forster, 2000).

2.4.10.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile adsorbent ve adsorplanan madde miktarı arasındaki temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

Kesikli işletim şartları altında yürütülen adsorpsiyon proseslerinin kinetiğinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalara yönelik gerçek boyuttaki sistemlerin dizaynı açısından da önemlidir. Kinetikler kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne kadar hızlı şekilde gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklar. Sorpsiyon prosesinin doğası adsorbent sisteminin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve

sistem şartlarına bağlıdır. Katı/sıvı karışımlarında gerçekleşen prosesleri açıklamak için yaygın olarak kullanılan kinetik ifadeleri I. derece (Lagergren modeli) ve II. derece (Ho modeli) kinetik modelleridir.

Bir çözeltide bulunan iyonun adsorban tarafından sorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan iyonlar, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareket olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen iyonlar buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Daha sonra iyonlar adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak iyonun, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir. Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer sıvı hareket ettirilirse yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olmaktadır. 2. basamak adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise prosesin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir.

Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplananın, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olması film tabakası difüzyonu olarak adlandırılır. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir. Film tabakasına gelen adsorplananın buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi ise sınır tabakası difüzyonudur. Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi parçacık içi difüzyondur. En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması yani sorpsiyon meydana gelir.

Kinetikler için kullanılan modeller arasından yaygın olarak kullanıldığı belirtilen I. derece kinetik modeli aşağıdaki denklemde belirtilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.37)$$

Bu denklemin (2.37),

$t=0$ ile t aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınırları dahilinde integrali alınırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.3} t \quad (2.38)$$

Denklem 2.38 lineer ve non-lineer durumlar göz önünde bulundurularak yeniden düzenlenirse lineer durumlar için;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3} t \quad (2.39)$$

ve non-lineer durumlar için Pseudo I. Derece;

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \exp(-k_1 t) \quad (2.40)$$

veya;

$$q_t = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilirler.

Burada; k_1 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (dk^{-1}), q_e denge halinde adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) belirtmektedir.

II. derece kinetik modeli ise lineer durumlar için Denklem 2.38'deki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.42)$$

Non-lineer durumlar için Pseudo II. derece ise aşağıdaki denklem kullanılmaktadır:

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.43)$$

Burada; k_2 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (g/mg.dk), q_e dengede adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q herhangi bir t anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonunun miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

2.4.10.5. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler

Adsorbanın özellikleri

- Parçacık büyüklüğü (yüzey alanı)
- Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri

Adsorbantın özellikleri

- Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- Moleküler büyüklüğü
- Moleküler yapısı
- Sıvı içerisindeki derişimi

Ortamın özellikleri

- Sıcaklık
- pH
- Zaman
- Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler (Öztekin, 2009)

2.4.10.6. Adsorpsiyonun Başlıca Uygulama Alanları

Gaz ve sıvı fazdan adsorpsiyonunu belli başlı kullanım alanları sırasıyla aşağıda verilmektedir:

1. Gazların kurutulması,
2. Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi,
3. Bir buharlaştırıcı terk eden gazlardan çözücünün geri kazanımı,
4. Gazların fraksinasyonu,
5. Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması,
6. Fermantasyon ürünleri ve bitki özetlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması,
7. İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması,
8. Ham şeker şuruplarının renginin giderimi,
9. Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması,
10. Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su sağlama ön işlemi,
11. İzomer aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması.

2.4.10.7. Adsorpsiyonla Ağır Metal Giderim Çalışmaları (Literatür Özeti)

Li ve arkadaşları (2008) sulu çözeltiden tütün sapları ile Pb(II) adsorpsiyonunu incelemek için yaptıkları çalışmada başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu, adsorbent dozu, temas süresi, pH ve sıcaklık parametreleri üzerine çalışmışlardır. Tütün saplarıyla Pb(II) adsorpsiyonu için optimum pH değeri 5.0 olarak bulunmuştur. Kurşun iyonlarının giderimi 10, 30 ve 50 mg/L konsantrasyonlarda, 120 dakika temas süresinde 299K sıcaklıkta ve 0.8 g adsorbent kullanarak sırasıyla % 94.37, % 92.10, % 90.43 olarak tespit edilmiştir. Tütün sapları üzerine incelenen Pb(II) adsorpsiyon termodinamiği kendiliğinden ve endotermik olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyona ait Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri türetilmiş ve Freundlich izoterminin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon ikinci derece kinetik denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Neticede sulu çözeltilerden Pb(II) giderimi için tütün saplarının etkili bir malzeme olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Li vd., 2008).

Aydın ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir çalışmada ise, sulu çözeltilerden Cu(II) adsorpsiyonu için mercimek (LS), buğday (WS) ve pirinç (RS) kabukları gibi düşük maliyetli adsorbentlerin kabiliyetleri değerlendirilmiştir. Cu(II)'nin gideriminde çözelti pH'ı, sıcaklık, temas süresi, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorbent dozlarının etkisi araştırılmıştır. Adsorbent olarak kullanılan mercimek, buğday ve pirinç kabukları Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden temin edilmiştir. Bu adsorbentler yüzey kirlerini uzaklaştırmak için çift destile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Süreci 383K'de 24 saat süreyle hava ile kurutma takip etmiştir. Adsorbentler 0.6 mm'lik elekten geçirilmiş ve herhangi bir ön arıtma olmadan deneylerde kullanılmıştır. Adsorbentlerin bir örneği hızlı ve tam yanma elde etmek için oksijen altında 1273K'de fırına atılmış ve bunun sonucunda C ve H içeriği LS, WS ve RS için sırasıyla 33.53,44.59,51.37;4.67,6.56,6.93 olarak tespit edilmiştir. Kül miktarı ise yine fırında yakma sonucu sırasıyla 9.18, 2.58, 22.80 olarak tespit edilmiştir. Temas süresi deneyleri 293K sıcaklıkta yapılmış ve optimum temas süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. LS, WS ve RS için Cu(II) yüzde adsorpsiyon pikine pH 6'da ulaşılmıştır. Sıcaklığın artması ile Cu(II)'nin giderimi artmıştır. LS, WS ve RS adsorbentleri üzerine Cu(II) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 293, 313 ve 333K sıcaklıkta sırasıyla 8.977, 9.510 ve 9.588; 7.391, 16.077 ve 17.422; 1.854, 2.314 ve 2.954 mg/g bulunmuştur (Aydın vd., 2008).

Malik ve arkadaşları (2005), tarafından yapılan sulu çözeltilerden Cr(III) iyonları için ayçiçeği sapının potansiyeli ve kinetikleri ve termodinamik profili çalışmasında, Cr(III) iyonları için ayçiçeği sapının (180-300 µm) potansiyeli ayrıntılı olarak incelenmiştir. Maksimum sorpsiyon ($\geq$ 85), (70.2 µM) Cr(III) iyonlarının 0.001M nitrik ve 0.0001M hidroklorik asit çözeltilerinden 10 dakika içinde 30 mg yüksek yoğunluklu ayçiçeği sapı kullanılarak tamamlanmıştır. Sorpsiyon verilerinin Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich ve Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir. Termodinamik araştırmalar sonucunda geri dönüşümsüz, egzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği ifade edilmiştir. Sonuç olarak ucuz ve farklı bir adsorbent olan ayçiçeği sapının önderiştirme ve sulu ortamdan Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılabileceği ifade edilmiştir (Malik vd., 2005).

Wang ve arkadaşları (2003) ise, çeşitli düşük maliyetli adsorbentleri(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS, çelik yünü, Mg yumakları, Cu yumakları, Zn yumakları, Al yumakları, Fe yumakları, kömür ve GAC) kullanarak sulu çözeltilerden yalnız Co ve Zn ağır metallerinin giderimini araştırmışlardır. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 1600 m²/g ve 0.9 ml/g

olarak belirlenmiştir. FeS, GAC, kömür, Cu ve Zn kullanıldığı zaman giderim çözelti pH'ından daha az etkilenmiştir. Öte yandan, FeS, GAC, kömür, Cu, Zn ve Al granülleri kullanılarak Co giderimi çözelti pH'ının artışı ile hafif artmıştır. Giderim % 20 ile % 60 arasında olduğu bulunmuştur. Mg granülleri tüm konsantrasyon aralığında (0.67-333 mg/l) Co için yüksek bir giderime sahip olduğu, çelik yünü üzerinde Zn adsorpsiyonunun kobalttan çok hızlı olduğu tespit edilmiştir. Kesikli deneyler Co ve Zn'nin gideriminde çelik yünü ve Mg yumaklarının çok etkili olduğunu göstermiştir. 1.7 g /L'lik bir adsorbant miktarı için, Mg yumakları ve çelik yün, başlangıç metal konsantrasyonunun 35 mg/L'den daha az olduğu durumda % 94'ten daha fazla giderime sahip olduğu tespit edilmiştir (Wang vd., 2003).

Pehlivan ve Altun (2008), ceviz, fındık ve badem kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) metalini adsorplama amacıyla yaptıkları çalışmada; temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, çözelti pH değeri ve adsorbent dozu etkisi incelenmiştir. Krom iyonunun uzaklaştırılmasında denge koşullarına 100 dakikadan sonra ulaşıldığı ifade edilmiştir. Optimum pH'nın ceviz ve fındık adsorbentleri kullanımı için 3.5 ve badem için ise 3.0 olduğu belirtilmiştir. Maksimum Cr(VI) iyonu sorpsiyon kapasitesinin sırasıyla ceviz, fındık ve badem için 8.01, 8.28 ve 3.40 mg/g olduğu ifade edilmiştir. En uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu belirtilmiştir. Yüzde giderimin 0.5 mM konsantrasyonda ceviz için % 85.32, fındık için % 88.46, badem için ise % 55.00 olarak bulunduğu ve Cr(VI) iyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin fındık kabuklarıyla sağlandığı sonucuna varılmıştır. Sonuçlar KNO₃ (0.01–0.1 M) aralığında iyonik konsantrasyonların Cr(VI) giderimi için önemli bir azalma oluşturduğunu göstermiştir. Küçük ölçekli sanayi atıksularından Cr(VI) giderimi için ceviz, fındık ve badem kabuklarının kullanılabileceği ve bunun daha ekonomik olacağı belirtilmiştir (Pehlivan ve Altun, 2008).

Demirbaş (2004), kayın ve kavak ağaçlarından delignifikasyon sonucu elde edilen lignin ile sulu çözeltilerden kadmiyum ve kurşun adsorpsiyonu amacıyla yaptığı çalışmada, kullanılan malzemenin iyi bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini ve verilere Langmuir modelinin uygulandığı belirtilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 8.2-9.0 ve 6.7-7.5 mg / g olduğu ayrıca Pb(II) için 330K'de 4 saat süreyle % 95.8 ve Cd(II) için 290K'de 10 saat süreyle % 95 olduğu ve adsorpsiyonun endotermik olduğu belirtilmiştir. Ağır metal iyonlarının pH'dan etkilendiği ve Pb(II) adsorpsiyonunun pH=5 değerinde maksimuma ulaştığı tespit edilmiştir (Demirbaş, 2004).

Kadirvelu ve arkadaşları (2001), coirpith karbon üzerine endüstriyel atıksulardan toksik ağır metallerin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Coirpith atığı ceviz işleme sanayilerinden toplanmıştır ve güneş ışığında kurutulmuştur. Atıksular gerekli konsantrasyonlar için seyreltilerek karbon konsantrasyonu ve pH çalışmaları için kullanılmıştır. 0.1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH ayarlanmıştır. Cu(II) için 5, Pb(II) için 4, Ni(II) ve Hg(II) için 3.5, Cd(II) için 4 pH değerlerinde coirpith karbon tarafından Cu(II) için % 73, Hg(II), Pb(II) ve Cd(II) % 100 ve Ni(II) için % 92 maksimum giderim göstermiştir. pH 4-5 aralığında maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir. Artan karbon konsantrasyonlarında metal iyonlarının yüzde giderimi artmıştır. Cu(II), Hg(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin kantitatif giderimi için gerekli karbonun minimum konsantrasyonları sırasıyla, 450, 125, 300, 300 ve 250 mg/50 ml olarak ölçülmüştür (Kadirvelu, 2001).

Yine Wang ve arkadaşları (2009), Alligator yabani otunu kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderimini kesikli çalışmalarda başlangıç pH'ı, temas süresi, reaksiyon sıcaklığı ve adsorbent konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Alligator yabani ot Çin'de Lianyungang'da, büyüyen yabani numunedan alınmıştır. Bitki dokuları kirleri çıkarmak için musluk suyu ile yıkanmış ve ardından 1:10 aseton çözeltisinde bir gece bırakılmıştır. Sonra, materyal deiyonize su ile durulanmış ve 60°C'de kurutulmuş ve nihayet toprak biyosorpsiyon deneyler için 100 mesh elekten geçirmek için bir öğütücü ile öğütülmüştür ve bu numune deneylerde kullanılmıştır. Cr(VI)'nın en iyi şekilde giderimi pH 1'de gerçekleşmiştir. Alligator otunun dozu 8 g/L ve pH=1 şartlarında Cr(VI)'nın çözeltiden giderimi 40 ve 50°C sıcaklıklarda sırasıyla % 97 ve % 99'dan fazla olduğu, ancak 30°C sıcaklıkta % 86 olarak bulunmuştur. Optimum temas süresi ise 30 dk olarak tespit edilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları Cr(VI)'nın geri kazanılması için pH'ı 6.6 olan deiyonize su ile 0.2 mol/L NaOH çözeltisi ile yapılmıştır. Sonuçlar önceden yüklenmiş Alligator otdan Cr (VI) desorbsiyonu için deiyonize su kullanıldığında Cr(VI)'nın geri kazanılmasının görülmeyişi göstermiştir. 0.2 mol/ L NaOH ile de çok az desorpsiyon olmuştur. 1, 4 ve 24 saat temas süresinde Cr(VI) desorpsiyon yüzdeleri sırasıyla % 2.6, 8.9 ve de 14.2 olarak tespit edilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu için kurutulmuş Alligator otu düşük maliyetli ve verimli bir alternatif olarak tespit edilmiştir (Wang vd., 2009).

Gupta ve arkadaşlarının (2008) pirinç kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden kurşun giderimi amacıyla yaptıkları çalışmada; temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonda 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 °C sıcaklıkta

çalışılmış ve veriler Langmuir izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Sürecin sonunda optimum temas süresinin 30 dk olduğu ve 0.5 g adsorbent yeterli olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun azaldığı sonucundan adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir (Gupta vd., 2008).

Yapılmış diğer bir çalışmada ise Jain ve arkadaşları (2010), ağaç elması kabuğu üzerine (WAS), metilen mavisini (MB) ve kristal viyole (CV) gibi iki bazik boyanın adsorpsiyonunu kesikli adsorpsiyon tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Ağaç elması kabuğu (*Feronia acidissima*) herhangi bir kimyasal işleme uğramadan adsorpsiyon deneyleri için doğrudan kullanılmıştır. Kabuk çelik fabrikasından zeminlenmiş ve çıkan kırıntılar destile su ile iyice yıkanmış ve 24 saat için 100°C’de hava fırınında kurutulmuş, - 240 mesh boyutunda İngiliz standart eleklerden geçirilmiş ve bu şekilde kullanılmıştır. WS’nin pH, pHzpc, C, H ve kül değerleri sırasıyla 6.89, 5.62, % 45.22, % 6.21 ve % 4.5 olarak ölçülmüştür. Çözelti pH’nın artması ile bazik boyaların adsorpsiyonu artmıştır ve pH=10’da her iki boya için maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir. Denge temas süresi ise 6 saat olarak belirlenmiştir. WAS adsorpsiyonunda kristal viyole (130 mg/g) için adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavisinden (95.2 mg /g) daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Tarıma dayalı ve ucuz materyal olan WAS’ın atıksu arıtımında boyaların uzaklaştırılması için kullanılan birçok pahalı adsorbentler için alternatif olabileceği tespit edilmiştir (Jain ve Jayaram, 2010).

Amarasinghe ve Williams (2007), düşük maliyetli bir adsorbent olan çay atığını kullanarak atıksulardan Cu ve Pb giderimi için yaptıkları çalışmada, toplu deneyleri adsorpsiyon ve kinetik sürecini etkileyen faktörleri belirlemek amacıyla yapmışlardır. Hem kesikli sistemde hem de kolon sisteminde yürütülen çalışmada adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban dozunun, başlangıç metal konsantrasyonunun, pH değerinin ve partikül boyutunun etkileri incelenmiştir. Partikül boyutu küçükken adsorpsiyon oranının ve kapasitesinin daha yüksek olduğu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesine en yüksek pH 5-6 aralığında ulaşılmıştır. Sırasıyla Cu ve Pb için 48 ve 65 mg / g değerinde en yüksek metal giderimi sağlanmıştır. Kinetik çalışmalar, ilk 15-20 dakikalık temas süresinde, kurşun ve bakırın % 90’ı veya daha fazlasının giderilmesiyle hızlı olduğunu ortaya koymuştur. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak belirlenmiştir ve sözde ikinci derece kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Pb, tüm deneysel koşullar altında Cu’a kıyasla daha yüksek yakınlık ve adsorpsiyon hızı göstermiştir. Sonuç olarak çay atığı

literatürde düşük maliyetli adsorbanlar ile karşılaştırıldığında daha iyi adsorbent olduğu belirlenmiştir (Amarasinghe ve Williams, 2007).

Özacar ve arkadaşlarının (2008) meşe palamudu tanen reçinesi üzerine yaptıkları kurşun adsorpsiyonu çalışmasında; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich denklemler kullanılarak deneysel izoterm verileri analiz edilmiştir. Denge verilerine göre en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu belirtilmiştir. Temas süresinin artışıyla adsorplanan miktarın da arttığı ve 90 dk sonra dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Çalışmada 0.1 g/100mL adsorban miktarı, 75–100 µm tanecik boyutu, 0.242-1.450 mmol/L konsantrasyon aralığı, pH=4 ve 298K’de sulu çözeltilerden meşe palamudu tanen reçinesi üzerine kurşun adsorpsiyonu için denge ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar adsorpsiyon işlemi için sözde ikinci dereceden denkleminin en iyi korelasyon olduğunu göstermiştir. Ayrıca geniş bir yelpazedeki konsantrasyonun sulu çözeltilerden kurşun giderimi için meşe palamudu tanen reçinesinin önemli olduğu ve bunun önerilebileceği sonucuna varılmıştır (Özacar vd., 2008).

El-Ashtoukhya ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları nar kabuğunun adsorbent olarak kullanılmasıyla sulu çözeltilerden bakır ve kurşun giderimi çalışmasında; adsorpsiyon deneylerinin bir fonksiyonu olarak pH, temas süresi, çözelti konsantrasyonu ve adsorbent dozu parametreleri incelendi. Maksimum adsorpsiyon için optimum pH kurşun ve bakır için sırasıyla 5.6 ve 5.8 olarak ve temas süresi her iki metal için 120 dk olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon deneysel denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi için analiz edilmiştir. Kurşun iyonları için Langmuir > Temkin > Freundlich ve bakır iyonları için ise Freundlich > Temkin > Langmuir şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri sözde birinci ve ikinci dereceden, Elvoich denklemler ve partiküller difüzyon modelleri kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar ikinci derece modelinin adsorpsiyon kinetik verilerini en iyi anlatan model olduğunu göstermiştir (El-Ashtoukhya vd., 2008).

Ajmal ve arkadaşları (2003), pirinç kabuğunu adsorbent olarak kullanıp atıksulardan kadmiyum(II) giderimi ve geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Kadmiyumun sorpsiyonun temas süresine, konsantrasyona, sıcaklığa, adsorbent dozuna ve çözeltinin pH’sına bağlı olduğu belirtilmiştir. Süre arttıkça adsorpsiyonun artarak 60. dakikada dengeye ulaştığı ve pH 12’ de maksimum değere ulaşıldığı tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda Langmuir sabitleri ve termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Süreç, işlemin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Sonuçların atıksulardan Cd(II)

giderimi için pirinç kabuğunun bir adsorbent olarak başarıyla kullanılabileceğini gösterdiği belirtilmiştir (Ajmal vd., 2003).

Ayyapan ve arkadaşları (2005), tarımsal atıklardan sağladıkları karbonu kullanarak sulu çözeltilerden Pb(II) giderimi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada başlangıç metal konsantrasyonu, temas süresi, pH ve adsorbent dozu etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon için sanayiden aldıkları meyve özü ve şeker küspesinden ve kâğıt sanayiden aldıkları talaşlardan elde ettikleri adsorbentler ile kurşun giderimi incelenmiş ve en etkin adsorbanın meyve özü olduğu gözlenmiştir. Kurşunun giderim kinetikleri Weber ve Morris partikül içi difüzyonları kullanılarak difüzyon olguları ve Lagergren oranları kullanılarak incelenmiştir. Verilerin uygulanabilirliği Langmuir and Freundlich izotermi ile analiz edilmiştir. Metal giderimi meyve özü tabanlı karbon ile temas süresi 120 dakika içinde % 100'e ulaşmıştır ancak denge her üç adsorban için 30 dakika içinde elde edilmiştir ve optimum pH 5 olarak bulunmuştur. Kurşunun giderimi başta konsantrasyonun artışı ile azalmıştır. Toplu çalışmalarda giderim kinetiği birinci dereceden ifadeler olduğunu göstermiştir, bununla beraber parçacık içi difüzyon kontrolünde olmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar açıkça kurşunun sulu çözeltilerinden giderilmesi için üretilen tarımsal atıklardan elde edilen karbonun potansiyelini göstermiştir (Ayyapana vd., 2005).

Demirbaş ve arkadaşları (2008), fındık kabuğu ile sulu çözeltilerden bakır iyonları giderimi amacıyla yaptıkları çalışmada, (1-360 dk) temas süresi, (0-75, 75-150 ve 150-200 µm) partikül boyutu, (25-60°C) sıcaklık ve (3-7) çözelti pH'sı olmak üzere farklı koşullar altında inceleme yapmışlardır. Partikül boyutu değerlerinin azalması ile sorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH değerlerinin artmasıyla ise sorpsiyon kapasitesinin de arttığı ayrıca sıcaklığın artışıyla da adsorpsiyonun daha elverişli olduğu belirtilmiştir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleri için işlenmiş ve Langmuir izoterm modelinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. İncelenen adsorpsiyon kinetiği sonucuna göre en uygun denklemin ikinci dereceden bir denklem olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak farklı koşullar altında sulu çözeltilerden Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Demirbaş vd., 2008).

Schiewer ve Patil (2008), zengin pektin içerikli meyve atıkları (narenciye, elma, üzüm vb.) ile ağır metal giderimi üzerine çalışmışlardır. Narenciye kabuklarının ağır metal giderimi için daha uygun olduğu belirtilmiştir. (0.18-0.9 mm) partikül boyutunda, 30-80 dakika sonra dengeye ulaşıldığı ve sorpsiyon kinetikleri ikinci dereceden modeli izlediği söylenmiştir. Metal alımı 0.5 ve 0.9 meq/g arasında değişen kuru kabuk kapasiteleri ile ve

pH ile arttığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak turuncgil kabukları; düşük maliyeti, iyi giderim kapasitesi, hızlı kinetiği nedeniyle üzerinde çalışmaya değer umut vaat eden bir malzeme olduğu belirtilmiş (Schiewer ve Patil, 2008).

Malkoç ve Nuhoğlu (2005), çay fabrikası atıklarını kullanarak sulu çözeltilerden Ni(II) gideriminin araştırılması amacıyla yaptıkları çalışmada; adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu, çözelti pH'sı, karıştırma hızı ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık ve pH artışıyla Ni(II) adsorpsiyonunun arttığı ve pH=4'te maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı belirtilmiştir. Yapılan toplu adsorpsiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda (25-60 °C), Freundlich ve Langmuir izotermiyle tarif edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (Q_0), 25 °C'de, pH=4'te ve 15.26 mg/g Ni(II) olarak Langmuir izoterminden hesaplanmıştır. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (Q^0), optimum pH (4.0) ve sıcaklık (60 °C)'ta 18.42 mg/g elde edilmiştir. Termodinamik araştırmaları adsorpsiyon reaksiyonlarının kendiliğinden olduğu ($\Delta G^\circ < 0$), hafif endotermik ($\Delta H^\circ > 0$), ve geri dönüşümsüz ($\Delta S^\circ > 0$) olduğunu göstermiştir. Bir fabrika atığı olan çay atığının sulu çözeltilerden Ni(II) giderimi için kullanılabileceği ve endüstriyel atıksuların arıtımı için ucuz bir malzeme olduğu ifade edilmiştir (Malkoç ve Nuhoğlu, 2005).

Örnek ve arkadaşları (2007), toz haline getirdikleri palamut atıklarıyla kurşun adsorpsiyonu amacıyla yaptıkları çalışmada, denklem verilerini Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerini kullanarak analiz etmişlerdir ve en uygun izotermi Langmuir izotermi olduğunu belirtmişlerdir. Kurşun adsorpsiyonunun, partikül boyutunun ve pH'nın azalmasıyla arttığı, temas süresinin ise artışıyla arttığı ve 120 dakikada dengeye ulaştığı, dengeye gelme zamanının başlangıç kurşun konsantrasyonundan bağımsız olduğu belirtilmiştir. Partikül büyüğü 90-212 µm aralığında iken sırasıyla formaldehit ve sülfirik asit ile muamele edilen meşe palamudu ağacının adsorpsiyon kapasitesi 93.1 mg/g Pb ve 96.8 mg/g Pb olduğu ifade edilmiştir. Kurşun adsorpsiyon kinetikleri sözde birinci ve ikinci dereceden denklemler, partiküller difüzyon denklemi ve Elovich denklemi kullanılarak yapılmıştır. Sistemler incelendiğinde, sözde ikinci dereceden kinetik modelinin, deneysel verilere en iyi korelasyonu sağladığı görülmüştür. Sonuçlar formaldehit ya da sülfirik asitle muamele edilmiş meşe palamudunun, geniş bir yelpazedeki konsantrasyonunun sulu çözeltilerden kurşun giderimi için önemli bir potansiyelinin olduğunu göstermiştir. Ayrıca kurşun giderimi için pahalı malzemelere alternatif olabilecek bol ve ucuz bir malzeme olduğu ifade edilmiştir (Örnek vd., 2007).

Pehlivan ve arkadaşları (2008), şeker pancarı küspesi üzerine kurşun ve kadmiyum adsorpsiyonu amacıyla yaptıkları çalışmada; başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, temas süresi, başlangıç pH'sı ve adsorbent dozu gibi çeşitli parametrelerin giderim üzerindeki etkisini incelemişlerdir. % 70-75 Cd(II) ve Pb(II) giderimi için dengeye gelme süresinin 70 dakika olduğu ve her iki metal giderimi için optimum dozun 8 g/L olduğu belirtilmiştir. Maksimum Pb²⁺ giderimi 43.5 mg/g için pH=5.0 değerinde, Cd²⁺ giderimi ise 46.1 mg/g için pH= 5.3 değerinde, 25 °C'de elde edildiği ifade edilmiştir. Veriler en iyi Freundlich izotermine uyum sağladığını göstermiştir. Şeker pancar küspesi dozajındaki artış süresince, her iki metal için de adsorpsiyon miktarının artış gösterdiği belirtilmiştir. Sonuç olarak Şeker pancar küspesinin çok ucuz bir endüstriyel yan ürün olup, mükemmel tutma kapasitesine sahip olduğu ve hazırda büyük miktarlarda temin edilebilir olduğu için yüksek derecede seçici ve ucuz olan bu malzemenin metal iyonlarını sıvıdan uzaklaştırılması konusunda kullanılabileceği ifade edilmiştir (Pehlivan vd., 2008).

Aksu ve İsoğlu (2005), tarımsal atık olan şeker pancarı küspesiyle sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi üzerine yaptıkları çalışmada; başlangıç pH, sıcaklık ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. En yüksek Cu(II) giderimine (28.5 mg/g giderim kapasitesine), 250 mg/l başlangıç iyon konsantrasyonu, 25 °C ve pH=4.0 değerlerinde ulaşılmıştır. Denge verileri sıcaklığa bağlı olarak Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson ve Koble Corrigan izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışılan konsantrasyon ve sıcaklık aralıklarında en iyi izoterm modelinin Langmuir izotermi olduğu tespit edilmiştir. Yapılan termodinamik araştırmalar sonucunda ise adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği ($\Delta G^\circ < 0$), kısmen endotermik olduğu ($\Delta H^\circ > 0$) ve geri dönüşümsüz olduğu ($\Delta S^\circ > 0$) ifade edilmiştir. Sonuç olarak verilere bakarak ve bol bulunması, ekonomik olması gibi avantajlarıyla şeker pancarı küspesinin sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi için kullanılabileceği belirtilmiştir (Aksu ve İsoğlu 2005).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Üzüm Saplarının Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan üzüm sapsları Malatya ili Arapgir ilçesi Yazılı Köyü'nde butik şarapçılık yapan Güzay Şarap Fabrikasından temin edilmiştir. Üzüm sapsları işleme tabi tutulmadan önce oda sıcaklığında 10 gün, daha sonra 80°C'de 6 saat kurutulmuştur. Deneysel çalışmalar için kurutulan örnekler, öğütücüde öğütüldükten sonra -50 ile -200 mesh arasında değişen farklı fraksiyonlarda örnekler elde etmek amacıyla elenmiştir.

Üzüm tanelerinin ayrılması sırasında üzüm haplarının kopan yerlerinden bir miktar üzüm suyu sapslara bulaşmaktadır. Üzüm suyunun metal gideriminde herhangi bir etkiye sahip olup olmadığını belirlemek için yıkanmış üzüm sapslarıyla da optimize edilen şartlarda deneyler yapılmıştır. Bu amaçla; belirli miktarda alınan üzüm sapsları önce musluk suyunda iyice yıkanmış daha sonra saf sudan geçirilerek kurutulmuştur. Kuruyan örnekler aynı sistematiikle öğütölüp fraksiyonlanmıştır.

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.1. Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması

Analizlerde kullanılan Cr (VI) çözeltileri 5000 ppm'lik konsantrasyona sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99.5 saflıktaki K_2CrO_4 tuzundan hazırlandı. Bunun için K_2CrO_4 tuzundan 4.694 g tartılıp 250 ml'lik balon jodede bir miktar destile su ile çözüldükten sonra yine destile su ile 250 ml'ye tamamlandı.

3.2.2. Pb(II) Çözeltisinin Hazırlanması

Analizlerde kullanılan Pb(II) çözeltileri 5000 ppm'lik konsantrasyona sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99 saflıktaki $Pb(NO_3)_2$ tuzundan hazırlandı. Bunun için $Pb(NO_3)_2$ tuzundan

2.018 g tartılıp 250 ml'lik balon jojede bir miktar destile su ile çözüldükten sonra yine destile su ile 250 ml'ye tamamlandı.

3.2.3. Cu(II) Çözeltisinin Hazırlanması

Analizlerde kullanılan Cu(II) çözeltileri 5000 ppm'lik konsantrasyona sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99 saflıktaki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzundan hazırlandı. Bunun için $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 4.801 g tartılıp 250 ml'lik balon jojede bir miktar destile su ile çözüldükten sonra yine destile su ile 250 ml'ye tamamlandı.

3.2.4. Cd(II) Çözeltisinin Hazırlanması

Analizlerde kullanılan Cd(II) çözeltileri de yine 5000 ppm'lik konsantrasyona sahip standart stok çözeltisinin uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99 saflıktaki $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan hazırlandı. Bunun için $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 13.861 g tartılıp 250 ml'lik balon jojede bir miktar destile su ile çözüldükten sonra yine destile su ile 250 ml'ye tamamlandı.

3.2.5. Organik Asit İçerikli Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

3.2.5.1. Askorbik Asit – Metal Çözeltileri

10^{-2} M konsantrasyonunda askorbik asit içeren metal çözeltileri, 1.779 g % 99 saflıktaki askorbik asidin ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (Aldrich- 25.556-4) bir miktar saf su ile çözündürülüp daha sonra istenilen konsantrasyona uygun hacimde metal çözeltisi ilave edilerek litreye tamamlanması ile hazırlandı.

3.2.5.2. Sitrik Asit - Metal Çözeltileri

10^{-2} M konsantrasyonunda sitrik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması amacıyla, 2.1014 g saf sitrik asit ($C_6H_8O_7H_2O$) (Merck-K10523643) bir miktar saf suda çözündürüldü. Daha sonra stok metal çözeltilerinden istenilen konsantrasyona uygun hacimde çözelti eklenerek saf su ile litreye tamamlandı.

3.2.5.3. Oksalik Asit - Metal Çözeltileri

10^{-2} M konsantrasyonunda oksalik asit içeren metal çözeltileri hazırlandı. Bu amaçla % 99 saflıktaki oksalik asitten ($C_2H_2O_4.2H_2O$) (Merck-520 A13692) 0.910 g alınarak bir miktar saf suda çözündürüldü. Daha sonra stok metal çözeltilerinden istenilen konsantrasyona uygun hacimde çözelti eklenerek saf su ile litreye tamamlandı.

3.2.5.4. Tartarik Asit - Metal Çözeltileri

10^{-2} M konsantrasyonunda tartarik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması amacıyla, 1.516 g % 99 saflıktaki tartarik asit ($CHOHCOOH$)₂ (Surechem-T0502) bir miktar saf suda çözündürüldü. Daha sonra stok metal çözeltilerinden istenilen konsantrasyona uygun hacimde çözelti eklenerek saf su ile litreye tamamlandı.

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Öğütülmüş üzüm sapları kullanılarak sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının giderilmesinin amaçlandığı bu çalışmada, her bir metal iyonunun adsorpsiyonu üzerine etkin olan adsorbent dozu, partikül boyutu, temas süresi, başlangıç çözelti pH'sı, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri uygun miktarda çözelti ve adsorbenti içeren, termostatlı ve çalkalamalı su banyosu (GFL 1083) içerisine daldırılmış 250 ml hacmindeki erlenlerde yapılmıştır. Her bir deney sonrasında karışımlar mavi bant filtre kağıdından süzölmüş, süzöntülerde hızlı bir şekilde son pH ölçümleri (Orion 5star marka pHmetre) yapıp

metallerin çökmemesi için HNO_3 ile asitlendirme yapılmıştır. Asitlendirilen örneklerde gerekli metal iyon analizleri uygun metotlarla gerçekleştirilmiştir.

3.4. Desorpsiyon Deneyleri

Sulu ortamlardan Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının üzüm saplarıyla giderilmesi sonucunda geriye kalan arıtım artığı katı maddelerden adsorplanmış olan metallerin çevresel şartlar altında tekrar çözünme durumlarını ve dolu adsorbentin rejenerasyonunun ne ölçüde yapılacağını ortaya koymak için, farklı pH'larda desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler başlangıç pH'sı 2-11 arasında değişen farklı çözeltilerde, herbir metal iyonu için optimize edilen şartlarda belirlenmiş olan giderim verimlerinin doğruluğunu ve adsorpsiyon prosesinin tekrarlanabilirliğini ortaya koymak amacıyla yapılan tekrarlanabilirlik deneylerinden geriye kalan adsorpsiyon atıkları kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla, adsorpsiyon kalıntıları önce 105°C 'de kurutulmuş, daha sonra sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde desorpsiyon çözeltisiyle karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar 25°C 'deki su banyosunda 60 dk süreyle çalkalanmış, süzölmüş, metal iyonlarının çökmemesi için HNO_3 ile asitlendirilerek her bir metal iyonu için analiz edilmiştir.

3.5. Tekrarlanabilirlik Deneyleri

Herbir metal iyonu için optimize edilen şartların doğruluğunu ortaya koymak amacıyla tekrarlanabilirlik deneyleri yapılmıştır. Deneylerde, belli konsantrasyondaki herbir metal iyonu için 10 paralel örnek hazırlanmış ve optimize edilen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında 10 örnek ayrı ayrı analiz edilmiş ve sonuçların doğruluğu ve tekrarlanabilirliği tartışılmıştır.

3.6. Çözeltilerin Analizi

Adsorpsiyon ve desorpsiyondan sonra elde edilen çözeltilerde Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) ve toplam Cr analizleri uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standart çözeltiler kullanılarak Perkin Elmer AAnalyst800 model Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile gerçekleştirildi. Çözeltilerdeki Cr(VI) analizi ise Difenil Karbazit Yöntemiyle yapıldı

(APPA-AWWA-WPCF, 1989). Yöntem, Cr(VI)'nın asidik ortamda 1.5-difenil karbazit ile oluşturduğu renkli kompleksin spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için, 0.5 g difenil karbazitin 100 ml asetonda çözündürülmesiyle elde edilen difenil karbazit çözeltisi ve 6 N H₂SO₄ çözeltisi reaktif olarak kullanıldı. Cr(VI) çözeltilerinin analizinde, 2 ml 6 N H₂SO₄ ve 1 ml difenil karbazit çözeltisi 50 ml'lik bir balon jojeye konuldu. Bunun üzerine tayin edilecek çözeltiden uygun miktar alınarak 50 ml'ye saf suyla tamamlandı. Bu şekilde elde edilen renkli kompleksin analizi, Jenway marka spektrofotometre kullanılarak 540 nm dalga boyunda absorbansının belirlenmesiyle gerçekleştirildi. 0.1-1.0 mg-Cr(VI)/l lineer aralığındaki standartların okunan absorbans değerleri ile konsantrasyonları arasında lineer ilişki kuruldu ve bilinmeyen örneğin absorbansı bu ilişkiden yararlanarak konsantrasyon değerlerine dönüştürüldü.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öğütülmüş üzüm sapı kullanılarak sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi üzerine etkili olan pH, adsorbent dozu, temas süresi, partikül boyutu, başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri ayrıntılı olarak incelenmiş ve her bir parametre söz konusu metal iyonları için ayrı ayrı optimize edilmiştir. Optimize edilen şartların doğruluğu tekrarlanabilirlik testleriyle denetlenmiştir. Elde edilen veriler adsorpsiyon izotermlerine uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi ve mekanizması hakkında bulgular ortaya koyulmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon işlemleri sonucunda ikincil bir katı atık olarak açığa çıkan adsorpsiyon kalıntısından adsorplanmış olan metal iyonlarının yeniden çözünerek sulu ortamlara geçmesi desorpsiyon deneyleriyle incelenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1. pH'nın Etkisi

Adsorpsiyon ortamının pH değeri adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli parametrelerden biridir. Sıvı fazdan katı faza gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde ortamdan uzaklaştırılmak istenen adsorbantın yapısı ve adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları ortam pH'sından önemli ölçüde etkilenmektedir. Özellikle metallerin sıvı ortamdan adsorpsiyonunda çözeltinin pH değerindeki değişiklik, ortamdaki metal iyonlarında hidroliz, çökme, redoks reaksiyonları ve kompleks bileşikler oluşturma gibi etkilere sebep olabilmektedir (Mutlu, 2009). Bu nedenle adsorpsiyon proseslerinde öncelikli optimize edilen bir parametre haline gelmiştir. Sulu ortamlarda hidronyum (H_3^+O) ve hidroksil (OH^-) iyonları adsorbent yüzeyine kuvvetle adsorbe olduklarından, çözelti pH'sı değişir ve diğer çözelti iyonları çözelti pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler (Radha, 2008).

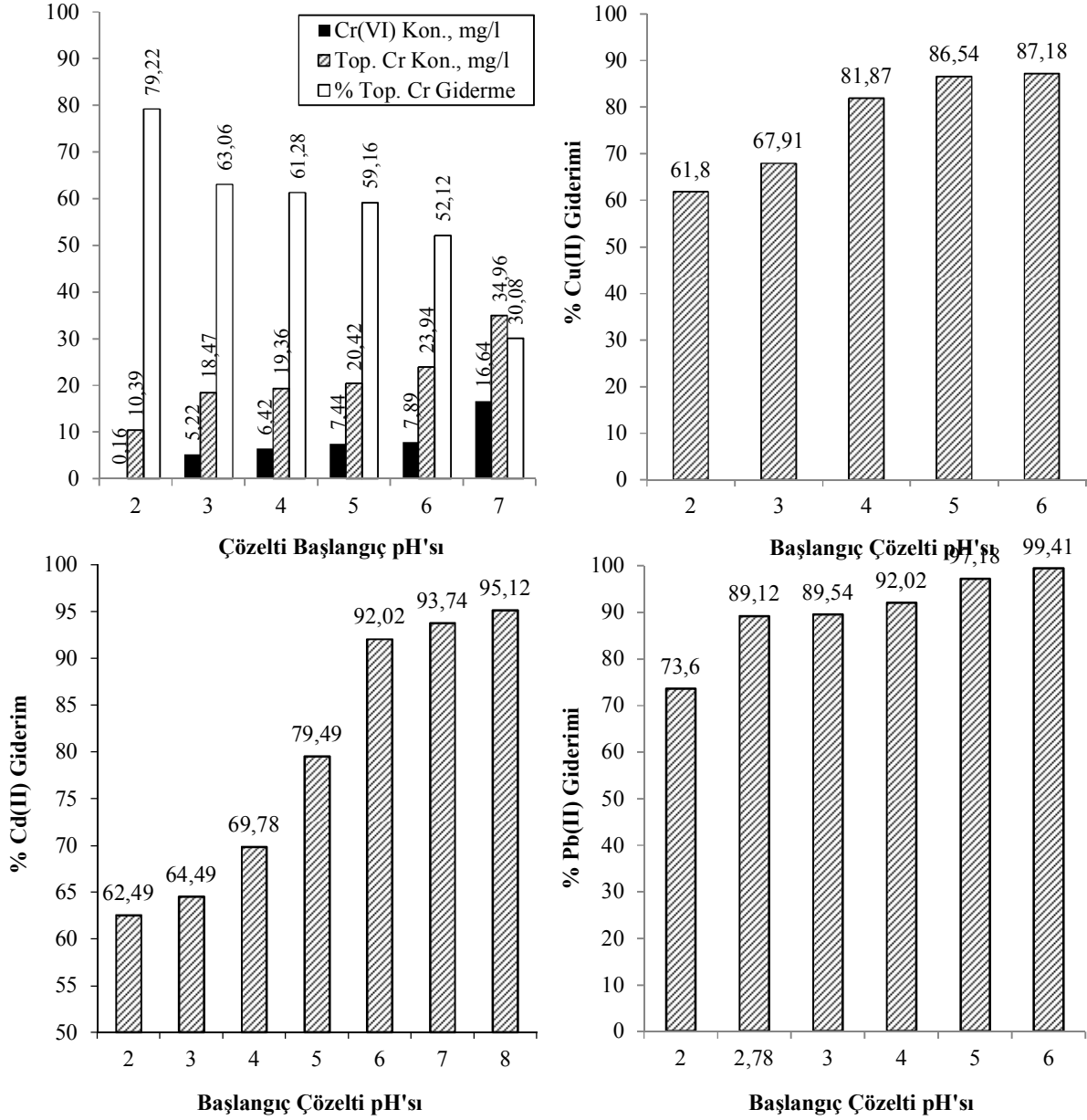
Düşük pH'larda ortamdaki H^+ iyonlarının fazla olmasından dolayı adsorban taneciklerinin etrafını H^+ iyonları kuşatır. Dolayısıyla asitliğin fazla olduğu ortamlarda metal iyonları adsorban yüzeyine fazlaca temas edemezler (Örnek, 2006). Yüksek pH'larda ise pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Böylece metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek

adsorpsiyon gözlenir (Etçi, 2008). Bunun sonucunda metal iyonları hidroksitlerle çeşitli kompleks yapılar oluşturdıklarından çoğunlukla negatif veya nötr olurlar. Örneğin $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_2$ veya $Cd(OH)_3^-$ vs.

Yukarıdaki bilgiler ışığında; üzüm sapı ile Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, ilgili metal iyonlarının hidroliz olma pH değeri dikkate alınarak sırasıyla Cu(II) için 2-6, Cd(II) için 2-8, Pb(II) için 2-6 ve anyonik Cr(VI) iyonlarının pH'ya bağlı çökme eğilimi olmaması nedeniyle 2-7 pH aralıklarında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi başlangıç çözelti pH değerinin artışına bağlı olarak katyonik formdaki Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyon verimlerinin arttığı, anyonik yapılı Cr(VI)'nın ise artan pH ile gideriminde azalmaların olduğu tespit edilmiştir. Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimindeki artışlara yukarıda da izah edildiği gibi, artan pH'ya bağlı olarak çözeltide artan OH⁻ iyonlarının adsorbent yüzeyine tutunarak yüzeyde negatif yüklü aktif merkezlerin sayısını veya yoğunluğunu artırmasının neden olduğu söylenebilir. Metal iyon giderim verimlerindeki artışlar Cu(II) için pH 5'den, Cd(II)'nin pH 6'dan, Pb(II) için ise pH 2.78'den sonra çok fazla değişmediği görülmektedir (Şekil 4.1). Ancak, Pb(II) pH'nın 5'in üzerine çıkmasıyla hidroliz olmaya başlaması nedeniyle giderimin hızla yükseldiği, prosesin adsorpsiyondan kimyasal çökmeye geçtiği tespit edilmiştir.

İzah edilmesi gereken en önemli pH etkisi, anyonik Cr(VI) iyonlarının gideriminde gözlenmiştir. Cr(VI) sulu ortamlarda pH'ya bağlı olarak kompleks CrO_4^{2-} veya $Cr_2O_7^{2-}$ anyonik yapıda bulunur. Üzüm saplarının bir anyonun gideriminde ne gibi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemek amacıyla, çalışmada anyon olarak yaygın kullanım alanına sahip olması nedeniyle Cr(VI) iyonları seçilmiştir. Cr(VI) organik maddelerin bulunduğu düşük pH'lı ortamlarda anyonik yapısını bozarak katyonik Cr(III)'e indirgenir. Bu durumda adsorpsiyon mekanizması da değişir. Bu etkiyi net olarak belirlemek için, her bir ortamda Cr(VI) ile birlikte toplam krom analizleri yapılmış ve Şekil 4.1'de Cr(VI) konsantrasyonu, Cr(VI) ve toplam krom giderimleri toplu olarak verilmiştir. pH 2'de organik yapılı üzüm saplarının etkisiyle Cr(VI)'nın kısmen Cr(III)'e indirgendiği ve muhtemelen geri kalanın da adsorplandığı tespit edilmiştir. Bu durumda da yüksek giderim verimleri elde edilmiştir (yaklaşık % 80). Ancak, artan pH ile indirgenme etkinliğinin azalmasına bağlı olarak, ortamda Cr(VI) konsantrasyonunun yüksek kaldığı ve Cr(VI)'nın da anyonik yapısı nedeniyle yüksek pH'larda düşük oranda adsorplandığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun pH değerlerinin sırasıyla 5; 6; 5 ve 2 olduğu söylenebilir.

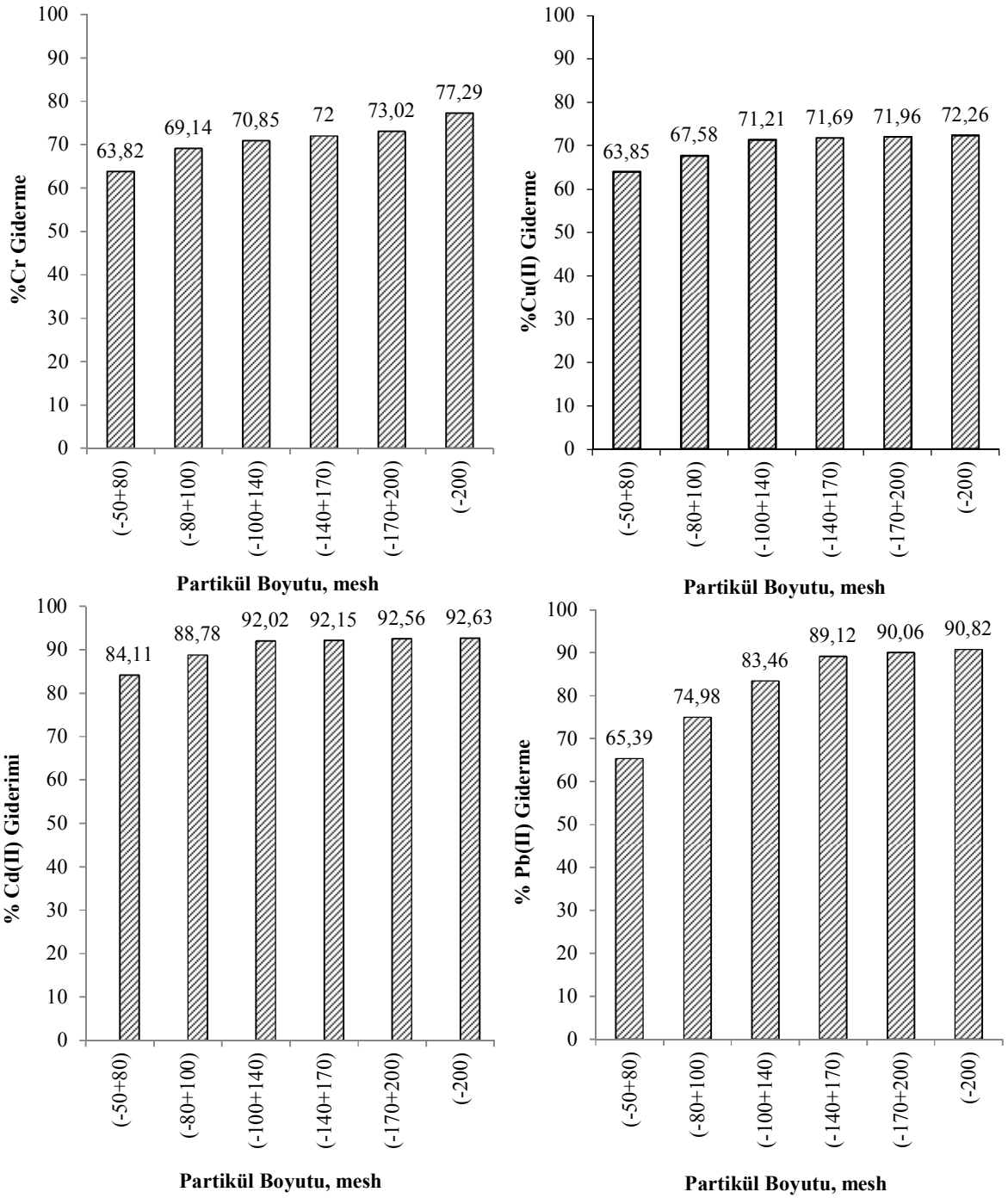


Şekil 4.1. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine pH'nın etkisi [Partikül boyutu Cr için -200 mesh; Cu(II) için -100+140 mesh; Cd(II) için -100+140 mesh; Pb(II) için -140+170; sıcaklık: 25°C]

4.2. Partikül Boyutunun Etkisi

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan, daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorbent, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır. Neticede adsorpsiyon verimini artırmak için adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması istenir. Bunu sağlamak amacıyla çalışmada kullanılan üzüm sapları bıçaklı bir öğütücüde öğütülerek -50 ile -200 mesh arasında partikül boyutuna sahip değişik fraksiyonlar elde edildi ve her bir metal iyonu için optimize edilen pH değerinde deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi adsorbent partikül boyutu küçüldükçe metal iyonlarının giderim verimleri artmıştır. Bu da partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanının genişlediği ve daha çok metalin tutulduğu şeklinde açıklanabilir. Başka bir deyişle belirli miktar adsorban daha küçük parçalar şeklinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığından birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı iyon sayısı artmıştır. Şekiller incelendiğinde Cr(VI) giderim oranı -50 mesh adsorbent kullanıldığında % 63.82 iken partikül boyutu küçüldükçe giderim oranı artarak -200 mesh için % 77.29’a yükselmiştir. Bu sonuca göre; Cr(VI) giderimi için en uygun partikül boyutunun -200 mesh olduğu söylenebilir. Benzer değerlendirme Cu(II) için de yapıldığında; -50 mesh için elde edilen % 63.85 giderim veriminin, yine partikül boyutunun küçülmesiyle kısmen arttığı ancak -100+140 mesh partikül boyutundan sonra hemen hemen % 71’lerde sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle Cu(II) giderimi için de en uygun partikül boyutu -100+140 mesh olarak belirlenmiştir. Cd(II) ve Pb(II) için de benzer eğilimlerin olduğu Şekil 4.2’den görülmektedir. Cd(II) için en uygun partikül boyutunun % 92.02 giderim verimiyle -100+140 mesh, Pb(II) için ise % 89.12 giderim verimiyle -140+170 mesh olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.2. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine partikül boyutunun etkisi
[pH: Cr için 2; Cu(II) için 5; Cd(II) için 6; Pb(II) için 5; Sıcaklık: 25°C]

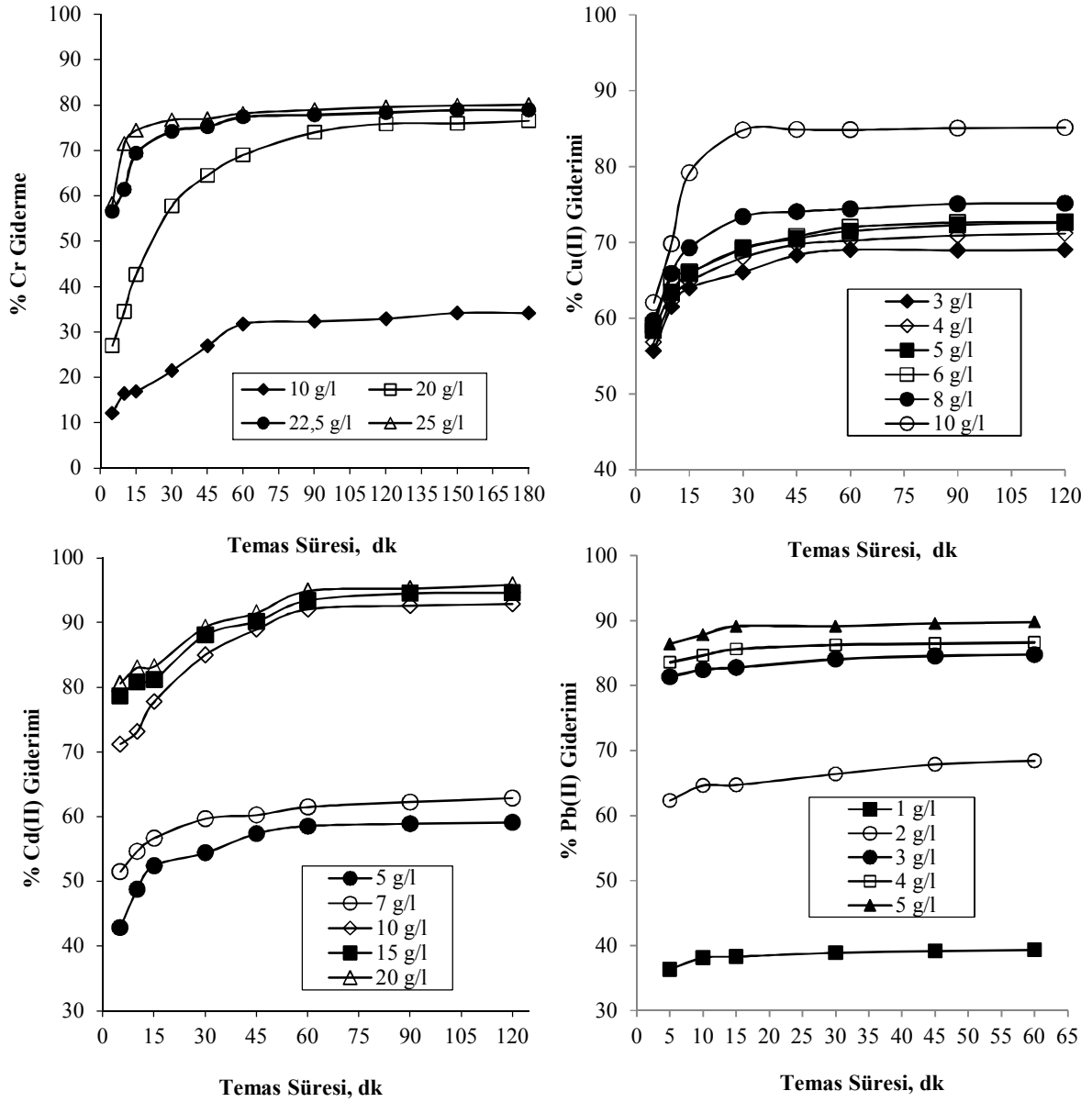
Diğer parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerde, her bir metal iyonu için uygunluğu tespit edilen partikül boyutundaki adsorbentler kullanılmıştır.

4.3. Temas Süresi ve Adsorbent Dozunun Etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbent dozunun artırılması ile adsorpsiyonda etkili olan yüzey alanı artar. Yüzey alanındaki bu artış, metal iyonlarının daha fazla adsorplanmasını sağlar. Ancak bu sürekli artarak devam etmez, mevcut adsorbent yüzey alanı ortamdaki metal iyonlarını adsorplayacak kapasiteye sahipse, adsorbent dozunun artırılması adsorpsiyon yüzdesini etkilemez. Diğer taraftan bazen adsorbent miktarının artırılmasıyla giderim oranı düşebilmektedir. Bunun nedeninin ise çözelti içinde çok fazla adsorbent olmasından dolayı adsorbent partiküllerinin birbirine yapışması ve adsorbsiyon yüzey alanının azalmasına yol açması olduğu düşünülmektedir.

Adsorban ile çözeltinin temas süresi de çok önemlidir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür (Filiz, 2007). Çözeltide kalan ağır metal miktarı ile adsorbent tarafından adsorbe edilen ağır metal miktarı arasındaki denge oluşuncaya kadar zamanla ağır metal adsorpsiyonu artar. Bu denge oluşuktan sonra ağır metal adsorpsiyonu yavaşlar ve durur. Denge oluşuncaya kadar geçen sürenin yapılan deneysel çalışmalar ile belirlenmesi gerekmektedir. Bu noktadan hareketle her bir metal iyonu için ön denemelerle belirlenen farklı oranlardaki adsorbentlerle farklı temas sürelerinde deneyler yapılmıştır. Her bir metal iyonu için ayrı ayrı yapılan bu grup deneylerin sonuçları Şekil 4.3’de görülmektedir.

Şekil 4.3’deki grafiklerden görüldüğü gibi artan adsorbent miktarlarına bağlı olarak giderim verimleri de önemli oranda artmaktadır. Krom, bakır, kadmiyum ve kurşun için en uygun giderim verimlerinin elde edildiği adsorbent dozlarının sırasıyla 22.5; 10; 10 ve 5 g/l olduğu tespit edilmiştir. Adsorbentlerin farklı dozlarda çözeltilere eklenmesiyle ilk temas anından itibaren giderim oranı hızla yükselerek artmış ve belli bir süre sonra dengeye ulaşmıştır. Bu bize, başlangıçta metal iyonlarının adsorplanacağı fazla miktarda yüzey alanının olduğunu, ancak belli bir süre sonra adsorbentin adsorplayabileceği maksimum kapasiteye ulaşıldığını ve bu süreden sonra temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminde herhangi bir değişikliğin olmadığını yani bir dengenin kurulduğunu gösterir. Krom, bakır, kadmiyum ve kurşun için dengenin kurulduğu bu sürelerin sırasıyla 60, 30, 15 ve 15 dk olduğu söylenebilir. Bu sürelerin sonunda krom % 77.29; bakır % 84.8, kadmiyum % 77.72 ve kurşun % 89.12 oranında giderilebilmektedir.



Şekil 4.3. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine temas süresi ve adsorbent dozunun etkisi

Sonuç olarak; Cr(VI) adsorpsiyonu için optimum temas süresi ve adsorbent dozunun 60 dk ve 22.5 g/l, Cu(II) adsorpsiyonu için 30 dk ve 10 g/l, Cd(II) adsorpsiyonu için 15 dk ve 10 g/l ve Pb(II) adsorpsiyonu için de yine 15 dk ve 5 g/l olduğu tespit edilmiş ve diğer parametrelerin etkisi bu değerler sabit tutularak incelenmiştir.

4.4. Sıcaklık ve Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylelikle moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı çözelti konsantrasyonu ve serbest yüzey ile orantılı olur. Adsorpsiyon dengesinde ise adsorpsiyon hızına eşit olmalıdır.

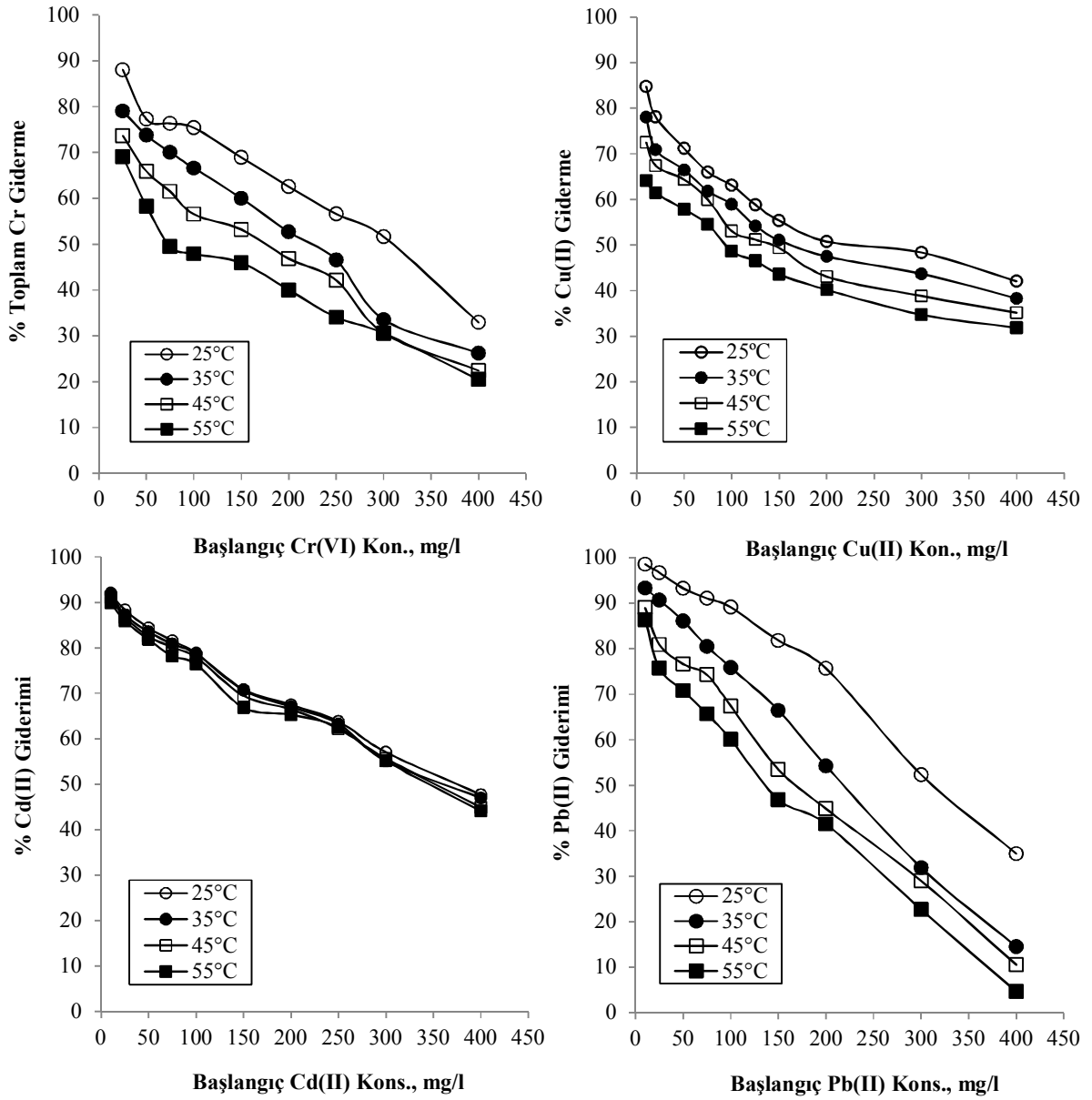
Düşük başlangıç metal iyon konsantrasyonlarında ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için yeterli adsorpsiyon alanları mevcuttur. Aktif yüzeyler ile iyonlar arasındaki itme kuvvetlerinin azalması, iyonların tutunmak için serbest aktif yüzeyler bulma ihtimalinin artması ve azalan viskoziteden dolayı iyonik hareketliliğin artması nedeniyle düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon verimleri yüksek olacaktır. Bununla birlikte daha yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarının sayıları adsorpsiyon alanları ile kıyaslandığında göreceli olarak daha yüksek olacak ve iyonların birbiriyle çarpışması nedeniyle partikül içine difüzyon da zorlaşacaktır. Bu yüzden ağır metallerin adsorplanma yüzdesi başlangıç metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır ve başlangıç metal iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla azalacaktır (Radha, 2008).

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisine gelince, adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimin seviyesini ve çeşidini belirlemede kullanılan en önemli parametredir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalıyorsa, bu durum fiziksel tersi durum ise kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu ifade eder (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı özellikle, adsorbat çözeltisinin çözünürlüğü ve viskozitesi üzerinde etkilidir (Mutlu, 2009). Adsorbentler yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunmalar sonucunda tersinir olmayan değişmelere uğrarlar. Bu durumda gözenek yapısı bozulabilir ve safsızlıklar bu yapıda birikebilir. Böylece adsorbentin adsorplama özelliği azalır, gözenekler safsızlıkla dolduğundan difüzyon hızı azalır ve sonuçta rejenere edilemeyecek duruma gelir (Örnek, 2006).

Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorplaması üzerine sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini ortaya koymak amacıyla, optimize edilen pH, partikül boyutu, adsorbent dozu ve temas süresi şartlarında 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarında, başlangıç konsantrasyonuna bağlı deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4’de verilmiştir.

Şekil 4.4’den Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) çözeltilerinin hepsinde de başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı açıkça görülmektedir. Bunu, her



Şekil 4.4. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

bir metal çözeltisi için sabit dozda kullanılan adsorbentın adsorplama kapasitesinin üzerine çıktığından, yeni metal tutacak yüzey alanının kalmadığı şeklinde açıklayabiliriz.

Sıcaklığın etkisine baktığımızda ise Cd(II) metali için daha düşük oranda olmak üzere, Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) metallerinin giderim oranının sıcaklıkla ters orantılı olduğunu yani sıcaklık yükseldikçe verimin düştüğünü görüyoruz (Şekil 4.4). Bu da bize sürecin ekzotermik olduğunu ve fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık yükseldikçe düşmesi, yüksek sıcaklığın gözenek yapısını

bozduğunu, bozulan yapıda safsızlıkların biriktiği ve biriken bu safsızlıkların difüzyonu engelleyerek adsorbanın adsorplama özelliğini azalttığı şeklinde de açıklanabilir. Bitkisel esaslı birçok adsorbentle yapılan adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyonun genellikle sıcaklıkla azaldığı ve fiziksel esaslı olduğu sonucuna varılmıştır (Gupta vd., 2008; Malik vd., 2005).

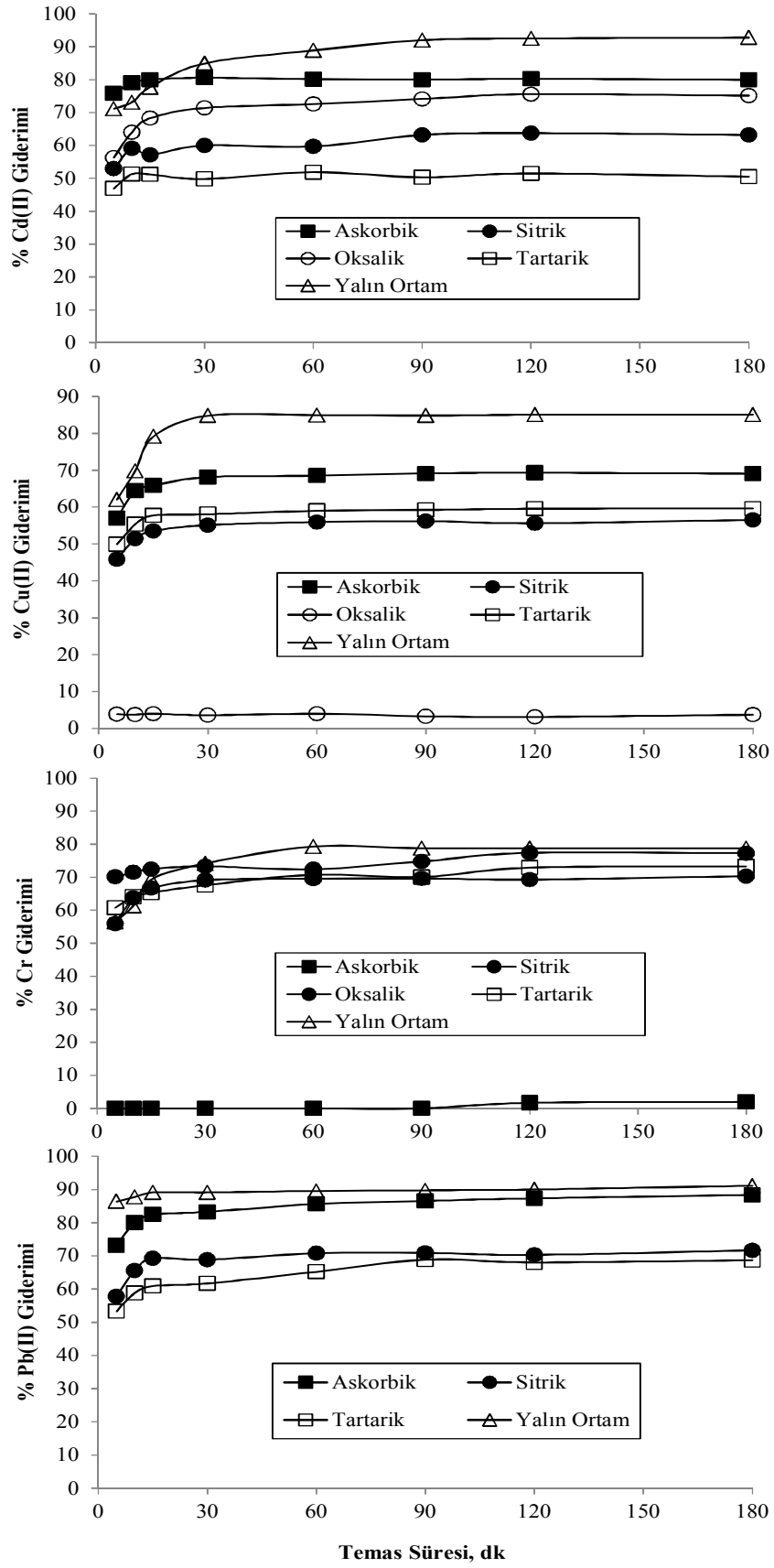
Yapılan bu çalışmalar sonucunda 25 °C sıcaklığın dört metal iyonu için de uygun sıcaklık değeri olduğu, optimum başlangıç konsantrasyonunun ise Cr(VI) için 50 ppm, Cu(II) için 10 ppm, Cd(II) için 50 ppm, Pb(II) için ise 100 ppm olduğu tespit edilmiştir.

4.5. Kompleks Bileşikler İçeren Sulu ortamlardan Üzüm Sapı Kullanılarak Cr, Cd, Cu ve Pb Giderimi

Ağır metal iyonları sulu ortamlarda bulunan bu organik maddelerle kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturma özelliklerine sahiptirler. Bu gibi durumlarda metal iyonlarının hidroksit şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılması da imkansız hale gelmektedir. Kompleks organik yapıli metalleri kimyasal çöktürmeyle uzaklaştırmak için hidroksit çöktürmesinin mümkün olmaması nedeniyle, metalleri ya sülfürleri şeklinde çöktürmek ya da alternatif diğer yöntemleri denemek önerilmektedir [Lanouette, 1977]. Kompleks oluşturuu organik maddeler sulu ortamlarda ağır metal iyonlarıyla faklı organo-metalik kompleks iyon veya bileşikler oluşturuur. Bu iyon ve bileşikler, sulu ortamlarda akua kompleksleri halinde bulunan yalın iyonlara göre farklı molekül büyüklüğü ve yük yoğunluğuna sahiptir. Bu özellik sulu ortamda metal iyonunun farklı adsorptif özellik göstermesine neden olmaktadır.

Çalışmada kullanılan ve alternatif bir adsorbent olarak önerilmeye çalışılan üzüm saplarının kompleks oluşturuu ortamlarındaki etkinliğini de ortaya koymak amacıyla 10^{-2} M konsantrasyonunda askorbik, sitrik, oksalik ve tartarik asit içeren metal çözeltileri hazırlandı ve yalın ortamlar için optimize edilen şartlarda adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

Şekil 4.5 kompleks oluşturuu organik asitleri içeren ve yalın ortamlarda yapılan deneylerin karşılaştırılmalı grafiklerini göstermektedir. Şekildeki grafiklere bakıldığında, yalın ortamda elde edilen adsorpsiyon verimlerinin organik asit içerikli ortamlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, daha önce de izah edildiği gibi kompleks bileşiklerin molekül veya iyon boyutunun ve yük yoğunluğunun değişmesi, buna bağlı olarak adsorpsiyonda etkin birim yüzeyin küçülmesi gösterilebilir.



Şekil 4.5. Kompleks bileşikler içeren sulu ortamlardan üzüm sapı kullanılarak Cr, Cd, Cu ve Pb giderimi

Kompleks oluşturucu organik asitler her bir metal iyonunun adsorpsiyonunu da farklı şekilde etkilemektedir. Bu da ilgili metal iyonu ile organik maddenin oluşturmuş olduğu kompleksin yapısal olarak birbirinden farklı olmasına bağlanabilir.

4.6. Tekrarlanabilirlik Testleri

Tekrarlanabilirlik (repeatability) aynı parçanın aynı karakteristiğinin bir ölçüm cihazı kullanılarak bir operatör tarafından birçok kere ölçüldüğünde ortaya çıkan değişkenliktir. Değişkenlik azsa tekrarlanabilirlik iyidir. Başka bir ifadeyle tekrarlanabilirlik, aynı kişi tarafından aynı şartlarda kısa zaman zarfında sabit bir örneğin belli bir yöntem kullanılarak yapılan bir dizi işlemin, kesinliği olarak tanımlanır. Tekrarlanabilirlik, kesinliğin bir göstergesidir (Ertaş ve Kayalı, 2005).

Herbir metal iyonu için optimize edilen şartların bir başka değişle üzüm saplarıyla incelenen dört metal iyonunun en yüksek giderim veriminin elde edildiği şartların doğru olup olmadığını belirlemek amacıyla aynı şartlarda aynı özellikte 10 paralel örnekle tekrarlanabilirlikler incelenmiştir. Herbir metal iyonu için elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de görölmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi elde edilen değerler arasındaki fark oldukça düşük olup değerlerden elde edilen % RSD değerleri krom, bakır, kadmiyum ve kurşun için sırasıyla; 1.113, 1.000, 0.347, 0.502 mertebesinde kalmaktadır. Bu değerler de yine kesinliğin oldukça yüksek olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 4.1. Sulu ortamdan Üzüm Sapı Kullanılarak Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Gideriminin Tekrarlanabilirliği

	Cr(VI)		Cu(II)		Cd(II)		Pb(II)	
Deney Sayısı	pH _{son}	% Giderim	pH _{son}	% Giderim	pH _{son}	% Giderim	pH _{son}	% Giderim
1	4,31	78,38	4,61	84,81	4,60	92,19	4,10	89,17
2	4,39	78,46	4,63	83,97	4,54	92,11	4,11	88,96
3	4,38	78,95	4,68	85,02	4,53	92,08	4,14	88,15
4	4,31	76,54	4,68	84,8	4,55	92,02	4,15	88,67
5	4,33	76,44	4,66	84,27	4,54	91,36	4,14	89,22
6	4,33	78,65	4,67	84,11	4,54	92,46	4,12	89,12
7	4,34	77,86	4,64	85,63	4,53	91,73	4,12	89,43
8	4,40	77,86	4,66	86,41	4,53	92,21	4,12	89,72
9	4,44	77,15	4,65	83,69	4,54	92,07	4,11	89,45
10	4,48	78,09	4,66	84,02	4,53	92,40	4,14	88,84

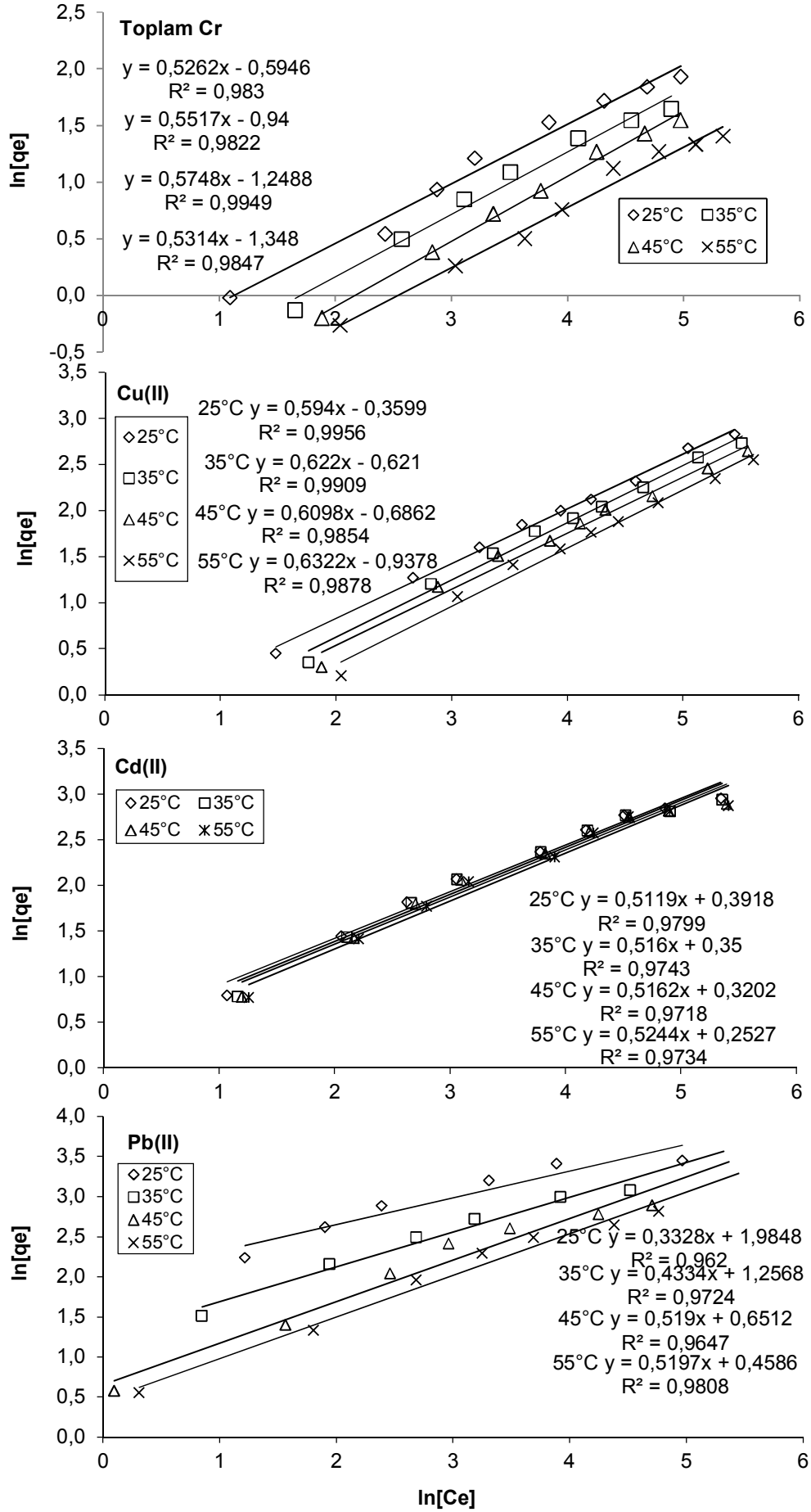
4.7. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri; sabit sıcaklıkta dengeye ulaşmış bir adsorpsiyon sisteminde birim gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı ile akışkan fazdaki madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi veren ve adsorpsiyon sistemlerinin etkinliğini ortaya koyan matematiksel eşitliklerdir. Şarap üretim artığı üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) gideriminin adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunu ortaya koymak amacıyla, optimize edilen şartlarda ve 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve elde edilen veriler lineerleştirilmiş halleri sırasıyla eşitlik 2.15, 2.16; 2.17, 2.18; 2.35, 2.36 ve 2.22’de verilen Freundlich, Langmuir, Frumkin ve Temkin adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

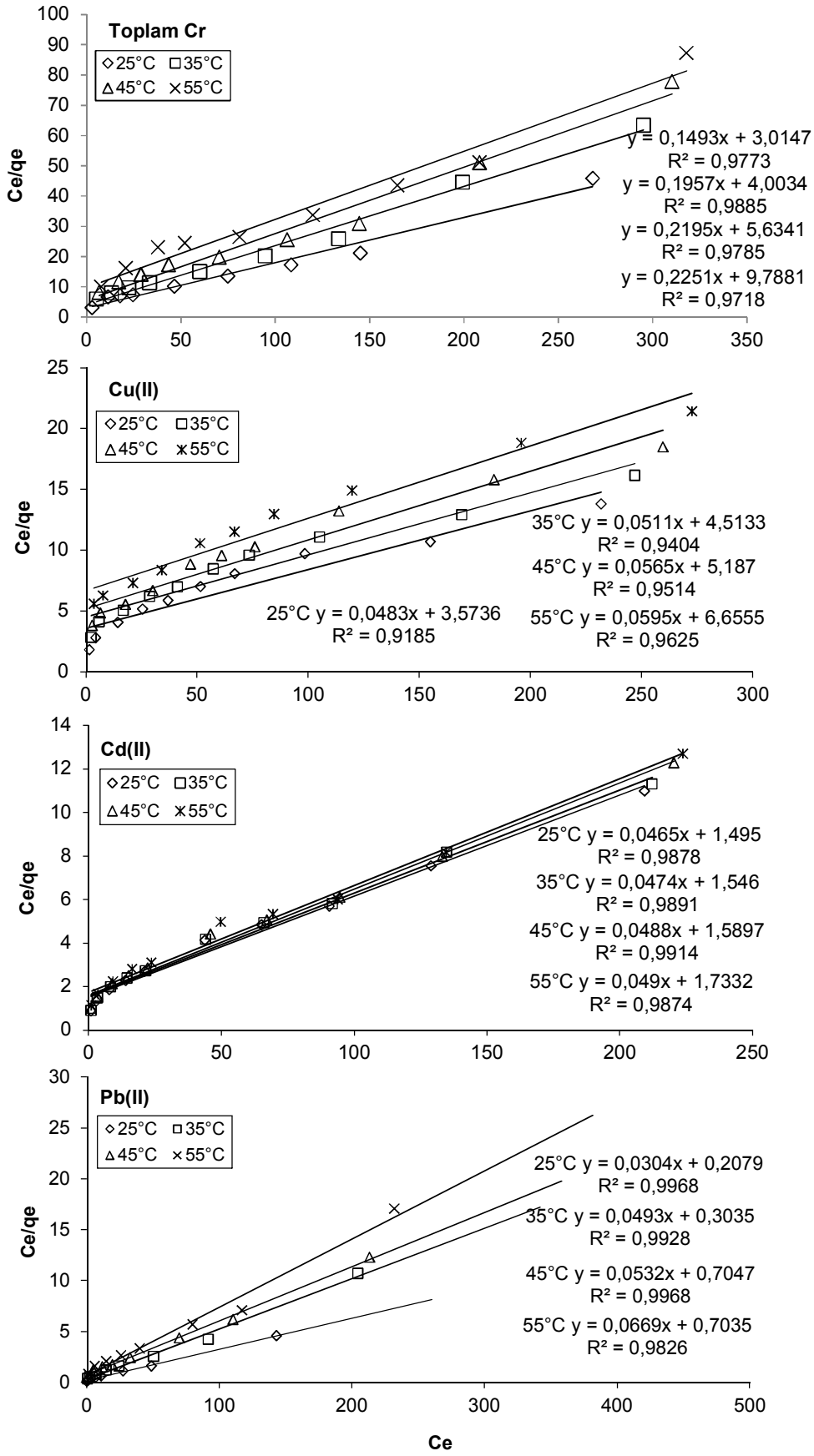
İzoterm deneylerinden elde edilen denge konsantrasyonları ve denge durumu için hesaplanan denge adsorpsiyon yoğunlukları dikkate alınarak, Freundlich adsorpsiyon izotermine $\ln[C_e]$ ’ye karşı $\ln[q_e]$, Langmuir izotermine C_e ’ye karşı C_e/q_e , Frumkin izotermine $\ln[C_e/q_e]$ ’ye karşı q_e ve Temkin izotermine $\ln[C_e]$ ’ye karşı q_e değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından ilgili izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6-4.9’da verilmiştir.

Şekil 4.6 ve 4.7 üzüm saplarıyla Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) gideriminin sırasıyla Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Şekillerde her bir metal iyonu için izoterm eşitlikleri ve verilerin izoterm uygunluğunu gösteren regrasyon katsayıları da (R^2) görülmektedir. Freundlich için 0.962-0.9956 arasında, Langmuir için ise 0.9404-0.9968 arasında değişen regrasyon katsayıları üzüm saplarıyla Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun her iki izoterm uydüğünü göstermektedir. Freundlich için elde edilen yüksek regrasyon katsayıları adsorpsiyonun Freundlich izotermine daha iyi uydüğünü göstermektedir. Freundlich izotermi özellikle adsorpsiyonun çok tabakalı meydana geldiği durumları, Langmuir ise tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır. Deneysel verilerin Freundlich izotermine yüksek oranda uygun olması, üzüm sapları üzerine incelenen dört metal iyonunun adsorpsiyonunun çok tabakalı olarak gerçekleştiği fikrini akla getirmektedir.

Şekil 4.6 ve 4.7’de verilen Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm doğrularının eğim ve kaymalarından izoterm sabitleri hesaplanmış ve Tablo 4.2 ile 4.3’de verilmiştir. Özellikle Langmuir sabitleri arasında yer alan Q° ile gösterilen maksimum



Şekil 4.6. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Freundlich izotermi



Şekil 4.7. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Langmuir izotermi

adsorpsiyon kapasitesi değeri, adsorbentin çalışılan şartlarda ne kadar metal iyonunu adsorplayabileceğinin bir göstergesidir. 25°C’de adsorbentin Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam kromu sırasıyla maksimum 20.7039; 32.8947; 21.5053 ve 6.6979 mg/g mertebesinde adsorplayabildiği belirlenmiştir (Tablo 4.3). Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerine bağlı olarak üzüm saplarının adsorpsiyon eğiliminin Pb(II)>Cd(II)>Cu(II)>Cr sırasında azaldığı söylenebilir. Söz konusu metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla azaldığı da belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Freundlich sabitleri

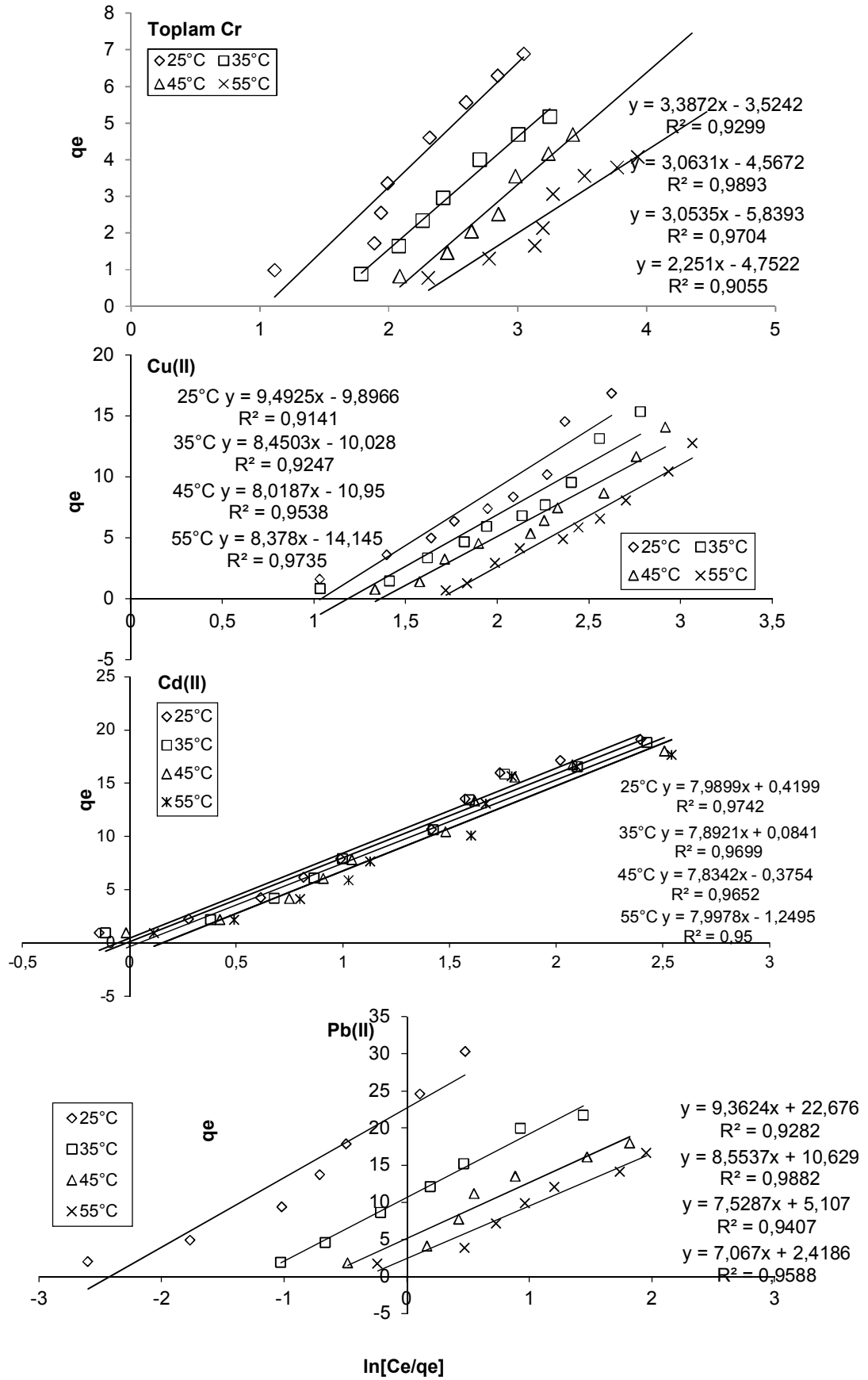
Sıc., °C	Toplam Cr		Cu(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	k_f	N	k_f	N	k_f	N	k_f	n
25	0.5518	1.9004	0.6978	1.6835	1.4796	1.9535	7.2776	3.0048
35	0.3906	1.8126	0.5374	1.6077	1.4191	1.9380	3.5141	2.3073
45	0.2868	1.7397	0.5035	1.6399	1.3774	1.9372	1.9178	1.9268
55	0.2598	1.8818	0.3915	1.5818	1.2875	1.9069	1.5818	1.9242

Tablo 4.3. Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

Sıc., °C	Toplam Cr		Cu(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	b (l/g)	Q^o (mg/g)	B (l/g)	Q^o (mg/g)	b (l/g)	Q^o (mg/g)	b (l/g)	Q^o (mg/g)
25	0.0495	6.6979	0.0135	20.7039	0.0311	21.5053	0.1462	32.8947
35	0.0488	5.1098	0.0113	19.5695	0.0306	21.0970	0.1624	20.2839
45	0.0389	4.5558	0.0108	17.6991	0.0302	20.4918	0.0755	18.7969
55	0.0229	4.4424	0.0089	16.8067	0.0282	20.4081	0.0951	14.9477

Şekil 4.8’de adsorplanan molekül, iyon veya atomların kendi aralarında etkileştiğini ve bunun bir sonucu olarak da adsorplanan madde miktarının da etkilendiğini varsayan Frumkin izotermi görülmektedir. Şekillerde, verilerin izotermi uygunluğunun göstergesi olan regrasyon katsayılarının (R^2) 0.9055 ile 0.9893 arasında değiştiği görülmektedir. Oldukça yüksek olan bu değerler üzüm saplarıyla Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) gideriminin Frumkin izotermine de uyduğunu göstermektedir. Ancak, bu uygunluk Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine göre bir miktar düşük kalmıştır.

Üzüm saplarıyla Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon verileri Temkin izotermine de uygulanmıştır (Şekil 4.9). 0.9313 ile 0.9995 arasında değişen regrasyon katsayıları verilerin Temkin izotermine de iyi uyduğunu göstermektedir. Temkin izotermi, yüzeydeki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşimler nedeniyle azalır ve adsorpsiyon, maksimum bağ enerjisine kadar homojen olarak dağılmış



Şekil 4.8. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Frumkin izotermi

adsorpsiyon bağ enerjileri ile karakterize edilir. İzoterm eşitliğindeki (Eşitlik 2.22) a_T , maksimum adsorpsiyon enerjisi ile ilgili denge adsorpsiyon sabitidir. Tablo 4.4'den görüldüğü gibi incelenen dört metal iyonu için bu değerler artan sıcaklıkla yine bir azalış eğilimi göstermiştir.

Tablo 4.4. Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm sabitleri

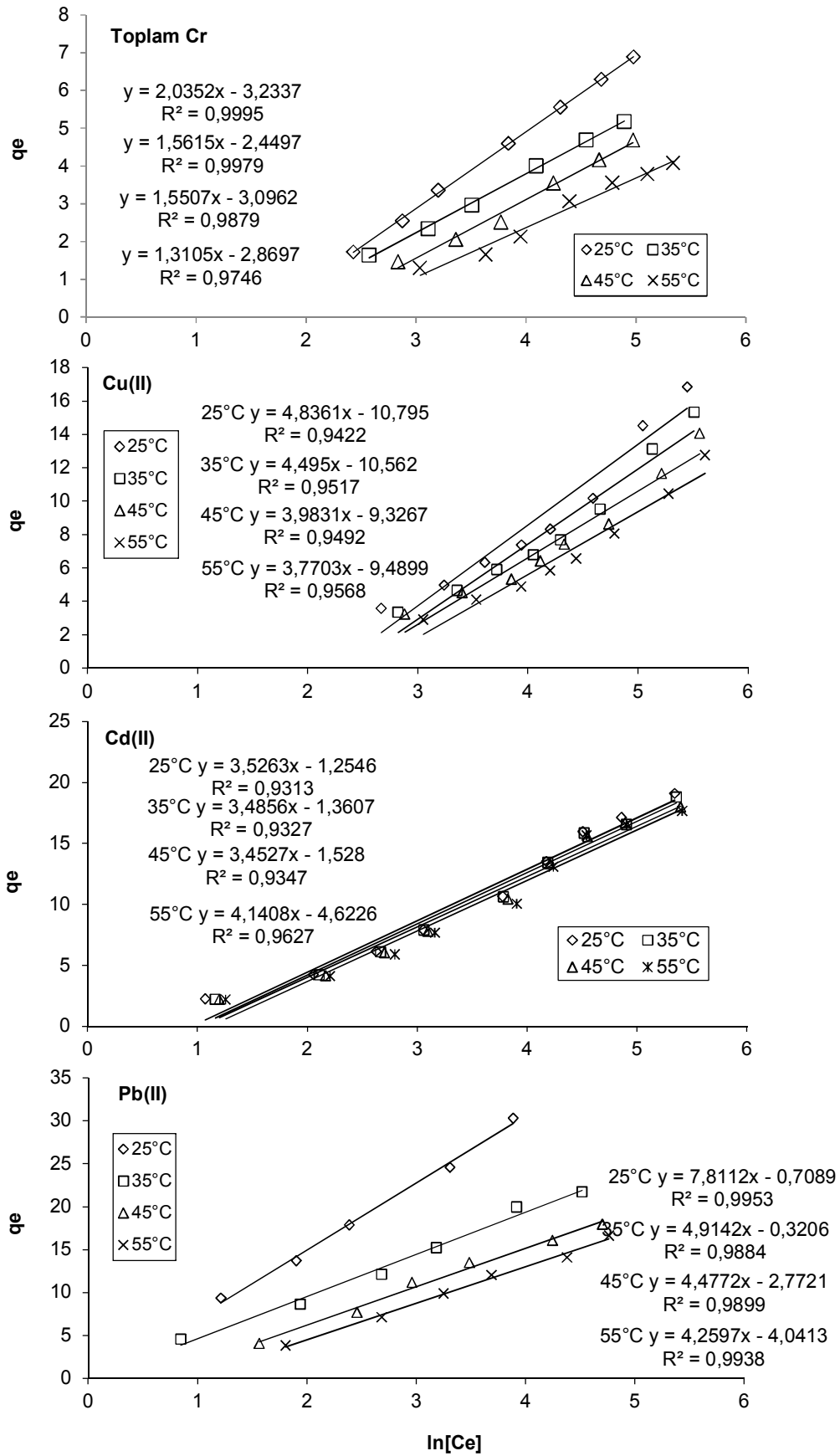
Sic., °C	Toplam Cr		Cu(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	K_T	a_T (L/g)	K_T	a_T (L/g)	K_T	a_T (L/g)	K_T	a_T (L/g)
25	2.0352	0.2042	4.8361	0.1073	3.5263	0.7006	7.8112	0.9132
35	1.5615	0.2083	4.4950	0.0954	3.4856	0.6768	4.9142	0.9368
45	1.5507	0.1358	3.9831	0.0962	3.4527	0.6424	4.4772	0.5384
55	1.3105	0.1119	3.7703	0.0807	4.1408	0.3275	4.2597	0.3872

4.8. Adsorpsiyon Artığından Metallerin Desorpsiyonu

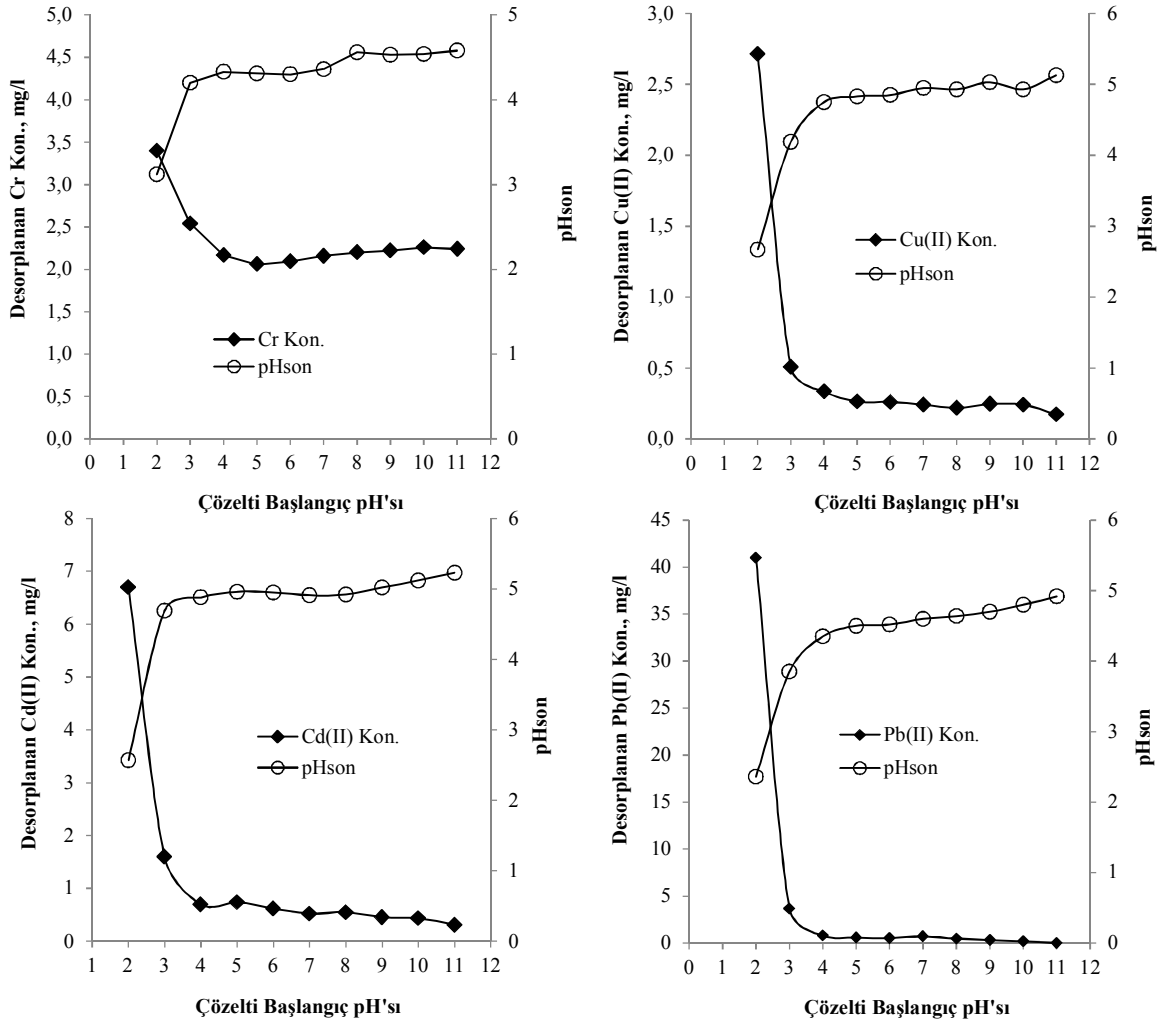
Bir adsorbent için maliyeti düşürecek en önemli faktör, tek kullanımlık kapasiteye sahip olması yerine çok kez kullanılabilecek bir kapasiteye ve yapıya sahip olmasıdır. Desorpsiyon işlemi sonrası kalan adsorbent miktarı ve adsorbentin kaç kez kullanıldığı desorpsiyon çalışmalarının odak noktasını oluşturmaktadır. Adsorplanan maddenin desorpsiyonu, adsorpsiyon prosesinin fiziksel ve kimyasal olmasına önemli oranda bağlıdır. Daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur.

Üzüm sapslarıyla Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Pb(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, artan sıcaklıkla adsorpsiyon verimlerinin düştüğü tespit edilmişti (Bölüm 4.4). Bu durum üzüm sapslarıyla Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Pb(II) gideriminin bir fiziksel adsorpsiyon şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuç adsorbent üzerine tutunan metal iyonlarının desorpsiyonla temizlenebileceğinin ve adsorbentin tekrar kullanılabileceğinin de bir göstergesi olarak düşünülmüş ve ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu amaçla; her bir adsorpsiyon kalıntısı, 2-11 arasında farklı pH'lara sahip desorpsiyon çözeltisiyle sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde karıştırıldı ve 25 °C'de 60 dk temas ettirildi. pH'ya bağlı adsorpsiyon kalıntısından desorplanan metal iyonlarının konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.10'da verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde desorbe olan metal konsantrasyonları diğer pH'lardan oldukça yüksektir. Adsorplanmış metal iyonlarının en fazla pH 2'de olmak üzere farklı oranlarda desorbe olmakta, artan pH ile desorplanan



Şekil 4.9. Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve toplam Cr gideriminin Temkin izotermi



Şekil 4.10. Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Pb(II) giderim artığından metallerin desorpsiyonu
[Sıvı/katı: 100; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 60 dk]

miktarlar düşmekte, pH 4'ten itibaren ise hemen hemen sabit kalmaktadır. Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdeleri (% 77.29, % 84.8, % 92.02 ve % 89.12) dikkate alındığında her bir metal iyonu için desorpsiyonun en yüksek oranda olduğu pH'da adsorplanmış iyonlarının sırasıyla % 19.79; % 32.02; % 72.81 ve % 23 oranında desorbe olduğu belirlenmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Şarap fabrikası artığı üzüm sapları kullanılarak sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının giderilmesinin amaçlandığı bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

- 1- Üzüm sapı ile Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, ilgili metal iyonlarının hidroliz olma pH değeri dikkate alınarak sırasıyla Cu(II) için 2-6, Cd(II) için 2-8, Pb(II) için 2-6 ve anyonik Cr(VI) iyonları için 2-7 pH aralıklarında incelenmiştir. Katyonik formdaki Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının giderim verimlerinin pH'nın artışıyla arttığı, anyonik formdaki Cr(VI) iyonlarının giderim veriminin ise pH'nın artışıyla azaldığı ve üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun pH değerlerinin sırasıyla 5; 6; 5 ve 2 olduğu tespit edilmiştir.
- 2- Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine partikül boyutunun etkisini incelemek amacıyla üzüm sapları bıçaklı bir öğütücüde öğütülerek -50 ile -200 mesh arasında partikül boyutuna sahip değişik fraksiyonlar elde edilmiştir. Fraksiyonlarına ayrılan numuneler kullanılarak yapılan deneyler sonucu en uygun partikül boyutunun Cr(VI) için % 77.29'luk giderim verimiyle -200 mesh, Cu(II) için % 71.21'lik giderim verimiyle -100+140 mesh, Cd(II) için % 92.02 ile -100+140 mesh ve Pb(II) için ise % 89.12 giderim verimiyle -140+170 mesh olduğu sonucuna varılmıştır.
- 3- Üzüm sapı ile Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi üzerine temas süresi ve adsorbent dozunun etkisini belirlemek amacıyla farklı dozlarda ve farklı süre zarflarında metal çözeltileri adsorbentlerle temas ettirilmiştir. Bu sürelerin sonunda maksimum giderim verimleri; krom için % 77.29 olarak 60 dk ve 22.5 g/l doz adsorbent ile, bakır için % 84.8 olarak 30 dk ve 10 g/l ile, kadmiyum için % 77.72 olarak 15 dk ve 10 g/l ile ve kurşun için % 89.12 15 dk ve 5 g/l ile yakalandığı tespit edilmiştir.
- 4- Üzüm saplarıyla sulu ortamlardan Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorplaması üzerine sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini ortaya koymak amacıyla, optimize edilen şartlarda 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarında

başlangıç konsantrasyonuna bağlı deneyler yapılmıştır. Genel olarak başlangıç konsantrasyonunun da sıcaklığın da artışıyla giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür. Yapılan bu çalışmalar sonucunda 25 °C sıcaklığın dört metal iyonu için de uygun sıcaklık değeri olduğu tespit edilmiştir.

- 5- Çalışmada kullanılan ve alternatif bir adsorbent olarak önerilmeye çalışılan üzüm sapslarının kompleks oluşturuıcı ortamlarındaki etkinliğini de ortaya koymak amacıyla, 10^{-2} M konsantrasyonunda birer kompleks oluşturuıcı organik madde olan askorbik, sitrik, oksalik ve tartarik asit içeren metal çözeltileri hazırlandı ve yalın ortamlar için optimize edilen şartlarda adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Sonuçta etkin birim yüzeyinin küçülmesine bağlı olarak yalın ortamda elde edilen adsorpsiyon verimlerinin organik asit içelikli ortamlardan daha yüksek olduğu görülmüştür.
- 6- Analizlerde bağlı kalınarak çalışılan şartların doğru olup olmadığını belirlemek amacıyla, aynı şartlarda aynı özellikte 10 paralel örnekle tekrarlanabilirlikler incelenmiştir. Elde edilen değerler arasındaki farkın küçük olmasından şartların doğru olduğu ve kesinliğin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.
- 7- Yapılan analizlerde artan sıcaklıkla adsorpsiyon verimlerinin düşmesinden yola çıkarak, sürecin fiziksel adsorpsiyon olduğu dolayısıyla adsorbent üzerine tutunan metal iyonlarının desorpsiyonla temizlenebileceği ve adsorbentin tekrar kullanılabileceğini düşünülmüştür. Bu amaçla; her bir adsorpsiyon kalıntısı, 2-11 arasında farklı pH'lara sahip desorpsiyon çözeltilisiyle sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde karıştırılıp 25°C'de 60 dk temas ettirilmiştir. En yüksek desorpsiyonun pH 2'de olduğu ve pH 4'ten sonra desorpsiyon oranının hemen hemen değişmediği gözlenmiştir. Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla en yüksek desorpsiyon oranlarının % 19.79; % 32.02; % 72.81 ve % 23 olduğu belirlenmiştir.
- 8- Şarap üretim artığı üzüm sapslarıyla sulu ortamlardan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) gideriminin adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunu ortaya koymak amacıyla, optimize edilen şartlarda ve 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve elde edilen veriler lineerleştirilmiş Freundlich, Langmuir, Frumkin, Temkin ve Elovich adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır. Verilerin izoterme uygunluğunu gösteren regrasyon katsayıları (R^2) Freundlich için 0.962-0.9956, Langmuir için 0.9404-0.9968, Frumkin için 0.9055 ile 0.9893 ve Temkin için ise 0.9313 ile 0.9995 arasında değişmesi üzüm sapslarıyla Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve

Cr(VI) adsorpsiyonunun bu dört izoterme de uyduğunu göstermektedir. Ancak veriler en iyi uyumun Freundlich izoterminde yakalandığını göstermiştir. Ayrıca üzüm saplarının her dört metal iyonunu adsorplama kapasitesinin $Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Cr$ şeklinde sıralandığı belirlenmiştir.

Genel bir sonuç olarak, şarap fabrikası üretim artığı üzüm saplarının sulardan ağır metal iyonlarını gidermek amacıyla alternatif bir adsorbent olduğu söylenebilir. Özellikle yapılacak ilave karakterizasyon çalışmalarıyla, söz konusu adsorbentin fiziksel ve fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak adsorbentin hangi tür kirleticiler için daha uygun olacağına karar verilmesi gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ‘‘Public Health Statement Cadmium’’, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html> (Erişim tarihi: 10 Mayıs 2010)

Ajmal, M., Rao, R. A. K., Anwar, S., Ahmad, J. and Ahmad, R., 2003, Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *Bioresource Technology*, 86:147-149

Aksoy G., 2005, Gediz Nehri Ağzındaki Su, Sediment ve Planktondaki Ağır Metal Düzeylerinin Ölçülmesi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Hidrobiyoloji Yüksek Lisans Programı

Aksu, Z. and İşoğlu, İ. A., 2005, Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar be et pulp, *Process Biochemistry*, 40:3031-3044

Amarasinghe, B.M.W.P.K. and Williams, R.A., 2007, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 132:299-309

Anonymaus, 2005. <http://www.ttb.org.tr/bergama/5.html>

Arami, M., Ardejani, F.D., Badi, K., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Shafaei, S.Z., Mirhabibi, A.R., 2007, Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 Dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent, Tehran, Iran, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 178-185

Arvanitoyannis, I.S., Loda, D., Mavromatis, A., 2006, Potential uses and applications of treated wine waste: a review, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 475-487

Aydın, H., Bulut, Y., Yerlikaya, Ç., 2008, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 87, 37-45

Ayyappana, R., Carmalin, S.A., Swaminathan, K. and Sandhya, S., 2005, Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochemistry*, 40, 1293–1299

Babel, S., Kurniawan, T.A., 2003, Low- cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, Environmental Technology Program, Sirindhorn International Institute of Technology (SIIT), Thammasat University, P.O. Box 22, Pathumthani 12121, Thailand, *Journal of Hazardous Materials B97* (2003) 219-243

Balkaya, N., 1998, Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri, Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Editörler: ATLI, V., Belenli, Ğ., 22-24 Haziran 1998, Kayseri, 310-316

Barnhart, C., 1997, Chromium Chemistry and Implications for Environmental Fate and Toxicity, Soil and Sediment Contamination” An International Journal, 6 (6), 561-568

Bartlett, R.J., Kimble, J.M., 1976, Behavior of chromium in soils: II. hexavalent forms, Journal Of Environmental Quality, 5(4):383-386

Başçı N., 2009, Cr (VI) İyonunun Süs Bitkileri Kullanılarak Toprakdan Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana

Beliles, R., P., 1975, Metals in Toxicology, The Basic Science of Poisons, L.J. Casarett & J. Dull (Eds.), Macmillan Publ. Co, Inc., New York

Bridgwater, A.V. ve Mumford, C.J., 1979, Waste Recycling And Pollution Control Handbook, George Godwin Limited, London.

Can O. T., 2002, Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı Yüksek Lisans Tezi, GYTE Müh. ve Fen Bil. Ens., Gebze

Cicik, B., 2003. Bakı-Çinko Etkileşiminin sazanın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi üzerine etkileri, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 48, 32-36

Conor, R., 2004. “The Nutritional Trace Metals”, Blackwell Publishing, Iowa State Press

Cordle, F., Kolbye, A.C., 1982, Environmental Contaminants in Food, In Nutritional Toxicology. J.N. Hathcock(Ed.), Academic Pres, New York

Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Centre de Spectrometrie, SERAC, Universite de Franche-Comte, 16 Route de Gray, 25000 Besançon, France, Bioresource Technology 97 (2006) 1061-1085

Dean, J.G., Bosqui, F.L., ve Lanoeutte, K.H., 1972, Removing Heavy Metals From Wastewater, Environmental Science And Techonology, 6(6), 518-522

Demirbaş, A., 2004, Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignication, *Journal of Hazardous Materials*, 109:221-226

Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M. and Doğan, M., 2008, Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, 153:677-684

Deniz C., 2010, Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas

Doğan N., 2005, Ağır Metal Gideriminde Tarımsal Atık Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Malatya

Doğaroğlu Z.G., 2010, Pirit İle Cr(VI) Giderimine Sitrik Asidin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin

Do, D.D., 1998, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press

Eary, L.E., Rai, D., 1988, Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction With Ferrous Iron, Environmental Science and Technology, 22: 972–977

Eckenfelder, W.W., 1989, Industrial Water Pollution Control, 2nd Edition, 98-103, McGraw-Hill, New York

El-Ashtoukhya, E.S.Z., Amin, N.K. and Abdelwahab, O., 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, **223**, 162–173

Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben N., Feki, M., Montiel, A., 2008, The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions, *Fuel* 87 (2008) 2582-2589

EPA, 2003, Region 10 with the technical assistance of Science Applications International Corporation, EPA and Hardrock Mining: A Source Book for Industry in the Northwest and Alaska, Washington, USA

Erdem, M. and Özverdi, A., 2005, Lead adsorption from aqueous solution onto siderite, Separation and Purification Technology, 42, 259-264, Nisan, 2005

Erkut, E., 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye

Ertaş Söğüt, Ö., ve Kayalı, A., 2005, Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel Bir Bakış (An Overview On Analytical Method Validation), J. Fac. Pharm, Ankara 34 (1) 41 - 57, 2005

Eryıldız M., 2010, Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonlar İle Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Ve Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Etçi Ö., 2008, Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze

Filiz E., 2007, Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Freeman, H.M., 1998, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, McGraw-Hill

Gardiner, J., 1974, The Chemistry Of Cadmium In Natural Water. I. A Study Of Cadmium Complex Formation Using The Cadmium Specific Ion Electrode. Water Research, 8: 23-30

Greenwood, N.N. And Earshaw, A., 1984, Chemistry of the Elements, 1191-1204, Pergamon Press, New York

Gu, B., Chen, J., 2003, Enhanced Microbial Reduction of Cr(VI) and U(VI) by Different Natural Organic Matter Fractions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 67: 3575-3582

Guo, S., Li, W., Zhang, L., Peng, J., Xia, H., Zhang, S., 2009, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto the low cost adsorbent-Eupatorium adenophorum spreng, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, PR China, Process Safety and Environmental Protection 87 (2009) 343-351

Gurnham, C.F., 1965, Industrial Wastewater Control, A Textbook Reference Work, Academic Press, New York

Gupta, N., Amritphale, S.S. and Chandra, N., 2008. Removal of lead from aqueous solution by hybrid precursor prepared by rice hull, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 1194- 1198

Gündüz T., 1994, Çevre sorunları, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 131-132, 146 s

İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete Sayısı: 25730, Resmi Gazete Tarihi: 17/02/2005

Hart, B.T., ve Davies, S.H.R., 1981, Trace Metal Speciation In The Fresh Water And Estuarine Regions Of Yarra River, Victoria. Estuarine, Coastal And Shelf Science, 12: 353-374

Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C., 1989. "Free Radicals In Biology And Medicine", 2nd Ed. Oxford, U.K

Jain, S., Jayaram, R., 2010, Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*), Desalination, 250, 921-927

Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam C., 2001, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, Bioresource Technology, 76,63-65

Karakaya G., 2008, Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Kurniawan, T.A., Chan, Y.S.G., Lo, W.-H., Babel, S., 2006, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals: a review, Science of the Total Environment 366 (2006) 409-426

Lanoutte , K.H., 1977, Industrial Pollution Control ,Chemical Engineering Deskbook Issue, October 17

Lanouette, K.H., Paulson ,E.G., 1976, Treatment of Heavy Metals in Wastewater Pollution Engineering , 8:10, 55-57

Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S., 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, **28**, 294–302

Li, Y., Low, G. K.-C., Scott, J. A., Amal, R., 2009, The Role of Iron in Hexavalent Chromium Reduction by Municipal Landfill Leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 657-662

Lo Curto, R.B., Tripodo M.M., 2001, Yeast Production from virgin grape mare. *Bioresourch Technology*, 78,5-9

Losi, M.E., Amrhein, C., Frankenberger, W.T. Jr., 1994, Factors Affecting Chemical and Biological Reduction of Hexavalent Chromium in Soil, *Environmental Toxic. Chem.* 13:1727-1735

Malik, U. R., Hasany, S. M. and Subhani, M. S., 2005, Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, *Talanta*, 66:166-173

Malkoç, E. and Nuhoğlu, Y., 2005, Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *Journal of Hazardous Materials*, 127:120-128

Memon, G.Z., Bhangar, M.I., Akhtar, M., Talpur, F.N., Memon J.R., 2008, Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent, National Center of Excellence in Analytical Chemistry, University of Sindh, Jamshoro-76080, Pakistan, *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 616-621

Merian, E., 1991, *Metals and Their Compounds in The Enviroment*’ , Germany

Metcalf, L. and Eddy, H.P., 1991, *Wastewater Engineering*, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.

Molla Ş., 2007, Sulu Ortamda İkili Ağır Metal Karışımlarının Ayrılması ve Geri Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul

Moore, J.M., Ramamoorthy, S., 1984, *Heavy Metals In Natural Waters*, 58-76, Springer-Verlag Corporation, New York

Mutlu S., 2009, Fındık Kabuğu Ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul

Nosier S.A. ve Salam S.A., 2000, Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder, *Separation and Purification Technology*, 18, 93–101

O’Hanlon, D. Ve Forster, R.J., 2000, Intermolecular hydrogen bonding: Two-component anthraquinone monolayers, *Langmuir*, 16:702-707

Örnek A., 2006, Modifiye Edilmiş Meşe Palamudu Posası ile Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Örnek, A., Özacar, M. and Şengil, İ. A., 2007, Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium and kinetic studies, *Biochemical Engineering Journal*, 37:192-200

Özacar, M., Şengil, İ.A. and Türkmenler, H., 2008. Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, 143, 32–42

Öztekin T.B., 2009, Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa

Özverdi A., 2005, Pirit Ve Sentetik Demir Sülfür Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ

Özverdi, A. and Erdem, M., 2006, Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide, *Journal of Hazardous Materials*, 137/1 pp. 626-632, 2006

Palmer, C. D., Puls, R. W., 1994, Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils” U.S. EPA Ground Water Issue, EPA/540/5-94/505

Patterson, J.W., 1975, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbor Sci. Publ., New York

Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G. and Pehlivan, M., 2008. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, 99, 3520–3527

Pehlivan, E. and Altun, T., 2008, Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, *Journal of Hazardous Materials*, 155:378-384

Pollard, S.J.J., Fowler, G.D., Sollars, C.G. and Perry, R., 1992, *Sci Total Environ*, 116, 31-52

Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K., Sabatini, D.A., 1995, Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation”, *Environmental Science and Technology* 29:1913-1922

Proctor, D. M. ve Finley B. L., 1997, Chromium in Soil, Lewis Publishers, New York, USA, 562-578 s

Radha, M.A., 2008, Atık Sularda Karbon Aerojel İle Ağır Metal Tutunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara

Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., 1987, “Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide”, *Inorg. Chem.*, 26 (3) 345-349

Rether, A., 2002, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara

Savlak Ö., 2008, Adsorpsiyon Yöntemi İle Cr (VI) Giderimi Ve Aktif Karbonun Elektrokimyasal Rejenerasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir

Schiewer, S. and Patil, S. B., 2008, Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics, *Bioresource Technology*, 99:1896–1903

Schwertmann, U., Gasser, U., Sticher, H., 1989, Chromium-Foriron Substitution in Synthetic Goethites”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53:1293–1297

Shen, J., 2003, Biosorption of cupric and cadmium ions by corncob particles, Master Thesis, Ottawa Üniversitesi, Kanada

Sittig, M., 1973, Pollutant Removal Handbook, Noyes Data Corporation, London, England

U.S. Environmental Protection Agency, 1996, Office of Solid Waste and Emergency Response, Presumptive Response Strategy And Ex-Situ Treatment Technologies for Contaminated Ground Water at Cercla Sites, Final Guidance, Washington, USA

Vajpayee, P., Sharma, S.C., Tripathi, R.D., Rai, U.N., Yunus, M., 2000, Bioaccumulation of Chromium and Toxicity to Photosynthetic Pigments, Nitrate Reductase Activity and Protein Content of *Nelumbo nucifera* Gaertn, *Chemosphere.*, 39: 2159- 2169

Vogel, A.I., 1979, Vogel’s Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis, Fifty Edition, Longman, New York

Wang, X. S., Tang, Y., P., Tao, S., R., 2009, Kinetics, equilibrium and thermodynamic study on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using low-cost adsorbent Alligator weed, Chemical Engineering Journal, 148, 217-225

Wang, Y-H., Lin, S-H., Juang, R-S., 2003, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, Journal of Hazardous Materials, B102, 291-302

Wentz, C.A., 1989. Hazardous Waste Management, 152-153, McGraw-Hill Co., New York

WHO, 1997, Health and Environment in Sustainable Development, WHO, Geneva

Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D., 1995, Reduction of Cr(VI) in The Presence of Excess Soil Fulvic Acid, Environmental Science and Technology, 29: 255-263

Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D., 1996, Effect Of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes and Fe(II) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances”, Environmental Science and Technology, 30: 2470-2477

Yakut H., 2006, Modifiye Edilmiş Havuç Atıklarıyla Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılmasının Kinetik ve Termodinamiksel Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır

Yilmazer P., 2006, Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Mikroorganizmalar Yoluyla Giderimi , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara