



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAŞHAŞ KABUĞUNUN SİTRİK ASİT İLE MODİFİYE EDİLEREK, YENİ ADSORBAN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) İYONUNUN UZAKLAŞTIRILMASI

Sefer Şefik İMDAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Temmuz-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Sefer Şefik İMDAT
Tarih: 02.07.2014

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAŞHAŞ KABUĞUNUN SİTRİK ASİT İLE MODİFİYE EDİLEREK, YENİ ADSORBAN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) İYONUNUN UZAKLAŞTIRILMASI

Sefer Şefik İMDAT

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2014, 55 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

Gün geçtikçe artan dünya nüfusuna bağlı olarak, kullanabilir temiz su kaynaklarının azalması gelecek nesiller için oldukça büyük bir problem olarak görülmektedir. Gelişen endüstriyel faaliyetlerle birlikte dünya üzerindeki kirli sular artmaktadır. Adsorpsiyon atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılan metotlardan birisidir. Çalışmamızda ülkemizde yetiştirilen zirai bir ürün olan haşhaş (*Papaver somniferum*) kabuğunun, temizlenip öğütüldükten sonra sitrik asit ile modifiye edilip, toksik bir ağır metal olan Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını amaçlanmaktadır. Adosrban olarak kullanılacak bu materyaller çevre kirliliğinin önlenmesinde önemli fayda sağlayacaktır. Yapılacak çalışma herhangi bir ticari değeri olmayan tarımsal yan ürünler değerlendirilmesi ve bu tarımsal yan ürünlerden elde edilen adsorban maddelerle insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli, kanserojen, Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Deneysel çalışmalarda, haşhaş kabuğunun sitrik asit ile modifikasyonu sonucu elde edilen adsorban için optimum temas süresi, pH, başlangıç Cr(VI) derişimi, ve adsorban miktarının değerleri tespit edilmiş, denge adsorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermleri kullanılarak çizilmiştir. Cr(VI) iyonun çözeltideki miktarı UV-visible spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Cr(VI), haşhaş kabuğu, Freundlich, Langmuir, sitrik asit

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARING NEW ADSORBENT MATERIAL FROM HASHEES SHELL BY MODIFYING WITH STRIC ACID AND REMOVAL OF CR(VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Sefer Şefik İMDAT

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2014, 55 Pages

Jury
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

With the growing population, clean water sources are decreasing day by day so this problem is seen as one of the most important environmental and global problems of the future. One of the negative aspects of industry development is water pollution and the most used method for treatment heavy metals from waste water is adsorption. Our aim in this study, to modify the hasheesh (*Papaver Somniferum*) shell an agricultural product grown in our country after cleaning and grinding and to remove a toxic heavy metal Cr(VI) ions from aqueous solutions with citric acid. These materials which are going to be used as adsobants will give important advantages to prevent environmental pollution. In this study we aimed to evaluate some agricultural byproducts which have no commercial value and to remove Cr(VI) ions from aqueous solutions that are carcinogenic and dangerous for human being health. Using adsorbent materials by these products. In experimental studies we tried to investigate optimal contact time, pH, initial concentration and adsorban amount values for the adsorbent which was obtained by modified hashes shell with citric acid. Equilibrium sorption isotherms were drawn by using Freundlich and Langmuir sorption isotherms. The Cr(VI) ion concentration was determined by UV- visible spectrophotometer.

Keywords: Adsorption, citric acid, Cr(VI), Freundlich, Hashees Shell, Langmuir

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Erol PEHLİVAN yönetiminde hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Gerek ders aşamasında, gerekse yüksek lisans konumun seçiminde ve çalışmalarımın her alanında, bana her zaman destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince bana çalışma ortamı sağlayan Kimya Mühendisliği bölüm başkanlığına ve her konuda benden yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tez çalışmalarım boyunca yanımda olan, tezimin hazırlanmasında birçok emeği geçen değerli arkadaşım, Arş. Gör. Şerife PARLAYICI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun tez çalışmam süresince maddi, manevi her türlü desteği benden esirgemeyen, olağan üstü fedakârlık ve anlayış gösteren, ailemin tüm fertlerine tek tek teşekkürlerimi sunarım.

Sefer Şefik İMDAT
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET **1**

ABSTRACT **2**

ÖNSÖZ **3**

İÇİNDEKİLER **4**

SİMGELER VE KISALTMALAR **6**

ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ **7**

1. GİRİŞ **8**

1.1. Sucul Ortamlardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması Yöntemleri 9
1.1.1. Adsorpsiyon yöntemi 9
1.1.2. İyon değiştirme yöntemi 10
1.1.3. Ters osmoz yöntemi 10
1.1.4. Kimyasal yükseltgenme – indirgenme yöntemi 10
1.1.5. Kimyasal koagulasyon ve çöktürme yöntemi 11
1.1.6. Yumaklaştırma yöntemi 11
1.1.7. Mikroorganizma kullanma yöntemi 12
1.2. Biyokütle 12
1.3. Krom 13
1.4. Adsorpsiyon 18
1.4.1. Adsorplayıcı katılar 18
1.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler 19
1.4.3. Adsorpsiyon mekanizmaları 20
1.4.3.1. Fiziksel adsorpsiyon 20
1.4.3.2. Kimyasal adsorpsiyon 20
1.4.3.3. İyonik adsorpsiyon 21
1.4.3.4. Biyolojik adsorpsiyon 21
1.4.4. Adsorpsiyon izotermleri 22
1.4.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi 22
1.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi 23
1.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği 24
1.5. Sitrik Asit 25
1.6. Haşhaş Bitkisi 26

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **29**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **32**

3.1. Kullanılan Adsorban ve Kimyasal Maddeler 32
3.2. Kullanılan Cihazlar 32

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması 33
3.4. Sitrik Asit İle Modifikasyon.....33
3.4.1. Serbest karboksili grubu (–COOH) tayini.....34
3.4.2. Reaksiyon etkinliği 34
3.5. Adsorbanın Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri.....36
3.5.1. Elementel analizler.....36
3.5.2. SEM analizi 36
3.5.3 FTIR analizi.....37
3.6. Adsorbanlarla Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları.....39
3.6.1. Başlangıç konsantrasyonun Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....39
3.6.2. pH'ın Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....39
3.6.3. Temas süresinin Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....39
3.6.4. Adsorban miktarının Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....40
3.7. UV-visible spektrofotometre ile Cr(VI) Tayini.....40

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 41

4.1. Adsorpsiyon Parametrelerinin Değerlendirilmesi 41
4.1.1. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....41
4.1.2. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi 42
4.1.3. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 44
4.1.4. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....46

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 48

5.1 Sonuçlar 48
5.2 Öneriler 49

KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ.....56

SİMGELER VE KISALTMALAR

HK: Haşhaş kabuğu

MHK: Modifiye haşhaş kabuğu

q_e: Birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mmol adsorplanan / g adsorban)

c_e: Adsorplanan çözeltide kalan adsorplanan maddenin konsantrasyonu (mmol adsorplanan / L çözelti)

k: Adsorpsiyon sabiti

K_a: Adsorpsiyon denge sabiti

K_b: Adsorpsiyon entalpi sabiti

T: Sıcaklık (K)

P: Basınç (Pa)

A_s: Birim adsorbanda adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan / g adsorban)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol-K)

ΔG^o: Standart serbest enerji değişimi

ΔH^o: Entalpi değişimi

ΔS^o: Entropi değişimi

ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil 1.1 – Kromun endüstride kullanımı

Şekil 1.2 – 1.10^{-3} M H_2CrO_4 çözeltisinin logaritmik konsantrasyon diyagramı

Şekil 1.3 – Krom - elektron potansiyeli pH diyagramı

Şekil – 1.4 Sitrik asit açık formülü

Şekil 1.5 – Haşhaş bitkisinin temel kısımları

Şekil 3.1 – SEM görüntüleri

Şekil 3.2 – Haşhaş kabuğu FTIR sonucu

Şekil 3.2 – Modifiye haşhaş kabuğu FTIR sonucu

Şekil 3.2 – Haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğu karşılaştırmalı FTIR sonucu

Şekil 4.1 – Haşhaş kabuğu numunesinde Cr(VI) konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi

Şekil 4.2 – Modifiye haşhaş kabuğu numunesinde Cr(VI) konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi

Şekil 4.3 – Haşhaş kabuğu Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının pH' a karşı adsorpsiyonları

Şekil 4.4 – Modifiye haşhaş kabuğu Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının pH' a karşı adsorpsiyonları

Şekil 4.5 – Haşhaş kabuğu Cr(VI) iyonlarının temas süresine karşı adsorpsiyonları

Şekil 4.6 – Modifiye haşhaş kabuğu Cr(VI) iyonlarının temas süresine karşı adsorpsiyonları

Şekil 4.7 – Haşhaş kabuğu Cr(VI) iyonlarının adsdorban miktarına karşı adsorpsiyonları

Şekil 4.8 – Modifiye haşhaş kabuğu Cr(VI) iyonlarının adsdorban miktarına karşı adsorpsiyonları

Çizelge 1.1 – Kromun fiziksel özellikleri

Çizelge 1.2 – Türkiyede üretilen haşahın geçmiş yıllardaki üretim miktarları

Çizelge 3.1 – Sitrik asit modifikasyonunda optimum sitrik asit, sıcaklık ve temas sürelerinin tespiti için çalışılan parametreler

Çizelge 3.2 – Haşhaş kabuğu – sitrik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Çizelge 3.3 – Haşhaş kabuğu – sitrik asit reaksiyonuna ağırlıkça sitrik asit/adsorban miktarının etkisi

Çizelge 3.4 – Haşhaş kabuğu – sitrik asit reaksiyonuna reaksiyon etkisi

Çizelge 3.5 – Haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğu elementel analizleri

Çizelge 4.1 – Haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğu adsorpsiyon kapasiteleri

Çizelge 4.2 – Haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğu Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri parametreleri

1. GİRİŞ

Ağır metallerin oluşturduğu su kirliliği, bu konuda çalışan bilim adamlarını endişeye sevk eden önemli konuların başında gelmektedir. Endüstriyel prosesler sonucunda oluşan ağır metal içerikli atık sular birçok çevre problemin kaynağını oluşturmaktadır. Su kirliliği denince; su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif özelliğe sahip herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere sebep olması akla gelmektedir.

Toksik özelliklere sahip olmasına rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle ağır metaller endüstriyel proseslerde kullanılmaktadır. Günlük hayatımızda ağır metal çok miktarda kullanılmakta olup, bunların yok edilmesi mümkün gözükmemektedir. Toksik metallerin sudaki düşük derişimlerde olması bile insan sağlığına büyük ölçüde zarar vermektedir.

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarları bile toksik etkisi yapabilen bu maddeler arasında en önemlileri; As, Cu, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Se, Ni, Co, Zn gibi elementler oluşturmaktadır (Alacabey, 2006). Ağır metallerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür, buna rağmen canlı organizmasında ani ölümlere sebep olabilir ve ayrıca canlı organizmasında birikmesi de söz konusudur. Krom, arsenik, kurşun ve civa gibi toksik metaller oldukça zehirli olmasına karşın çinko toksik etkisi en az olan metallerden birisidir.

Deri endüstrisinde tabaklama, elektrolitik kaplamalar, demir-çelik sanayi, endüstriyel boyalar, mürekkep, pigmentler, alüminyum ve tekstil gibi endüstriyel proseslerden atık sulara karışan krom insan sağlığı açısından ciddi tehlikeler oluşturmaktadır. Çevre kirlenmesi, canlıların sağlığı ve teknolojik önemleri göz önüne alındığında, krom metalinin sulu ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Sulu çözeltilerinde genellikle Cr(III) ve Cr(VI) formlarda bulunan krom kullanım alanlarına bakıldığında en önemli kirleticilerin başında gelmektedir. Çözeltilerde bulunan Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarından Cr(VI) kanserojen ve mutojenik etkilerine bakıldığında Cr(III) formuna göre 500 kat daha toksik olduğu gözlemlenmiştir. Krom kirliliğinin, çözeltilerinde kabul edilebilir limitlere indirilmesinde uygulanan başlıca teknikler, yumaklaştırma, iyon değiştirme, kimyasal

redoks tepkimeleri, mikro filtrasyon, membran teknolojileri, evaporasyon, ters osmoz ve doğrudan çöktürmedir. Bu metotların birçoğu yüksek yatırım ve işletme maliyetlerinden dolayı küçük ölçekli endüstriler için uygun olmamaktadır. İyon değiştirme ve adsorpsiyon teknikleri ağır metallerin giderilmesinde kullanılan en yaygın teknikler arasındadır.

1.1. Sucul Ortamlardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması Yöntemleri

Ağır metallerin sucul ortamlardan uzaklaştırılması yaşayan organizmalar için oldukça önemlidir. Bu arıtım; ciddi derecede kirlilik taşıyan endüstriyel atıklar için uygulanmakta olup, düşük derişimleri uzaklaştırmak amacı için genellikle aşağıda belirtilen proseslerden sonra iyileştirme prosesi kullanılmaktadır. Ağır metal giderimi tek bir prosesle sağlanacağı gibi birbirine bağlı birden çok prosesle de gerçekleştirilebilmektedir (Pehlivan ve ark., 2009). Uygulanacak yöntem ağır metalin türü ve derişimine göre farklılık göstermektedir.

Sulu çözeltilerinden ağır metallerin giderim teknikleri başlıca;

- Adsorpsiyon
- İyon değiştirme
- Ters osmoz
- Kimyasal yükseltgenme-indirgenme
- Kimyasal koagulasyon ve çöktürme
- Flotasyon
- Mikroorganizma kullanma

olarak sıralanabilir.

1.1.1. Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon, basit olarak bir yüzey ve ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini arttırması olarak tanımlanabilir. İçme sularının arıtılmasında Katı-sıvı adsorpsiyonu önemli rol oynar. Adsorpsiyon poroseslerinde çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir proses olmasından dolayı adsorban katının yüzey özellikleri adsorpsiyon işleminde önemli rol oynamaktadır. Yüzey alanının büyüklüğü adsorban özelliklerini önemli ölçüde arttırmaktadır.

1.1.2. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme yönteminde, bir reçine yatağından geçirilen iyonlar yüklerine göre, anyon ya da katyonlar tarafından seçici olarak adsorplanmaktadır. İyon değiştirme yöntemi özellikle seyreltik atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde yaygın kullanılmaktadır. Reçinelerin kirlenmesini önleyerek reçine ömrünü uzatmak için bir ölçüde ön arıtma yapmak gerekir. Bu yöntemde oldukça başarılı sonuçlar alınmasına rağmen uygulaması ekonomik açıdan maliyetlidir. Bu yöntemin uygulanmasındaki başlıca problemler:

- İyon değiştiricilerde organik maddeler ve mikroorganizma kaynaklı kirliliklerin oluşması.
- Asidik ve bazik ortamın proses etkinliği üzerindeki etkileri.
- İşletme maliyetinin yüksek olması, gösterilebilir.

1.1.3. Ters osmoz yöntemi

Ters osmoz bir tür membran teknolojisi olup, yarı geçirgen bir membran kullanılarak yüksek basınç altında ağır metaller sulu çözeltilerinden ayrıştırılabilmektedir. Ultra filtrasyon yöntemiyle oldukça benzer bir yöntem olmakla birlikte, ultra filtrasyon, katıları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters osmoz ise membran çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği fizikokimyasal bir prosestir.

1.1.4. Kimyasal yükseltgenme – indirgenme yöntemi

Organik bileşiklerin oksidasyonunda oksijen ilavesi, hidrojen uzaklaştırılması, elektron uzaklaştırılması reaksiyonları gerçekleşir. Yükseltgenme veya indirgenmenin her ikisi de aynı reaksiyonda meydana gelir (Şengül ve Küçükgül, 1997).

En önemli yükseltgenme – indirgenme tepkimelerinin başında Cr(VI)' nın daha az toksik olan Cr(III)' e indirgenmesi gelmektedir. Aktif indirgen madde olarak; Sülfitler, bisülfitler, metabisülfitler ve serbest kükürt dioksit oldukça yaygın kullanılmaktadır. Cr(VI)' nın indirgenmesinin düşük pH (pH<3) değerlerinde çok verimli bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı kimyasal indirgen maddenin asidik özellikte olması gereklidir. Ferro sülfat indirgen madde olarak kullanıldığında Fe(II),

Fe(III)' e yükseltgenir. Cr(VI) ise Cr(III)' e indirgenir. Eğer metabisülfit veya kükürt dioksit kullanılırsa, SO_3^{2-} kökü SO_4^{2-} e dönüşür. Asitlendirme, bikromatları kromik tuzlarına indirger. İndirgenmeyi asidik ortamda, bunu takiben alkali ortamda çöktürme yapmak gerekir. Krom arıtımında kullanılan genel reaksiyon şöyledir:

$$Cr^{6+} + (Fe^{2+}, SO_2 \text{ veya } Na_2S_2O_5) + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + (Fe^{3+}/SO_4^{2-}) \quad (1.1)$$

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 \quad (1.2)$$

1.1.5. Kimyasal koagulasyon ve çöktürme yöntemi

Cr(VI)' nın Cr(III)' e indirgenmesinin ardından, elde edilen Cr(III)' ün $Cr(OH)_3$ halinde çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılması koagulasyon tekniği olan çöktürme ile yapılmaktadır. Kimyasal koagulantlar ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaAlO_2$) kullanılarak organik polimerler oluşturulur ve çökelme verimi arttırılır. Ağır metaller genellikle minimum çözünürlük sağlayan bir pH değerinde kireç ve kostik soda kullanılarak çoğunlukla hidroksitler şeklinde çöktürülürler. Hidroksit çöktürmesi, işlem kolaylığı ve maliyeti bakımından en yaygın kullanılan bir metottur (Sönmez, 2006).

Kimyasal çöktürme metodu, veriminin düşük olması nedeni ile pratik ve ekonomik olmamaktadır. Ayrıca kimyasal yöntemler ile çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp, çöktürme sonucu oluşan çamurun uzaklaştırılması da ayrı bir problem oluşturmaktadır (Göde, 2006).

1.1.6. Yumaklaştırma yöntemi

Çökeltme işleminin tersi olan bu işlem, katı ve sıvı fazların bir sıvı fazdan ayrılması için kullanılmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtımında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Yağ ve margarin sanayi, et entegre tesisleri, kağıt sanayi, petrol rafinerileri, kömür üretimi ve işletme sanayi, demir çelik sanayi, madencilik, metal kaplama, sabun sanayi, şeker rafinerileri, tabakhaneler, yünlü tekstil sanayi, balık ürünleri işletme tesisleri, petrokimya sanayi, atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılır (Sönmez, 2006).

1.1.7. Mikroorganizma kullanma yöntemi

Suda yaşayan birçok mikroorganizmanın suda çözünmüş halde bulunan ağır metalleri bünyelerinde adsorplama özellikleri bulunmaktadır. Mikroorganizmaların bu faydalı özelliklerinin kullanılması ile deniz suyu, göller, endüstriyel ve evsel atık sularda yer alan zararlı ağır metal iyonlarının giderilmesi mümkün olmaktadır. Toksik metal iyonlarının atık sulardan giderilmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar başarı ile kullanılabilmektedir. Mikroorganizmalar kullanılarak yapılan ağır metal giderilmesi işlemlerinde bazı avantaj ve dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Dezavantajı, bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır. Yöntemin avantajları arasında ise:

- Maliyetin düşük olması,
- Temiz ve kolay işlenebilir olması,
- İşlem süresinin kısa olması sayılabilir.

1.2. Biyokütle

Ana bileşeni karbonhidrat olan karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, uzun sürelerde yenilenebilen toprak üstü ve altında yaşayabilen bitkisel ve hayvansal hammaddeler ve tüm atık maddeler olarak tanımlanabilir (Demirbaş, 1996; Demirbaş, 2001).

Bitkisel biokütleye yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda oluşur.

Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla birlikte, enerji amaçlı olarak kullanılanların en önemlileri şu şekilde sıralanabilir:

- Orman Ürünleri
- Yağlı tohumlu bitkiler
- Karbonhidrat içeriği yüksek biktiler (buğday, mısır, pancar vb.)
- Suda yetişen bitkiler (su sümbülü, algler, deniz yosunları, bazı su otları vb.)
- İşlenen bitkilerin atıkları (kabuk, yaprak, sap-saman, dal, kök vb.)

Tarlalarda bırakılan veya bitkilerin ayıklanması sonucunda arta kalan bitkisel atıklar, tarımsal kökenli atıklar olarak adlandırılır. Tarımsal faaliyetler sonucunda her yıl dünyada büyük miktarlarda tarımsal bitki atıkları meydana gelmekte ve bu atıkların

büyük bölümü kullanım alanı bulamamaktadır. En çok bilinen tarımsal atıklar, pirinç kabukları (bunlar pirincin ağırlığının %25' ini oluşturmaktadır), şeker kamışı küspesi, hindistan cevizi kabukları, yer fıstığı kabukları ve samandır (Pehlivan ve ark., 2008).

Biyokütlenin üç ana bileşeni vardır: selüloz, hemiselüloz ve lignin. Selüloz düz bir moleküldür; polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 10.000 glikoz (C6 şeker) ünitesidir. Hemiselüloz C5 ve C6 şekerlerinin polimerleşmeleri ile oluşmaktadır ve polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 200 şeker ünitesidir (Ganesh ve Banerjee, 2001). Lignin, fenolik ünitelerden oluşan üç boyutlu dallanmış bir yapıya sahip olan bir polimerdir. Lignin, aromatik bileşimi nedeni ile, ısı etkisiyle parçalanır ve çar oluşumuna önemli ölçüde katkıda bulunur. Selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerine ek olarak, biyokütle çeşitli türlerde "ekstraktif" olarak isimlendirilen yapıları da içermektedir. Bu ekstraktifler polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilir; terpenleri, yağ asitlerini, aromatik bileşikleri ve uçucu yağları içerir.

1.3. Krom

Krom atom numarası 24 olan (Cr) sembolüyle periyodik tablonun VI – B grubunda yer alan, Ar $3s^5 4s^1$ elektronik konfigürasyonuna sahip bir geçiş metalidir. İlk kez Fransız kimyacı Vauquelin tarafından 1798'de Sibirya'daki kırmızı kurşun madenlerinde keşfedilmiştir. Kromun birçok türünün renkli olmasından dolayı krom adı Yunancada renk anlamına gelen "chroma" sözcüğünden gelmektedir. Kromun stabil olmayan ve biyolojik sistemlerdeki kısa ömre sahip diğer değerlikteki durumlarına rağmen kromun 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 ($Cr_2O_7^{2-}$) 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 ortamlarda daha hızlı olmaktadır (McSweeny ve Smith, 2006). Bununla birlikte Cr(VI)' nın yüksek düzeyleri, ortamın indirgeme kapasitesinin üstünde olup bir kirletici olarak davranmaya başlar. Ayrıca Cr(III) aşırı oksijen varlığında Cr(VI)'ya oksitlenebilir ve çok toksik bir forma tekrardan dönüşmüş olur (Volesky ve ark., 1990).

Krom dünyada en çok bulunan yedinci elementtir (McSweeny ve Smith, 2006). Yeryüzündeki Cr miktarı 100-300 μg/g aralığında değişmektedir. Cr hava, toprak ve su

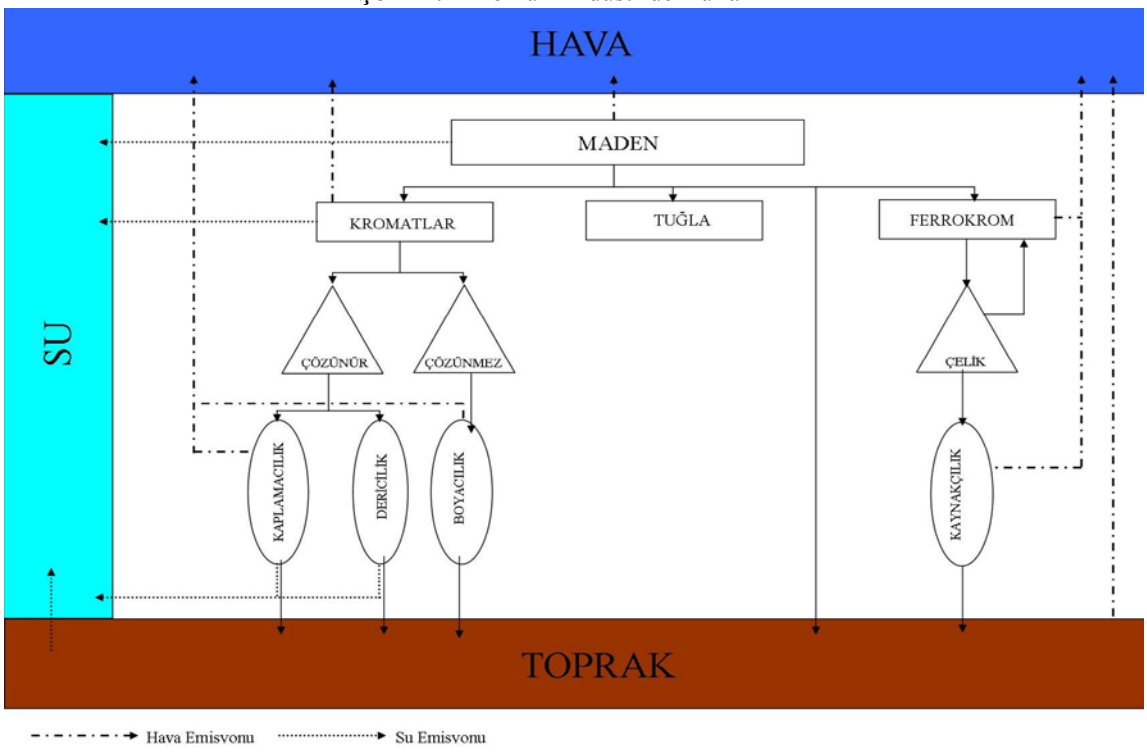
ekosistemlerinde doğal olarak bulunmaktadır. Krom elde edilmesinde en yaygın halde kullanılan mineral kromittir ($FeO.Cr_2O_3$) ve bu cevher yüksek miktarda (%50'den fazla) krom oksit içermektedir. En çok bilinen krom bileşikleri, alkali kromat ve bikromatlar ($NaCrO_4$, $Na_2Cr_2O_5.2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$), çeşitli kromsülfatlar ($Cr_2(SO_4)_3.xH_2O$) ve kromik asit anhidritidir (CrO_3). Topraktaki doğal bulunurluğu 10-50 mg/kg arasındadır. Tatlı sulardaki konsantrasyonu genellikle 0,1-117 µg/L arasındayken denizlerdeki konsantrasyonu 0,2-50 µg/L arasındadır. Atmosferdeki krom konsantrasyonu ise oldukça farklılık göstermekte olup $5{,}0x10^{-6}$-$1.2x10^{-3}$ µg/m^3 arasındayken kirli alanlarda 0.015-0.03 µg/m^3 arasındadır.

Çizelge 1.1. Kromun fiziksel özellikleri

Parametre	Değer
Atom Numarası	24
Atom Ağırlığı	51,996
Yoğunluğu (25ºC' ta)	7,14 g/cm^3
Erime Noktası	1900 ºC
Kaynama Noktası	2462 ºC
Molar Hacmi	7,23 mL/mol
Özgül Isı	0,45 J.g^{-1}.K^{-1}
Isı İletkenliği	0,94 W/cm.K
Buharlaşma Entalpisi	339 kJ.mol^{-1}
Standart Elektrot potansiyeli Eº(aq)Cr/Cr(III)	0,74 V
Suni Radyoaktif İzotopları	46-49, 51, 55, 56
Elektron ilgisi	64,3 kJ.mol
Atomik Yarıçap	1.17 Å
Değerliği	+3, +6
Kristal Yapısı	Hacim Merkezli Kübik
Elektrik İletkenliği (Ag 100 Kabul Edilerek)	12
Sertlik, Mohs	9
Doğal İzotopları	52 (%83,79), 53 (%9.50), 50 (%4,35), 54 (%2,36)

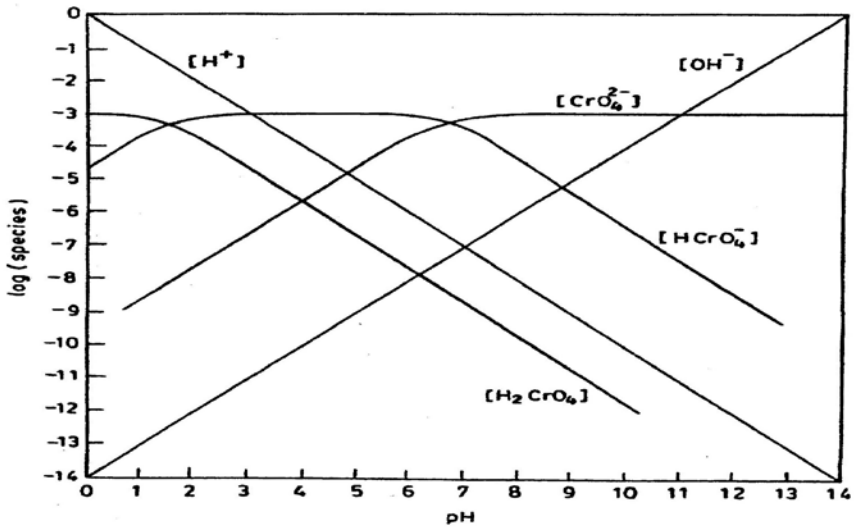
Endüstriyel faaliyetlerde yoğun olarak kullanılan krom, sanayileşmiş bölgelerde atık sularda en çok karşılaşılan toksik ağır metallerin başında gelmektedir. Krom kaplama, deri tabaklama ve metal endüstrisinin yanında fotoğrafçılık, seramik ve patlayıcıların imalatında da yoğun olarak kullanılmaktadır. Su kaynaklarına karışan krom iyonları; endüstriyel atıkların yanında kullanılan tarım ilaçları veya madencilikte kullanılan kimyasallardan da kaynaklanabilmektedir. Sulardaki Cr(VI) iyonu farklı iyon formlarında ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$) bulunabilmektedir. pH=1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunur iken, pH=6'ya yaklaştıkça $HCrO_4^-$ iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. pH $\geq$ 6 olan ortamlarda ise Cr(VI)' nın tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır. Cr(III)' ün sudaki mevcudiyeti, ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır. Oksijenin yok denecek kadar az olduğu çözelti sistemlerinde, Cr(III) tamamen ortamda baskın halde bulunmakla birlikte, alkali şartlarda $Cr(OH)_3$ halinde çökerek çözelti ortamından ayrılmaktadır (Raji ve ark.,1998).

Şekil 1.1 Kromun Endüstride Kullanımı

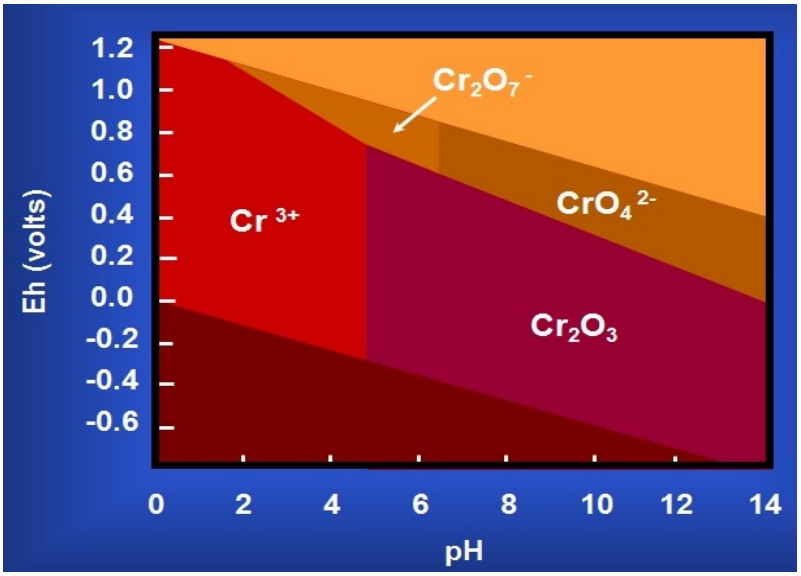


Sistemin pH değerine bağlı olarak Cr(VI) iyonu su içerisinde farklı formlarda bulunmaktadır. Şekil 1.2'de 1.10^{-3} M $H_2Cr_2O_4$ çözeltisinin logaritmik konsantrasyon diyagramı verilmiştir. $HCrO_4^-$ sulu çözeltide pH 7'ye kadar en kararlı haldedir. H_2CrO_4 türü de düşük pH' larda kararlıdır ve pH artışıyla konsantrasyonu azalır. CrO_4^{-2} türü yüksek pH' larda kararlıdır (Hashem ve ark., 2005). Suda çözünebilen Cr(VI) pH=1-6

aralığında $HCrO_4^-/Cr_2O_7^{-2}$ türünde ve pH≥6'da CrO_4^{-2} türündedir. Krom türleri ortamın redoks potansiyeline ve pH' sına bağlıdır. pH=7'den büyük değerlerde Cr(III) türleri, pH=6'dan küçük değerlerde Cr(VI) türleri baskındır (Marshall ve ark., 2000).



Şekil 1.2 1.10-3 M $H_2Cr_2O_4$ çözeltisinin logaritmik konsantrasyon diyagramı (Hasem ve ark., 2005)



Şekil 1.3 Krom – Elektron Potansiyeli pH diyagramı

Cr(III) asidik ortamda kompleks oluşturan, redoks olaylarına karşı dirençli ve düşük derişimlerdeki miktarı canlı organizma ve bitkiler için gereklidir. Genel olarak Cr(III)' ün insan insülin metabolizmasındaki görevi, merkezi atom olarak glikoz tolerans faktörünü etkilemesidir. Eksikliğinde glikoz toleransı azalır ve kilo kaybı başlar. Cr(III)' e karşın Cr(VI) kanserojen ve toksiktir. Vücutta insülin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her

yerde bulunan bir metal olup kirlenmemiş suda ortalama 1µg/L kadar bulunur. Kromun başta insan bünyesine olmak üzere canlı organizmadaki davranışı, oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır. Günde krom alımı (tüm değerliklerde) ortalama 30-200 µg' dır. Bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 µg' a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur. Alınan Cr(III)' ün yaklaşık olarak %0,5-3' ü vücut tarafından emilirken Cr(VI)' nın sindirim sistemindeki adsorpsiyonu Cr(III)' nın 3-5 kat daha fazladır. Vücuda alınan krom genelde üre bileşiği olarak atılır ve günlük atılan krom 0,5-1,5 µg olup buda günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen emilir edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere gider ve dışarı atılır (Mıhçıokur, 2007).

Cr(VI) formu akciğerler gibi çeşitli doku tiplerinin hücre membranlarından kolayca geçebilir ve hücre içinde Cr(III)' e indirgenir. Cr(III) insan ve hayvanlarda gerekli temel bir elementtir. Gerekli elementler, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut homeostazını bozarak toksik etki oluşturabilirler. Krom eksikliğinin kurşun toksisitesini arttırdığı bilinmektedir. Krom Bileşiklerinin tümü yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir, ancak Cr(VI), Cr(III)' e göre daha toksiktir. İçme ve kullanma suları krom sınır değerleri 5-50 (µg/L)'dir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Kroma alerjisi olan kişilerde astım krizlerine neden olabilir. Uzun süre yüksek ve orta düzeylerde maruziyet, burun kanaması, yaraları, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa neden olabilir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa mide şikayetleri ve ülsere, konvülsiyonlara, böbrek ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilir. Cilde temas durumunda cilt ülseri oluşabilir. Ayrıca ciltte alerjik reaksiyonlara neden olabilir. Bazı Cr(VI) bileşikleri kanserojendir. Akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir. Krom saç, idrar, serum, kırmızı kan hücreleri ve kanda tespit edilebilir. Kısaca Cr(VI) bileşikleri deri sindirim sistemi ve akciğerler için temas ettikleri durumda tahriş edici ve korrozif özellik gösterirler. Altı değerlikli krom bileşiklerinden en yaygın olanı kromik asit (H_2CrO_4) tir. Kromik asit banyoları, laboratuar cam malzemelerinin ıslatılmasında ve temizlenmesinde kullanılmaktadır. (Alacabey, 2006).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon maddelerin sınır yüzeylerinde moleküler arası kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ileri gelmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyon sistemlerinde genellikle suda çözünmüş bir maddenin uygun bir ara yüzey üzerinde konsantrasyonunun artması şeklinde oluşmaktadır. Ara yüzey genellikle katı olmasının yanında gaz ya da farklı bir başka sıvı da olabilmektedir. Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon işlemlerinde, kirlenmiş su içerisindeki maddeyi bünyesinde tutabilecek adsorban adı verilen bir adsorplayıcı ile atık suyun muamelesi sonucunda gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi negatif işaretlidir.

Atom veya moleküller katı bir cisim içerisinde kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi altında bir arada dururlar. Katı cismin iç taraflarında bulunan bir molekül, diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş, yani tüm çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiş durumdadır. Oysa yüzeyde bulunan çekim kuvvetleri, dengelenmiş durumda değildirler. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler tek başlarına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerin de çekim kuvvetleri ile birleşip, birlikte çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddeti doğururlar. Bu ise daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerlerine göre tercihli olarak tutulacağını gösterir.

1.4.1. Adsorplayıcı katılar

Doğada bulunan tüm katılar moleküler yapıları ve formlarından bağımsız olarak az yada çok bir adsorplama kabiliyetine sahiptirler. Adsorblama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; doğal kabuklar (ağaç kabuğu, fındık kabuğu, fıstık kabuğu vb.), tarımsal atıklar (buğday sapı, arpa sapı, ağaç yaprakları, haşhaş kapsülü vb.) kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; sentetik katılar ise aktif kömürler, sentetik zeolitler, silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler olarak sayılabilir (Kabasakal, 2001). Genellikle inert yapıda olan, partikülleri uniform yapıda olan ve hareketli fazda çözünmeyen katıların adsorplama kabiliyetleri yeterince iyi

olmaktadır. Adsorpsiyonla ayrılacak olan maddelerin aktiviteleri hareketli faza bağlı olarak seçilen adsorbana uygun olmalıdırlar. Eğer adsorban çok aktif ise (yani çok az su ihtiva ediyorsa veya kuvvetli adsorbansa) maddenin sürüklenmesi çok yavaş olur, yani madde adsorban yüzeyine sıkıca tutunur. Az aktif adsorbanlarda ise tutunma hemen hemen hiç olmaz.

1.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyona; ortamın sıcaklığı, pH, yüzey alanı, başlangıç derişimleri, karıştırma hızı, adsorplanan madde ve adsorbanın özellikleri etki etmektedir.

a) Ortam pH'ı: ortamın asidik veya bazik olması iyonizasyona etki ettiğinden adsorpsiyon hızına da etki eder ve ayrıca ortamda bulunan H_3O^+ ve OH^- iyonları öncelikle adsorblandıklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH' ından etkilenir.

b) Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminin entalipisi negatif değerlikli olduğundan (ekzotermik) azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Yüzey alanı: Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü yüzey alanı ile doğru orantılıdır bu sebepten adsorban maddelerin geniş yüzey alanına sahip olması istenir. Gözenekli veya parçacıklı yapıların yüzey alanları geniş olduğundan adsorpsiyon işleminde tercih edilir.

d) Adsorplanan madde özellikleri: Adsorbanın hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorblama kapasitesi arasında ters orantı vardır. Metal iyonlarının katı yüzeyine bağlanmasında, yüzeyde mevcut bulunan bazı polisakkaritler, proteinler ve lipitler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino gruplarının etkin oldukları bilinmektedir.

e) Çözücü türü: Çözeltideki çözünürlük arttıkça çözücü çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler ise tercihli olarak adsorblanır.

f) Polarite: Kutuplaşmanın genel prensibinden dolayı, polar bir çözünen polar bir adsorban tarafından, polar olmayan bir çözücüden daha çok adsorblanacaktır (Gürbüz, 2006).

1.4.3. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere temel olarak ikiye ayrılır. Maddelerin sınır yüzeyindeki moleküler bağların kuvvet farklılıklarından dolayı meydana gelmektedir. Fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik olmak üzere dört tür adsorpsiyon vardır.

1.4.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküller adsorban yüzeyine van der Waals bağlarıyla bağlıdırlar. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve dengeye çabuk ulaşılır. Genellikle çok tabakalı adsorpsiyon görülmektedir.

1.4.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanmış moleküller, adsorban yüzeyine kovalent bağlarla bağlıdırlar. Adsorpsiyon belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirmediği için yavaş bir süreçtir. Tek tabakalı adsorpsiyon görülmektedir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

1. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ve adsorplanan moleküller arasında zayıf kuvvetler olan van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorban molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.

2. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur.

3. Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarla sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller katı yüzeyde reaksiyona girdikleri adsorban noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.

4. Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür.

5. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

6. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gereklidir.

7. Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir (Venedik, 2006).

1.4.3.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonda ise çözeltideki iyonik karakterli adsorplanmış moleküller yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çekilirler. Burada adsorban yüzeyi ile adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorplandıkları bilinmektedir.

1.4.3.4. Biyolojik adsorpsiyon

Atık sulardan metal iyonlarının arıtımı için biyomateryal kullanımı geçmiş yıllardan beri uygulanan yöntemler arasındadır ve bu adsorpsiyon yöntemine de biyolojik adsorpsiyon denir. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşturma, çökelme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Biyosorpsiyon için mikroorganizma tutuklanmış özel katılar, çözünmüş maddeler adsorban olarak kullanılabilirken sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak

değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre düşük aktivasyon enerjisi gereklidir. Biyosorpsiyon, yüzey alanına bağlı biyokimyasal mekanizmaların açıklanmasında çok önemlidir. (Büyükgüngör, 2003).

1.4.4. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorban kapasitesini değerlendirmek için en uygun yöntem adsorpsiyon izotermi geliştirmektir. Adsorpsiyon izotermleri adsorban ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelerdir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorban konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorplanan maddeyi (adsorbe olan) içeren çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, adsorbanın benzerliklerini ve değişik metal iyonları için biyokütle biyoadsorpsiyon kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilir.

Adsorpsiyon izotermlerinin bilinmesi önemlidir. Adsorpsiyon kapasitesi hakkında bize bilgi verir ve adsorpsiyon sistemini geliştirmemize olanak sağlar. Langmuir ve Freundlich izotermleri en bilinen izoterm modelleridir ve atık su uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır.

1.4.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$C_e / q_e = C_e / A_s + 1 / A_s . K_b \qquad (1.3)$$

Denklemde;

q_e: Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan / g adsorban),

C_e: Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mmol adsorplanan / L çözelti),

A_s: yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan / g adsorban),

K_b: Adssorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

C_e /q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası 1/ A_s. K_b, eğimi 1/ A_s 'y_i verir. A_s ve K_b nin büyüklüğü adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. K_b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır, adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantarasyon aralığında iyi demektir. A_s büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise K_b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise A_s büyüktür. Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denkleminde A_s terimi n'ye, K_b ise k'ya karşılık olmaktadır. Langmuir modeli, tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model olarak tanımlanmakta ve aşağıdaki varsayımları içermektedir;

a) Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir ve yüzey homojen enerjiye sahiptir.
b) Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcut değildir. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
c) Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
d) Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşmaktadır ve maksimum adsorpsiyon; adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

1.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880 – 1941) tarafından

$$n=ac^b \qquad (1.4)$$

eşitliği verilmiştir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe çizilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırayla a ve b sabitleri bulunur. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklem derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir (Atalay, 2007).

Freundlich eşitliğinin çözeltilere uygulanması;

$$q_e = k.C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; C_e adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/ L) ; q_e denge anında birim kütle üzerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g) gösterir. Denklem (1.5)' de her iki tarafın logaritmasının alınması ile lineer hale dönüştürülen yeni denklem aşağıda belirtilmektedir: Freundlich denkleminin doğrusal hali;

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k + 1/n.\ \text{Log } C_e \quad (1.6)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte lineer regresyon analizine göre Log q_e değerlerine karşılık Log C_e değerleri ile oluşturulan grafikte doğrunun eğimi 1/n değerini ve doğrunun y eksenini kesim noktası da Log k değerini vermektedir. 1/n değeri heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında yer alır. 1/n değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojendir demektir.

1.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi genellikle sabit basınçta gerçekleşir. Bu nedenle sabit basınçta yürüyen adsorpsiyon işleminin kararlı olup olmadığına karar verebilmek için Gibbs enerjisindeki değişim kullanılır. Reaksiyonun zamanla değişimi veya adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken Gibbs serbest enerjisi G' nin azalması veya artmasına göre reaksiyonun istemliliğini tayin etmektedir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinde; standart serbest enerji değişimi (ΔG^o), entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Altun, 2009).

$$\Delta H^o = \Delta G^o + T\Delta S^o \quad (1.7)$$

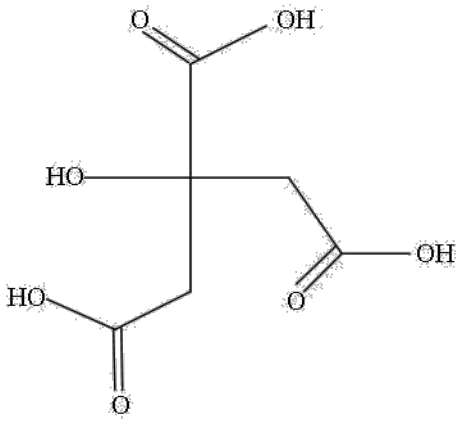
$$\Delta G^o = -RT\ \ln K_a \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte R gaz sabitini (8,314 J/mol-K), K_a adsorpsiyon denge sabitini (L/mol) ve T (K) sıcaklığı ifade etmektedir. Belirli bir sıcaklıkta yapılana adsorpsiyon

işleminin Gibbs serbest enejisini bulmak için 1.7 denkleminden faydalanılır. ΔHº' ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik ΔGº değerinin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

1.5. Sitrik Asit

Sitrik asit (2 Hidroksi – 1,2,3 Propan Trikarboksilik Asit), bitki ve hayvan metabolizmalarında bulunan; ilaç, gıda, kozmetik ve diğer kimyasal alanlarda geniş ölçüde kullanılan çok yaygın zayıf bir organik asittir. Açık formülü Şekil 1.4' te verilen sitrik asit; $C_6H_8O_7$ şeklindedir.



Şekil 1.4 Sitrik asit

Sitrik asit çözeltilerin kontrol edilen pH'ı için çok iyi tampon olurlar. En önemli sitrat kalsiyum sitrattır. Bu genelde eksi tuzdur ve koruma için kullanılır. Sitrik asit oda sıcaklığında beyaz kristalize toz yapısındadır ve susuz veya her bir molekül sitrik asit için bünyesinde bir molekül su bulunduran monohidrat formunda elde edilmektedir. Monohidrat formu 74ºC civarındaki bir sıcaklıkta anhidrat forma dönüşür. Sitrik asit, kimyasal olarak diğer karboksilik asitlerle aynı özellikleri taşır. Suda yüksek çözünürlüğe sahip olması en önemli avantajlarındandır.

Sitrik asit, çok değerlikli metal iyonları ile şelatları oluşturacak pek çok kompleksler verirler. Bu önemli özelliğinden dolayı, sitrik asit veya sitratlar metal adsorpsiyonunda kullanılır. Farklı pH koşullarında metal hidroksitler çökebilir; sitrat kompleksi çözünebilir. Metal iyonları varlığında, organik moleküller katalitik olarak bozunabilir; sitrik asit ile metal iyonları şelat oluşturarak kararlı kalabilir.

1.6. Haşhaş Bitkisi

Haşhaş (*Papaver Somniferum L.*) içerdiği alkoloidlerden dolayı Türkiyede ve dünyada önemli kullanım alanlarına sahip bir bitkidir. aloloidler narkotik grubu ilaçlar olarak kabul edilirler ve haşhaş bitkisine ait bilgiler 4500 yıl öncesine dayanmaktadır. Tarihte dinsel ve tıbbi amaçlar için kullanılmıştır.

Haşhaş bitkisinin yaklaşık olarak bilinen 40 farklı alkoloid türevi içerdiği tespit edilmiştir. Afyon üzerinde ilk bilimsel araştırmalar 1803 yılında Sertümer adlı Alman araştırmacı ile başlamıştır. 1917 yılında Opium' un ilk aktif maddesi olan morfin tanımlanmıştır, tıp ve eczacılık alanında en çok kullanılan alkoloid morfin olarak bilinmektedir.

Başlıca haşhaş üreten ülkeler şunlardır: Türkiye, Hindistan, İran, Afganistan, Bulgaristan, Avustralya, İspanya, Fransa, Hollanda, Japonya, Meksika Bu bitkinin kültür sebebi farmasötik endüstrisinin ihtiyacı olan alkaloitleri sağlamak içindir.

Türkiye'de 1974'ten itibaren Afyon, Burdur, Denizli, Isparta, Konya, Kütahya ve Uşak'ta haşhaş kültürüne izin verilmiştir. Günümüzde bu sayı Karaman, Amasya, Çorum, Tokat, Manisa ve Eskişehir'in de eklenmesiyle 13'e yükselmiştir. Üretilen bitkilerden Bolvadin Alkaloit Fabrikası'nda, haşhaş kapsüllerinin ekstraksiyonuyla morfin elde edilmektedir. Ayrıca bu fabrikada morfini metilleyerek kodein ve etilleyerek dionin, gibi morfin türevlerini elde etmeye uygun bir sentez ünitesi de bulunmaktadır.

Çizelge 1.2. Türkiye'de üretilen haşhaşın geçmiş yıllardaki miktarları.

Yıllar	1999	2000	2001	2002	2003
Ekiliş (ha)	87.194	27.555	45.836	50.741	97.121
Üretim (ton)	31.332	11.564	21.436	19.000	52.000
Verim (Kg/da)	35,9	42,0	46,8	37,4	53,6

Haşhaş bitkisi tohum ve kapsül olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Endüstriyel olarak kapsül kısmı değerli olmakla birlikte haşhaş bitkisinin tohumları gıda alanında kullanılmakta pasta ve böreklerde kullanılan haşhaş bitkisinin tohumları gıda maddesi olarak kullanılmaktadır. Tohumlarda herhangi bir uyuşturucu özellik bulunmamaktadır, bununla birlikte yüksek enerji içermektedirler. Ayrıca tohumlar %45-

50 oranında yağ içerdiğinden, soğukta sıkılması ile haşhaş yağı elde edilmektedir. Şekil 1.5 de haşhaş bitkisinin temel kısımları gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Haşhaş bitkisinin temel kısımları

Tohumunda %50 oranında yağ bulunan haşhaşın ekilebileceği bölgeler her yıl Bakanlar Kurulunca tespit edilmekte olup, üreticilerin ekim için izin alması gerekmektedir. TMO'nun ajans müdürlükleri tarafından ekim alanlarının kontrolü yapılır. Haşhaş kapsülünden morfin ve türevleri üretilmektedir. Tohumlarından elde edilen yemeklik yağ içerdiği yüksek orandaki linoleik asit (%60-75) ile essential yağlar içerisinde haşhaş yağının değerini artırmaktadır. Haşhaş tohumları kavrulup ezilerek ya da çerez olarak gıda ürünlerinde çeşni vermek için değerlendirilebilmektedir. Ancak, haşhaş bitkisinin ülkemizdeki esas kullanım amacı ilaç sanayinin hammaddesini oluşturmaktır.

Haşhaş kapsüllerinden çeşitli şekillerde faydalanılmaktadır; Türkiye'de 1972 yılına kadar haşhaş kapsülleri teknik olgunluk döneminde, uygun bıçaklarla çizilip

çıkan usareleri toplamak suretiyle afyon elde edilmiştir. 1974 yılından itibaren kapsül çizimi yasaklanmış olup, günümüzde çizilmemiş haşhaş kapsüllerinin tohumları alındıktan sonra geriye kalan kabuklar morfin üretimi için Afyon Alkaloidleri Fabrikasında kullanılmaktadır. Haşhaş kapsül kabuklarından üretilen morfin, diğer alkaloid türevlerine de dönüştürülerek tıbbın hizmetine sunulmaktadır. Bolvadin' de kurulu Afyon Alkaloidleri Fabrikasında üretilen mamullerinin yüzde doksanından fazlası ihraç edilmektedir. Kapsül kabuklarının morfini alındıktan sonra geriye kalan küspe tam olarak değerlendirilememektedir. Yapılan analizler sonunda küspenin organik maddece zengin olduğu (%78,5) tespit edilmiştir. Bu konuda yapılan araştırmalar neticesinde; haşhaş kapsülü küspesinin dekara 2,5 - 5 ton hesabıyla toprağa verilebileceği ve gübre olarak değerlendirildiğinde ve toprakta herhangi bir olumsuzluğa yol açmadığı bilinmektedir. Çalışmalarımızda, TMO tarafından tohumluk veya gıda endüstrisi için üretimine izin verilen haşhaş bitkisinin çizilmemiş kuru kabuğu kullanılmıştır, kurutulup tohumları ayrılmış haşhaş kapsülünün hiçbir narkotik değeri olmadığından, günümüzde bu kabuklar yem fabrikalarında katkı olarak kullanılmakta ya da üreticileri tarafından yakılarak bertaraf edilmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Marshall ve ark. (1999) soya kabuklarını modifiye ederek ağır metalleri tutmuşlardır. Soya fasulyesi kabuğunun sitrik asit ile modifikasyonu ile kabukların metal tutma kapasitesi geliştirilmiştir. Soya fasulyesi kabuklarının sitrik asit ile modifikasyonu için optimum şartlar araştırılmış, modifikasyon için maliyet çalışmaları yapılmıştır.

Marshall ve ark. (1999) soya fasulyesi kabuklarını sitrik asitle muamele edilmesi ile yeni adsorbanlar elde etmişlerdir. Sitrik asit 0,1 N NaOH ile ekstrakte edilmiş ve farklı sitrik asit konsantrasyonlarında (0,1 – 1,2 M), 120°C de, 90 dakika modifikasyona tabi tutmuştur. Kabuklar üzerindeki toplam negatif yük sitrik asit konsantrasyonunun arttırılması ile artmıştır. Bazla ekstraksiyona tabi tutulan kabuklar daha hızlı absorpsiyon kinetiği göstermiş de daha düşük absorpsiyon kapasitesine sahip olmuştur. Sitrik asit modifikasyonu Cu^{2+} metal iyonu için yüksek orada absorplama göstermiştir.

Fiol ve ark. (2006) Üzüm sapı, zeytin çekirdeği gibi sanayi atık ürünlerle sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunu uzaklaştırılması konusunda çalışmış. Oda sıcaklığında deneyler yapılmış, kesikli çalışmalar sonucunda optimum temas süresinin 80 dakika, denge pH'sının 2-3 arasında olduğu bulunmuştur. Bu çalşma ile sanayi atık ürünlerin etkili sorbent olabilecekleri gösterilmiştir.

Fındık kabuğu adsorban olarak kullanılarak Cr(VI) iyonu sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması Wang ve ark. (2009) tarafından incelenmiştir. Çalışmalarda Cr(VI) iyonu tutulmasında ortam pH'ı, temas süresi, sıcaklık ve adsorban konsnatrasyonunun adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Çalışma bulgularına göre adsorpsiyon miktarı ortam pH' ına bağlıdır. pH 1 de %97,3 Cr^{+6} iyonu tutulmuştur. Reaksiyon birinci mertebedendir. Elovich modelleri uygulanarak parametreler elde edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin her ikisi de uygulanmıştır. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 240–480 mg/L değiştirilmesiyle Cr(VI) iyonunun tutulma hızının arttığı gözlemlenmiştir.

Raji ve Anirudhan (1998) poliakrilamit aşılı talaşın Cr^{+6} adsorpsiyonunda kesikli kap adsorpsiyon yöntemini kullanarak, adsorban miktarının, başlangıç konsantrasyonun, ortam pH' ı gibi parametrelerin sorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon %91 olarak pH 3'te bulunmuştur. Optimum çalışma sıcaklığıda 308ºC olarak kaydedilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir. Ayrıca farklı iyon etkileri altında da Cr(VI) sorpsiyonu araştırılmış, herhangi bir etkilerinin olmadığı gözlenmiştir.

Hamadi ve ark. (2001) lastik ve talaş tozunu piroliz edildikten sonra elde ettikleri adsorbanla atık sulardan Cr^{+6} iyonunun uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Çalışmalarda temas süresi, ortam pH'ı ve başlangıç konsantrasyonu ve parçacık büyüklüğü araştırılmıştır. Çalışmalarda optimum pH değerinin 2 olduğu belirtilmiştir.

Lakatos ve ark. (2002) ticari kullanımı çok düşük olan genç kömür ve bitümlü kömür kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılmıştır.

Dakiky ve ark. (2002) seçimli metal adsorpsiyonu üzerine zeytin keki, ceviz kabuğu, yün, bıçkı tozu gibi farklı düşük maliyetli adsorbanlar kullanarak sanayi atık

sularından Cr(VI) iyonun uzaklaştırılması konusunu çalışmışlardır. pH, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. Tüm adsorban çeşitlerinde optimum pH yaklaşık olarak 2 bulunmuştur. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Acar ve Malkoç (2004) kayın ağacından (*Fagus orientalis L.*) elde ettikleri talaş tozunu adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonun uzaklaştırmayı başarmışlardır. Yapılan çalışmalarda metal konsantrasyonları UV ile ölçülmüş, kesikli çalışmalarda optimum temas süresinin 80 dakika olduğu, en iyi sorpsiyonun pH 1 de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygun olduğu gösterilmiştir.

Gupta ve ark. (2004) şeker endüstrisinde kullanılan yakıtlardan oluşan küllerin, atık sulardan Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında adsorban madde olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon işleminde kullanılan küller, 60ºC de 24 saat süre ile hidrojen peroksit ile muamele edilerek aktifleştirilmişlerdir. Kesikli sisteme göre yapılan deneyler sonucunda, elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uyduğu, bunun dışında ortamın pH değerinin artmasıyla uzaklaştırılabilen Cr(VI) miktarının azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca kullanılan sorbent maddesinin ekonomik bir yöntem ile elde edilebildiği ve sorpsiyon kalitesinin değişik araştırmacılar tarafından ortaya atılan sorbent maddelerle karşılaştırılabilir nitelikte olduğu vurgulanmıştır.

Farajzadeh ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmalarda doğal adsorban olarak buğday kepeği kullanarak bazı metal katyonları adsorbe etmiştir. Adsorpsiyona etki eden faktörlerden pH, zaman parametreleri çalışılmıştır.

Cimino ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada fındık kabuğu biosorbent olarak kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI), Cd^{2+}, Zn^{2+} metal iyonlarını uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli kaplarda adsorpsiyon işlemleri uygulanmıştır. Cr(VI) iyonun tutulması pH'a bağlıdır ve Langmuir izoterm modeline uygundur. Cr(VI) iyonu pH 2,5 – 3,5 aralığında tutulmuştur.

Basci ve ark. (2004) Cu^{2+} için çeşitli pH larda, çalkalama hızı (50-250 rpm) ve denge metal konsantrasyonlarında buğday kabuğu adsorpsiyon kapasitesi değişimini araştırmışlarıdır. Bakırın buğday kabuğunda maksimum biyosorpsiyonu 240 rpm çalkalama hızında ve pH 5 – 6 arasında olmuştur. Cu^{2+} 'nin biyosorpsiyon değerinin pH 2 den 5 e artarken artmış ve bakır/buğday kabuğu (x/m) oranı 0,83 -10,84 mg Cu^{2+} buğday kabuğundan arttıkça azalmıştır. Biyosorpsiyon verimliliği 120 dakikalık temas zamanından sonra sırasıyla bu (x/m) oranlarında 99% ve 52% dir. Bu çalışmayla buğday kabuğunun sulu çözeltilerden Cu^{2+} nin uzaklaştırılması için uygun biyosorbent olduğu görülmüştür.

Wartelle ve ark. (2000) soya fasulyesi kabuğu, pamuk çekirdeği kabuğu, badem kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu, mısır koçanı gibi yaygın tarımsal atıkları sitrik asitle muamele ederek, çözeltideki Cu^{2+} iyonlarını tutmuşlardır. Soya fasulyesi 12 biyomalzeme testinden en yüksek bakır iyon uzaklaştırmasını göstermiştir. Bu materyallerin kimyasal modifikasyonu sonucu düşük maliyetli ek ürün elde edilmiş oldu.

Sulu çözeltilerden bakır adsorpsiyonunu sitrik asit modifiye edilmiş buğday samanının adsorban olarak kullanılması Gong ve ark. (2008) tarafından çalışılmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kesikli sistem kullanılmıştır. Sitrik asit ile modifiye edilmiş buğday samanının 4-5 pH aralığında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78,13 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluk sağladığı gözlemlenmiştir.

Yetilmezsoy ve ark. (2008) tarafından antep fıstığı kabuklarıyla sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Pb^{2+} iyonlarının maksimum uzaklaştırılması için şartların optimize edilmesi çalışmaları yapılmış ve grup test sonuçları temel alındığında optimum çalışma koşullarının; denge pH 5,5 adsorban miktarı 1,0 g Pb^{2+} denge konsantrasyonunun 30 ppm ve sıcaklığın 30°C olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçları, 45 dakika bir temas zamanının, dengeyi başlatmak için genellikle yeterli olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonunda ANN modeli adsorpsiyon etkinliği tahmin edilebilmiştir.

Ucun ve ark. (2002) çalışmalarında sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için Pinus sylvestris türü çamın kozalağını adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmada; pH, başlangıç metal iyonu derişimi ve çalkalama hızı değişkenlerinin adsorpsiyon üzerinde etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar pH'ın 7'den 1'e doğru azaldıkça Cr(VI) biyosorpsiyonunun arttığını, maksimum krom biyosorpsiyonunun 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştiğini ve krom/biyokütle oranı artışının biyosorpsiyon etkinliğinde azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Adsorban ve Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmalarda adsorban madde olarak, Konya – Ilgın yöresinde yetiştirilmiş, yaş hasat edilip, kendiliğinden kurumaya bırakılmış haşhaş kapsülleri (HK) ve bu haşhaş kapsüllerinin sitrik asit ile modifiye edilmiş halleri, modifiye haşhaş kabuğu (MHK) kullanılmıştır. Kurumuş haşhaş kapsülleri, saplarından ve tohumlarından ayıklandıktan sonra, öğütücüde öğütüldükten sonra etanol çözeltisi ile yıkanıp süzülmüş katı kısım kurutularak elenmiş ve 75 μm tanecik boyutu altındakiler çalışmalarımızda kullanılmak üzere depolanmıştır.

Çalışmalarımızda kullandığımız kimyasalların tümü Merc firmasından tedarik edilmiş olup, tüm çalışmalarda ultra saf su kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar; $K_2Cr_2O_7$, 1,5–difenil karbazit, HCl, NaOH, H_2SO_4, H_3PO_4, aseton ve sitrik asit çözeltileridir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- pH metre (WTW Inolab level1)
- UV/VIS Spektrometre (Schmadzu UV – 1700)
- Hassas Terazi (Sartorius CP224S)
- Shaker (GFL 3033)
- Manyetik Karıştırıcı (IKAMAG – RO15)
- Etüv (Nüve)
- Elek Seti
- IR Spektrometre (Perkin Emler 1600)
- SEM (EVO LS 10 ZE155)
- Elementel Analiz (LECO CHNS 932)

SEM ve Elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Laboratuarında yaptırılmıştır. FTIR analizleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde yapılmıştır.

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda 2.10^{-3}M $K_2Cr_2O_7$ stok çözeltisi; 0.2942g $K_2Cr_2O_7$ hassas terazide tartılarak, ultra saf suda çözündürülüp 1000 mL ye tamamlanmıştır. Bu stok çözelti belirli oranlarda seyreltilerek konsantrasyonları 2.10^{-4}, $4.\ 10^{-4}$, $8.\ 10^{-4}$, $12.\ 10^{-4}$, ve $16.\ 10^{-4}$, olan çözeltiler hazırlanmıştır. pH ayarlamalarında 0.1M HCl; 2.07 mL HCl (%37 lik d:1.19 g/mL) 250 mL' ye tamamlanarak ve 0.1M NaOH; 1.00 g NaOH ultra saf suda çözündürülerek 250 mL' ye tamamlanarak hazırlanmış ve manyetik karıştırıcı ile karıştırma yapılarak pH ayarlaması yapılmıştır.

Kurutulmuş haşhaş kabukları öğütülerek yüzey alanı arttırıldıktan sonra derişik etanol çözeltisinde yıkanarak temizlenmiştir ardından tekrar kurutulan haşhaş kabukları 75 μm çapına elekle elenerek, elek altına geçen kısım çalışmalarımızda kullanılmak üzere ayrılmıştır.

3.4. Sitrik Asit İle Modifikasyon

8 petri kabına aşağıda belirtilen miktarlarda adsorban ve sitrik asit alındı, sitrik asit 5mL ultra saf suda çözündürülerek adsorbanla karıştırıldı ve 60 °C sıcaklıkta 24 saat ön kurutma işlemine tabi tutuldu, ardından yine çizelge 3.1 de belirtilen sıcaklık ve zamanlarda modifikasyon için etüvde bekletildi.

Çizelge 3.1. Sitrik asit modifikasyonunda optimum sitrik asit, sıcaklık ve temas sürelerinin tespiti için çalışılan parametreler.

Petri Kabı	Adsorban (g)	Sitrik Asit (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (s)
1	1,0	1,0	110	24
2	1,0	1,0	120	24
3	1,0	1,0	130	24
4	1,0	1,0	120	2
5	1,0	1,0	120	4
6	1,0	1,0	120	6
7	1,0	1,0	120	12
8	1,0	0,5	120	24

Modifikasyon sonrasında elde ettiğimiz adsorbanlar ezilerek 25mL ultrasafsuyla yarım saat karıştırarak süzdük ve elde ettiğimiz süzüntüyü 100 mL ye tamamladık ardından filtre kağıdında kalan katıyla birlikte daha sonra yapacağımız deneyler için ayırdık.

Optimum sıcaklık 120 ºC olarak bulundu. Reaksiyon sıcaklığı 120 ºC seçilerek 1/1 ağırlık oranındaki karışımların 2 – 24 saat zaman aralığında reaksiyona girmesi sağlandı ve reaksiyon için yeterli zamanın 2 saat olduğu sonucuna varıldı. Ağırlıkça yapılan kıyaslamalarda ise optimum adsorban oranın 1/1 sitrik asit/adsorban olarak alınmıştır.

Strik asit ile modifikasyonda adsorban yapısındaki fonksiyonel grup olan –OH grupları ile sitrik asidin –COOH grubunun etkileşmesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Sitrik asit gıda endüstrisinde de kullanılan ucuz bir kimyasaldır ve sitrik asit ile modifikasyon oldukça ucuz bir işlemdir. Suda çözündüğünde sitrik asit anhidrit yapısına geçer ve selüloz ile birleşir.

Modifiye çalışmaları tamamlandıktan sonra reaksiyon etkinliği ve serbest karboksili grubu (–COOH) tayinleri yapıldı.

3.4.1. Serbest karboksili grubu (–COOH) tayini

Süzüntüden filtre kağıdında kalan adsorbandan 0,25 g tartılıp saf su ile bulamaç haline getirildi. Üzerine 10 mL 0,1 M NaOH ilave edilip karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, karışım süzülüp süzüntü 100 mL' ye tamamlandı, elde edilen süzüntüden 10 mL alınıp 0,1 M HCl ile titre edildi ve sarf edilen HCl miktarından –COOH grupları tayin edildi.

10 mL çözelti -------- A mL 0,1 M HCl ile titre edildi

100 mL için ---------- A.10 mL 0,1 M HCl kullanılacaktır

100 . 0,1 – A.10 . 0,1 = B mmol –COOH

B . 4 = C mmol COOH/1g modifiye

Aynı işlemler modifiye edilmemiş haşhaş kabuğu için de tekrarlanmıştır.

3.4.2. Reaksiyon etkinliği

Modifikasyon işleminden sonra yıkanan adsorbanların süzüntüleri alınarak, üzerine 0,1 M NaOH ilave edildi ve –COOH grubu ile reaksiyona girmeden ortamda kalan NaOH, 0,1 M HCl ile titre edildi. Ortamdaki reaksiyona girmeyen –COOH grubundan da reaksiyona girmeyen sitrik asit miktarı ve reaksiyon etkinliği hesaplandı.

10 mL 0,1 M NaOH'a karşılık x mL HCl sarfiyatı gerçekleşiyorsa;

10.0,1-x.0,1 = y mmol COOH/25mL

y. 4 = z mmol COOH/100mL

z/3 = t mmol sitrik asit 100 mL

t. 192,123 mgCA/mmol/1000 = Q g sitrik asit

1 – Q = k g sitrik asit k. 1/100 = % reaksiyon etkinliği

Adsorban-sitrik asit reaksiyonunun parametrelerini hepsi için reaksiyon etkinliği ve –COOH (mmol/g) hesaplanarak optimum değerler bulunmuştur. Sitrik asitle haşhaş kabuğu modifikasyonu sonuçları çizelge 3.2 - 3.3 - 3.4 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Haşhaş kabuğu (HK) ve modifiye haşhaş kabuğu (MHK) – sitrik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Adsorban	Sıcaklık(ºC)	Reaksiyon Süresi (saat)	Sitrik asit / adsorban oranı	Reaksiyon etkinliği %	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
HK	-	-	-	-	35,6
MHK	110	24	1/1	76,7	36,8
MHK	120	24	1/1	86,2	37,2
MHK	130	24	1/1	87,7	37,6

Çizelge 3.3. Haşhaş kabuğu (HK) ve modifiye haşhaş kabuğu (MHK) – sitrik asit reaksiyonuna ağırlıkça sitrik asit/adsorban miktarının etkisi

Adsorban	Sitrik asit / adsorban oranı	Reaksiyon Süresi (saat)	Sıcaklık(ºC)	Reaksiyon etkinliği %	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
HK	-	-	-	-	36,8
MHK	1/1	24	130	87,7	37,6
MHK	0,5/1	24	130	36,7	36,0

Çizelge 3.4. Haşhaş kabuğu (HK) ve modifiye haşhaş kabuğu (MHK) – sitrik asit reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi

Adsorban	Reaksiyon Süresi (saat)	Sıcaklık(ºC)	Sitrik asit / adsorban oranı	Reaksiyon etkinliği %	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
HK	-	-	-	-	36,8
MHK	2	130	1/1	74,4	36,4
MHK	4	130	1/1	74.4	36,4
MHK	6	130	1/1	79,8	36,4
MHK	12	130	1/1	83,9	36,8
MHK	24	130	1/1	87,7	37,6

3.5. Adsorbanın Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri

3.5.1. Elementel analizler

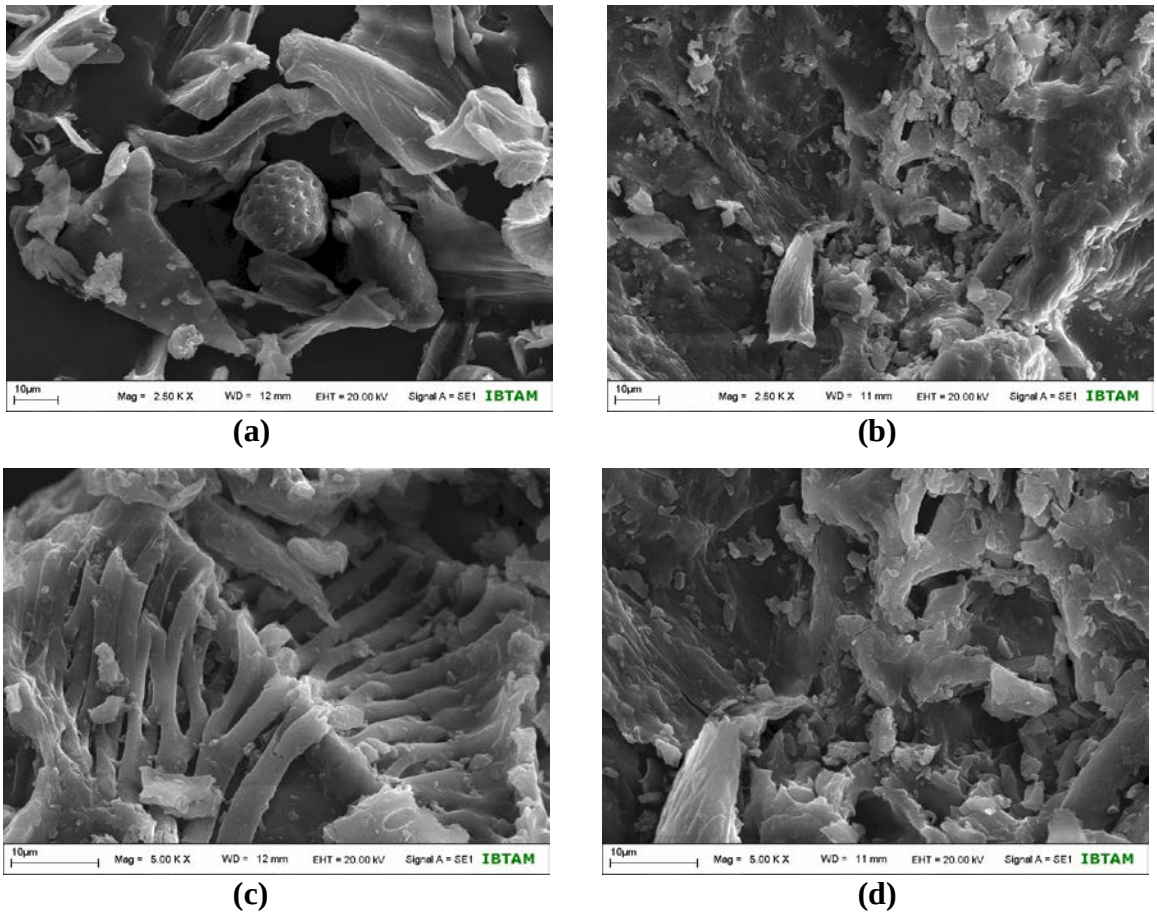
Haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğu fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek çizelge 3.5 de verilmiştir. Adsorbanlardaki karboksil grubu miktarı modifikasyonla arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra C/O artışı –OH bandının indirgenmesiyle paraleldir. Bu sonuçlar da modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 3.5. Haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğu elementel analizleri

Özellikler	Haşhaş Kabuğu	Modifiye Haşhaş Kabuğu
C %	35,850	43,970
H %	5,218	4,956
N %	1,163	0,822
S %	0,465	0,127
O %	57,304	50,125
C/O (Atomik) %	0,626	0,877

3.5.2. SEM analizi

Haşhaş kabuğu ve sitrik asit ile modifiye edilmiş haşhaş kabuğunun mikro yapıları Şekil 3.1 te SEM görüntüleri ile gösterilmiştir. Haşhaş kabuğunun küresel ve spiraller içeren bir yüzeye sahip olduğu ve bununla ilişkili olarak da geniş bir yüzey alanına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Modifiye edilmiş haşhaş kabuğunda küresel yapılara rastlanmamaktadır, ancak yapının düzensizliği artmış spiraller parçalanmış bununla bağlantılı olarak, çukur boşluklar ve büyük çaplı çok sayıda gözenekler olduğu gözlenmektedir. Modifiye haşhaş kabuğunun gözenekli yapıya sahip olması ağır metal iyonlarının yüzeylerine adsorpsiyonu için daha fazla miktarda adsorpsiyon merkezi sağlamaktadır.

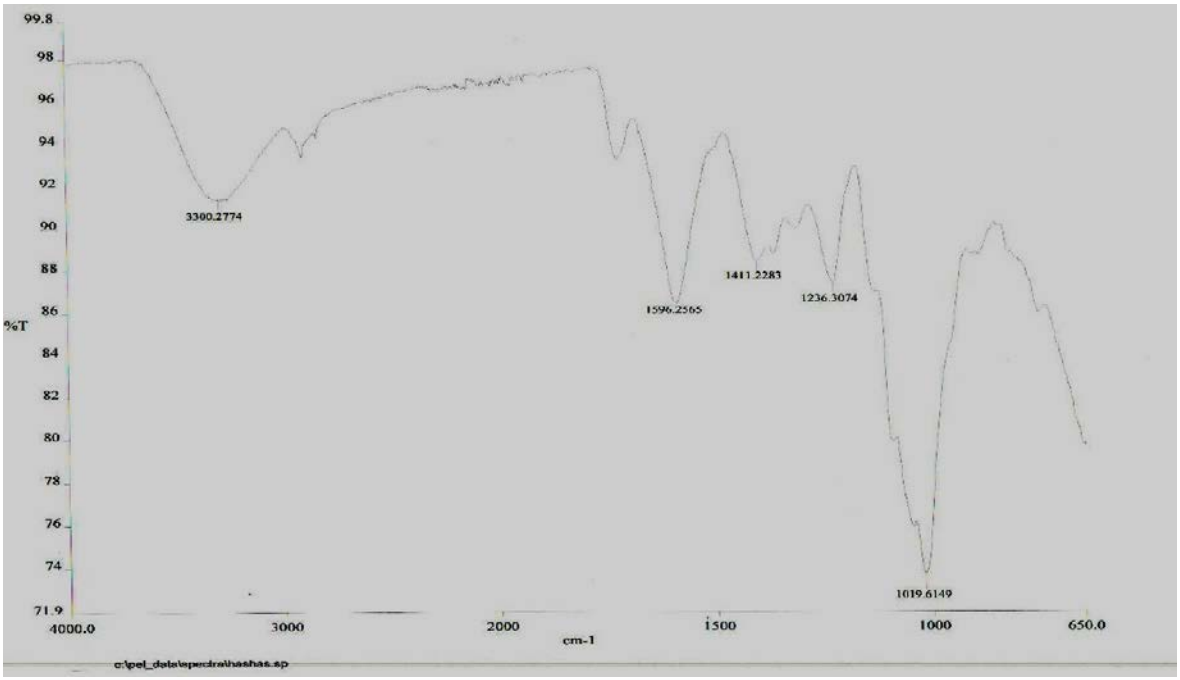


Şekil 3.1 (a) HK SEM görüntüsü (b) MHK SEM görüntüsü (c) Cr(VI) yüklü HK SEM görüntüsü (d) Cr(VI) yüklü MHK SEM görüntüsü

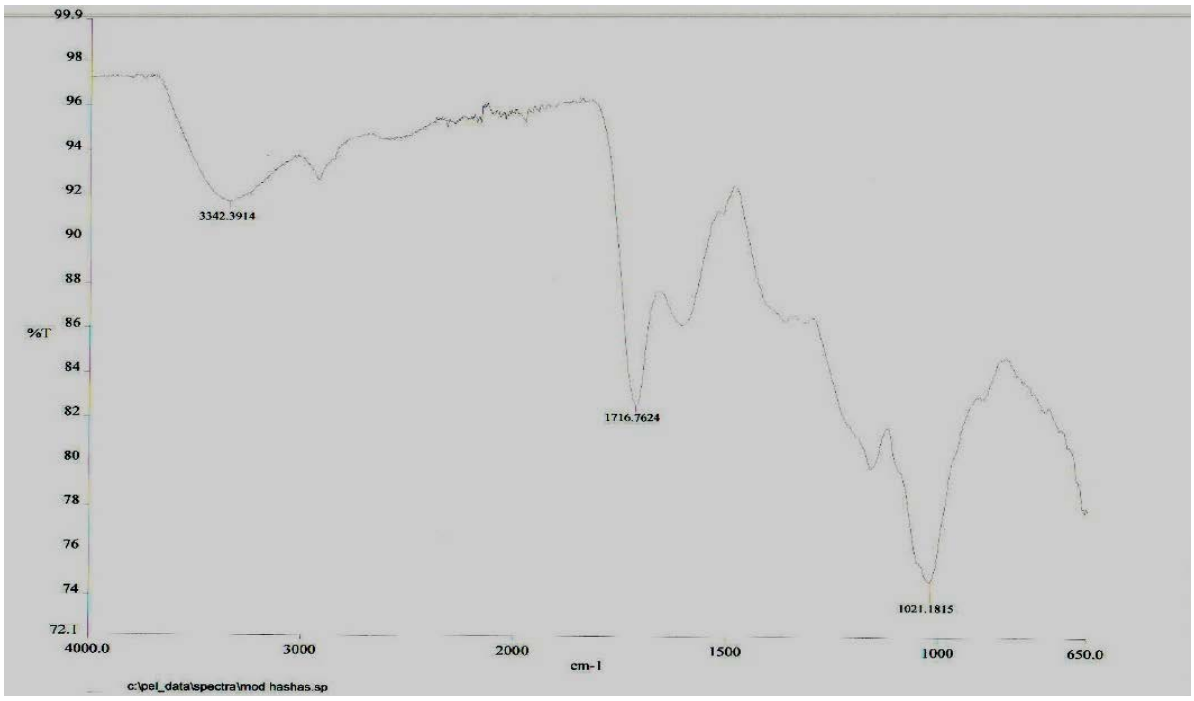
3.5.3 FTIR analizi

Haşhaş kabuğu, modifiye haşhaş kabuğu ve karşılaştırmaları FTIR analiz sonuçları Şekil 3.2 Şekil 3.3 Şekil 3.4 de gösterilmiştir. Analiz sonuçlarından haşhaş kabuğunun 3300 cm^{-1} dolaylarında modifiye haşhaş kabuğundan daha geniş bir bandının olması, haşhaş kabuğunun –OH grupları bakımından daha zengin olduğunu göstermektedir. Modifiye haşhaş kabuğunda bu bant kayda değer şekilde küçüktür. Diğer bir bant farklılığı da 2800 ve 2900 cm^{-1} dolaylarında gözlenmektedir, bu bantlardaki farklılıklar alifatik gruplardaki CH_n gruplarındaki gerilim titreşimlerinden kaynaklanır ki burada haşhaş kabuğunun modifiye haşhaş kabuğundan daha fazla alifatik grup içerdiğini göstermektedir. Modifiye haşhaş kabuğunda C=O gerilim titreşimi 1596 cm^{-1} de gözlenirken haşhaş kabuğunda bu bant 1716 cm^{-1} e kaymıştır, haşhaş kabuğundaki bu titreşim kayda değer bir şekilde daha küçük olmaktadır. 1411 cm^{-1} de C=C gerilim titreşimi modifiye haşhaş kabuğunda olmamasına karşın haşhaş kabuğunda mevcuttur. Haşhaş kabuğundaki bu C=C gerilim titreşimi doymamış yağ asitlerinden kaynaklanmaktadır. Modifikasyon esnasında bu doymamış yağ asitleri yok

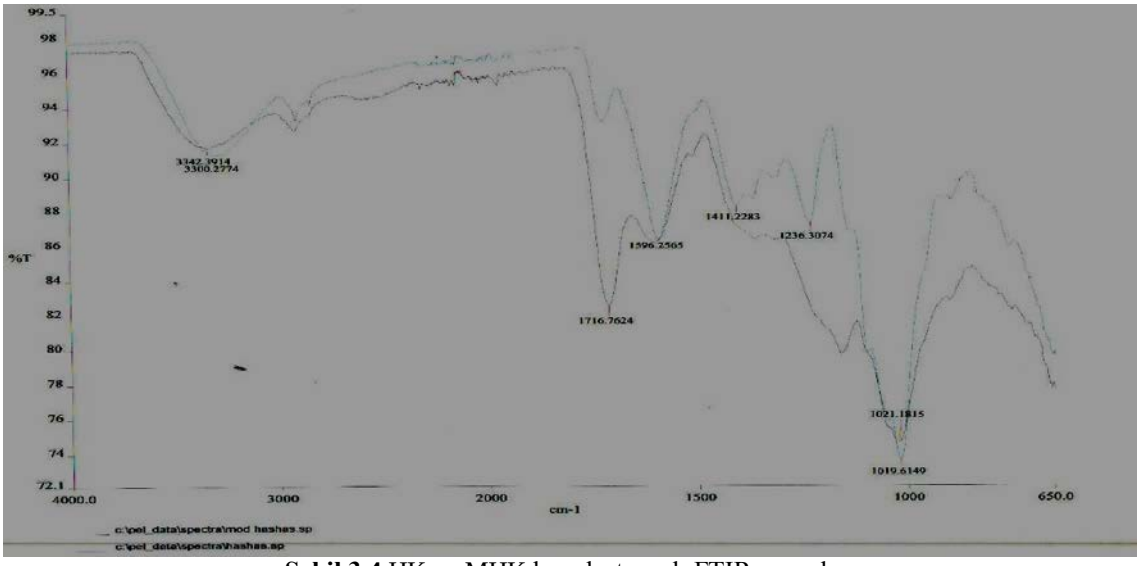
oldukları için modifiye haşhaş kabuğunda bu bant gözlemlenememektedir. 1236 cm^{-1} de ise CH_2 deformasyon titreşimi ve CH_3 alifatik yapılarının batlarıdır. 1019 – 1021 cm^{-1} dolaylarında zincirdeki C – O – C gerilme titreşimine ve deformasyonuna ait bantlardır. 700 cm^{-1} doymuş alifatik esterler ve C-O gerilim titreşimi modifiye haşhaş kabuğunda azalmış ama hala mevcuttur.



Şekil 3.2 HK FTIR sonucu



Şekil 3.3 MHK FTIR sonucu



Şekil 3.4 HK ve MHK karşılaştırmalı FTIR sonuçları

3.6. Adsorbanlarla Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

3.6.1. Başlangıç konsantrasyonun Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

2.10^{-3} M hazırlanan stok $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinden saf su ile seyreltmeler yapılarak 40 mL 2.10^{-4}, 4.10^{-4}, 8.10^{-4}, 12.10^{-4}, 16.10^{-4} ve 2.10^{-3} M'lık çözeltiler 0.2 g haşhaş kabuğu ve 0.2 g tartılan modifiye haşhaş kabuğu absorbanları üzerine ilave edildi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra çözeltiler mavi bant filtre kağıdından süzüldü. Bu süzüntüler belirli bir hacme tamamlanarak çözelti fazında dengedeki metal konsantrasyonları belirlenmek için UV-visible spektrofotometre ile ölçümleri yapıldı.

3.6.2. pH'ın Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Optimum pH değerinin bulunması amacıyla adsorpsiyon işlemi pH 1.5; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0 ve 7.0 değerlerinde yağılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileriyle ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan 40 mL'lik 2.10^{-3} M konsantrasyonunda Cr (VI) çözeltileri 0.2 g tartılan haşhaş kabuğu ve 0.2 g tartılan modifiye haşhaş kabuğu absorbanları üzerine ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 2 saat karıştırılıp mavi bant filtre kağıdından süzüldü. Belirli bir hacme tamamlanan süzüntülerdeki Cr(VI) miktarları UV- visible spektrofotometre ile ölçüldü.

3.6.3. Temas süresinin Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Cr(VI) iyonlarının adsorplanması işleminde 40.0 mL 2.10^{-3} M Cr(VI) çözeltisi tartılan 0.2 g haşhaş kabuğu ve 0.2 g modifiye haşhaş kabuğu adsorbanları üzerine ilave edilmiştir. Belirlenen temas süreleri boyunca (5, 10, 15, 20, 45, 60, 120, 240 dakika)

oda sıcaklığında karıştırıldı ve mavi bant süzgeç kağıdından süzüldükten sonra süzüntülerin içerdikleri metal konsantrasyonları UV- visible spektrofotometre ile ölçüldü.

3.6.4. Adsorban miktarının Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

2.10^{-3} M Cr(VI) çözeltisinden 40.0 mL alınarak 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6 g tartılan haşhaş kabuğu ve 0.025; 0.050; 0.100; 0.150; 0.200 g tartılan modifiye haşhaş kabuğu üzerine ayrı ayrı ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü, sonra süzüntülerin içerdikleri metal konsantrasyonları UV- visible spektrofotometre ile ölçüldü.

3.7. UV-visible spektrofotometre ile Cr(VI) Tayini

1,5 – Difenilkarbazit Çözeltisinin Hazırlanması: 0.25 g 1,5 – difenilkarbazit tartılıp, 50 mL asetonda çözülerek, güneş ışığından etkilenmemesi için renkli şişede saklandı.

Kalibrasyon Grafiğine Göre: 5.0 ppm lik Cr(VI) stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltiden 0.1; 0.3; 0.5; 0.8; 1.0 ppm lik standartlar hazırlandı. Her bir balon jojeye 7.0 mL numune alındı. Üzerine sırasıyla 1:1'lik 2.0 mL H_2SO_4 ve 5 damla H_3PO_4 ilave edilip hacmi 100.0 mL'ye tamamlandı. 2.0 mL 1,5 – difenilkarbazit ilave edildikten sonra 5 dakika bekletildi. 540 nm dalga boyunda UV- visible spektrometresinde okutuldu.

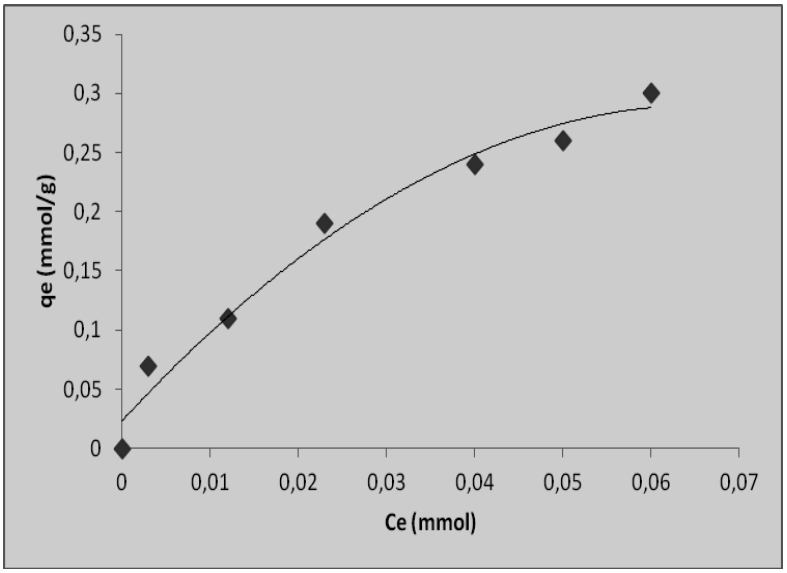
Numune Hazırlama: Analiz edilecek numune alındı, asidik oluncaya kadar 1:1'lik H_2SO_4 ten damla damla ilave edildi. 1 mL eklendikten sonra 0.3 mL H_3PO_4 eklenip soğutuldu. 100 mL'lik balon jojeye alınarak hacim tamamlandı ve karıştırıldı. Üzerine 2 mL 1,5 – difenilkarbazit ilave edildi. 5 dakika beklendikten sonra 540 nm de ölçüm yapıldı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

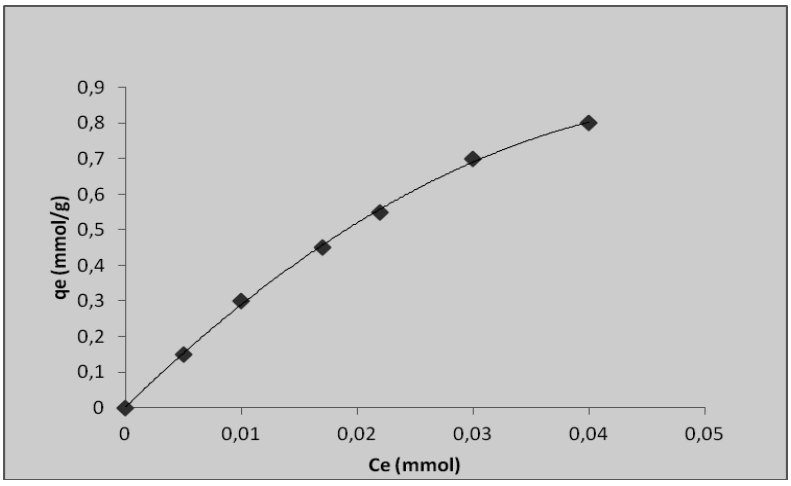
4.1. Adsorpsiyon Parametrelerinin Değerlendirilmesi

4.1.1. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

Değişik konsantrasyonlarda Cr(VI) iyonlarını içeren çözeltiler üzerinde haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğu ile muamele edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1 Cr(VI) iyonlarının haşhaş kabuğu üzerine adsorpsiyon izotermlerini göstermektedir. Adsorpsiyon; 0.2 g adsorban sıcaklık 25±1ºC, temas süresi 120 dk ve pH=2 şartlarında gerçekleştirilmiştir. Aynı çalışmalar modifiye haşhaş kabuğu üzerinde de tekrarlanmış ve elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.1 HK numunesinde Cr(VI) konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi



Şekil 4.2 MHK numunesinde Cr(VI) konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi

Yapılan konsantrasyon çalışmalarında 2.10^{-3} M Cr(VI) çözeltisinde en iyi sonuçlar alınmıştır, Çizelge 4.1' de haşhaş kabuğu ve modifiye haşhaş kabuğunun % adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Deneysel çalışmalarda, sitrik asit ile modifiye edilmiş haşhaş kabuğunun Cr(VI) adsorplama kapasitesi yaklaşık 3-3,5 kat artmıştır. Sitrik asit ile yapılan modifikasyon sonucunda elde etmiş olduğumuz modifiye haşhaş kabuğu, etkin bir adsorban olarak kullanılabilmektedir.

Çizelge 4.1. Haşhaş kabuğu (HK) ve modifiye haşhaş kabuğu (MHK) adsorpsiyon kapasiteleri (%)

HK	MHK
% 27.19	% 85,26
% 26,95	% 86,11
% 27,21	% 86,82

Adsorpsiyon çalışmalarının ardından elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır izoterm parametreleri Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Haşhaş kabuğu (HK) ve modifiye haşhaş kabuğu (MHK) Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi parametreleri

	Langmuir			Freundlich		
Adsorban	**K_b**	**As**	**R^2**	**k**	**n**	**R^2**
HK	21,6	0,243	0,98	1,728	1,227	0,96
MHK	52,14	1,22	0,99	0,699	1,632	0,99

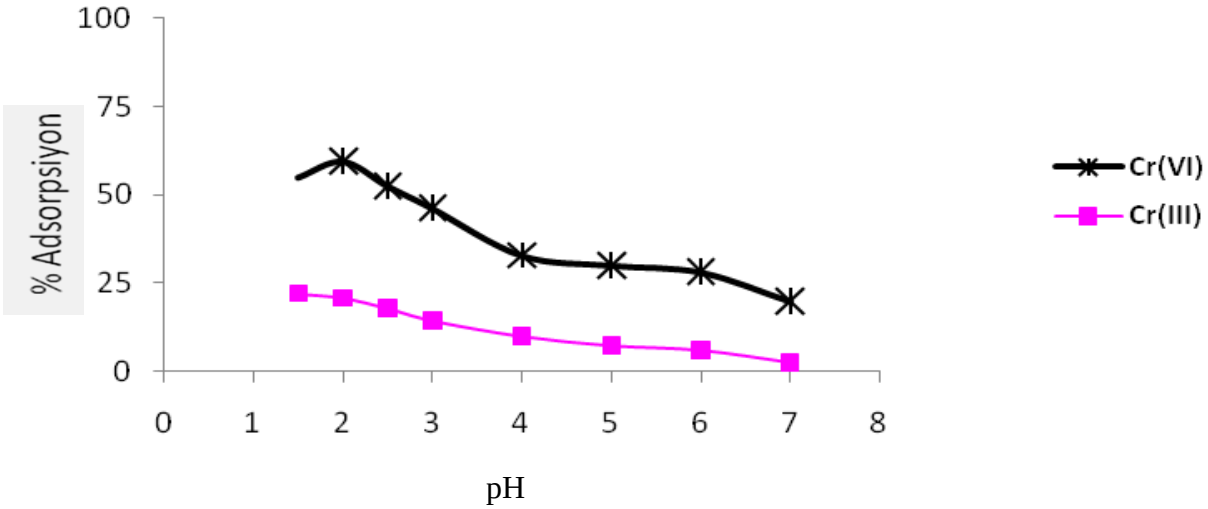
Çalışmalar sonucunda elde edilen adsorpsiyon grafiklerinde (q/c)-c grafikleri doğrusal olarak oluşmasından, gerçekleşen adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu ve adsorpsiyon mekanizmasının tek tabakalı olduğu düşünülmektedir. R^2 değerleri kıyaslandığında >0,95 olmasından dolayı fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmiş olduğu söylenebilir.

Freundlich adsorpsiyon izotermine göre modifiye haşhaş kabuğu adsorpsiyon kapasitesi 20 mg Cr(VI) olarak hesaplanmıştır.

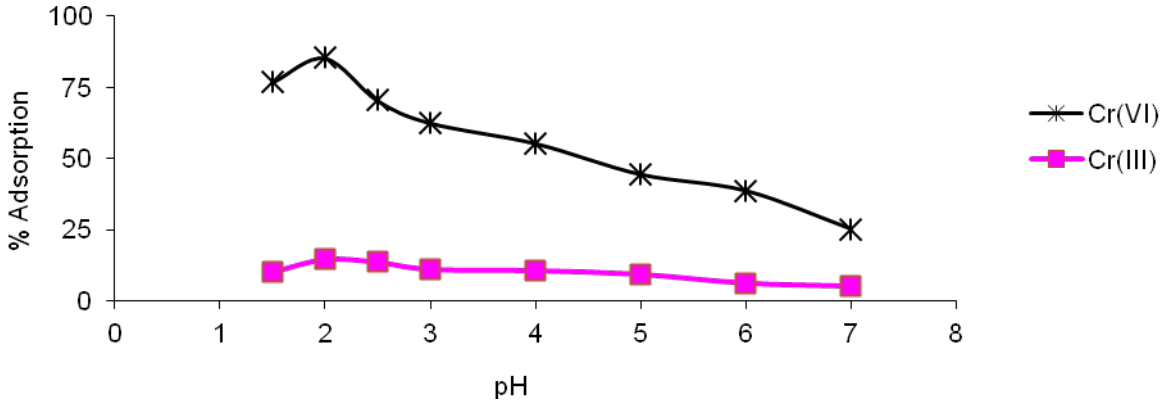
4.1.2. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

pH çalışmalarında Cr(VI) çözeltilerinin pH değerleri 1.5 – 7.0 pH aralığında değişik değerlerde çalışılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir, zaman ve adsorban miktarı çalışmaları sonucunda optimum değerler olan haşhaş kabuğunda 0.1g adsorban miktarı, modifiye haşhaş kabuğunda 0.2 g olarak alınmış ve 2 saat temas süresinde çalışılmıştır. pH değerine bağlı olarak Cr(VI) iyonlarının da Cr(III)' e indirgeneceği düşünülerek sulu çözeltilerde Cr(III) adsorpsiyonu da göz önünde bulundurulmuştur, Şekil 4.3 haşhaş

kabuğunun, Sekil 4.4 ise modifiye haşhaş kabuğunun % adsorpsiyonlarını göstermektedir.Ortam pH değerine bağlı olarak adsorplanan Cr(VI) iyonları miktarı da değişmiştir.



Şekil 4.3 HK Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının pH'a karşı adsorpsiyonları



Şekil 4.4 MHK Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının pH'a karşı adsorpsiyonları

Her iki adsorpsiyon çalışmasında da pH=2 civarında adsorbsiyonun maksimum olduğu görülmektedir. Bu asidik ortamda adsorbanın yüzey yükü etkilendiğinden kaynaklanmaktadır. Ortamdaki H^+ konsantrasyonuna bağlı olarak adsorban üzerindeki fonksiyonel gruplar protasyona uğrayarak pozitif yüklü hale geçerler bunun sonucunda çözeltideki negatif yüklü iyonlar adsorban üzerine hareket etmeye başlar. pH değerinin artması ile (pH>4) adsorban üzerindeki protasyon etkisini kaybetmeye başlar ve adsorban pozitif yüklü iyonları tutmaya başlar. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonun da

asidik ortamda elektron alış verişi ile az miktarda Cr(IV) indirgenerek Cr(III) meydana getirmiştir.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr(III) + 7H_2O \quad (4.1)$$

Yapılan çalışmalarda Cr(VI) ölçümlerinde 1,5-difenilkarbazit ile Cr(VI) metalinin kompleksi oluşturulmuş ve 540 nm de FTIR ile okutularak değerler kaydedilmiştir. Ortamdaki Cr(III) iyonlarının varlığı düşünülerek, sulu çözeltideki toplam Cr konsantrasyonunun belirlenmesinde Cr(III) iyonları ısıtılmış $KMnO_4$ çözeltisi ile Cr(VI) ya yükseltgenmiştir. Ölçülen toplam Cr miktarı ile Cr(VI) iyonları miktarı arasındaki farktan çözeltide bulunan Cr(III) miktarı hesaplamaları yapılmıştır.

Optimum pH olan pH=2 değerinde işlem görmemiş haşhaş kabuğunun adsorpsiyon oranı % 60 larda iken strik asit ile modifikasyonun ardından aynı şartlar altında %85' e yükseldiği gözlemlenmiştir. Sitrik asit ile yapılan bu modifikasyon sonrasında adsorplama kapasitesinin artmış olmasının sebebi sitrik asitteki –COOH fonksiyonel gruplarının adsorban üzerine bağlanmasından dolayıdır. Bu fonksiyonel gruplarda bulunan H^+ metal iyonları ile yer değiştirerek metal iyonlarını çözeltiden bünyesine almaktadır, ayrıca FTIR spektrumları da yapıdaki –OH; C=C, -C=O- ve –COOH fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir.

Adsorban üzerinde doğası gereği zaten –OH ve –COOH grupları olduğu bilinmektedir, modifikasyonsuz hali ile ham haşhaş kabuğunun adsorpsiyonuda bunu göstermektedir, yapılan modifikasyon çalışması sonrasında adsorban yapısındaki bu grupların artması ile adsorplama kapasitesi de doğru orantılı olarak artmıştır. Ayrıca adsobanın doğal yapısında bulunan diğer fonksiyonel gruplar da adsorpsiyon kapasitesini arttırabilmektedir. Adsorbanın metal iyonları adsorblama reaksiyonları basit olarak aşağıda belirtilmiştir.

$$R\text{-}COOH + M^{n+} \longrightarrow R\text{-}COOM^{(n-1)} + H^+ \quad (4.2)$$

$$R\text{-}OH + M^{n+} \longrightarrow R\text{-}OM^{(n-1)} + H^+ \quad (4.3)$$

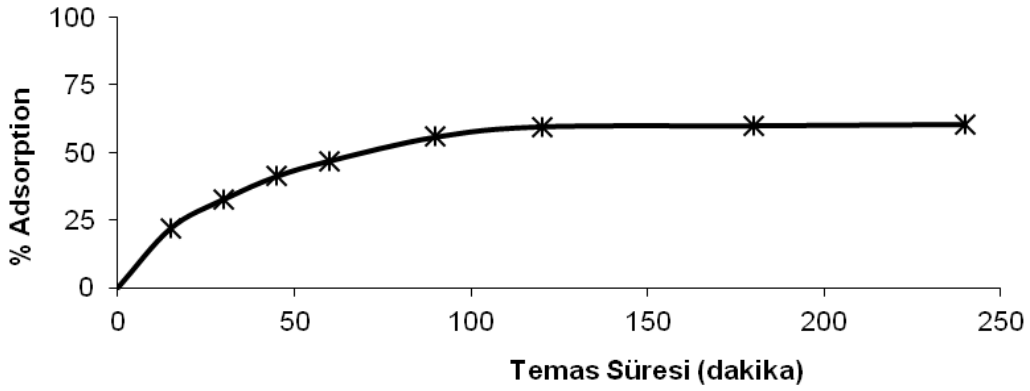
$$R\text{-}COOH + M(OH)^{(n-1)} \longrightarrow R\text{-}COOM(OH)^{(n-2)} + H^+ \quad (4.4)$$

$$R\text{-}OH + M(OH)^{(n-1)} \longrightarrow R\text{-}OM(OH)^{(n-2)} + H^+ \quad (4.5)$$

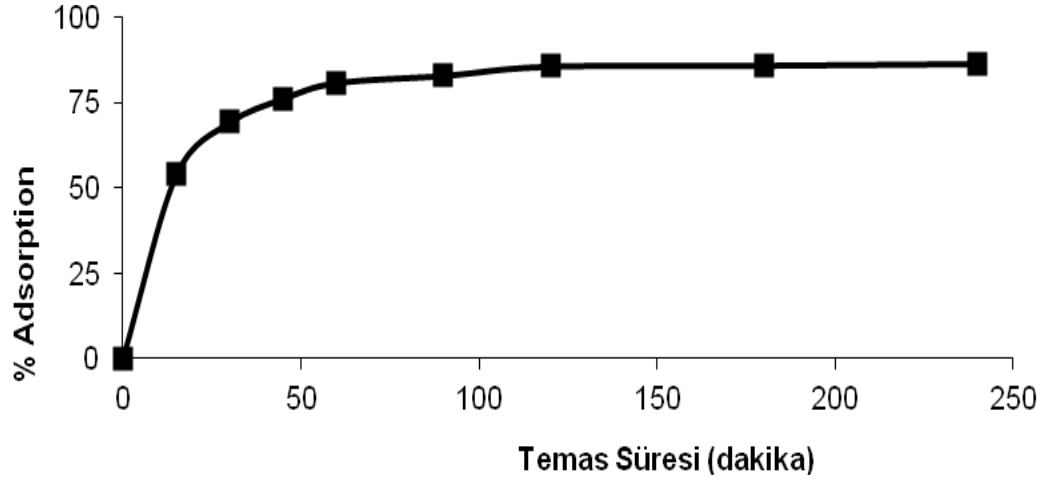
4.1.3. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Temas süresi çalışmalarında, adsorpsiyonda optimum zamanı tespit etmek için, temas süreleri 15-30-45-60-90-120-180 ve 240 dk olarak seçilmiş ve her bir zaman dilimi için adsorpsiyon oranları tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar oda sıcaklığında

(25±1ºC) gerçekleştirilmiştir. Her iki çalışmada da 40 mL 2.10^{-3} M Cr(VI) çözeltisi üzerine haşhaş kabuğundan 0.2 g modifiye haşhaş kabuğundan 0.2 g hassas terazide tartılarak ilave edilmiş ve sabit sıcaklıkta farklı temas süreleri sonucunda çözeltiler süzülerek çözeltide kalan Cr(VI) miktarları UV-visible spektrofotometre ile ölçülmüştür. Yapılan çalışmalarda temas süresinin adsorpsiyona etkileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da görülmektedir.



Şekil 4.5. HK Cr(VI) iyonlarının temas süresine karşı adsorpsiyonları



Şekil 4.6 MHK Cr(VI) iyonlarının temas süresine karşı adsorpsiyonları

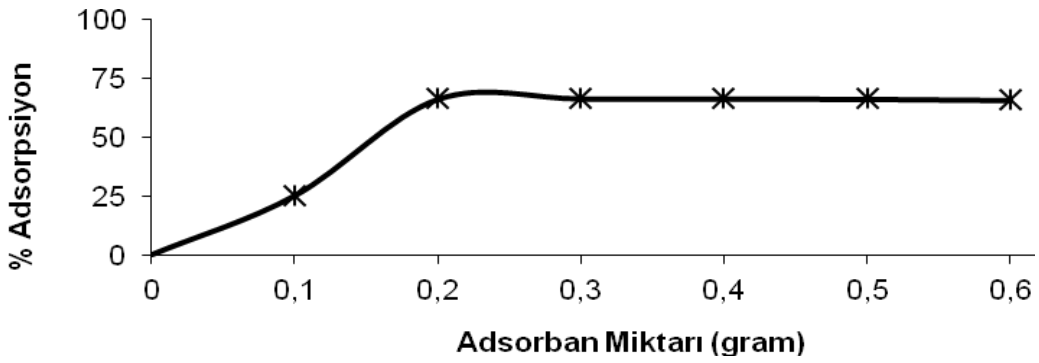
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da görüldüğü gibi ilk 15 dakika ile 45 dakika arasında adsorpsiyon oranı hızlı bir artış göstermekte fakat 45. dakikadan sonra adsorpsiyon oranındaki artış kayda değer olamamaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının ilk başladığı evrede adsorban yüzey alanı ve adsorpsiyon merkezlerinin henüz yüklenmemiş olmasından dolayı bu esnada çok hızlı bir adsorblama olduğu ilerleyen zamanlarda ise adsorban yüzeyinin yüklenmesinin ardından adsorpsiyon hızının düştüğü görülmektedir. Haşhaş kabuğu ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında %55 adsorpsiyon oranına

ulaşıldığında ve 45. dakikadan sonra adsorpsiyonun bir plato değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Modifiye haşhaş kabuğu ile yapılan çalışmada ise Cr(VI) adsorpsiyon oranın ilk 45 dakika içerisinde %80' e ulaştığı ve zamanla çok fazla bir değişiklik olmadan plato değerine geldiği görülmüştür. Deneylerde temas süresinin adsorpsiyonun ilk başladığı evrede önemli olduğu daha uzun süreli çalışmalarda adsorpsiyona bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Modifikasyon sonrasında elde edilen adsorbanın denge haline geldiğinde adsorplanan metal iyonları oranı ham haşhaş kabuğuna göre artmış olduğu görülmektedir.

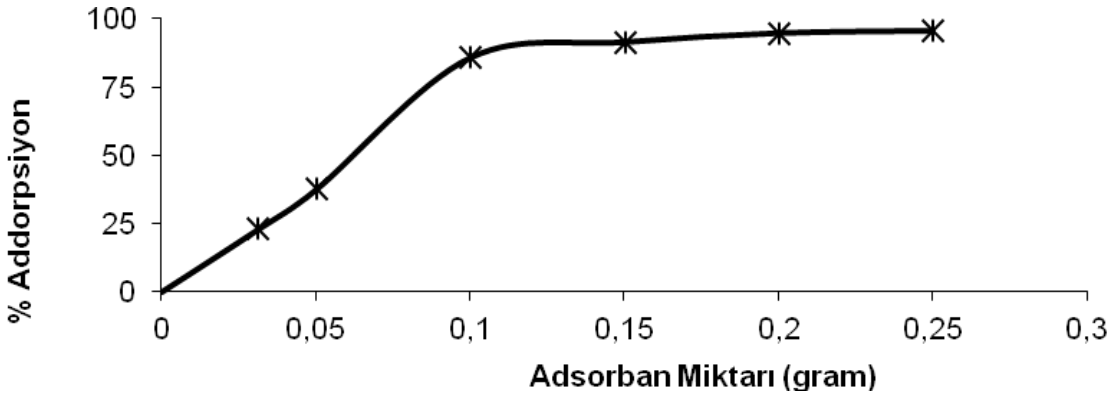
4.1.4. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının Cr(VI) adsorpsiyondaki etkilerini araştırmak için farklı miktarlarda tartılmış olan haşhaş kabuğu ve sitrik asit ile modifiye ettiğimiz haşhaş kabukları 40' ar mL 2.10^{-3} M Cr(VI) çözeltilerine ilave edilerek çalışmalar tamamlanmıştır, yapılan çalışmalar oda sıcaklığında (25±1ºC) gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarına karşılık % sorpsiyon oranları Şekil 4.7 ve modifiye haşhaş kabuğuna ait olan Şekil 4.8 de verilmiştir.

Adsorban miktarının arttırılması ile % adsorpsiyon oranının artışına bakıldığında belirli bir süre boyunca adsorban miktarının artması ile doğru orantılı olarak artmış daha sonra adsorban miktarının arttırılması adsorpsiyon oranına her hangi bir etki etmemiştir. Görüldüğü gibi ilk aşamada eklenen adsorban yüzey alanı ile alakalı olarak adsorpsiyonu arttırmış ancak adsorban miktarı arttıkça çözelti içerisindeki metal iyonu konsantrasyonu düştüğünden belirli bir miktar sonrasında sorpsiyon oranına bir etkisi bulunmamıştır.



Şekil 4.7. HK Cr(VI) iyonlarının adsorban miktarına karşı adsorpsiyonları



Şekil 4.8 MHK Cr(VI) iyonlarının adsorban miktarına karşı adsorpsiyonları

Adsorban miktarının dengeye ulaşması çözelti içerisinde kalan Cr(VI) iyonlarının varlığına bağlı olduğu görülmektedir. Sitrik asit ile modifiye edilmiş olan haşhaş kabuğu numunelerinde adsorblama kapasitesinin artmış olmasından dolayı eşit hacim ve konsantrasyondaki sulu çözelti içersinde 0.1 g adsorban miktarı ile Cr(VI) adsorplama oranı dengeye ulaşmıştır, ham haşhaş kabuğu numunesinde ise denge 0.2g adsorban ilavesinin ardından gerçekleşmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, haşhaş kabuğu ve sitrik asitle modifiye edilmiş haşhaş kabuğunun, kesikli şartlar altında yürütülen adsorpsiyon deneylerinde, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderilmesinde adsorpsiyona etki eden deneysel parametrelerin belirlenmesi ve optimum adsorpsiyon şartlarının tespit edilmesi sağlanmıştır.

5.1 Sonuçlar

✓ Ham ve sitrik asit ile modifiye edilmiş haşhaş kabuklarıyla yapmış olduğumuz adsorpsiyon çalışmalarında, modifiye edilmiş adsorban ham adsorbana göre, Cr(VI) iyonlarını adsorplamada daha iyi olduğu görülmüştür. Ham adsorbana modifikasyonla ilave edilmiş olan fonksiyonel yapıların adsorplama kapasitesini arttırdığı gözlemlenmiştir.

✓ Adsorban olarak kullanmış olduğumuz haşhaş kabuğu numunesinin herhangi bir işleme tabi tutulmadan da doğal hali ile sulu çözeltilerinde ağır metal adsorplama özelliği olduğu, bu da yapısında doğal olarak var olan fonksiyonel grupların varlığından kaynaklandığı gözlemlenmiştir.

✓ Adsorpsiyon çalışması sonucunda elde ettiğimiz değerler Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunun gözlenmesi sonucunda bu izotermlerden elde ettiğimiz korelasyon katsayıları (R^2), Cr(VI) sorpsiyonunun hem adsorban hem de sitrik asit ile modifiye edilmiş adsorban ile yürüyen proseslerin Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı sonucunu ortaya koymuştur.

✓ Tüm adsorbanların karakterizasyonu, FTIR, elementel analiz, karboksil grubu tayini ve metal adsorplama kapasiteleri hesaplanarak bulunmuştur. Haşhaş kabuğu ve modifiye edilmiş haşhaş kabuğunda karboksil grupları artmış ve bu grupların artması adsorpsiyon oranının arttırmıştır. Aynı zamanda modifikasyon işleminin gerçekleştiği IR, elementel analiz ve SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır.

✓ Adsorpsiyon çalışmalarında hem haşhaş kabuğunda hem modifiye haşhaş kabuğunda ortam pH'ının oldukça etkili bir parametre olduğu bulunmuştur. Cr(VI) giderilmesinde tekrarlamış olduğumuz çalışmalarda ortam pH' ının 2.0' de maksimum Cr(VI) giderildiği gözlemlenmiştir.

✓ Optimum temas süresini belirlemek için yapmış olduğumuz çalışmalarda, haşhaş kabuğu ve modifiye edilmiş haşhaş kabuğu için 2 saatlik bir temas süresinin yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Diğer parametrelerin sabit tutularak farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerle yapılan çalışmalarda ise, her iki adsorbanda da başlangıç konsantrasyonunun arttırılmasıyla Cr(VI) adsorplama oranının azaldığı tespit edilmiştir.

✓ Adsorban miktarını belirlemek için yaptığımız çalışmalarda, ham adsorban olan haşhaş kabuğu için 40 mL 2.10^{-3} M lık Cr(VI) çözeltisine 0,2 g, sitrik asit ile modifiye edilmiş adsorbana ise 0,1 g adsorban ilave edildiğinde adsorplanan Cr(VI) % sinin maksimum olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda başlangıçta dozun artmasıyla %' adsorpsiyonun hızlı bir şekilde arttığı daha sonra sabit bir değer ulaştığı gözlemlenmiştir.

5.2 Öneriler

✓ Tarımsal faaliyetler sonucunda arta kalan yan ürünler, yem ve gıda endüstrisinden kaynaklanan tabii atıklar, doğası gereği ham hali ile ağır metal giderimi işlemlerinde adsorban olarak görev yapabilmektedirler. Yapılan modifikasyon çalışmaları sonucunda bu tabii kaynaklı atıkların adsorpsiyon kabiliyetlerinin arttırılabileceği ve ağır metal giderilmesinde pahalı ticari adsorbanlar yerine tabii kökenli adsorbanlar daha düşük maliyetlerle kullanılabilir.

✓ Tarım alanlarından veya fabrikaların oluşturduğu tabii kökenli atıkların bertaraf edilmesi ayrı bir problem konusu olmaktadır, bu atıklar ya çok düşük değerlerde kullanılmakta ya da yakılarak bertaraf edilmektedir, bu sebepten değerlendirilemeyen tarımsal kökenli yan ürünler ayrıca bir çevre problemi doğurmaktadır. Bu tarz tabii kaynaklı atıkların yüksek maliyetli adsorbanlara alternatif olarak kullanılması ayrıca ülke ekonomisi ve gelecek nesillere temiz bir çevre bırakmak açısından önemli bir katkı sağlayacaktır.

✓ Alternatif yeni adsorban maddelerin denenmesi ve yapılacak modifikasyon çalışmalarının çeşitlendirilmesi açısından bu çalışmanın gelecekteki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Acar, F. N., ve Malkoc, E., 2004. The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by "*Fagus orientalis*" L. *Bioresource technology*, 94(1), 13-15.

Alacabey, İ., 2006, Bazı ağır metal (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş çaldıran diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, Yüksek lisans tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.

Altundogan, H. S., Arslan, N. E., ve Tumen, F., 2007. Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *Journal of hazardous materials*, 149(2), 432-439.

Alyüz, B., ve Veli, S., 2005. Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment. *Sigma*, 3

Atalay, E. D., 2007, Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Babel, S., ve Kurniawan, T. A., 2004. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54(7), 951-967.

Bai R, S., ve Abraham, T. E., 2001. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by Rhizopus nigricans. *Bioresource Technology*, 79(1), 73-81.

Basci, N., Kocadagistan, E., ve Kocadagistan, B., 2004. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*, 164(2), 135-140.

Beyazıt, N., ve Peker, İ., 1998. Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri. *1. Atık Su Sempozyumu*, 22-24.

Bishnoi, N. R., Bajaj, M., Sharma, N., ve Gupta, A., 2004. Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource technology*,91(3), 305-307.

Büyükgüngör, H., 2003, Atık Su Arıtma Yöntemleri, Samsun, 194.

Cimino, G., Passerini, A., ve Toscano, G., 2000. Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, 34(11), 2955-2962.

Çetin, S., ve Pehlivan, E., 2007. The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Colloids and Surfaces *A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1), 83-87.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., ve Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in environmental research*, 6(4), 533-540.

Demirbaş, A., 2001 Biomass resource facilities and biomass conversation processing for fuels and chemicals, *Energy Conversation & Managament, 42, 1357-1378.*

Demirbaş, A., 1996, Yields of oil product from thermochemical biomass conversion process, *Energy Conversation & Managament, 39, 685-690.*

Dertli, H., Duranoğlu, D., ve Beker, Ü., 2008 Vişne Çekirdeği Esaslı Aktif Karbonla Krom (VI) Giderimi.

Farajzadeh, M. A., & Monji, A. B., 2004. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation and purification technology*,38(3), 197-207.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2006). Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and purification technology*, 50(1), 132-140.

Gürü M., Yalçın H., 2002, Suyun Özellikleri, Su Teknolojisi, *Paleme Yayıncılık,* Ankara, 1-10, 427-432

Kesitoğlu, Kadir ve Melike Yalılı., 2006 "Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atık Sularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği."*Ekoloji* 59 27-31

Mahramanlıoğlu, M., Kızılcıklı, İ., ve Güçlü, K., 2011. Cr (III) removal from aqueous solutions by adsorption. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 8(3).

Gode, F., ve Pehlivan, E., 2005. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 119(1), 175-182.

Pehlivan, E., ve Altun, T., 2008. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1), 378-384.

Gürbüz, M. G., 2006, Bakır(II) ve Nikel(II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Mersin.

Kabasakal, E., 2001, Herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D)' in Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Hacettepe Üniversitesi,* Ankara.

Mıhıçokur, H., 2007, Kromun kimyasal formlarının (türlerinin) zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Kayseri.

Pehlivan, E., and S. Cetin. "Sorption of Cr (VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer.*" Journal of Hazardous Materials 163.1 (2009): 448-453.*

Şengül, F., Küçükgül, E., 1997, Çevre Mühendisliğine Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.*

Ganesh, A., ve Banerjee, R., 2001 Biomass prolysis for power generation – A potential technology, *Renewable Energy*, 22, 9-14

Gode, F., Atalay, E. D., ve Pehlivan, E., 2008. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust. *Journal of Hazardous Materials*,152(3), 1201-1207.

Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J., ve Liu, Z., 2006. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 865-870.

Gupta, V. K., ve Ali, I., 2004. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 321-328.

Gümüşçü, O., 1997. Türkiye'de haşhaş ve haşhaş tarımının Coğrafi Dağılışı. *Ankara Üniversitesi Türkiye Coğrafyası Araştırma ve Uygulama Merkezi Dergisi*, (6), 123-148.

Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., ve Lu, M. G., 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 95-105.

Hashem, A., Abdel-Halim, E. S., El-Tahlawy, K. F., ve Hebeish, A., 2005. Enhancement of the adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid. *Adsorption Science & Technology*, 23(5), 367-380.

Lakatos, J., Brown, S. D., ve Snape, C. E., 2002. Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams.*Fuel*, 81(5), 691-698.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., ve Timur, S., 2003. Metallerin çevresel etkileri-*I. Metalurji Dergisi*, 136, 47-53.

Kavak, D., ve Aşkın, A., 2006 Sulu çözeltiden Pb (II) iyonlarının fındık kabuğu kullanılarak giderimi.

Kobya, M., 2004. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource technology*, 91(3), 317-321.

Komiyama, H., Mitsumori, T., Yamaji, K. ve Yamada, K., 2001 Assesment of Energy Systems by using Biomass Plantation, *Fuel*, 80, 707-715.

Köysüren, H. N. U., ve Dursun, Ş., 2013. Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Kayısı Çekirdeği Kabuğu İle Giderimi. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 28(2).

Küçük, Y., 1996. Türkiyenin Çeşitli Yörelerinde Yetiştirilen Haşhaş Bitkilerinden Alkaloidlerin Ekstraksiyonu ve Ekstraktların Susuz Ortamlarda Özelliklerinin İncelenmesi. *Basılmamış Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

LeVan, M. D., ve Vermeulen, T., 1981. Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. *The Journal of Physical Chemistry*,85(22), 3247-3250.

Low, K. S., Lee, C. K., ve Mak, S. M., 2004. Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. *Wood science and technology*, 38(8), 629-640.

Ma, X., Chang, P. R., Yu, J., ve Stumborg, M., 2009. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate polymers*, 75(1), 1-8.

McSweeny, J. D., Rowell, R. M., ve Min, S. H., 2006. Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion. *Journal of Natural Fibers*,3(1), 43-58.

Marshall, W. E., Wartelle, L. H., Boler, D. E., ve Toles, C. A., 2000. Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: a comparative study. *Environmental Technology*, 21(6), 601-607.

Marshall, W.E., Wartelle, L. H, Boler, D.E., Johns, M.M., Toles, C.A., 1999, Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, *Bioresource Technlogy*, 69 263-268.

Nakiboğlu, T., ve Sevindir, H., 2005. Deri endüstrisi atık sularından kromun çeşitli alglerle biyosorpsiyonu *Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi*.

O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., ve O'Dwyer, T. F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: *A review. Bioresource Technology*, 99(15), 6709-6724.

Öbek, E., Tatar, Ş. Y., Hasar, H., Arslan, E. I., ve İpek, U., 2004. Kentsel ve Endüstriyel Atık su Arıtma Tesisi Arıtma Çamurlarındaki Ağır Metal Düzeylerinin Değerlendirilmesi. *FÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1), 31-38.

Raji, C., Anirudhan, T. S., 1998, Batch Cr(VI) removal by polyacrilamid-grafted sawdust kinetics and Thermodynamics, *Water Resources.* 32, 3772-3780.

Reed, B. E., ve Matsumoto, M. R., 1993. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions.*Separation science and technology*, 28(13-14), 2179-2195.

Sheindorf, C., Rebhun, M., ve Sheintuch, M., 1982. Organic pollutants adsorption from multicomponent systems modeled by Freundlich type isotherm.*Water Research*, 16(3), 357-362.

Shu, P., ve Johnson, M. J., 1948. Citric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(7), 1202-1205.

Sönmez, S., 2006, Metal kaplama sanayi atık sularından perlit minerali ile toplam krom gideriminin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Sreejalekshmi, K. G., Krishnan, K. A., ve Anirudhan, T. S., 2009. Adsorption of Pb (II) and Pb (II) - citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 1506-1513.

Ucun, H., Bayhan, Y. K., Kaya, Y., Cakici, A., ve Faruk, O. 2002. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of "Pinus sylvestris". *Bioresource technology*, 85(2), 155-158.

Vaughan, T., Seo, C. W., ve Marshall, W. E., 2001. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource technology*,78(2), 133-139.

Venedik, D., 2006, Sulardaki krom(III) kirliliğinin diatomit ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Volesky, B., 1990, Biosorption of heavy metals, *CRC Press Bocca Raton, USA.*

Wang, J., ve Chen, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology advances*, 27(2), 195-226.

Wan Ngah, W. S., ve Hanafiah, M. A. K. M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 3935-3948.

Wartelle, L. H., ve Marshall, W. E., 2000. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 4(1), 1-7.

Wong, K. K., Lee, C. K., Low, K. S., ve Haron, M. J., 2003. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*,50(1), 23-28.

Wong, K. K., Lee, C. K., Low, K. S., ve Haron, M. J., 2003. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. *Process Biochemistry*, 39(4), 437-445.

Yalçın, E., ve Bayhan, K., 2010 Ceviz Ağacı Talaşı (Juglans Regia L.)'nın Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri.

Yetilmezsoy, K., ve Demirel, S., 2008. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb (II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio "*Pistacia Vera*" L. shells. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1288-1300.

Zhu, B., Fan, T., ve Zhang, D., 2008. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of hazardous materials*,153(1), 300-308.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Sefer Şefik İMDAT
Uyruğu	**:**	Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	GELİBOLU 05.03.1985
Telefon	**:**	535 354 8770
Faks	**:**	-
e-mail	**:**	seferimdat@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Gelibolu Anadolu Lisesi, Gelibolu, Çanakkale	2003
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2007
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği A.B.D	-
Doktora	:	-	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2007-2010	Platin Balans San. Tic. A.Ş.	Kalite Mühendisi
2010-2011	Latis Kimya	Teknik Müdür
2011- -	Selva Gıda San. A.Ş.	Proses Saha Uzmanı

UZMANLIK ALANI

ISO 16949 Kalite Yönetim Sistemi
ISO 22000 HACCP Kalite Yönetim Sistemi
C Sınıfı İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanı

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

-