



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BUĞDAY SAPI VE ANTEP FISTIĞI KABUĞUNUN MODİFİYE EDİLEREK YENİ ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

Şerife PARLAYICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz - 2010
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 materials and results that are not original to this work.

İmza
Şerife PARLAYICI
Tarih: 14.07.2010

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUĞDAY SAPI VE ANTEP FISTIĞI KABUĞUNUN MODİFİYE EDİLEREK YENİ ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

Şerife PARLAYICI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2010, 66 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Doç.Dr. Mustafa TABAKCI **Yrd. Doç.Dr. Gülşin ARSLAN**

Ağır metal olan Cr(VI), su kirliliğine ve canlı bünyesinde toksik etkiye neden olur. Cr(VI) bileşikleri ise son derece toksik ve kanserojen olduğu için çevreye verilmeden önce uzaklaştırılmalıdır. Çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığını tehdit eden inorganik ve organik atıkların giderilmesinde adsorpsiyon; kimyasal çöktürme, koagulasyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon gibi etkin yöntemlerden biridir. Bu çalışmada, en önemli ağır metal kirleticilerden biri olarak bilinen Cr(VI) nın sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Çalışmada adsorban olarak buğday sapı (*Triticum sativum)* ve Antep fıstığı kabuğu *(Pistacia vera* L .) kullanılmış ve kesikli sistem çalışmalarında temas süresi, pH, başlangıç Cr(VI) derişimi, adsorban derişimi gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar temas süresi arttıkça adsorplanan metal miktarının arttığını ve Cr(VI) giderimi için optimum pH değerinin 2,0 olduğunu göstermiştir. Denge adsorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermleri kullanılarak çizilmiş ve bu izotermlerden adsorpsiyon parametreleri (K_b, *n, k, As*) hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonunun çözeltilerdeki miktarı UV-visible kullanılarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Cr(VI), adsorpsiyon, Antep fıstığı kabuğu, buğday sapı, sitrik asit, UV, Freundlich, Langmuir.

ABSTRACT

MS THESIS

PREPERATION NEW ADSORBENTS BY MODIFIYING WHEAT STRAWS AND PISTACHIO SHELLS AND REMOVAL OF Cr(VI) IONS FROM AQUAOUS SOLUTIONS

Şerife PARLAYICI

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

2010, 66 Pages

Jury
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Doç.Dr. Mustafa TABAKCI **Yrd. Doç.Dr. Gülşin ARSLAN**

Cr(VI) is a heavy metal which causes of water pollution and has toxic effect on the living structures. Because of its toxicity and carcinogenic nature, Cr(VI) compounds must be removed before discharging to the environment. Adsorption is one of the efficient methods like chemical precipitation, coagulation, ion exchange and biosorption for removing inorganic and organic wastes which cause environmental pollution and threat human health. In this study, removal of the Cr(VI) ions, one of the most important metal pollutants, in their aqueous solutions by adsorption method were investigated. In the study, Wheat straws (*Triticum sativum)* and Antep pistachio shells*(Pistacia vera* L .) were used as an adsorbent then effects of some parameters like contact time, pH, initial Cr(VI) concentration and adsorbent concentration on the adsorption were investigated. Experimental results indicated that adsorbed metal concentration was increased with increasing contact time, and optimum pH value for the Cr(VI) removal was 2,0. Equilibrium sorption isotherm were drawn by using Freundlich and Langmuir sorption isotherms and the sorption parameters (K_b, n, k and As) were calculated from these isotherms. The Cr(VI) ion concentration was determined by UV-Visible Spectrophotometer.

Keywords: Cr(VI), adsorption, Antep pistachio shells, wheat straws, citric acid, UV, Freundlich, Langmuir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Türkan ALTUN' a teşekkür ederim.

Bugüne kadar hiçbir fedakârlıktan kaçınmadan beni bugünlere getiren babam Mustafa PARLAYICI, abim Ahmet Nuri PARLAYICI'ya ve özellikle çalışmalarım boyunca bana hep manevi destek olan canım annem Fadime PARLAYICI ve ablam Fadime PARLAYICI'ya teşekkür ederim.

Şerife PARLAYICI

KONYA, 2010

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ iii

ÖZET.....iv

ABSTRACT.....v

ÖNSÖZ.....vi

İÇİNDEKİLER vii

ŞEKİLLER DİZİNİ ix

ÇİZELGELER DİZİNİ x

SİMGELER VE KISALTMALAR xi

1. GİRİŞ.....1

1.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi 3
1.2. Ağır Metal Su ve Atık sulardan Giderim Yöntemleri..... 3
1.2.1. Kimyasal koagulasyon ve çöktürme 4
1.2.2. Kimyasal oksidasyon-redüksiyon 4
1.2.3.Flotasyon..... 5
1.2.4. Ters osmoz 5
1.2.5. Mikroorganizma..... 6
1.2.6. İyon değiştirme 6
1.2.7. Adsorpsiyon 7
1.3. Krom (VI) 7
1.4. Adsorbsiyon 11
1.4.1. Adsorplayıcı katılar..... 12
1.4.2. Adsosbsiyona etki eden faktörler 12
1.4.3. Adsorpsiyon mekanizmaları 13
1.4.3.1. Fiziksel adsorpsiyon 13
1.4.3.2. Kimyasal adsorpsiyon..... 14
1.4.3.3. İyonik adsorpsiyon..... 15
1.4.3.4. Biyolojik adsorpsiyon 15
1.4.4. Adsorpsiyon izotermleri 15
1.4.4.1. Langmuir izoterm denklemi..... 16
1.4.4.2. Freundlich izoterm denklemi 17
1.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği 18
1.5. Biyokütle..... 18
1.6. Buğday 19
1.6.1. Türkiyede buğday üretimi..... 20
1.6.2. Buğday sapının özellikleri 21
1.7. Antep Fıstığı 23
1.7.1. Türkiyede Antep fıstığı üretimi 24
1.7.2. Antep fıstığı kabuğu..... 25
1.8. Sitrik Asit..... 25

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 27

3. MATERYAL VE METOT.....31

3.1.Kullanılan Adsorbanlar.....31
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....31
3.3. Kullanılan Cihazlar.....31
3.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....32
3.5. Adsorbanların Sitrik Asitle Modifiye Edilmesi.....32
3.6. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri.....36
3.6.1. Buğday sapı ve modifiye buğday sapı'nın (BS, MBS) fiziksel ve kimyasal yapı analizleri.....36
3.6.1.1. FTIR analizi.....36
3.6.1.2. Elementel analiz.....37
3.6.1.3. TGA analizi.....37
3.6.1.4. SEM analizi.....38
3.7. Antep Fıstığı Kabuğu ve Modifiye Antep Fıstığı Kabuğunun (AFK, MAFK) Fiziksel Ve Kimyasal Yapı Analizleri.....39
3.7.1 FTIR analizi.....39
3.7.2. Elementel analiz.....41
3.7.3. TGA analizi.....41
3.7.4. SEM analizi.....42
3.8. Adsorbanlarla Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları.....43
3.8.1. Başlangıç konsantrasyonunun Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna etkisi.....43
3.8.2. pH'ın Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna etkisi.....43
3.8.3. Temas süresinin Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna etkisi.....44
3.8.4. Sorbent miktarının Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna etkisi.....44
3.9. UV ile Cr(VI) Tayini.....44

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....45

4.1. Krom Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi.....45
4.1.1. Ham ve modifiye edilmiş adsorbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....45
4.1.2.Ham ve modifiye edilmiş adsorbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....49
4.1.3. Ham ve modifiye edilmiş adsorbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....53
4.1.4. Ham ve modifiye edilmiş adsorbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi.....55

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....58

KAYNAKLAR.....60

ÖZGEÇMİŞ.....66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.1.1. 10^{-3} M $H_2Cr_2O_4$ çözeltisinin logaritmik konsantrasyon diyagramı…….10

Şekil 1.2. Sitrik asit…….26

Şekil 3.1. Kabukların sitrik asit ile modifikasyonu için ileri sürülen reaksiyon (Marshall,2006)……33

Şekil 3.2. BS ve MBS' nin FTIR analizleri…….37

Şekil 3.3. BS, MBS' nın TGA ve DTG eğrileri…….....38

Şekil 3.4 (a) Buğday sapı SEM görüntüsü (c) Cr(VI) yüklü buğday sapı SEM görüntüsü (b) Modifiye buğday sapı SEM görüntüsü (d) Cr(VI) yüklü Modifiye buğday sapı …….39

Şekil 3.5. AFK ve MAFK FTIR analizleri…….....40

Şekil 3.6. AFK , MAFK' nın TGA ve DTG eğrileri…….....42

Şekil 3.7. (a) Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü (b) Cr(VI) yüklü Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü (c) Modifiye Antep fıstığı SEM görüntüsü (d) Cr(VI) yüklü Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü ..…….43

Şekil 4.1. Cr(VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK …….47

Şekil 4.2. Cr(VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (a) Modifiye Buğday Sapı: MBS (b) Modifiye Antep Fıstığı Kabuğu: MAFK ……...48

Şekil 4.3. Cr(VI) iyonları için pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK …….51

Şekil 4.4. Cr(VI) iyonları için pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Modifiye Buğday Sapı: MBS (b) Modifiye Antep Fıstığı Kabuğu: MAFK ……..52

Şekil 4.5. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK..……..54

Şekil 4.6. Cr(VI) iyonları için Temas Süresine karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Modifiye BS: MBS (b) Modifiye AFK: MAFK ……..55

Şekil 4.7. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK... ……. 56

Şekil 4.8. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (a) Modifiye Buğday Sapı: MBS (b) Modifiye Antep Fıstığı Kabuğu:MAFK……...57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kromun özellikleri…….....9

Çizelge 1.2. Dünya (Atchison, 1993; Atchison, 1997) ve Türkiye (Bostancı, 1987) Lif kaynakları potansiyeli……...21

Çizelge 1.3. Lignoselülozik esaslı hammaddelerin lif uzunlukları ve kimyasal özellikleri……22

Çizelge 1.4. Türkiye'de yıllara göre Antep fıstığı üretimi……24

Çizelge 3.1. Buğday sapı-sitrik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi……...34

Çizelge 3.2. Buğday sapı-sitrik asit reaksiyonuna ağırlıkça sitrik asit/adsorban miktarı oranının etkisi……34

Çizelge 3.3. Buğday sapı-sitrik asit reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi……35

Çizelge 3.4. Antep fıstığı kabuğu-sitrik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi……..35

Çizelge 3.5. Antep fıstığı kabuğu-sitrik asit reaksiyonuna ağırlıkça sitrik asit/adsorban miktarı oranının etkisi……...35

Çizelge 3.6. Antep fıstığı kabuğu-sitrik asit reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi……36

Çizelge 3.7. BS ve MBS' nın elementel analizi…….37

Çizelge 3.8. AFK ve MAFK' nın elementel analizi……...41

Çizelge 4.1. BS, AFK, MBS ve MAFK'nın Cr(VI) iyonları adsorsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri……..46

Çizelge 4.2. Langmuir İzotermine Göre Adsorbanların (BS ve AFK) Cr(VI) iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri……..46

SİMGELER VE KISALTMALAR

BS: Buğday sapı

AFK: Antep fıstığı sapı

MBS: Modifiye buğday sapı

MAFK: Modifiye Antep fıstığı kabuğu

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

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

A_s**:** Adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan /g adsorban)

K_b**:** Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit

k: Adsorpsiyon sabiti

ΔG°**:** Standart serbest enerji değişimi

ΔH°: Entalpi değişimi

ΔS°**:** Entropi değişimi

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

K_a : Adsorpsiyon denge sabiti (L/mol)

T: Sıcaklık (K)

1.GİRİŞ

Son yıllardaki teknolojik gelişmeler yaşam koşullarını eskiye nazaran kolaylaştırmasının yanı sıra, çevre kirliğinde büyük bir artışa sebep olmuştur. Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanılmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması, su kirliliği olarak tanımlanabilir. Kirlenme olgusunun su açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve böylece kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşantıyı bozması ile bünyesinde bulundurabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadır. Su kirliliğinin nedenlerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

- Tarımsal faaliyetlerin neden olduğu kirlilik: Her türlü tarımsal faaliyet sonucu ortaya çıkan katı ve sıvı atıkların neden olduğu kirliliktir. Bunun yanı sıra erozyon, tarım toprağının en verimli ve tarıma uygun olan üst kısmının sürüklenerek bazı su kaynaklarına yığılmasına neden olur. Göllerin, limanların, baraj göllerinin, göletlerin tabanları taşınan toprakla örtülür ve su kütlelerinin kullanma ömürleri kısalır.
- Bitki besin maddelerinin oluşturduğu kirlilik: Tarla tarımında verimin artması, bitki besin maddelerinin kullanımına bağlıdır. Azot ve fosfordan oluşan yapay gübreler toprağa karışıp su kaynaklarını kirletirler. Azot ve fosfor belli miktarlar içinde tüm canlılar için yararlı olan kimyasallardır. Ancak, yüksek miktardaki azot, zehirlenmeye neden olmakta ve toplu balık ölümlerine yol açmaktadır.
- Hayvan atıklarının oluşturduğu kirlilik: Hayvancılık yapılan yerlerde hayvan barınaklarının yağışlarla yıkanmasıyla oralardaki hayvan artıkları yüzey sularına karışırlar. Ayrıca tarlalara serilen gübrenin de yağışlarla yüzey sularına karışması, su kaynaklarının kirlenmesinde önemli bir etkendir.
- Tarımsal mücadele ilaçlarından kaynaklanan kirlilik: Tarla ve bahçe tarımında yetiştirilen ürünlerin niteliğinin ve niceliğinin artması, bu bitkilere zarar veren yaban otları, asalaklar ve böceklerin yok edilmesi için kullanılan ilaçlar yağışlarla su kaynaklarına karışırlar. Tarımsal mücadelede kullanılan kimyasal ilaçlar kalıcı özelliğe sahiptirler.

- Sanayi faaliyetlerinin neden olduğu kirlilik: Sanayinin çevre sorunlarının ortaya çıkışındaki ağırlıklı etkisi, su kirliliğinde de kendini göstermektedir. Çeşitli sanayi faaliyetleri sonucunda oluşan atık ve toksik ağır metaller doğrudan su kirliliğine yol açarlar. Özellikle petrol rafineri atıkları, kağıt, metal kaplama, deterjan, gıda, plastik, ilaç ve deri sanayii atıkları ve atıksuları ağır metal bakımından başta gelen kirleticilerdir (Filiz, 2007).

Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı, son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Günlük hayatta o kadar çok ağır metal içeren ürün kullanlıyor ki şimdilik bunlardan kurtulmak mümkün gözükmüyor. Civa-amalgam diş dolgusu, kurşun boya, kimyasal tortu ve kişisel bakım ürünleri her gün kullanılanlardan sadece birkaçıdır. Bunun yanında insallar evde, dışarıda, birçok iş sahasında her gün ağır metallerin etkisine maruz kalmaktadır. İnsan aktiviteleri sonucu meydana gelen aşırı miktardaki organik ve inorganik bileşikler her yıl çevreye bırakılmaktadır. Bunların bir kısmı bilinçli olarak bir takım düzenlemelerle, bir kısmı ise kaza sonucuyla çevreye verilmektedir. Ağır metallerin nehirlerde ve sulu ortamlarda birikmesi hem yaşamı olumsuz yönde etkilemekte, hem de besin zinciri içerisinde insan sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca bazıları, çevrede lipofilik özellik kazanarak su, bitki ve hayvanlarda birikip besin zinciri ile insanlara ulaşmaktadır (Malik, 2004; Skontzou ve ark., 2003).

Doğada bulunan ağır metaller besin zincirine katılan canlıların bünyelerinde biyolojik olarak birikme eğiliminde olmalarından ve zehirlilik etkileri bulunmasından dolayı bitki, hayvan ve insan yaşamı açısından büyük bir tehdit unsuru haline gelmektedir. Bu nedenle deşarj edilmeden önce evsel ve endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmalıdır (Horsfall ve Spiff, 2005). Metaller arasından özellikle ağır metallerin bu şekilde doğaya veya alıcı ortamlara bırakılmalarının sonuçları da canlı hayatı üzerindeki zehirlilik etkileri büyük olmaktadır. Canlı hayatının bu sonuçları özümseme kapasitesinin, doğanın özümseme kapasitesinin yanında zayıf kalabildiğini düşünerek alınabilecek her türlü teknolojik önlem en azından meydana gelebilecek zararların boyutunu azaltmaya ve ekolojik sistemdeki döngülerin faydalı ömrünü uzatmaya yardımcı olabilir (Yazıcı, 2007).

Endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan ağır metal kirliliklerinin giderimi için kullanılan birçok teknoloji bulunmaktadır. Bu teknolojiler, atık tipi ve konsantrasyonu, diğer kirleticilerin varlığı, beklenen arıtımın derecesi ve maliyetlere bağlı olarak değişim göstermektedirler. İlgili literatür incelemesi sonucu atık sularda çözünmüş

halde bulunan ağır metallerin giderimi için kimyasal koagülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değisimi, kimyasal yükseltgeme ve indirgeme, buharlaştırma, membran prosesleri, filtrasyon ve elektrokimyasal arıtım teknolojilerinin kullanıldığı bildirilmiştir (Al-Qodah, 2006; Pavasant ve ark., 2006; Southichak ve ark., 2006; Dahiya ve ark., 2007; Deng ve ark., 2007; Han ve ark., 2007; Papandreou ve ark., 2007).

1.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi

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 önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Se, Ni, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Bu elementlerin toksik etkisi olabileceği gibi canlı organizmada birikmesi de söz konusudur. Krom, civa, kursun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri halinde bulunmaktadırlar. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Atık suyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Mangan ve demir ağır metaller arasında en zehirsiz metal sayılırlar. Krom ise en zehirli ağır metallerdendir (Alacabey, 2006).

1.2. Ağır Metallerin Su ve Atık Sulardan Giderim Yöntemleri

Çevresel ortamlarda ağır metallerin bulunuşu yaşayan türlere zararlı olup bu ağır metallerin su ve atık sulardan arıtılması sağlık açısından çok önemli bir olaydır. Bu arıtım; ciddi derecede kirlilik taşıyan endüstriyel atıklar için ana proses ile sağlanmakta, düşük derişimleri uzaklaştırmak amacı için ise genellikle ana prosesten sonra iyileştirme prosesi kullanılmaktadır (Pehlivan ve ark., 2009). Bu nedenle proses veya proses kombinasyonu ortamda yer alan veya olması istenen metal derişimine bağlı olarak seçilmektedir.

Kontamine olmuş sular ve atık sulardan ağır metal giderimi amacı ile kullanılan arıtım teknikleri;

- Kimyasal koagulasyon ve çöktürme,
- Kimyasal yükseltgenme-indirgenme,
- Flotasyon,
- Ters osmoz,
- Mikroorganizma kullanma,
- İyon değiştirme,
- Adsorpsiyon' dur.

1.2.1. Kimyasal koagulasyon ve çöktürme yöntemi

Atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde yaygın olarak kimyasal koagulasyon ve çöktürme yöntemleri kullanılır. $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaAlO_2$ gibi kimyasal koagulantlar ve organik polimerler çökelme verimini artırır. 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).

1.2.2. Kimyasal yükseltgenme-indirgenme yöntemi

Bu yöntem, toksik atık sular için diğer bir önemli alternatif kimyasal arıtma yöntemidir. Oksidasyon elektron kaybına, redüksiyonda elektron kazanımına eşdeğerdir. 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 redoks arıtım proseslerinden biri, metal kaplama tesislerinden gelen en önemli kirleticilerden biri olan Cr(VI)'nın daha az toksik olan Cr(III)'e indirgenmesidir. Kromlu atıkların indirgenmesinde ferro sülfat, sodyum metabisülfit veya kükürt dioksit gibi indirgen maddeler kullanılır. Ferro sülfat ve sodyum meta-bisülfit kuru halde veya çözelti halinde, SO_2 ise sisteme doğrudan doğruya gaz silindirlerden verilir. Sülfitler, bisülfitler, metabisülfitler ve serbest kükürt dioksit aktif indirgen maddelerdir. 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 oksitlenir. Cr(VI) ise Cr(III)'e indirgenir. Eğer metabisülfit veya kükürt dioksit kullanılırsa, SO_3^{2-} kökü SO_4^{2-}'e dönüştürülür. Asitlendirme, bikromatları kromik (Cr(III)) tuzlarına indirger. İndirgenmeyi asidik ortamda, bunu takiben alkali ortamda çöktürme yapmak gerekir. Krom arıtımında kullanılan genel reaksiyon şöyledir:

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

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

1.2.3. Flotasyon

Bu yöntem, katı ve sıvı fazların bir sıvı fazdan ayrılması için kullanılan ve çökeltme işleminin tersi olan bir temel işlemdir. Flotasyon işlemi, endüstriyel atık suların arıtımında geniş bir uygulama sahası bulmuştur. 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 işleme tesisleri, petrokimya sanayi atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılır (Sönmez, 2006). Bu prosesin avantajları:

- İşlem kolaylığı,
- İşletme uygunluğu ve etkinliği,
- Sınırlı alan ihtiyacı,
- Az konsantre çamur üretimi,
- Kirece göre uygun maliyet,
- Enerji ve kimyasal madde açısından işletmede düşük maliyet,
- Büyük ölçekli uygulamaların olmasıdır (Öğleni, 2005).

1.2.4. Ters osmoz

Bu yöntem, yüksek basınç ve yarı geçirgen membran vasıtası ile kirleticilerden atık suların uzaklaştırıldığı bir prosestir. Ters osmoz ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok keskin bir fark bulunmaz. Ultrafiltrasyon, katıları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters osmoz ise membran çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği fizikokimyasal bir prosestir (Kumbasar, 1997).

1.2.5. Mikroorganizma

Suda yaşayan pek çok mikroorganizma çözünmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri çevrelerinden bünyelerine adsorplayabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanılarak deniz suyu, endüstriyel ve evsel atık sular ve radyoaktif sularda yer alan zararlı metal iyonlarının giderilmesinde kullanımları mümkündür. Ağır metal iyonlarının adsorplanarak atık suyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar başarı ile kullanılabilmektedir. Mikroorganizmaların metal kirliliğin giderilmesinde kullanımı aynı amaç için kullanılan diğer yöntemlere göre bir takım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Dezavantajı, bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır. Yöntemin avantajları arasında ise:

- Maliyetin düşük olması,
- Temiz ve kolay işletilebilir olması,
- İşlem süresinin kısa olması sayılabilir (Öğleni, 2005).

1.2.6. İyon değiştirme

Çözelti bir reçine yatağından geçirilirken, ya katyonlar ya da anyonlar seçici olarak ayrılırlar. İyon değiştirme, geleneksel metotların başarılı olamadığı atık suların özellikle seyreltik atık suların arıtılma işlemlerinde uygulanabilir. Kirlenmeyi önlemek, dolayısıyla membran ömrünü uzatmak için bir ölçüde ön arıtma yapmak gerekir. Bu yöntem ile hem ağır metaller mükemmel bir şekilde giderilir hem de arıtılan suyun kalitesi çok yüksek olmasına rağmen ekonomik açıdan uygulanması sınırlı olmaktadır. Bu yöntemin uygulanması esnasında şu problemlerle karşılaşılır:

- İyon değiştiricilerde (Fe, Mn, Cu vs.) yağ gres, kum, kil, kolloidal silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik olabilir. Uygun temizleme programının seçimi ile eski verim sağlanabilir.
- Serbest asitlerin varlığı işlemin verimini azaltacaktır.
- Oldukça yüksek işletim maliyeti mevcuttur.

Metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi çoğu endüstrilerin proses ve atık suları ağır metal içermektedir. Atık ve proses sularından değerli metallerin geri kazanma teknolojisi, daha ekonomik üretim

amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Metalin geri kazanımının ekonomikliği yüksek seçicilikte özel reçinelerin kullanımı ile sağlanmaktadır (Sönmez, 2006).

Ancak bu metotlar ekonomik açıdan karmaşık ve yetersizdirler. Geleneksel yöntemler çok pahalı olmaları, tamamen uzaklaştırma yapmamaları, düşük seçici olmaları, uygulamada fazla enerji harcamaları, pahalı ekipmana gereksinim duymaları, ağır metal kirliliğinin yüksek konsantrasyonda olması durumunda etkin olmaları ve toksik kirlilik yaratmaları gibi dezavantajlı yönleri vardır. Yüksek konsantrasyon için uygun olan bu proseslerin 100 mg/L den daha seyreltik ağır metal konsantrasyonuna sahip atık sularda uygulanması yararsızdır. Birçoğu ikincil bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. Emisyon standartlarının zamanla daraltılması, geleneksel yöntemleri yetersiz kılmıştır (Malik, 2004; Silóniz ve ark., 2002; Volesky, 1990; Matheickal ve Yu, 1999).

1.2.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve değişimini arttırması olarak tanımlanabilir. Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi bir yüzey olayı olmasından dolayı adsorplama işlemini yapan katının yüzey özellikleri son derece önemlidir. Yüzey alanı ne kadar genişse o kadar iyi bir adsorban özelliği taşır.

1.3. Krom (VI)

Krom, periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Ayrıca krom dünya rezervleri bakımından önemli bir yer tutar. Kromit ya da krom-demir taşı olan $FeCr_2O_4$ şeklinde bulunur, demir(II) ve krom(III) oksidinin yanında değişen miktarlarda magnezyum ve alüminyum oksitleri de yer alır. Yer kabuğunda aşağı yukarı 40’ ın üzerinde krom içeren mineral bilinmektedir. Krom yeryüzünde en sık bulunan elementler arasında 7. sıradadır. Toprağın ana yapısında 0,3 ile 10 000 mg/kg aralığında krom bulunabileceği belirtilmiştir.

Endüstriyel atık sularda sıklıkla bulunan bir metal olan ve önemli metal kirleticilerden biri olarak tanımlanan krom genellikle; krom bileşikleri üreten

tesislerden, tarımsal atıklardan, metal kaplama, metal işleme, boya üretimi, deri tabaklama ve çelik imalatı gibi birçok endüstriyel prosesten sulu ortamlara verilmektedir (Alacabey, 2006). Krom aynı zamanda, patlayıcılarda, seramiklerde ve fotoğrafçılıkta da kullanılmaktadır. Bununla birlikte suya ulaşan krom iyonları; toprağın ana materyalinden, madencilik işlemlerinden ve gübreler-pestisitler gibi tarımsal materyallerden de kaynaklanabilmektedir. Yang ve Chen (2007) yaptıkları çalışmada Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından toplam krom iyonlarının içme sularındaki izin verilebilir maksimum limitinin 0,05 mg/L olduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan yapılmış olan bazı çalışmalarda Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (U.S. EPA) tarafından belirtilen standartlarda yüzey sularına deşarj edilecek suların 0,05 mg/L'nin altında Cr(VI) ve 2 mg/L'nin altında toplam krom konsantrasyonuna sahip olması gerektiği bildirilmiştir (Han ve ark., 2007). Di Natale ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada Avrupa Birligi çevre yasalarının 91/271/CEE ve 96/61/CE direktifleri gereğince kromun birincil derecede tehlikeli bir madde olarak görüldüğünü, İtalyan yasaları gereğince atık suların Cr(VI) konsantrasyonunun 200 μg/L ve toplam krom konsantrasyonunun 2 mg/L ve yeraltı suyu kirlilikleri için ise Cr(VI) konsantrasyonunun 5 μg/L ile sınırlandırıldığını ifade etmişlerdir. Krom içeren yüzey sularında genel kriterler Türk Standartları Enstitüsü (TSE)' ye göre 0,05 mg/L (İSKİ, 2001) ve içme sularında müsaade edilen maksimum krom miktarı 0,05 mg/L' dir.

Krom doğal olarak atmosferdeki emisyonu homojen bir dağılım göstermemektedir. Havadaki en düşük derişimi, Antartika'da 0,005 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. Denizlerde ise genelde 0,1-1 ng/m^3 arasında değişir. Endüstri bölgelerindeki havadaki krom derişimi oldukça değişmektedir. Atmosferdeki kromun 1/4'ü altı değerlikli olan zararlı kromatlardır. Volkan gazları krom içermekte olup Sicilya'daki Etna yanardağında 250 ng/m^3, Sibirya'daki Torbaki yanardağında ise yaklaşık 4500 ng/m^3 krom emisyon halinde krom yayılmaktadır (Mıhçıokur, 2007).

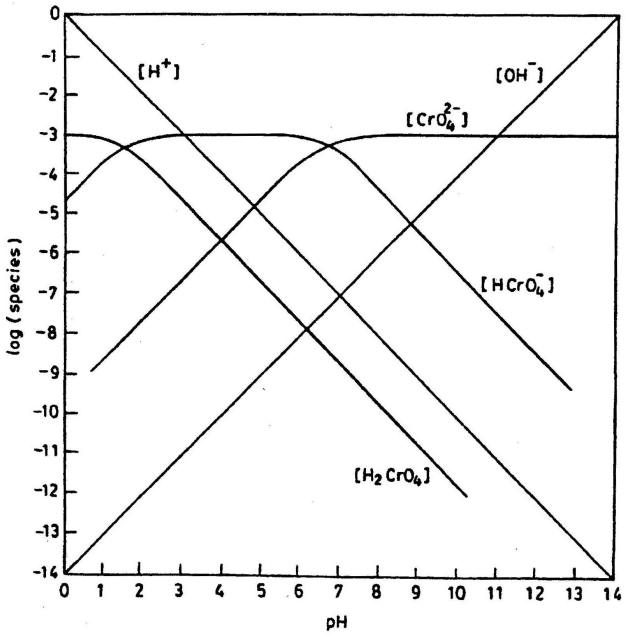
Kromun oksidasyon basamakları Cr(II), Cr(III) ve Cr(VI) şeklindedir. Cr(VI) çok yükseltgen bir maddedir ve Cr(VI)'nın toksik etkisi Cr(III)'ün yaklaşık yüz katı fazladır (Gürü ve Yalçın, 2002). Kromun zehirliliği, başta pH olmak üzere, sıcaklık, yükseltgenme basamağı ile organizma türü ve yapısına bağlı olarak değişmektedir. Günümüzde Cr(II)'nın hidrolizi ile ilgili yeterli bilgi bulunmamaktadır. Sadece bu basamağın kararlı olmadığı bilinmektedir. Cr(III)'ün hidrolizi oldukça karmaşıktır. Hidroliz sonucunda pozitif yüklü, negatif yüklü ve nötral türler oluşabilmektedir.

[-$CrOH^{2+}$, -$Cr(OH)_2^{+}$, -$Cr(OH)_4^{-}$, -$Cr(OH)_3^{0}$, -$Cr_2(OH)_2$, -$Cr_3(OH)_4^{5+}$]. Cr(VI)'nın hidrolizi sonucunda ise sadece nötral ve anyonik türler oluşmaktadır. Bu türlerden baskın olanlar; -CrO_4^{2-}, -H CrO_4^{-}, -$Cr_2O_7^{2-}$'dir. Sanayi atıklarında ise krom, kromat CrO_4^{2-} , dikromat $Cr_2O_7^{2-}$ olarak ve genelde altı değerlikli olarak bulunur. Bunların en toksik olanı altı değerlikli (kromat) formudur (Özsoy, 2007). Kromun özellikleri çizelge 1.1.de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kromun özellikleri (Alacabey, 2006; Venedik, 2006)

Parametre	
Atom numarası	24
Atom ağırlığı	51,996
Yoğunluğu, (25 ^oC'ta)	7,14 $g.cm^{-3}$
Erime noktası	1900 ^oC
Kaynama noktası	2462 ^oC
Molar hacmi	7,23 mL/ mol
Özgül ısı	0,45 $J.g^{-1}.K^{-1}$
Isı iletkenliği	0,94 W/cm.K
Buharlaşma Entalpisi	339 $kJ.mol^{-1}$
Elektron ilgisi	64,3 kJ/mol
Atomik yarıçap	1.17 Å
Değerliği	+3, +6
Kristal yapısı	Hacim merkezli kübik
Elektrik iletkenliği (Ag 100 kabul edilerek)	12
Sertlik, Mohs	9
Tabi izotopları	52 (%83.79), 53 (%9.50), 50 (%4.35),54 (%2.36)
Suni radyoaktif izotopları	46-49, 51, 55, 56
Standart elektrot potansiyeli, E^o(aq)Cr/Cr(III)	0.74 V

Düşük pH ve yüksek krom derişimlerinde $Cr_2O_7^{2-}$ baskın tür iken, pH 6,5'un üzerinde CrO_4^{2-} baskın tür olarak ortaya çıkmaktadır. Cr(VI), özellikle kromik asit tuzları (H_2CrO_4), hidrojen kromat iyonu ($HCrO_4^{-}$) ve kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu durum pH'a bağlı olarak değişmekte, pH 1,0'in altında H_2CrO_4 baskın iken pH 1,0-6,0 aralığında $HCrO_4^{-}$ ve pH 6,0'nın üzerinde CrO_4^{2-} baskın türlerdir (Özsoy, 2007). Cr(III) iyonlarının çözünürlüğü pH 4,0'ün üzerinde azalmaya başlamakta ve pH 5,5'in üzerinde çökelme görülmektedir. Farklı pH değerlerinde krom dengesi değişmektedir.



Şekil.1.1. 10^{-3} M $H_2Cr_2O_4$ çözeltisinin logaritmik konsantrasyon diyagramı.

Cr(III) asidik ortamda kompleks oluşturan, redoks olaylarına karşı dirençli ve düşük derişimdeki miktarı canlı organizma ve bitkiler için gereklidir. Genel olarak Cr(III)'ün insan insülin metabolizmasındaki görevi, merkezi atom olarak glukoz tolerans faktörünü etkilemesidir. Eksikliğinde glukoz toleransı azalır ve kilo kaybı başlar. Cr(III)' e karşın Cr(VI) kanserojen ve toksiktir. Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup kirlenmemiş suda ortalama 1 μg/L kadar bulunur. Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki 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 adsorbe edilirken Cr(VI)'nın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu Cr(III)'nın 3-5 kat daha fazladır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır ve günlük atılan krom 0,5 – 1,5 μg olup bu da günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere gider ve dışarı atılır (Mıhçıokur, 2007).

Cr(VI) formu akciğerler gibi çeşitli doku tiplerinin hücre memranlarından 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 için 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 şikâyetleri ve ülsere, konvülsiyonlara, böbrek ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilir. Cilde temas durumunda cilt ülserleri oluşabilir. Ayrıca ciltte alerjik reaksiyonlara yol açabilir. 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 durumlarda tahriş edici ve korozif 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 prosesi, genelde çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanmasıdır. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı veya diğer bir sıvı arasında olabilir. Atık su arıtımında adsorbsiyon; atık sulardaki belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorban adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorbsiyon serbest entalpisi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorbsiyon sırasındaki entalpi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Atom veya moleküler 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. Fakat katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler tek başlarına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerin de çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorbsiyon şiddeti doğururlar. Bu ise daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerlerine göre tercihli olarak tutulacağını gösterir.

1.4.1. Adsorplayıcı katılar

Metaller ya da plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorblama gücüne sahiptirler. Adsorblama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; doğal kabuklar (Antep fıstığı kabuğu, ağaç kabuğu, fındık kabuğu, fıstık kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğu vb.), tarımsal atıklar (buğday sapı, çavdar sapı, arpa sapı, ağaç yaprakları vb.) kömürler, killer, zeolitler ve çesitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler olarak sayılabilir (Kabasakal, 2001). İdeal bir adsorban şöyle olmalıdır:

- Hareketli fazda çözünmemelidir.
- Sistemdeki maddelerle kimyasal reaksiyona girmemelidir, yani inert olmalıdır.
- Partikülleri (parçacıkları) eşit büyüklükte olmalıdır.
- Ayrılması istenen maddeler, hareketli faza bağlı olarak aktivitesi istenen düzeyde olmalıdır. 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. Adsorbsiyonu etkileyen faktörler

Adsorbsiyonu etkileyen en önemli faktörler ortam pH'ı, ortam sıcaklığı ve adsorban ve adsorblananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorblanan madde ve adsorbanin özelikleridir.

a) Ortam pH'ı: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından dolayı diğer iyonların adsorbsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik ya da bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorbsiyonu etkiler.

b) Sıcaklık: Adsorbsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime (ekzotermik) biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorbsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorbsiyonda yoğuşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorbsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Yüzey alanı: Adsorbsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorbsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorblayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih sebebidir. Gözenekli ya da parçalıklı bir yapının yüzey alanının daha fazla olduğu bilinmektedir.

d) Adsorblanan madde türü: Adsorbanin hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorblama kapasitesi arasında ters orantı vardır. Metal iyonlarının hücre duvarı yüzeyine bağlanmasında, duvar yüzeyinde mevcut bulunan bazı polisakkaritler, proteinler ve lipidler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino gruplarının etkin oldukları bilinmektedir.

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

f) Polarite: Kutuplaşmanın genel prensibinden dolayı, polar bir çözünen polar bir adsorban tarafından, polar olmayan bir çözücüden daha çok adsorblanacaktır (Gürbüz, 1006).

1.4.3. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorpsiyon mekanizması temelde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Adsorpsiyon maddenin sınır yüzeyinde, moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. 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. Adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır (Moral, 2006).

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. Adsorplanmış tabaka tek bir molekül kalınlığındadır (Moral, 2006).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar 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 noktalara sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanlerin yüzey alanlarının 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 gerekir.

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 adsorbe oldukları bilinmektedir.

1.4.3.4. Biyolojik adsorpsiyon

Atıksulardan metal iyonlarının arıtımı için biyomateryal kullanımı geçmiş yıllardan beri uygulanan yöntemler arasındadır ve bu adsorpsiyon yöntemine de biyolojik adsorpsiyon denir. Atıksu proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında fiziko-kimyasal adsorbsiyon, kompleks oluşma, çökelme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Biyosorpsiyon için mikroorganizma tutuklanmış özel katılar, çözünmüş maddeler adsorban olarak kullanılabilirken sınırı ve adsorbsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre düşük aktivasyon enerjisi geçerlidir. 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. Adsorbsiyon izotermleri adsorban ile adsorblanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelerdir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbant konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorblanan maddeyi (adsorbe olan) içeren çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, sorbentin benzerliklerini ve değişik metal iyonları için biyokütle biyosorptif kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler.

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 adsorbsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır.

1.4.4.1. Langmiur izoterm denklemi

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.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{A_s K_b} \tag{1.3}$$

Denklemde;

q_e: Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan 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: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

C_e/q_e'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/A_s.K_b$, eğimi $1/A_s$'yi 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 konsantrasyon 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 (Özsoy, 2007);

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.

e) 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

$$n = ac^{b} \quad (1.4)$$

eşitliği verilmiştir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek 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;

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

bagıntısı ile verilir. Burada; C_e, adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L) ; q_e, denge anında birim kütle üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g) gösterir. Denklem (1.5)'dte 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 eşitlikle 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 Logk değerlerini vermektedir. 1/n değeri heterojenite

faktörüdür ve 0-1 aralığında yer alır. 1/n değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen 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 istemliliği tayin edilmektedir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinde; standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Altun, 2009).

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

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

Bu eşitliklerde; R gaz sabitini (8,314 J/mol-K), K_a adsorpsiyon denge sabitini (L/mol) ve T (K) sıcaklığı ifade etmektedir. Belirli bir sıcaklığında yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için (1.7) bağıntısından faydalanılır. ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik ΔG° değerinin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

1.5. Biyokütle

Ana bileşeni karbonhidrat olan karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen toprak üstü ve altında yaşayan bitkisel ve hayvansal maddeler ve tüm atık maddeler olarak tanımlanabilir (Ganesh ve Banerjee, 2001; Komiyama ve ark., 2001; Demirbaş, 1996; Demirbaş, 2001).

Bitkisel biyokütle yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda oluşur. Fotosentez, su ve karbondioksitin bir miktar enerjinin kullanımıyla oksijene ve organik maddelere dönüştürüldüğü,

kimyasal tepkimeyi içeren doğal bir olaydır. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır (Jimenez ve Gonzalez.,1991).

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

— Odun,

— Yağlı tohum bitkileri

— Karbonhidrat bitkileri (buğday, mısır, pancar vb.),

— Su bitkileri (su sümbülü, algler, deniz yosunları, bazı su otları vb.),

— Bitkisel artıklar (saman, sap, kabuk, dal, kök, vb.),

Tarımsal bitki atıkları, tarlalarda bırakılan veya bitkilerin ayıklanması ve temizlenmesi sırasında toplanan atıklardır (Crofcheck ve ark., 2005). Her yıl dünyada büyük miktarlarda tarımsal bitki atıkları oluşmakta ve büyük bölümü kullanılmamaktadır. 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.,2009).

Biyokütlenin üç ana bileşeni vardır: selüloz, hemiselüloz ve lignin. Selüloz düz bir moleküldür; polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 10000 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 nedeniyle, ısı etkisiyle parçalanır ve çar oluşumuna önemli ölçüde katkıda bulunur (Klass, 1998; Glasser, 1985; Gharieb ve ark., 1993). 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.

1.6. Buğday

Yeryüzünde kültüre alınan ilk bitkilerden biri olan buğday (*Triticum sativum*), değişik iklim ve toprak koşullarında yetiştirilebilmesi, bileşiminde karbonhidrat, nişasta, protein, bazı vitamin ve mineral maddeleri bulundurması, değerli ve ucuz bir besin kaynağı olması bakımından hızla artan dünya nüfusunun beslenmesinde vazgeçilmez bir ürün özelliği taşımaktadır.

Ortalama 80–160 cm kadar boy atan buğday bitkisinin boğumlu ve genellikle içi boş bir gövdesi, ince uzun yaprakları ve başakçıkları birleşmesiyle oluşmuş başak biçiminde çiçekleri vardır. Genellikle buğday tanesi 3–10 mm uzunluğunda ve 3–5 mm çapındadır. Ortasında uzunlamasına bir yarık bulunmaktadır (Kabakçı, 2009).

Buğday tarımında bölgedeki kış koşullarının şiddetine göre kışlık ve yazlık olmak üzere başlıca iki tip ekim yapılır. Kışlık buğdayın ekim zamanı her yerde güz dönemi, özellikle Ekim ve Kasım aylarıdır. Yazlık buğday genellikle ilkbaharda daha çok Şubat ve Mart aylarında ekilirse kışın yumuşak geçtiği yerlerde güz ayında da ekim yapılabilmektedir. Kuru iklimde yetişen buğdaylar genellikle sert tiptendir ve daha dayanıklıdır. Nemli iklimde yetişen buğdaylar ise daha yumuşak ve dayanıksızdır (Kabakçı, 2009)

1.6.1. Türkiye'de buğday üretimi

Dünyamızda denetlenemeyen nüfus artışı, özellikle gelişmekte olan ülkelerde dengesiz beslenme ve geri kalmış ülkelerde ise açlık biçiminde beliren sorunları, boyutları giderek artmaktadır. Bu yönüyle, düzeyi ne olursa olsun, insanoğlunun beslenme kaynaklarında tahıllar ve onlardan özellikle buğdayın yeri ve önemi tartışılmaz niteliktedir. Bu durum ülkemiz için de geçerlidir. F. A. O. istatistiklerine göre, ülkemizde ekilen tarla alanının %56,1' ini tahıllar ve bu alanın da %68,6' sını buğday kapsamaktadır. Bu açılardan gerek buğday üretimi ve gerekse tüketimi açısından dünya sıralamasında önemli bir yer tutmaktadır. En önemlisi de ülkemizin bu tahılı üretip kendi gereksinimini karşılayabilme potansiyeline sahip sayılı ülkelerden biri olmasıdır.

Ülkemizde üretimi yapılan tahıl ürünleri içinde en büyük paya sahip olan buğday gerek insan beslenmesinde gerekse hayvan beslenmesinde temel bir gıda maddesidir. Buğdayın tüketimi gelişmiş ülkelerde daha az olmasına karşın, ülkemizde ve kişi başına gelir düzeyi düşük olan ülkelerde ekmeğe dolayısıyla buğdaya dayalı beslenme oldukça fazladır. 2007 yılı itibariyle Dünya'da 217 milyon hektarlık bir alanda 607 milyon ton buğday üretimi yapılmıştır (Kabakçı, 2009). Dünya'da buğday tüketen başlıca ülkeler Kanada, Çin, Hindistan, Pakistan, Rusya, Türkiye, Ukrayna ve ABD'dir. 557 milyon tonluk dünya üretiminin yaklaşık % 17' sini Çin, % 15' ini AB ülkeleri tüketmektedir (Gül, 2004).

Ülkemizdeki artan nüfusa paralel olarak buğday talebi de artmaktadır. Buğday tüketimimiz ülkemizde kişi başına 183 kg/yıl'dır (Gül, 2004). Bu miktar mevcut üretimle karşılanmaktadır. Türkiye buğdayda kendine yeterli sayılabilecek ülkelerden bir olmasına rağmen, aynı kalite ve standartta buğdayın düzenli ve istenilen miktarda yurt içinden temin edilememesinden dolayı ithalata başvurmaktadır (Gül, 2004).

1.6.2. Buğday sapının özellikleri

Buğday sapı, bağlantı yerlerinden boğumlarla ayrılmış, dik ve silindir şeklinde gövdelerdir. Saplar genelde altı iç-boğuma sahip olup cinslerine, iklime ve toprağın durumuna bağlı olarak 0,5 ile 1,5 metre arasında uzunluğa ulaşırlar. Lignosellülozik lif yapıları dolayısıyla odunu andıran buğday sapları gibi tahıl sapları tarihsel olarak kağıt hamuru ve kağıt yapımında geniş olarak kullanıldılar. Fakat Kuzey Amerika ve Avrupa'nın büyük bir kısmında odundan kağıt hamuru üretimi çok ekonomik duruma geldiği için buğday saplarının kağıt endüstrisindeki kullanımları zarar görmüş ve azalmıştır. Bazı Asya, Güney Amerika ve Doğu Avrupa ülkeleri hala tahıl saplarını kağıt hamuru üretiminde kullanmaktadırlar (Mengeloğlu ve Alma, 2002). Ayrıca buday sapı Dünya' da ve Türkiye' de lif kaynağı bakımından ilk sırada yer almaktadır (Çizelge 1.2)

Çizelge 1.2. Dünya (Atchison, 1993; Atchison, 1997) ve Türkiye (Bostancı, 1987). Lif kaynakları potansiyeli

Dünya Lif Kaynakları	Dünya Yıllık Bitki Sapı (kuru-ton)	Türkiye'nin Lif Kaynakları	Türkiye'nin Yıllık Bitki Sapı (ton)
Tahıl sapları(buğday, çavdar, yulaf vs.)	1.145.000.000	Buğday sapı	18.000.000
Diğer saplar(mısır, tütün, pirinç, pamuk)	970.000.000	Arpa sapı	8.000.000
Şeker kamışı	75.000.000	Pamuk sapı	3.000.000
Göl kamışı	30.000.000	Mısır sapı	2.500.000
Bambu	30.000.000	Ayçiçeği sapı	2.500.000
Pamuk lifi	15.000.000	Kendir-kenevir	2.000.000
Jüt, kenaf, kendir	10.900.000	Tütün sapı	300.000
Papirus	5.000.000	Çavdar sapı	240.000
Pamuk linteri	1.000.000	Pirinç sapı	200.000
Esparto otu	500.000	Göl kamışı	200.000
Sisal ve abaca yaprakları	480.000	Pamuk linteri	100.000
Sabai otu	200.000	Pamuk şifi	580.000
Odun	1.750.000.000	Asma çubuğu	600.000
toplam	4.033.080.000		38.220.000

Odunla kıyaslandığında, buğday sapları hemen hemen aynı miktarda holoselüloza sahip olmalarına rağmen çok daha az alfa-selüloza sahiptirler. Pentozan miktarı fazla olmakla birlikte lignin miktarı odundan biraz daha azdır (Çizelge 1.3). Sonuç olarak, buğday sapları kimyasal içerik bakımından daha fazla yapraklı ağaçlara benzemektedir.

Buğday sapları %70-75 oranında holoselüloz içerir ki bunun yaklaşık olarak yarısı (%35) alfa-selülozdur. Holoselüloz bitki dokularındaki suda çözünmeyen karbonhidratlar olarak tanımlanırlar ve alfa-selüloz (yada basitce selüloz) ve hemiselülozdan oluşurlar. Selüloz bulunduğu bitkiye bağlı olmaksızın aynı kimyasal yapıya sahiptir (D-glukopiranoz ünitelerinin doğrusal polimerleri). Hemiselüloz ise genelde birden fazla tek tip şeker ünitelerini (heksoz ve pentozanlar) içinde bulunduran, çoğunlukla dallanmış polimerlerdir. Hemiselülozlar bitki çeşitlerine göre oluşturdukları bloklar ve yapılar itibarıyla farklılıklar gösterir. Buğday saplarınında dokunun %30-40'ını hemiselülozlar oluştururlar. Hemiselüloz fraksiyonunun önemli bir kısmı pentoz ya da diğer beş karbonlu şekerlerden oluşur. Bu beş karbonu içeren polimerler pentozanlar olarak anılırlar. Hemiselülozlar ısı ve alkalilere karşı selülozdan daha hassastırlar (Mengeloğlu ve Alma, 2002).

Çizelge 1.3. Lignoselülozik esaslı hammaddelerin lif uzunlukları ve kimyasal özellikleri

Lif Kaynakları	Ortalam lif uzunluğu (mm)	Selüloz(%)	Lignin(%)	Hemiselüloz(%)	Kül (%)	Silikat (%)
Buğday sapı	1,5	50-52	16-20	26-30	5-10	4-8
Pamuk sapı	1	50,9	21-25	26,7	1-4	
Pamuk linteri	7	80-85	2-5	-	0,8-2	
Yağ keteni	30	47	23	25	5	-
Arpa sapı	-	47-48	14-15	24-29	5-7	3-6
Yulaf sapı	-	44-53	16-19	27-38	6-8	4-6.5
Çavdar sapı	-	50-54	16-19	27-30	2-5	0,5-4
Şeker kamışı	1,7	53-56	19-24	27-32	2-5	2-4
Pirinç sapı	0,5-1,0	42-46	12-15	24-30	15-20	10-18
Titrek kavak	1,0	49	21	29	0,4	-

Buğday saplarındaki lignin miktarı ise yaklaşık olarak %20'dir. Ligninler son derece karmaşık ve fenolik gruplardan oluşmuş doğal bir polimerdir. İğne yapraklı ağaçlardaki, yapraklı ağaçlardaki ve tarımsal bitkilerdeki lignin bazı kimyasal farklılıklar gösterir. Tarımsal bitki dokularında, lignin selüloz lif duvarları arasında ve içerisinde sertliğin oluşmasını sağlayan madde görevine sahiptir. Bitki yapısındaki organik olmayan maddeler, kül olarak anılırlar ve küller bitkinin 575°C'da yakıldıktan sonra geride kalan mineral kalıntılarıdır. İşlenmemiş saplardaki kül miktarı %4 ile %8 arasında olup, bunların çoğunu ise silikatlar (%3-7) oluşturmaktadır (Atchison, 1997).

Buğday sapları nötr çözücülerle uzaklaştırılabilen düşük molekül ağırlıklı maddeler de içerir. Ekstraktif olarak anılan bu maddeler fenoller, yağlar, yağ asitleri ve vaks gibi farklı grup maddeleri içerirler.

Saman tamamıyla sürekliliği olan (tekrar yetiştirilebilir) bir malzemedir. Burada sürdürülebilirlik sonsuza kadar devam ettirilebilirlik anlamına gelmektedir. Hasattan sonra tahılı alınmış saplar her yıl yeniden büyüyebilir bir üründür ve yenilenebilir bir kaynaktır. Sürdürülebilir bir sistemde buğday sapları bir yıldan az bir zamanda yeniden üretilebilir.

Şayet alandan her yıl oldukça fazla bir saman hâsılatı söz konusuysa, toprağın sağlıklı ve üretken kalabilmesi için toprak tazelemesi, karma ürün ekimi (çeşitli meyve ağaçları olabilir), ürün değişikliği gibi yöntemler denenebilir. Üstelik bütün samanın alandan kaldırılması gibi bir gereklilikte yoktur. Kenarlarda bırakılan saman erozyonu kontrol edecektir. Saman, besicilikte yem olarak kullanılması haricinde mevsim sonunda artanı yakılan bir üründür. Samanın yakılması yerine balya yapım tekniğinde faydalı bir şekilde kullanılması hem her yıl tonlarca karbon monoksit ve diazot monoksit üretiminin önüne geçecek ve hem de ülke ekonomisine katkıda bulunacaktır. (Eryıldız ve Başkaya, 2000).

1.7. Antep Fıstığı

Pistacia cinsinin hemen bütün türlerine sert kabuklu fıstık denirse de bu isim doğru olarak sadece *Pistacia vera* L. türüne verilir. *Pistacia* cinsi içerisindeki 10 veya daha fazla sayıdaki türlerden sadece *Pistacia vera* L. (Antep fıstığı) ticari alanda değere sahip olup, kuru yemiş olarak alınıp satılan ve meyveleri yenen bir ürün olarak kabul edilir (Dağdeviren ve Erdoğan, 1996). Yüksek besin değeri ve çerez olarak her yerde

aranılan bir meyve, ayrıca dünya da kültürünün yayıldığı yerlerin sınırlı oluşu nedeniyle antepfıstığı, iç ve dış pazarlarda hep alıcı bulabilir duruma gelmiştir (Altuntaş ve Mutlu, 2007).

1.7.1. Türkiye' de Antep fıstığı üretimi

Antepfıstığı, dünyada kuzey ve güney yarım kürelerinin 30-45^{o} paralellerinin uygun mikroklimalarında yetişmektedir. Özellikle, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin antepfıstığı yetiştiriciliğinde önemli bir yeri vardır. Güneydoğu Anadolu Bölgesi, antepfıstığının gen merkezlerinden birisi ve ilk kez kültüre alınan yer olması yanında, sahip olduğu kendine özgü ekolojik özelikleri nedeniyle, bu meyve türünün başarılı bir şekilde yetişmesine ve yayılmasına olanak sağlamıştır (Tekin ve ark., 2001).

Dünyada Antep fıstığı üreten ülkeler genellikle kuzey yarımkürede bulunmaktadır. Bu ülkeler arasında İran, A.B.D. ve Türkiye üretim miktarı yönünden uzun yıllardır ilk üç sırayı paylaşırken, son yıllarda A.B.D Antep fıstığı üretimine büyük hız vermiş ve ülkemizden daha fazla üretim miktarına ulaşmıştır. İran ve ABD'de antepfıstığı yetiştiriciliği tamamen verimli taban arazilerde, sulu koşullarda ve modern imkânlarla yapılmaktadır. ABD 1960'lı yıllardan sonra antepfıstığı yetiştiriciliğine başlamış ve ekonomik anlamda ilk üretimini 1977 yılında yapmış olmasına rağmen, modern yetiştiricilik yöntemlerini kullanması nedeniyle dünya üretiminde ilk sıralara yerleşmiştir. Şu anda ülkemizi de geçerek, dünyada ikinci büyük üretici ülke konumuna gelmiştir.

Çizelge 1.4. Türkiye'de yıllara göre Antep fıstığı üretimi

Yıl	Antep fıstığı üretimi (ton)
1997	70 000
1998	35 000
1999	40 000
2000	75 000
2001	30 000
2002	35 000
2003	90 000
2004	30 000
2005	60 000
2006	110 000
2007	73 416
2008	120 113
2009	81 795

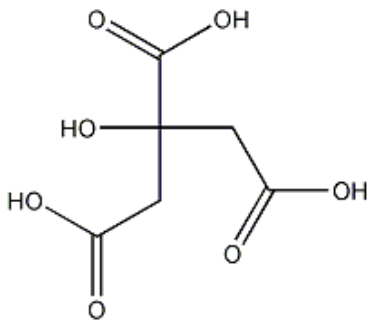
Antep fıstığının TÜİK' ya göre Türkiye'de üretimi Çizelge 1.4'de verilmiştir. Üretimin son yıllarda artmıştır, üretim artışına paralel olarak yıllara göre tüketimde de bir artış eğilimi gösterecektir. Antep fıstığı ağaçları çoğunlukla Güney ve Güneydoğu Anadolu'da olmak üzere İç Anadolu ve Doğu Anadolu'nun bazı bölümlerinde bulunmaktadır (Ak ve Kaşka, 1992; Aksu, 1992). Antep fıstığı ağacı kışları oldukça soğuk ve yazları da oldukça sıcak çok özel iklim koşullarına gereksinim duymaktadır. Bu nedenle Türkiye'de ve dünyada yetiştiricilik için uygun alanlar sınırlıdır (Ak ve Kaşka, 1992; Arpacı ve ark., 2000). Antep fıstığı 56 ilimizde yetişmektedir. Ancak Antep fıstığı üretimimizin % 94'ü, Güneydoğu Anadolu Bölgesi' nde bulunan Gaziantep, Şanlıurfa, Kahramanmaraş, Adıyaman ve Siirt illerinde yetiştirilmektedir. Antep fıstığı gerek çerezlik olarak gerekse dondurma, pasta ve çikolata sanayinde aranan bir üründür.

1.7.2. Antep fıstığı kabuğu

Ülkemiz sahip olduğu iklim ve toprak yapısı itibariyle çok geniş ürün yelpazesine sahiptir. Elde edilen tarımsal ürünlerden sonra geri kalan tarımsal atıkların işlenmesi ve bu tarımsal atıkların enerji olarak tekrar kazanımının sağlanması ülkemizin enerji ihtiyacının karşılanması açısından önemlidir. Ürün işlemeden sonra elde edilen tarımsal atık bakımından ise bahçe bitkileri açısından önemli bir yere sahiptir. Tarımsal atık olarak zeytin ve fındıktan sonra gelmektedir. Alternatif enerji kaynaklarının tüm dünyada önem kazanmasından dolayı ülkemiz içinde tarımsal atıklar önemli bir enerji kaynağı haline gelmektedir. Yeni hasat edilmiş taze antep fıstığının kabuğundaki nem miktarı %24'dür. Antep fıstığı kabuğu selüloz, hemiselüloz ve lignin içerir. Selüloz iskelet yapının bir kısmını oluşturur. Hemiselüloz Antep fıstığı kabuğunun hücre duvarında yer alır.

1.8. 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 (Şekil 1.2). Kapalı formülü; $C_6H_8O_7$ şeklindedir.



Şekil 1.2. Sitrik asit

Sitratlar asidik çözeltilerinin kontrol edilen pH' ı için çok iyi tampon olurlar. En önemli sitrat kalsiyum sitrattir. 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 mono hidrat formunda elde edilmektedir. Monohidrat formu 74 °C civarındaki bir sıcaklıkla anhidrat forma dönüşür (Caner, 2005). 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 çökelebilir; sitrat kompleksi çözünebilir. Metal iyonları varlığında, organik moleküller katalitik olarak bozunabilir; sitrik asit ile metal iyonları şelat oluşturarak kararlı kalabilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Acar ve Malkoç (2004), kayın ağacının (*Fagus orientalis L.*) talaş tozunu kullanarak sulu çözetilerden Cr(VI) iyonlarını uzaklaştırmışlardır. Kesikli çalışmalar sonucunda optimum temas süresini 80 dakika olduğunu, maksimum tutulmayı pH 1'e yakın bir pH'ta gözlemlemişlerdir. Cr(VI)'nın başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin azaldığını saptamışlardır. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygun olduğunu göstermişlertir.

Ahalya ve ark. (2005) Bengal gram kabuğunu adsorban olarak kullanarak Cr(VI) iyonunu sulu çözeltilerden uzaklaştırmışlardır. Optimum pH 2 ve optimum çalkalama hızı 120 rpm alınmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izortermlerine uygun çıkmıştır. Cr(VI) biyosorpsiyonu FTIR ile gözlemlenmiştir. Atıksulardan Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında uygun bir adsorban olduğu bulunmuştur.

Ajmal ve ark. Atık (2003), sulardan Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için fosfat ile ön işleme tabi tuttuğu pirinç kabuklarını ve ham halini adsorban olarak kullanmışlardır. Fosfat ile muamele edilmiş pirinç kabuklarının kullanıldığında Ni(II) ve Cd(II) adsorpsiyonlarının daha yüksek olduğu belirtilirken, kadmiyumun sorpsiyonunun; temas süresine, derişime, sıcaklığa, pH'a ve adsorban dozuna bağlı olduğu saptamışlardır. Kolon sisteminin atıksulardan Cd(II) gideriminde kesikli sisteme göre daha etkin olduğunu açıklamışlardır.

Alvarez ve ark. (2006), Cr(VI) iyonlarını endüstriyel atık sulardan ve sentetik çözeltilerinden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalarında, lignoselülozik materyallerin 450-650 ^{0}C de asit ($AlCl_3$, HCl, H_3PO_4, H_2SO_4) ve bazla (NaOH) aktive edilmesiyle elde edilen sorbentlerle yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH, sorbent dozu ve temas sürelerinin adsorpsiyona etkilerini araştırmışlardır. Cr(VI) için en iyi sorbentin H_3PO_4 ile aktive edilen materyal olduğunu ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir eşitliğine uygunluğunu tespit etmişlerdir.

Cimino ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada fındık kabuğu biyosorbent olarak kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI), Cd(II), Zn(II) metal iyonlarını uzaklaştırılma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri kesikli kaplarda gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) iyonu tutulması pH' a bağlıdır ve Langmuir izoterm modeline uyumludur. Cr(VI) iyonu pH 2,5-3,5 aralığında tutulmuştur.

Dakiky ve ark (2002) endüstriyel atıksulardan Cr(VI) iyonunun düşük maliyetleri adsorbanlardan olan yün, zeytin keki, bıçkı tozu, ceviz kabuğu gibi farklı adsorbanlar kullanılarak uzaklaştırılması çalışılmıştır. Seçimli metal adsorpsiyonu

üzerinde pH, temas süresi, metal konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Cr(VI) için en iyi adsorplama pH'ı tüm adsorpbanlar içi yaklaşık 2 olarak bulunmutur. Cr(VI) adsorban üzerine anyonik olarak tutulduğu için yüksek pH'larda adsorplama çok düşüktür. pH 2'de Cr(VI)'nın dominant hali $HCrO_4^{2-}$ dir ve bu nedenle pH 2'de Cr(VI) adsorplanması seçicidir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Farajzadeh ve Monji (2004) tarafından yapılan çalışmalarda, doğal adsorban olarak buğday kepeği kullanarak bazı metal katyonları adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyona etki eden faktörlerden pH, zaman parametreleri çalışılmıştır. Bütün katyonlar için adsorpsiyon dengesine 10 dakikada ulaşılmış, adsorpsiyon kapasitesi Cr(III) için 93 mg/g, Hg(II) için 70 mg/g, Pb(II) için 62 mg/g, Cd(II) için 21 mg/g, Cu(II) için 15 mg/g, Ni(II) için 12 mg/g bulunmuştur.

Üzüm sapı, zeytin çekirdeği gibi sanayi atık ürünlerle sulu çözeltilerden Cr(VI) nın uzaklaştırılması Fiol ve ark. (2003) tarafından incelemiştir. Oda sıcaklığında deneyler yapılmış, denge pH'ının 2-3 arasında olduğu bulunmuştur. Bu sanayi atık ürünlerin etkili sorbent olabilecekleri gösterilmiştir.

Balasubramanian ve Pugalenthi (1999), çeşitli deri atık sularından aldıkları numunelerde toplam krom tayinini gerçekleştirmişledir. Deneylerinde numuneler HNO_3/H_2SO_4 karışımıyla doyurulmuş, daha sonra ortama eklenen $KMnO_4$ çözeltisiyle Cr(III) tamamen Cr(VI)'ya dönüştürülmüştür. Cr(VI) türleri ICP-AES, FAAS ve UV-VIS spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Yöntemler kıyaslandığı zaman en iyi sonucun UV-VIS spektrofotometresi ile alındığı görülmüştür. Bu üç yöntemle elde edilen sonuçlar bazı istatistiksel hesaplamalarla değerlendirilmiştir.

Raji ve Anirudhan (1998) kesikli sistemle çalışarak poliakrilamit aşılı talaşın Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının, başlangıç sorbant konsantrasyonunun ve pH'ın sorpsiyon üzerine etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda 308^0C de, 100 mg/L denge konsantrasyonunda ve pH 3 te maksimimum adsorpsiyon % 91 olarak bulunmuştur. Ayrıca farklı iyonlarla da çalışılmış, Cr(VI) sorpsiyonu üzerinde etkilerinin olmadığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Antep fıstığı kabuklarıyla sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması etkinliği Yetilmezsoy ve Demirel (2008) tarafından araştırılmıştır. Pb(II) iyonlarının maksimum uzaklaştırılması için şartlar optimize edilmek için çalışmalar yapılmış ve grup test sonuçları temel alındığında optimum çalışma koşullarının; denge pH 5,5,

adsorban miktarı 1,0 g, Pb(II) denge konsantrasyonunun 30 ppm ve sıcaklığın 30 C olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçları, 45 dk. bir temas zamanının, dengeyi başarmak için genellikle yeterli olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonunda ANN modeli adsorpsiyon etkinliği tahmin edebilmiştir.

Hossain ve ark. (2005) , değerlendirilmeden arda kalan siyah çay yapraklarını, kesikli sistemde çalışarak sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada başlangıç pH değeri azaldıkça giderilen Cr(VI) iyon miktarının arttığı belirtilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluk sağladığı ve pH 1,54'te ve 25°C sıcaklıkta, maksimum Cr(VI) gideriminin 455 mg/g olduğu belirtilmiştir.

Melo ve ark. (2004), Ocimum basilicum tohumları kullanarak Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Tohumları asitlerle, alkalilerle muamele ettikleri ya da suda kaynattıkları zaman metalin bağlanma kapasitesinde değişiklik gözlenmiştir. pH artışıyla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı, maksimum adsorpsiyon 1-1,5 pH aralığında olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanmıştır.

Randal ve ark., (1974), ağaç kabuklarını özellikle de kızıl ağaç kabuklarını adsorban olarak kullanarak ağır metalleri tutmaya çalısmıslardır. Ağır metallerin tanenli bilesiklerdeki fenolik gruplardan gelen H+ iyonları ile yer değistirerek kabuk substratları ile bağlandıklarını ileri sürmüşlerdir. Kızıl ağaç kabuğunun, atık sudaki metal iyonlarının ağırlıkça % 10 ile %20' sini bağlayabildiğini ve 0,1 N kuvvetli asitle metal iyonlarının sıyrılarak adsorbanlarin tekrar kullanılmak özere rejenere edilebildiğini ortaya koymuşlardır.

Saeed ve ark. (2005), buğday kabuğu ile Pb^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2} ve Ni^{+2} giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada sulu çözeltiden ağır metallerin $Pb^{+2}>Cd^{+2}>Zn^{+2}>Cu^{+2}>Ni^{+2}$ seçicilik sırası ile etkin şekilde giderildiği görülmüştür. Adsorpsiyon verimi başlangıç metal konsantrasyonundaki artış ile yükselmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uyan çalışmada 30 dk içinde dengeye ulaşılmış ve denge anında adsorplanan maksimum ağır metal miktarı Pb^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla 49,97; 39,99; 33,81; 25,73 ve 19,56 mg/g buğday kabuğu olarak belirlenmiştir.

Selvi ve ark. (2001) hindistan cevizi ağacının kabuğunu aktif karbona yaparak sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderimini çalışmışlardır. Kesikli olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında; karıştırma süresi, Cr(VI) derişimi, aktif karbon derişimi ve

pH değişimlerinin etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış ve adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden, başlangıç pH değeri 3,0 ve tanecik boyutu 125-250 μm için 3,46 mg/g olarak hesaplanmıştır. Araştırmacılar Cr(VI) adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğunu ve maksimum giderimin asidik aralıkta gözlendiğini açıklamışlardır.

Ucun ve ark. (2002), çalışmalarında sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için *Pinus sylvestris* türü çamın kozalağını kullanmışlardır. Çalışmada; pH, başlangıç metal iyonu derişimi ve çalkalama hızı değişkenlerinin adsorpsiyon üzerinde etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar pH' ın 7,0'den 1,0'e doğru azaldıkça Cr(VI) biyosorpsiyonunun arttığını, maksimum krom biyosorpsiyonunun 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştiğini ve krom/biyokütle oranı artışının biyosorpsiyon etkinliğinde azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir.

Gong ve ark. (2008) çalışmalarında sulu çözeltilerden bakır adsorpsiyonunu sitrik asit modifiye edilmiş buğday samanı adsorban olarak kullanmışlar. Adsorpsiyon çalışması kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Optimum pH 4-5 arasında olduğu ve sitrik asitle modifiye edilmiş buğday samanın bakır iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78,13 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluk sağladığı bulunmuştur.

Marshall ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, sitrik asit ile soya fasulyesi kabukları modifiye etmişler ve modifikasyon ile soya fasulyesi kabuklarının atık sulardan metal absorplama kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Soya fasülyesi kabuklarının sitrik asit modifikasyonu için optimum şartları belirlenmiş ve modifikasyon prosesinin maliyeti belirlenmiştir.

Wang ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada fındık kabuğu adsorban olarak kullanılarak Cr(VI) iyonunu sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ve çözelti pH'ının, temas süresi, adsorban konsantrasyonu, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Cr(VI) iyonu tutulması çözelti pH' ına bağlıdır ve pH 1 de tutulma %97,3 olmuştur. Reaksiyon birinci mertebedendir. Elovich modelleri uygulanarak parametreler elde edilmiş, Langmuir ve Freundlich izotermlerinin her ikisi de uygulanmıştır. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunu 240-480 mg/L değiştirilmesiyle Cr(VI) iyonu tutulma hızının arttığı görülmüştür.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Adsorbanlar

Bu çalışmada adsorban madde olarak, Konya-Güneysınır yöresinde yetiştirilen BS, Antep Fıstığı Araştırma Merkezinden getirtilen AFK ve bunların sitrik asitle modifiye edilmiş halleri (MBS ve MAFK) kullanılmıştır. Kabuklar ve saplar öğütücüde öğütülmüş ve 150 μm fraksiyonu kalacak şekilde elenmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Merck firmasından $K_2Cr_2O_7$, 1,5-difenil karbazit, HCl, NaOH, H_2SO_4, H_3PO_4 , aseton ve sitrik asit kimyasalları kullanılmıştır. Deneylerin tümünde saf su kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

- pH metre (WTW Inolab level1)
- UV/VIS Spektrometre (Schmadzu UV-1700)
- Hassas Terazi (Sartorius CP224S)
- Öğütücü (Retsch RM 100)
- Shaker (GFL 3033)
- Manyetik karıştırıcı(IKAMAG-RO15)
- Etüv (Nüve)
- Elekler
- IR Spektrometre (Perkin Emler 1600)
- SEM (EVO LS 10 ZE155)
- Elementel analiz (LECO CHNS 932)
- TGA (TA -Q5000IR)

SEM ve Elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuarında yaptırılmıştır. FTIR analizleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde ve TGA analizleri ise Çek Cumhuriyeti Bruno Üniversitesinde yaptırılmıştır.

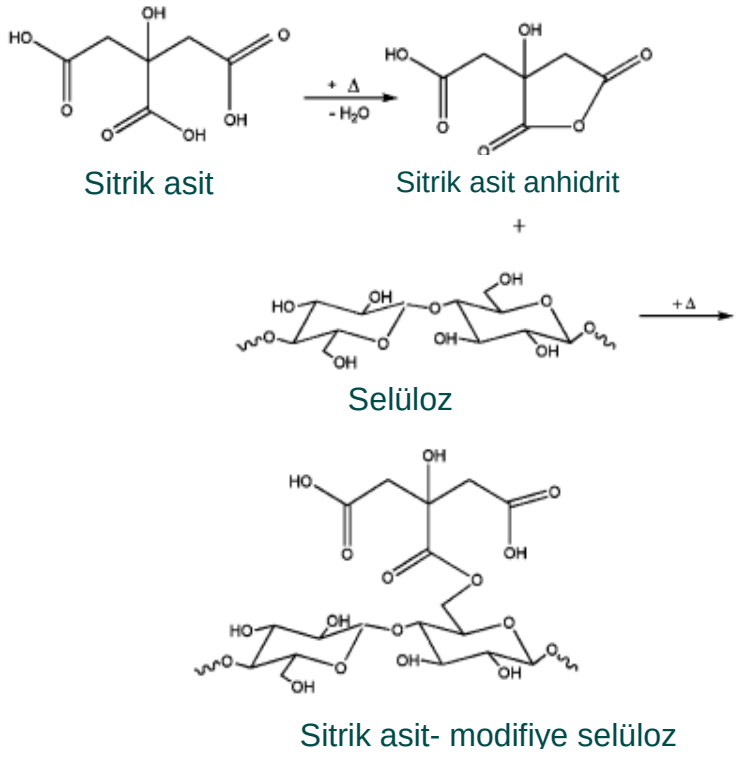
3.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde 2.10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ stok çözeltisi hazırlanmış, bu stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltilerek konsantrasyonları 2.10^{-4} , 4.10^{-4} , 8.10^{-4} , 12.10^{-4} ve 16.10^{-4}M olan çözeltiler hazırlanmıştır. pH ayarları pH metreyle yapılmış ve pH ayarlamalarında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır.

3.5. Adsorbanların Sitrik Asitle Modifiye Edilmesi

5–10 g sitrik asit 50 ml suda çözülüp 10 g ham adsorban ile karıştırıldı. Bu karışım etüvde 60 ^oC' de 24 saat muamele edildikten sonra sıcaklık 110–130 ^oC arasında istenilen seviyeye yükseltildi ve 1/1 ağırlık oranındaki karışımların farklı sıcaklıklarda reaksiyona 24 saat girmesi sağlandı. 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 olabileceği düşünüldü. Ağırlıkça 1/1 ve 0,5/1 sitrik asit/adsorban oranı seçilerek karışımlar 120 ^oC'de 24 saat reaksiyona tabi tutuldu ve optimum ağırlıkça sitrik asit/ adsorban 1/1 olarak bulundu.

Şekil 3.1' deki reaksiyonlara adsorban yapısındaki fonksiyonel grup olan –OH grupları ile sitrik asidin –COOH grubunun etkileşmektedir. Sitrik asit gıda endüstrisinde de kullanılan ucuz bir kimyasaldır ve sitrik asitle modifiye etmek oldukça ucuz bir işlemdir.



Şekil 3.1. Kabukların sitrik asit ile modifikasyonu için ileri sürülen reaksiyon (Marshall, 2006)

Serbest karboksil grubu tayini

0,25 g tartılan adsorban saf su ile bulamaç haline getirildi. Üzerine 25 mL 0,1 M NaOH ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 0,1 M HCl ile fenolftaleyn dönüm noktasına kadar geri titre edildi. Buğday sapının ihtiva ettiği serbest karboksil miktarının daha fazla olduğu hesaplanmıştır.

Reaksiyon etkinliği hesabı

Modifikasyon işleminden sonra yıkanan adsorbanların süzüntüleri biriktirilerek, üzerine 0,1 M NaOH'den ilave edildi ve –COOH grubu ile reaksiyona girmeden ortamda kalan NaOH, 0,1 M HCl ile titre edildi. Ortamdaki reaksiyona girmeyen –COOH gurubundan da reaksiyona girmeyen sitrik asit miktarı ve reaksiyon etkinliği hesaplandı. Kabuk-sitrik asit reaksiyonunun parametrelerini hepsi için reaksiyon etkinliği ve -COOH (mmol/g) hesaplanarak optimum değerler bulunmuştur. Sitrik asitle

buğday sapı modifikasyonu için Çizelge 3.1, 3.2, 3.3, sitrik asitle Antep fıstığı kabuğunun modifikasyonu için ise Çizelge 3.4, 3.5, 3.6 verilmiştir.

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.4' te adsorbanların sitrik asitle modifikasyonu sırasında reaksiyon sıcaklığının etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla çapraz bağlanma artmış ve serbest karboksil grubu sayısının azaldığı görülmüştür. Modifikasyon için reaksiyon sıcaklığı 120 °C olarak tercih edilmiştir. Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.5' te ise sırayla buğday sapı ve Antep fıstığı kabuklarının sitrik asitle modifikasyonun reaksiyonlarına ağırlıkça sitrik asit/adsorban miktarı oranının etkisi görülmektedir. Sitrik asit miktarının azalmasıyla reaksiyon etkinliğinin ve serbest karboksil miktarının azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı sitrik asit/adsorban miktarı oranı 1/1 olarak tercih edilmiştir. Buğday sapı-sitrik asit ve Antep fıstığı kabuğu-sitrik asit reaksiyonları için reaksiyon süresinin etkisi ise Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.6' da görülmektedir. Reaksiyon süresi için iki saat yeterli görülmüştür.

Çizelge 3.1. Buğday sapı-sitrik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Adsorban	Sıcaklık (^{o}C)	Reaksiyon süresi (saat)	Sitrik asit/adsorban oranı	Reaksiyon etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
BS	-	-	-	-	4,4
MBS	110	24	1/1	85,430	6,4
MBS	120	24	1/1	88,469	6,2
MBS	130	24	1/1	91,434	6

Çizelge 3.2. Buğday sapı-sitrik asit reaksiyonuna ağırlıkça sitrik asit/adsorban miktarı oranının etkisi

Adsorban	Sitrik asit/adsorban oranı	Reaksiyon süresi (saat)	Sıcaklık (^{o}C)	Reaksiyon etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
BS	-	-	-	-	4,4
MBS	1/1	24	120	88,469	6,2
MBS	0,5/1	24	120	79,981	5,2

Çizelge 3.3. Buğday sapı-sitrik asit reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi

Adsorban	Reaksiyon süresi (saat)	Sıcaklık (^{o}C)	Sitrik asit/adsorban oranı	Reaksiyon etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
BS	-	-	-	-	4,4
MBS	2	120	1/1	77,025	6,6
MBS	4	120	1/1	80,947	6,5
MBS	6	120	1/1	83,749	6,4
MBS	12	120	1/1	85,632	6,3
MBS	24	120	1/1	88,469	6,2

Çizelge 3.4. Antep fıstığı kabuğu-sitrik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Adsorban	Sıcaklık (^{o}C)	Reaksiyon süresi (saat)	Sitrik asit/adsorban oranı	Reaksiyon etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
AFK	-	-	-	-	3,2
MAFK	110	24	1/1	87,391	6,5
MAFK	120	24	1/1	91,034	6,8
MAFK	130	24	1/1	95,517	7

Çizelge 3.5. Antep fıstığı kabuğu-sitrik asit reaksiyonuna ağırlıkça sitrik asit/adsorban miktarı oranının etkisi

Adsorban	Sitrik asit/adsorban oranı	Reaksiyon süresi (saat)	Sıcaklık (^{o}C)	Reaksiyon etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
AFK	-	-	-	-	3,2
MAFK	1/1	24	120	91,034	6,8
MAFK	0,5/1	24	120	84,205	5,7

Çizelge 3.6. Antep fıstığı kabuğu-sitrik asit reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi

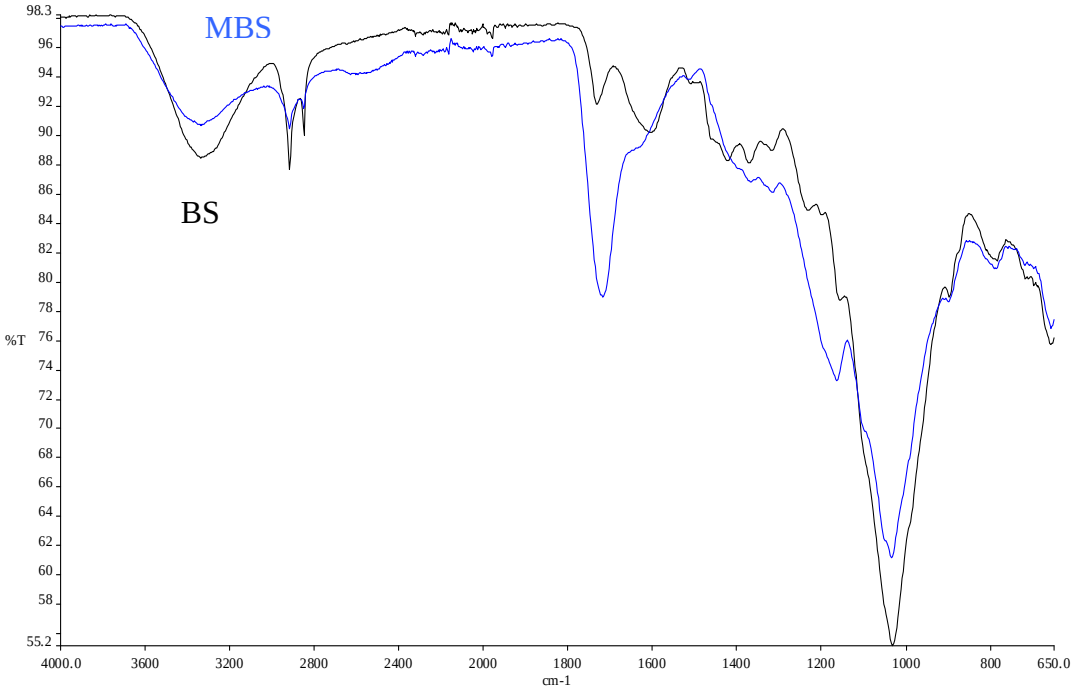
Adsorban	Reaksiyon süresi (saat)	Sıcaklık (^oC)	Sitrik asit/adsorban oranı	Reaksiyon etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
AFK	-	-	-	-	3,2
MAFK	2	120	1/1	77,348	7,4
MAFK	4	120	1/1	80,947	7,2
MAFK	6	120	1/1	85,990	7
MAFK	12	120	1/1	88,449	6,9
MAFK	24	120	1/1	91,034	6,8

3.6. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri

3.6.1. Buğday sapı ve modifiye buğday sapının (BS, MBS) fiziksel ve kimyasal yapı analizleri

3.6.1.1. FTIR Analizi

BS ve MBS'nin FTIR analizleri Şekil 3.2'de görülmektedir. Yapılan analizlere göre 3353 cm^{-1} civarında MBS'ye kıyasla daha geniş band görülmesinin nedeni BS'de OH gruplarının daha fazla olmasındandır. 2920 ve 2850 cm^{-1}civarındaki farklılık ise BS'nin daha fazla alifatik grup içermesindendir: buradaki bant alifatik gruplardaki C-H gruplarındaki gerilim titreşimlerinin bandıdır. MBS'de C=O gerilim titreşimi 1716 cm^{-1} ye tekabül eder. BS'de ise bu bant çok daha küçüktür ve 1731 cm^{-1} e kaymıştır. BS'de 1607 cm^{-1} de C=C gerilim titreşimi doymamış yağ asitlerinin sonucu olabilir. Modifikasyonla bu doymamış yağ asitleri yıkılıdıkları içinde MBS'de bu bant yoktur. Bazı proteinlerdeki CONH peptit bağlarından kaynaklanan C=O gerilim titreşimi için diğer bir olasılıktır. 1372 cm^{-1} CH_2 deformasyon titreşimi ve CH_3 alifatik yapıların simetrik bantlarıdır. 1236 cm^{-1} alifatik CH_2 titreşimi ve C-O fenolik gerilimi titreşimi ve OH deformasyonundandır. 1034 cm^{-1}de zincirdeki C-O-C gerilme titreşimine ve deformasyonuna ait bantlardır. 897 cm^{-1} doymuş alifatik esterler ve C-O gerilim titreşimi MBS'de azalmış, ama hala mevcuttur.



Şekil 3.2. BS ve MBS' nin FTIR analizleri

3.6.1.2. Elementel Analizi

BS ve MBS'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek Çizelge 3.7' de verilmiştir. Adsorbandaki karboksil grubu miktarı artmıştır. Bunun yanı sıra C/O artışı -OH bandının indirgenmesiyle paraleldir. Bu sonuçlar da modifikasyonun gerçekleştiğini gösterir.

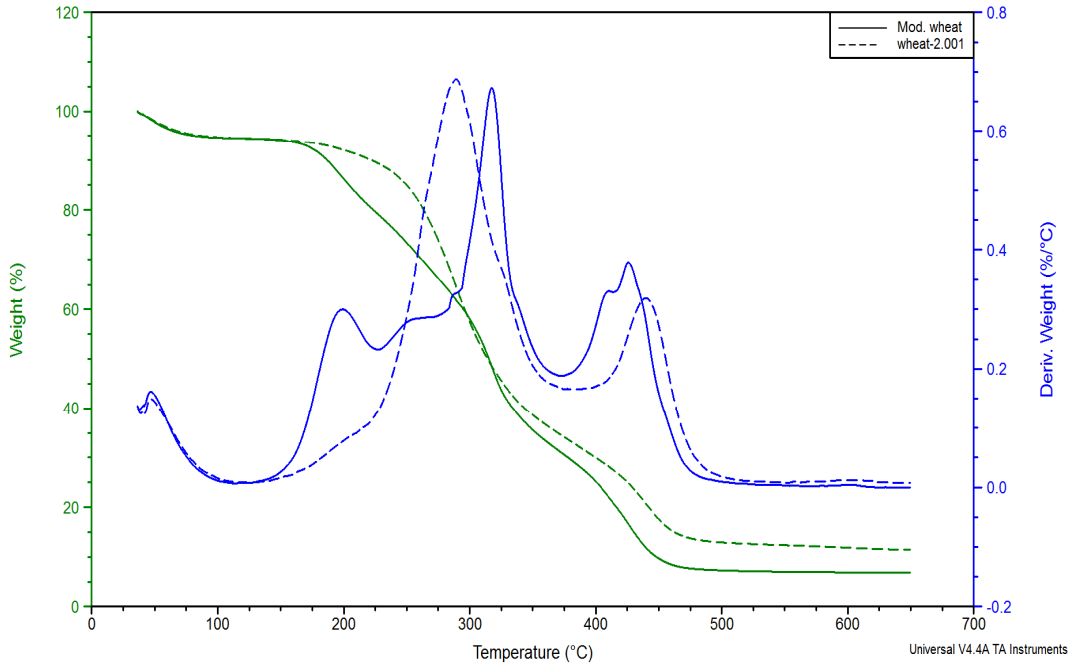
Çizelge 3.7. BS ve MBS' nın elementel analizi

Özellikler	BS	MBS
C(%)	39,4	41,15
H(%)	5,40	4,97
O(%)	55,2	53,7
C/O (Atomik) (%)	0.72	0,77

3.6.1.3. TGA Analizi

Şekil 3.3' e BS ve MBS için TGA analizleri verilmiştir, şekilde düz çizgiler MBS' yi gösterirken kesikli çizgilerde BS' yi göstermektedir. MBS, BS ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük kararlılık göstermiştir. TGA da görülebileceği gibi MBS bozunması 160 °C'ta ve BS için ise bu sıcaklık 230 °C'ta olmuştur. 270-350 °C

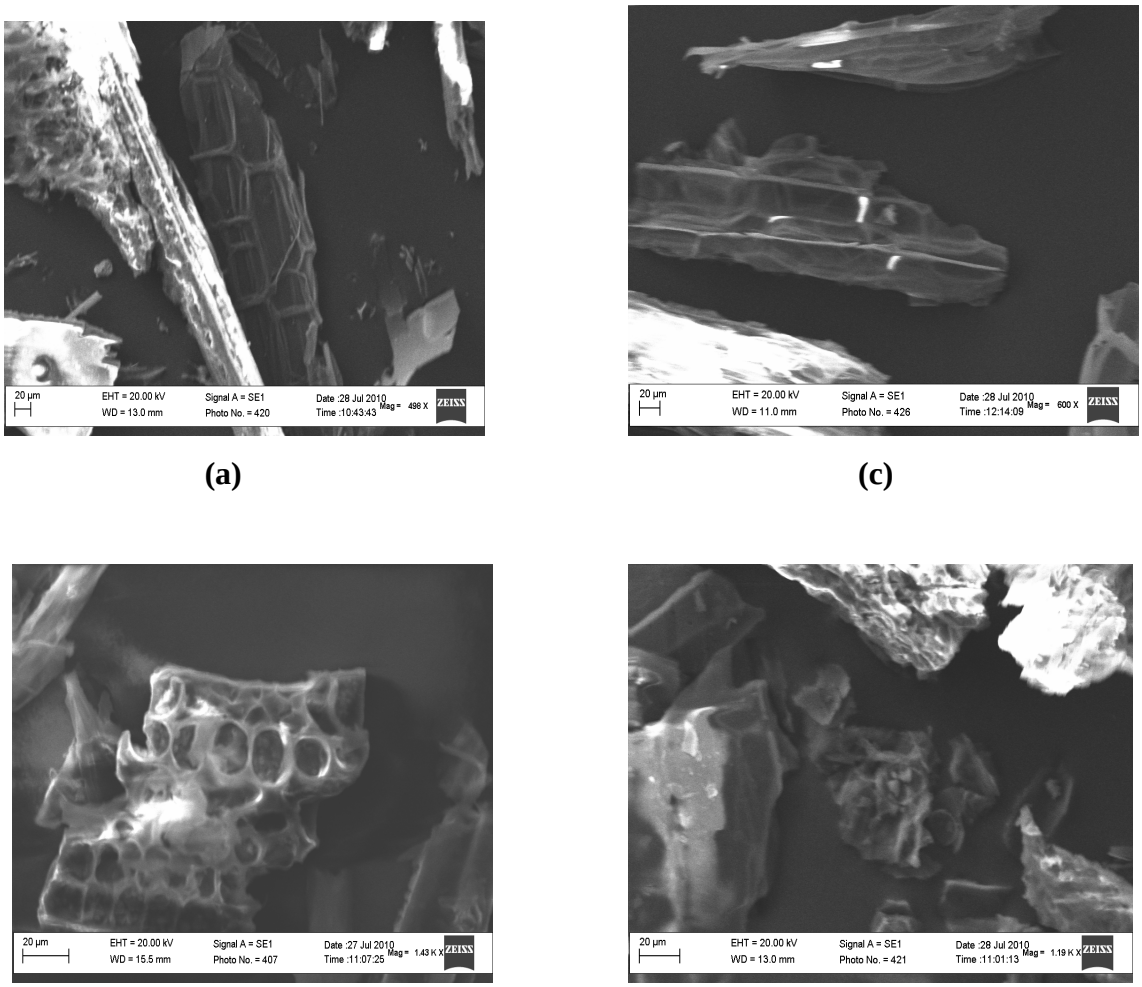
arasındaki kütle kaybı ise adsorbanın yapısındaki selüloz ve hemiselüloz bozulmasını göstermektedir. 375-475 °C arasındaki kütle kaybı ise ligninden kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak bozunma basamaklarının sayısı değişmiştir. Bu analizle materyalin yapısında belirgin bir şekilde değişlik olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3. BS, MBS' nın TGA ve DTG eğrileri

3.6.1.4. SEM analizi

BS ve MBS' nın mikro yapıları Şekil 3.4' te SEM' leri ile gösterilmiştir. BS düzensiz yüzey yapısına sahip olduğunu ve bununla ilişkili olarak da geniş yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. MBS' nin küresel yapı da içerdiği görülmektedir Bu düzensiz yapılar; çukur boşluklar ve büyük çaplı çok sayıda gözenekler ve dış yüzeyinde gözenek hacmidir. MBS' nin gözenekli yapıya sahip olması ağır metal iyonlarının yüzeylerine adsorpsiyonu için daha fazla miktarda adsorpsiyon merkezi sağlamaktadır.



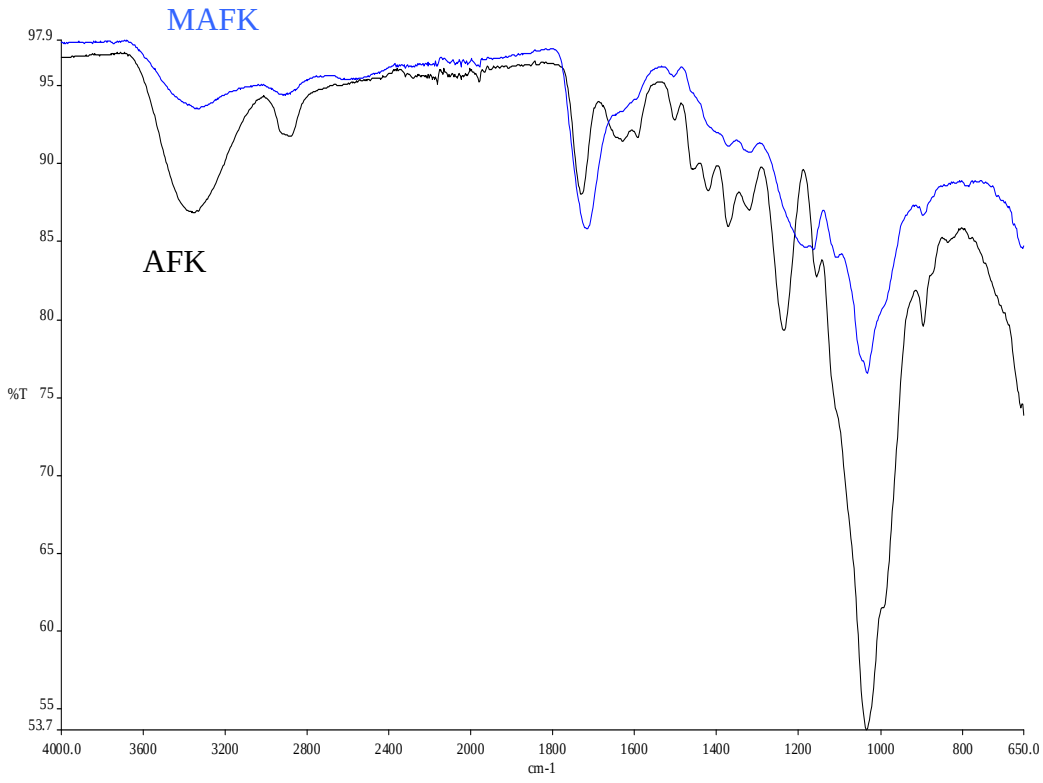
Şekil 3.4 (a) Buğday sapı SEM görüntüsü **(c)** Cr(VI) yüklü buğday sapı SEM görüntüsü **(b)** Modifiye buğday sapı SEM görüntüsü **(d)** Cr(VI) yüklü Modifiye buğday sapı

3.6.2. Antep fıstığı kabuğu ve modifiye Antep fıstığı kabuğunun (AFK, MAFK) fiziksel ve kimyasal yapı analizleri

3.6.2.1. FTIR analizi

AFK ve MAFK FTIR analizleri Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Yapılan analizler sonucundaki AFK kayıtlarının 3353 cm^{-1} civarında MAFK' dan daha geniş bandının olması AFK' nın -OH grupları bakımından daha zengin olmasındandır. MAFK' da bu band kayda değer şekilde küçüktür. Diğer bir farklılık 2920 ve 2850 cm^{-1} civarındaki bantlar alifatik gruplardaki CH_n gruplarındaki gerilim titreşimlerinin kaynaklanır ki burada AFK' nın MAFK' dan daha fazla alifatik grup içerdiği görülmektedir. MAFK'

da C=O gerilim titreşimi 1716 cm^{-1}ye tekabül ederken AFK' da bant 1731 cm^{-1}e kaymıştır ve AFK' da bu titreşim kayda değer şekilde daha küçüktür. 1607 cm^{-1}de C=C gerilim titreşimi MAFK' da olmamasına karşın AFK' da mevcuttur. AFK' deki bu C=C gerilim titreşimi doymamış yağ asitlerinin sonucu olabilir. Modifikasyonla bu doymamış yağ asitleri yıkıldıkları içinde MAFK' da bu bant yoktur. Bazı proteinlerdeki CONH peptit bağlarından kaynaklanan C=O gerilim titreşimi için diğer bir olasılıktır. 1372 cm^{-1}'de ise CH_2 deformasyon titreşimi ve CH_3 alifatik yapılarının bantlarıdır. 1236 cm^{-1} alifatik CH_2 titreşimi ve C-O fenolik gerilimi titreşimi ve OH deformasyonundandır. 1034 cm^{-1}de zincirdeki C-O-C gerilme titreşimine ve deformasyonuna ait bantlardır. 897 cm^{-1} doymuş alifatik esterler ve C-O gerilim titreşimi MAFK' da azalmış ama hala mevcuttur.



Şekil 3.5. AFK ve MAFK FTIR analizleri

3.6.2.2. Elementel analizi

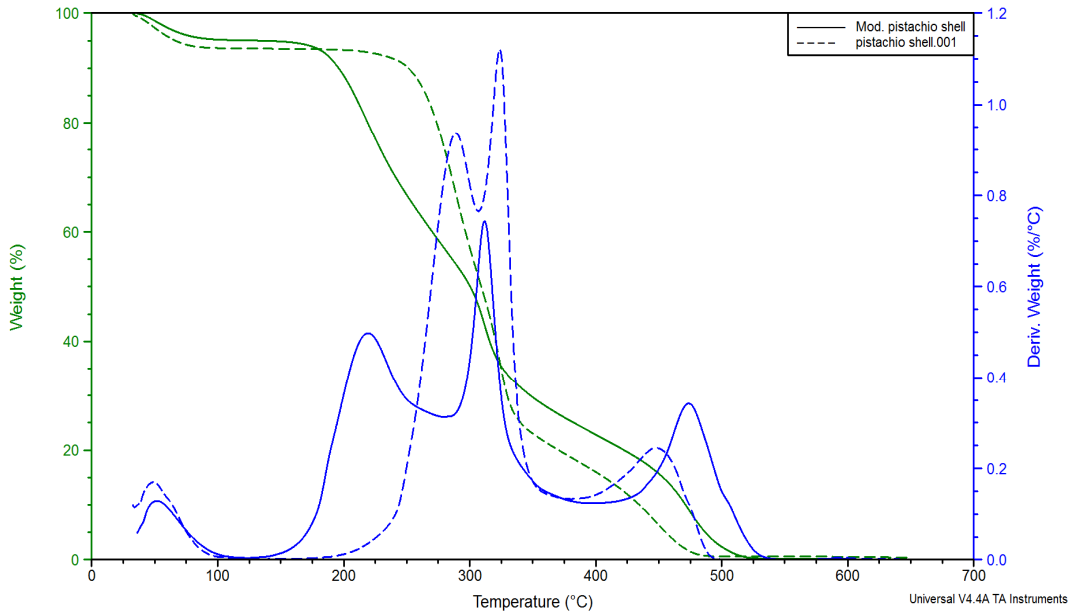
AFK ve MAFK'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek Çizelge 3.8' de verilmiştir. AFK'nın elementel analiz sonuçları MAFK'nın analiz sonuçlarıyla karşılaştırıldığı zaman AFK için % O değeri 52,3 iken MAFK için bu değer 49,7 dir.

Çizelge 3.8. AFK ve MAFK' nın elementel analizi

Özelliler	AFK	MAFK
C(%)	42,5	44,3
H(%)	5,2	6
O(%)	52,3	49,7
C/O (Atomik) (%)	0,8	0,9

3.6.2.3. TGA analizi

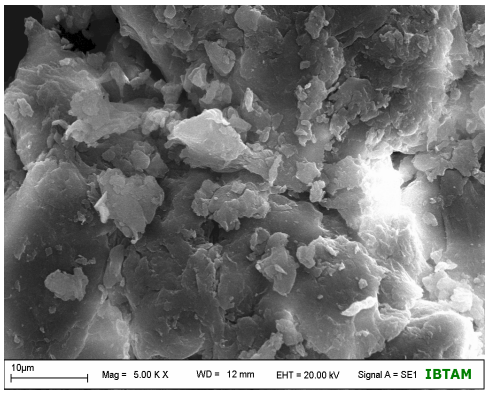
Şekil 3.6' daki AFK ve MAFK'nın TGA analiz sonuçlarına göre; AFK, MAFK ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük kararlılık göstermiştir. Fiziksel olarak adsorban yüzeyine bağlı nemin uçurulmasından kaynaklanan ilk kütle kaybı 30 ^{0}C'ta başlamış ve bunu indirgenme takip etmiştir. MAFK'nın AFK ile karşılaştırıldığında MAFK'nın indirgenmesinin daha düşük sıcaklıklarda başladığı gözlenmiştir, MAFK için 175 ^{0}C ve AFK için ise bu sıcaklık 214 ^{0}C'dir. 270-350 ^{0}C arasındaki kütle kaybı ise adsorbanın yapısındaki selüloz ve hemiselüloz bozulmasını göstermektedir. 375-475 ^{0}C arasındaki kütle kaybı ise ligninden kaynaklanmaktadır. Analiz boyunca piklerin sayısı aynı kalmış fakat değişik sıcaklıklarda ortaya çıkmışlardır. Bu kısmen C/H daki farklılıklardan kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçlar da modifikasyonun gerçekleştiğini gösterir.



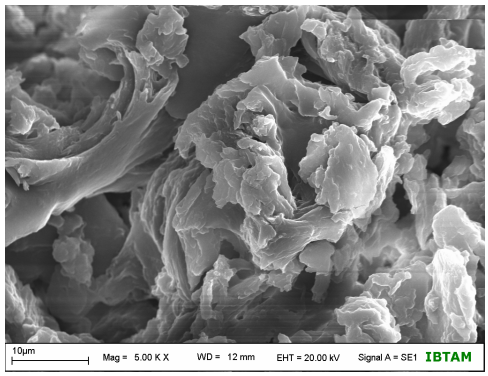
Şekil 3.6. AFK , MAFK' nın TGA ve DTG eğrileri

3.6.2.4. SEM analizi

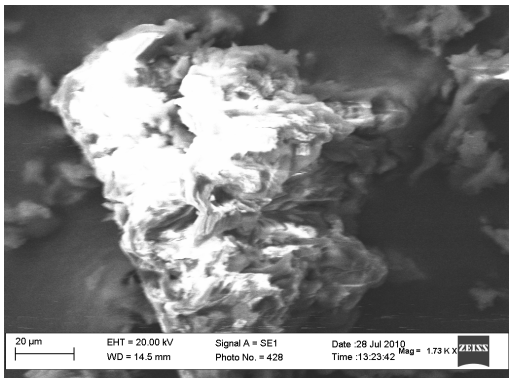
AFK ve MAFK'nın mikro yapıları Şekil 3.7'de SEM'leri ile gösterilmiştir. AFK'nın SEM fotoğrafında genel olarak düzensiz taneciklerden oluşan yapılar görülmektedir. Bu yapılar küresel ve küresel olmayan taneciklerdir. MAFK düzensiz yüzey yapısına sahip olduğunu ve bununla ilişkili olarak da geniş yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. AFK'nın geniş yüzey alanına sahip olması ağır metal iyonlarının yüzeylerine adsorpsiyonu için daha fazla miktarda adsorpsiyon merkezi sağlamaktadır.



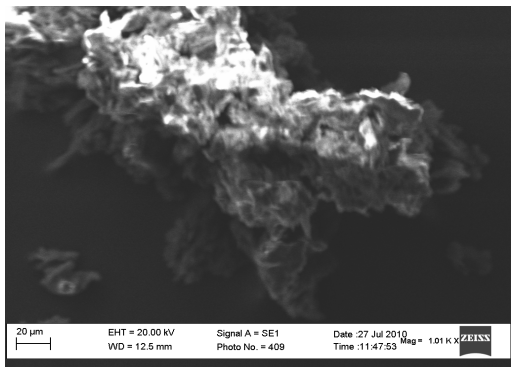
(a)



(c)



(b)



(d)

Şekil 3.7. (a) Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü **(b)** Cr(VI) yüklü Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü **(c)** Modifiye Antep fıstığı SEM görüntüsü **(d)** Cr(VI) yüklü Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü

3.7. Adsorbanlarla Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

3.7.1. Başlangıç konsantrasyonunun Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna 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 BS, AFK ve 0,1 g tartılan MBS, MAFK adsorbanları 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-Vis. ile ölçüldü.

3.7.2. pH'ın Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna etkisi

Optimum pH değerinin bulunması amacıyla adsorpsiyon işlemi pH 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 civarında yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M

NaOH çözeltileriyle ayarlanmıştır. pH' sı ayarlanan 40 mL'lik 2.10^{-3} M konsantrasyonda Cr(VI) çözeltileri 0,2 g tartılan BS, AFK ve 0,1 g MBS, MAFK adsorbanları üzerine konuldu ve magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında iki saat karıştırılıp mavi bant filtre kağıdından süzüldü. Belli bir hacme tamamlanan süzüntülerin UV-Vis. ile Cr(VI) içeriği belirlendi.

3.7.3. Temas süresinin Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna etkisi

Cr(VI) iyonlarının adsorplanması işleminde 40,0 mL 2.10^{-3}M Cr(VI) çözeltisi 0,2 g tartılan BS, AFK ve 0,1 gr CBS, CAFK adsorbanları üzerine ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 20, 45, 60, 120, 240 dk.) karıştırıldı ve metal içerikleri ölçüldü.

3.7.4. Sorbent miktarının Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna 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 BS, AFK ve 0,025; 0,050; 0,100; 0,150; 0,200 g tartılan MBS, MAFK adsorbanları üzerine ayrı ayrı ilave edildi. Oda sıcaklığında iki saat karıştırılıp süzüldü. Süzüntüler belli bir hacme tamamlanarak UV-Vis. ile ölçüldü.

3.8. UV ile Cr(VI) Tayini

1,5-Difenilkarbazit Çözeltisinin Hazırlanması: 0,25 g 1,5-difenil karbazit alınıp, 50 mL asetonda çözülerek 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. Üzelerine 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-Vis. spektrometresinde okundu. (Lakatos ve ark., 2002; Arslan, 2004)

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-difenil karbazit ilave edildi. 5 dakika beklendikten sonra 540 nm'de okundu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Krom Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi

4.1.1. Ham ve modifiye edilmiş adsorpbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

Farklı konsantrasyonlarda Cr(VI) iyonlarını içeren çözeltiler BS, AFK ve MBS, MAFK ile muamele edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) metal iyonlarının Şekil 4.1.a. BS, Şekil 4.1.b. AFK, Şekil 4.2.a. MBS ve Şekil 4.2.b. MAFK üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon izotermlerini göstermektedir. Çizelge 4.1' de adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu incelenmiş, Freundlich, Langmuir izotermlerinin hesaplanan sabitleri verilmiştir. Çizelge 4.2' de kullanılan tüm adsorbanlar için hesaplanan Cr(VI) iyonları için adsorplama kapasiteleri verilmiştir. Çalışmalarda BS ve AFK'yı sitrik asitle modifiye edildiği zaman, Cr(VI) adsorplama kapasitelerinin 3-4 kat arttığı görülmüştür. BS ve AFK Cr(VI) iyonları için iyi birer adsorban olmakla birlikte, bu kabuklar sitrik asitle modifiye edilerek, ağır metal iyonlarının sorpsiyonu için daha etkin adsorbanlar olan MBS ve MAFK elde edilmiştir.

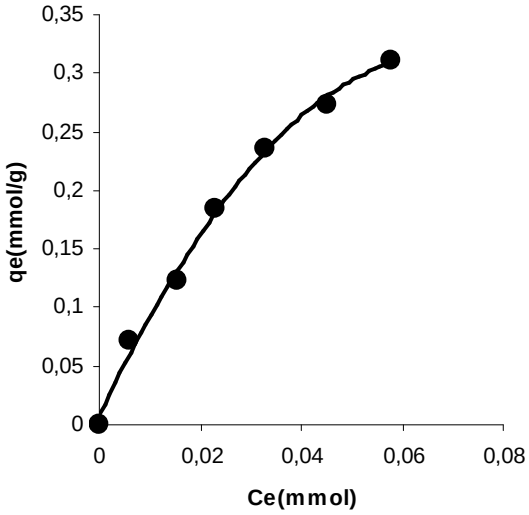
Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır. (q/c)-c Grafiğinin doğrusal olması, Langmuir adsorpsiyon izotermini destekler ve sorpsiyon mekanizması tek tabakalı sorpsiyona yaklaşır(Altun, 2009). Bizim çalışmalarımızda doğrusaldır, bu da Langmuir izoterminin uygunluğunu desteklemektedir Freundlich izoterminden hesaplanan R^2 değerleri de genel olarak >0,95'dir ve bu değer fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine de uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmüştür. Bu veriler adsorpsiyon proseslerinin daha çok iyon değişimi, kompleksleşme, elektrostatik etkileşim üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.1. BS, AFK, MBS ve MAFK'nın Cr(VI) iyonları adsorsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

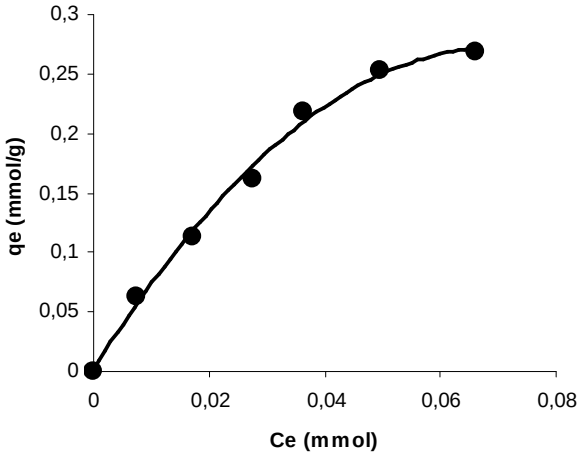
Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	k	n	R^2	K_b	As	R^2
BS	1,645	1,794	0,990	38,7	0,435	0,980
AFK	1,230	1,440	0,984	18,6	0,504	0,994
MBS	0,925	1,384	0,985	30,9	1,578	0,988
MAFK	0,745	1,590	0,979	55,2	1,240	0,997

Çizelge 4.2. Langmuir İzotermine Göre Adsorbanların (BS ve AFK) Cr(VI) iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi(mg/g adsorban)
BS	28,623
AFK	21,142
MBS	81,913
MAFK	64,356

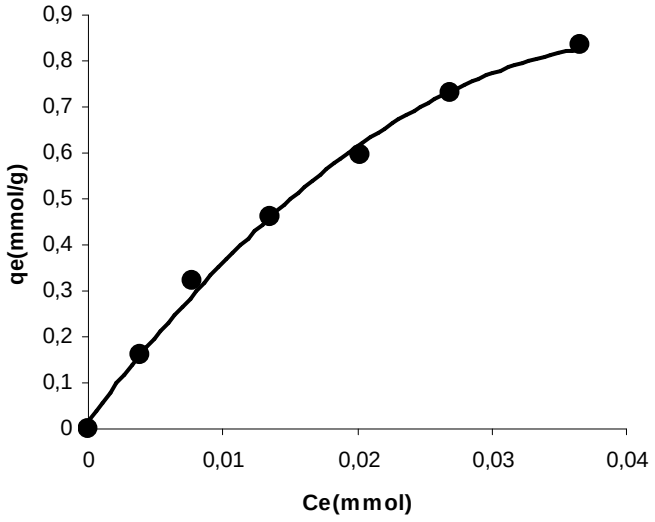


(a)

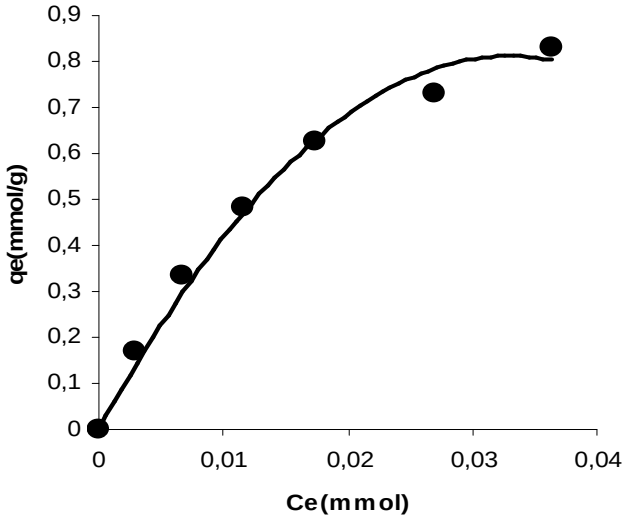


(b)

Şekil 4.1. Cr(VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK (Sorpsiyon Şartları 0,2 g adsorban; sıcaklık: 25±1 °C; temas süresi: 120 dk, pH:2,0).



(a)



(b)

Şekil 4.2. Cr(VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (a) Modifiye Buğday Sapı: MBS (b) Modifiye Antep Fıstığı Kabuğu: MAFK (Sorpsiyon Şartları: 0,1 g adsorban; sıcaklık: 25±1 °C; temas süresi: 120 dk, pH:2)

4.1.2. Ham ve modifiye edilmiş adsorpbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Cr(VI)'nın BS, AFK, MBS ve MAFK ile giderilmesinde yapılan ön denemelerle iki saatlik temas süresinin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde temas süresi iki saat olarak alınmıştır. Adsorplanan Cr (VI) iyonlarının miktarı pH'ın bir fonksiyonudur. Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerden sorpsiyonunda, BS ve AFK adsorbanları 0,2 g, MBS ve MAFK adsorbanları ise 0,1 g alınmış ve pH çalışma deneylerinde çözeltinin başlangıç pH'sı 1,5-7,0 arasında değiştirilmiştir.

Şekil 4.3' de BS, AFK ve Şekil 4.4' de MBS, MAFK üzerine Cr(VI) iyonlarının tutulmasında pH değişiminin etkisi görülmektedir. BS, AFK, MBS ve MAFK adsorbanlarıyla Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda asidik ortamda, pH 2,0 civarında maksimum olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeni, pH'ın adsorbanların yüzey yüklerini etkilemesidir. Kuvvetli asidik çözeltilerde belli fonksiyonel grupların protonasyonu başlar ve biyokütle pozitif yüklü polimatriks olarak davranır. Bu çözeltideki negatif yüklü iyonları kendine çeker. Genelde metal iyonlar pozitif yüklüdür. Fakat belli metallerin oksa iyonları (kromat, arsenat gibi) negatif yüklü iyonlardır. Bu durumda biyokütle negatif iyonları çeker. Buda bize kromat iyonlarının yüksek asidiklikte tutunduğunu veya pozitif iyonların tutunmadığını gösterir (Nameni ve ark., 2007). Yüksek pH'larda adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. pH'nın artması (pH>4) biyokütledeki fonksiyonel grupların protonları gider ve negatif yüklü gibi türler haline gelir ve böylece pozitif iyonları bağlar (Farooq ve ark., 2010). Cr(VI) iyonlaırnın giderilmesinde çok az miktardaki Cr(VI) iyonları yüksek asidik pH'larda Cr(III)'e indirgenmiştir (4.1).

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (4.1)$$

Cr(III) bir pozitif iyondur. Yüksek asidik pH' larda biyokütle pozitif yüklüdür ve Cr(VI)'ya karşı çekim uygular. Cr(III) iyonları ise protonlaşmış fonksiyonel gruplar tarafından itilir. Böylece bu şartlarda sadece Cr(VI) tutulmuş olur (Farooq ve ark., 2010). Cr(VI)' nın Cr(III)' e düşük pH' larda indirgenmesine rağmen Gupta ve Rastogia (2008) ve Kumari ve ark. (2006) toplam Cr miktarının ve Cr(VI) miktarının düşük pH'

larda yaklaşık aynı olduğunu rapor etmişlerdir. Bu, son çözeltideki Cr(III) oluşumunun önemli olmadığını gösterir. Buda pH'nın çok önemli olmasına rağmen biyosorpsiyon mekanizmasında tek başına etkili olan bir faktör olmadığını gösterir. Birçok mekanizmalar birlikte düşünülmekte ve gerçek mekanizma hepsinin bir sonucudur. Biyokütle adsorpsiyonunda birçok mekanizma sözkonusudur. Bunlar yüzeyde ve gözeneklerde adsorpsiyon, yüzeyde çökme, kompleksleşme ve şelatlaşma, polisakkarit ağındaki boşluklarda ve kapilere girme söylenebilir (Farooq ve ark., 2010)

Cr(VI) iyonlarının ölçümünde, Cr(VI) ile 1,5-difenilkarbazitinin oluşturduğu komplekslerin 540 nm de okutulmasıyla ölçülmüştür. Toplam Cr miktarı ise Cr(III) iyonlarının yüksek sıcaklıkta $KMnO_4$ ile Cr(VI)'ya yükseltgendirildikten sonra 1,5-difenilkarbazit ilave edilerek ölçüm yapılmıştır. Ortamdaki Cr(III) konsantrasyonunun hesaplanması ise toplam Cr miktarından Cr(VI) miktarının çıkarılmasıyla yapılmıştır.

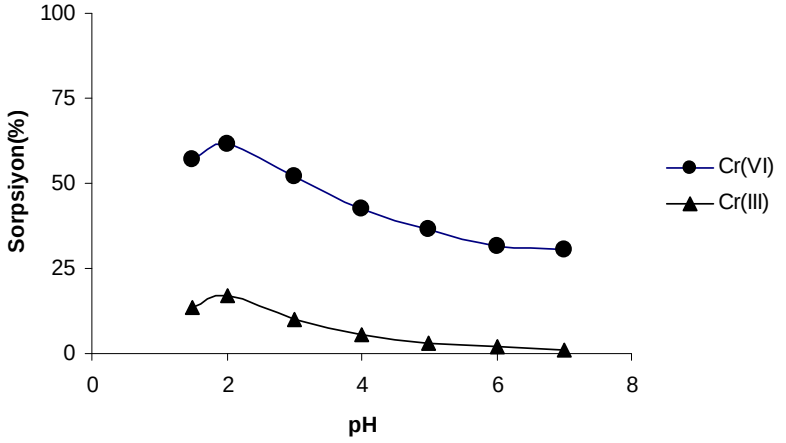
Ham adsorbanların Cr(VI) iyonlarını tutması ile sitrik asit modifiye edilmiş adsorbanların Cr(VI) iyonlarını tutması karşılaştırıldığı zaman, sitrik asit modifiye edilmiş adsorbanların daha fazla Cr(VI) iyonunu adsorpladığı görülmektedir. Ayrıca BS için modifikasyonla metal iyonu adsorpsiyonundaki artış, AFK'dan daha fazladır. MBS ve MAFK Cr(VI) iyonlarını adsorplama miktarının artması adsorbanlara bağlanmış olan sitrik asitin –COOH fonksiyonel grubu nedeniyledir. Adsorbanların IR spektrumları -OH, C=C , -C=O- ve -COOH fonksiyenel gruplarının bulunduğunu göstermiştir ve bu gruplarda bulunan H^+ iyonlarıyla yer değiştirerek iyon değiştirme mekanizmasıyla metalleri tutmaktadırlar (Dakiky ve ark, 2002; Yu ve ark., 2001; Rengaraj ve ark., 2001; Raji ve Anirudhan, 1998; Brown ve ark., 2000). Adsorban yapısındaki diğer fonksiyonel gruplar da adsorpsiyon prosesine katkıda bulunabilir. Adsorbanlar için adsorpsiyon prosesinde sorumlu gruplar –COOH ve –OH gruplarıdır. Ham adsorbanların yapısında zaten var olan –COOH fonksiyonel grubu sitrik asit modifikasyonu ile artmıştır. Metal iyonu adsorpsiyonun reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir.

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

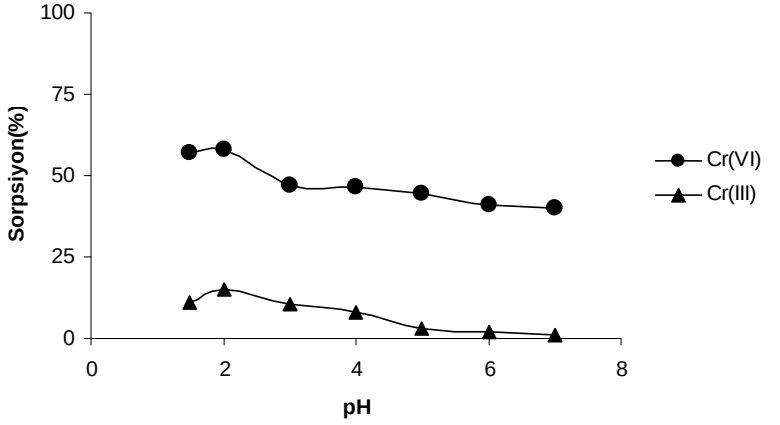
$$R\text{-}OH + M^{n+} \rightarrow R\text{-}OM^{(n-1)} + H^+ \quad (4.3)$$

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

$$R\text{-}OH + M(OH)^{(n-1)} \rightarrow R\text{-}OM(OH)^{(n-2)} + H^+ \quad (4.4)$$

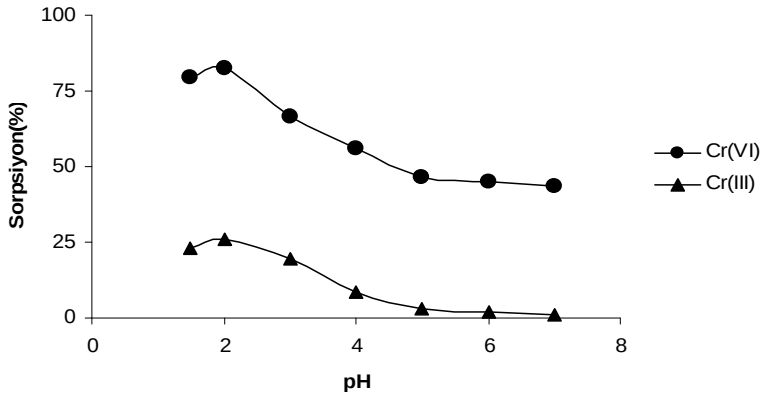


(a)

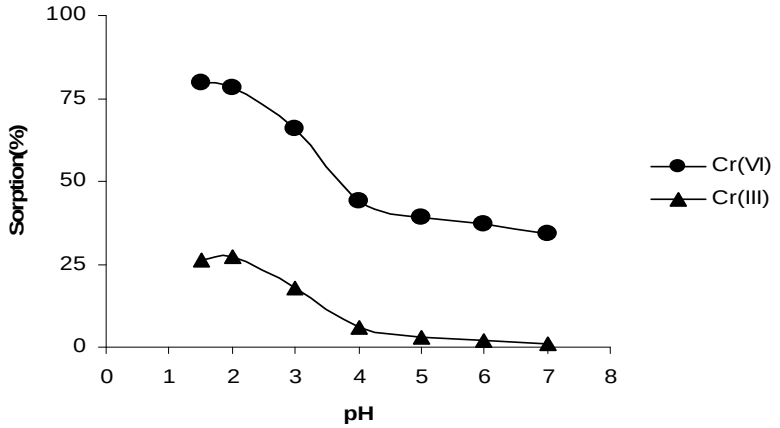


(b)

Şekil 4.3. Cr(VI) iyonları için pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç metal konsantrasyonu: 2.10^{-3} mol/L ; 0,2 g adsorban; sıcaklık: 25±1 °C; temas süresi: 120 dk)



(a)

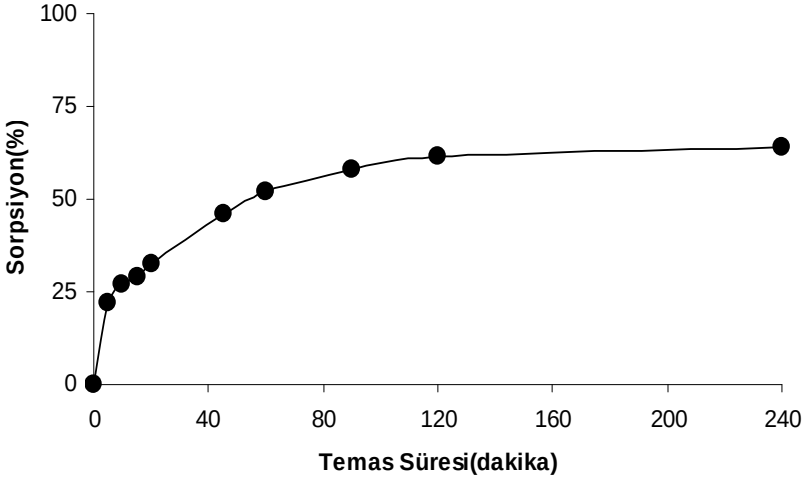


(b)

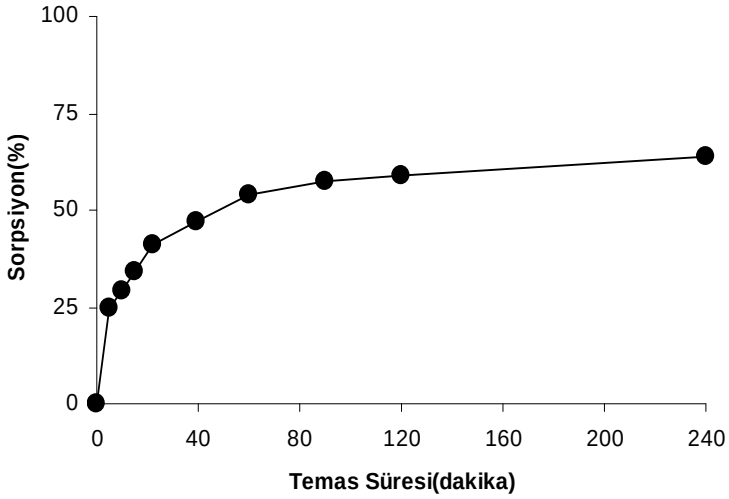
Şekil 4.4. Cr(VI) iyonları için pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Modifiye Buğday Sapı: MBS (b) Modifiye Antep Fıstığı Kabuğu: MAFK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç metal konsantrasyonu: 2.10^{-3} mol/L; 0,1 g adsorban; sıcaklık: 25±1 °C; temas süresi: 120 dk)

4.1.3. Ham ve modifiye edilmiş adsorpbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

40 mL 2.10^{-3} M Cr(VI) çözeltilerinin üzerine 0,2 g tartılan BS, AFK adsorbanları ve 0,1 g tartılan MBS ve MAFK ilave edilerek 5,10, 15, 20, 45, 60, 120, 240 dk zaman aralıklarında, 25 ^{o}C'ta adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Cr(VI) iyonlarının zamana karşı adsorpsiyonlarındaki değişim; Şekil 4.5'te BS ve AFK üzerinde, 4.6' da ise MBS ve MAFK üzerinde adsorpsiyonlardaki değişimi göstermektedir. Görüldüğü gibi ilk beş dakika içerisinde Cr(VI) çözeltisinde BS, AFK, MBS ve MAFK ile Cr(VI)'nın hızlı adsorplandığı görülmüştür. Adsorbanların geniş yüzey alanına sahip olmasından ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle Cr(VI) iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebildiği için Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonun ilk kısmı hızlıdır. Yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir plato değerine ulaştığı ve plato değerinden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür. BS, AFK, MBS ve MAFK adsorbanları için, reaksiyonun ilk 10-60 dakikada adsorpsiyon hızla artmış 60-120 dakika arasında dengeye ulaşmıştır. Daha uzun süreli temas adsorpsiyonda etkili olmadığı için yapılan deneylerde temas süresi iki saat olarak alınmıştır. Sitrik asitle modifiye edilmiş adsorbanların dengedeki temas süresinde Cr(VI) iyonlarının adsorplama miktarları, ham adsorbanlarla yapılan çalışmalardan daha yüksek olduğu görülmüştür.

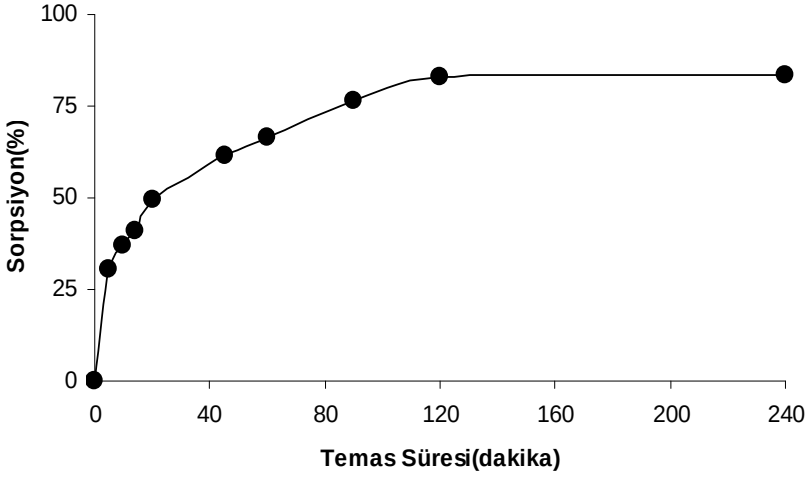


(a)

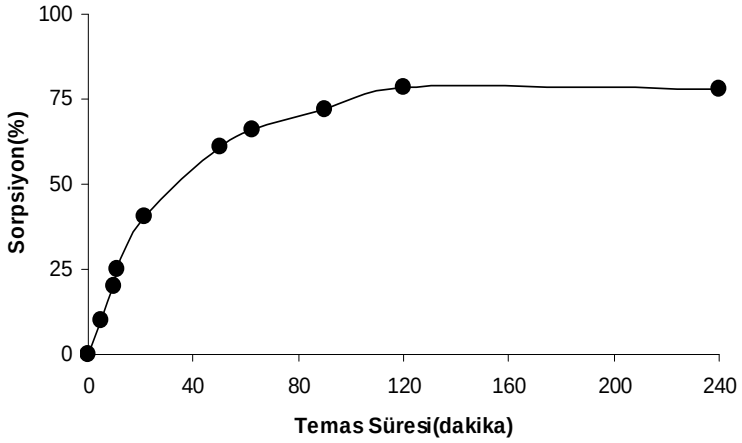


(b)

Şekil 4.5. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç metal konsantrasyonu: 2.10^{-3} mol/L; 0,2 g adsorban; sıcaklık 25±1°C; pH: 2,0)



(a)



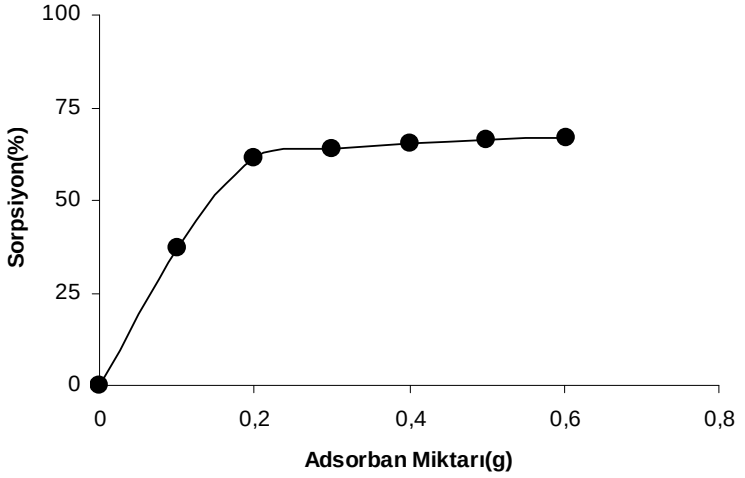
(b)

Şekil 4.6. Cr(VI) iyonları için Temas Süresine karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Modifiye Buğday Sapı: MBS (b) Modifiye Antep Fıstığı Kabuğu: MAFK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç metal konsantrasyonu: 2.10^{-3} mol/L; 0,1 g adsorban; sıcaklık: 25±1 °C; pH:2,0)

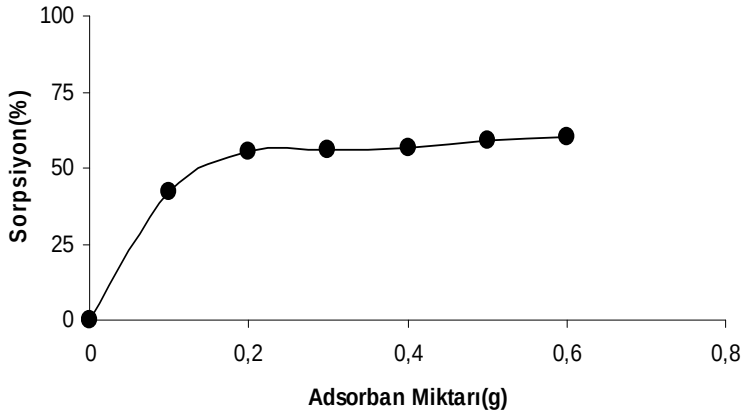
4.1.4. Ham ve modifiye edilmiş adsorpbanlar (BS, AFK, MBS ve MAFK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi

Farklı miktarlarda tartılan BS, AFK, MBS ve MAFK her biri 40,0 mL 2.10^{-3}M'lık Cr(VI) çözeltileriyle ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 4.7 BS ve AFK adsorban miktarına karşı Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunu ve Şekil 4.8 MBS ve MAFK adsorban miktarına karşı Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve bir plato

değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra ise adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır. Grafiklerden BS ve AFK için bu plato değeri 0,2 g ve MBS ve MAFK için ise 0,1 g adsorban miktarı olarak bulunmuş ve bu miktarlar adsorban miktarı olarak kullanılmıştır.

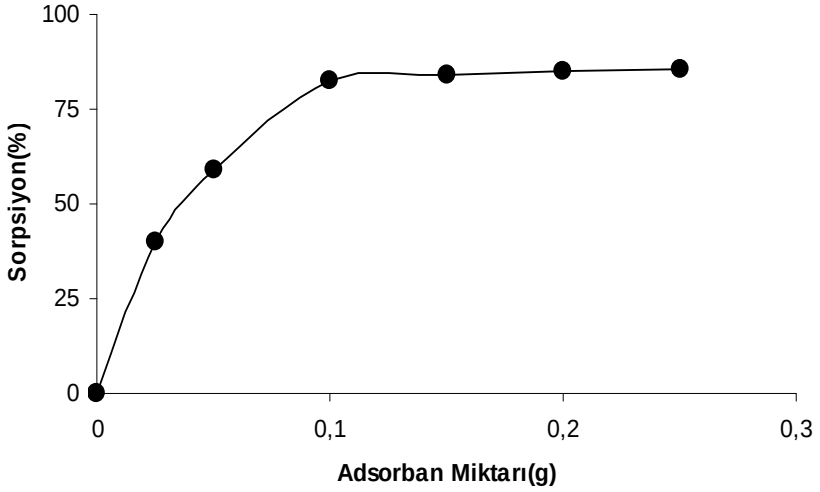


(a)

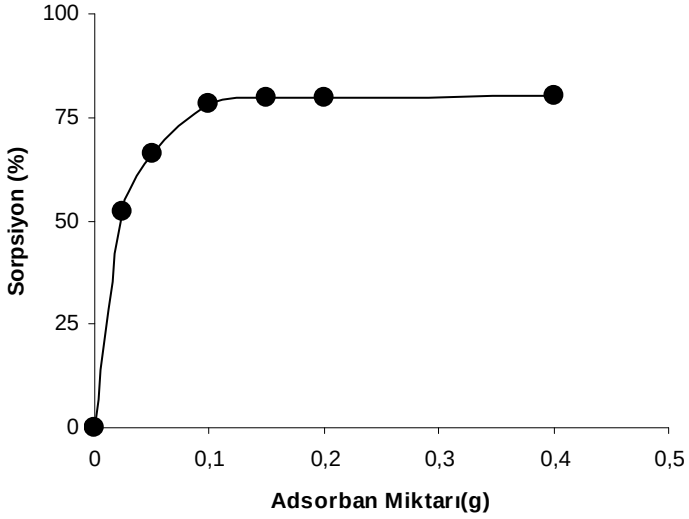


(b)

Şekil 4.7. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (a) Buğday Sapı: BS (b) Antep Fıstığı Kabuğu: AFK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç metal konsantrasyonu: 2.10^{-3} mol/L; Sıcaklık: 25±1°C; Temas süresi:120 dk; pH:2,0)



(a)



(b)

Şekil 4.8. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (a) Modifiye Buğday Sapı: MBS (b) Modifiye Antep Fıstığı Kabuğu: MAFK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç metal konsantrasyonu: 2.10^{-3} mol/L; Sıcaklık: 25±1 °C; Temas süresi: 120 dk, pH: 2,0)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında kesikli şartlar altında yürütülen adsorpsiyon deneyleri buğday samanı (BS) ve Antep fıstığı kabuğu (AFK) ham halleri ve bunları sitrik asitle modifiye ederek Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimine etki eden deneysel parametrelerin belirlenmesi sağlanmıştır.

- BS, AFK, MBS ve MAFK' unun Cr(VI) iyonlarını adsorpsiyonunda ortam pH' sının etkili bir parametre olduğu bulunmuştur. Cr(VI)' nın giderilmesi pH 2,0'de daha yüksek değerler almaktadır.

- BS, AFK, MBS ve MAFK ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Cr(VI) için iki saatlik sürenin yeterli olduğu bulunmuştur. Diğer parametrelerin tümü sabit tutularak yapılan çalışmalarda, çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarının artırılmasıyla Cr(VI) adsorplama oranın azaldığı tespit edilmiştir.

- Çalışmalarımızda adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır. Freundlich ve Langmuir izotermleri sonucunda elde edilen korelasyon katsayıları (R^2), Cr(VI) sorpsiyonunun hem adsorban hem de sitrik asitle modifiye edilmiş adsorbanlar ile yürütülen proseslerinin Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı sonucunu ortaya koymustur. Cr(VI) için Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri BS, AFK, MBS ve MAFK için sırasıyla 28,6; 21,14; 81,9 ve 64,3 mg/g olarak bulunmuştur.

- Adsorban olarak kullandığımız sitrik asit muamele edilmiş kabuklar sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarını uzaklaştırma işlemlerinde, ham kabuklara, nazaran metal iyonlarını daha seçimli tutmaktadır ve metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri fazla olmaktadır. Hesaplamalar modifiye hallerinin kapasitelerinin ham hallerinden 3-4 kat fazla olduğunu göstermiştir.

- Adsorban olarak kullanılan BS, AFK, MBS ve MAFK dozunun artırılmasıyla adsorplanan Cr(VI) miktarının % sorpsiyonu artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu BS ve AFK adsorbanları için 0,2 g, sitrik asitle modifiye edilmiş adsorbanların adsorpsiyon çalışmalarında ise 0,1 g optimum adsorban miktarı seçilmiştir.

- Tüm adsorbanların karakterizasyonu, IR, elementel analiz karboksil grubu tayini ve metal adsorplama kapasiteleri hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. MBS ve MAFK'da karboksil grupları artmış ve bu grupların artması adsorpsiyonu artırmıştır. Aynı zamanda modifikasyon işleminin gerçekleştiği IR, elementel analiz ve TGA analizleri ile doğrulanmıştır.

- Metallerin adsorpsiyon işlemi için, ticari adsorbanlar yerine maliyeti çok daha düşük olan tabii adsorbanlar seçilmelidir. Çalışmada kullandığımız doğal adsorbanlar düşük maliyete sahiptir. Sonuç olarak BS, AFK ve sitrik asitle modifiye edilmiş halleri olan MBS ve MAFK' nın atık sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılabilir.

- Ülkemizin kısıtlı imkanları göz önüne alındığında atık su arıtımında yapılan çalışmalarda minimum maliyet ile maksimum verimin elde edilebileceği arıtım teknolojilerinin araştırılmalı, geliştirilmeli ve kullanılmalıdır. Çevreye atık olarak atılan materyallerin, atık su arıtımında kullanılarak değerlendirilmesi ülke ekonomisine büyük ölçüde katkıda bulunacaktır. Bu amaçla, buğday sapı ve Antep fıstığı kabukları Cr(VI) gideriminde, adsorban olarak kullanılabilirliği ve sitrik asitle kapasitesinin artırılması araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, Cr(VI) adsorpsiyonuna, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, adsorban miktarı, başlangıç pH değeri ve temas süresinin etkileri incelenmiş sitrik asitle modifiye edilerek kapasitesi artırılmış ve adsorban kullanılabilir olduğu görülmüştür.

- Bu tayin metallerin ve bazı toksik organik maddelerinde bu metotla sulardan uzaklaştırılabileceğini düşünerek ileride yapılacak yeni çalışmalara öncülük edeceğini söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

Acar, F.N., Malkoç, E., 2004, The removal of chromium(VI) from aqueous solution by *Fagus orientalis L.*, *Bioresource Technology*, 94**,** 13-15.

Ahalya, N., Kanamadi, R.D., Ramachandran, T.V., 2005, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram *(Cicer arientinum), Electronic Journal of Biotechnology*., 8, 258-264.

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

Ak, B.E. ve Kaşka, H., 1992, Antepfıstığı Yetiştiriciliğinde Sık Dikimin Verime Etkisi Üzerinde Bir Araştırma, Türkiye 1. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, İzmir, 163-166.

Aksu, Ö., 1992, Antepfıstığının Değişik Anaçlarında Uygulanan Farklı Aşı Yöntemlerinin Üzerine Bir Araştırma, Türkiye 1. Ulusal Birlikler Kongresi, İzmir, 99-103.

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

Al-Qodah, Z., 2006, Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge, *Desalination*, 196, 164-176.

Altun, T., 2009, Düşük maliyetli bzı doğal adsorbalar kullanılarak ağır metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Alvarez, P., Blanco, C., Granda, M., 2007, The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 400–405.

Altuntaş, E., ve Mutlu, A., 2007, Antepfıstığı (Pistacia vera L.) Kabuklu ve İç Meyvesinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi, GOÜ.Ziraat Fakültesi Dergisi, 24(1), 19-25.

Arslan G., 2004, Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller İle Sorpsiyon, İyon Değiştirme Ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, Selçuk Ün., Kimya A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsi, Konya.

Arpacı, S., Tekin, H., BURAK, M. ve Atlı, H. S., 2000, 2000 Bazı Antepfıstığı Çeşitlerinin Kış Soğukları Ve İlkbahar Geç Donlarına Dayanıklılıklarının Belirlenmesi (2000 Yılı Gelişme Raporu), Antepfıstığı Araş. Enstitüsü. Gaziantep.

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

Atchison, J.E., 1993, World wide capacities for non-wood plant fiber pulping-ıncreasing faster than wood pulping capacities, Nonwood Plant Fiber, *Progress Report*, 19, 1, 1991.

Atchison, J.E., 1997, Data On Non-Wood Plant Fibers. In: Pulp and Paper Manufacture. (Ed. M.J. Kocurek and C.F.B. Stevens), CPPA., Montreal, Canada, 157-169.

Balasubramanian, S., Pugalenthi, V., 1999, Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods, *Talanta*, 50, 457-467.

Bostancı, Ş., 1987, Kağıt hamuru üretim teknolojisi, KTÜ, Ders Notları, Trabzon.

Brown, P, Jefcoat, IA, Parrish, D, Gill, S, Graham, S., 2000, Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Advances in Environmental Research*, 4, 19–29.

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

Caner, A., 2005, X-ısını toz kırınım metodu ile ürıner sistem taslarının nitel analizi ve sitrik asidin kristal yapı incelemesi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,Kayseri.

Crofcheck, C., Montross, M.D., Berkovich, A. ve Andrews, R., 2005, The effect of temperature on the mild solvent extraction of white and red oak, *Biomass & Bioenergy*, 28, 572-578.

Cimino, G., Passerini, A. and Toscano, G., 2000, Removal of Toxic Cations and Cr(VI) From Aqueous Solution By Hazelnut Shell, *Water Research*, 34, 11, 2955-2962.

Dağdevirem, İ., Erdoğan, İ., 1996, Antepfıstığı Yetiştiriciliği. GAP Bölgesinde Sulu Koşullarda Bitkilerin Yetiştirilme Teknikleri. T.C. Başbakanlık Güneydoğu Anadolu Projesi Bölge Kalkınma İdaresi Başkanlığı, Ankara.

Dahiya, S., Tripathi, R.M., Hegde, A.G., 2008, Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass, *Bioresource Technology*, 99(1), 179–187.

Dakiky, M., Khamis, M.A., Mer'eb, M.M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in endüstrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbans, *Advances in Enviromental Research*, 6, 533-540.

Demirbaş, A., 1996, Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes, *Energy Conversion & Management*, 39, 685-690.

Demirbaş, A., 2001, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.

Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X., 2007, Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fasciculari, Journal of Hazardous Materials*, 143, 220-225.

Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D., 2007, Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 381-390.

Farajzadeh M.A., Monji A. B., 2004, Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal catio, *Separation and Purification Technology*, 38, 197-207.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2003, Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents, *Environmental Chemistry Letters***,** 1, 135–139.

Ganesh, A. ve Banerjee, R., 2001, Biomass Pyrolysis for Power Generation - A Potential Technology, *Renewable Energy*, 22, 9-14.

Gharieb, H.Kh., Faramavvy, S. ve Zaki, N.N., 1995, Liquefaction of Cellulosic Wastes: V. Water Formation and Evaluation of Pyrolytic Char as a By-product of Pyrolysis Reaction, *Fuel Science and Technology Int'l*., 13(7), 895-909.

Glasser, W.G**.,** 1985, Lignin, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, *Elsevier Applied Science Publishers*, 3,61-76.

Gong, R., Zhua, S., Zhanga, D., Chenb, J., Nia, S., Guana, R., 2008, Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile, *Desalination*, 230, 220–228.

Gül, U., 2004, Buğday, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, 7-23 (2), 93-104.

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.

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

Han, X., Wong, Y.S., Wong, M.H., Tam, N.F.Y., 2007, Biosorption and bioreductio of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 65-72.

Hazardorf, C., 1990, Spurenanalytik des Chroms, Thieme Verlag, Stuttgart.

Horsfall, M.J., Spiff, A.I., 2005, Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 143-150.

Hossain, M.A., Kumita, M., Michigami, Y., Mori, S., 2005, Optimization of parameters for Cr(VI) adsorption on used black tea leaves, *Adsorption*, 11, 561-568.

Eryıldız, D., Başkaya, A., 2000, Saman balyası ile yapılanma: Kırıkkale-Hasandede'de bir prototipin yapımı, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 15, (2), 87-104.

Jıınenez, L., Gonzâlez, F., 1991, Study of the Physical and Chemical Properties of Lignocellulosic Residues with a View to the Production of Fuels, *Fuel*, 70, 947-950.

Kabasakal, E., 2001, Herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D)' in Adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.

Kabakçı, A., 2009, Buğday sapı unu oranının ve plastik tipinin odun-plastik kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.

Kern, H., 1968, Zur Geochemie und Legerstattenkunde des Chroms, Borntrager Verlag, Stuttgart.

Klass, D.L., 1998, Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, *Academic Press*, New York.

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

Kumbasar, R. , 1997, Atıksulardan Ağır Metallerin Elektrokimyasal Metotla Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

Lakatos, J., Brown, S. D., Snape, C. E., 2002, Coal as Sorbents for the Removal and Reduction of Hexavalent Chromium from Aqueous Waste Streams, *Fuel*, 81, 691-698.

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 Technology*, 69, 263-268.

Malik, A., 2004, Metal bioremedation through growing cells, *Enviromental International* 30, 261-278.

Matheickal, J.T., Yu, Q., 1999, Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae", *Biosource Technology,* 69, 223-229.

Melo, J.S., D'Souza, S.F., 2004, Removal of chromium by mucilaginous seeds of ocimum basilicum, *Bioresource Technology*. 92, 151-155.

Mengeloğlu, F., Alma, M. H., 2002, Buğday saplarının kompozit levha üretiminde kullanılması, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2).

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

Moral, E., 2006, Farklı iyon değiştirici reçineler ve doğal adsorbanlarla hazırlanan katı-faz kolonlarla krom türleri tayini, Yüksek lisans tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Öğleni, Ö., 2005, Otomotiv Endüstrisi Atıksularından İyon Değiştirici Reçine Yardımıyla Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

Özsoy, H.D., 2007, Palmiye kını ve susam kozasının adsorban olarak kullanımı ile sulu çözeltilerinden krom iyonlarının gideriminin araştırılması, Doktora tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,Mersin.

Papandreou, A., Stournaras, C.J., Panias, D., 2007, Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 538–547.

Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T.F., 2006, Biosorption of Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology*, 97, 2321-2329.

Pehlivan, E., Altun, T., Parlayıcı, Ş., 2009, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 982-986.

Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S., Parlayıcı, Ş., 2009, Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1044-1049.

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

Randall, J.M., Bermann, R.L., Gavet, V., Waiss, A.C., 1974, Use of bark to remove heavy metals ıons from waste solutions, *Forest Productions Journal*, 24(8), 80-84.

Rengaraj, S., Kyeong-Ho, Y., Seung-Hyeon, M., 2001, Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials***,** B, 87, 273-287.

Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, W., 2005, Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *Journal of Hazardous Materials*, B 117, 65-73.

Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K., 2001, Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution By Adsorption onto Activated Carbon, *Bioresource Technology*, 80, 87-89.

Silóniz, M.I., Balsalobre, L., Alsa, C., Valderrama, M.J., Peinado, J.M., 2002, Feasibilty of copper uptake by the yeast *Pichia guilliermondii* isolated from sewage sludge, *Research in Microbiology*,153, 173-180.

Skontzou, P., Soupioni, M., Bekatorou, A., Kanellaki, M., Koutinas, A.A., Marchant, R., Banat, I.M., Lead (II) uptake during baker`s yeast production by aerobic fermentation of molasses, 2003, *Process Biochemistry*, 38, 1479-1482.

Southichak, B., Nakano, K., Nomura, M., Chiba, N., Nishimura, O., 2006, *Phragmites australis*: A novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research*, 40, 2295-2302.

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

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

Tekin, H., Arpacı, S., Atlı, H.S., Açar, İ., Karadağ, S., Yükçeken, Yaman, A., 2001, Antepfıstığı Yetiştiriciliği, Antepfıstığı Araştırma Enstitüsü, 13; 65-66.

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

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, X.S., Li, Z.Z., Tao, S.R., 2009, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management* , 90, 721-729.

Wing, R.E., 1996, Corn fiber citrate: preparation and ion-exchange properties, *Industrial Crops and Products*, 5, 301-305.

Yang, L., J. Chen, P.J., 2008, Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp, *Bioresource Technology*, 99 (2), 297–307.

Yazıcı, H., 2007, Marrubium Globosum SSP. Globosum bitkisi ile sulu çözeltilerden Cr ve Cu $^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Yetilmezsoy, K., 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, 1288–1300.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L., 2001, The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of lead and comparison of its adsorption with copper, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 83–94.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Şerife PARLAYICI
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	KONYA 12.06.1985
Telefon	**:**	05055092617
Faks	**:**	-
e-mail	**:**	seri-fe@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Mesleki Açık Öğretim Lisesi KONYA	2001
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlik Fakültesi Kimya Mühendisliği	2007
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği A.B.D.	-
Doktora	:	-	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2010	**Selçuk Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü**	**Araştırma Görevlisi**

Pehlivan, E., Altun, T., **Parlayıcı, Ş**., 2009, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 982-986.

Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S., **Parlayıcı, Ş.**, 2009, Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1044-1049.

Pehlivan, E., Altun, T., **Parlayıcı, Ş.**, Pehlivan, M., 2007, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using rye husk, *1st International Türkiye-Pakistan Chemistry Days*.

Altun, T., Pehlivan, E., **Parlayıcı, Ş.**, 2010, Barley straw as a low cost biosorbent alternative for Cr(VI) removal from aqueous solutions, *Biodiversity Science for Humanity*, 978-960-6672-41-5.

Pehlivan, E., **Parlayıcı, Ş.**, 2010, Adsorptıon of cr(vı) ıon by agrıcultural by products, *Fourth Saudi Science Conference*.