

**ATIKSULARDAN Cr<sup>+6</sup> İYONUNUN  
BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ**

**Zeynep TURAN**

**Y.Lisans Tezi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN  
2012  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ATIKSULARDAN Cr<sup>+6</sup> İYONUNUN  
BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ**

**Zeynep TURAN**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ERZURUM  
2012**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ATIKSULARDAN Cr<sup>6+</sup> İYONUNUN BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN danışmanlığında, Zeynep TURAN tarafından hazırlanan bu çalışma 30/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma EKMEKYAPAR TORUN

İmza :

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

**Enstitü Müdürü**

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIKSULARDAN  $Cr^{+6}$  İYONUNUN BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

Zeynep TURAN

Atatürk Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

Bu çalışmada, çay posası ve limon kabuğu ile krom VI ( $Cr^{+6}$ ) iyonunun biyosorpsiyon yöntemi ile gideriminde optimum ortam koşulları belirlenerek; biyosorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmış, proseslere ait kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir.

Krom VI ( $Cr^{+6}$ ) iyonunun çay posası ile biyosorpsiyonunda, optimum başlangıç pH'sı 5.0, sıcaklık  $50^{\circ}C$ , karıştırma hızı 200 rpm, adsorbent dozu 0,5 g/L ve başlangıç  $Cr^{+6}$  iyon derisimi 50 mg/L olarak saptanmıştır. Krom VI iyonlarının limon kabuğu ile biyosorpsiyonunda ise, başlangıç pH'sı 1.0, sıcaklık  $60^{\circ}C$ , karıştırma hızı 200 rpm, adsorbent dozu 1g/L ve başlangıç  $Cr^{+6}$  iyon derişimi 50 mg/L olarak belirlenmiştir.

Krom VI iyonunun çay posası ve limon kabuğu ile biyosorpsiyonunda denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Her iki biyosorpsiyonda da Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Kinetik çalışması sonucunda  $Cr^{+6}$  iyonunun hem çay posası hem de limon kabuğu ile biyosorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesine uyum sağladığı görülmüştür.

**2012, 90 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Biyosorpsiyon, ağır metal, krom VI, çay posası, limon kabuğu

## **ABSTRACT**

Master Thesis

**REMOVAL OF Cr<sup>+6</sup> ION FROM WASTE WATER VIA BIOSORPTION METHOD**

Zeynep TURAN

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

In this study, optimum conditions for the removal of Cr<sup>+6</sup> ion via biosorption method by using tea pomace and lemon peel were determined in order to investigate the convenience of the biosorption data to Langmuir and Freundlich adsorption models and also to determine the kinetic and thermodynamic parameters belonging to the processes.

In the biosorption of Cr<sup>+6</sup> ion with tea pomace, the optimum conditions were determined as follows; initial pH of 5.0, temperature of 50°C, stirring speed of 200 rpm, adsorbent dosage of 0.5 gr/L and initial Cr<sup>+6</sup> ion concentration of 50 mg/L. In the biosorption of Cr<sup>+6</sup> ion with lemon peel the optimum conditions were determined as follows; initial pH of 1.0, temperature of 60°C, stirring speed of 200 rpm, adsorbent dosage of 1.0 gr/L and initial Cr<sup>+6</sup> ion concentration of 50 mg/L.

The convenience of the equilibrium data to the Langmuir and Freundlich isotherm models were investigated during the biosorption of Cr<sup>+6</sup> ion with tea pomace and lemon peel. It was found that in both biosorptions the data were matched to Langmuir isotherm model.

It was observed that the biosorption of Cr<sup>+6</sup> ion with both tea pomace and lemon peel is agreed with the pseudo 2<sup>nd</sup> order kinetic rate expression as a result of kinetic study.

**2012, 90 Pages**

**Keywords:** Biosorption, heavy metal, chromium VI, tea pomace, lemon peel

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenen Sayın hocam Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN'a ayrıca tezime değerli katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ'e, Sayın Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU'na ve tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen dayım Sayın Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezim boyunca her zaman ilgi ve desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım Çevre Yüksek Mühendisi Damla MUSTAFAOĞLU'na, Çevre Yüksek Mühendisi Murat BİRE'ye, Arş. Gör. Zeynep KARCIOĞLU KARATAŞ'a ve Arş. Gör. Eda KELEŞ'e ayrıca çalışmalarım esnasında bir aile ortamı edasında çalışma imkânı sağlayan Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteklerini ve hoşgörülerini benden esirgemeyen annem Nezahat TURAN'a, babam Bahaddin TURAN'a ve Murat GÜNEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeynep TURAN

Ocak 2012

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>5</b>
2.1. Atıksular .....	5
2.2. Atıksuların Özellikleri .....	5
2.2.1. Fiziksel özellikler .....	5
2.2.2. Kimyasal özellikler .....	6
2.2.3. Biyolojik özellikler .....	7
2.3. Atıksuların Arıtılması .....	7
2.3.1. Fiziksel temel prosesler .....	8
2.3.2. Kimyasal temel prosesler .....	9
2.3.3. Biyolojik temel prosesler .....	9
2.4. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Çevreye Etkileri .....	9
2.5. Ağır Metallerin Etkileri .....	12
2.6. Krom .....	14
2.6.1. Krom kaynakları .....	15
2.6.2. Kromun çevreye ve canlılara etkileri .....	15
2.7. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri .....	17
2.7.1. Krom giderim yöntemleri .....	18
2.8. Adsorpsiyon .....	20
2.9. Biyosorpsiyon .....	24
2.10. Biyosorpsiyonun Tercih Edilmesinin Sebepleri .....	25
2.11. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	26
2.12. Adsorpsiyon İzotermi .....	28

2.12.1. Langmuir izotermi .....	28
2.12.2. Freundlich izotermi .....	30
2.12.3. BET izotermi .....	32
2.13. Adsorpsiyon Kinetikleri .....	34
2.14. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	37
2.15. Kullanılan Biyosorbentlerin Özellikleri .....	38
2.15.1. Çay posası ( <i>Camelia sinensis</i> ) .....	38
2.15.2. Limon kabuğu ( <i>Citrus limonum</i> ) .....	39
<b>3. MATERYAL ve METOT .....</b>	<b>40</b>
3.1. Biyosorbentler ve Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	40
3.2. Deney Sistemi .....	40
3.3. Biyosorbentlerin Hazırlanması .....	41
3.4. Aktifleştirme Çalışması için Çay Posasının Hazırlanması .....	41
3.5. Cr <sup>+6</sup> Stok Çözeltilerinin Hazırlanması .....	41
3.6. Analiz Yöntemleri .....	42
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>	<b>43</b>
4.1. Çay Posası ile Krom (Cr <sup>+6</sup> ) İyonlarının Giderimi .....	43
4.1.1. Başlangıç pH'sının biyosorpsiyona etkisi .....	43
4.1.2. Başlangıç Cr <sup>+6</sup> iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi .....	46
4.1.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi .....	50
4.1.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi .....	51
4.1.5. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi .....	53
4.1.6. Çay posası biyosorbenti ile Cr <sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği .....	54
4.1.7. Çay posası biyosorbenti ile Cr <sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon termodinamiği .....	58
4.1.8. Çay posasının FTIR spektrumu .....	60
4.2. Limon Kabuğu ile Krom (Cr <sup>+6</sup> ) İyonlarının Giderimi .....	62
4.2.1. Başlangıç pH'sının biyosorpsiyona etkisi .....	62
4.2.2. Başlangıç Cr <sup>+6</sup> iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi .....	64
4.2.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi .....	68
4.2.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi .....	69

4.2.5. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi .....	71
4.2.6. Limon kabuğu biyosorbenti ile Cr <sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği .....	73
4.2.7. Limon kabuğu biyosorbenti ile Cr <sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon termodinamiği .....	77
4.2.8. Limon kabuğunun FTIR spektrumu .....	79
<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>81</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>84</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>91</b>

## SİMGELER DİZİNİ

<b>a</b>	Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit
<b>b</b>	Langmuir adsorpsiyon izotermine ait deneysel enerji sabiti
<b>B</b>	Birim adsorbent üzerinde adsorplanan maksimum metal iyonları miktarı (mg/g)
<b>C</b>	Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)
<b>Ce</b>	Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)
<b>Co</b>	Çözünenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
<b>Cs</b>	Çözeltilinin doyunluk konsantrasyonu (mg/L)
<b>Ea</b>	Aktivasyon enerjisi (j/mol)
$\Delta G^\circ$	Entropi değişimi (kj/mol K)
$\Delta H^\circ$	Entalpi değişimi (kj/mol)
$\Delta S^\circ$	Gibbs serbest enerji değişimi (kj/mol)
<b>k<sub>0</sub></b>	Arrhenius sabiti, frekans sabiti (L/g dak)
<b>k<sub>1</sub></b>	Birinci derece kinetik hız sabiti (1/dak)
<b>k<sub>2</sub></b>	İkinci derece kinetik hız sabiti (g/mg dak)
<b>K<sub>f</sub></b>	Freundlich izotermine adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit (L/g)
<b>M</b>	Adsorplanan madde ağırlığı (g)
<b>n</b>	Freundlich izotermine adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
<b>q<sub>0</sub></b>	Enerji ile ilgili sabit
<b>q<sub>e</sub></b>	Denge zamanındaki adsorplanan miktar(mg/g)
<b>q<sub>t</sub></b>	t zamanındaki adsorplanan miktar (mg/g)
<b>q=x/m</b>	Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (g/g)
<b>R</b>	Gaz sabiti (8,314 j/mol K)
<b>R<sup>2</sup></b>	Regresyon katsayısı
<b>T</b>	Mutlak sıcaklık
<b>X</b>	Adsorplanan madde miktarı (g)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1.</b>	Langmuir izotermi .....	30
<b>Şekil 2.2.</b>	Freundlich izotermi .....	31
<b>Şekil 2.3.</b>	BET izoterminin Lineerize şekli .....	34
<b>Şekil 4.1.</b>	Çay posasına $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $m=0,5$ g/L, $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.) .....	44
<b>Şekil 4.2.</b>	Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $m=0,5$ g/L, $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	45
<b>Şekil 4.3.</b>	Çay posasına $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi ( $pH=5$ , $m=0,5$ g/L, $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	47
<b>Şekil 4.4.</b>	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $m=0,5$ g/L, $pH=5$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	48
<b>Şekil 4.5.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi ( $m=0,5$ g/L, $pH=5$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	48
<b>Şekil 4.6.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi ( $m=0,5$ g/L, $pH=5$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	49
<b>Şekil 4.7.</b>	Çay posasına $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	50
<b>Şekil 4.8.</b>	Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	51
<b>Şekil 4.9.</b>	Çay posasına $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda karıştırma hızının biyosorpsiyon verimine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $T=25^{\circ}C$ , $m=0,5$ g/L, $t=60$ dak.).....	52

<b>Şekil 4.10.</b>	Farklı karıştırma hızlarında çözeltideki $Cr^{+6}$ miktarının zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $T=25^{\circ}C$ , $m=0,5$ g/L, $t=60$ dak.).....	52
<b>Şekil 4.11.</b>	Çay posasına $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $m=0,5$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	53
<b>Şekil 4.12.</b>	Farklı sıcaklıklarda ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ miktarının zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $m=0,5$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	54
<b>Şekil 4.13.</b>	Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay posası ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $m=0,5$ g/L, $K.H.=200$ rpm).....	55
<b>Şekil 4.14.</b>	Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay posası ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $m=0,5$ g/L, $K.H.=200$ rpm).....	56
<b>Şekil 4.15.</b>	Çay posası ile $Cr^{+6}$ iyonunun biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ eğrisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $m=0,5$ g/L, $K.H.=200$ rpm).....	57
<b>Şekil 4.16.</b>	Çay posası ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln Kc$ eğrisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=5$ , $m=0,5$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $t=60$ dak.).....	59
<b>Şekil 4.17.</b>	Biyosorpsiyondan önce çay posasının FTIR spektrumu.....	60
<b>Şekil 4.18.</b>	Biyosorpsiyondan sonra çay posasının FTIR spektrumu.....	60
<b>Şekil 4.19.</b>	Limon kabuğuna $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç $pH$ 'sının biyosorpsiyon verimine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $m=1$ g/L, $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	62
<b>Şekil 4.20.</b>	Farklı başlangıç $pH$ değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $m=1$ g/L, $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	63
<b>Şekil 4.21.</b>	Limon kabuğuna $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi ( $pH=1$ , $m=1$ g/L, $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	65

<b>Şekil 4.22.</b>	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $m=1$ g/L, $pH=1$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	66
<b>Şekil 4.23.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi ( $m=1$ g/L, $pH=1$ , $T=60^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	66
<b>Şekil 4.24.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi ( $m=1$ g/L, $pH=1$ , $T=60^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	67
<b>Şekil 4.25.</b>	Limon kabuğuna $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	68
<b>Şekil 4.26.</b>	Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $T=25^{\circ}C$ , $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	69
<b>Şekil 4.27.</b>	Limon kabuğuna $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda karıştırma hızının biyosorpsiyon verimine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $T=25^{\circ}C$ , $m=1$ g/L, $t=30$ dak.).....	70
<b>Şekil 4.28.</b>	Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan $Cr^{+6}$ miktarının zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $T=25^{\circ}C$ , $m=1$ g/L, $t=30$ dak.).....	70
<b>Şekil 4.29.</b>	Limon kabuğuna $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $m=1$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	71
<b>Şekil 4.30.</b>	Farklı sıcaklıklarda ortamdaki $Cr^{+6}$ iyonlarının zamanla değişimi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $m=1$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $t=30$ dak.).....	72
<b>Şekil 4.31.</b>	Farklı sıcaklıklarda zamana göre limon kabuğu ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $m=1$ g/L, $K.H.=200$ rpm).....	74
<b>Şekil 4.32.</b>	Farklı sıcaklıklarda zamana göre limon kabuğu ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $m=1$ g/L, $K.H.=200$ rpm).....	74

<b>Şekil 4.33.</b>	Limon kabuğu ile $Cr^{+6}$ iyonunun biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ eğrisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $m=1$ g/L, K.H.=200 rpm).....	75
<b>Şekil 4.34.</b>	Limon kabuğu ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln Kc$ eğrisi ( $Co=50$ mg/L, $pH=1$ , $m=1$ g/L, K.H.=200 rpm, $t=30$ dak.).....	78
<b>Şekil 4.35.</b>	Biyosorpsiyondan önce limon kabuğunun FTIR spektrumu.....	79
<b>Şekil 4.36.</b>	Biyosorpsiyondan sonra limon kabuğunun FTIR spektrumu.....	79

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b>	Temel endüstrilerden atılan metal türleri .....	11
<b>Çizelge 2.2.</b>	TS 266 içme suyu standartları.....	11
<b>Çizelge 2.3.</b>	Atıksulardan metal giderim teknolojileri.....	19
<b>Çizelge 2.4.</b>	Fiziksel adsorpsiyon ve Kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması.....	23
<b>Çizelge 2.5.</b>	Çay Yaprağının Bileşimi.....	39
<b>Çizelge 4.1.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında Ce ve q değerlerinin değişimi (m=0,5 g/L, pH=5, T=25°C, K.H.=200 rpm, t=60 dak.).....	47
<b>Çizelge 4.2.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında $Cr^{6+}$ biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermlerinden elde edilen Kf, n, a, K ve r (regresyon katsayısı) değerleri.....	49
<b>Çizelge 4.3.</b>	Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay posası ile $Cr^{+6}$ iyonları için birinci derece kinetik ve ikinci derece kinetik modeli hız sabitlerinin ve qe değerlerinin karşılaştırılması (Co=50 mg/L, m=0,5 g/L, pH=5, K.H.=200 rpm ).....	55
<b>Çizelge 4.4.</b>	Farklı sıcaklıklarda çay posası ile $Cr^{+6}$ iyonları için Kc ve $\Delta G^{\circ}$ değerleri (Co=50 mg/L, m=0,5 g/L, pH=5, K.H.=200 rpm, t=60 dak.).....	58
<b>Çizelge 4.5.</b>	Çay posasının FTIR spektrumu karakteristikleri.....	61
<b>Çizelge 4.6.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında Ce ve q değerlerinin değişimi.....	64
<b>Çizelge 4.7.</b>	Farklı başlangıç $Cr^{+6}$ konsantrasyonlarında $Cr^{6+}$ biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermlerinden elde edilen Kf, n, a, K ve r (regresyon katsayısı) değerleri.....	67

<b>Çizelge 4.8.</b>	Farklı sıcaklıklarda zamana göre limon kabuğu ile $Cr^{+6}$ iyonları için birinci derece kinetik ve ikinci derece kinetik modeli hız sabitlerinin ve $q_e$ değerlerinin karşılaştırılması ( $C_0=50$ mg/L, $m=1$ g/L, $pH=1$ , K.H.=200 rpm ).....	73
<b>Çizelge 4.9.</b>	Farklı sıcaklıklarda limon kabuğu ile $Cr^{+6}$ iyonları için $K_c$ ve $\Delta G^\circ$ değerleri ( $C_0=50$ mg/L, $m=1$ g/L, $pH=1$ , K.H.=200 rpm, $t=30$ dak.).....	77
<b>Çizelge 4.10.</b>	Limon kabuğunun FTIR spektrumu karakteristikleri.....	80

## 1. GİRİŞ

Her türlü insan faaliyetleri sonucu, havada, suda ve toprakta meydana gelen olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçlara “Çevre Kirliliği” denir (Ekmekyapar 2009).

Teknolojinin gelişmesiyle endüstriyel faaliyetler artmış ve bu durum çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Endüstriyel faaliyetler sonucunda çevreye salınan kompleks yapıları kimyasallar, havaya, suya, toprağa karışarak canlı sağlığını ciddi anlamda tehlikeye düşürmüştür.

Çevre kirliliği, kirletilen ortamlar dikkate alındığında genel olarak hava, su ve toprak kirliliği olarak üç grupta incelenmektedir. Çevre kirliliği sonucunda, insan ile birlikte tüm organizmalar, yapılar, kültür anıtları, kısacası canlı ve cansız çevre olumsuz yönde etkilenmektedir (Çepel 1983). Çevre kirliliğinin önüne geçilebilmesi için, nüfus artışının ve aşırı tüketimin kontrol altına alınması, kaynakların daha iyi ve tekrar kullanma imkânlarının geliştirilmesi gerekmektedir (Karpuzcu 1991).

Doğal çevrenin önemli bir kısmını oluşturan çeşitli su kaynaklarının (akarsu, göl ve denizler) çeşitli etkenlerle kirlenmesi ve bu kirlenmenin insan başta olmak üzere diğer canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemesi su kirliliği olarak tanımlanır. Atıksuların kirliliği, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir. Gerek tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıksular, gerekse endüstriyel ve evsel kaynaklı atıksular, suyun fiziksel özelliklerini bozucu etkiye sahiptirler. Fiziksel kirlenmeye; katı atıklar ile renk, koku, sıcaklık ve bulanıklık oluşturan maddeler neden olmaktadır. Bu tür sularda saptanması gereken fiziksel parametreler; katı maddelerin konsantrasyonu, suyun sıcaklığı, rengi ve pH değeridir (Ekmekyapar 2009).

Biyolojik kirlenmenin başlıca nedenleri olan patojen mikroorganizmalar yeraltı ve yüzey sularına karışarak ciddi sağlık tehlikelerine neden olmaktadır. İlgili mevzuat ve yasalara uyulmaması, denetimlerin yetersiz olması kirliliğin boyutlarının artmasına neden olmaktadır (Dökmeci 1999).

Kimyasal kirlenmenin en önemli nedeni; endüstri tesislerinde kullanıldıktan sonra alıcı ortama verilen endüstriyel atıksulardır. Su kaynaklarına ulaşarak suyun kalitesini bozan endüstriyel atıksular, su ortamındaki yaşam dengesini bozmaktadır. Bu nedenle alıcı ortamlara atıksularla taşınan kirleticiler, uygun bir arıtım tesisinde arıtılarak alıcı ortama verilmelidirler (Dökmeci 1999).

Sanayi tesislerinin neden olduğu su kirlenmesi, endüstri koluna göre farklılıklar göstermektedir. Ayrıca her işletme, işletmede kullanılan ana ve yardımcı hammaddelere ve proseslere bağlı olarak, değişik türden organik ve inorganik madde içeren atıksular üretmektedir (Taner vd 1995).

Suların kirlenmesinde sanayi atıklarından sonra evsel atık adını verdiğimiz, yerleşim bölgelerinden sulara karışan atıklar da önemli etkiye sahiptir. Evsel atıklar özellikle nüfusu hızla artan, çarpık kentleşme gösteren yerleşim birimlerinde, çevre kirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Su kirlenmesinde rol oynayan evsel atıklar; dışkı atıkları, şeker, nişasta, alkol, yağ gibi yiyecek atıklarını, kağıt, plastik, bez gibi atıkları ve deterjanları içermektedir (Dökmeci 1999).

Su kirlenmesi, sularda yaşayan çeşitli canlı varlıklara zarar vererek, sucul ekosistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir (Gündüz 1994).

Suda bulunabilecek her türlü madde belli konsantrasyonlar üzerindeki değerlerde insan ve çevre sağlığı için tehlike arz etmektedir. Toksik özelliğe sahip maddeler düşük derişimlerde bulunmaları halinde bile insan sağlığına zarar vererek hastalıklara ve hatta ölümlere neden olabilirler. Eser miktarda bile sakıncalı olan bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller diye adlandırılan Sb, Ag, Pb, As, Be, Cd, Cr, Mn, Hg, Ni, Se, T, Zn gibi elementler oluşturur. Ağır metaller, canlıların bünyelerinde birikerek besin zincirine katılırlar. Dolayısı ile bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla artırmaktadır. Bu yüzden ağır metal içeren endüstriyel atıksuların, alıcı ortamlara deşarjlarından önce arıtılması, ekolojik dengenin ve insan sağlığının korunması açısından önemlidir (Şencan 2006).

Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atıksular arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen kirlilik değerlerinin altına düşürülmeli ve daha sonra çevreye verilmelidir.

İnsanların ihtiyaçlarının artması ile bağlantılı olarak sanayileşmedeki gelişmeler, atıksu miktarını ve ağır metal yükünü artırmıştır. Madencilik, metal sanayi, petrol rafinerileri, deri sanayi, televizyon tüpü imal eden endüstriler ve fotoğraf stüdyoları ağır metal kirliliğine katkıda bulunan başlıca kaynaklardan bazılarıdır (Beszedits 1983). Bunların yanı sıra evsel atıksular, deponi alanları sızıntı suları, tarım arazilerinin yağış ile yıkanması ve asit yağmurları da atıksulardaki ağır metal konsantrasyonlarında artışa neden olmaktadır (Aksu ve Kutsal 1990). Kurşun, kadmiyum, nikel, civa ve krom atıksularda bulunan yaygın ağır metallerdir. Ağır metallerin konsantrasyonları atıksuyun kaynağına göre farklılık gösterir.

Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının iki ana nedeni vardır. Bunlardan birincisi çevresel açıdan toksisitenin azaltılması, diğeri ise teknolojik açıdan ekonomik değeri olan metallerin geri kazanımıdır (Volesky 2000).

Bazı durumda ağır metal iyonu içeren atık sular herhangi bir işlemde geçirilmeden çevreye verilir; bazı durumlarda iyon değişimi, elektrodializ, ultrafiltrasyon, çöktürme, buharlaştırma gibi fiziksel ve fizikokimyasal işlemlere tabii tutulurlar. Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonunun kimyasal olarak çöktürülmesine dayanır (Özer vd 1998).

Klasik arıtım yöntemlerinin en önemli dezavantajları arıtmadan sonra büyük hacimde toksik çamurların oluşması, enerji ihtiyacı ve fazla miktarda kimyasalın kullanılması ile işlem maliyetinin yüksek olmasıdır (Aksu 2002). Bu durum göz önüne alınarak, son yıllarda yapılan çalışmalar, daha ekonomik, etkili ve emniyetli teknoloji geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış ve biyosorpsiyon çok önem kazanmıştır (Bayhan 1996).

Ağır metallerin canlılar tarafından alınıp metabolizma esnasında doku veya hücrelerinde biriktirmesi “Biyokümülyasyon”, ölü biyokütlenin hücre duvarı elemanları tarafından pasif olarak alınmasına “Biyosorpsiyon” denilmektedir (Churchill *et al.* 1995; Volesky 2000). Biyosorpsiyon ağır metallerin arıtılmasında son yıllarda kullanılan alternatif bir yöntemdir (Beolchini *et al.* 2004). Biyosorpsiyonun düşük işletme maliyeti, azaltılmış atık çamur hacmi, biyosorbent ve atıktaki metalin geri kazanılması gibi avantajları da vardır (Carmona *et al.* 2004).

Bu çalışmanın amacı “Bir atık ile başka bir atığın giderilmesi” çevreci yaklaşımı ile arıtma teknolojisine örnek teşkil etmektir. Bu amaçla çay posası ve limon kabuğu kullanılarak sentetik atıksudan Cr (VI) iyonunun biyosorpsiyonu incelenmiştir. Araştırmada biyosorpsiyon üzerinde etkili pH, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, başlangıç biyosorbent konsantrasyonu, zaman, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin etkilerinin tespiti amaçlanmıştır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Atıksular**

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri değişmiş sular ile maden ocakları, cevher hazırlama tesisi çıkış suları, şehirlerde cadde, sokak ve benzeri alanlarda yağışlarla akışa geçen sular atık su olarak kabul edilebilir (Anonim 1988; Tünay 1996a; Tünay 1996b). Özellikle kimya, gıda, tekstil, kâğıt ve deri gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları, şehirsal atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir. Ancak son zamanlarda gündeme gelen çevre bilinci bu kurum ve kuruluşları birtakım önlemler almaya zorlamaktadır (Nourbakhsh *et al.* 2002).

Atıksuda standardı belirtilmesi gerekli olan değişkenlerden en önemlileri şunlardır: biyolojik olarak bozunabilenler, çözünmüş organikler, sülfatlar, metaller, azot ve fosfor, fenol, merkaptan, klor ve bileşikler ve patojenik bakterilerdir (Gürbüz 2006).

### **2.2. Atıksuların Özellikleri**

Atık suların özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler olarak üç grupta incelenebilir.

#### **2.2.1. Fiziksel özellikler**

Atık suyun fiziksel özellikleri, sudaki katıların derişimi, suyun sıcaklığı, kokusu ve pH'sıdır. Toplam katı madde, çökebilir katı, asılı katı ve çözünmüş katı içerir. Toplam katı madde 103-105°C'de buharlaştırılan bir litre su örneğinden geriye kalan kısımdır (Sağ 1993; Açikel 1996).

Çökebilen katılar, 1 litrelik atık su örneğinin içerdiği yerçekimi etkisi ile durgun bir ortamda (karıştırıcı olmayan) bir saatte çökelen kısmın hacmi olarak ifade edilir (mL çökebilen katı / 1 L atık su) (Sağ 1993; Açıklık 1996).

Toplam asılı katılar, atık suyun 0.45 mikron gözenekli bir membrandan süzülmesi ile elde edilen katı maddelerin kuru olarak ağırlığıdır (mg). Membrandan geçen sıvı kısım toplam çözülmüş katıları içerir; bu sıvı kısmın 105°C'de tamamen buharlaştırılması sonucunda geri kalan kuru madde, inorganik ve organik çözülmüş katıların toplamıdır. 600°C'de amonyak, karbon oksitleri gibi uçucu organik maddelerin ayrılması ile geriye inorganik çözülmüş katılar kalır. Aynı şekilde membranın üstünde toplanan asılı maddelerin organik kısmını oluşturan asılı katıların 600°C'de bozunup uçması ile inorganik asılı katılar arta kalır (Sağ 1993; Açıklık 1996).

Sıcaklık ve pH, nehirlerdeki ve göllerdeki biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta suda çözünürlüğü azalacağı için nehir suyundaki çözülmüş oksijen biyolojik hayat için yetersiz olacaktır (Sağ 1993; Açıklık 1996).

### **2.2.2. Kimyasal özellikler**

Atık suyun kimyasal özelliklerini çözünebilen organik maddeler, toksin maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Yerleşim alanlarından gelen atık sularda bulunan organik maddeler çoğunlukla biyolojik bozunmaya uğrayan maddeler olup üç grupta toplanır: proteinler (yüksek molekül ağırlıklı polimerler), karbonhidratlar (seker, nişasta, selüloz), lipidler (sıvı ve katı yağlar) (Kuyucak 1988; Özer 1998). Atık suyun içerdiği organik maddeler BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) ve COI (kimyasal oksijen ihtiyacı) cinsinden ifade edilebilir (Kuyucak 1988; Özer vd 1998).

Bakır, krom, kurşun, arsenik, kadmiyum, civa gibi ağır metalleri içeren bileşikler biyolojik aktiviteyi durduran zehirli (toksin) maddelerdir. Atık suyun  $BOI_5$  değerinin seyreltme ile yükselmesi toksin maddelerin yüksek oranlarda bulunduğunu gösterir (Kuyucak 1988; Özer vd 1998).

Atık sularda azot çoğunlukla organik azot ya da amonyak azotu şeklinde bulunur. Organik azot 'Kjeldahl metodu' ile ölçülür. Bu metotta ölçümde organik azot, amonyak şeklinde dönüştürülür ve amonyak miktarı titrasyonla bulunur. Yerleşim alanlarından gelen atık sularda fazla miktarda azot ve fosfor bulunur. Biyolojik yöntemlerle atık suyun arıtılmasında azotlu ve fosforlu bileşikler bakterileri besleyerek çoğalmalarını ve böylece biyolojik aktivitenin devamını sağlarlar. Endüstrilerden gelen atık sularda azot ve fosfor miktarı biyolojik aktivitenin devamı için yeterli olmayabilir. Bu durumda azotlu ve fosforlu maddeler besin maddesi olarak ilave edilmelidir. İlave edilecek azot ve fosfor miktarları, atık sudaki  $BOI_5/N$  ve  $BOI_5/P$  oranları sırasıyla 20/1 ve 100/1 olacak şekilde ayarlanır (Kuyucak 1988; Özer vd 1998).

### **2.2.3. Biyolojik özellikler**

Atık sudaki tek hücreli ya da çok hücreli patojenik mikroorganizmaların miktarı biyolojik testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri Kolibasili ve Streptococcus'tur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır (Gürbüz 2006).

### **2.3. Atıksuların Arıtılması**

Yüzeysel suların kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı ortam olarak kullanılması ile doğal dengelere getirebilecekleri kirlilik türleri Dünya Sağlık Örgütü'nce aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

- a) Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar
- b) Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme çeşitleri
- c) Endüstriyel atıklar
- d) Yağlar, petrol ve türevleri
- e) Sentetik deterjanlar
- f) Radyoaktif etkinlikler
- g) Pestisitler
- h) Yapay organik kimyasal maddeler
- i) Anorganik tuzlar
- j) Yapay ve doğal tarımsal gübreler
- k) Atık ısı

Atıksuların arıtımında temel amaç, atıksuların kirlilik derecelerinin, kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaçla kullanılan yöntemler genelde fiziksel, kimyasal ve biyolojik temel prosesler olarak üç grupta toplanabilir (Metcalf and Eddy 1991).

### **2.3.1. Fiziksel temel prosesler**

Arıtım yöntemleri arasında fiziksel kuvvetlerin önde ve baskın olduğu uygulamalar fiziksel temel prosesler olarak bilinmektedir. En önemli temel işlemler ızgara, karıştırma, flokülasyon, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon ve gaz transferidir. Fiziksel arıtmada atıksular, içerisindeki kaba maddeler ayrılarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) düşük olan sular haline getirilir (Ekmekyapar 2009).

### **2.3.2. Kimyasal temel prosesler**

Kimyasal maddelerin ilavesi veya diğer kimyasal reaksiyonlarla kirleticilerin giderilmesini veya çevrilmesini sağlayan arıtım metodu kimyasal temel prosesler olarak

adlandırılır. Atıksuların arıtılmasında, çöktürme, adsorpsiyon ve dezenfeksiyon en çok kullanılan yöntemlerdir (Ekmekyapar 2004).

### **2.3.3. Biyolojik temel prosesler**

Biyolojik aktivitelerle atıksuların arıtılması biyolojik prosesler olarak bilinmektedir. Biyolojik arıtma özellikle kolloidal veya çözünmüş halde bulunan parçalanabilir organik maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu maddeler ya gaz haline çevrilerek atmosfere verilmekte veya biyolojik hücre dokularına geçerek giderilmektedir (Metcalf and Eddy 1991). Biyolojik arıtım aynı zamanda atıksuda bulunan besin maddelerinin (azot ve fosfor) gideriminde kullanılmaktadır. Birçok durumda atıksular biyolojik olarak arıtılabilmektedir. Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve kimyasal yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan yöntemlerdir (Kabasakal 2001).

### **2.4. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Çevreye Etkileri**

Su kirliliğinin temel nedenlerinden birisi de ağır metallerdir. Yoğunlukları  $4,5 \text{ gr/cm}^3$ 'den büyük olan bütün metaller ağır metal olarak tanımlanır (Yıldız vd 2000).

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Çeşitli endüstrilerde kullanılan ağır metal atıklarının suya karışması kalıcı toksik etkiye sahip atıksuların oluşmasına neden olmaktadır. Ağır metallerin sulardaki birikimi, bunların nedenleri ve sonuçları önemli çevresel sorunlar arasına girmiştir (Samsunlu 1999).

Atıksuların kirlilik durumu kimyasal yönden incelendiğinde kirliliğin, organik veya inorganik nitelikte olduğu görülür. İnorganik kirlilik organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı yoktur. Seyrelme ve çökme olmadığı sürece çok zehirli boyutlara ulaşabilir. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOİ değereri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendine temizlenme veya arıtılmada etken mikroorganizmaları bile öldürebilen inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe neden olan civa (Hg), kurşun (Pb), krom (Cr), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), demir (Fe), bakır (Cu), inko (Zn) gibi ağır metaller ve radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları; deniz, gl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir (Anonim 1980).

Toksisiteleri açısından ağır metaller üç gruba ayrılabilir; ilk grupta bulunan Cu, Zn, Ni, V, Se gibi iz metaller biyolojik açıdan hücre yapısında besin maddesi olarak kullanılırlar. Sınır değerleri aşıldığında giderek zehirli olmaya başlarlar. Bu maddelerin bazıları nükleik asitlerle olan zararlı etkileşimleri sonucu kanserojen etki oluşturabilirler. İkinci grupta yer alan As, Sb, Bi, Tl gibi metaller, hiçbir biyokimyasal yararlılığı ve gerekliliği bilinmeyen zehirli maddeler olmalarına karşın organizmada sınır değerleri aşılmadıkça izin verilebilen metallerdir. Son olarak yer alan Pb, Cd, Cr, Hg gibi metaller ise, besin maddesi olarak kullanılmayan ve yüksek toksisitesi olan elementlerdir (Onar 1989).

Ağır metallerin çevreye yayınının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler imento üretimi, demir elik sanayi, termik santraller, cam üretimi, p ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1'de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir (Kahvecioğlu vd 2004).

**Çizelge 2.1.** Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri	Cd	C	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Halk sağlığı açısından çeşitli ülkelerde izin verilebilen en yüksek iz element konsantrasyonları hukuki düzenlemelerle belirlenmiştir. Ülkemizde ise, TS 266 olarak bilinen içme sularının fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren normlara göre izin verilebilen en yüksek iz element konsantrasyonları Çizelge 2.2’de verilmiştir (Samsunlu 1999).

**Çizelge 2.2.** TS 266 içme suyu standartları

İz anorganik madde	İzin verilebilen konsantrasyon (mg/L)	Üst sınır değeri (mg/L)
Pb	-	0,05
Se	-	0,01
As	-	0,05
Cr	-	0,20
CN	-	0,01
F	1,0	1,50
Fe	0,3	1,00
Mn	0,1	0,50
Cu	1,0	1,50
Zn	5,0	15,00

## 2.5. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu ağır metaller arasında en önemlileri Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V ve Zn sayılabilir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdukları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyobirikim) de söz konusudur. Biyobirikim, zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanması, metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır (Freedman 1995).

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır (John *et al.* 1996).

Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur (Siegel 2002).

Cr, Hg, Pb, Cd, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, silikat ve mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Suda çözünürlükleri oldukça düşüktür ve suda çok az bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksiktir. Mangan ve demir, ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar. Litrede 0,5 demir veya mangan içeren içme suları, mürekkep tadını vermektedir. Demir de mangan gibi, zehirsiz sayılmaktadır. Buna rağmen sulardaki yüksek demir konsantrasyonu mikrofloranın büyük ölçüde değişmesine neden olur. Demir oksit, demir hidroksit ve iki değerlikli demir bileşikleri fazla zararlı değildir. Çeşitli demir bileşikleri sert olmayan sularda pH'yı düşürmek suretiyle balıklara zehir etkisi yapmaktadır. Demir hidroksit balıkların solungaçlarını tıkayarak ölmelerine neden olur. 1 mg Fe/L balıklar için zararlı bir konsantrasyondur. İçme sularında ise 0,5 mg Fe/L, renk ve tat ile anlaşılacak bir konsantrasyondur. Nikelin zararlılık sınırı balıklar için 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için 3-4 mg/L'dir. 6 mg Ni/L sularda mikrobiyolojik olayları inhibe edebilir. Krom, kirlenmiş sularda hem katyon, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon formu katyon formundan daha etkilidir. Balıklar için toksite sınırı 28-80 mg Cr/L, içme suyunda ise 0,05 mg Cr/L'dir. Kirlenmiş sulardaki kurşun konsantrasyonu 0,1 mg/L'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Belirli konsantrasyonlarda çinko, sulardaki mikroflorayı olumsuz yönde etkilemektedir. Balıklar için toksite sınırı 0,3 mg/L'dir. Bakır ve nikel, çinkonun zehirleyici etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/L düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir. Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüten organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çökeler. Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Alabalıklar toksite sınırı 0,14 mg Cu/L'dir. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. 2,5 mg Cu/L yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0,05 mg Cu/L bulunmalıdır. Civa ve bileşikleri hem endüstriyel kaynaklarından hem de tohumlarda kullanılan ilaçlardan sulara karışmaktadır. Civa mikrofloraya kuvvetli zehir etkisi yapar. 100 mg Hg/L mikrobiyel aktivitenin durmasına neden olur (Filiz 2007).

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı

olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının veyiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (Kahvecioğlu vd 2004).

## 2.6. Krom

Krom dünya rezervleri bakımından yedinci, yerkabuğunda ise 21. sıradadır (McGrath and Smith 1990). Yerkabuğundaki miktarı 100 – 300 µg/g arasındadır. Toprakta ise 5-3000 µg/g arasında bulunur (Shewry and Peterson 1976; Carlos vd 2001). Dünyada krom üretimi yılda yaklaşık 107 tondur; bunun %60-70'i metal alaşımlarında (paslanmaz çelik), %15'i kimyasal endüstriyel proseslerde (dericilik, elektro kaplama) kullanılmaktadır (Stern 1982; Papp 1985; McGrath and Smith 1990; Carlos *et al.* 2001). Yaygın kullanımı neticesinde krom, hava, toprak ve su için tehlikeli kirleticilere dönüşmektedir. (Khasim *et al.* 1989; Armienta-Hernandez *et al.* 1995). Kirlenmemiş tatlı sularda krom konsantrasyonu 0,1-0,5 ppm arasında, okyanuslarda 0,0016-0,05 ppm arasında (De Filippis and Pallaghy 1994), kağıt endüstrisi çıkış sularında ise 80 ppm civarındadır (Carlos *et al.* 2001).

Kromun yaygın olarak kullanıldığı; metal kaplama, deri, tekstil kumaş boyası vb. sanayilerinde krom içeren atıksular oluşur. Metal kaplama sanayiinde arıtılmamış atıksular yaklaşık 100 mg/L Cr (VI) içerirler ki bu da izin verilen limit olan 0,05-1 mg/L'den oldukça fazladır (Arora and Pandey 1984; Thyagarajan 1992; Sudha and Emilia 2001).

Krom, periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Kromun pek çok oksidasyon basamağı bulunmasına rağmen en stabil ve en bilinen formu  $Cr^{+3}$  ve  $Cr^{+6}$ 'dır.  $Cr^{+3}$  ve  $Cr^{+6}$  çok değişik kimyasal özellik gösterirler.  $Cr^{+6}$  kromat ( $CrO_4^{-2}$ ) veya dikromat ( $Cr_2O_7^{-2}$ ) halinde bulunur (McGrath and Smith 1990).  $Cr^{+3}$ , oksit, hidroksit

veya sülfat halindeyken daha az kararlıdır ve toprak ve aquatik çevrede organik maddeye bağlı olarak bulunur.  $\text{Cr}^{+6}$  kuvvetli bir oksidanttır ve organik madde muhteviyatında  $\text{Cr}^{+3}$ 'e indirgenir; bu dönüşüm asidik çevrede, örneğin asidik toprakta çok daha hızlı olmaktadır (McGrath and Smith 1990). Bununla birlikte, yüksek miktarda  $\text{Cr}^{+6}$ , çevrenin indirgeme kapasitesini aşar ve böylece kirletici olmayı sürdürür.  $\text{Cr}^{+3}$  ayrıca fazla oksijen olması durumunda daha toksik form olan  $\text{Cr}^{+6}$ 'ya dönüşebilir (Vajpayee *et al.* 1999; Carlos *et al.* 2001).

### 2.6.1. Krom kaynakları

Kromun doğal kaynakları da bulunurken krom (III)'ün hemen hemen hepsinin, krom (VI)'nın ise büyük bir kısmının kaynağı endüstriyel aktivitelerdir. Kromun endüstriyel kullanım akışı kromit olarak (genellikle demir kromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) madenlerden çıkarılışıyla başlar. Kromit cevherlerinin direk kullanımları olsa da, bilhassa ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır, krom cevherinin çok büyük bir çoğunluğu yükseltgenmiş veya indirgenmiş olarak bulunur (Kimbrough *et al.* 1999).

Krom bileşenleri elektrikle kaplamada, metal cilalamada, magnetik şeritlerde, renk veren maddelerde, deri tabaklamada, tahta korumada, kimyasal üretimde, elektriksel ve elektronik cihazlarda, katalizde vs. yaygın olarak kullanılmaktadır (Mohan and Pittman 2006).

### 2.6.2. Kromun çevreye ve canlılara etkileri

Kromun biyolojik etkileri, oksidasyon basamaklarına göre değişir;  $\text{Cr}^{+6}$  çoğu organizmalar için oldukça toksikken  $\text{Cr}^{+3}$  hemen hemen zararsızdır (Wong and Trevors 1988; Katz and Salem 1993). Krom toksisitesi  $\text{Cr}^{+6}$ 'nın daha düşük oksidasyon kademelerine indirgenmesi ile ilişkilidir.

Krom (VI) bileşikleri, sudaki hareketlilikleri ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle Cr (III)'e göre çok daha zehirlidir. Diğer yandan krom (III) çevre koşullarında çözüldüğünden dolayı hareketli değildir. Krom (VI)'nın topraktaki en çözünebilir, hareketli ve zehirli şekli kromat ve dikromattır. Oksijenli ortamlarda krom (VI) hızla krom (III)'e indirgenir.

Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına, oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Kromun hem yararlı hem de zararlı özellikleri vardır (Mohan and Pittman 2006). Kromla temas dört yolla olur: deriden absorpsiyon yoluyla, yemek yoluyla, teneffüs yoluyla ve solumanın ardından yemeye. Krom (VI) ve krom (III) arasındaki farklar şunlardır: krom (VI) çok güçlü bir oksidan olabilirken krom (III) değildir; ayrıca kromat iyonu, krom (III)'ten katkat fazla hızlarda hücre zarlarından geçebilir (Kimbrough *et al.* 1999).

Cr<sup>+6</sup>'ya maruz kalındığında, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere (Kaufman 1970), mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir (Browning 1969; Gupta 2001).

Cr<sup>+6</sup> canlı hücrelere önemli hasarlar verirken Cr (III) daha az toksiktir çünkü düşük çözünürlüğü sayesinde yer altı sularına filtrelenmez ve bitkiler tarafından alımı da olmaz. Bununla birlikte, bitkilerle çalışmalar göstermiştir ki Cr<sup>+6</sup>'dan yüksek konsantrasyonlarda Cr (III) mevcudiyeti, canlı dokularında önemli problemlere neden olmuştur. Arpa fidelerinin 100 µM Cr (III) ile büyümeleri %40 oranında engellenirken aynı miktarda Cr<sup>+6</sup>'da filizlerde %75, kökte %90 oranında engellenmiştir (Skeffington *et al.* 1976).

Genel olarak Cr (VI)'nın atık sular için maksimum derisim limiti 0,1 mg/L olarak sınırlandırılmıştır (Verma *et al.* 2005; Dubey *et al.* 2006). İçme suları içinse limit 0.05

mg/L'dir (Raji and Anirudhan 1997; Baran vd 2006; Dubey *et al.* 2006; Malkoç ve Nuhoglu 2006). Motomizu *et al.* (2003), yağmur suyunda ortalama toplam krom miktarının 0,2-1 µg/L olduğunu belirtmiştir. Yüzey sularının doğal krom içeriği yaklaşık 0,5-2 µg/L, erimiş krom içeriği ise 0,02-0,3 µg/L civarındadır. Genel olarak yer altı sularındaki krom derişimi düşüktür (<1 µg/L) (Fawell *et al.* 2004).

## 2.7. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Sulardan toksik ve ağır metallerin uzaklaştırılması en önemli çevre sorunlarından biridir. Çok uzun zamandır bu gibi problemlerle karşılaşılmasına rağmen etkili çözümler getirilememiştir. Ağır metal içeren atıksular işletmede uygulanan işlemlere, kullanılan malzemelere, kullanılan suya, işletmenin kapasitesine göre büyük farklılık gösterirler. Ağır metal iyonu içeren atıksuların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atıksuyun debisine ve karakteristiklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntemle bağlı olmakla beraber, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşimi şekline dönüştürülmesine dayanır (Uslu vd 1995). Ağır metallerle kirlenmiş atıksular genellikle ters osmoz, iyon değişimi, adsorpsiyon, sedimentasyon ya da kimyasal çöktürme yoluyla arıtılmaktadır (Hannas *et al.* 1977; Lanouvette 1977; Aksu ve Kutsal 1986). Tüm bu prosesler hem yüksek enerji ihtiyacı hem de pahalı sentetik reçineler ve kimyasalların kullanımını gerektirir.

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı başlıca dört kısımda incelenir.

**a) İndirgeme-çökeltme yöntemi:** Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilen bir şekline indirgendikten sonra, nötralize edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir. Metali ayırmak için karıştırma, flokülasyon ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır. Krom (VI) içeren atıksuların bilinen arıtım yöntemleri kimyasal indirgeme, iyon değişimi, elektrokimyasal indirgeme, buharlaştırarak geri kazanma olmak üzere dört kısma ayrılır. Bunlardan başka aktif karbon adsorpsiyonu ters osmoz vb. gibi daha spesifik arıtım prosesleri de vardır (Gurnham 1965).

**b) Yükseltgeme – çökeltme yöntemi:** Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde, havalandırma – sedimantasyon – filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Çöktürme havuzunda, yükseltgenmenin tamamlanması için gereken sürede tutulduktan sonra yükseltgenmiş metal filtre ile sudan ayrılır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için, yalnızca havalandırma genel olarak etkisizdir. Bu durumda prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksuların arıtımında kullanılır. Fe (II) iyonlarının giderilmesindeki en önemli yöntem pH'yı 7 civarına getirip kimyasal çöktürme yapmaktır (Gurnham 1965).

**c) Nötralizasyon – çökeltme yöntemi:** Krom (VI), bakır (II), çinko (II), nikel (II), demir (II), kadmiyum (II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak nötralize edilir. Hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır. Amonyak ve siyanür gibi maddelerle kompleksleşmiş durumda bulunan metal iyonlarını çöktürmek için de sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılır. Bu yöntem “doğrudan çöktürme” yöntemi olarak da bilinir (Anonim 1980).

**d) İyon değişimi:** Bu yöntem ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Keskinler vd 1994).

### 2.7.1. Krom giderim yöntemleri

$Cr^{+6}$  iyonunu atıksudan uzaklaştırmak için kullanılan konvansiyonel yöntemler Çizelge 2.3'de özetlenmiştir. Çizelge 2.3'de aynı zamanda bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları belirtilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Atıksulardan metal giderim teknolojileri

Metot	Dezavantajları	Avantajları
Kimyasal Çökelme	a. zor ayırım b. toksik çamur problemi c. çok etkili değil d. metal ve su geri kazanımına dikkat edilmez.	Kolay Nispeten ucuz
Elektrokimyasal arıtma	a. yüksek metal konsantrasyonları için uygulanması b. spesifik koşullara (girişim yapan bileşiklerin varlığı) karşı hassas olması c. yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti	Metal geri kazanımı
Ters osmoz	a. yüksek basınçta çalışması b. membran tıkanması c. pahalı	Çıkış suyu saftır. (yeniden kullanılabilir)
İyon değişimi	a. partiküllere karşı hassas b. reçinelerin pahalı olması	Etkili metal geri kazanımı mümkün
Adsorpsiyon	a. bazı metaller için etkili olmaması	Konvansiyonel sorbent kullanımı

Bu arıtma proseslerinin uygulanması, teknik veya ekonomik zorluklar nedeniyle zaman zaman mümkün olmaz. Bu durum yeni teknolojilerin araştırılmasına yöneltmiştir. Biyosorpsiyon bu yönelişin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Toksik metallerin atıksulardan giderimini içeren yeni teknolojilerin araştırılmasıyla, farklı biyolojik materyaller ile metal bağlama kapasitesine dayanan “biyosorpsiyon” a verilen önem artmıştır. Özellikle düşük konsantrasyona sahip atıksuların arıtılmasındaki başarısı ve ekonomik oluşu araştırmacıları bu konu üzerine yoğunlaşmaya itmiştir (Volesky 1986; Veglio and Beochini 1997).

## 2.8. Adsorpsiyon

Bir katının veya bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denmektedir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde ise negatif adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Berkem vd 1977; Inglezakis *et al.* 2006).

Bir başka deyişle bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanır. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir.

Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayıcı maddeye adsorban denir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi adsorbat ve adsorbanın etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlı olmaktadır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedirler (Alyüz vd 2005).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Katı yüzeyinde adsorpsiyon söz konusu olduğunda olay şöyle açıklanabilir; Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekmekte ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olmaktadır. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyinde adsorplanması gerçekleşmiş olmaktadır (Berkem vd 1977; Somorjai 1994).

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç koşulun sağlanması gerekmektedir.

- a) Adsorplayıcı maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorplayıcı maddenin etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.
- b) Adsorplayıcı maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- c) Adsorpsiyon işlemi, bu iki aşamadan sonra çözünmüş maddenin adsorplayıcı madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanmasıyla son bulmaktadır (Karpuzcu 1984).

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1998).

Günümüzde adsorbsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorbsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon, adsorbe edilen maddenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre;

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- İyonik adsorpsiyon

olmak üzere üçe ayrılır (Atkins 1999).

**Fiziksel adsorpsiyon:** Adsorpsiyon madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon tersinir ve çok tabakalı olup, proses çabuktur. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpisi 35 kJ/mol'den küçüktür. Gaz-sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılmasını, şeker çözeltisinin renginin giderilmesini, asal gazların ve metanın adsorpsiyonunu örnek olarak verebiliriz (Atkins 1999).

**Kimyasal adsorpsiyon:** Adsorblanan taneciklerin, adsorblanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorbsiyon şeklidir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan reaksiyon entalpisine bakılarak ayırt edilir. Genel olarak bir adsorpsiyon olayının reaksiyon entalpisi 35 kJ/mol'den büyük ise kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasında bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersinmezdir ve tek tabakada gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir (Atkins 1999).

**Çizelge 2.4.** Fiziksel adsorpsiyon ve Kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
- Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir	-Kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir.
-Reaksiyon genelde tersinirdir.	- Reaksiyon genelde tersinmez.
-Reaksiyon birden çok tabakada gerçekleşir.	- Reaksiyon tek tabakada gerçekleşir.
-Reaksiyon entalpisi 35kj/mol'den daha küçüktür.	-Reaksiyon entalpisi 35kj/mol'den daha büyüktür.
-Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır.	-Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artmaktadır.
-Adsorbat ile adsorbent arasındaki bağlar zayıftır.	- Adsorbat ile adsorbent arasındaki bağlar kuvvetlidir.
- Düşük sıcaklıklarda dahi gerçekleşebilir.	-Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

**İyonik adsorpsiyon:** Yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterdeki adsorbanların çekilmesi sonucu oluşur. Adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbatların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi şeklindeki sürece iyon değişimi adı verilir (Ekmekyapar 2009). Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Atkins 1999).

Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar (Ross and Oliver 1964; Hassler 1974).

## 2.9. Biyosorpsiyon

Genel tanım olarak; biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) yapılan adsorpsiyon işlemi “biyosorpsiyon” olarak adlandırılır. Bunun yanında son yıllarda biyosorpsiyon kavramının daha özel manada; metal iyonlarının sulu ortamdan, yaşamayan (ölü) biyokütle ile uzaklaştırılması olayı olarak kullanılması da yaygınlaşmaktadır (İleri 2000).

Biyolojik materyaller ile adsorpsiyon, ucuz adsorpsiyon materyallerinin kullanıldığı alternatif teknolojilerden biri olup sulu çözeltilerden Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Mn, Fe, Co ve Se gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan teknolojidir (Ekmekyapar 2009).

Biyosorpsiyon biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde akümüle etmesidir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır (Sternberg *et al.* 2002). Bunun yanında son yirmi yıldır birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyoküteller karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyoküteller arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyoküteller, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları vb. maddeler yer almaktadır (Chubar 2004).

Metal bağlama kapasitesine sahip biyokütle türleri üzerindeki çalışmalar 1985'ten beri hız kazanmıştır. Bazı biyokütle türleri gerçekten ağır metal akümülyasyonunda çok etkilidirler. Arıtma amacıyla kullanılan biyokütellerin seçiminde kolay elde edilebilirlik önemli bir faktördür. Biyokütlenin doğada kolay bulunabilen hatta atık maddelerde bulunan türleri tercih edilmelidir. Bazı biyosorbentler herhangi bir öncelik olmaksızın ağır metalleri bağlayabilmesine rağmen bazıları sadece belli tip metalleri bağlayabilmektedir (Özvardarlı 2006).

Metal biyosorpsiyonunda kullanılacak biyoküteller seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel atıklardan veya doğadan elde edilebilen ve hızlı üreyen mikroorganizmalar seçilmelidir (Volesky and Vieira 2000).

## 2.10. Biyosorpsiyonun Tercih Edilmesinin Sebepleri

Ağır metal iyonlarının kimyasal gideriminde iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtmalar gerektiren klasik arıtım teknikleri, pahalı, zahmetli ve az verimlidir. Biyosorpsiyon yönteminin kullanıldığı arıtma tesislerinin kurulma ve işletme maliyetleri kimyasal arıtma yöntemlerine göre çok daha düşüktür. Ayrıca ağır metal adsorpsiyonunda biyokütlenin kullanılması; adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek oluşu, ucuz ve bol bulunabilirliği, prosesin; yüksek sıcaklık, basınç gibi özel şartlar gerektirmemesi açısından tercih nedenidir. Adsorpsiyonun tersinir olması dolayısıyla, değişen asitlikle ve sıcaklıkla adsorplanan metal iyonu ortama geri verilir ve böylece metal iyonları atıksudan geri kazanılabilir (Aksu vd 1994; Volesky 2001).

Biyosorpsiyonun avantajları ve dezavantajları şöyle açıklanmaktadır:

### •Avantajları

1. Ölü biyomas genellikle, atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
2. Biyomas cansız olduğundan, üreme parametreleri elimine edilmektedir.
  - a) Besleme akımı besin ortamı bileşenlerini içermez.
  - b) Dış akımda kullanılmamış besin ortamı bileşenleri bulunmaz.
  - c) Besin ortamının bileşenleri ile metal kompleksleşmesi problemi yoktur.
  - d) Metallerle kompleksleşebilen metabolik ürün oluşumu söz konusu değildir.
  - e) Proses fizyolojik sınırlamalardan bağımsızdır. Örneğin çoğu organizma zayıf asidik ya da nötr pH değerlerinde ürer. Buna karşın sadece kuvvetli asidik pH'larda adsorplanabilen kimi metaller vardır.

3. Metal giderimi çok hızlıdır ve verimlidir; biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
4. Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.
5. Metal desorbe edilir, geri kazanılabilir.
6. Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

- Dezavantajları

1. Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metalle doymun hale gelir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda, daha ileri arıtım için, metali desorbe etmek gerekir.
2. Ölü hücreler, çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.
3. Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır.
4. Organometalik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir (Macaskie and Dean 1989; Veglio *et al.* 1997).

## 2.11. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

- **Sıcaklık:** Sıcaklık biyosorpsiyonu etkileyen bir faktördür. Biyosorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte biyosorpsiyon prosesi, ekzotermik bir proses ise biyosorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklıkla artacaktır (Benefield *et al.* 1982).
- **pH:** Ortamın pH'sı, birçok nedenden dolayı biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar (Weber 1972).

Adsorban negatif yüklü olduğu için adsorbent pozitif yüklü olmalıdır. Bu sebeple böyle bir adsorpsiyon olayı pH düştükçe daha fazla gerçekleşir.

- **İyon etkisi:** Adsorbent ve adsorbanın ikisinde pozitif yüklü olduğunda adsorpsiyon olayı ya çok az olur ya da hiç olmaz. Ortama eklenen negatif yüklü iyonlar ile adsorbentın yüzeyi negatif hale getirilir ve adsorpsiyon gerçekleşir.

- **Biyosorbentın özellikleri:** Biyosorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, biyosorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Biyosorbentın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve parçacıklı bir yapıda olması istenir (Weber 1972).

Adsorbentın tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından adsorpsiyonda artar.

- **Karıştırma hızı:** Biyosorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (Benefield *et al.* 1982).

- **Biyosorplanan madde ve çözücünün özellikleri:** Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Biyosorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve biyosorbent üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofilik özellikleri ne kadar güçlü ise yüze tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken,

zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır (Weber 1972; Keskinler vd 1994).

## **2.12. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Muslu 2002).

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir (Berkem ve Baykut 1977; Boysan 2008).

Adsorpsiyon izotermi, adsorbent üzerinde biriken adsorbatın miktarı ile sabit sıcaklıkta sıvı fazda kalan adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge ilişkilerini açıklar. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun arıtma prosesi olarak kullanılabilirliği hakkında bilgi verir (Şencan 2006).

Ağır metal iyonlarının biyosorbent yüzeyine bağlanması, adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermidir (İleri 2000).

### **2.12.1. Langmuir izotermi**

Tek tabaka adsorpsiyonu için uyarlanmış teorik bir modeldir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur, adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

- Katı yüzeyine adsorblanan moleküller tek tabaka şeklindedir.
- Adsorbsiyonun tamamı aynı mekanizma ile gerçekleşir, adsorplanmış yapılar birbirinin aynısıdır.
- Adsorblayan katının tüm konumları aynı aktiviteye sahiptir.
- Adsorbent homojendir (Gürbüz 2006).

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır (Şencan 2006).

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeyde tutulmuş madde miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı, adsorplanacak madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Şencan 2006).

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği ortaya koymuştur.

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC) \quad (1.1)$$

$$x = C_{ads} = C_o - C_e \quad (1.2)$$

Burada;

$q_e = X/M$  = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

$a$  = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

$b$  = Enerji ile ilgili sabit

$C$  = Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izotermi linerize edilmiş şekli ile;

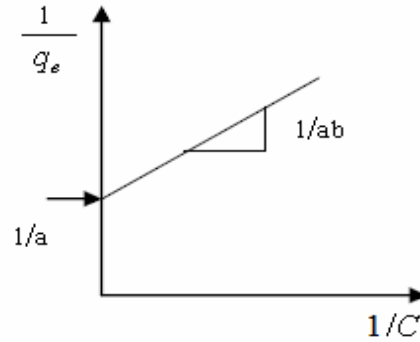
$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (1.3)$$

veya

$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (1.4)$$

denklemini elde edilir.

C ye karşı  $C/(X/M)$  değerleri veya  $1/C$  ye karşı  $1/(X/M)$  değerleri kullanılarak elde edilen bu grafikler yardımı ile a ve b değerleri hesaplanabilir.



**Şekil 2.1.** Langmuir izotermi

Langmuir modelinden elde edilen a ve b değerlerinin büyüklüğü iyi bir biyosorpsiyona işaret etmektedir.

### 2.12.2. Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik eşitlik geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorplayıcı maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir: diğer bir ifade ile farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşur. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir ( Şencan 2006).

$$q_e = x/m = K_F C^{1/n} \quad (1.5)$$

$$x = C_{ads} = C_0 - C_e \quad (1.6)$$

$q_e = X/M$  = Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorblanmış madde miktarı (g/g)

$M$  = Adsorblanan maddenin ağırlığı (g)

$X$  = Adsorblanan madde miktarı (g)

$K_F$  = Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

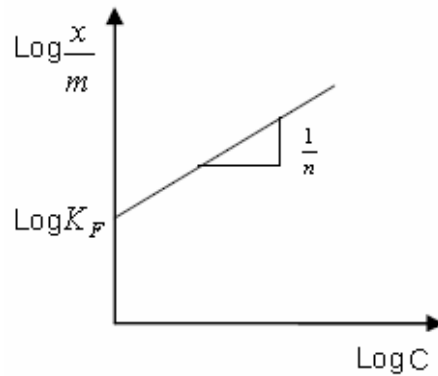
$n$  = Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit ( $n > 1$ )

$C$  = Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi (mg/L)

Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile

$$\log (X / M) = \log K_F + (1 / n) \log C \quad (1.7)$$

elde edilir.  $\log C$  ye karşı  $\log (X/M)$  değerleri kullanılarak elde edilen bu grafik yardımı ile  $K_F$  ve  $n$  değerleri hesaplanabilir.



**Şekil 2.2.** Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon modeli seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonu karakterize ettiğinden, adsorpsiyon kapasitesinin ölçüsü olan  $K_F$ , düşük metal konsantrasyonlarına sahip çözeltilerde, dengede adsorplanan metal miktarının artışına paralel olarak büyük değerler alır.  $1/n$  ise daha çok yüksek konsantrasyonlarda dengede adsorplanan metal miktarının fazla olduğunun göstergesidir. Yani  $K_F$  düşük metal konsantrasyonlarındaki,  $1/n$  ise yüksek metal konsantrasyonlarındaki değişimlere karşı duyarlıdır. Dik eğimler vererek yükselen adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon şiddetinin büyük olduğunu gösterir. Özetle yüksek  $K_F$  ve  $1/n$  değerleri iyi bir adsorpsiyonu karakterize etmektedir (Sağ 1993).

Genel olarak Freundlich modeli konsantrasyon arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise adsorbent yüzeyinde belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Weber 1972).

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden biyosorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derisim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izotermde de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden, Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır. Bu izoterm türü heterojen sistemlerin tanımlanmasında başarıyla kullanılabilir (Sağ vd 2000; Yavuz vd 2003; Akkaya vd 2005).

### **2.12.3. BET izotermi**

Başlangıçta adsorplayan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse izoterm, belli bir doygunluk değerinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili olarak kullanılan izoterm S.Brunauer, P.Emmett ve E.Teller (1938) tarafından geliştirilen BET izotermidir (Berkem 1977). BET modelinde de Langmuir Modelinde yapılan kabuller

yapılmaktadır. Model her bir tabakaya Langmiur Denklemini uygulamaktadır ve bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolması gerekmediğini kabul etmektedir ve denklem aşağıdaki gibi verilmektedir (Volesky 2004).

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{B.C_e.q_0}{(C_s - C_e)[1 + (B-1)\left(\frac{C}{C_s}\right)]} \quad (1.8)$$

Bu eşitlik aşağıdaki şekilde de doğrusallaştırılabilir:

$$\frac{C}{(C_s - C_e)q} = \frac{1}{Bq_0} + \frac{(B-1)}{Bq_0} \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (1.9)$$

BET Denkleminde:

$q_e = x/m$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg adsorbat/g adsorban)

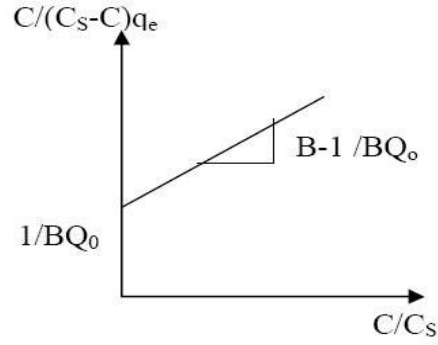
$C_e$ : Denge de sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

$C_s$ : Çözeltinin doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

$q_0$ : Enerji ile ilgili sabit

$B$ : Birim adsorbent üzerinde adsorplanan maksimum metal iyonları miktarını (mg metal/g adsorban) verir.

$(C_e/C_s)$ 'ye karşılık  $(C_e/(C_s - C)q_e)$  değerleri grafiğe geçirilirse  $B$  ve  $q_0$  değerleri bulunur.



**Şekil 2.3.** BET izoterminin Lineerize şekli

Bu üç izotermde, atıksulardan elde edilen adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılmaktadır. Genellikle BET izotermi Langmuir ve Freundlich izotermi kadar sıklıkla kullanılmaz. Bu iki izoterm çevre mühendisliğinde oldukça geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Benefield *et al.* 1982).

### 2.13. Adsorpsiyon Kinetikleri

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir. Kinetik modeller potansiyel hız kontrol adımlarını ve adsorpsiyon prosesinin hızını incelemek için kullanılırlar. Adsorpsiyon mekanizması adsorbantın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Bir çözeltide bulunan adsorbantın adsorban tarafından adsorplanması 4 önemli aşamada incelenebilir.

- a. Sıvı veya gaz fazda bulunan adsorbant molekülleri, adsorbantı kaplayan bir film tabakasına difüze olur.
- b. Film tabakasına gelen adsorbantın, adsorbantın gözeneklerine difüzyonu.
- c. Adsorbantın, adsorbantın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (partikül içi difüzyon).
- d. Adsorbantın, adsorbantın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon) (Karadaş 2004).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Lagergren'in birinci derece eşitliği genellikle aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.10)$$

Buradaki  $q_e$ ; denge zamanındaki adsorplanan miktar (mg/g),  $q_t$ ; t zamanındaki (dak.) adsorplanan miktar (mg/g), ve  $k_1$  pseudo I. derece adsorpsiyonunun hız sabitidir ( $dk^{-1}$ ). Formülün integrali alınır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.11)$$

veya

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.12)$$

elde edilir. (t)'e karşı  $\log(q_e - q_t)$  grafiği veya (t)'e karşı  $\ln(q_e - q_t)$  grafiği, eğim  $k_1$  ve kesim noktası  $\ln q_e$  ile lineer bir ilişki vermektedir.

Pseudo ikinci derece kinetik hız denklemi ise aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 t} \quad (1.13)$$

Differensiyel denklem ise aşağıdaki gibidir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.14)$$

Buradaki  $k_2$ ; pseudo II. derece adsorpsiyonunun hız sabitidir ( $\text{g/mg}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ). Eşitliğin integrali alınır;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.15)$$

Eğer II. derece kinetik eşitliği uygunsa, eşitliğin  $t$ 'ye karşı  $t/q$  grafiği, lineer bir ilişki vermektedir.  $q_e$  ve  $k_2$  grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilir. Tepkime hız sabitinin sıcaklıkla olan ilişkisi ilk olarak Arrhenius tarafından tanımlanmış, o yüzden aşağıda verilen eşitlik Arrhenius denklemi olarak bilinmektedir.

$$k_2 = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1.16)$$

Eşitliğin her iki tarafının  $\ln$ 'i alınır;

$$\ln(k_2) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R_G} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.17)$$

Burada;

$E_a$ : Aktivasyon enerjisi (j/mol)

$k_0$ : Arrhenius sabiti, frekans faktörü (L/ g.dak)

$R$ : ideal gaz sabiti (8.314 j/mol K)

$T$ : Mutlak sıcaklık ( K )' dir.

Bir tepkimenin başlaması için moleküllerin sahip olması gereken minimum enerji seviyesi “aktivasyon enerjisi” olarak tanımlanır. Biyosorpsiyonun sıcaklığa bağlı olduğu durumda, her sıcaklık için farklı hız sabitleri elde edilir. Yukarıdaki denklemde verilen doğrusallaştırılmış Arrhenius eşitliğinden yararlanarak  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi, y ekseninin kesim noktasından Arrhenius sabiti bulunur (Gürbüz 2006).

#### 2.14. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve  $\Delta H^\circ$  ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde içe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve  $\Delta S^\circ$  ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir (Özli 2010).

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif  $\Delta H^\circ$  (ısı açığa çıkar) ve pozitif  $\Delta S^\circ$  (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler.  $\Delta H^\circ$  değeri pozitif ve  $\Delta S^\circ$  değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir.  $\Delta H^\circ$  değeri pozitif ve  $\Delta S^\circ$  değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerinin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa,  $\Delta H^\circ$  pozitifdir.  $\Delta H^\circ$  pozitif ise reaksiyon endotermiktir.  $\Delta H^\circ$  negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi  $\Delta G^\circ$  ile ifade edilir. Negatif  $\Delta G^\circ$

değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve reaksiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.18)$$

$\Delta G^0$ : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)       $\Delta H^0$ : Entalpideğişimi (kJ/mol)  
 $\Delta S^0$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)      T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değeri denge sabiti olan  $K_c$  ile  $\Delta G = -RT \ln K_c$  hesaplanır. Daha sonra  $\ln K_c$  ile  $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  hesaplanabilir. R= Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.19)$$

## 2.15. Kullanılan Biyosorbentlerin Özellikleri

### 2.15.1. Çay posası (*Camelia sinensis*)

Günümüzde üretimi yapılan birbirinden farklı 3 tip çay bulunmaktadır. Bunlar; siyah, yeşil ve oolong çayıdır. Çay; (-)-epigallokatesin-3-gallat (EGCG), (-)-epigallokatesin (EGC), (-)-epikatesin-3-gallat (ECG) ve (-)-epikatesin (EC) olarak ifade edilen polifenolik bileşikleridir ki bunların genel adı katesinlerdir. Çay yaprakları biçildikten sonra rulo haline getirilerek ısıtılmakta ve böylece polifenol oksidaz enzimi inaktif hale getirilmektedir (Koo and Cho 2004).

Çay yaprağının bileşimi Çizelge 2.5’de gösterilmiştir (Kacar 1987; Wu *et al.* 1998; Trevisanato and Young-In Kim 2000).

**Çizelge 2.5.** Çay Yaprağının Bileşimi

Bileşen	%, Kuru maddede
Flavanoller (Katesinler)	17-30
Epikatesin (EC)	1-3
Epikatesingallat (ECG)	3-6
Epigallokatesin (EGC)	3-6
Epigallokatesin galat (EGCG)	9-13
Katesin (C)	1-2
Gallokatesin (GC)	3-4
Flavanoller ve flavanol glikozitleri	3-4
Leykoantosiyantinler	2-3
Polifenolik asitler ve depsitler	5
Toplam polifenoller	30-36
Kafein	3-4
Aminoasit ve protein	15-19
Basit karbonhidratlar	4
Polisakkaritler	13
Kül	5
Selüloz	7
Lignin	6
Lipit	2-3
Organik asitler	0.5-1.5
Pigmentler	0.5

### 2.15.2. Limon kabuğu (*Citrus limonum*)

Limon, ılıman iklime sahip bütün memleketlerde kültür şekilleri yetiştirilen yaprak dökmeyen, uçucu yağ taşıyan küçük ağaçların meyvesidir. En çok bilinen narenciye türlerinden biridir. Yumurta biçiminde, kabuğu güzel kokulu suyu ekşi olan meyvedir. Kabuklarından limon esansı çıkarılır. C vitamini, şeker, müsilaj, sitrik asit ve tuzları bakımından zengindir.

Bu araştırmada alınan limonlar kabukları soyularak ve soyulan kabuklar etüvde kurutulularak kullanılmıştır.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Biyosorbentler ve Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan çay posası “Doğuş Çay Karadeniz Siyah Filiz Çayı” alınarak demlenen çay otlarından elde edilmiştir. Limon kabukları ise alınan limonların kabuklarının soyularak, kurutulmasıyla elde edilmiştir.

Çay bitkisinin Latince adı *Camelia sinensis* ve limon bitkisinin Latincesi ise *Citrus limonum*’dur.

Çalışmalarda kullanılan kimyasal Merck Birpa marka olup yapay atıksu hazırlamak için  $K_2Cr_2O_7$  formu kullanılmıştır. pH’yı ayarlamak ve aktifleştirme çalışmaları için  $H_2SO_4$  ve NaOH kullanılmıştır.

#### 3.2. Deney Sistemi

Biyosorpsiyon denemeleri, 250 mL’lik erlenler içine 100 mL adsorpsiyon çözeltisi ve biyosorbent konularak kesikli bir sistemde yapılmıştır. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen Make Shin Saeng marka skıl 601 L model özelliklerine sahip bir çalkalayıcıdan, biyosorbentin metal çözeltisine eklendiği an  $t=0$  anı olarak kabul edilip belli aralıklarla numuneler alınmıştır. Alınan numuneler, Schleicher&Schüll 5893 marka filtre kâğıdından süzölmüş ve süzöntü, adsorplanmadan kalan metal iyonu konsantrasyonunu tayin etmek için kullanılmıştır.

### 3.3. Biyosorbentlerin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çay posası önce diğer çözülebilir safsızlıklardan ve renkli bileşiklerden arındırılmak için saf su ile rengi berraklaşana kadar birkaç kez yıkandı. Rengi giderilmiş çay posası 80°C sıcaklıkta 48 saat etüvde kurutuldu ve 1 mm gözenek çapındaki elekten geçirilerek deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirildi.

Çalışmalarda kullanılan diğer adsorbent olan limon kabuğu ise limonların kabuklarının soyulup, küçük parçalara ayrılmasıyla elde edildi. Daha sonra safsızlıklarından arındırmak için limon kabukları saf su ile yıkandı. Limon kabukları daha sonra 110°C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutuldu ve havanda öğütülerek 1 mm gözenek çapında ki elekten geçirilerek deneylerde kullanılabilir hale getirildi.

### 3.4. Aktifleştirme Çalışmaları için Çay Posasının Hazırlanması

Aktifleştirme çalışmalarında kullanılan çay posasından 20 gr tartılarak saf su ile yıkanmış ve 80°C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutulmuştur. Ardından çay posası 1 molar 100 mL'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin içine konularak 200 rpm karıştırma hızı ve 25°C sıcaklıktaki çalkalayıcıda 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra biyosorbent saf su ile birkaç kez yıkanarak filtre kâğıdından süzölmüştür. Süzöntüden kalan biyosorbent tekrar 80°C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve krom (VI) gideriminde biyosorbent olarak kullanılmıştır.

### 3.5. Cr<sup>+6</sup> Stok Çözeltisinin Hazırlanması

50 mg/L'lik Cr<sup>+6</sup> stok çözeltisi 0,141 g susuz K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'nin 1L deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır.

### **3.6. Analiz Yöntemleri**

Biyosorpsiyon ortamındaki serbest  $\text{Cr}^{+6}$  iyon konsantrasyonunu tayin etmek için Shimadzu UV-160A model spektrofotometre kullanılarak 540 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu araştırmada yapılan ön denemelerle çay posasının ve limon kabuklarının krom ( $Cr^{+6}$ ) iyonlarını iyi giderdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için çay posası 1 M sülfirik asit’de aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemlerinden sonra çay posasının adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür.

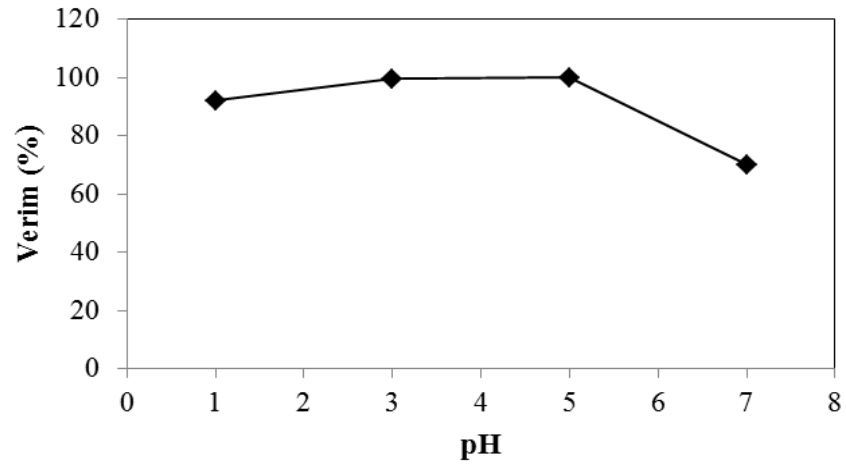
##### 4.1. Çay Posası ile Krom ( $Cr^{+6}$ ) İyonlarının Giderimi

###### 4.1.1. Başlangıç pH’sının biyosorpsiyona etkisi

Ortamın pH’sı ağır metallerin organizmalara adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH’sından etkilenmektedir. Ağır metal iyonlarının organizmalara adsorpsiyonunu etkileyen en temel parametrenin ortamın başlangıç pH’sının aldığı değer olduğu yapılan çalışmalar sonucu saptanmıştır. Genellikle asidik pH’larda adsorpsiyon miktarı yüksektir (Aksu vd 1994; Nourbakhsh *et al.* 1996; Kapoor *et al.* 1999; Matheickal *et al.* 1999; Yang and Volesky 1999; Yin *et al.* 1999; Figueira *et al.* 2000).

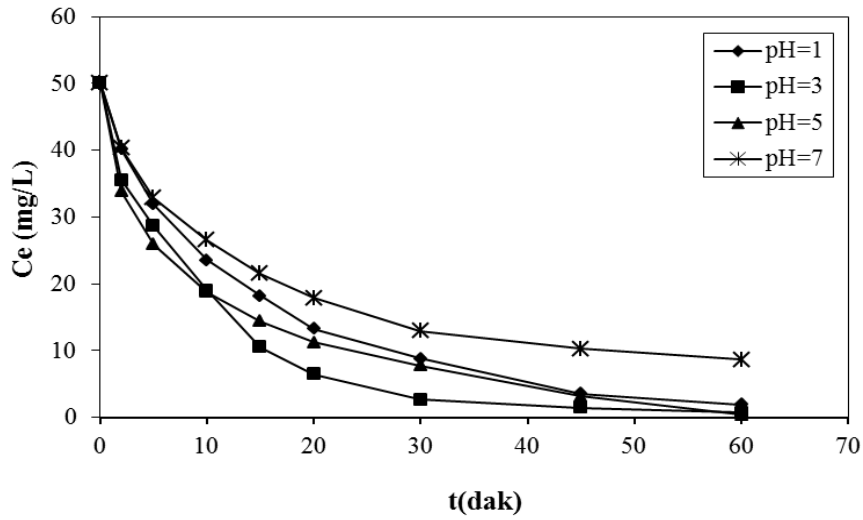
Bu araştırmada,  $Cr^{+6}$  iyonlarının çay posası (*Camelia sinensis*) üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH değeri 1, 3, 5 ve 7 olarak değiştirilmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinde çay posasının  $Cr^{+6}$  iyonlarını adsorplama verimleri pH 1’de %92,14, pH 7’de ortamda mevcut hidroksit iyonlarının krom biyosorpsiyonunu engellemesinden dolayı verim %70’e düşmüştür (Şekil 4.1). pH 3’te ise verim %99,5’tir. Ancak pH 5’te yani çözeltinin kendi pH değerinde verim %99,9’a yükselerek en iyi verim bu pH değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle  $Cr^{+6}$  iyonlarının gideriminde optimum pH değeri 5 olarak tespit edilmiştir.

Çözeltinin kendi pH değerinde maksimum giderim veriminin sağlanması, pratikte yapılacak çalışmalarda çözeltinin pH'sını ayarlamak için ek kimyasal madde kullanmadan arıtım sağlayacağı için önemli bir avantaj olarak görülebilir ve biyosorbentin krom gideriminde çok uygun bir sorbent olduğunu gösterir. pH 5 değerinde  $\text{Cr}^{+6}$  iyonları en yüksek adsorplanma özelliği göstermektedir.



**Şekil 4.1.** Çay posasına  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimine etkisi ( $C_0=50$  mg/L,  $m=0,5$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , K.H.=200 rpm,  $t=60$  dak.)

Krom için biyokütlenin çözeltiliye atıldığı an  $t=0$  kabul edilmiş ve 60. dakikaya kadar belli aralıklarla örnek alınmıştır. Farklı pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan krom iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.2.** Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan  $Cr^{+6}$  iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $C_0=50$  mg/L,  $m=0,5$  g/L,  $T=25^\circ C$ ,  $K.H.=200$  rpm,  $t=60$  dak)

Boysan (2008), poliüre-poliamin reçinesi kullanarak atıksulardaki Cu (II), Cu (VI), Cr (III), Cd (II), Ni (II), Zn (II) kirliliğinin adsorpsiyonla giderimini incelemiş ve Cr (VI) hariç diğer metal iyonlarının adsorpsiyon verimleri pH'nın artmasıyla arttığını tespit etmiştir. Metal iyonları konsantrasyona bağlı olarak pH'nın artmasıyla hidroliz olmaya başladığını ve yüksek pH değerlerinde metallerin giderimine çökme de katkı sağladığını gözlemlemiştir. Bundan dolayı Cr (VI) hariç diğer metal iyonları için uygun pH 6,0, Cr (VI) için ise uygun pH 3,0 olarak seçmiştir.

Jalali *et al.* (2002), kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda sekiz ayrı kırmızı, yeşil ve kahverengi alg türünü kullanmışlardır. Kahverengi alg türlerinden *Sargassum hystrix*, *Sargassum natans* ve *Padina pavonia*'nın giderimde çok etkili olduklarını belirterek en yüksek biyosorpsiyon verimine 463,5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 2 g/L biyosorbent konsantrasyonuyla çözeltinin kendi pH değeri olan pH 5'te ulaşımlardır.

Malkoç (2005), çay atığı ile  $Ni^{+2}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda pH 4'te en iyi verimi elde etmiştir. pH 4'ten daha düşük pH değerlerinde, çözeltideki yüksek proton

konsantrasyonuna bağlı olarak, adsorbent yzeyindeki metal bağlayan bölgelerdeki pozitif yük yoğunluğundan dolayı adsorpsiyonun engellendiğini tespit etmiştir.

Gürbüz (2006), Bakır (II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya biyosorpsiyonunda, başlangıç pH'sındaki artışın dengede metal alım miktarını artırdığını ve pH 4 değerinde elde edilen biyosorpsiyon kapasitesinin pH 2, 3 ve 5 değerlerinde elde edilen değerlerden daha yüksek olduğunu saptamıştır. Baslangıç pH 4 değerinde dengede biyosorplanan metal iyonu miktarının 32 mg/g elde edilmiştir.

#### **4.1.2. Başlangıç Cr<sup>+6</sup> iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi**

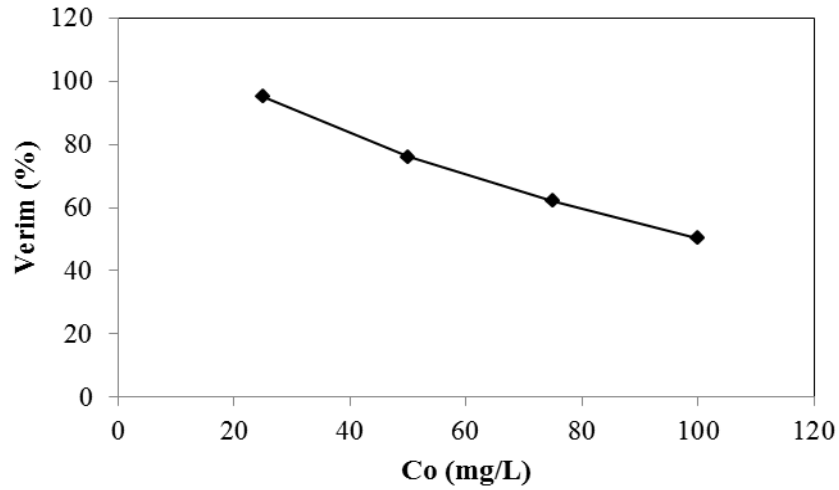
Başlangıç metal konsantrasyonu arttıka itici gc arttığından, adsorpsiyon genellikle artar. Artış, yzeyin doğunluk konsantrasyonuna ulaşmasıyla son bulur.

Başlangıç Cr<sup>+6</sup> iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyonuna etkisi incelenirken m=0,5 g/L'lik biyokütle konsantrasyonu kullanılmış ve Cr<sup>+6</sup> konsantrasyonu; 25, 50, 75 ve 100 mg/L olarak değiştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre başlangıç Cr<sup>+6</sup> konsantrasyonunun giderme verimi üzerine ve  $q=x/m$  (mg metal/g biyokütle) oranına etkisine ilişkin değerler izelge 4.1'de verilmiş ve Şekil 4.3'te Őematik olarak gösterilmiştir.

ay posası ile Cr<sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonunda optimum metal konsantrasyonu 50 mg/L olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyonda verim %76 olarak bulunmuştur. Çalışmada birçok parametre farklı değerlerde değiştirilerek denenmiş ve verimlerde değişiklik olmuştur. 25 mg/L konsantrasyondaki verimin daha yüksek olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki artışı rahat gözlemleyebilmek için çalışmalara 50 mg/L'de devam edilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Farklı başlangıç  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarında  $C_e$  ve  $q$  değerlerinin değişimi ( $m=0,5$  g/L,  $\text{pH}=5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H.}=200$  rpm,  $t=60$  dak.)

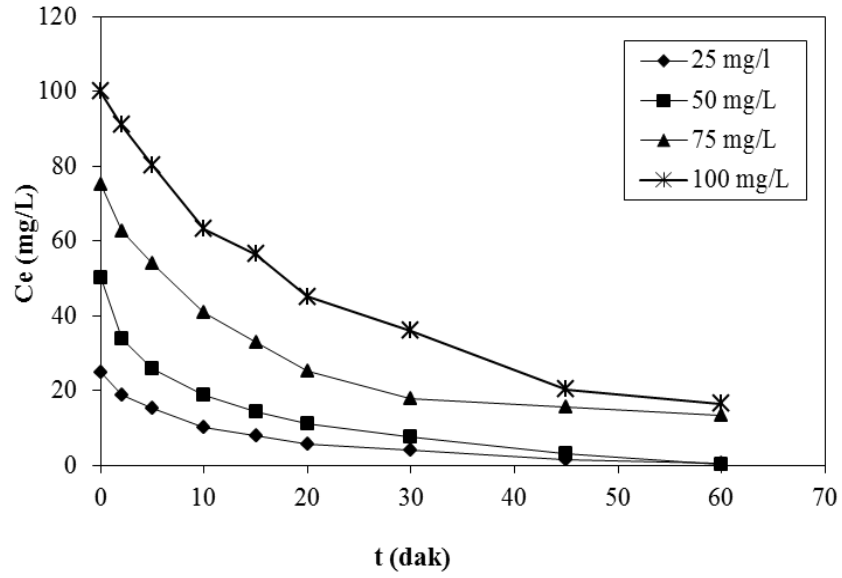
$C_o$ (mg/L)	$m=0,5$ g/L	
	$C_e$ (mg/L)	$q=x/m$ (mg/g)
25	1,25	47,5
50	12	76
75	28,455	93,09
100	59,67	80,66



**Şekil 4.3.** Çay posasına  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi ( $\text{pH}=5$ ,  $m=0,5$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H.}=200$  rpm,  $t=60$  dak.)

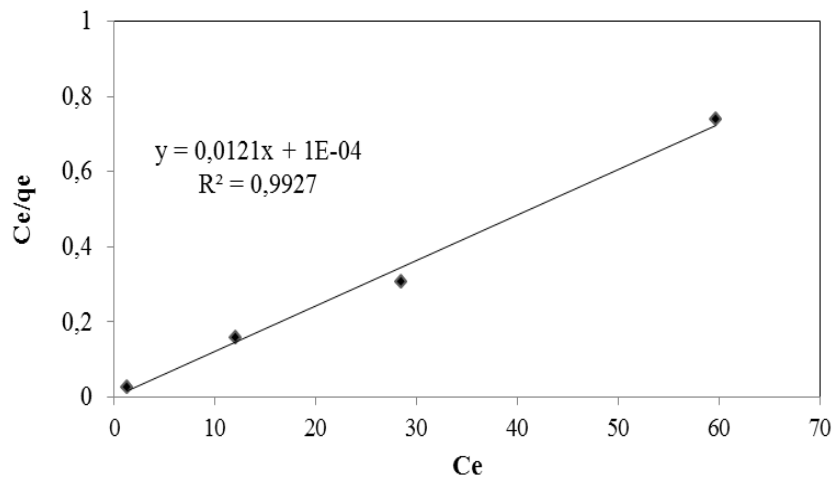
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'te görüldüğü gibi başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça biyosorplanma verimi düşmekte buna karşın metal/biyokütle oranı yani birim biyosorbent başına düşen adsorplanan metal iyonu miktarı artmaktadır. Bunun nedeni, ortamdaki metal iyonundaki artışın, adsorbent partikülleri ile çarpışma olasılığını arttırmasıdır (Ekmekyapar 2009).

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan krom iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

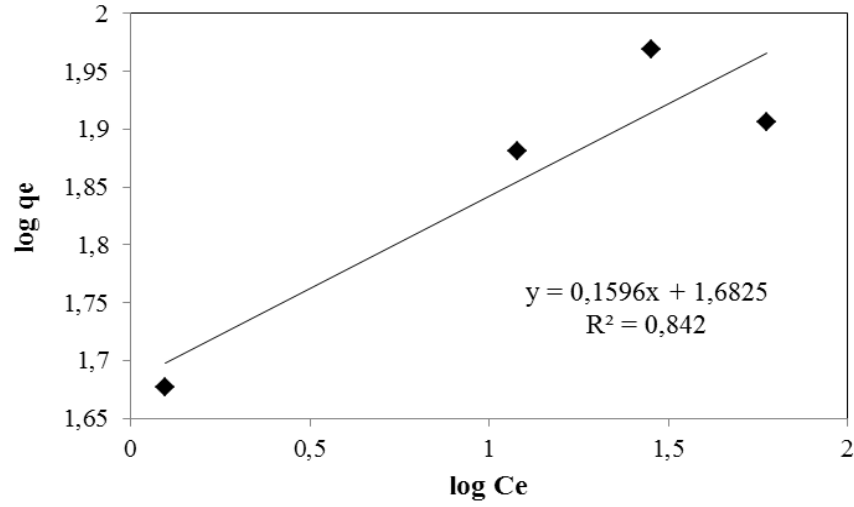


**Şekil 4.4.** Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $\text{Cr}^{+6}$  iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $m=0,5$  g/L,  $\text{pH}=5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H.}=200$  rpm,  $t=60$  dak.)

Çay posasının  $0,5$  g/L sabit konsantrasyonlarında, değişen  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarına karşılık elde edilen bu verilerin Langmuir (Şekil 4.5) ve Freundlich (Şekil 4.6) adsorpsiyon modellerine uygunluğu test edilmiş, izoterm sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



**Şekil 4.5.** Farklı başlangıç  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi ( $m=0,5$  g/L,  $\text{pH}=5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H.}=200$  rpm,  $t=60$  dak.)



**Şekil 4.6.** Farklı başlangıç  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi ( $m=0,5$  g/L,  $\text{pH}=5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H}=200$  rpm,  $t=60$  dak.)

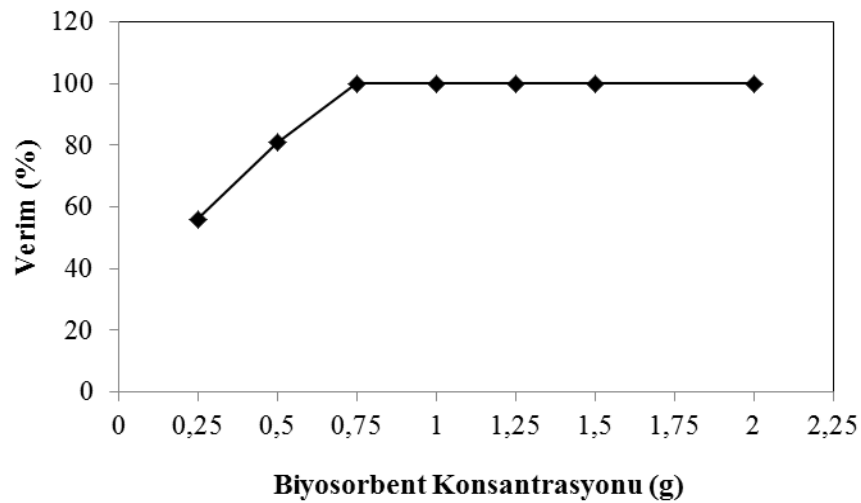
**Çizelge 4.2.** Farklı başlangıç  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarında  $\text{Cr}^{+6}$  biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen  $K_f$ ,  $n$ ,  $a$ ,  $K$  ve  $r$  (regresyon katsayısı) değerleri

Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
$K_f$	$n$	$R$	$a$	$b$	$R$
48,1393	6,2656	0,84	10000	0,0082	0,99

Çizelge 4.2'deki regresyon katsayıları incelendiğinde çay posası  $\text{Cr}^{+6}$  biyosorpsiyonunun, Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Genel olarak Langmuir modeli adsorbent yüzeyinde belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doyumluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Weber 1972).

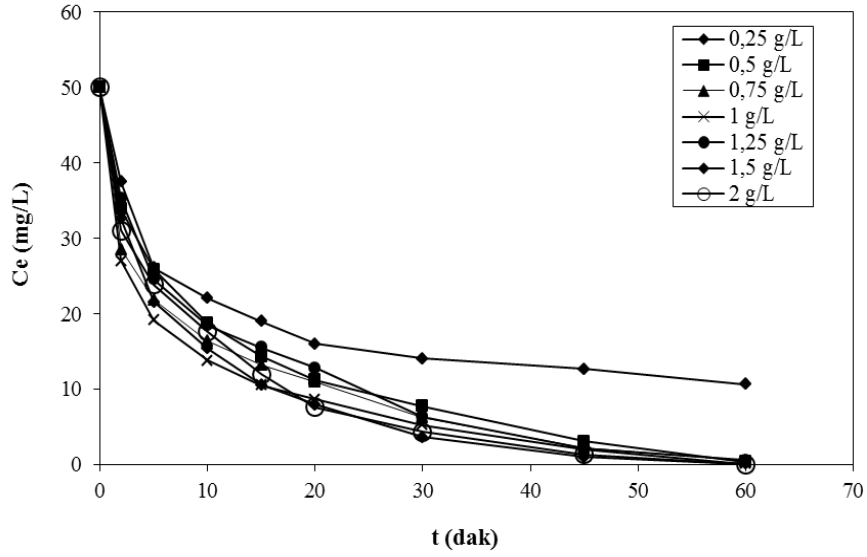
#### 4.1.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

Biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenirken 0,25-2 g/L arasında değişen biyosorbent miktarları kullanılarak denemeler yapılmıştır. Biyosorbent konsantrasyonu arttıkça dengede biyosorplanan  $Cr^{+6}$  konsantrasyonlarının arttığı, buna bağlı olarak da biyosorbent konsantrasyonu arttıkça giderme verimi artış göstermektedir (Şekil 4.7). Bunun nedeni yüzey alanının artmasıdır. Biyosorbentin 0,25 g/L konsantrasyonu için elde edilen verim %56 iken 2 g/L için bu değer %99,99'e yükselmiştir. Biyosorbentin 0,5 g/L konsantrasyonu için elde edilen verim ise %80,93'dir. Biyosorbent konsantrasyonunun artışına karşın verim artmıştır ve daha sonra dengeye ulaşmıştır. 0,75 g/L konsantrasyonunda verimin daha yüksek olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki artışı rahat gözlemleyebilmek için çalışmalara 0,5 g/L'de devam edilmiştir.



**Şekil 4.7.** Çay posasına  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi ( $C_0=50$  mg/L, pH=5,  $T=25^\circ C$ , K.H.=200 rpm, t=60 dak.)

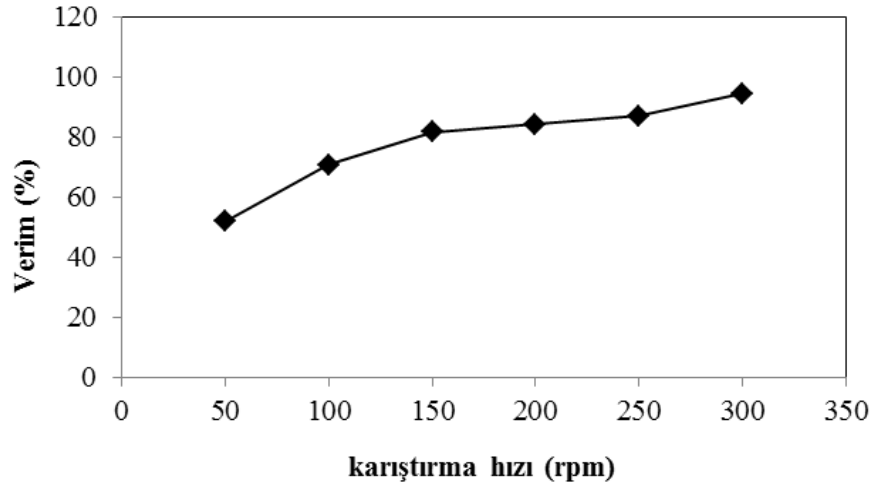
Farklı çay posası konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $Cr^{+6}$  iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



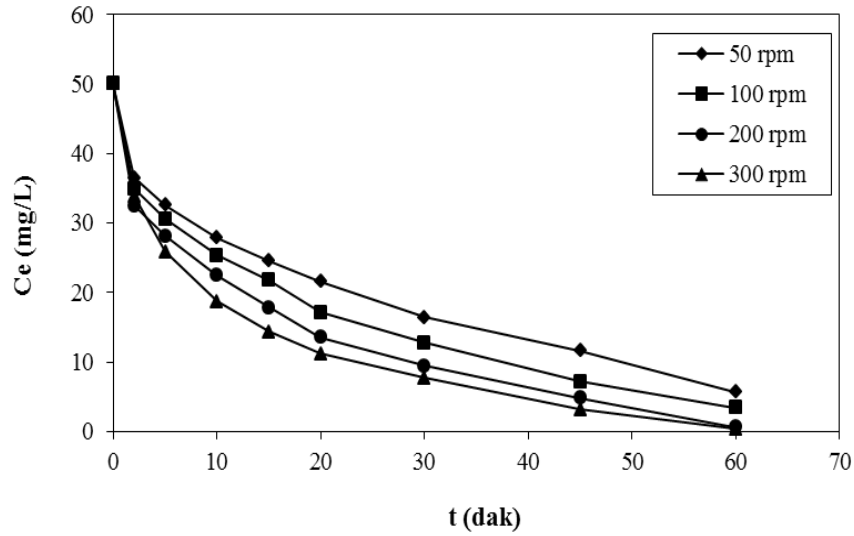
**Şekil 4.8.** Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $Cr^{+6}$  iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $C_0=50$  mg/L, pH=5,  $T=25^\circ C$ , K.H.=200 rpm, t=60 dak.)

#### 4.1.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi

Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisini araştırmak için 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $Cr^{+6}$  miktarının zamanla değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Karıştırma hızı 50 rpm'den 300 rpm'e çıkarıldığında biyosorpsiyon verimi %51,91'den %94,3'e yükselmiştir. 200 rpm karıştırma hızında ise verim %84,13'dir. Karıştırma hızı arttıkça biyosorpsiyon verimi de artmıştır. Ekonomiklik ön planda olduğundan  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için en uygun karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9).



**Şekil 4.9.** Çay posasına  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda kariştırma hızının biyosorpsiyon verimine etkisi ( $C_0=50$  mg/L, pH=5,  $T=25^\circ C$ ,  $m=0,5$  g/L,  $t=60$  dak.)



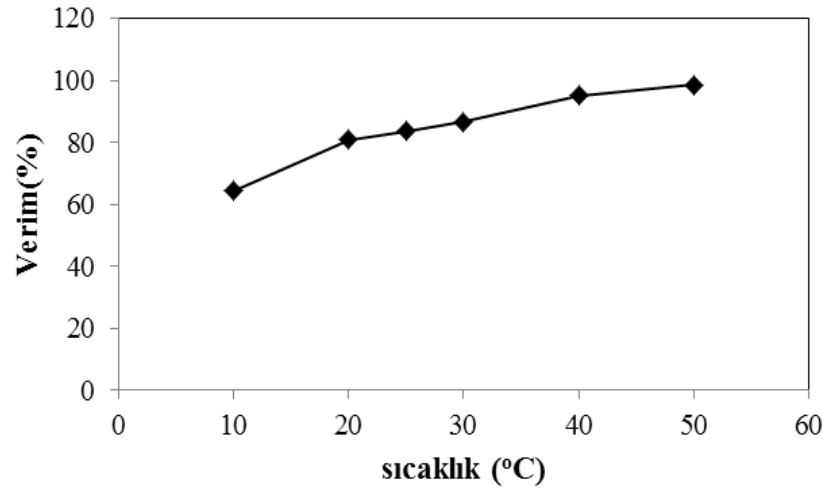
**Şekil 4.10.** Farklı kariştırma hızlarında çözeltideki  $Cr^{+6}$  miktarının zamanla değişimi ( $C_0=50$  mg/L, pH=5,  $T=25^\circ C$ ,  $m=0,5$  g/L,  $t=60$  dak.)

Kariştırma hızının artmasıyla, partikülü çevreleyen sınır tabakanın etkisinin azalmasından dolayı biyomasın adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu benzer çalışmalardan görülmüştür. Kariştırma hızı 40 rpm'den 160 rpm'e arttırıldığında biyomasın uzaklaştırma kapasitesi 18 mg/g'dan 53 mg/g değerine yükselmiştir (Aksu 2001; Chu and Chen 2002).

#### 4.1.5. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi

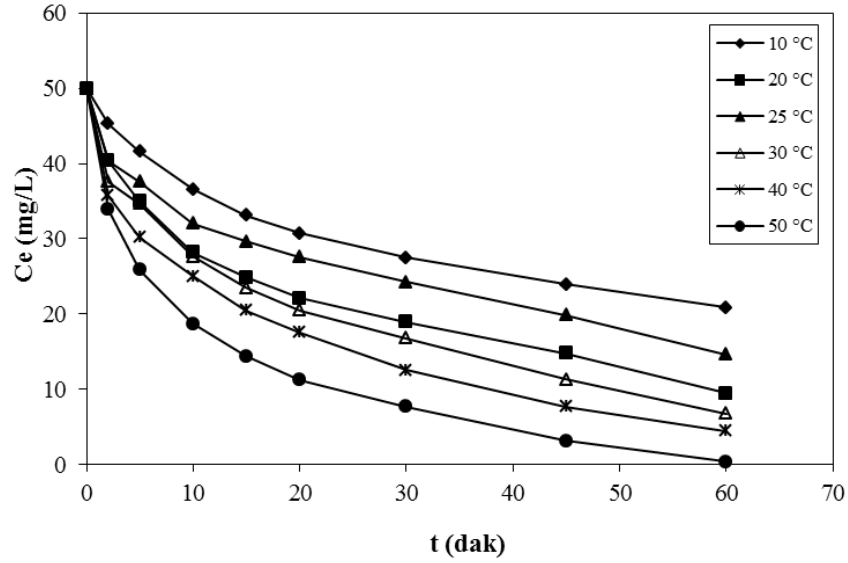
Sıcaklık birçok prosesi etkileyen çok önemli bir faktördür. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sıcaklık, hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler. Genellikle sıcaklıktaki artış iyon difüzyonundaki artıştan dolayı adsorpsiyon hızında da artışa neden olmaktadır. Diğer bir ifade ile sıcaklıkla adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır.

Sıcaklık parametresinin çay atığı tarafından  $Cr^{+6}$  iyonunun biyosorpsiyonu üzerine etkisini belirleyebilmek için, 10°C, 20°C, 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C çalışma sıcaklıkları olarak seçilmiştir. Bu aralıklarda yapılan çalışmaların zamanla değişimi Şekil 4.11’de görülmektedir.



**Şekil 4.11.** Çay posasına  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi (Co=50 mg/L, pH=5, m=0,5 g/L, K.H.=200 rpm, t=60 dak.)

Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık adsorpsiyon üzerinde pozitif bir etki yapmakta, sıcaklığın 10°C’den, 50°C’ye yükselmesiyle  $Cr^{+6}$  için adsorpsiyon verimi %64,4’den %98,52’ye yükselmektedir.



**Şekil 4.12.** Farklı sıcaklıklarda ortamda adsorplanmadan kalan  $Cr^{+6}$  miktarının zamanla değişimi ( $Co=50$  mg/L,  $pH=5$ ,  $m=0,5$  g/L,  $K.H.=200$  rpm,  $t=60$  dak.)

Özer vd (2004), yaptıkları çalışmada adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla doğru orantılı olmasını, artan sıcaklığın adsorbentın iç yapısında, kirletici iyonlarının daha uzak yerlere gidebilmesi için artan bir etki yapabileceği şeklinde açıklamışlardır.

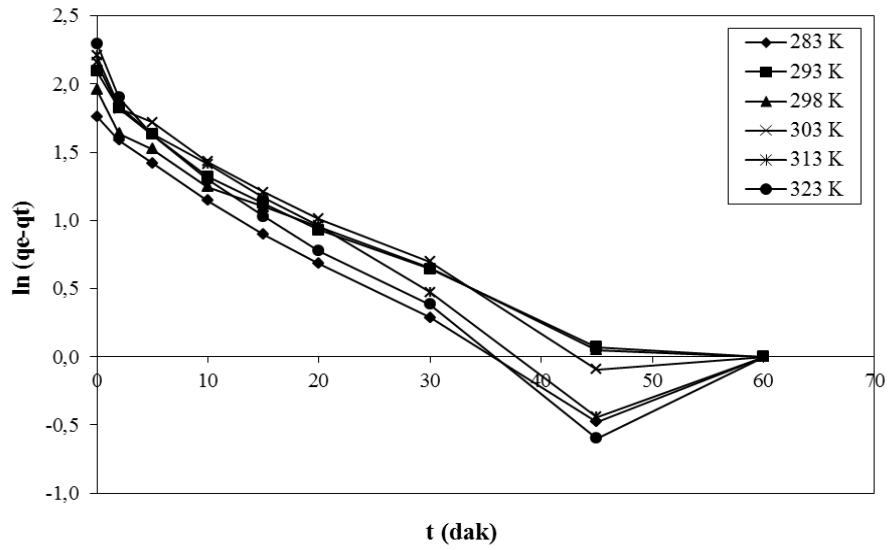
#### 4.1.6. Çay posası biyosorbenti ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği

Çay posası biyosorbenti ile  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak kinetik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada  $Cr^{+6}$  çözeltisi için; sıcaklıklar  $T=283K$  ( $10^{\circ}C$ ),  $293K$  ( $20^{\circ}C$ ),  $298K$  ( $25^{\circ}C$ ),  $303K$  ( $30^{\circ}C$ ),  $313K$  ( $40^{\circ}C$ ),  $323K$  ( $50^{\circ}C$ ) başlangıç metal konsantrasyonu  $Co=50$  mg/L, biyokütle konsantrasyonu  $m=0,5$  g/L,  $pH=5$ , karıştırma hızı= $200$  rpm, zaman  $t=2, 5, 10, 15, 20, 30, 45$  ve  $60$  dakika olarak belirlenmiştir.

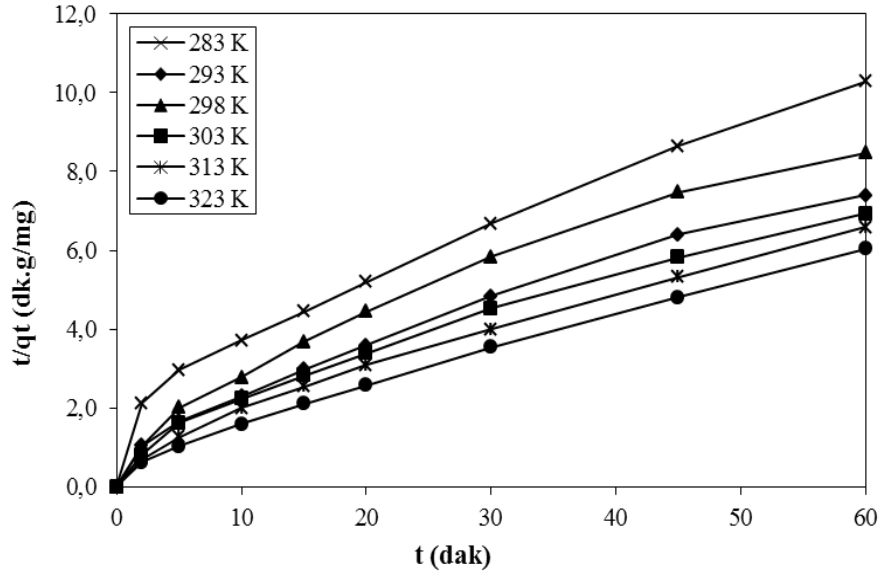
Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik hız ifadeleri için elde edilen veriler Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay posası ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonları için birinci derece kinetik ve ikinci derece kinetik modeli hız sabitlerinin ve  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $\text{Co}=50 \text{ mg/L}$ ,  $m=0,5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $\text{K.H.}=200 \text{ rpm}$ )

T (°K)	Birinci dereceden kinetik modeli			İkinci dereceden kinetik model		
	$k_1$ (1/dak)	$q_e$	$R^2$	$k_2$ (g/(mgdk))	$q_e$	$R^2$
283	0,034	4,57	0,8581	0,01353	10,3842	0,987
293	0,036	6,67	0,9451	0,01517	9,74659	0,9754
298	0,034	5,39	0,8738	0,01615	10,1112	0,9632
303	0,038	7,86	0,9396	0,01389	7,40192	0,9507
313	0,048	6,79	0,7548	0,01599	9,17431	0,9665
323	0,041	6,22	0,8381	0,01928	6,54879	0,9487



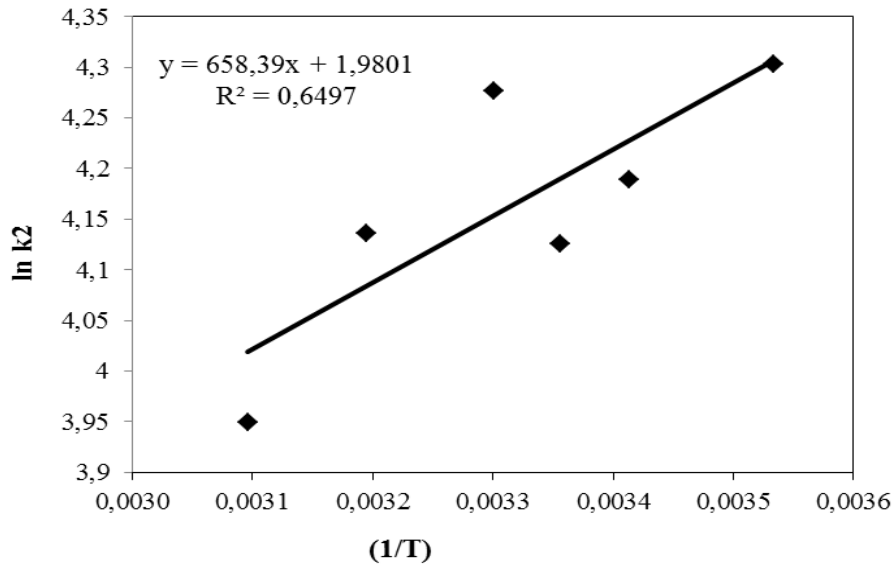
**Şekil 4.13.** Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay posası ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli ( $\text{Co}=50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $m=0,5 \text{ g/L}$ ,  $\text{K.H.}=200 \text{ rpm}$ )



**Şekil 4.14.** Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay posası ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli ( $C_0=50$  mg/L,  $\text{pH}=5$ ,  $m=0,5$  g/L, K.H.=200 rpm)

Elde edilen sonuçlara göre çay posası ile  $\text{Cr}^{+6}$  biyosorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline (pseudo second order) uyum sağladığı saptanmıştır.

Çay posası ile  $\text{Cr}^{+6}$  biyosorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi için  $E_a$  (aktivasyon enerjisi) hesaplanırken gerekli olan  $1/T$  ye karşı  $\ln k_2$  grafiği Şekil 4.15'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.15.** Çay posası ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonunun biyosorpsiyonu için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k_2$  eğrisi ( $\text{Co}=50$  mg/L,  $\text{pH}=5$ ,  $m=0,5$  g/L, K.H.=200 rpm)

Aşağıdaki denklemde grafiğin eğimi kullanılarak yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi için  $E_a$  bulunmuştur.

$$k_2 = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln(k_2) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R_G} \cdot \frac{1}{T}$$

$$y = 658,39x + 1,9801$$

$$658,39 = E_a / R_G \longrightarrow E_a = 5,47 \text{ kJ/mol} = 1,31 \text{ kcal/mol}$$

Fiziksel adsorbsiyon için aktivasyon enerjisi değeri 4 kcal/mol'den (20 kJ/mol) daha düşük iken, kimyasal adsorbsiyonda ise bu değer kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olmaktadır (4-100 kcal/mol ya da 20 - 400 kJ/mol) (Gürbüz 2006).

Krom (VI) iyonlarının çay posası ile biyosorpsiyon prosesinde, aktivasyon enerjisi 5,47 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer, prosesi için aktivasyon enerjisinin fiziksel biyosorpsiyon mertebesinde olduğunu göstermektedir.

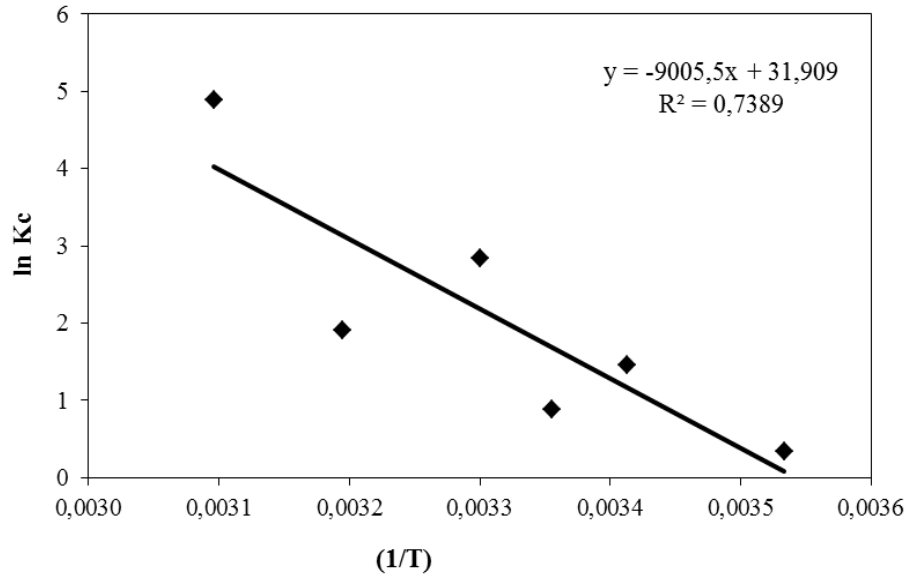
#### 4.1.7. Çay posası biyosorbenti ile Cr<sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon termodinamiği

Çay posası biyosorbenti ile Cr<sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak termodinamik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada Cr<sup>+6</sup> çözeltisi için; sıcaklıklar T=283K (10°C), 293K (20°C), 298K (25°C), 303K (30°C), 313K (40°C), 323K (50°C) olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.16'da 1/T'ye karşı lnKc grafiği çizilerek  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri bulunmuştur. Burada grafiğin eğimi  $-\Delta H^\circ/R$  değerine, kesim noktası ise  $\Delta S^\circ/R$  değerine eşitlenerek  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.4.** Farklı sıcaklıklarda çay posası ile Cr<sup>+6</sup> iyonları için Kc ve  $\Delta G^\circ$  değerleri (Co=50 mg/L, m=0,5 g/L, pH=5, K.H.=200 rpm, t=60 dak.)

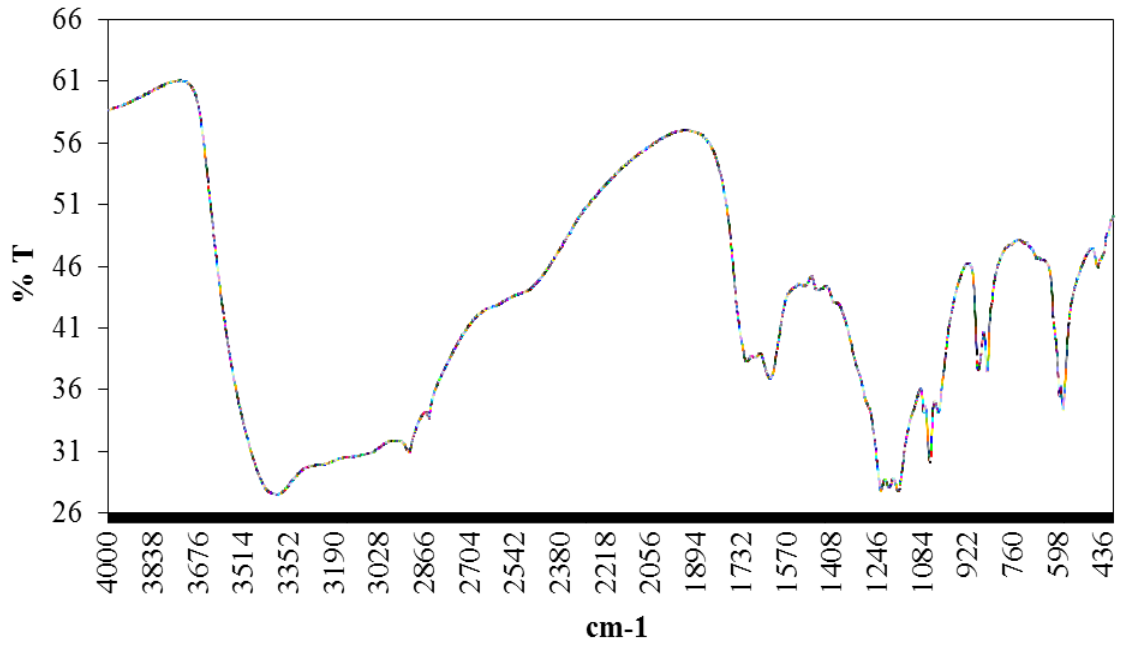
T(K)	Ce (mg/L)	Co (mg/L)	C=Co-Ce (mg/L)	Kc=C/Ce (mg/L)	ln Kc	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
283	20,856	50	29,144	1,3973	0,3346	-0,7872
293	9,456	50	40,544	4,2876	1,4557	-3,5461
298	14,632	50	35,368	2,4171	0,8825	-2,1866
303	2,75	50	47,25	17,1818	2,8438	-7,1640
313	6,5	50	43,5	6,6923	1,9009	-4,9468
323	0,375	50	49,625	132,3333	4,8853	-13,1191



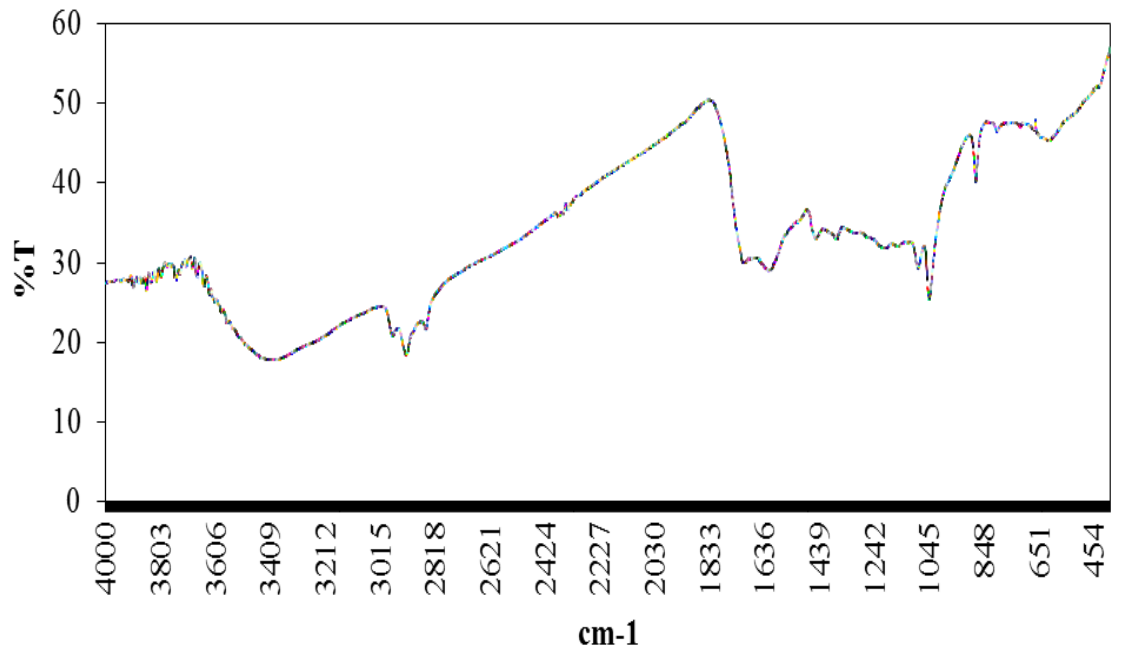
**Şekil 4.16.** Çay posası ile  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln Kc$  eğrisi ( $Co=50$  mg/L,  $pH=5$ ,  $m=0,5$  g/L,  $K.H.=200$  rpm,  $t=60$  dak.)

Buradan  $\Delta H^{\circ}=74,87$  kJ/mol ve  $\Delta S^{\circ}=0,265$  kJ/mol.K olarak bulunmuştur.  $\Delta H^{\circ}$  ve  $\Delta S^{\circ}$  değerleri pozitif çıktığından dolayı reaksiyonun istemli olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 4.1.8. Çay posasının FTIR spektrumu



Şekil 4.17. Biyosorpsiyondan önce çay posasının FTIR spektrumu



Şekil 4.18. Biyosorpsiyondan sonra çay posasının FTIR spektrumu

**Çizelge 4.5.** Çay posasının FTIR spektrumu karakteristikleri

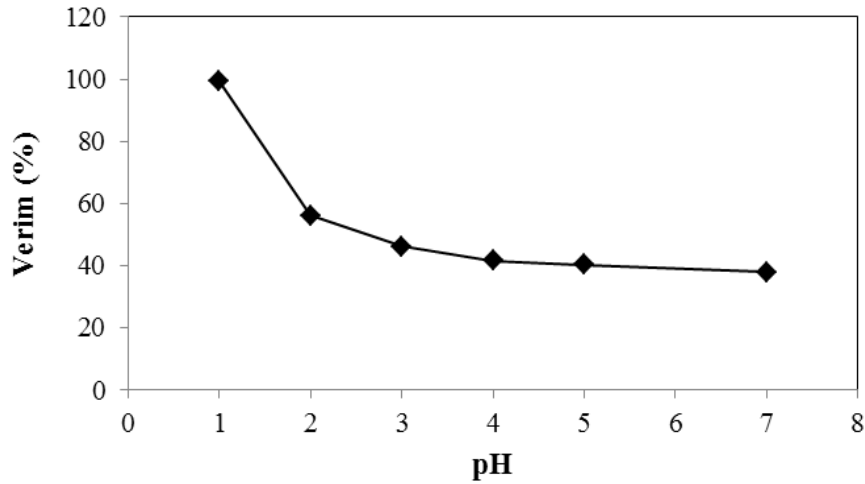
IR piki	Saptamalar			
	Ads Önce	Ads. sonra	Fark	Fonksiyonel grup
1	Görünmüyor	3918	Bilinmiyor	Bağlı –OH grubu
2	3395	Görünmüyor	Bilinmiyor	Bağlı –OH grubu
3	3379	3377	-2	Bağlı –OH grubu
4	2916	2920	4	C-H gerilmesi
5	2847	2847	0	Alifatik C-H grubu
6	1708	1708	0	C=O gerilmesi
7	1627	1617	-10	C=O gerilmesi
8	1498	Görünmüyor	Bilinmiyor	Karboksil grubu
9	1458	1452	-6	Karboksil grubu
10	1227	Görünmüyor	Bilinmiyor	–SO <sub>3</sub> gerilmesi
11	1201	Görünmüyor	Bilinmiyor	–SO <sub>3</sub> gerilmesi
12	1166	Görünmüyor	Bilinmiyor	C-O gerilmesi
13	1076	1086	10	C=O gerilmesi
14	1054	1044	-10	C=O gerilmesi
15	1022	Görünmüyor	Bilinmiyor	C=O gerilmesi
16	882	878	-4	Aromatik –CH gerilmesi
17	850	877	27	Aromatik –CH gerilmesi
18	594	Görünmüyor	Bilinmiyor	-C-C- grubu

Adsorpsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artma ve azalmalar (özellikle azalmalar) bu aktif grupların adsorpsiyona katıldığıının işareti olarak değerlendirilmiştir. Bu gruplar adsorpsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşmektedir (Eroğlu 2009).

## 4.2. Limon Kabuğu ile Krom ( $\text{Cr}^{+6}$ ) İyonlarının Giderimi

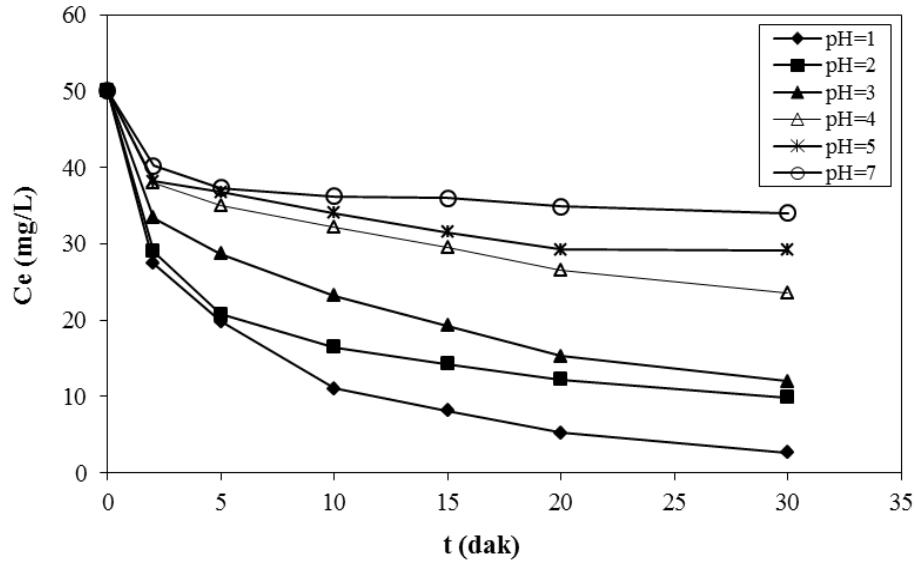
### 4.2.1. Başlangıç pH'sının biyosorpsiyona etkisi

$\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının limon kabuğu (*Citrus limonum*) ile giderimi için pH değeri 1, 2, 3, 4, 5 ve 7 olarak alınmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde limon kabuğunun  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarını biyosorplama verimleri, pH 1'de % 99,29 iken pH 2'de %56,18'e düşmüştür. pH 3'te verim %46,24, pH 4'te %41,62 iken pH 5'te %40,25 ve pH 7'de verim %37,93'e düşmüştür. Giderim verimi olarak %99,29 ile en yüksek biyosorpsiyon sağlandığı pH 1 değeri optimum olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.19.** Limon kabuğuna  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimine etkisi ( $C_0=50$  mg/L,  $m=1$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , K.H.=200 rpm,  $t=30$  dak.)

Krom için biyokütlenin çözeltiye atıldığı an  $t=0$  kabul edilmiş ve 30. dakikaya kadar belli aralıklarla örnek alınmıştır. Farklı pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan krom iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.20.** Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan  $\text{Cr}^{+6}$  iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $C_0=50$  mg/L,  $m=1$  g/L,  $T=25$  °C, K.H.=200 rpm,  $t=30$  dak)

Yapılan literatür incelemesinde biyomasın ve metallerin kimyasal farklılığından dolayı farklı metallerin biyosorpsiyon için farklı optimum pH değerlerine gereksinimleri olduğu görülmüştür. Genellikle pH 3'ün altında tutunma bölgeleri ile  $\text{H}^+$  iyonları rekabet ederler: diğer bir ifadeyle düşük pH'larda  $\text{H}^+$  iyonlarının yüksek konsantrasyonundan dolayı bağlanma bölgeleri protonlanır. Böylelikle  $\text{H}^+$  iyonları bağlanma bölgelerinden ayrılmaz. Bunun sonucunda bağlanma bölgelerinde negatif yük yoğunluğu azalır. Pozitif yüklü metal iyonlarının bu bölgelere bağlanma imkânı kalmaz. Çoğu mikrobiyal yüzeyler fonksiyonel grupların iyonlaşmasından dolayı negatif yüke sahip iken çok az fonksiyonel grup iyonlaşma neticesinde pozitif yüke sahiptir. Pozitif yüke sahip fonksiyonel gruplar, pozitif yüke sahip metaller ile etkileşmezler. pH, hücre duvarı ve çözelti kimyasını etkilediğinden biyosorpsiyonda önemli bir parametredir (Aksu ve Akpınar 2001b).

Aktif çamur ile krom (VI) biyosorpsiyonunda pH değerinin 3'ten küçük olduğu durumlarda, aktif çamur biyomas yüzeyinin pozitif yüke sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada Cr (VI) ağır metal olmasına rağmen suda  $Cr_2O_7^-$  iyonu şeklinde bulunmakta dolayısı ile negatif yüke sahiptir. Bu yüzden düşük pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesinin yüksek olması gerekir (Aksu ve Akpınar 2001b).

Ertugay ve Bayhan (2008), sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonunun *Agaricus bisporus* ile biyosorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemiş ve % 92,4 verimle giderimin en iyi pH 1'de olduğu sonucuna varmışlardır.

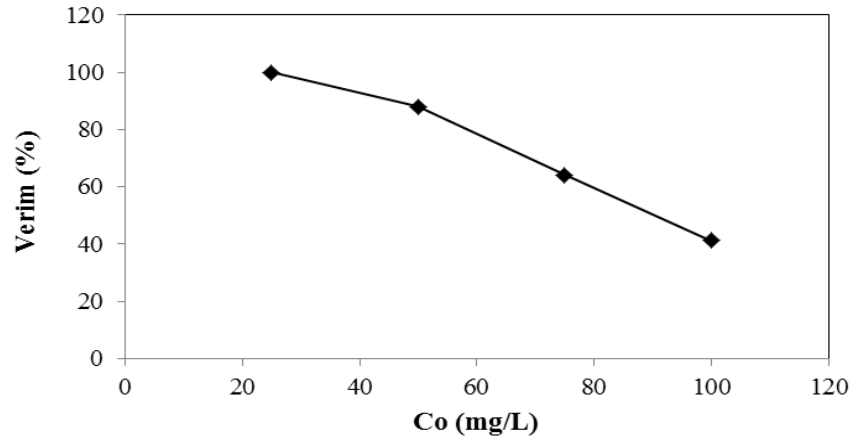
#### 4.2.2. Başlangıç $Cr^{+6}$ iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

Başlangıç  $Cr^{+6}$  konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi incelenirken  $m=1$  g/L'lik biyomas konsantrasyonu kullanılmış ve  $Cr^{+6}$  konsantrasyonu; 25, 50, 75 ve 100 mg/L olarak seçilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre başlangıç  $Cr^{+6}$  konsantrasyonunun giderme verimi üzerine ve  $q=x/m$  (mg metal/g biyokütle) oranına etkisine ilişkin değerler Çizelge 4.6'da verilmiş, Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Farklı başlangıç  $Cr^{+6}$  konsantrasyonlarında  $C_e$  ve  $q$  değerlerinin değişimi ( $m=1$  g/L,  $pH=1$ ,  $T=25^\circ C$ ,  $K.H.=200$  rpm,  $t=30$  dak.)

Co (mg/L)	m=1 g/L	
	Ce (mg/L)	q=x/m (mg/g)
25	0,0025	24,99
50	6	44
75	27	48
100	58,72	41,28

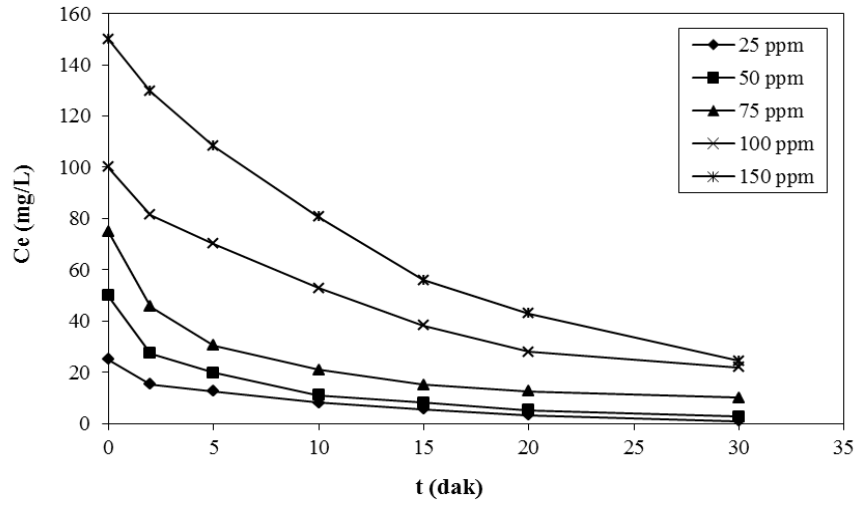
Adsorpsiyon hızı başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Düşük konsantrasyonlarda çözeltide var olan bütün iyonlar bağlanma bölgeleri ile etkileşime girerler. Bundan dolayı, düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında elde edilen giderim verimi, artan başlangıç metal konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. Yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarındaki düşük verimin nedeni, adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmış olmasıdır (Özer vd 2004).



**Şekil 4.21.** Limon kabuğuna  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi (pH=1, m=1 g/L, T=25°C, K.H.=200 rpm, t=30 dak.)

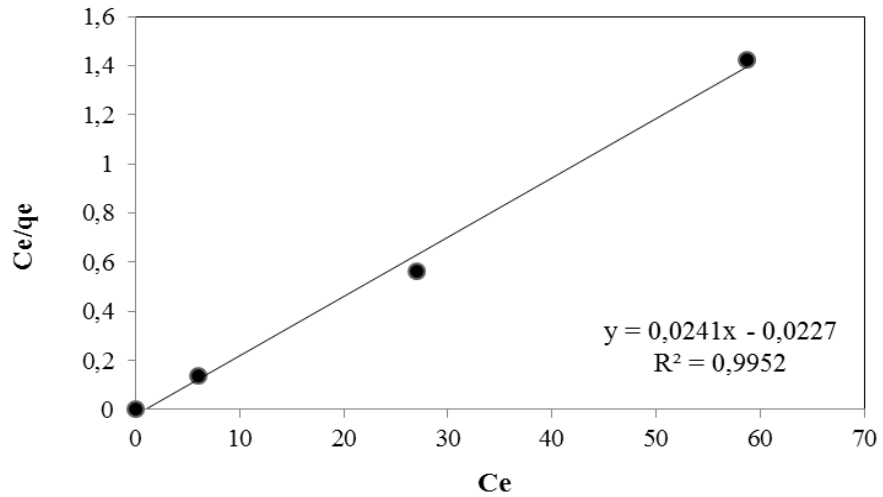
Şekil 4.21'den de görüldüğü üzere 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda biyosorpsiyon verimi %41,28 iken, 25 mg/L'de ise biyosorpsiyon verimi %99,99'a yükselmiştir. 50 mg/L'de %88 olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki artışı rahat gözlemleyebilmek için çalışmalara 50 mg/L'de devam edilmiştir.

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan krom (VI) iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

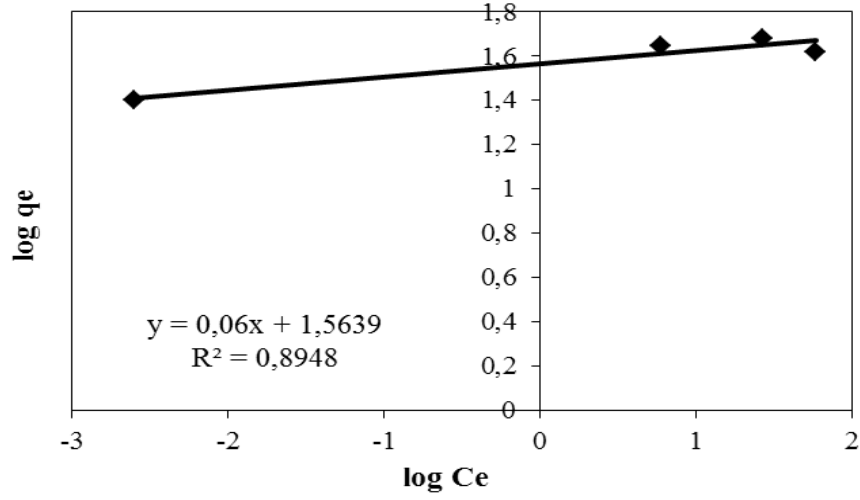


**Şekil 4.22.** Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $\text{Cr}^{+6}$  iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $m=1$  g/L,  $\text{pH}=1$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H.}=200$  rpm,  $t=30$  dak.)

Limon kabuğu atığının 1 g/L sabit konsantrasyonunda, değişen  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarına karşılık elde edilen bu verilerin Langmuir (Şekil 4.23) ve Freundlich (Şekil 4.24) adsorpsiyon modellerine uygunluğu test edilmiş, izoterm sabitleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.



**Şekil 4.23.** Farklı başlangıç  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi ( $m=1$  g/L,  $\text{pH}=1$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H.}=200$  rpm,  $t=30$  dak.)



**Şekil 4.24.** Farklı başlangıç  $\text{Cr}^{6+}$  konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi ( $m=1$  g/L,  $\text{pH}=1$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ , K.H.=200 rpm,  $t=30$  dak.)

**Çizelge 4.7.** Farklı başlangıç  $\text{Cr}^{6+}$  konsantrasyonlarında  $\text{Cr}^{6+}$  biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen  $K_f$ ,  $n$ ,  $a$ ,  $b$  ve  $R$  (regresyon katsayısı) değerleri

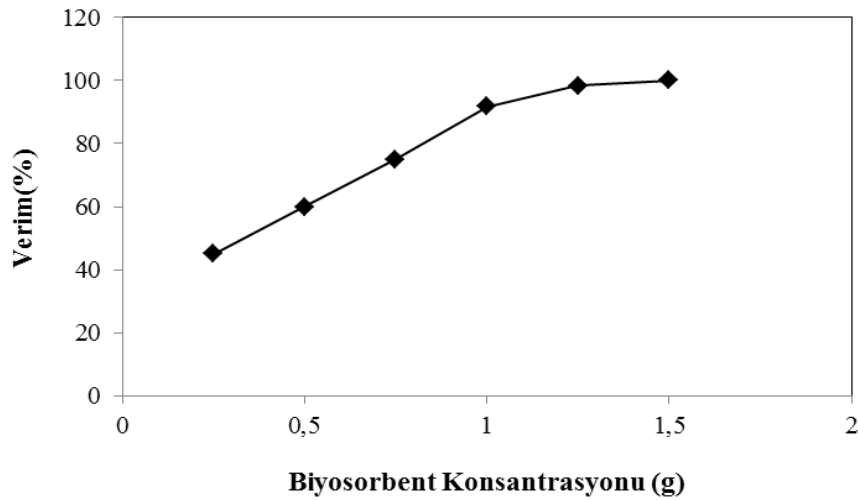
Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
$K_f$	$n$	$R$	$a$	$b$	$R$
3991,168	16,66	0,89	44,05286	0,941909	0,99

Elde edilen sonuçlara göre limon kabuğu atığı ile  $\text{Cr}^{6+}$  biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmektedir. Langmuir modelinden elde edilen  $a$  ve  $b$  değerlerinin büyüklüğü iyi bir biyosorpsiyona işaret etmektedir.

#### 4.2.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

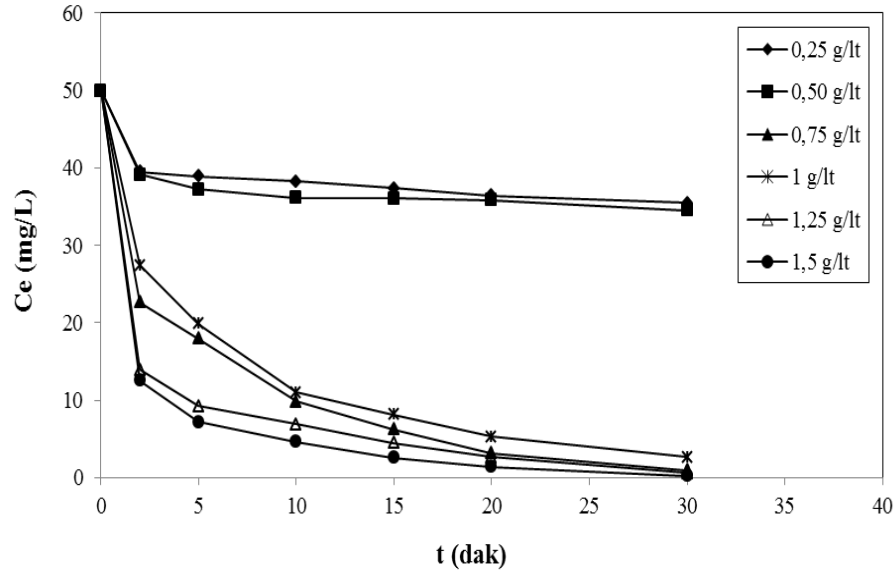
Limon kabuğu atığı ile  $\text{Cr}^{+6}$  biyosorpsiyonunda, biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi incelenirken 0,25-1,5 g/L arasındaki konsantrasyonlar kullanılmıştır. Biyosorbent konsantrasyonu arttıkça dengede adsorplanan  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonları artarken, birim biyosorbent ağırlığı başına adsorplanan  $\text{Cr}^{+6}$  miktarları azalmakta, buna bağlı olarak biyosorbent konsantrasyonu arttıkça giderme verimi artış göstermektedir. Şekil 4.25'te görüldüğü gibi biyosorbentin 0,25 g/L konsantrasyonu için elde edilen verim %45,05 iken 1 g/L için bu değer %91,8'e yükselmiştir. Biyosorbent konsantrasyonu 1,5 g/L'ye çıkarıldığında verim %99,9'ye yükselmiştir.

Biyosorbent konsantrasyonunun artmasıyla verim sürekli artmıştır. Ancak zamana bağlı olarak verimdeki artışı rahat gözlemlemek ve biyosorpsiyon ekonomisini de göz önünde bulundurmak amacıyla optimum biyosorbent konsantrasyonu 1 g/L olarak seçilmiştir.



**Şekil 4.25.** Limon kabuğuna  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimine etkisi ( $C_0=50$  mg/L, pH=1, T=25 °C, K.H.=200 rpm, t=30 dak.)

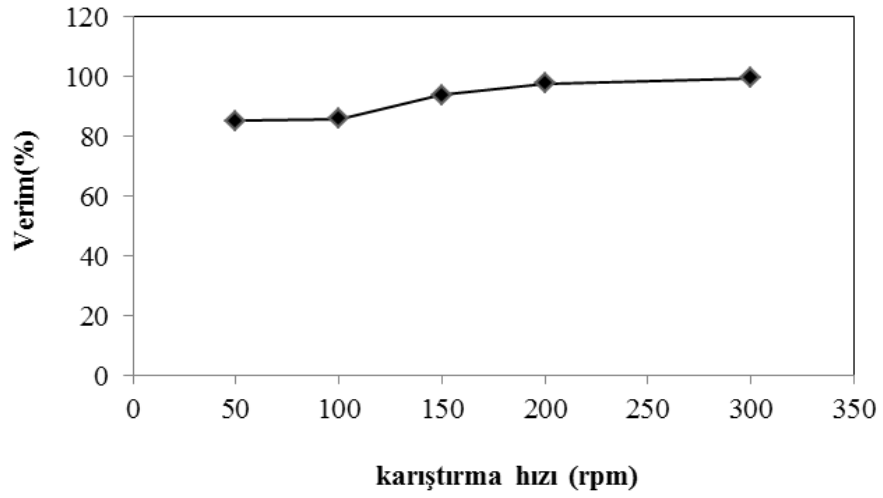
Farklı limon kabuğu atığı konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $\text{Cr}^{+6}$  iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.26.** Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $\text{Cr}^{+6}$  iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ( $C_0=50$  mg/L,  $\text{pH}=1$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{K.H.}=200$  rpm,  $t=30$  dak.)

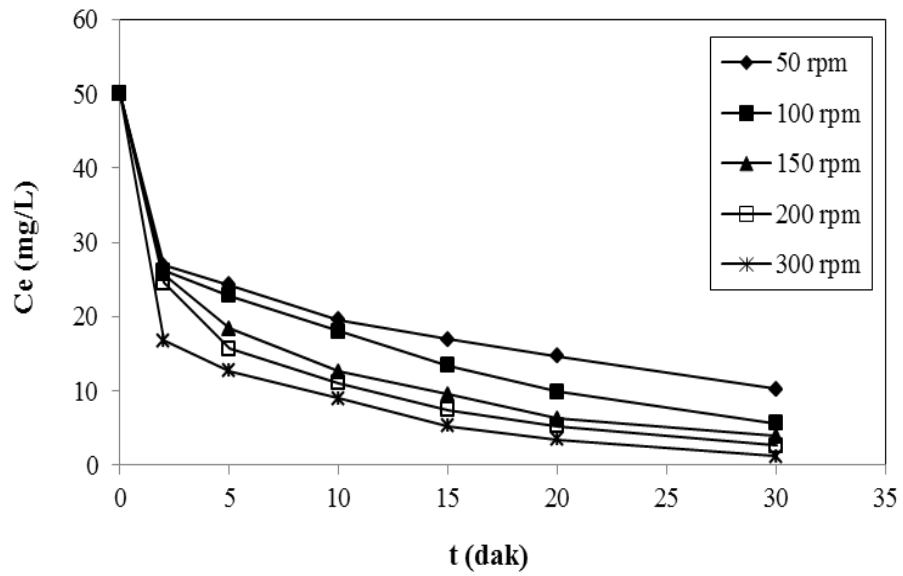
#### 4.2.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi

Limon kabuğu atığına  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda 50, 100, 150, 200 ve 300 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda karıştırma hızı arttıkça biyosorpsiyonun artmış ve en yüksek giderme verimi 300 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Şekil 4.27’de görüldüğü gibi 1 g/L adsorbent dozunda 50 rpm karıştırma hızında verim %85,27 iken 300 rpm’de %99,50 değerine yükselmiş ve 200 rpm karıştırma hızında bu değer %97,81 bulunmuştur. 200 rpm ve 300 rpm karıştırma hızlarının verimleri arasında az bir farkın olmasından dolayı ve ekonomiklik açısından çalışmalara 200 rpm karıştırma hızında devam edilmiştir.



**Şekil 4.27.** Limon kabuğuna  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda karıştırma hızlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ( $Co=50$  mg/L,  $pH=1$ ,  $T=25^{\circ}C$ ,  $m=1$  g/L,  $t=30$  dak.)

Farklı karıştırma hızlarında ortamda kalan  $Cr^{+6}$  miktarının zamanla değişimi Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

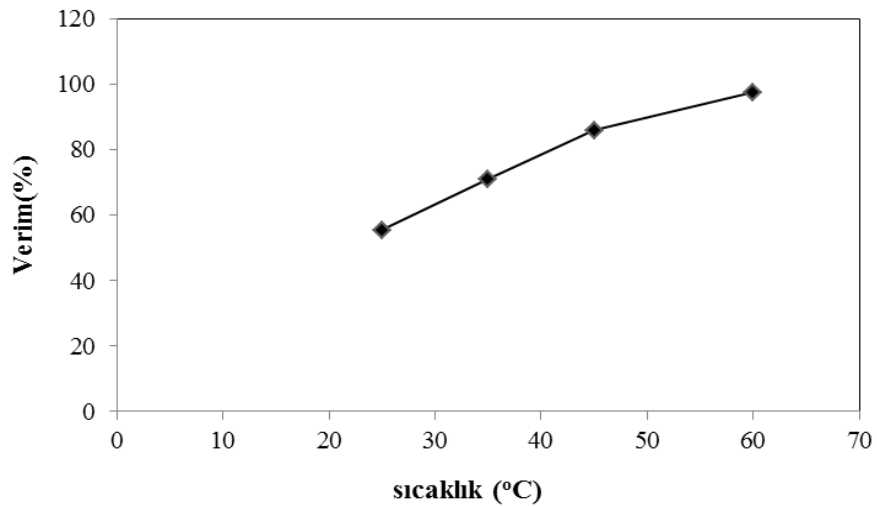


**Şekil 4.28.** Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan  $Cr^{+6}$  miktarının zamanla değişimi ( $Co=50$  mg/L,  $pH=1$ ,  $T=25^{\circ}C$ ,  $m=1$  g/L,  $t=30$  dak.)

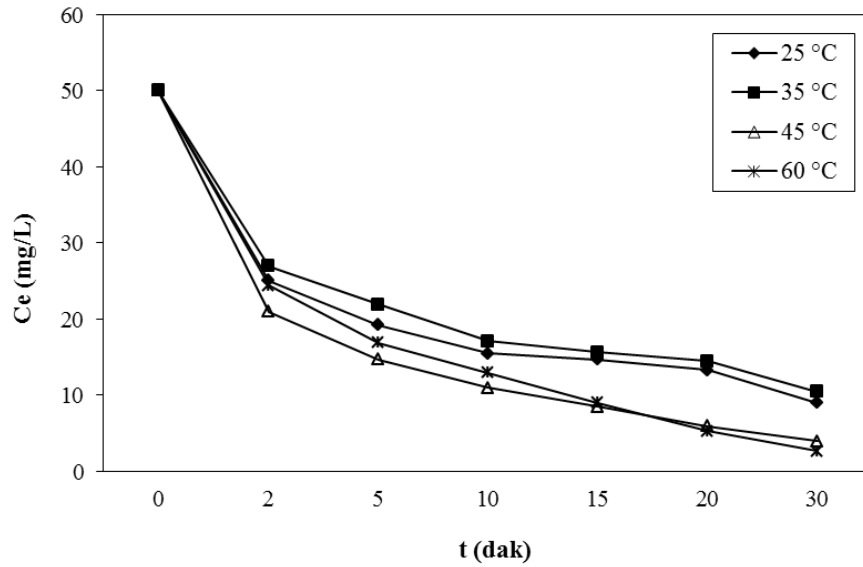
#### 4.2.5. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sıcaklık, hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler. Sıcaklığın artmasıyla hareketleri artan metal ve adsorbent partiküllerinin çarpışma sayısı artmakta ve bu çarpışmalar neticesinde gerekli aktivasyon enerjisine ulaşıldığı takdirde, adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla, metal partikülleri arasında kovalent bağ oluşumu dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilen fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olurken, kimyasal adsorpsiyonda metal iyonları adsorbent yüzeyine tek tabakalı bağlanmaktadır (Dündar 2004).

Sıcaklık parametresinin, limon kabuğu tarafından  $\text{Cr}^{6+}$  iyonunun adsorpsiyonu üzerine etkisini belirleyebilmek için,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$  ve  $60^{\circ}\text{C}$  çalışma sıcaklıkları olarak seçilmiştir.  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$  ve  $60^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarında ortamda adsorplanmadan kalan  $\text{Cr}^{6+}$  miktarının zamanla değişimini Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Sıcaklığın  $25^{\circ}\text{C}$ 'den,  $60^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselmesiyle  $\text{Cr}^{6+}$  için adsorpsiyon verimini %55,47'den, %97,5'e yükselmektedir.  $35^{\circ}\text{C}$ 'de bu değer %70,9 ve  $45^{\circ}\text{C}$  için ise %85,9'dur (Şekil 4.29).



**Şekil 4.29.** Limon kabuğuna  $\text{Cr}^{6+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ( $\text{Co}=50$  mg/L,  $\text{pH}=1$ ,  $m=1$  g/L, K.H.=200 rpm,  $t=30$  dak.)



**Şekil 4.30.** Farklı sıcaklıklarda ortamdaki  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının zamanla değişimi ( $\text{C}_0=50$  mg/L, pH=1, m=1 g/L, K.H.=200 rpm, t=30 dak.)

Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon veriminin artması gözenek boyutunun sıcaklıkla genişlemesiyle veya bağ kopması yüzünden adsorbent yüzeyinde bazı yeni aktif yerlerin oluşmasıyla açıklanabilir (Dursun ve Kalaycı 2005).

Ayrıca artan sıcaklıkla adsorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının arttığı ve daha çok bölgenin aktif hale geldiği söylenmektedir (Cruz *et al.* 2003).

Malkoç ve Nuhoğlu (2007), palamut meşesi atığı ile Cr (VI) iyonunun giderimine sıcaklığın etkisini araştırırken; 5 g/L adsorbent ile 25°C, 45°C ve 60°C sıcaklıklarda 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L ve 400 mg/L konsantrasyonlarında Cr (VI) iyonunun giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda sıcaklığın artması Cr (VI) iyonunun giderme veriminin artmasına neden olmuştur. 25°C'de 200 mg/L Cr (VI) %62.4 giderilirken 60°C'de %84.8 giderilmiştir. Yine 25°C'de 100 mg/L Cr (VI) 180 dakika sonunda %94.9 oranında giderilirken 60°C'de ilk 30 dakika içerisinde %100 giderim sağlanmıştır.

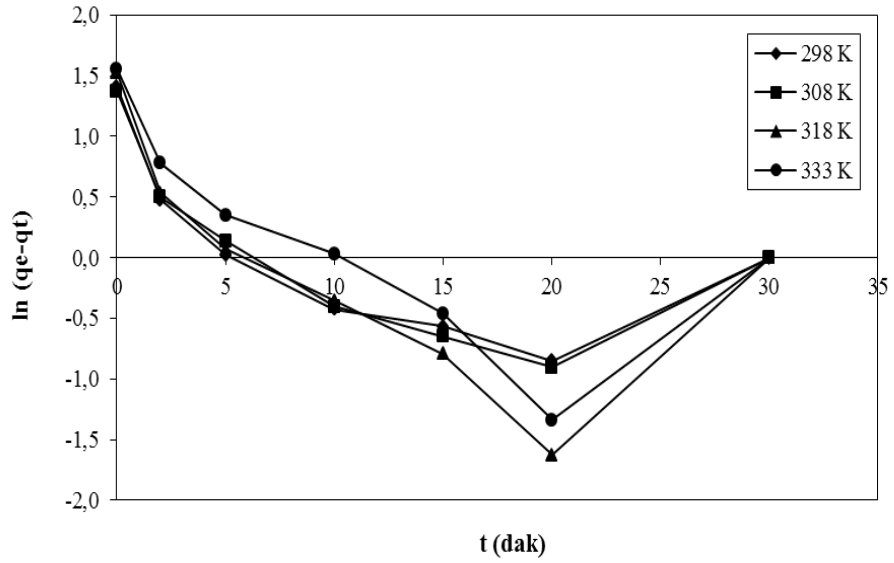
#### 4.2.6. Limon kabuğu biyosorbenti ile $Cr^{+6}$ iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği

Limon kabuğu biyosorbenti ile  $Cr^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak kinetik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada  $Cr^{+6}$  çözeltisi için; sıcaklıklar  $T=298K$  ( $25^{\circ}C$ ),  $308K$  ( $35^{\circ}C$ ),  $318K$  ( $45^{\circ}C$ ),  $333K$  ( $60^{\circ}C$ ) başlangıç metal konsantrasyonu  $Co=50$  mg/L, biyokütle konsantrasyonu  $m=1$  g/L, pH=1, karıştırma hızı=200 rpm, zaman  $t=2, 5, 10, 15, 20$  ve 30 dakika olarak belirlenmiştir.

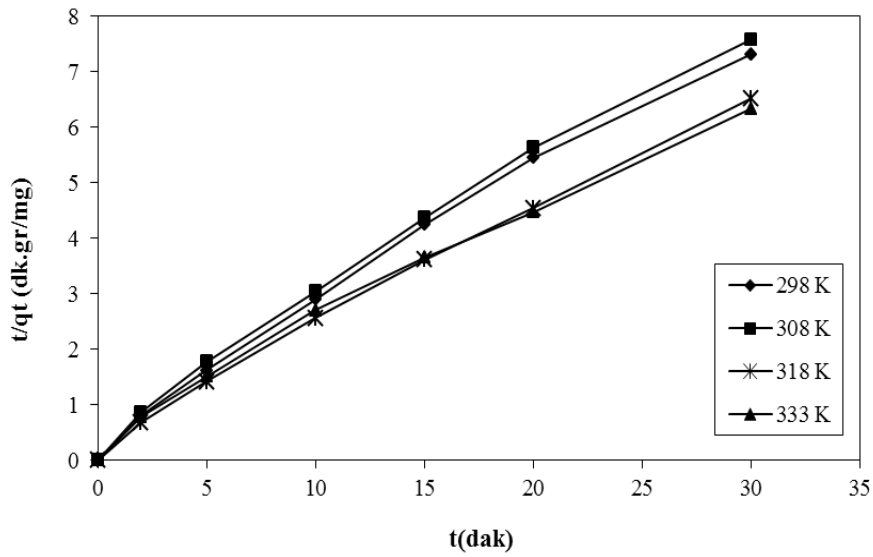
Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik hız ifadeleri için elde edilen veriler Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Farklı sıcaklıklarda zamana göre limon kabuğu ile  $Cr^{+6}$  iyonları için birinci derece kinetik ve ikinci derece kinetik modeli hız sabitlerinin ve  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $Co=50$  mg/L,  $m=1$  g/L, pH=1, K.H.=200 rpm )

T ( $^{\circ}K$ )	Birinci dereceden kinetik modeli			İkinci dereceden kinetik model		
	$k_1$ (1/dak)	$q_e$	$R^2$	$k_2$ (g/(mgdk))	$q_e$	$R^2$
298	0,042	1,659	0,3635	0,1790	4,100	0,9913
308	0,044	1,698	0,3853	0,1640	3,984	0,9909
318	0,056	1,763	0,3682	0,1740	4,686	0,9953
303	0,058	2,270	0,4767	0,1140	4,863	0,9897



Şekil 4.31. Farklı sıcaklıklarda zamana göre limon kabuğu ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli ( $C_0=50$  mg/L,  $\text{pH}=1$ ,  $m=1$  g/L, K.H.=200 rpm)

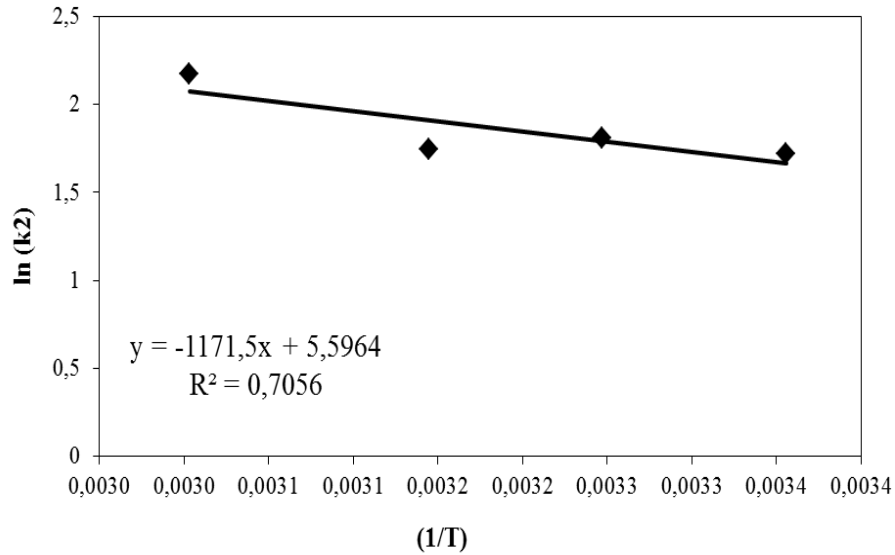


Şekil 4.32. Farklı sıcaklıklarda zamana göre limon kabuğu ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli ( $C_0=50$  mg/L,  $\text{pH}=1$ ,  $m=1$  g/L, K.H.=200 rpm)

Adsorpsiyon reaksiyonu için yalancı birinci derece kinetik eşitliğinin uyumlu olup olmadığı  $t'$ 'ye karşı  $\ln(q_e - qt)$  grafiğinin düz bir doğru vermesi ile anlaşılmaktadır. Yalancı ikinci derece kinetik eşitliğinin uyumlu olup olmadığı ise  $t/qt$ 'nin  $t'$ 'ye karşı grafiğinin düz bir doğru vermesi ile anlaşılmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre limon kabuğu ile  $Cr^{+6}$  biyosorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline (pseudo second order) uyum sağladığı saptanmıştır. Zaten yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan  $q_e$  değerlerinin deneysel verilerdeki  $q_e$  değerlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Limon kabuğu ile  $Cr^{+6}$  biyosorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi için  $E_a$  (aktivasyon enerjisi) hesaplanırken gerekli olan  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k_2$  grafiği Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.33.** Limon kabuğu ile  $Cr^{+6}$  iyonunun biyosorpsiyonu için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k_2$  eğrisi ( $C_0=50$  mg/L,  $pH=1$ ,  $m=1$  g/L,  $K.H.=200$  rpm)

Aşağıdaki denklemde grafiğin eğimi kullanılarak yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi için  $E_a$  bulunmuştur.

$$k_2 = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln(k_2) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R_G} \cdot \frac{1}{T}$$

$$y = -1171,5 x + 5,5964$$

$$-1171,5 = E_a / R_G \longrightarrow E_a = 9,73 \text{ kJ/mol} = 2,33 \text{ kcal/mol}$$

Krom (VI) iyonlarının limon kabuğu ile biyosorpsiyon prosesinde, aktivasyon enerjisi 9,73 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu deger, prosesi için aktivasyon enerjisinin fiziksel biyosorpsiyon mertebesinde olduğunu göstermektedir.

Amarasinghe and Williams (2007), sulu çözeltilerden kurşun ve bakır giderimi için adsorbent olarak atık çay kullanmışlardır. Kesikli olarak yapılan çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5-6'da gerçekleşmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar Pb ve Cu iyonları için adsorpsiyonun ilk 15-20 dakikasında %90 verim elde edildiğini ortaya koymuştur. 0,999 regresyon katsayısı ile adsorpsiyon kinetiği pseudo second order (yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi) modeline daha iyi uyum göstermiştir. Sonuçta atık çayın çok iyi bir adsorbent olduğu izlenimine varmışlardır.

#### 4.2.7. Limon kabuğu biyosorbenti ile Cr<sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için adsorpsiyon termodinamiği

Limon kabuğu biyosorbenti ile Cr<sup>+6</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak termodinamik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada Cr<sup>+6</sup> çözeltisi için; sıcaklıklar T=298K (25°C), 308K (35°C), 318K (45°C), 333K (60°C) olarak belirlenmiştir.

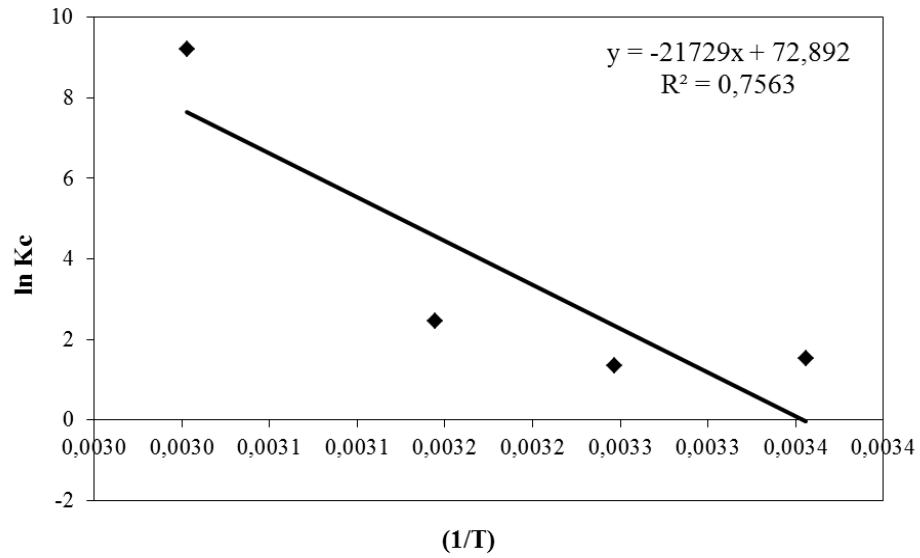
Şekil 4.34'te 1/T'ye karşı lnK<sub>c</sub> grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur. Burada grafiğin eğimi -ΔH°/R değerine, kesim noktası ise ΔS°/R değerine eşitlenerek ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

**Çizelge 4.9.** Farklı sıcaklıklarda limon kabuğu ile Cr<sup>+6</sup> iyonları için K<sub>c</sub> ve ΔG° değerleri (Co=50 mg/L, m=1 g/L, pH=1, K.H.=200 rpm, t=30 dak.)

T(K)	Ce (mg/L)	Co (mg/L)	C=Co-Ce (mg/L)	Kc=C/Ce (mg/L)	ln Kc	ΔG° (kJ/mol)
298	8,989	50	41,011	4,5623	1,5178	-3,7605
308	10,432	50	39,568	3,7929	1,3331	-3,4137
318	3,95	50	46,05	11,6582	2,4560	-6,4933
333	0,005	50	49,995	9999	9,2102	-25,4991



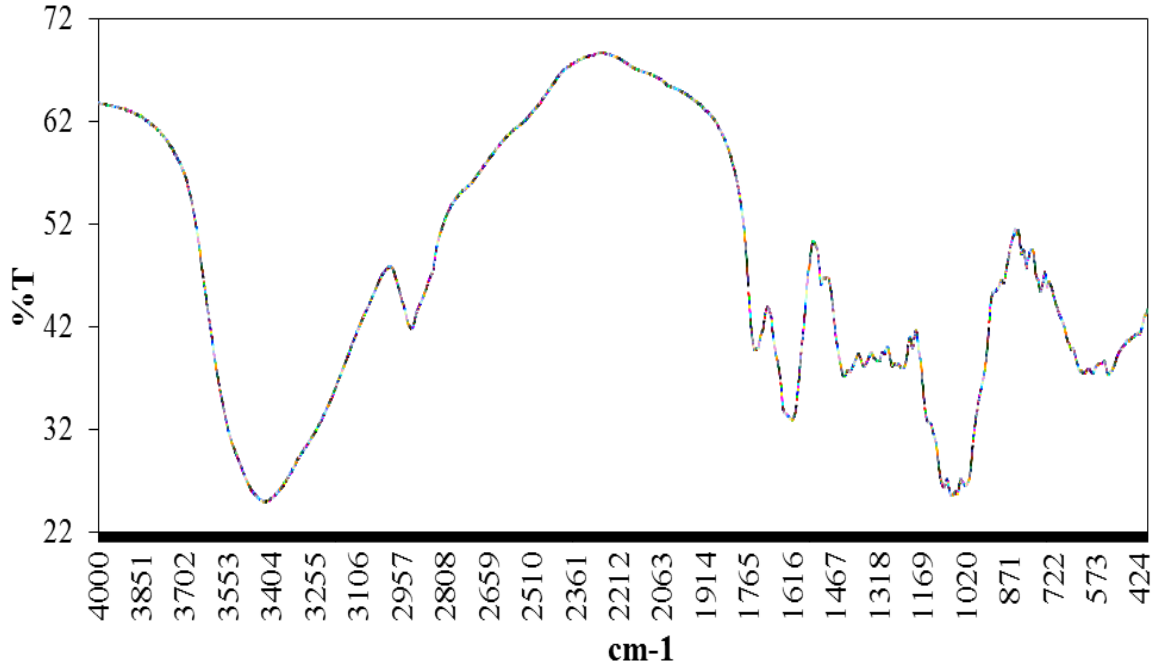
**Şekil 4.34.** Limon kabuğu ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln Kc$  eğrisi ( $C_0=50$  mg/L,  $\text{pH}=1$ ,  $m=1$  g/L, K.H.=200 rpm,  $t=30$  dak.)

Buradan  $\Delta H^\circ = 180,65$  kJ/mol ve  $\Delta S^\circ = 0,606$  kJ/mol.K olarak bulunmuştur.

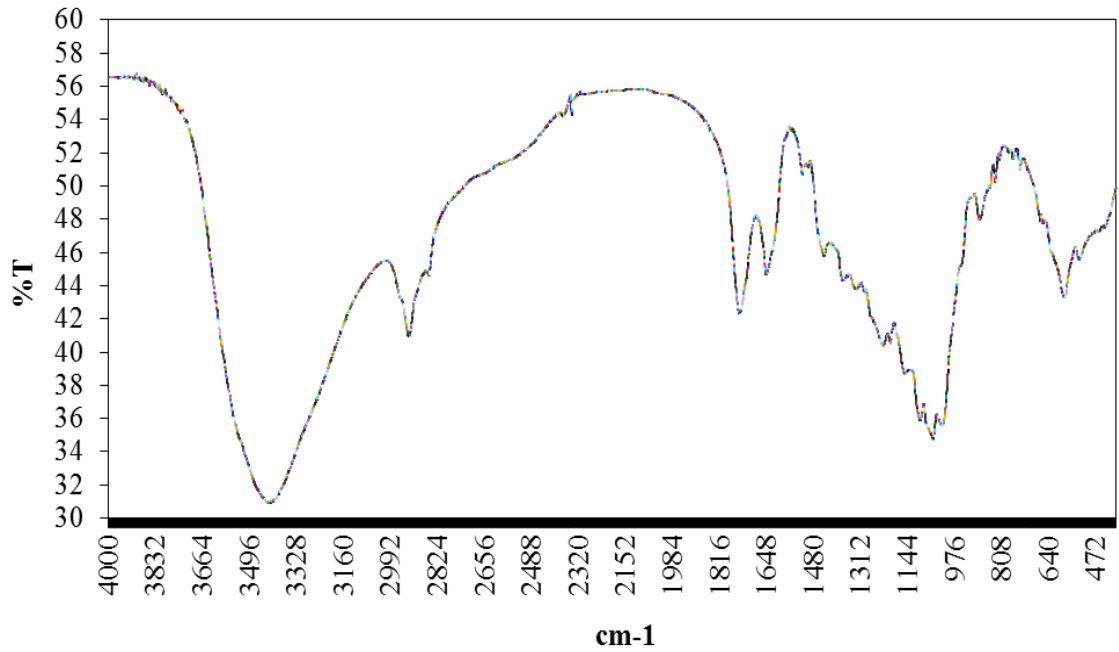
Termodinamik çalışmalar neticesinde bulunan  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif olması, olayın kendiliğinden yani sponton olarak gerçekleştiğini,  $\Delta S^\circ$  değerlerinin pozitif olması entropinin, yani düzensizliğin ve reaksiyon istemliliğinin arttığını,  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif olması ise sistemin dışardan enerji aldığını yani endotermik olduğunu göstermektedir.

Goswami ve Ghosh (2005) yaptıkları çalışmada, HSO'nun sentezlenerek, krom (VI) iyonununa adsorpsiyonu sırasında kinetik ve prosesin termodinamigi incelenmiştir. Sistemi en iyi tanımlayan modelin yalancı birinci mertbe olduğu savunulmuştur.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  sonuçlardan sonra, tepkimenin ekzotermik ve spontone olduğu sonucuna ulaşmışlardır.  $\Delta S^\circ$  sonucuyla ilgili de, biyosorpsiyon prosesindeki, biyosorbent ve çözelti ilişkisinin elektrostatik olduğu yaklaşımda bulunmuşlardır.

#### 4.2.8. Limon kabuğunun FTIR spektrumu



Şekil 4.35. Biyosorpsiyondan önce limon kabuğunun FTIR spektrumu



Şekil 4.36. Biyosorpsiyondan sonra limon kabuğunun FTIR spektrumu

**Çizelge 4.10.** Limon kabuğunun FTIR spektrumu karakteristikleri

IR piki	Saptamalar			
	Ads Önce	Ads. sonra	Fark	Fonksiyonel grup
1	3426	3423	-3	Bağlı –OH grubu
2	2923	2923	0	C-H gerilmesi
3	Görünmüyor	2852	Bilinmiyor	Alifatik C-H grubu
4	Görünmüyor	2344	Bilinmiyor	Karboksil grubu
5	1740	1744	4	C=O gerilmesi
6	1616	1648	32	C=O gerilmesi
7	Görünmüyor	1556	Bilinmiyor	İkinci derece amine grubu
8	1517	1518	1	İkinci derece amine grubu
9	Görünmüyor	1497	Bilinmiyor	Karboksil grubu
10	1438	1440	2	Karboksil grubu
11	1370	1375	5	Karboksil grubu
12	1319	1327	8	Karboksil grubu
13	1299	1299	0	–SO <sub>3</sub> gerilmesi
14	1274	1275	1	–SO <sub>3</sub> gerilmesi
15	1237	1231	-6	–SO <sub>3</sub> gerilmesi
16	1204	1204	0	–SO <sub>3</sub> gerilmesi
17	1095	1098	3	C=O gerilmesi
18	1049	1051	2	C=O gerilmesi
19	1017	1018	1	C=O gerilmesi
20	890	887	-3	Aromatik –CH gerilmesi
21	829	830	1	Aromatik –CH gerilmesi
22	815	814	-1	Aromatik –CH gerilmesi
23	765	765	0	-C-C- grubu
24	740	741	1	-C-C- grubu
25	611	Görünmüyor	Bilinmiyor	-CN gerilmesi
26	583	579	-4	-C-C- grubu
27	531	531	0	-C-C- grubu

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında çay posası ve limon kabuğunun krom (VI) iyonlarını sulu çözültiden biyosorbe edebilme kapasitesi araştırılmıştır. Bu kapsamda biyosorpsiyon süreci için optimum çevresel şartlar, biyosorpsiyon sürecinin mekanizması, kinetiği ve biyosorpsiyon sürecini açıklayan izoterm çalışmaları laboratuvar ölçekli olarak yapılmıştır.

Biyosorpsiyon test çalışmaları sonucunda krom (VI) için denge süresi çay posası için 60 dakika ve limon kabuğu içinse 30 dakika olarak tespit edilmiştir. Denge süresi literatürde yapılan çalışmalar ile mukayese edildiğinde düşük sayılabilir. Denge süresinin düşük olması atıksuyun reaktörde daha az beklemesini sağlar bu açıdan bakıldığında çay posası ve limon kabuğu ile krom (VI) iyonunun biyosorpsiyonu uygundur.

Yapılan çalışmalar sonucunda çay posası ile biyosorpsiyonun optimum olduğu pH değeri 5 (doğal pH) olarak bulunmuşken, limon kabuğu biyosorpsiyonu için optimum pH değeri 1 olarak belirlenmiştir. pH'nın 1 olması ilk anda çok küçük gibi görünmesine rağmen endüstriyel atıksuları genelde pH 1-3'e sahiptir. Bu yüzden optimum pH'nın düşük olmasının bir önemi yoktur.

Başlangıç ağır metal iyonu konsantrasyonunun artmasıyla, birim biyosorbent başına düşen metal iyonu konsantrasyonu artacağından, biyosorpsiyon verimi düşmektedir. Çay posası ve limon kabuğu ile 25-100 mg/L arasındaki  $Cr^{+6}$  konsantrasyonlarında çalışılmıştır ve çalışmada metal konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen verilere göre hem çay posası hemde limon kabuğu biyosorpsiyonunun Langmuir izoterminde Freundlich izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre çay posası biyosorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterminde ait deneysel enerji sabiti  $b=0,0082$  ve tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)  $a=10000$  olarak bulunmuştur. Limon kabuğu biyosorpsiyonu için ise Langmuir adsorpsiyon izoterminde ait deneysel enerji sabiti  $b=0,941$  ve tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)  $a=44,052$  olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir izotermi için yüksek  $R^2$  değerlerine sahip olması bağlanma bölgelerinde krom (VI) iyonlarının birbirleri ile rekabet etmeden tek tabakada yakalandığının bir göstergesidir.

Sabit başlangıç ağır metal konsantrasyonunda, biyosorbent miktarının artmasıyla yüzey alanı artacağından, biyosorbent başına düşen metal konsantrasyonu azalacaktır, bu da biyosorpsiyon verimini artırmaktadır. Yapılan çalışmalar 50 mg/L  $Cr^{+6}$  konsantrasyonu için optimum biyosorbent miktarı çay posası için 0,5 g/L iken limon kabuğu için 1 g/L olarak belirlenmiştir.

Çay posası ve limon kabuğu ile metal biyosorpsiyonunda ekonomiklik ön planda tutularak karıştırma hızı 200 rpm seçilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

Sıcaklık parametresi adsorpsiyon prosesleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Çay atığı ve limon kabuğu biyosorpsiyonunda sıcaklık parametresi biyosorpsiyon üzerinde pozitif etki yapmakta ve verimi artırmaktadır. Çay atığı biyosorpsiyonunda optimum sıcaklık parametresi 50°C, limon kabuğu biyosorpsiyonunda ise optimum sıcaklık parametresi 60°C olarak seçilmiştir.

Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemek için yapılan çalışmalarda, biyosorpsiyon sürecinin 2. derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı görülmektedir.

Sonuç olarak; biyosorpsiyon bir saat boyunca izlendiğinde çay posası pH 5'te, 200 rpm karıştırma hızında, 50°C sıcaklıkta ve 0,5 g/L biyosorbent ilavesiyle 50 mg/L başlangıç  $Cr^{+6}$  konsantrasyonunda, optimum giderim verimine ulaşılırken; limon kabuğu ile pH 1'de, 200 rpm karıştırma hızında, 60°C sıcaklıkta ve 1 g/L biyosorbent ilavesiyle 50 mg/L başlangıç  $Cr^{+6}$  konsantrasyonunda, optimum giderim verimine ulaşmıştır. Denemelerin sonucunda elde edilen değerler doğrultusunda, kullanılan çay posası ve limon kabuğu biyosorbentlerinin metal iyonlarının biyosorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılabilceği görülmüştür. “Bir atık ile başka bir atığın giderilmesi” çevreci yaklaşımıyla, ekonomik ve hızlı olması nedeniyle de ideal bir yöntem olan biyosorpsiyon işleminin, ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında önemli yararlar sağlayacağı kanısına varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Açikel, Ü., 1996, “Endüstriyel atıksulardaki ağır metal iyon karışımlarının yeşil alglerde *C. Vulgaris*’e adsorpsiyonun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Akkaya, G. ve Özer, A., 2005. “Biosorption of Acid Red 274(AR 274) on *Dicranellavaria*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters”, *Process Biochemistry*, 1359-5113.
- Aksu, Z. and Kutsal T., 1986. The microorganism usage in waste water treatment containing heavy metal ions. *Çevre*, 2, 5-10.
- Aksu, Z., Kutsal, T. 1990. A Comparative Study For Biosorption Characteristics Of Heavy Metals Ions With *C. vulgaris*. *Environmental Technology*. 11, 979-987.
- Aksu, Z., Sağ Y., Nourbakhsh M. ve Kutsal T., 1994. Atıksulardaki bakır (II), krom (VI) ve kurşun (II) iyonlarının çeşitli mikroorganizmalara adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi. *Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, Yayın No: 20.
- Aksu, Z., 2001. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium(II) Biosorption by *C. Vulgaris* in a Batch System: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, 21, 285-294.
- Aksu, Z., Akpınar, D. 2001b. Competitive Biosorption Of Phenol And Chromium (VI) From Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. *Biochemical Engineering*. 7, 183-193.
- Aksu, Z., 2002. “Determination of the equilibrium, Kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *C.vulgaris*”, *Process Biochem*, 38: 89-99.
- Alyüz, B., Veli, S., 2005. Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment’, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma*.
- Amarasinghe, B.M.W.P.K. and Williams, R.A., 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.
- Anonim, 1980. Metal Kaplama Sanayi Atık Suları. D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, 4-13, Ankara.
- Anonim, 1988. Su Kirliliği Yönetmeliği, Resmi Gazete, Başbakanlık Basımevi, Ankara.
- Armienta-Hernandez, M.A. ve Rodriguez-Castillo, R. 1995. Environmental exposure to chromium compounds in the valley of Leon, Mexico. *Environ. Health Perspect*. 103, 47-51
- Arora, N.R., Pandey, G.N. 1984. Heavy Metal And Health. *J. Inst. Eng.* 65, 1-6.
- Atkins, P.W., 1999. ‘Physical Chemistry’ 6th Ed. Oxford University Press.
- Baran, A., Bıçak, E., Hamarat Baysal, S., Önal, S., 2006. Comparative studies on the adsorption of Cr (VI) ions on to various sorbents. *Bioresource Technology*.
- Bayhan, Y.K., 1996. Çapraz akış mikrofiltrasyon sistemi kullanılarak *S. cerevisiae* ile endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi. Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, 117 s, Erzurum.
- Benfield, L.D., Judkins JR, J. F. and Weand B.L., 1982. *Process Chemistry for Water*

and Wastewater Treatment. Englewood Cliffs, 433-435 p, New Jersey.

- Beolchini, F., Pagnanelli F., Toro L., Veglio F., 2004. Copper biosorption by *Sphaerotilus natans* confined in UF membrane module: experimental study and kinetic modeling. *Hydrometallurgy*, 72 (1-2), 21-30.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1977. 'Fizikokimya', İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2345, Fatih Yayınevi Matbaası, 787-816.
- Beszedits, S. 1983. Heavy Metals Removal From Wastewaters. *Engineering Digest*. March, 18-25.
- Boysan, F., 2008. Poliüre-poliamin reçinesi kullanılarak atıksulardaki ağır metal kirliliğinin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Adapazarı.
- Browning, E. 1969. Toxicity of Industrial Metals, Bölüm 2, İkinci Basım, Butterworths, London, UK.
- Carlos, C., Jesus, C.G., Silvia, D., Felix, G.C., Herminia, L.T., Juan Carlos, T.G. and Rafael, M.S. 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews* 25, 335-347.
- Carmona, M., Silva. M., Leite, S., 2004. "Biosorption of chromium using factorial experimental design", *Process Biochem*, 21: 1671-1678.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002. Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochem* 2002; 37: 1129-34.
- Chubar vd, 2004. "Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment", *Physicochem. Eng. Aspects* 238: 51-58.
- Churchill, S.A., Walters J.V., Churchill P. F., 1995. Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. *Journal of Envir. Eng.*, 121 (10), 706-711.
- Cruz, C.C.V., Da Costa A.C.A., Henriques C.A. and Luna A.S., 2003. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 91, Issue 3, 249-257.
- Çepel, N., 1983. Genel Ekoloji. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İ. Ü. Yayın no. 3155, O.F. Yayın no. 352, s 155, İstanbul.
- De Filippis, L.F. and Pallaghy, C.K. 1994. Heavy Metals: Sources And Biological Effects. *Advances in Limnology Series: Algae and Water Pollution*. (Rai, L.C., Gaur, J.P. ve Soeder, C. J.) 31-77 E. Scheizerbartsche Press, Stuttgart.
- Dökmeci, İ., 1999. Toksikoloji. Nobel Tıp Kitabevleri, (3. baskı), s 339, 346, 488-501.
- Dubey, S., P., Gopal, K., 2006. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*.
- Dursun, A.Y. ve Kalayci, C.S., 2005. Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies on adsorption of phenol onto chitin. *Journal of hazardous materials*. Vol. B123, pp. 151-157.
- Dündar, M., 2004. Doğal ve titrek kavak (*Populus Tremula* L.) ormanı ölü örtüsü ile sulu çözeltilerden bakır ve krom giderimi. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Ekmekyapar, F., 2004. Bakır ve kurşun iyonlarının *Cladonia rangiformis* Hoffm. ile biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.

- Ekmekyapar, Z., 2009. Doğal ve işleme tabii tutulmuş adsorbentler ile atıksulardan ağır metal giderimi. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Eroğlu, H., 2009. Nükleer Tıpta kullanılan radyoaktif Talyum-201 ve Galyum-67'nin adsorpsiyonu. Doktora Tezi, A. Ü., Fen Bilimleri Ens., Kimya Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Ertugay, N. and Bayhan, Y.K., 2007. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. Journal of Hazardous Materials, 154 (2008), 432–439.
- Fawell, J., K., Lund, U., Mintz, B., 2004. Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality.
- Filiz, E., 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Ens., İstanbul.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T. and Roddick, F.A., 2000. Biosorption of metals in brown seaweed. Wat. Res., Vol.34, No.1, p 196-204.
- Freedman, B., 1995. Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press.
- Goswami, S. ve Ghosh, U., 2005. “Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide”, Water SA, 31(4).
- Gündüz, T., 1994. Çevre Sorunları, Bilge Yayıncılık, 200 s, Ankara.
- Gürbüz, M.G., 2006. Bakır(II) ve Nikel(II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya biyosorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik parametrelerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Mersin.
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. ve Jain, N., 2001. Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, Water Research 35, No.17 4079-4085.
- Gurnham, F.C., 1965. Industrial Waste Water Control. Academic Press, 169-196 p, 339-356 p, USA.
- Hannas, S.A., Jelus M. and Cohen J.M., 1977. Removal of uncommon trace metals, by physical and chemical treatment process. JWPCF, 2297-2309.
- Hassler, J. W., 1974. Purification with activated carbon: Chemical Publishing Co., USA, p 390.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., ‘Adsorption, Ion Exchange and Catalysis’ Elsevier 1st Edition, 2006.
- İleri, R., 2000. Çevre Biyoteknolojisi. Sakarya Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü, Değişim Yayınları, 651s. Adapazarı.
- Jalali, R., Ghafourian H., Asef Y., Davarpanah S.J., Sepehr S., 2002. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. Journal of Hazardous Materials, 92 (3), 253-262.
- John H. Duffus, Howard G.J. Worth, 1996. “Fundamental toxicology for chemists”, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services.
- Kabasakal, E., 2001. “Herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D)’ in Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

- Kacar, B., 1987. Çayın Biyokimyası ve İşleme Teknolojisi. Çaykur Yayınları, No: 6. 329 s.
- Kahvecioglu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-I. Metalurji Dergisi, 136, 47-53.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., 1999. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. Bioresource Tech., 70 (1), 95-104.
- Karadaş, M., 2004. Perlitin bazı yüzey aktif madde çözeltilerindeki elektrokinetik ve adsorpsiyon özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Karpuzcu, M., 1984. Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Karpuzcu, M., 1991. Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü. Kubbealtı Dizgi Merkezi, İstanbul, (üçüncü baskı), s 8, 16, 96-97, 296-301.
- Kaufaman, D.B., 1970. Acute Potassium Dichromate Poisoning in Man. Am. J. Diseases Children 119, 374-379
- Katz, S.A. and Salem, H. 1993. The Toxicology of Chromium with Respect to its Chemical speciation: a review. J. Appl. Toxicol. 13, 217-224
- Keskinler, B., Çakıcı A. ve Yıldız E., 1994. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Prosesler. A. Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Böl., Ders Notları No:35, 356 s, Erzurum.
- Khasim, D.I., Kumar, N.V. and Hussain, R.C. 1989. Environmental contamination of chromium in agricultural and animal products near a chromate industry. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 43, 742-746
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L. and Mabuni, C., 1999. "A Critical Assessment of Chromium in the Environment", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 29(1):1-46.
- Koo, M.W.L. and Cho, C.H., 2004. Pharmacological Effects of Green Tea on the Gastrointestinal System. Eur. J Pharm., 500:177-185.
- Kuyucak N, Volesky B., 1988. "Biosorbents for recovery of metals from industrial Solutions", Biotechnology Letters, 10: 147.
- Lanouvette, H.K., 1977. Heavy metals removal. Chem. Engineering Textbook Issue, 73-80.
- Macaskie, L. E. and Dean A.C., 1989. Microbial metabolism desolubilization and deposition of heavy metals: metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. Advances in Biotechnological Processes, 12, 159-201.
- Matheickal, J.T., Yu, Q. and Woodburn G.M., 1999. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. Wat. Res., Vol.33, No.2, p 335-342.
- Malkoç, E., 2005. Farklı adsorbent türleri ile sulardan ağır metal giderimi. Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2006. Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. Separation and Purification Technology, 54, 291-298.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y., 2007. Cr (VI) iyonu giderimde palamut meşesi atığının kullanımı. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İzmir.
- McGrath, S.P. and Smith, S., 1990. Chromium and nickel. Heavy metals in Soils.

(Alloway, B.J.) 125-150, Wiley, New York.

- Metcalf, L. and Eddy H. P., 1991. Waste Water Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. Mac Graw-Hill, Inc., 3rd Ed./ Revised by Tchobanoglous, G. and Burton, F. L., 1334 p, USA.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C. U., 2006. "Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water", Journal of Hazardous Materials B137:762–811.
- Motomizu, S., Jitmanee, K., Oshima, M., 2003. On-line collection/concentration of trace metals for spectroscopic detection via use of small-sized thin solid phase(STSP) column resin reactors. Application to speciation of Cr(III) and Cr(VI). Analytica Chimica Acta, 499, 149-155.
- Muslu, 2002. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Temel Prosesler Cilt II, Temel Prosesler, Su Vakfı.
- Nourbakhsh, M., Sağ, Y., Özer, D., Aksu, Z. ve Kutsal, T., 1996. Cr<sup>+6</sup> İyonlarının çeşitli biyosorbentlere adsorpsiyonunun kesikli karıştırılmalı kaptaki incelenmesi. VII: Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Özet No: 8.
- Nourbakhsh, M.N., Kiliçarslan, S.I. ve Özdağ, H., 2002. " Biosorption of Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup> And Cu<sup>2+</sup> industrial waste water on *Bacillus sp.*", Chemical Engineering Journal, 85: 351-355.
- Onar, N.A., 1989. Hava kirinde bulunan eser metallere kurşun, kadmiyum ve civaya maruziyetin belirlenmesinde biyolojik materyal seçimi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi, 1, 3, 55.
- Özer A, Özer D., 1998. "Nikel(II) iyonlarının iki kademeli kesikli kaptaki *C. crispata* ile giderilmesi", Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, 22: 305-313.
- Özer, A., Özer D., ve Özer A., 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. Process Biochem.
- Özli, H.Ş., 2010. Sulu Çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının limon kabuğu ve kömürleşmiş limon kabuğu ile adsorpsiyonu. Yüksek lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Kimya Müh. Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Özvardarlı, A., 2006. Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri, Yüksek Lisans tezi, Trakya Üniversitesi, Çevre Müh. Ana Bilim Dalı, Çorlu.
- Papp, J.F. 1985. Chromium. Mineral Facts and Problems, Knoerr, A.W., 139-155, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Raji, C., Anirudhan, T., S., 1997. Batch Cr (VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. Water Research, 32, 3772-3780.
- Ross, S. And Oliver, J.P., 1964. On Physical Adsorption: John Wiley and Sons, USA, p 9-11, 17-18, 126-127.
- Sag, Y., 1993. "Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için En uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Sag Y, Aktay Y., 2000. "Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin", Process Biochem, 36: 157-173.
- Samsunlu, A., 1999. Çevre Mühendisliği Kimyası. Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, 4. Baskı, 396 s, İstanbul.
- Siegel, F. R., 2002. Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals, Verlag

Berlin Heidelberg, New York.

- Skeffington, R.A., Shewry, P.R. and Petersin, P.J., 1976. Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Planta* 132, 209-214.
- Somorjai, G.A., 1994. 'Introduction to Surface Chemistry and Catalysis', John Wiley&Sons, Inc. A Wiley-Interscience Publication.
- Stern, R.M. 1982. Chromium compounds: production and occupational exposure. *Biological and Environmental Aspects of Chromium*. (Langard, S.,) 5-47, Elsevier, Amsterdam.
- Sternberg and Dorn, 2002. "Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi batch and flow reactors" *Biosource Technology* 81.
- Sudha, B.R. and Emilia, T.A. 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology* 79, 73-81.
- Şencan, A., 2006. Sulu çözelti ve deri endüstrisi atıksuyundan Cr<sup>6+</sup> iyonunun aktif çamur biyokütlesi ile biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, İsparta.
- Şengül, F., Küçükgül, Y.E., 1998. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, 162-165, İzmir.
- Tan, A., 2006. Atıksulardan bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Edirne.
- Taner, F., Karaaslan, S., Ünyayar, A., Öztürk, F.F., Mazmancı, M.A., Nalçacı, O.B. ve Urgan, M., 1995. Özmaya fabrikası atıksularının anaerobik artırımının araştırılması. *Çevre Sempozyumu*, s 103-110, Erzurum.
- Thyagarajan, G. 1992. Leather industry-in pursuit of better image. *The Hindu Survey Environ.* 143-145.
- Trevisanato, S.I., Young-In Kim, M.D., 2000. Tea and Health. *Nutrition Reviews*. 58: 1-10.
- Tünay, O., 1996a. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul.
- Tünay, O., 1996b. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, 1. Baskı, İ.T.Ü. Basımevi, İstanbul.
- Uslu, G., Ekiz H.İ., Özer A. ve Özer D., 1995. *Rhizopus arrhizus*'un üremesine kurşun (II) iyonunun etkisi. *Çevre Sempozyumu*, Erzurum, s 139-146.
- Yang, J. and Volesky, B., 1999. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research*, 33 (15), 3357-3363.
- Yavuz Ö, Altunkaynak Y, Güzel F., 2003. "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite", *Water Research*, 37: 948-952.
- Yıldız, K., Sipahioğlu, Ş. ve Yılmaz, M., 2000. Çevre Bilimi.ö Gündüz Eğitim ve Yayıncılık, Ankara, s 106-112, 143.
- Yin, P., Yu, Q., Jin, B. and Ling, Z., 1999. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. (Research Not) *Wat. Res.*, 33 (8), p 1960-1963.
- Vajpayee, P., Sharma, S.C., Tripathi, R.D., Rai, U.N., and Yunus, M., 1999. Bioaccumulation of chromium and toxicity to photosynthetic pigments, nitrate reductase activity and protein content of *Nelumbo nucifera* Gaertn. *Chemosphere* 39, 2159-2169.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997a. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44 (3), 301-316.

- Veglio, F., Beolchini, F. and Gasbarro A., 1997b. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochemistry*, 32 (2), 99-105.
- Verma, A., Chakraborty, S., Basu, J., K., 2005. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separation and Purification Technology*.
- Volesky and Vieira, 2000. "Biosorption: a solution to pollution", *Internal Microbiology* 3: 17-24.
- Volesky, B., 1986. Biosorbent materials. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 16, 121-126.
- Volesky, B., 2000. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Inc., 396 p, Florida, USA.
- Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents : Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59 (2-3), p 203-216.
- Volesky, B., 2004. 'Sorption and Biosorption, Chapter 6, BV-Sorbex, Inc., St. Lambert. Quebec; 103-116.
- Wong, P.T. and Trevors, J.T. 1988. Chromium toxicity to algae and bacteria Chromium in the Natural and Human Environments. (Nriagu, J.O. ve Nieboer, E.,) 305-315. Wiley, New York.
- Weber, J. R., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Interscience, 640 p, USA.
- Wu, W.W., Chadik, P.A., Davis, W.M., Powell, D.H., Delfino, J.J., 1998. Disinfection Byproduct Formation from the Preparation of Instant Tea. *J Agric Food Chem.* 46: 3272-3279.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Erzurum'da 1986 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. Ekim 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.