
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN BİYOREMİDASYON İLE KROMUN DETOKSİFİKASYONU, DOĞAL VE KİMYASAL/BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL ÜZERİNE KROM ADSORPSİYONUNUN MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCELENMESİ

Berat ÇINAR ACAR

DOKTORA TEZİ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAYIS 2018

Berat ÇINAR ACAR tarafından hazırlanan "ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN BİYOREMİDASYON İLE KROMUN DETOKSİFİKASYONU, DOĞAL VE KİMYASAL/BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL ÜZERİNE KROM ADSORPSİYONUNUN MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Zehranur YÜKSEKDAĞ

Biyoloji Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ...……..……..

Başkan: Prof. Dr. Belma ASLIM

Biyoloji Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ……..……

Üye: Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ

Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ...……..……...

Üye: Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ...……

Üye: Doç. Dr. Fatma YILMAZ

Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Anabilim Dalı, Abant İzzet

Baysal Üniversitesi Gerede Meslek Yüksekokulu ...……

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 09/05/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……..…….

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Berat ÇINAR ACAR

09/05/2018

ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN BİYOREMEDİASYON İLE KROMUN DETOKSİFİKASYONU, DOĞAL VE KİMYASAL/BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL ÜZERİNE KROM ADSORPSİYONUNUN MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Berat ÇINAR ACAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2018

ÖZET

Çalışmada, Bolu-Gerede bölgesi deri endüstrisi atık suyundan 13 bakteri izole edilmiş ve farklı derişimlerde (25−500 mg/L) $K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3'ün Nutrient besi ortamına ilave edilmesiyle bakterilerin MİK konsantrasyonları belirlenmiştir. En yüksek MİK değerine sahip BCA13 (500 mg/L) izolatının, farklı pH (4-10) koşullarında Cr(VI)'yı indirgeme etkisi tespit edilmiş ve optimum pH değeri pH 6,5 olarak belirlenmiştir. BCA13 izolatı ile pH 6,5'te 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L derişimlerdeki Cr(VI)'nın sırasıyla 32, 56, 64, 80 ve 96. saatlerde tamamının indirgendiği görülmüştür. BCA13 izolatının 16S rDNA analizi ile moleküler tanımlaması yapılmıştır. Renklerine göre dört farklı kod ile isimlendirilen (Beyaz, Kumlu-Beyaz, Gri ve Yeşil) bentonit numuneleri arasından en yüksek katyon değişim kapasitesine (118,57 meq/100 g) sahip beyaz renk kodlu bentonitin iki farklı asit ile (H_2SO_4 ve HCl) farklı derişimlerde asit aktivasyon çalışmaları yapılmıştır. Ham ve asit ile aktive edilmiş beyaz bentonitlerin XRD, XRF, Yüzey alanı ve porozite, TG/DTA, FT-IR, SEM ve EDX analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak en yüksek yüzey alanına sahip (493 m^2/g) 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş numune kullanılmıştır. Cr(VI) ve Cr(III) alım deneyleri için kesikli yöntem uygulanarak pH, sıcaklık, başlangıç krom derişimi ve temas süresinin krom adsorpsiyonuna etkisi Merkezi Kompozit Tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. En küçük kareler yöntemi kullanılarak regresyon katsayıları bulunmuş, merkezi kompozit tasarımdan elde edilen polinomal denkleme göre cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Uygulanan modelin % 95 güven aralığı içerisindeki ANOVA analizi incelenmiş ve model ile deneysel bulguların uyumuna bakılmıştır. En yüksek Cr(III) adsorpsiyonu, 60^oC sıcaklıkta, pH 4,9 ve 250 mg/L başlangıç Cr(III) derişiminde Q değeri 219,8 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorban üzerine Cr(III) adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilerin, Langmuir, Freundlich ve Dubinin−Radushkevich izotermlerine uygunluğu belirlenmiştir. Adsorban üzerine Cr(III) adsorpsiyonu için ΔH°, ΔS° ve ΔG° gibi termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyonun Langmuir tek tabaka izotermine uygunluk gösterdiği, adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğu ve kendiliğinden (istemli) gerçekleştiği belirlenmiştir. Yalancı ikinci derece ve Lagergren kinetik modelleri kullanılarak Cr(III) adsorpsiyonun kinetik çalışmaları yapılmış ve adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 20309
Anahtar Kelimeler : Mikrobiyal indirgeme, kil, krom, adsorpsiyon, merkezi kompozit tasarım
Sayfa Adedi : 168
Danışman : Prof. Dr. Zehranur YÜKSEKDAĞ

DETOXIFICATION OF CHROMIUM VIA BIOREMEDIATION WITH INDUSTRIAL WASTEWATER, INVESTIGATION OF CHROMIUM ADSORPTION ONTO NATURAL AND CHEMICAL/BIOLOGICAL MODIFIED CLAY BY USING COMPOSITE DESIGN METHOD

(Ph. D. Thesis)

Berat ÇINAR ACAR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2018

ABSTRACT

In the study, 13 bacterias have been isolated from leather industry waste water in Bolu-Gerede location and with the addition of $K_2Cr_2O_7$ and CrO_3 's addition to nutrient media in different concentrations (25−500 mg/L), MIK concentrations of the materials were determined. Reduction impact of BCA13 (500 mg/L) isolate that has the highest MIK value over Cr(VI) in different pH conditions (4−10) has been determined and optimum pH condition has been determined as pH 6.5. With BCA13 isolate in pH 6.5, for 50, 100, 150, 200 and 250 mg/L concentrations of Cr(VI), all have been seen to have reduced in 32^{nd}, 56^{th}, 64^{th} 80^{th} and 96^{th} hours respectively. BCA13 isolate's molecular identification has been made with 16S rDNA analysis. Between bentonite samples that have been named with 4 different codes according to their colors (White- Sandwhite, Grey and Green), acid activation studies have been done for white code bentonite that has the highest cation change capacity (118,57 meq/100 g) between the samples with 2 different acids (H_2SO_4 ve HCl) under different concentrations. XRD, XRF, surface area and porosity, TG/DTA, FT-IR, SEM and EDX analysis and characterization studies have been done for white bentonites that are activated with raw and acid. In adsorbtion studies, the sample with the highest surface area(493 m^2/g), treated with 1 M H_2SO_4, has been used. For Cr(VI) and Cr(III) uptake experiments, intermittent method has been applied and pH, temperature, starting chromium concentration and the impact of contact time to chromium adsorption have been determined with the use of Central Composite Design. With the use of the least squares method, regression factors are determined, response surface graphics have been created according to the polinomal equation acquired from Central Composite Design. Applied models ANOVA analysis between % 95 confidence interval has been investigated and findings between model and experimental findings have been determined. The highest Cr(III) adsorption in 60ºC, pH 4,9 and 250 mg/L initial Cr(III) concenration, Q value has been determined as 219,8 mg/g. Experimental data, acquired from Cr(III) adsorption over adsorban has been determined that they are convenient with Langmuir, Freundlich and Dubinin−Radushkevich isotherms. For Cr(III) adsorption, some parameters like ΔH°, ΔS° ve ΔG° have been calculated on adsorban and it has been determined that adsorption is coherent with Langmuir monolayer isotherm, adsorption has endothermic character and has deliberately occured. By using liar second degree and Lagergren kinetic models, Cr(III) adsorptions kinetic studies have been applied and it has been determined that the adsorption has shown suitability with liar second degree kinetic model.

Science Code : 20309
Key Words : Microbial reduction, clay, chromium, adsorption, central composite design
Page Number : 168
Supervisor : Prof. Dr. Zehranur YÜKSEKDAĞ

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım süresince bilgi birikiminden, önerilerinden ve rehberliğinden yararlandığım, akademik yaşantım boyunca kendisini dâima minnetle hatırlayacağım tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehranur YÜKSEKDAĞ'a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen, tecrübelerinden ve değerli bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Belma ASLIM, Sayın Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ'e ve Sayın Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA'ya en içten saygılarımla teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bilgi birikimi, öneri ve içten yardımları ile desteklerini esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Berkan ÇETİNKAYA'ya ve Doç Dr. Cem GÖK'e teşekkürlerimi sunarım. Tezim süresince desteklerini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Ayşegül MENDİ, Seda ARIK, Güler Elmas USLU, Sadi USLU, Araş. Gör. Dr. Mustafa CİTTAN, Dr. Kimyager Veysel Umut ÇELENK, Bekir ÖZKAN, Erkan TAPAR, Ufuk ÖZEN, Burak AY, Gökhan YEŞİLOVA ve Doğan KARA'ya, teşekkür ederim.

Maden sahasından bentonit numunelerinin teminini sağlayarak tez çalışmamda kullanılmasına müsaade eden Ceylan Mineral Madencilik San. ve Tic. A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Yüksel CEYLAN ve Genel Müdürü Maden Müh. Sayın Osman ESKİTÜRK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı gerçekleştirmemde, 2211−C Öncelikli Alanlar Destek Bursu ile maddi katkı sağlayan TÜBİTAK−BiDEB'e ve Gazi Üniversitesi BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

Bilgi birikimi ve içten yardımlarıyla, bu tezin oluşmasında büyük katkısı bulunan, yaşantımın her anında anlayışı, sabrı ve içten yardımları ile yanımda olan, yolumu aydınlatan kıymetli eşim, Kimyager Dr. Mehmet Bahadır ACAR'a en kalbî duygularımla teşekkür ederim. Yaşantımın her kademesinde emeği geçen, değerli bilgileri, tecrübesi ve içtenliği ile bana rehberlik eden sevgili ağabeyim Dr. Yusuf ÇINAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Öğrenim hayatım süresince maddi manevi destekleriyle beni onurlandıran, çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi sevgili annem Sevil ÇINAR ve sevgili babam Kemal ÇINAR'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiv

RESİMLERİN LİSTESİ xv

HARİTALARIN LİSTESİ xvi

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 5

2.1. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri 5

2.2. Krom 6

2.2.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri 6

2.2.2. Krom Türleri 7

2.2.3. Kromun çevre ve sağlık üzerine etkileri 9

2.2.4. Krom bileşiklerinin kullanım alanları 10

2.3. Deri Endüstrisinde Krom Kullanımı 12

2.4. Atık Sudan Ağır Metal Giderim Yöntemleri 14

2.4.1. Adsorpsiyon 21

2.5. Biyoremediasyon 32

2.6. Mikrobiyal Cr(VI) İndirgeme Mekanizması 33

2.7. Kil Mineralleri 35

2.7.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması 37

Sayfa

2.8. Bentonit 39
2.8.1. Bentonitin temel karakteristik analizleri 41
2.8.2. Bentonitin kullanım alanları 42
2.8.3. Bentonitin aktivasyonu 44
2.9. Deneysel Tasarım Metodu 46
2.9.1. Merkezi kompozit tasarım 46
3. MATERYAL VE METOT 49
3.1. Materyal 49
3.1.1. Araştırmada kullanılan bakteriler 49
3.1.2. Araştırmada kullanılan besiyerleri 49
3.1.3. Çalışmalarda kullanılan çözeltiler 50
3.1.4. Araştırmada kullanılan bentonitler 52
3.2. Metot 53
3.2.1. Atık sudan örnek alma 53
3.2.2. Kroma dirençli bakterilerin izolasyonu ve gelişme ortamları 53
3.2.3. Bakterilerin muhafazası 53
3.2.4. Cr(VI) minimum inhibitör konsantrasyon analizi (MİK) 54
3.2.5. Büyüme kinetiği 54
3.2.6. BCA13 izolatının moleküler tanımlaması 54
3.2.7. Cr(VI) analizi 57
3.2.8. Bentonitlerin safsızlıklarından arındırılması ve öğütülmesi işlemi 57
3.2.9. Bentonitin temel karakteristik analizleri 58
3.2.10. Maden ocağından çıkarılan dört farklı bentonitin X – ışını kırınımı (XRD) ve X − ışını floresans (XRF) analizleri 60
3.2.11. Asit aktivasyonu için uygun bentonit numunesinin seçimi 61
3.2.12. Beyaz bentonitin asit aktivasyonu 61

Sayfa

3.2.13. Beyaz bentonitin asit aktivasyon sonrası katyon değişim kapasitesi.... 63

3.2.14. Ham − asit aktivasyonlu beyaz bentonitin temel karakterizasyon analizleri..... 63

3.2.15. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak adsorbanın seçimi 64

3.2.16. Cr(VI) ve Cr(III) alınımına etki eden bağımsız değişkenler 65

3.2.17. Termodinamik özelliklerin incelenmesi 67

3.2.18. Kinetik verilerin incelenmesi..... 67

4. ARAŞTIRMA BULGULARI 69

4.1. Araştırmada Kullanılan Bakteriler 69

4.2. Besi Ortamının Belirlenmesi..... 69

4.3. Cr(VI)'nın Minimum İnhibitör Konsantrasyonunun (MİK) Belirlenmesi..... 70

4.4. BCA13 İzolatının Büyüme Kinetiği..... 71

4.5. Bakterinin Moleküler Tanımlanması 72

4.6. Cr(VI) Analizi 72

4.7. Araştırmada Kullanılan Bentonitler 74

4.8. Bentonitin Temel Karakteristik Analizleri..... 75

4.9. Maden Ocağından Çıkarılan Dört Farklı Bentonitin X–Işını Kırınımı (XRD) ve X−Işını Floresans (XRF) Analizleri 76

4.10. Beyaz Bentonitin Asit Aktivasyonu..... 81

4.11. Beyaz Bentonitin Asit Aktivasyonu Sonrası Katyon Değişim Kapasitesi..... 82

4.12. Ham ve Asit Aktivasyonlu Beyaz Bentonitin Temel Karakterizasyon Analizleri 83

4.12.1. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP−MS) 83

4.12.2. Yüzey alanı ve porozite 84

4.12.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT−IR) 84

4.12.4. X−ışını kırınımı yöntemi (XRD) 89

4.12.5. X−ışınları floresans spektrometresi (XRF)..... 92

Sayfa

4.12.6. Termogravimetrik Analiz (TG−DTA) 95

4.12.7. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X−Ray Analizi (EDX) 100

4.13. Deneysel Tasarım 107

4.14. Adsorpsiyon İzotermleri 126

4.15. Termodinamik Veriler 128

4.16. Kinetik İncelemeler 129

5. TARTIŞMA 131

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 149

KAYNAKLAR 153

EKLER 165

Ek-1. 166

ÖZGEÇMİŞ 168

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 2.1.	Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.2.	Bazı ağır metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları	11
Çizelge 2.3.	Ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj−dezavantajları	14
Çizelge 2.4.	İyon değişim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları	19
Çizelge 2.5.	İyon değişim kolonları için işlem koşulları	20
Çizelge 2.6.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması	23
Çizelge 2.7.	Degens'e göre kil minerallerinin sınıflandırılması	38
Çizelge 2.8.	Kil minerallerinin tabaka tipi ve yüküne göre sınıflandırılması	38
Çizelge 2.9.	Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler	40
Çizelge 2.10.	Bentonitin kullanım alanları ve özellikleri	43
Çizelge 3.1.	Araştırmada kullanılan besiyerleri	49
Çizelge 3.2.	Tampon çözeltiler	52
Çizelge 3.3.	16S rRNA PCR reaksiyonlarında kullanılan primerlerin dizi bilgileri	55
Çizelge 3.4.	16S rRNA geninin çoğaltılması için uygulanan PCR protokolü	56
Çizelge 3.5.	16S rRNA geninin çoğaltılması için uygulanan PCR reaksiyon koşulları	56
Çizelge 3.6.	XRD cihazının analiz koşulları	61
Çizelge 3.7.	Değişken Aralıkları ve Seviyeleri	66
Çizelge 3.8.	Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı	66
Çizelge 4.1.	Atık sudan izole edilen bakterilerin hekzavalent krom dirençlilikleri	70
Çizelge 4.2.	Bentonitlerin karakteristik analizleri	75
Çizelge 4.3.	Çalışmada kullanılan bentonitlerin X-ışınları floresans spektrometre analiz sonuçları	81
Çizelge 4.4.	Beyaz bentonitin farklı derişimdeki asitler ile aktivasyon sonrası katyon değişim kapasitesi (KDK) sonuçları	82

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.5. Beyaz bentonitin elementel analizi 83

Çizelge 4.6. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin yüzey alanı ve porozitesi 84

Çizelge 4.7. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin FT-IR spektrumunda gözlenen bantlar 85

Çizelge 4.8. Ham − 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonite ait kristal parametreler 89

Çizelge 4.9. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin yapısındaki metallerin yüzde değeri 93

Çizelge 4.10. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin yapısındaki metallerin oksit formlarının yüzde değeri 94

Çizelge 4.11. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin termogravimetrik analizleri ile numunelerin sıcaklığa karşı toplam kütle kayıpları 99

Çizelge 4.12. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin EDX sonuçları 107

Çizelge 4.13. Cr(VI) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı 108

Çizelge 4.14. 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu 109

Çizelge 4.15. Cr(VI) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri 111

Çizelge 4.16. Analitik yöntemlere ait LOD ve LOQ değerleri 112

Çizelge 4.17. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitlerde adsorpsiyon sonrası toplam krom ve Cr(VI) derişimleri 113

Çizelge 4.18. Cr(III) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı 115

Çizelge 4.19. 1,0 H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) alımında regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu 116

Çizelge 4.20. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri 117

Çizelge 4.21. Deneysel tasarımdaki tüm bağımsız değişkenleri içeren polinomal denklemin çözümlemesi ile elde edilen en yüksek Q değerinin gerçek ve kodlanmış değerleri 125

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.22. İstatistiki olarak anlamlı bağımsız değişkenleri içeren polinomal denklemin çözümlemesi ile elde edilen en yüksek Q değerinin gerçek ve kodlanmış değerleri 125

Çizelge 4.23. İzoterm modellerine ait katsayılar 128

Çizelge 4.24. Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler..... 129

Çizelge 4.25. Yalancı ikinci derece ve Lagergren kinetik model verileri 129

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri 6

Şekil 2.2. Cr (VI) türlerinin dağılım diyagramı..... 9

Şekil 2.3. Ters osmozun temel tasarımı..... 16

Şekil 2.4. Atık yönetiminde kullanılan iyon değiştiriciler 18

Şekil 2.5. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon 21

Şekil 2.6. Aerobik ve anaerobik şartlar altında enzimatik Cr(VI) indirgeme mekanizması 34

Şekil 2.7. Kil mineral tabakalarının yapısı 36

Şekil 2.8. Kaolinitin yapısı 36

Şekil 2.9. Montmorillonitin yapısı..... 37

Şekil 2.10. Bentonitin kristal yapısı 39

Şekil 2.11. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit 45

Şekil 3.1. Metilen mavisi test örneği 60

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. (a) Manyetik karıştırıcıda geri soğutucu (reflux) altında gerçekleştirilen asit aktivasyonu (b) Vakum pompası yardımı ile yıkama işlemi..... 62

Resim 4.1. (a) Gram (+), (b) Gram (−), (c) Gram (+) basillerin mikroskobik görüntüsü ve (d) Gram (−) basillerin Nutrient agar'daki koloni morfolojisi..... 69

Resim 4.2. BCA13 izolatının jel görüntüsü..... 72

Resim 4.3. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için farklı derişimlerde hazırlanan krom çözeltileri..... 74

Resim 4.4. Araştırmada kullanılan bentonitler (a) Beyaz (b) Kumlu−Beyaz (c) Gri (d)Yeşil..... 75

Resim 4.5. Beyaz bentonit numunesinde mavi hâle oluşumu..... 76

Resim 4.6. Farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin katyon değişim kapasitesi..... 82

Resim 4.7. Ham beyaz bentonit SEM görüntüsü..... 100

Resim 4.8. 0,25 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü..... 101

Resim 4.9. 0,5 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü..... 102

Resim 4.10. 1,0 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü..... 103

Resim 4.11. 3,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü..... 104

Resim 4.12. 5,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü..... 105

Resim 4.13. 7,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü..... 106

HARİTALARIN LİSTESİ

Harita **Sayfa**

Harita 2.1. Türkiye'de yer alan krom yatakları 11

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
°C	Santigrat derece
dak	Dakika
g	Gram
mL	Mililitre
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
DPC	Difenil−karbazid
FT−IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP−MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
M	Molarite
MiK	Minimum İnhibitör Konsantrasyonu
N	Normalite
NA	Nutrient Agar
PCR	Polimeraz Zincir Reaksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobisi
TG/DTA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X−Işını Kırınımı
XRF	X−Işını Floresans

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesi, insanların aşırı tüketim isteği, düzensiz kentleşme ve kontrolsüz nüfus artışı, endüstriyel alandaki gelişmeler, nükleer atık ve ağır metal birikimi doğal kaynakların kirlenmesine neden olarak günümüzün en önemli çevre sorunlarını oluşturmaktadır. Çeşitli endüstriyel alanlarda etkin olarak kullanılan metallerin, atık sularda bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde bulunması canlı sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Metal kirliliği kimyasal ve biyolojik yollarla tamamen giderilememekte ancak bir metal bileşiğin başka bir bileşiğe dönüşümü sağlanabilmektedir [1].

Krom, arsenik, cıva, kurşun, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metallerin çeşitli alanlarda yaygın ve bilinçsiz olarak kullanılması, ekolojik dengenin bozulmasına ve geri dönüşü olmayan olumsuz etkilere neden olmaktadır [2]. Cr(II)'den Cr(VI)' ya kadar çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahip kromun, atık sularda Cr(VI) ve Cr(III) formu hâkim olarak bulunmaktadır. Cr(VI), Cr(III)'e kıyasla çok daha toksik, mutajenik ve karsinojenik özellik göstermektedir. Cr(III) indirgenmiş halde suda çözünmez iken, Cr(VI) oksitlenmiş haldeyken suyun içinde çözünebilmektedir. Bu nedenle sucul ortamlarda Cr(VI) varlığının gözlenmesi, içme suyu kaynakları için oldukça tehlikelidir. Sülfat indirgeyen bakteriler, demir indirgeyen bakteriler, fakültatif anaerobik ve aerobik bakteriler ve fermantatif mikroorganizmalar, düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir olmaları nedeniyle, yüksek toksik özellik gösteren Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinde son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [3, 4].

Krom, deri sanayi, tekstil**,** metalurji, elektrokaplama, boya ve pigment üretimi, kâğıt hamuru ve kâğıt üretimi, madencilik işletmeleri, petrol sanayi gibi birçok endüstride yaygın kullanım alanına sahiptir. Atık suyun pH değerine bağlı olarak $(Cr_2O_7)^{2-}$, (HCr_2O_7), $(HCrO_4)^-$ ve $(CrO_4)^{2-}$ formlarında olabilen kromun, kanalizasyon sularına karışması çevre ve canlı sağlığı için önemli tehditler oluşturmaktadır [4, 5, 6].

Küresel ekonomide önemli rol oynayan deri endüstrisinde, 1 kg ham derinin tabaklama işlemi sırasında 30−50 litre atık su oluşmakta olup, bu miktar deri sanayisinde kullanılan toplam atık suyun sadece % 8−10'unu oluşturmaktadır [7]. Tabaklama işlemi sırasında derinin kalitesini ve yumuşaklığını arttırmak amacıyla kullanılan krom tuzlarının, kontrolsüz ve bilinçsiz bir şekilde fazla kullanılması, atık suda yüksek oranda krom oksit

bulunmasına neden olmaktadır. Atık suya karışan toksik kirleticilerin, çevre ve canlı sağlığı açısından önemli tehlike unsuru olmaları, gerekli giderim yöntemleri ile ortamda iyileştirme yapılmasını gerektirmektedir [8, 9].

Atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, ultrafiltrasyon, elektrokoagülasyon, çözücü özütleme, çökelme, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme, ters osmoz, diyaliz, elektrodiyaliz, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi pek çok arıtım teknolojisi kullanılmaktadır [6, 10, 11]. Arıtım yöntemleri arasında en fazla tercih edileni ise düşük maliyet, kullanılabilirlik, verimlilik ve etkinlik gibi önemli avantajlar sağlaması açısından adsorpsiyon prosesidir. Adsorpsiyonun verimli olarak yapılabilmesi için, adsorban olarak seçilecek materyalin ucuz, etkin, bol bulunabilir olması ve çevre ve canlı sağlığı açısından herhangi bir tehlike oluşturmaması gerekmektedir. Deri sanayisinde etkin olarak kullanılan yüksek toksik özellikteki Cr(VI)'nın mikrobiyal yöntemler ile daha az toksik Cr(III) formuna dönüştürülmesi ve endüstriyel olarak krom giderimde kullanılan adsorbanlara alternatif olabilecek adsorbanın bulunabilmesi amacıyla tez çalışması kapsamında;

1− Bolu-Gerede bölgesi deri sanayi endüstrisi atık suyundan, bakteri izolasyonunun gerçekleştirilmesi,
2− İki farklı Cr(VI) kaynağında ($K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3) farklı Cr(VI) derişimlerinde (25−500 mg/L) bakterilerin üremelerinin engellendiği en düşük Cr(VI) konsantrasyonunun (MİK) belirlenmesi,
3− İzole edilen bakteriler arasından Cr(VI)'ya dirençliliği en yüksek olan izolatın, 16S rDNA ile tür düzeyinde moleküler tanımlamasının yapılması,
4− Moleküler tanımlaması yapılan bakterinin, yüksek toksik özellik gösteren Cr(VI)'yı, daha az toksik olan Cr(III)'e indirgeme kapasitesinin spektrofotometrik olarak belirlenmesi,
5− Çevre ve canlı sağlığı açısından tehlike oluşturan kirleticilerin atık sudaki salınımını kontrol altında tutmak amacıyla, düşük maliyetli, kullanılabilirliği kolay ve etkin adsorpsiyon yöntemi ile krom giderim çalışmalarının gerçekleştirilmesi,
6− Krom adsorpsiyon çalışmasında kullanılmak üzere adsorban olarak seçilen ucuz, bol bulunan, çevre ve canlıya herhangi bir toksik etkisi olmayan ve renklerine göre dört farklı kod (Beyaz, Kumlu-Beyaz, Gri ve Yeşil) ile isimlendirilen killerin temel

karakterizasyon (jellleşme, şişme ve katyon değişim kapasitesi) çalışmalarının yapılması,

7− Killerin fiziksel özelliklerinin genellikle değişebilen katyonlara bağlı olması nedeniyle en yüksek katyon değişim kapasitesine (KDK) sahip kilin, iki farklı asit ile (HCl ve H_2SO_4) farklı derişimlerde asit aktivasyon çalışmalarının yapılması,

8− Yüksek KDK değerine sahip kilin, farklı derişimlerdeki sülfürik ve hidroklorik asitler ile muamele işlemiyle, kısmi olarak tabakalarından metallerin çıkarılmasıyla kilin yüzey alanının genişletilerek adsorpsiyon yetisinin arttırılması,

9− Ham kil ve farklı derişimlerdeki sülfürik ve hidroklorik asitler ile aktive edilmiş killerin; yüzey alanı ve gözeneklilik analizi ile asit aktivasyonu sonrası killerin yapısındaki Al, Mg, Fe ve diğer katyonların oktahedral tabakadan uzaklaştırılması ile kilin kristal yapısını bozmadan yüzey alanı ve gözenekliliğinde gözlenen değişimin belirlenmesi,

10− Ham ve asit ile aktive edilmiş killerin kristal yapıda olup olmadığının X−ışını kırınımı yöntemi (XRD) ile tespit edilmesi,

11− X−ışını floresans spektrometresi ile, ham ve asit ile aktive edilmiş killerin yapısında yer alan metallerin asit aktivasyonu öncesi ve sonrasındaki miktarlarının yarı kantitatif olarak analiz edilmesi,

12− Görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunan ve dalga sayısı 4000−400 cm^{-1} arasında olan kızıl ötesi bölgesinde, moleküllerin titreşim, bükülme, dönme enerjilerine karşılık gelen bantlardan yararlanılarak, ham ve asit ile aktive edilmiş killerin moleküler yapısının IR spektrumları ile belirlenmesi,

13− Termogravimetrik analiz (TG−DTA) ile kontrollü sıcaklık değişimine bağlı olarak ham ve asit ile aktive edilmiş killerin kütlesinde gözlenen değişimlerin (azalma/artma) tayin edilmesi,

14− Ham ve asit ile aktive edilmiş killerin mikro yapılarının görüntülenmesi için SEM analizinin yapılması, elemental dağılım ve kompozisyonunun nicel sonuçlarının belirlenmesi için de EDX analizlerinin gerçekleştirilmesi,

15− Karakterizasyon çalışmaları sonucu krom giderim çalışmalarında adsorban olarak kullanılacak kilin Cr(VI) ve Cr(III) alım denemelerinin Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) modeli kullanılarak incelenmesi,

16− Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve D−R izoterm modellerine uygunluğunun incelenmesi ve adsorbanın kinetik ve termodinamik çalışmalarının gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

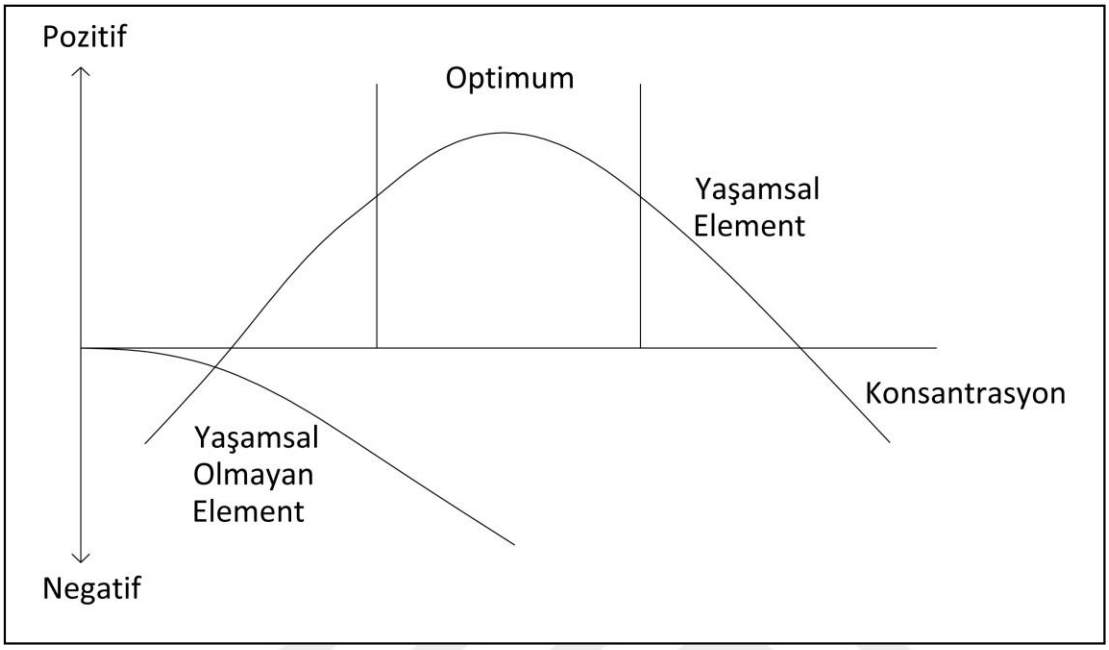
Bilinen elementlerin yaklaşık % 80'ini metaller ya da metaloidler oluşturmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunmaktadır [12]. Eser miktardaki birçok metal, canlı organizmalarda çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik işlevleri sürdürmek için hayati önem taşımaktadır [13]. Ağır metaller; fiziksel özellik bakımından yoğunluğu 5 g/cm^3'ten daha yüksek olan metallerdir. Ayrıca çeşitli çevresel matrislerde eser konsantrasyonlarda bulunduğu için eser element olarak da nitelendirilmektedirler [14]. Arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metaller canlı sağlığına ve çevre kirliliğine neden olan en yaygın kirleticilerdir [2, 15].

Ağır metaller çamur, gübreler, zirai mücadele ilaçları (pestisit, fungusit, insektisit vb), çevresel atıklar, maden atıkları ve ergitme sanayilerinde yaygın olarak bulunan inorganik kirleticilerin ana grubunu oluşturmaktadır. Kanserojen ajanlar olarak bilinen ağır metaller canlı sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Ağır metallerin bazıları metabolik sistemlerde kritik enzim bölgelerinin işleyişinde rol oynadıklarından dolayı oldukça önemlidirler. Diğer bazı metaller ise ksenobiyotiklerdir. Bunlar insan fizyolojisinde ve diğer canlı organizmalarda hiçbir yararlı etki göstermezler. Ksenobiyotiklere eser miktarlarda maruz kalındığında bile bozukluklara neden olabilmektedirler [16].

Endüstride çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan metaller, atık sularla çevreye yayılarak doğada birikime uğramaktadırlar. Ayrıca besin zinciri boyunca insan vücudunda birikerek çeşitli hastalıklara neden olmaktadırlar. Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan sanayi atıklarının, prosedürlere uygun olarak arıtımı yapılmadan göl, nehir, deniz ve okyanus gibi ortamlara verilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar ve çevresi için oldukça zararlı etkiler yaratmaktadır [17].

Bir maddenin olumlu ya da olumsuz etki göstermesi, çevrede ya da canlı vücudunda bulunuş miktarı ile ilişkilidir. Bu durum metaller için de geçerlidir. Yaşamın sürdürülebilmesi için gerekli olan metallerin derişimleri eşik değerleri aştığı andan itibaren zararlı etkileri gözlenmeye başlar (Şekil 2.1). Ağır metaller canlının bünyesinde, canlının

türüne, metal iyonunun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği) ve konsantrasyonuna bağlı olarak etki göstermektedir [18, 19].



Şekil 2.1. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri [18]

Endüstriyel proses ve ürünlerde ağır metal kullanımının kontrolsüz şekilde artış göstermesi bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken, diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Bu durum canlıların ağır metal ile temasını kaçınılmaz hale getirmektedir [20]. Bu nedenle, dünyada ve ülkemizde çevre kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altında tutulabilmesi için zaruri önlemlerin alınması ve var olan yöntemlerin modernize edilmesi gerekmektedir.

2.2. Krom

2.2.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Krom; çelik-gri, parlak, kırılgan, ısı ve korozyona karşı oldukça dayanıklı, doğada genellikle kristal yapıda bulunan, yüksek elektrik direncine sahip bir elementtir. Dünyada ki en bol yedinci ağır metal olan krom, genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunurken, yüksek sıcaklıklarda birçok element ile reaksiyona girebilmektedir [21]. Çizelge 2.1'de krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri [22]

Ortalama atomik kütle	51,9961 gram
Boyca genleşme katsayısı	$62x10^{-7}$ cm/cm/$^{\circ}$C (0°C)
Yoğunluğu	7,19 g/cm^3
Elektrik iletkenliği	$0,0744x10^6$/cm
Isı iletkenliği	0,937 W/cmK
Niteliği	Sert kırılgan gri renkli geçiş metali
Yanabilirlik sınırı	Yanıcı olmayan katı
Erime noktası	2130 K, 1857°C, 3375°F
Kaynama noktası	2945 K, 2672°C, 4828°F
Molar hacmi	7,78 cm^3/mol
Fiziki hali	Katı (20°C, 1 atm)
Özgül ısısı	0,45 J/g.K
Nötron/proton/elektron sayısı	28/ 24/ 24
Atomik yarıçapı	1,85 Å
Atomik hacim	7,23 cm^3/mol
İyonik yarıçapı	0,52 Å
Kovalent yarıçapı	1,18 Å
Kristal yapısı	Kübik merkezli
Elektron dizilimi	$1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^5 4s^1$
Her enerji seviyesindeki elektron sayısı	2, 8, 13, 1
Elektronegatiflik	1,66 Pauling ölçeği

2.2.2. Krom Türleri

Krom, Cr(II) 'den Cr(VI)' ya kadar birçok yükseltgenme basamağında bulunabilmektedir [23]. Cr(IV) ve Cr(V) doğada nadir olarak, kararsız halde bulunurken, krom türlerinden yalnızca Cr(III) ve Cr(VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir [24]. Cr(III) düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken fazla miktarda enerjiye gereksinim duymaktadır. Bu nedenle oksidasyon basamağı en kararlı krom formu Cr(III)'dür. Oksijenin yok denecek kadar az olduğu çözelti sistemlerinde, Cr(III) ortamda baskın halde bulunmakta ve alkali şartlarda $Cr(OH)_3$ halinde çökerek çözelti ortamından ayrılmaktadır.

Cr(VI) özellikle asidik ortamlarda kuvvetli bir yükseltgendir. Cr(VI) iyonu sulu sistemlerde farklı iyon formlarında ($[HCrO_4]^-$, $[CrO_4]^{2-}$, $[Cr_2O_7]^{2-}$) bulunabilmektedir. pH 1−6 değerleri arasında, asidik şartlarda $[Cr_2O_7]^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunurken, pH 6'ya yaklaştıkça $[HCrO_4]^-$ iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. pH ≥ 6 olan ortamlarda ise Cr(VI) tamamen $[CrO_4]^{2-}$ iyonu halinde bulunmaktadır [25, 26]. Sarı renkli kromat ve turuncu renkli dikromat arasındaki denge reaksiyonu Eşitlik 2.1'de gösterilmektedir.

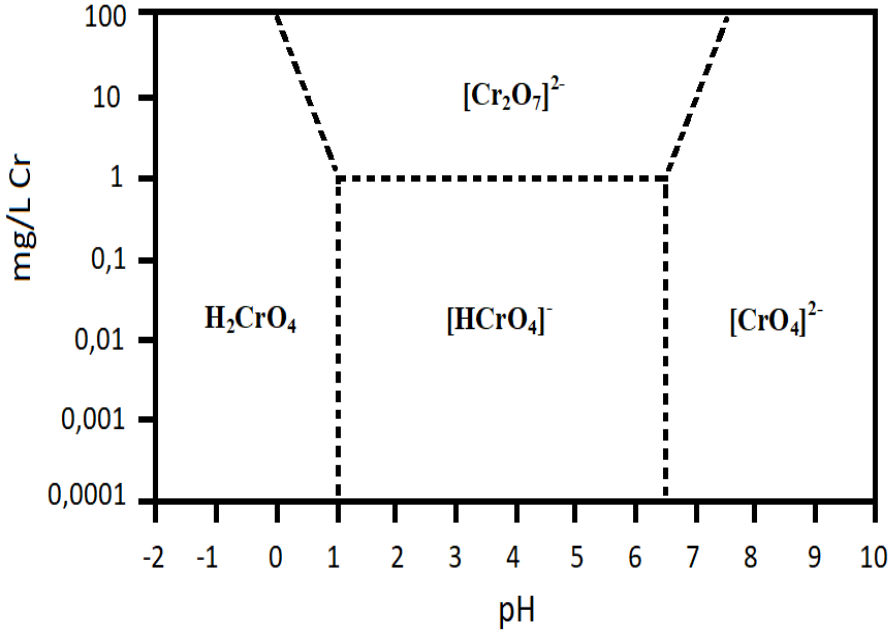
$$2[CrO_4]^{-2} + 2H^+ \rightleftharpoons [Cr_2O_7]^{-2} + H_2O \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.3'te gösterilen Le Chatelier prensibine göre; asidik ortamda denge sağa kayar ve $[Cr_2O_7]^{2-}$ baskın duruma geçerken, pH 6,5 ve üzerindeki pH koşullarında, dengedeki protonlar ortamdaki OH^- iyonları ile tüketileceğinden denge sola kayar ve $[CrO_4]^{2-}$ baskın duruma geçer [27].

$$[CrO_4]^{-2} + 4\,H_2O + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + 5\,OH^- \qquad (\varepsilon_0 = -0{,}13\,V) \quad (2.2)$$

$$[Cr_2O_7]^{-2} + 14\,H_3O^+ + 6e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 21\,H_2O \qquad (\varepsilon_0 = +1{,}33\,V) \quad (2.3)$$

Cr(VI) türlerinin Şekil 2.2.'de belirtilen dağılım grafiğine göre, kuvvetli asidik koşullarda (pH<1) kromik asitin (H_2CrO_4) baskın olduğu görülmektedir. H_2CrO_4, pH 1'in üzerinde bir protonunu kaybederek hidrojen kromat iyonunu oluşturur $[HCrO_4]^-$, pH 6'dan yüksek pH koşullarında ise, ikinci protonunu kaybeder ve kromat iyonu $[CrO_4]^{2-}$ formuna dönüşür. $[HCrO_4]^-$ iyon derişiminin 1 g/L'den yüksek olması durumunda, iki $[HCrO_4]^-$ molekülünün su kaybederek birleşmesi sonucu dikromat $[Cr_2O_7]^{2-}$ iyonunun oluştuğu görülmektedir [28].



Şekil 2.2. Cr (VI) türlerinin dağılım diyagramı [28]

2.2.3. Kromun çevre ve sağlık üzerine etkileri

Birçok endüstri alanında yaygın olarak kullanılan krom, çevre kirliliğine neden olan ve canlı sağlığı için tehlike oluşturan başlıca ağır metallerdendir [23, 29]. Krom, kirlenmiş sularda ağırlıklı olarak iki farklı yükseltgenme basamağına sahip (+3 ve +6) katyonlar veya anyonik kökler halinde ($[CrO_4]^{2-}$, $[Cr_2O_7]^{2-}$) bulunurken, anyonik formlarda bulunan Cr(VI), kimyasal olarak katyonik formlardaki Cr(III)'den daha aktiftir [30].

Cr(III) indirgenmiş halde suda çözünmez iken Cr(VI) oksitlenmiş haldeyken suyun içinde çözünebilir [31, 32]. Cr(III), daha düşük mutajenite ve karsinojenisite nedeniyle Cr(VI)'ya kıyasla çok daha az toksiktir. Krom bileşiklerinin toksik etkileri nedeniyle biyosferde oluşacak krom kontaminasyonu, insanlar ve diğer canlı organizmalar açısından büyük risk kaynağı oluşturmaktadır [33].

Kararlı yapıda olan Cr(III) canlı organizma ve bitkiler için oldukça önemlidir. Cr(III) insülin regülasyonu ve glukoz metabolizması için gerekli kabul edilmektedir [34]. Cr(III) bileşikleri, sadece düşük pH'da çözünmektedir. pH değeri 5'in üzerine çıktığı zaman $Cr(OH)_3$ şeklinde çökelmektedir. Cr(VI), Cr(III)'e göre daha toksik ve mutajeniktir [4, 23, 35]. Cr(VI)'nın kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşın, Cr(III)'ün yükseltgen özellik

göstermemesi ve Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e kıyasla, hücre zarından daha hızlı bir şekilde geçebilmesi özelliklerinden dolayı, hegzavalent krom trivalent kroma göre daha zararlı etki göstermektedir. Cr(VI) bileşiklerinin büyük çoğunluğu krom içeren endüstriyel atıkların deşarjı ile çevreye verilmekte ve çok düşük konsantrasyonlarda dâhi toksik, mutajenik ve karsinojenik etki gösterebilmektedir [36].

Krom, canlı bünyesine, genel olarak, deri absorpsiyonu, yutma ve solunum yoluyla girmektedir. Bu nedenle krom bileşiklerinin yüksek miktarlarda alınması canlı için zararlı bir etki oluşturarak burun, akciğer, karaciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilmektedir. Cilde temas durumunda ciltte alerjik reaksiyonlara yol açarak, cilt ülserine neden olabilmektedir [23, 37].

Su ve gıdalarda bulunabilecek toplam krom miktarına bir sınır değeri koyularak kromun zararlı etkilerinin en aza indirilmesi hedeflenmektedir. Amerika Çevre Koruma Teşkilatı [38] göre, içme sularında izin verilen maksimum krom miktarı 0,1 mg/L'dir. İçme suları için müsaade edilen maksimum Cr(III) ve Cr(VI) seviyeleri ise sırasıyla 5 mg/L ve 0.05 mg/L'dir. Eşik değerinden fazla miktarda kromun insan vücuduna girmesi ile akut zehirlenmeler (1-5 g krom tuzu alınması sonucu), gastrointestinal bulgular, kanama bozukluğu, nöbetler, kalp damar sisteminde şoka bağlı ölüm görülebilmektedir [19, 39].

2.2.4. Krom bileşiklerinin kullanım alanları

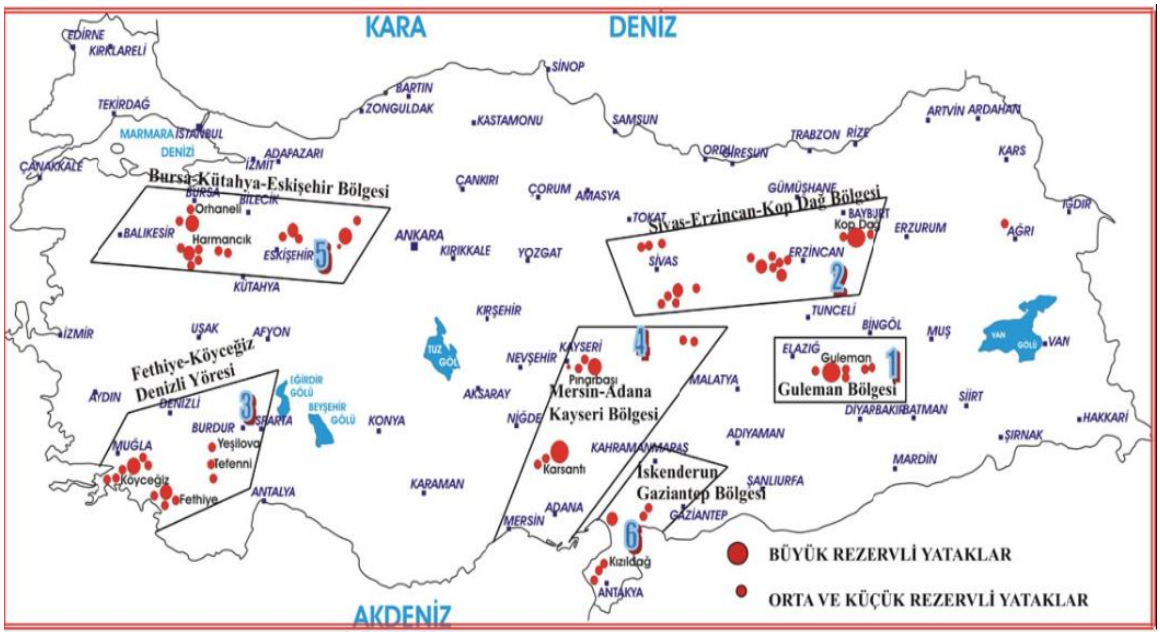
Deri sanayi, tekstil**,** metalurji, elektrokaplama, boya ve pigment üretimi, kâğıt hamuru ve kâğıt üretimi, madencilik işletmeleri, petrol sanayi gibi birçok endüstri alanında krom yaygın olarak kullanılmaktadır [4, 6, 40, 41]. Çizelge 2.2'de krom ve bazı ağır metallerin endüstrideki kullanım alanları yer almaktadır. Krom bileşikleri seramik ve cam yapımında renk verici madde, soğutma kulelerinde devreden su sistemlerinde pas önleyici, inşaat endüstrisinde pigment, yağ endüstrisinde antikorozif, tekstil endüstrisinde boya maddesi olarak ve bilgisayar sanayinde manyetik depolamada kullanılmaktadır. Ayrıca demir-çelik gibi metallerin yüzeyine kaplama maddesi olarak uygulanarak kırılma, darbe, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlamaktadır. Cr(III) tuzları, amino asit ve proteinlerle kompleks oluşturabilme yeteneklerinden dolayı deri tabaklamada etkin olarak kullanılmaktadır [1].

Çizelge 2.2. Bazı ağır metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları [1]

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Hg	Pb	Ni	Sn
Kâğıt ve Selüloz Sanayi		+	+	+	+	+
Organik Kimyasal, Petrokimya	+	+	+	+		+
Alkali, Klor, İnorganik Kimyasal	+	+	+	+		+
Kimyasal Gübreler	+	+	+	+	+	+
Petrol Rafinerileri	+	+	+	+	+	+
Demir-Çelik Dökümhanesi	+	+	+	+	+	+
Metal Sanayi	+	+	+	+		+
Motorlu Taşıt, Uçak Kaplaması	+	+	+		+	
Cam, Çimento ve Asbest Üretimi		+				
Tekstil Sanayi ve Deri Tabaklama		+				

Cd: Kadminyum, Cr: Krom, Hg: Civa, Pb: Kurşun, Ni: Nikel, Sn: Kalay

Metalurji sanayiinde yaygın olarak kullanılan kromun yaklaşık % 95'i ferrokrom şeklinde kullanılmaktadır. Ferrokrom özellikle paslanmaz ve ısıya dirençli çelik yapımında geniş kullanım alanına sahiptir. Dünyanın önemli krom üreticileri arasında yer alan ülkemiz, üretmiş olduğu ferrokromun çok büyük bir kısmını ihraç ederken ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasallarının dış satımından önemli gelir kaynakları sağlamaktadır. Ülkemizde krom yataklarının dağılımı Harita 2.1'de gösterilmektedir.



Harita 2.1. Türkiye'de yer alan krom yatakları [42]

2.3. Deri Endüstrisinde Krom Kullanımı

Deri endüstrisinde üretim sonucu; küçük deri parçaları, çözünmüş proteinler, kıllar, kan, çok miktarda kireç, sodyum sülfür (zırnık), sodyum hidroksit, krom bileşikleri, şeker, nişasta, çeşitli glisitler, fenollü maddeler ve bütün bu maddelerin ayrışma ürünleri, alifatik asitler, gliserinler, boya madde ve pigment içeren çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı atık sular oluşmaktadır [43].

Deri işlemede kullanılan kimyasal maddelerin çoğu toksik bileşenler içermekle birlikte en fazla kullanılan toksik kirletici ise kromdur. Deri tabaklamada kullanılan krom yerine başka bir kimyasal kullanılarak aynı kalitede deri elde etmek mümkün olmadığından, deri endüstrisi için krom oldukça önem arz etmektedir. Deri üretiminde, deri kalitesini arttırmak amacıyla yapılan krom tabaklama işleminin mekanizması, krom kompleksleriyle deri kollageninin karboksil gruplarının reaksiyona girmesine dayanmaktadır. Derilerin tabaklanmasında kromun (+3) değerlikli tuzu olan bazik krom sülfat kullanılmaktadır. Bu tuzlar, (+6) değerlikli olan sodyum bikromatın ($Na_2Cr_2O_7.2H_2O$) su, sülfürik asit, şeker (melas ya da glikoz) gibi maddelerle ya da su ve kükürtdioksit gazı ile indirgenerek +3 değerlikli hale getirilmesiyle elde edilmektedir. Tabaklama işleminde kullanılan Cr(III)'ün % 30 − % 40'ı proseste kullanılmaksızın atık suya verilmektedir. Kromun geri kazanımı özellikle atık suyun arıtılması sonucu elde edilen çamurun niteliğini değiştirebileceğinden oldukça önemli görülmektedir [8].

Deri ve deri ürünleri imalat sanayi; tabaklama ve deri işleme, saraciye ürünleri, deri giyim eşyası, kürkten eşya ve ayakkabı sektörüne kadar geniş bir üretim alanında faaliyet göstermektedir. Türk deri sektöründe üretim; altyapısı, teknolojisi ve ihracata yönelik performansı dikkate alındığında belirli bir rekabet gücüne sahip olmakla birlikte son dönemlerde tasarım ve moda alanlarında kayda değer gelişmeler göstermesiyle önemli bir dönüşüm süreci içerisine girmekte ve uluslararası pazarlarda önemli sanayi kollarından birisi haline gelmektedir [44].

Deri sanayisinin, hammaddesi hayvandan elde edilen ham deridir. Devlet Planlama Teşkilatı'nın verilerine göre Türkiye'de hayvan kesimlerinin bir kısmı kontrollü bir kısmı kontrolsüz olarak yapılmaktadır. Bu iki tür kesimden toplanan ham deri miktarı ülke üretim kapasitesinin çok altındadır. Çünkü özellikle kontrolsüz kesimlerde deri üzerinde

meydana gelen yüzüm ve koruma hataları yüzünden deri, sanayide kullanılamaz hale gelmekte ve kalitesi düşmektedir. Bu sorunlar ise; gerek sektör, gerekse ülke ekonomisi açısından önemli kayıplara neden olmaktadır [45].

Ham derinin işlenmesi esnasında; budama, ayıklama, ıslatma-yumuşatma, kıl giderme, kireçleme, kireç giderme, sama, pikle, tabaklama, nötralizasyon, yağlama, boyama, zımpara ve dolgu işlemleri gibi birçok işlem uygulanmaktadır. Bu uygulamalar sırasında deride bulunan kirletici ve toksik maddeler suya geçerek kirliliğe neden olmaktadır. Arıtılması oldukça zor olan deri atık sularında organik azot, krom, sülfit, sülfat ve toksik metal tuzları gibi kirleticilerin derişimlerinin fazla miktarda olması, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacının da (KOİ) oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca deri endüstrisi atık suların arıtım yapılmadan doğrudan ortama verilmesiyle sudaki çözünmüş oksijen miktarı önemli derecede azalmakta bu durum oksijene ihtiyaç duyan canlılar açısından hayati tehlikeler oluşturmaktadır. Atık suda bulunan toksik maddelerin doğrudan ortama salınması nedeniyle canlı ölümleri kaçınılmaz bir hal almaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık suların atık su yönetmeliklerine uygun olarak arıtılması daha sonra alıcı ortama deşarj edilmesi gerekmektedir [46].

Deri sanayisinde; ham derilerin ıslanması ve yıkanması, kimyasal maddelerin derilerle temasını sağlayacak bir ortam oluşturması, boyama-yağlama kademelerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması, uygulanan proseslerin sonucu sistemde istenmeyen kalıntıların deriden uzaklaştırılması, üretim alanlarının ve donanımın temizliği gibi amaçlarla oldukça fazla miktarda su kullanılmaktadır. 1 kg ham derinin işlenmesi sonucu 30−50 litre atık su oluşmaktadır. Tabaklama işlemi sonucu oluşan atık su miktarı deri sanayinde kullanılan toplam atık suyun yaklaşık olarak % 8−10'unu oluşturmaktadır [26, 47].

Deri sanayinde, hayvan derilerinin bozulmaz ve kullanılabilir duruma getirilebilmesi, yani tabaklanabilmesi için, çoğunlukla krom tuzları kullanılmaktadır. Son yıllarda, tabaklama için çeşitli alternatif maddeler geliştirilse de, krom tuzlarının daha ekonomik olması ve hiçbir maddenin krom tuzlarının deriye verdiği özellikleri tek başına sağlayamaması gibi nedenlerden dolayı, tabaklama işleminde krom tuzlarını vazgeçilmez kılmaktadır. 1 ton ham deri için tabaklama işleminde ortalama 50 kg krom tuzu ($Cr_2(SO_4).18H_2O$) kullanılmaktadır. Ham deri ağırlığının yaklaşık olarak % 5−8 oranında ortama krom

bileşiği ilave edilmektedir [7, 8]. Tabaklama işlemi öncesi ve sırasında gerekli kontrol ve özenin gösterilmemesi, kromun deri tarafından alımını etkilemektedir. Bunun yanı sıra, krom tuzlarının bilinçsiz bir şekilde fazla miktarda kullanılması, atık suda yüksek oranda krom oksit bulunmasına neden olmaktadır. Bu durum arıtma tesislerinin yükünü artırmaktadır [8].

Türkiye'de deri işleme sanayi, Balıkesir-Gönen, Bursa, Bolu-Gerede, Hatay, Isparta, İstanbul-Tuzla, İzmir-Menemen, Manisa-Kula, Tekirdağ-Çorlu ve Uşak'ta bulunmaktadır. Türkiye'de deri işleme faaliyetleri çevreye duyarlı yöntemlerle yapılmaya çalışılmaktadır. Deri Organize Sanayi Bölgesinde, Avrupa standartlarında, çevreye duyarlı, modern üretim gerçekleştirilmekte, özellikle deri organize sanayi bölgelerindeki arıtma tesisleri, çevre kirliliğinin önlenmesine katkıda bulunmaktadır [48].

2.4. Atık Sudan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Çevre ve canlı sağlığı açısından tehlike oluşturan kirleticilerin atık sudaki kontrol edilemeyen deşarjını düzenlemek için**;** kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, ultrafiltrasyon, elektrokoagülasyon, çözücü özütleme, çökelme, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme, ters osmoz, diyaliz, elektrodiyaliz, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiştir [6, 10, 11, 49, 50]. Çizelge 2.3'te ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir.

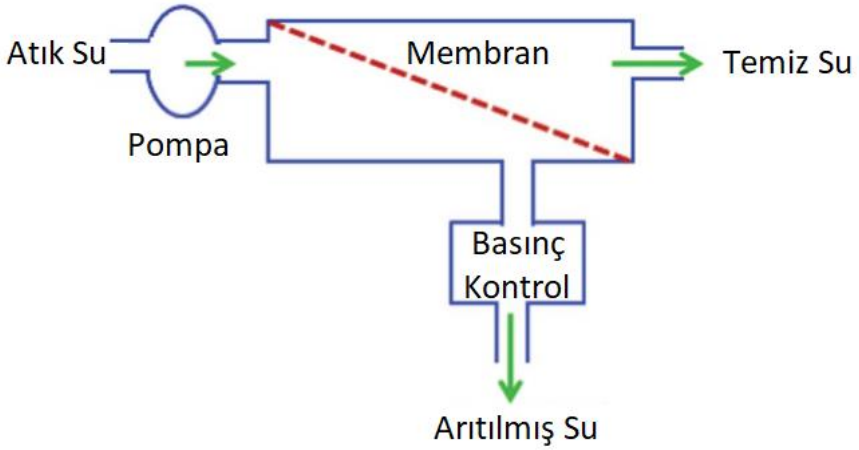
Çizelge 2.3. Ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj−dezavantajları [51]

YÖNTEM	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit ve ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma, etkin olmama, atık çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metalik geri kazanım	Pahalı olma, sadece yüksek konsantrasyonlarda etkinlik
Ters Osmoz	Basit ve ucuz olma	Yüksek basınç
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve pahalı reçine
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi, pahalı olma, atık çamur oluşumu
Membran	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç, membran boyutu, pahalı olması
Adsorpsiyon	Düşük maliyetli, etkin, verimli	Tüm metaller için uygulanabilirlik, düşük konsantrasyonlarda etkinlik

Kimyasal çöktürme yöntemi; çözünen ve askıda kalan katı maddelerin kireç, kostik soda, sodyum karbonat gibi kimyasal maddelerin eklenmesi sonucu gerçekleşen çökelme işlemidir. Her ne kadar maliyeti ucuz ve uygulanabilirliği kolay bir proses olarak görünse de, yöntemin atık çamur oluşturması olumsuz sorunlar teşkil etmektedir [52].

Elektrokimyasal yöntem; su ortamına uygun elektrotlar ile verilen elektrik akımı sayesinde gerçekleşen bir arıtım yöntemidir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrotlar ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasında yer alan ara yüzeye transfer olmaktadır. Elektrokimyasal bir reaktör; bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük, reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olmakta, anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırmaktadır. Oksidasyon durumundaki değişmeler, türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine neden olmaktadır. Elektrokimyasal arıtım, suyun iletkenliğine, akım yoğunluğuna, elektrot tipine ve yüzey alanına bağlı olarak etkinlik göstermektedir. Alüminyum (Al^{3+}) ve demir (Fe^{3+}, Fe^{2+}) elektrotları elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde en yaygın kullanılan elektrotlardır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri; ağır metal, yağ, organik madde, nitrat, fenol kirliliğin gideriminde ve içme suyu ile evsel atık suların arıtımı gibi pek çok alanlarda uygulanmaktadır [53]. Bu yöntemin dezavantajları; elektrik maliyetinin yüksek olması, sadece yüksek derişimlerde etkin olması ve tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır [46].

Ters osmoz; oldukça hassas membran filtrasyon yöntemidir. Genellikle endüstriyel atık suların arıtımında, çözünmüş organik ve inorganik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla uygulanan yüksek basınçlı bir sistemlerdir. Şekil 2.3'te basit ters osmoz sistemi ile su arıtımı gösterilmektedir. Ters osmoz sisteminde su, membranda yer alan gözeneklerden yüksek basınçla geçmeye zorlanır. Su molekülleri ve bazı inorganik moleküller gözeneklerden geçebilirken, su içerisinde yer alan maddelerin bir çoğu gözeneklerden geçemediği için konsantre su olarak dışarı atılmaktadır. Bu işlem ile yüksek kaliteli ve istenilen miktarda su elde edilmektedir [54].



Şekil 2.3. Ters osmozun temel tasarımı [54]

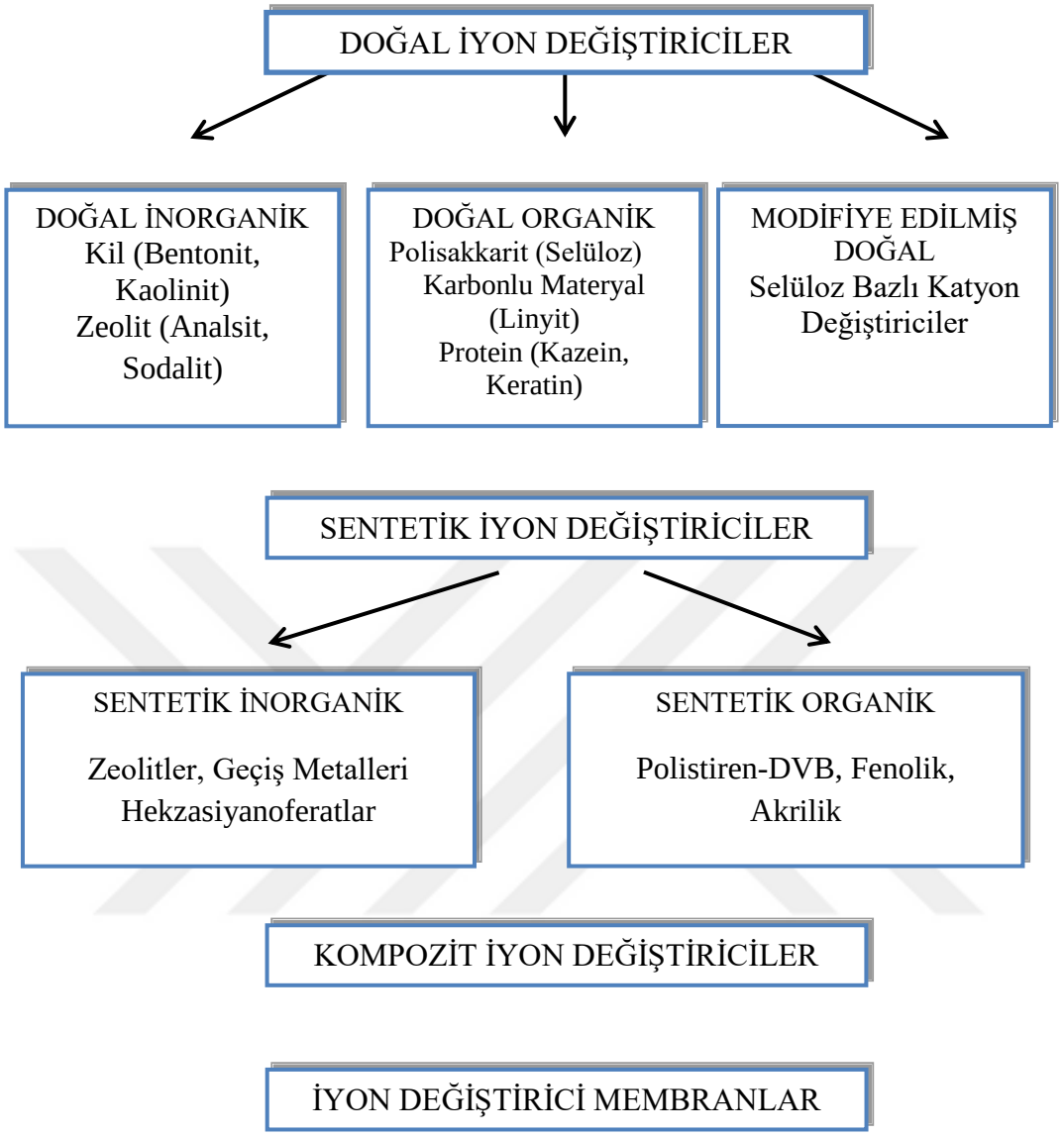
İyon değiştirme yöntemi; çeşitli modern iyon değiştiriciler ve elektrostatik kuvvetler yardımıyla katı yüzeye bağlı halde bulunan iyonların, atık suda bulunan ve giderilmesi hedeflenen farklı özellikteki iyonlar ile yer değiştirmesini sağlayan, teknolojik açıdan basit ve etkili bir yöntemdir. Dış çözeltideki hareketli iyonların, katı matriksin içerdiği fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlı iyonlarla yer değiştirmesi durumuna iyon değiştirme denir. Fonksiyonel gruplar negatif yüklü olduğunda değişim katyonlarla, pozitif yüklü olduğunda ise anyonlarla gerçekleşmektedir. İyon değişim dengesi; iyon değişim izotermi, ayırma faktörü, seçicilik katsayısı, termodinamik denge sabiti ve dağılım katsayısını içermektedir. Seçicilik katsayısı sabit bir değer değildir ve deneysel koşulların durumuna göre (*Örneğin;* derişim, sıcaklık ve diğer iyonların varlığı) değişim gösterebilmektedir. Fiziksel parametreler ve fonksiyonel grupların derişiminde oluşan değişiklikler ise dağılım katsayısı üzerinde oldukça etkilidir. İyon değiştiriciler, elektrolit çözelti ile temas ettiklerinde çözünmüş iyonlar, iyon değişim ortamının hem yüzeyinde hem de gözeneklerinde konsantre olmaktadırlar. Zayıf elektrolit ya da elektrolit olmayan bir çözeltide, iyon değiştiriciler tarafından sorpsiyon, iyonik olmayan adsorbana benzerlik göstermektedir. Kuvvetli elektrolit bir çözeltide ise, iyon değişim ortamında sabit iyonik gruplar ve çözeltideki iyonlar arasında, elektrostatik etkileşim nedeniyle bir sorpsiyon dengesi oluşmaktadır. Sorpsiyon dengesi, genellikle sorpsiyon izoterm eğrileri ile sunulmaktadır [55, 56].

İyon değişimi, düşük enerji içeriği gerektiren bir prosestir. Bu nedenle organik ve inorganik maddelerin düşük derişimlerinin (250 mgL^{-1}'e kadar) uzaklaştırılmasında etkin

olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi, içme ve endüstriyel atık suların arıtılması, suların yumuşatılması ve deiyonizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevre ve sağlık açısından toksik olan kromun endüstriyel atık sulardan gideriminde kullanılan bir yöntem olmasının yanı sıra, iyon değiştirici reçinelerdeki yağ, gres, silika, organik madde birikimi ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilikten dolayı fazla tercih edilmemektedir [54].

İyon değiştiriciler katyon ve anyon değiştiriciler olarak iki tiptir. İyon değişim prosesleri için farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip doğal veya sentetik formlarda bulunan çeşitli materyaller kullanılmaktadır. İnorganik materyaller, genellikle çok yüksek kimyasal dekontaminasyonun gerek duyulmadığı sıvı atık akışı işlemleri için kullanılmaktadır. Örneğin; inorganik iyon değişim ortamı; kontamine olmuş sıvıların belli devridaim amaçları veya sıvıdaki ağır metal derişim düzeyinin, yeniden sınıflandırılmasına izin verecek şekilde saflaştırıldığı sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek derecede seçici inorganik materyaller, rekabet eden iyonların çok yüksek derişimde bulunduğu durumlarda dâhi iyon değişimini mümkün kılmaktadır. Ağır metallerin sıvı atıklardan uzaklaştırılmasında, bertaraf etme maliyetlerini asgari düzeye indirmek için, ikincil atık hacmini uygun bir şekilde azaltmak ve nihai depolama koşulları önemlidir. Pratik saha uygulamaları, boşaltımdaki düzenlemeleri daha sınırlayıcı olmaya zorladığından, yüksek derecede seçici inorganik iyon değiştiriciler bu tür problemlerin çözümünde önemli bir rol oynamaktadırlar. Kimyasal kararlılık, özellikle de düşük çözünürlük inorganik iyon değiştirici materyallerin kullanışlılığı açısından oldukça önemlidir. Örneğin; zeolitlerin çoğu, asidik ve alkali ortamların her ikisinde de çözünebilir olduğundan, yalnızca sınırlı bir pH aralığında (pH 4−9) etkin olmaktadırlar [55].

İyon değişimi sürecinde kullanılacak iyon değiştiricilerin kimyasal, fiziksel ve ısıl kararlılık, kontrollü ve etkin değişim kapasitesi, homojenlik, hidrofilik yapı, hızlı iyon değişim özellikte olmalarının yanı sıra, maliyetinin de makul seviyelerde olması oldukça önemlidir. En sık kullanılan iyon değiştiriciler arasında sodyum silikatlar, zeolitler, polistiren sülfonik asit ve akrilik ve meta-akrilik reçineler yer almaktadır [54, 56]. Atık yönetiminde kullanılan iyon değiştiriciler Şekil 2.4'te sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.4. Atık yönetiminde kullanılan iyon değiştiriciler [55]

İyon değişim prosesi, kesikli (batch), kolon ve membran olmak üzere çeşitli şekillerde uygulanabilmektedir. Çizelge 2.4'te iyon değişim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları yer almaktadır.

Çizelge 2.4. İyon değişim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları [55]

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Kesikli	-İmalat ve işlem kolaylığı -Küçük ölçekte uygulamalar için uygun -Çok çeşitli iyon değişim ortamları kullanılabilir -Özel işleme sorunlarına kolay uyumlu -Granüler materyale gerek duyulmaz	-Manüel işlem geniş atık hacimleriyle çalışmada yavaş -Katı/sıvı ayırımı gerektirir -Sadece atmosferik basınçta ve ortam sıcaklığında çalışılır
Kolon	-İşlem kolaylığı -Çok çeşitli ortamlar için uygun -Yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılabilir -Yüksek dekontaminasyon faktörleri mümkün	-Geniş ekipman maliyeti -Rejenerasyonun ekstra ekipman gerektirmesi -Bazı inorganik iyon değiştiricilerin borulardan taşınma zorluğu -Ön filtre işlemi gerektirmesi -Granüler materyal gerektirmesi
Membran	-Hem atık işleme hem de akışkan deriştirme tekniği olarak kullanılabilir -Ön filtre işlemi gerekli değildir -Granüler materyale gerek duyulmaz -Yüksek dekontaminasyon faktörleri mümkündür	-Geniş ölçekte işlem için ekipman maliyeti yüksektir

Kesikli yöntem: Hem inorganik hem de organik ortamlar için uygulanabilirliği en kolay ve basit olan yöntemdir. Genellikle küçük ölçekteki uygulamalar için kullanıldığından karmaşık donanımlara gerek duyulmamaktadır. Bu işlem iyon değişim parametrelerini (iyon değişim kinetiği, kapasite tayini, en uygun reçine miktarının bulunması) incelemek amacı ile kullanılmaktadır. Sıvı atık uygun bir kapta belli bir miktar iyon değiştirici ile karıştırılır. Gerekli iyon değiştirici miktarı ve değişim hızı Eşitlik 2.4'te belirtilen denklem yardımı ile hesaplanır.

$$K_d = \left(D_f - 1\right) \times (\mathrm{V/m}) \tag{2.4}$$

K_d: Ölçülen dağılım katsayısı

D_f: Dekontaminasyon faktörü

V: Saflaştırılacak sıvı hacmi

m: İstenen dekontaminasyon faktörüne ulaşmak için gerekli iyon değişim miktarı

Karışımın dengeye gelmesi için belirli bir süre karıştırılması gerekir ya da karıştırmadan bir süre bekletilir. Bu süre sonunda iyon değiştirici ortamın süzme, santrifüjleme gibi ayırma teknikleri ile sıvıdan ayrılması sağlanır [55].

Kolon yöntemi: Sistem, çözeltinin belirli bir akış hızı ile kolon boyunca akmasını sağlayan giriş, çıkış ve akış dağıtımının yanı sıra, iyon değiştirici ortamının dışarıya kaçmaması için iç ve dış tutma elekleri gibi düzeneklerden oluşmaktadır. Ayrıca, işlevini yitirmiş iyon değiştiricilerin yenileri ile değiştirilmesini sağlamak amacıyla, tutma eleksiz ikinci bir boşaltma ve doldurma devresi bulunmaktadır. Kolonlarda genellikle küresel tip iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. Kolonlar, sistem gereksinimini karşılamak için, farklı boyutta çeşitli malzemelerden üretilebilmektedir. İyon değiştirici kolonlar için tipik çalışma koşulları Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. İyon değişim kolonları için işlem koşulları [55]

	İnorganik Ortam	Organik Küre Reçine	Organik Toz Reçine
Partikül boyutu (µm)	250 − 3000	500 − 2000	5 − 150
Partikül yoğunluğu (kg/L)	0,5 − 1,8	0,6 − 0,8	1,1 − 1,2
Drenaj sonrası su içeriği (%)	40 − 80	40 − 60	50 − 80
İyon değişim tipi	Anyon veya katyon	Anyon veya katyon	Anyon veya katyon
pH	1 − 13	1 − 14	1 − 14
Dekontaminasyon Faktörü	100 − 1000	10 − 1000	10 − 1000

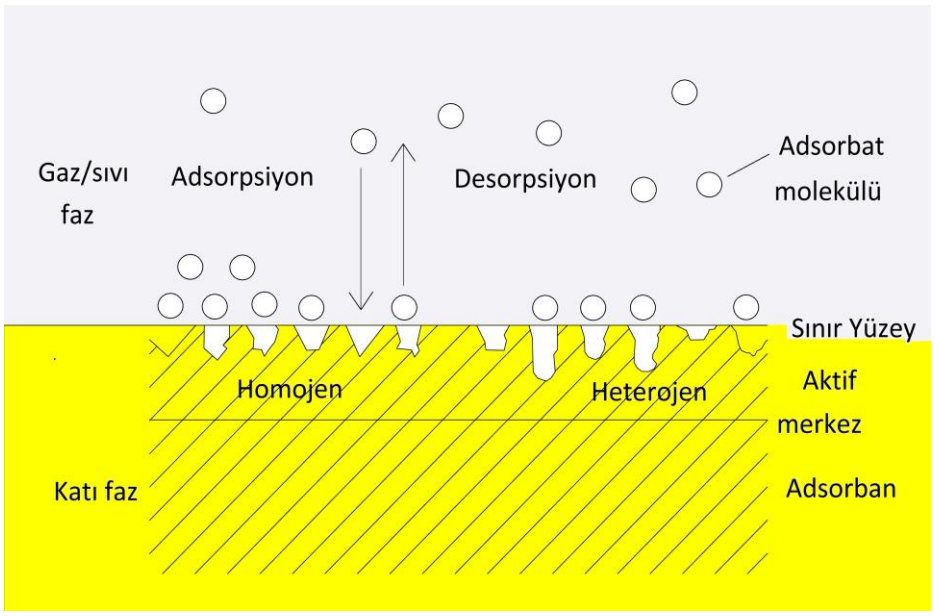
Kolon sistemleri, tek yataklı (katyon ve anyonlar için ayrı kolonlar) veya karışık yataklı sistemler (katyon ve anyon ortamı belirli bir oranda, genellikle eşit oranlarda karıştırılmış kolon) olarak sınıflandırılmaktadır. Çoğunlukla daha az donanım gerektirmeleri ve basit olmaları nedeniyle karışık yataklı sistemler tercih edilmektedir [55].

Membran sistemleri: Membran; çok sayıda işleme prosesinde kullanılmakta olan, özellikle son dönemlerde atık su arıtım teknolojilerinde yaygın olarak uygulanmaya başlamış alternatif bir ayırma tekniğidir. Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilmekte ve gözenekli-gözeneksiz, simetrik-asimetrik veya kompozit formda olabilmektedirler [57]. Membran sistemler genel olarak filtrasyon, saflaştırma, arıtma, fraksiyonlara ayırma gibi amaçlar için kullanılmaktadır. Atık sudan kromu uzaklaştırılmak için uygulanan kimyasal süreçlerle krom ortamdan tamamen uzaklaştırılamadığı gibi, tabaklama işlemi esnasında da yan ürün olarak çamur oluşumu gözlenmektedir. Üstelik bu

çamurda bir miktar krom bulunmaktadır. Çamurun oksijen içeren ortamda yakılması hava kirliliği ve krom oksidasyonuna yol açtığından dolayı uygulanabilirliği söz konusu olamamaktadır. Membran filtrasyon sistemleri ile hem çamur ortadan kaldırılırken hem de kromun geri kazanımı sağlanmaktadır. Ancak sistemin çalıştırılması için gerekli ekipman, sistem, test çalışmaları ve mühendislik hizmetlerinin yüksek maliyet oluşturması sistemin uygulanabilirliğini azaltmaktadır [58].

2.4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemleri gibi iki faz arasındaki ara yüzeyde gerçekleşebilmektedir [51]. Yüzeyde derişimi artmış olan cisme *adsorplanan madde* (adsorbat), adsorplayan maddeye de *adsorban* denir. İyon ya da moleküllerin katı adsorbanın sınır yüzeyinde bulunan aktif merkezlere tutunması *adsorpsiyon*, yüzeye tutunan adsorplanmış maddelerin yüzeyden ayrılması ise *desorpsiyon* olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.5'te katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon [59]

Adsorpsiyon prosesi, düşük maliyet, kullanılabilirlik, verimlilik ve etkinlik gibi önemli avantajlar sağlaması nedeniyle atık sudan inorganik ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilen etkin bir yöntemdir. Bu teknik, düşük derişimlerde bile

kirleticilerin uzaklaştırılmasında aynı derecede etkili olmaktadır. Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorplanan maddelerin cinsine ve derişimine, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam koşullarına (sıcaklık, pH vb.) ve adsorbanın yüzey özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, yüzeydeki aktif gruplar vb.) göre belirlenmektedir [16, 59, 60].

Adsorpsiyon türleri

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvveti ile bağlar arasındaki enerjiye göre fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyonu olmak üzere üç tip adsorpsiyon yöntemi bulunmaktadır [61].

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında *Van der Waals* çekim kuvvetine dayanan bir bağlanma prosesidir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ oluşumu meydana gelmezken sadece *Van der Waals* çekim kuvveti ve bunun yanı sıra dipol, dipol-dipol dağılma kuvvetleri ve genellikle 50 kJ/mol'un altında olan çekim kuvvetleri gerçekleşmektedir. Adsorplanan moleküller yüzeye zayıf olarak bağlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve sıcaklık artış gösterdikçe adsorpsiyonun derecesi azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun geri dönüşümlü yapısından faydalanarak, katalizör hazırlama, hidrojen depolama ve arıtma için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir işlemdir [62, 63].

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal bağlar oluşturarak kimyasal reaksiyona girmektedirler. Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında etkileşim kuvveti fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yüksektir ve 60−450 kJ /mol aralığında değişim göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar koparak yeni bağlar oluşmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyon ısısı ile kıyaslanabilir büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık artış gösterdikçe adsorpsiyonun hızı da artış göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak kuvvetli bağ oluşumu söz konusudur ve tersinir değildir. Ayrıca aktivasyon enerjisine ve reaksiyonun ısı alıp-verme durumuna göre sıcaklığın etkisiyle artma ya da azalma meydana gelebilir [63]. Çizelge 2.6’da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması yer almaktadır.

Çizelge 2.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması [64, 65]

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ Kuvveti	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş maddeler
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı hızlı / yavaş	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi Etkisi	Genellikle ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik, yoğunlaşma mertebesinde
Tabaka	Tek Tabakalı	Tek tabakalı / Çok tabakalı
Adsorban−Adsorplanan Arasındaki Etkileşim	Kimyasal Bağ (Kovalent)	*Van der Waals* çekim kuvvetleri

İyonik adsorpsiyonu, negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorplanan madde iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisine dayanmaktadır. Adsorban ile farklı elektrik yüküne sahip olan iyonlardan, yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırken, ortamdaki iyonların aynı yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapına sahip olan moleküller yüzey tarafından tercih edilmektedir [59].

Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon; adsorbanın yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, yapısal özellikleri, ortamın pH ve sıcaklık değeri, çözeltinin hacmi gibi birçok etkene bağlı değişim göstermektedir [60, 65].

Yüzey alanı; adsorbanın yüzey alanı ne kadar fazla olursa adsorplanan madde miktarı da o kadar artış göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesi için yüzey alanı oldukça önemli bir parametredir.

Gözenek büyüklüğü; bir gram katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına gözeneklilik, adsorplayıcı içindeki boşluklara da gözenek denir. Adsorbanın gözenek yarıçapı büyüklüğünün artması, adsorplanan maddenin bu gözeneklere tutunabilme ihtimalini arttırmakta, dolayısıyla daha fazla adsorpsiyon gerçekleşebilmektedir.

Molekül büyüklüğü; adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü arttıkça gözeneklere tutunma ve yüzeyde kalma şansı azalmakta bu durumda adsorplama kapasitesinde azalma gözlenmektedir.

Yapısal özellikler; adsorban aynı iki ametal (apolar) ya da farklı iki ametal (polar) atomlardan oluşabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır.

Çözünürlük; adsorpsiyon süreçlerinde çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Adsorplama işlemi gerçekleşmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çünkü bu bağ ne kadar güçlü olursa adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacak ve adsorpsiyon da o kadar zor ve az olacaktır (Lundelius kuralı).

pH; genel olarak maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen ve ya hidroksit iyonları bulunursa, bu iyonlar adsorbat ile adsorban yüzeyine bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Bu durumda adsorpsiyon nötral pH ortamlarına göre daha az olacaktır.

Genellikle düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi protonize olduğundan, kuvvetli pozitif yük bulutu ile çevrelenmiş adsorban yüzeyine, pozitif yüklü metallerin adsorpsiyonu zorlaşır. Benzer durum, yüksek pH değerlerinde adsorban yüzeyinin negatif yüklü hidroksil gruplarıyla çevrelenmesinden dolayı, adsorban ve adsorplanan madde arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle birlikte pozitif yüklü metallerin adsorpsiyonu artış göstermektedir.

Sıcaklık; adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın azalmasıyla genellikle adsorplama derecesi artış göstermektedir. Adsorplama işleminde entalpinin değişmesi, adsorplamanın ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon olmasından ya da kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı (C_e [mg/L]), adsorbanın birim gramı başına tuttuğu madde miktarı (q_e [mg/g]) arasındaki ilişki izlenerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise derişim kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm). Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm eğrileri için farklı matematiksel izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Freundlich, Langmuir, Dubinin Raduskevich, Brunaur-Emmet-Teller (BET), Temkin, Redlich-Peterson, Toth, Sips olmak üzere birçok adsorpsiyon izoterm modeli bulunmaktadır [66, 67, 68]. Adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.5'e göre hesaplanmaktadır.

$$q_e = [(C_0 - C_e) / m] \times V \quad (2.5)$$

C_0 : Başlangıç çözeltideki madde konsantrasyonu (mg/L)
C_e : Denge çözeltideki madde konsantrasyonu (mg/L)
m : Kullanılan adsorban miktarı (g)
V : Çözelti hacmi (L)

Freundlich izoterm modeli

Freundlich tarafından 1906 yılında, çok tabakalı ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki ideal olmayan adsorpsiyonlar için kullanılan bir modeldir.

Freundlich izotermi Eşitlik 2.6.'da gösterilmektedir.

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

q_e : Birim kütle tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g)
C_e : Çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L)
K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti
n : Freundlich izoterm sabitini ifade etmektedir.

Bu modelin doğru denklemine dönüştürülmüş şekli Eşitlik 2.7'de gösterilmektedir.

$$logq_e = logK_F + (1/n)logC_e \quad (2.7)$$

Bu eşitliğe göre $logq_e$ ile $logC_e$ arasında çizilen grafikten K_F ve n değerleri bulunabilir.

K_F değeri adsorbanın, adsorplanan türlere olan ilgisini belirtirken, $1/n$ değeri adsorpsiyon kuvvetleri ve adsorban yüzeyindeki adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Bu değerin yüksek çıkması adsorban yüzeyindeki güçlü sorpsiyon kuvvetlerinin etkin rol oynadıklarını göstermektedir. Freundlich eşitliği, adsorpsiyon potansiyel enerjilerinin üstel olarak dağıldığını kabul ederek türetilmiştir [68, 69, 70].

Langmuir izoterm modeli

Langmuir 1918 yılında, kimyasal adsorpsiyon için bir denklem oluşturmuş, bu denklem tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de uygulanabilir sayılmıştır. Adsorpsiyon sonucunda, doygunluk ve denge durumuna ulaşılırken bu durum bütün katı yüzeyleri kaplayan adsorbatın, tek bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir. Yüzey atomlarının uyguladığı kuvvet, adsorplanan her bir molekülün çapından daha uzak mesafelerde yeterli etkiyi gösteremediği için adsorpsiyon tek tabaka oluşumu ile sınırlı kalmaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği her bir etkin bölgeye birer tane molekül adsorplanmaktadır ve bunların kendi aralarında herhangi bir etkileşimi söz konusu değildir. Langmuir izotermi; adsorplanan maddenin tek tabaka molekül halinde olduğunu, adsorpsiyon dengesinin dinamik bir dengede kaldığını, adsorpsiyon hızı, madde miktarı ve katının örtülenmiş yüzeyi ile yüzeyden ayrılma hızının daha önce tek tabaka molekül tarafından örtülmüş yüzey ile orantılı olduğunu ve adsorplanmış moleküllerde iyonlarına ayrılma durumunun gözlenmediğini ifade etmektedir [68, 70, 71].

Langmuir izotermi Eşitlik 2.8'de gösterilmektedir.

$$C_e/q_e = 1 / Q_o b + C_e / Q_o \quad (2.8)$$

q_e: Birim kütle tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g)

C_e: Çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L)
Q_o: Adsorpsiyon bağlanma sabitini
b: Doygunluk kapasitesi

C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikten Q_o ve b sabitlerinin değerleri bulunabilmektedir.

Dubinin-Radushkevich (D−R) izoterm modeli

Dubinin ve Radushkievich'in, Eucken ve Polonyi'nin adsorpsiyon potansiyel teorisini esas alarak 1947 yılında ortaya koydukları teoride**,** mikropor hacimlerinin dolması ile gerçekleşen adsorpsiyon ifade edilmektedir. Dubinin adsorpsiyon potansiyelini negatif yönde A= −ΔG, ele alarak, adsorpsiyon ile termodinamik arasında bir bağlantı kurmuştur. Dubinin ve Radushkievich'in geliştirdikleri kurama göre adsorbe olunan katman çok tabakalıdır, bu nedenle Langmuir gibi iki boyutlu olarak ele alınamamaktadır. Yüzey homojen değildir ve sorpsiyon potansiyeli sabit kabul edilmez [69].

Dubinin ve Radushkievich izotermi Eşitlik 2.9'da belirtildiği gibidir.

$$C_{ads} = X_m exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (2.9)$$

C_{ads} : Birim kütle tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
X_m: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
β: Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/J^2)
$\mathcal{E}$: Polonyi potansiyeli (J/mmol)
Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali Eşitlik 2.10'da gösterilmektedir.

$$InC_{ads} = InX_m - \beta\varepsilon^2 \quad (2.10)$$

lnC_{ads} ile $\mathcal{E}^2$ arasında çizilen grafikten Eşitlik 2.10'daki X_m ve β sabitleri hesaplanmaktadır. Polonyi potansiyeli de Eşitlik 2.11'de gösterilmektedir.

$$\varepsilon = RTIn\left(1 + {}^{1}/_{C_e}\right) \quad (2.11)$$

C_e*:* Çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L),

R: Gaz sabiti,

T: Sıcaklık (K)

Ortalama sorpsiyon enerjisi (E); bir mol maddenin çözeltiden katı yüzey üzerine tutunduğunda serbest enerji değişimidir. Ortalama sorpsiyon enerjisi Eşitlik 2.12'de belirtildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \tag{2.12}$$

E: Adsorpsiyonda aktif olan reaksiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir.

Eğer sorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol'den az ise adsorpsiyonda fiziksel kuvvetler etkindir, 8−16 kJ/mol aralığında ise iyon değişimi gözlenir, 16 kJ/mol'den fazla ise adsorpsiyonda partikül difüzyonu etkinlik göstermektedir.

Brunaur – Emmet − Teller (BET) izoterm modeli

Adsorpsiyonun birden fazla tabakada oluştuğu durumlarda kullanılan modeldir. Bu model, Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir ve Langmuir izoterminde olduğu gibi adsorban yüzeyi tekdüze olarak kabul edilir. BET izoterm modeli Eşitlik 2.13'te gösterildiği gibidir [60].

$$q_e = \frac{K_B Q_m C_e}{(C_s - C_e)[1+(K_B-1)(C_e/C_s)]} \tag{2.13}$$

q_e: Birim kütle tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_e: Çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L)
C_s: Çözeltide adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mg/L)
K_B: Bağlanma kuvvet sabiti
Q_m: Adsorban üzerinde tek tabaka oluşabilmesi için bir gram adsorbanın adsorplayacağı maksimum madde miktarı (mg/g)

BET izoterm modelinin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 2.14'te gösterilmiştir.

$$C_e/(C_s - C_e)q_e = [(K_B - 1)/(K_B Q_m)] \times (C_e / C_s) + (1 / K_B Q_m) \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14'e göre çizilen grafikten $1 / K_B Q_m$ ve $(K_B - 1) / (K_B Q_m C_s)$ hesaplanmaktadır.

Adsorpsiyon termodinamiği

Entalpi değişimi (ΔH^o), entropi değişimi (ΔS^o) ve Gibbs serbest enerjisindeki (ΔG^o) değişim adsorpsiyon için oldukça önemli parametrelerdir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği, reaksiyonun endotermik ya da ekzotermik olması bu veriler ışığında belirlenebilmektedir. Entalpi (ΔH^o) değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, pozitif olması ise endotermik olduğunu işaret etmektedir. Entropi (ΔS^o) değerinin negatif olması katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığını belirtirken, Gibbs Serbest Enerji (ΔG^0) değerinin negatif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir [72, 73, 74]. Adsorpsiyon işlemi sırasında standart termodinamik parametrelerin değişimi Eşitlik 2.15'e göre değerlendirilmiştir.

$$InK_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.15)$$

ΔH^0: Standart entalpi
ΔS^0: Standart entropi
T: Sıcaklık (Kelvin)
R: Gaz sabiti

Termodinamik hesaplamalarda ΔH^o değeri Eşitlik 2.16'ya göre belirlenmektedir.

$$In(C_{e2} / C_{e1}) = \Delta H^0 / R(1/T_2 - 1 / T_1) \quad (2.16)$$

Bir sürecin sabit sıcaklık ve basınç değerleri altında kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşemeyeceğinin belirlenmesi amacıyla Josiah Willard Gibbs tarafından ortaya konulan Gibbs Serbest Enerji (ΔG^0) denklemi standart koşullarda Eşitlik 2.17'ye göre K denge sabiti bulunduktan sonra Eşitlik 2.18 ile ΔG^0 değeri hesaplanmaktadır [75].

K=C_{ads} / C_e (2.17)

$$\Delta G^0 = -RTInK \quad (2.18)$$

ΔS^o değeri ise Eşitlik 2.19'da belirtildiği şekilde hesaplanmaktadır;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.19)$$

Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyonun kinetik verilerini analiz etmek için yalancı birinci (Lagergren) ve ikinci derece, Elovich, ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır [68, 76, 77, 78]. Yalancı birinci derece kinetik modelinde adsorpsiyon oranını, adsorpsiyon kapasitesine göre değerlendiren birinci derece bir eşitliktir. Reaksiyon denklemi Eşitlik 2.20'de ifade edilmektedir.

$$In(q_e - q_t) = Inq_e - k_1 t \quad (2.20)$$

q_e: Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_t: Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
k_1: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti değeri adsorbe edilen maddenin başlangıç derişimine bağlı olarak değişmektedir. Genellikle k_1 değeri adsorbe edilen madde konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır.

Yalancı ikinci derece kinetik modeli, adsorpsiyon hızının adsorbe edilen madde derişiminden bağımsız ancak katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesi ve zamana bağlı olduğunu göstermektedir. Yalancı ikinci derece kinetik eşitliği Eşitlik 2.21'de gösterilmektedir [79].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.21)$$

q_e: Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_t: Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
k_2: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti değeri adsorbe edilen maddenin başlangıç derişimine, pH, sıcaklık ve çalkalama şiddeti gibi etkenlere bağlı olarak değişim göstermektedir [79].

Elovich kinetik modeli katı yüzeyler üzerine adsorbe edilecek maddenin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. Gazların kimyasal sorpsiyon kinetiğini açıklamak amacıyla geliştirilen bu model son dönemlerde sıvı faz sorpsiyonunun modellenmesi için de kullanılmaktadır [77].

Elovich eşitliğinin lineer hali Eşitlik 2.22'de belirtildiği gibidir.

$$q_t = A_E + B_E ln\, t = \frac{1}{\beta} In(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} ln\, t \quad (2.22)$$

q_t: Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
A_E ve B_E: Elovich sabitleri
α: Adsorpsiyon hız sabit değeri (mg/g.dak)
β: Aktivasyon enerjisini ve yüzey kapsamayı genişleten sabit değer (g/mg)

Bu sabitler q_t'nin *lnt*'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmektedir.

Parçacık içi difüzyonunun adsorpsiyona olan etkisi q_t değerinin zamanın karekköüne karşı grafiği çıkartılarak belirlenmektedir. Elde edilen eğim hız sabitini vermektedir. Eşitlik 2.23'te parçacık içi difüzyon eşitliği yer almaktadır [77].

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (2.23)$$

q_t: t zamanda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g)
t: Zaman (dak)
k_p: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dak$^{1/2}$)

2.5. Biyoremediasyon

Çevre kirliliğine neden olarak, canlı sağlığını tehlikeye sokan ve yaşam kalitesini azaltan kirleticilerin başında, yapısında ağır metal bulunduran atık maddeler gelmektedir. Bu atık maddelerin sucul ortamlarda, toprak üzerinde veya içerisinde birikim göstermesi çeşitli hastalıkların ve sorunların oluşmasına neden olmaktadır [80]. Ağır metallerin toksik, mutajenik ve karsinojenik özellik göstermesinden dolayı bu metallerin yüzey suları ve yer altı suları ile oluşabilecek herhangi bir kontaminasyon riski önemli bir sorun ve endişe teşkil etmektedir [81].

Ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasında klasik fizikokimyasal yöntemler (kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, aktif karbon yoluyla adsorpsiyon, membran ayırma vb.) kullanılmaktadır. Ancak, yüksek hacimler söz konusu olduğunda, bu işlemlerin yüksek sermaye ve işletme maliyeti gerektirmesi ve muhtemel ikincil kontaminasyon riski oluşturması nedeniyle yetersiz kalabilmektedir. Günümüzde metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlere alternatif bir yöntem de biyoremediasyondur. Biyoremediasyon kirlilik yaratan organik bileşiklerin doğada doğal olarak bulunan mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanarak, çevreye daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesini sağlayan biyolojik iyileştirme yöntemi olup, fizikokimyasal yöntemlere kıyasla çevre dostu, ucuz ve etkili bir yöntem olması sebebiyle önem taşımaktadır [82].

Endüstriyel atık sularda çevre kirleticisi olarak bakteriler, mayalar, yosunlar, protozoalar ve mantarlar gibi çeşitli mikroorganizmalar bulunmaktadır. Bu mikroorganizmalar, adsorpsiyon, metilasyon, oksidasyon ve indirgeme gibi çeşitli mekanizmalarla ağır metal toksisitesinden korunma yetenekleri geliştirmişlerdir. Bu durum fizikokimyasal yöntemlere alternatif olarak çevre açısından güvenli ve uygun maliyetli olan biyolojik yöntemlere olan ilgiyi arttırarak yaygın kullanılmasını sağlamaktadır. Biyoadsorban olarak genellikle bakteri ve fungus miselleri tercih edilmektedir [36, 83].

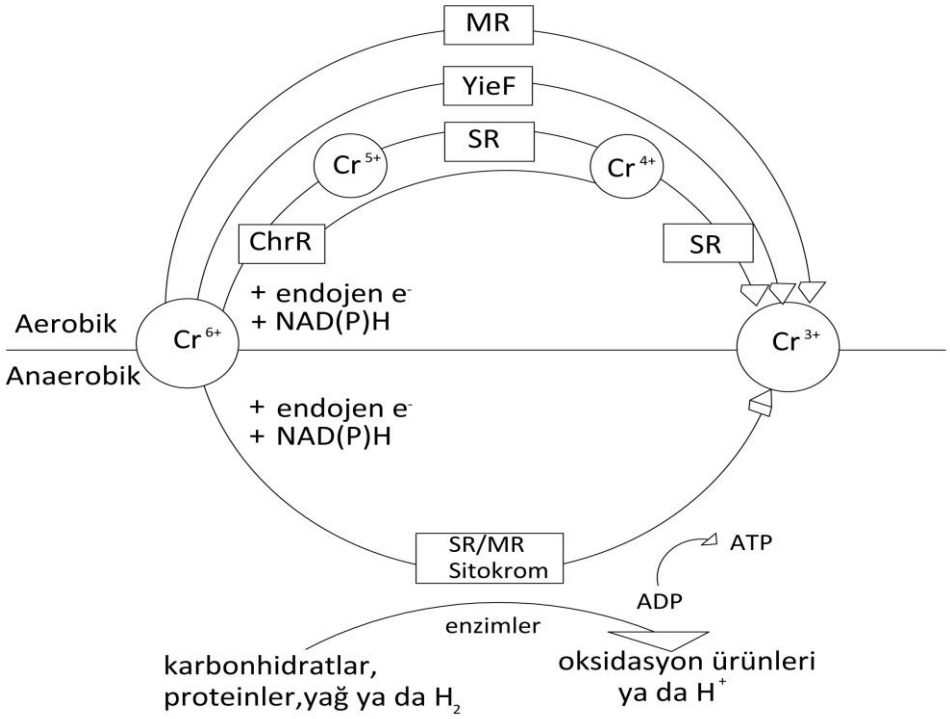
Mikrobiyal hücrelerin immobilizasyonu, yüksek biyokütle ve metabolik aktivite, stabilite ve toksik kimyasallara karşı güçlü direnç sağlama gibi önemli avantajlar kazandırdığı için atık suların arıtımında oldukça önemlidir [84, 85]. Yüksek toksisite özelliğe sahip Cr(VI)'nın kroma dirençli bakteriler tarafından daha az toksik olan Cr(III)'e indirgenmesi çevre ve canlı sağlığı açısından oldukça önemlidir. Yapılan deneysel çalışmalar ile

Pseudomonas, Leucobacter, Streptomyces, Brucella, Bacillus, Intrasporangium, Thermus, Escherichia, Shewanella, Enterobacter ve *Desulfovibrio* cinsi bakterilerin kroma dirençli bakteriler oldukları bildirilmiştir. Bakterilerin hem aerobik hem de anaerobik ortamlarda Cr(VI) indirgeyebildikleri ancak anaerobik koşullarda, krom indirgenmesinin sitoplazmik membranın içinde ya da dışındaki çözünür enzimler tarafından katalize edildiği ve Cr(VI)'nın elektron taşıma zincirinde alternatif bir elektron alıcısı olarak kullanıldığı ifade edilmektedir [86].

Biyoremediasyon; doğal biyolojik aktivitelerin kullanılmasıyla, kirleticilerin yıkıma uğratılmasını sağlayan bir arıtım yöntemidir. Bu yöntem, diğer remediasyon tekniklerinde (solidifikasyon/stabilizasyon, vitrifikasyon, toprak yıkama, elektrokinetik teknolojiler, vb.) olduğu gibi kirletici, bir fazdan diğerine dönüşmediği için daha kalıcı bir çözüm sağlamaktadır. Kirleticiler, biyolojik aktivitelerle karbondioksit ve su gibi zararsız son ürünlere dönüştürülmektedir. Proses biyolojik aktiviteye dayalı olarak gerçekleştiği için, ortamda yeterli mikroorganizma bulunması, biyoremediasyon boyunca oluşacak ürünlerin toksisite yaratmamasına neden olmakta ayrıca, mikroorganizmaları inhibe edici kimyasalların bulunması durumunda da kimyasalların seyreltilmesi büyük önem taşımaktadır. Biyoremediasyonun gerçekleştirilmesinde mikroorganizmaların büyümesini ve aktivitesini arttıracak besi ortamlarının, oksijenin, diğer elektron alıcılarının, uygun nem oranının, sıcaklığın, karbon ve enerji kaynaklarının sağlanması gerekmektedir [87].

2.6. Mikrobiyal Cr(VI) İndirgeme Mekanizması

Mikrobiyal Cr(VI) indirgemesi, direk enzimatik indirgeme ve indirek indirgeme olmak üzere iki yolla gerçekleşmektedir. Direk enzimatik indirgeme de redüktaz sistemiyle, metalin daha az toksik formuna indirgenmesi sağlanabilirken, indirek indirgemede mikroorganizmalar Cr(VI)'nın proteinler aracılığı ile hücre dışına atılımını gerçekleştirerek ya da bu metalin hücre içerisine alınımını durdurarak direnç yolları oluşturmaktadırlar. Bakteriler elektron taşıma sistemleri aracılığıyla, aerobik ve anaerobik koşullarda Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyebilmektedirler. Aerobik ve anaerobik şartlar altında enzimatik Cr(VI) indirgeme mekanizması Şekil 2.6'da gösterilmektedir [88, 89, 90].



YieF: FMN kofaktörü içeren flavoprotein, MR: çözünür ve membrana bağımlı redüktaz, SR: çözünür ve membrana bağımlı redüktaz

Şekil 2.6. Aerobik ve anaerobik şartlar altında enzimatik Cr(VI) indirgeme mekanizması [88, 89, 90]

Cr(VI)'nın aerobik olarak indirgenmesinde; Cr(VI) öncelikle Cr(V) ve Cr(IV)'e dönüşmekte daha sonra da son ürün olan Cr(III)'e indirgenmektedir. Fakat Cr(V)'in Cr(IV)'e ve Cr(IV)'ün de Cr(III)'e indirgenmesi işleminin enzim aracılığıyla mı, yoksa kendiliğinden mi gerçekleştiği kesin olarak bilinmemektedir. Bu indirgenme reaksiyonunda NADH, NADPH ve endojen elektron rezervleri, elektron verici olarak görev almaktadır. Kromat redüktaz enzimi (ChrR), bir elektronu ile Cr(VI)'yı Cr(V)'e indirgerken, diğer bir elektronunu Cr(IV)'e aktarmaktadır. Cr(V)'in iki elektron transferi ile Cr(III) oluşmaktadır. YieF enzimi ise dört elektron transferi ile (üç elektronun Cr(III)'e verildiği ve birinin de oksijene transfer edildiği) Cr(VI)'nın Cr(III)'e doğrudan indirgemesini gerçekleştirmektedir [91].

Cr(VI)'nın anaerobik indirgenme mekanizmasında, hem çözünür kısımda hem de zarda indirgenmeden sorumlu enzimler bulunmaktadır. Aerobik koşuldaki enzimlerden farklı olarak anaerobik koşulda bulunan enzimlerde, sitokrom içeren elektron taşıma sistemleri yer almaktadır [25]. Anaerobik koşullar altında sülfat indirgeyen bakterilerce üretilen H_2S gibi doğal anaerobik metabolitler, önemli Cr(VI) indirgeyicileridir. Oksijen yokluğunda

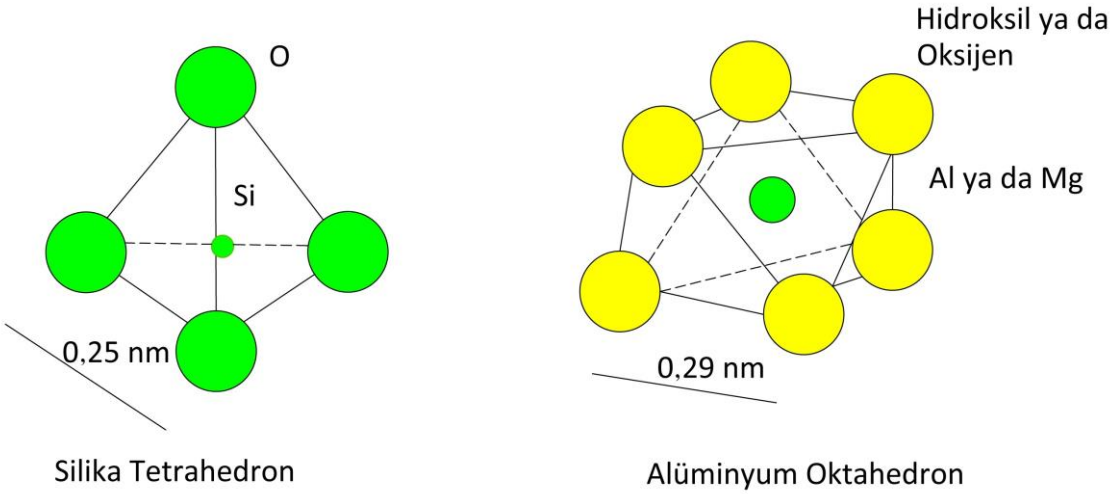
Cr(VI), solunum zincirinde karbohidratlar, proteinler, yağlar, hidrojen, NAD(P)H ve endojen elektron rezervlerini içeren uzun bir dizi donörler için terminal elektron akseptörü olarak hizmet eder. Tipik anaerobik Cr(VI) indirgemesi Şekil 2.7'de gösterilmiştir [91].

2.7. Kil Mineralleri

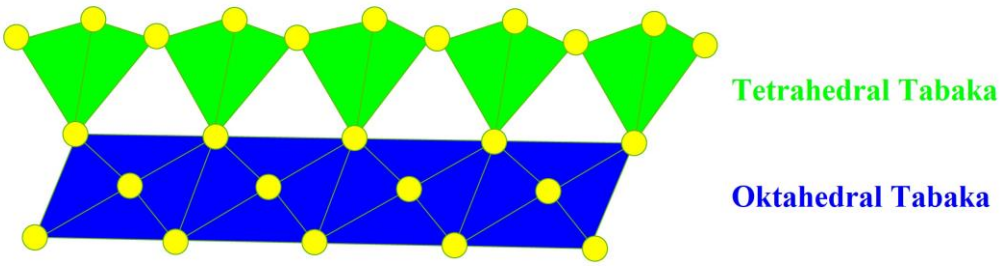
Eski çağlardan günümüze kadar pek çok farklı alanda yaygın kullanımıyla önemli doğal kaynaklardan biri haline gelen killer, 2 μm'den küçük tanecik boyuta sahip, ıslatıldığında plastik hale gelen, kurutulduğunda sertleşebilen, esas olarak sulu alüminyum silikat minerallerinden oluşan, toksik etki oluşturan metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak yaygın kullanılan kayaçlardır [16, 92]. Killer ve kil mineralleri; bol bulunabilirliği, düşük maliyetli olması ve çevreye herhangi bir toksik etkisinin bulunmaması gibi olumlu özelliklerinden dolayı 21. yüzyılın materyali olarak kabul edilmektedir. Killerin içerisinde kuvars, feldspat, jips, pirit, organik madde, suda çözünen tuzlar gibi kile eşlik eden ancak kil olmayan mineraller yer almaktadır. Killer magmatik kütlelerin ayrışması sonucu granit, mika, kuvars ve en az kararlı olan feldspata dönüşmektedirler [93].

Killer ve kil mineralleri, fillosilikat grubuna ait kayaç türleridir. Belirli bir kil mineralinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yapısına ve bileşimine bağlı olarak değişim göstermektedir. Başlıca endüstriyel killerden olan kaolen (1:1 fillosilikatlar), smektit (2:1 fillosilikatlar) ve sepiolit (2:1 ters çevrilmiş şeritler) oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşmuş olsa da, yapıları ve bileşimleri birbirinden oldukça farklıdır [94]. Killerin esas yapı taşlarını, Si, Al, Fe, Mg gibi iyonlar ile oksijen atomları ve hidroksil grupları oluşturmaktadır. Kil mineralinin atomik sisteminde silika tetrahedron ve alüminyum oktahedron olarak adlandırılan iki yapısal birim bulunmaktadır. Oktahedronlar, oktahedral tabakalar olarak adlandırılan altıgen bir düzen içinde düzenlenmiştir. Oktahedral tabaka oksijen atomları ve hidroksil grupları ile sıkıca bağlanmış iki levhadan oluşmaktadır. Bu levhanın tam merkezinde alüminyum, demir ya da magnezyum iyonları bulunmaktadır. Bu iyonlar, altı oksijen atomundan ya da hidroksillerden eşit mesafede olacak şekilde yer almaktadır. İkinci birim olan tetrahedral tabaka ise, bir silisyum atomunun etrafına dizilmiş dört oksijen atomunun (yapı dengesi için bazen hidroksil olabilir) oluşturduğu tabakadır. Bir veya iki tetrahedral levhanın, bir oktahedral levha ile kombinasyonu bir birim tabaka olarak adlandırılmaktadır. Birçok kil minerali tetrahedral ve oktahedral tabakaların farklı

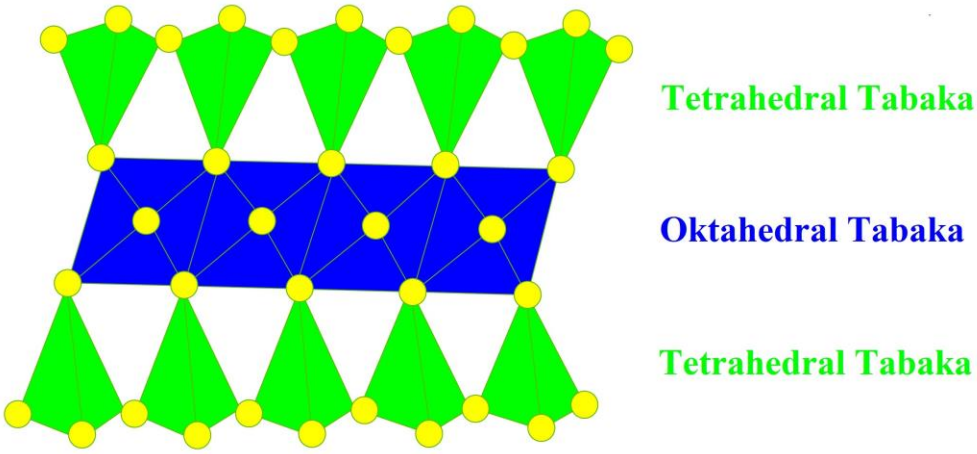
kombinasyonlarla bir araya gelmesi sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.7 ve Şekil 2.8). 2:1 katmanlı silikatlar iki silika tetrahedral tabakadan oluşur ve bunlar arasında oktahedral bir tabaka bulunmaktadır. 2:1 tip tabakadan oluşan kil mineralleri, ağırlıklı olarak mika ve smektit gruplarını içermektedir. Kaolinit tabakaları, bir oktahedral levha ile bağlantılı bir tetrahedral levhadan oluşur (Şekil 2.8). Bu nedenle, 1:1 tip tabaka silikatlar olarak sınıflandırılmıştır. Montmorillonitler (Smektit) 2:1 katman yapısına sahiptir, iki tetrahedral levha arasında yer alan bir oktahedral levhadan oluşmaktadır (Şekil 2.9) [17].



Şekil 2.7. Kil mineral tabakalarının yapısı



Şekil 2.8. Kaolinitin yapısı



Şekil 2.9. Montmorillonitin yapısı

2.7.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Killer; çok büyük ve karmaşık mineral dizisine sahip olmaları, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı, birçok şekilde sınıflandırılabilmektedirler. Killerin sınıflandırılmasında kristal yapı, tabaka tipi, tabaka yükü gibi ölçütler kullanılmaktadır [95]. Kil minerallerini; Bates mineralojik özelliklerine, Grim kristal yapılarına göre, Daer-Howie-Zussman ise gruplara ayırarak sınıflandırma yapmışlardır. En fazla kabul gören sınıflandırma ise Çizelge 2.7'de belirtilen Degen sınıflandırmasıdır [92]. Kil minerallerinin tabaka tipine ve tabaka yüküne göre sınıflandırılması ise Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Degens'e göre kil minerallerinin sınıflandırılması [92]

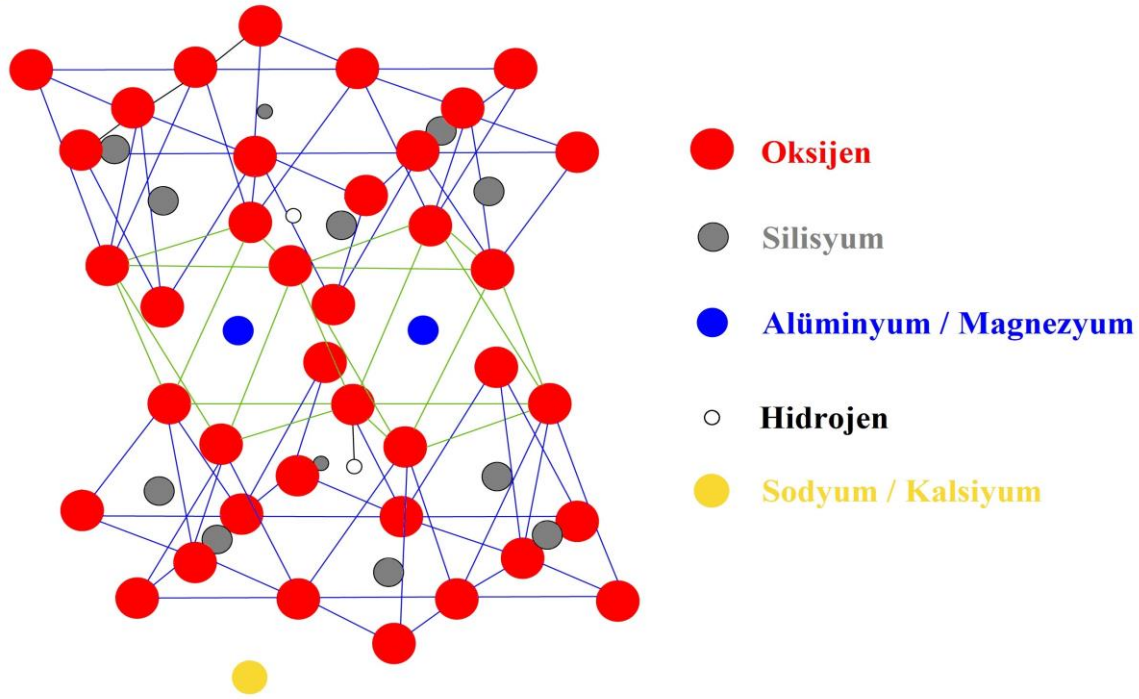
YAPI	GRUP	CİNS
İki Tabakalı Olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
	a-Eş Boyutlu Olanlar	Dikit
	b-Bir Yöne Uzamış Olanlar	Halloysit
Üç Tabakalı Olanlar	Simektit Grubu	Montmorillonit, Beidelit
	İllit Grubu	İllit
	Vermikülit Grubu	Vermikülit
Dört Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit Grubu
Zincir Yapısı/Lifli Olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

Çizelge 2.8. Kil minerallerinin tabaka tipi ve yüküne göre sınıflandırılması [95]

Tip	Tabaka Yükü (x)	Grup	Alt Grup	Türler
1:1 T.O (İki Tabakalı Olanlar)	~ 0	Kaolinler Serpantinler	Kaolinler	Kaolinit, dikit, nakrit, halloysit
			Serpantinler	Krizotil, lizardit, antigorit, amesit
2:1 T.O.T (Üç Tabakalı Olanlar)	~ 0	Pirofillit Talk	Pirofillitler	Pirofillit
			Talklar	Talk, vilemsit
	~ 0,2 − 0,6	Smektit	Dioktahedral smektitler/ Montmorillonitler	Montmorillonit, baydelit, nantronit
			Trioktahedral smektitler/ Saponitler	Saponit, stevensit, hektorit, sakonit
	~ 0,6 − 0,9	Vermikülit	Dioktahedral vermikülitler	Dioktahedral vermikülit
			Trioktahedral vermikülitler	Trioktahedral vermikülit
	~ 1	Mika	Dioktahedral mikalar	Muskovit, paragonit
			Trioktahedral mikalar	Biyotit, filogopit, lepidolit
	~ 1	Gevrek mikalar	Dioktahedral gevrek mikalar	Margarit
			Trioktahedral gevrek mikalar	Sybertit, klintonit ksantofillit, anadit
2:1:1 T.O.T.O (DörtTabakalı Olanlar)	Değişken	Klorit	Dioktahedral kloritler	Donbasit
			Trioktahedral kloritler	Donbasit

2.8. Bentonit

Bentonitin ana yapısının büyük bir kısmını montmorillonit oluşturmaktadır. Bu nedenle montmorillonit ağırlıklı kil mineralinin ismi bentonit olarak değiştirilmiştir [96]. Bentonit üç tabakalı kristal bir yapıya sahip, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli, smektit grubu kil mineralidir. Bu üç tabakalı yapı, iki tetrahedral levha arasına yerleştirilen bir oktahedral levhadan meydana gelmektedir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına rağmen, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf *Van der Waals* kuvvetleri ile bağlanmıştır [97, 98, 99]. Tabakalar arasında su molekülleri ve değişebilen iyonlar yer almaktadır. Bentonitin, su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstererek suda şişmesi, yüksek plastisite ve iyon değiştirme kapasitesine sahip olması üç tabakalı kristal yapısından (Şekil 2.10) kaynaklanmaktadır [100-101].



Şekil 2.10. Bentonitin kristal yapısı [102]

Smektit grubunda yer alan killer teorik olarak; $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4].nH_2O$ şeklinde ifade edilmektedir. Smektit kelimesi eski Yunanca'da sabun anlamına gelen ‘smektos’ kelimesinden alınmıştır. Bu kayaçlar küçük parçalara ayrıldığında, elde sabun gibi yağlı ve yumuşak bir his uyandırması bu isimlendirmeyi destekler niteliktedir. Volkanik kökenli bir kil olan bentonit, volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla

meydana gelmiştir [103]. Kuru bentonitin özgül ağırlığı 2,7−2,8 g/cm^3 arasında değişkenlik gösterirken, toz halindeki örneklerde bu değer 0,8−1,1 g/cm^3'tür. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi; beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir. Bir kil numunesinin bentonit olarak değerlendirilebilmesi için kendi hacminin en az beş katı kadar şişmesi gerekmektedir. Pülp halindeki bentonit kurutulduğunda yeniden pülp haline getirilebilmesi, bentonitin dehidratasyon özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Kullanılan suyun saflık derecesinin fazla olması ve kurutma işleminin yüksek ısıda yapılmaması durumunda bu işlem istenildiği kadar tekrar edilebilmektedir. Tekrarlanan bu işlemler sonucunda bentonitin özelliklerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir [104-105].

Bentonitler; alkali (Na−bentonit), yarı alkali (Na−Ca bentonit) ve toprak alkali (Ca−bentonit) olarak sınıflandırılmaktadırlar. (Na_2O + K_2O) / (CaO + MgO) değeri 1 ve 1'den büyük olanlar Na; 1'den küçük ve 1/3'e kadar olanlar Na−Ca (ara tip), 1/3'ten küçük olanlar ise Ca bentonit olarak kabul edilmektedir. Bentonit partikülleri negatif elektirik yüküne sahip olduklarından dolayı su içerinde sürekli hareket ederek birbirlerini itme eğilimi göstermektedirler. Alkali bentonitler su içerisine konulduğunda suyu absorbe ederek şişer, jelleşme özelliği gösterir ve su içerisinde sürekli süspansiyon halinde kalabilirler. Toprak alkali bentonitler ise çok az miktarda suyu absorbe ederler, jelleşme gözlenmez, balmumu görünümündedir ve su içerisinde hemen dağılım gösterirler [106].

Kimyasal analizler killerin, su tutma ve iyon değiştirme gücü yüksek olan alüminyum silikat ya da magnezyum silikat bileşikler olduğunu göstermiştir [107]. Bentonitin kimyasal bileşiminde teorik olarak, % 65,4 SiO_2, % 23,2 Al_2O_3 ve % 3,6 MgO bulunmaktadır. Çizelge 2.9'da bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler gösterilmektedir.

Çizelge 2.9. Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler [108]

Bileşen	Na Bentonit (%)	Ca Bentonit (%)	Ara Bentonit (%)
SiO_2	64,0	59,0	62,0
Al_2O_3	21,0	19,7	15,9
Fe_2O_3	3,5	5,9	3,0
MgO	2,3	5,5	2,6
CaO	0,5	1,7	4,5
Na_2O	2,6	0,2	2,0
K_2O	0,4	0,2	1,0

2.8.1. Bentonitin temel karakteristik analizleri

Nem tayini, kilin bünyesinde fiziksel olarak tuttuğu ve 105−110°C'ye ısıtıldığı zaman bünyeden uzaklaşan suyun yüzde değeri olarak ifadesidir. Bentonitin sahip olduğu nemin belirlenmesinde kullanılan yöntem farklılıklar göstermekle beraber genel olarak; 105−110°C'de iki saat bekletilme sonrası oluşan ağırlık kaybının yüzde olarak kaydedilmesi şeklindedir [92].

Jelleşme, montmorillonit süspansiyonlarında koagülasyonun bir aşaması olarak tanımlanmakta ve kil derişimi ayarlanarak ya da uygun bir elektrolit eklenerek sağlanabilmektedir. Montmorillonit süspansiyonu içerisindeki kil taneleri birbirleriyle etkileşmekte, birbirlerine bağlanmakta ve bunun sonucunda oluşan tane kümelerinin de birbirlerine bağlanması ile tüm süspansiyon hacmini kaplayan bir jel oluşmaktadır. Jelleşme katsayısı testinde jelleşmeye neden olan minimum kil miktarı dikkate alınmakta ve TS 5360 (1987)'e göre jelleşme katsayısı Eşitlik 2.24'deki gibi hesaplanmaktadır [106, 109, 110].

$$Jelleşme\ Katsayısı = 10/Tespit\ Edilen\ Bentonit\ Miktarı\ (g) \quad (2.24)$$

Sedimantasyon testi, bentonitlerin karakteristik özelliklerinin incelenmesi açısından temel bir analiz yöntemidir. 2 μm'den küçük, ıslatıldığında plastik hale gelen ve sertleşen hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan killer, su içerisinde dağıldıklarında tabakalar arası genişleyerek yüksek şişme özelliği kazanırlar. Montmorillionitler sulu ortamda kolloidal olarak dağılım gösterirler. Karakteristik olarak Na−Bentonitler, yüksek kolloidal özelliklerinden dolayı çözeltide askıda kalarak uzun süre süspansiyon halini korumaktadır. Na−Ca Bentonitlerde bu özellik daha az görülerek moleküllerin çökelme hızı artmaktadır. Ca−Bentonitler ise diğer tip bentonitlere göre çok daha az kolloidal özellik göstermektedir. Bu nedenle çökelme hızı oldukça yüksek olup sulu ortamda süspanse olamazlar [92].

Şişme testi, bentonitin düşük ısılarda tuttuğu fiziksel su kilin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tayin eden en önemli faktörlerden birisidir. Düşük ısılardaki bu fiziksel su ticari alanlarda, bentonitlerde aranan plastisite, kolloidal özellikler ve bağlama gibi özellikleri etkileyen temel faktördür. Terzaghi'ye göre bentonitin yüzeyinde adsorbe edilen su, su molekülünün dipol özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bentonitin yüzeyi negatif

olarak yüklüdür, suyun pozitif ucu kile doğru hareket ederek negatif yüklü yüzey dışarıya doğru ilerler. Bu sayede diğer su molekülleri de birbirlerinin üzerinde yer alırlar. Bentonitin bünyesine fiziksel su alması ve kristal yapının C−ekseni yönünde genişlemesi durumu 'şişme' olarak adlandırılmaktadır. Bentonitin suda şişme kapasitesi kilin tane iriliğine ve suya ilave ediliş şekline bağlıdır. Su, bentonitin üzerine ilave edilirse jel oluşumu nedeni ile şişme tam gerçekleşmezken, bentonitin suya yavaş ilave edilmesi durumunda ise şişme olayı tam ve daha çabuk gerçekleşmektedir [92, 106, 111].

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorbe ederek onları değişebilen durumda tutmaktadırlar. Kilin değişebilir iyonları, silika-alümina tabaka yapısının aralarında ve uçlarında yer alırlar, iyon değişimleri silika-alümina yapısına etki etmez. Değişebilen katyonlar genellikle $Ca^{2+,}$ $Mg^{2+,}$ K^{+}, Na^{+}, H^{+}, Al^{4+}, NH^{4+} ve Li^{+}'dır. Killerin fiziksel özelliklerinin, genellikle değişebilen katyonlara bağlı olması nedeniyle kullanım alanları açısından killerin katyon değişim özelliği büyük önem taşımaktadır. Katyon değişim kapasitesinin tayininde, adsorbe edilen katyonların, tek katyonlu çözelti ile kilin muamelesi sonucunda yer değiştirmesinden faydalanılmaktadır. Deneysel çalışmalar esnasında da kolay ve pratik bir yöntem olması nedeniyle katyon değişim kapasitesi tayini amacıyla metilen mavisi tekniği kullanılmaktadır. Eşitlik 2.25'te 100 gram bentonitin adsorbe ettiği metilen mavisi miktarı milieşdeğer cinsinden verilmiştir [92, 110].

$$KDK\ (meq/100g) = Metilen\ mavisi\ hacmi/Çekilen\ çamurdaki\ kuru\ madde\ miktarı \quad (2.25)$$

Metilen mavisi kapasitesi kilin çeşidine göre önemli ölçüde değişim göstermektedir. Katyon değişim kapasitesi ile kilin içerdiği smektit tenörü arasındaki ilişki; adsorplanan metilen mavisi >150 meq/100 g olduğu durumlarda smektit tenörü çok bol, 100–150 meq/100 g arasında bol, 50−100 meq/100 g arasında orta, <50 meq/100 g ise az olarak değerlendirilmektedir [112].

2.8.2. Bentonitin kullanım alanları

Bentonitler, absorpsiyon, adsorpsiyon, vizkosite, yüzey alanı, su içerisinde şişme, jelleşme, kolloidal özellik gösterme, yüksek plastisite, iyon değiştirme kapasitesine sahip olma gibi sahip olduğu çeşitli özelliklerden dolayı birçok endüstride yaygın olarak kullanılan smektit yapılı doğal malzemelerdir (Çizelge 2.10) [113].

Çizelge 2.10. Bentonitin kullanım alanları ve özellikleri [92, 113]

Sektör	Kullanım Özelliği
Sondaj İşlemlerinde	Soğutma, Dönme momentini düşürme Yüksek su adsorpsiyonu ve jel oluşumu Aşınmalara karşı koruma
Döküm Endüstrisi	Yüksek bağlama mukavemet Yüksek gaz geçirgenliği Yüksek plastiklik ve kolloidal özellik
Çimento Sanayi	Yüksek mekanik mukavemet Yüksek plastisite ve işleme Su geçirimini önleme
Seramik Sanayi	Yüksek plastiklik ve vizkozite Bağlayıcı olma ve ateşe dayanıklılık Homojen karışım sağlama Kuru mukavemeti arttırma ve jelleşme
İnşaat Sanayi	Absorpsiyon ve su geçirmeme Yüksek plastiklik ve jelleşme Çok ince taneli olma
Lastik Sanayi	Kolloidal özellik Vizkosite ve jelleşme İnce taneli ve nötr olma Dolgu maddesi ve absorpsiyon
Gübre Sanayi	Kolloidal özellik Katyon değişim kapasitesi (KDK) Adsorpsiyon ve stabilizatör
Hayvan Yemi Üretimi	Sindirimi kolaylaştırma Verim ve kaliteyi arttırma Dışkı kokusunu giderme Amonyumun toksik etkisini azaltma
Boya Sanayi	Viskozite ve süspansiyon oluşturma İnce taneli olma
Yangın Söndürücü	Su tutuculuk
Gıda Sanayi	Bayatlamayı geciktirme Berraklaştırma, saflaştırma Ağartma, renk giderme Karsinojen Aflatoksin MI'nın uzaklaştırılması
Kâğıt Sanayi	İnce taneli olma, adsorpsiyon Yüksek ısıma, dolgu maddesi Kayganlaştırıcı, emülsiyon
Petrol Sanayi	Dehidratasyon, izomerizasyon Alkilizasyon reaksiyonlarında katalizör ve ağartıcı
Su Arıtımı	Dispersiyon, sorpsiyon
Kedi Kumu	Atıkların temizlenmesi
Adsorban Olarak	Adsorpsiyon, yüksek nem alma
İlaç ve Kozmetik	Temizleyici ve iyileştirici İlaçların öğütülmesi, kolloidal özellik Plastik ve homojen olma

2.8.3. Bentonitin aktivasyonu

Çeşitli alanlarda yaygın kullanım alanlarına sahip olan bentonitlere, kullanım amacına uygun olarak kalite ve verimini arttırmak amacıyla bazı teknolojik işlemler uygulanmaktadır. Bentonit kalitesini yükseltmeye yönelik ürün hazırlama teknolojileri; alkali aktivasyon, karboksi metil selüloz (CMC) ile aktivasyon, asit aktivasyonu, organik aktivasyon, yüzey aktif maddeler ve diğer bileşiklerle aktivasyon olarak sınıflandırılabilir [100].

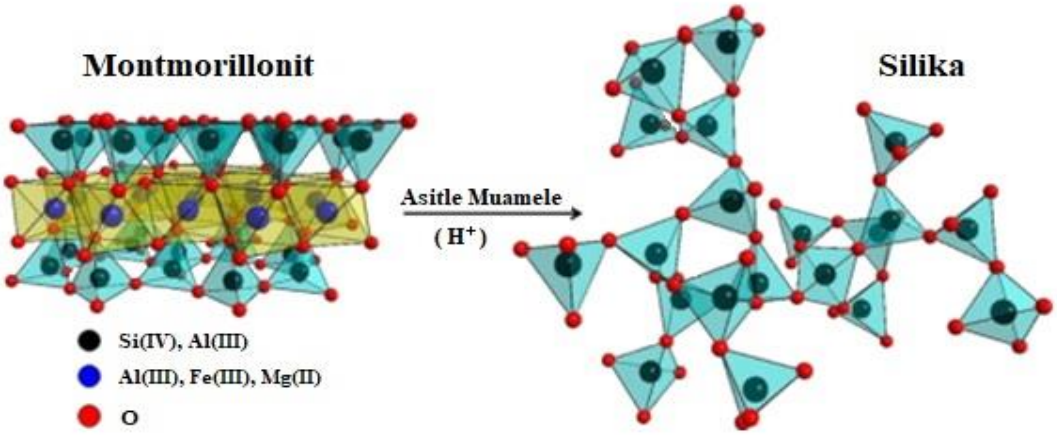
Asit ile aktivasyon

Bentonitin asit ile muamele edilmesi işleminde, yapısındaki Al, Mg, Fe ve diğer katyonların uzaklaştırılması ile tabakalı kristal yapısını bozmadan yüzey alanı, porozite ve kimyasal aktivitesinin arttırılması sağlanmaktadır. Sülfürik, hidroklorik ve nitrik asit gibi inorganik asitlerle asetik, sitrik, oksalik ve laktik gibi organik asitler uygun konsantrasyon ve sürede kil ile muamele edildiğinde H^+ iyonları ile tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlar yer değiştirmektedir. Asidin etkisi ile oktahedral katmanda bulunan katyonlar $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ sırasına göre oktahedral merkezin dışına çıkarılmaktadır. Asidin etkisi ile tetrahedronların merkezinde bulunan Si^{4+} katyonları çözünmediğinden dolayı yapıda herhangi bir bozulma gözlenmemektedir (Şekil 2.11). Asitle muamele edilmiş killerin kısmi olarak tabakalarından metallerin çıkarılmasıyla yüzey alanı, boşluk hacmi ve boşluk çapında artış sağlanabilmektedir. Ancak, katyon değişim kapasiteleri asit işlemi uygulanmamış killere kıyasla daha düşük olmaktadır [99, 114].

Bentonitlerin asit ile aktivasyonu yaş ve kuru olmak üzere iki yönteme göre yapılmaktadır. Yaş yöntem, asit içeren sulu çözelti içerisine bentonit eklenerek elde edilen süspansiyon asidin, kaynama sıcaklığının altında belirli süre bekletilerek ısıtılması işlemidir. Kuru yöntem ise; asit ile bentonitin karıştırılarak çamur haline getirilmesinden sonra belirli süre bekletilerek ısıtılması işlemidir. Elde edilen örnekler suda süspansiyon haline getirildikten sonra kullanılan asidin anyonu (SO_4^{2-}, Cl^- ve NO_3^- gibi) giderilene kadar yıkama işlemi uygulanmakta ve ardından belirli bir sıcaklıkta kurutulmaktadır [115].

Asit ile montmorillonit muamelesi, killerin katalitik özelliklerini belirleyen yüzey asitliliğini vermektedir. Bu nedenle, asit merkezlerinin gücü, sayısı ve doğasına dayanarak,

özel reaksiyonlar için gerekli olan yüzey asitliğine sahip, asit ile aktive edilmiş killeri geliştirmek oldukça önemlidir [116].



Şekil 2.11. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit [117]

Asit aktivasyonun önemi

Endüstride yaygın olarak kullanılan bentonitlerin H_2SO_4, HCl ve HNO_3 gibi kuvvetli asitler ile etkileşim süreci, ilk olarak, ara tabakada yer alan değiştirilebilir katyonların protonlarla ikâme edilmesini ve ardından oktahedral ve tetrahedral katmandaki katyonların çözünmesini içermektedir. Asit aktivasyonu; bentonitin yüzey alanı, yüzey asitliliği ve gözenekliliğinde artışa neden olmaktadır. Bu durum adsorban olarak kullanılacak bentonitin, adsorpsiyon kapasitesini arttırarak kimyasal kompozisyonunu ve fiziksel özelliklerini değiştirmeye yol açmaktadır [118, 119].

Asit ile aktive edilen bentonitlerde gözlenen değişiklikler, simektitin türüne, diğer kil ve kil dışı minerallere, bu minerallerin kimyasal bileşimlerine, değişebilen katyonların çeşidine ve miktarına, su içeriğine, kullanılan asidin türüne ve miktarına, aktivasyonun sıcaklık ve süresine, karıştırma işlemine ve işlemin açık ya da kapalı olmasına göre farklılık göstermektedir [120]. Asit ile muamele edilmiş bentonitler adsorplayıcı olarak, yemeklik yağların ağartılmasında, karbonsuz kopya kâğıdı üretiminde, katalizör ve katalizör yatağı hazırlanmasında, kükürt üretiminde, filtre yapımında, meşrubat ve şeker gibi gıda endüstrilerinde, kimya endüstrisinde, petrol endüstrisi, çevrenin korunmasında, kâğıt endüstrisinde, deterjan üretiminde, sütunlanmış kil, organokil ve nanokompozit üretiminde ve motor yağının rafine edilmesi gibi farklı alanlarda kullanılabilmektedir [119].

2.9. Deneysel Tasarım Metodu

Klasik deneysel tasarım yöntemlerinde, söz konusu parametrenin sistem performansı üzerindeki etkisine bakılırken, diğer tüm paremetreler sabit tutularak araştırma yapılmaktadır. Aynı anda sistem performansına etki eden bütün değişkenlerin farklı seviyelerdeki etkisinin incelenebilmesi için çok sayıda deney yapılması gerekmektedir. Klasik yöntemlerin olumsuz koşulları, Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology) gibi istatistiksel deneysel tasarım ile elde edilen parametrelerin optimizasyon çalışmalarının yapılmasıyla giderilebilmektedir. Cevap yüzey yöntemi, cevap değişkeni ile bağımsız değişkenler arasında fonksiyonel bir ilişki kurmak amacıyla matematiksel ve istatiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı etkin bir yöntemdir. Bu yöntem; kaynakların verimli kullanılması, deney sayısının azaltılması, zamandan ve maliyetten kazanç sağlaması gibi birçok avantaj sağlamaktadır [72, 121].

Cevap Yüzey Yöntemi temel olarak, tasarım ve denemelerin gerçekleştirilmesi, regresyon ile yüzey modellemesi ve optimizasyon olmak üzere 3 aşamadan oluşmaktadır. Bilimsel verilerin araştırılmasında proses üzerine etki eden faktörlerin tespit edilerek bu faktörlerin etkileşimlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, çalışmalarda optimizasyon işlemlerinin yapılması oldukça önemlidir. Genel olarak optimizasyon işlemi, belirlenen hedefler (bağımlı değişkenler) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin hem birbirleriyle olan etkileşimleri, hem de hedefe (yanıta) olan etkileri göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmektedir [122, 123]. Bağımsız değişkenlerin bir fonksiyon haline dönüştürülebilmesini sağlayarak, çoklu parametrelerin adsorpsiyon verimliliği üzerine etkilerini değerlendirirken, deneysel tasarım metodunun kullanılması oldukça önemlidir [124]. Deneysel verilerin açıklanmasında lineer modelin yetersiz kaldığı durumlarda ise, tam faktöriyel tasarım, fraksiyonel faktöriyel tasarım, merkezi kompozit tasarım, Box-Behnken tasarım ve karışık tasarım türleri kullanılmaktadır. Cevap fonksiyonlarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan tasarım çeşidi ise merkezi kompozit tasarımdır [125].

2.9.1. Merkezi kompozit tasarım

Merkezi kompozit tasarım, ardışık deneysel çalışmalar için ideal olan etkili bir tasarım metodudur. Çok fazla sayıda deneysel çalışma yapmaya gerek kalmadan deneylerin uygunluğunu hakkında yeterli miktarda bilgi sağlamaktadır [72]. Merkezi kompozit

tasarım yönteminde, eksenel noktalar (α) ve merkez noktalar olmak üzere iki faktöriyel nokta bulunmaktadır. Yöntemin iki faktöriyel noktaları, bir faktörün "+'' (en yüksek) veya "–'' (en düşük) düzeylerinden oluşmaktadır. Eksenel noktalar, deneycinin belirlediği iki düzey noktalarının daha ötesinde olan program tarafından Eşitlik 2.26 ile belirlenen "+α'' ve "−α'' değerlerdir.

$$\alpha = 2k/4 \tag{2.26}$$

k: Çalışılan bağımsız değişken sayısı

Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktaları olan merkez noktalar ise, deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalardır. Merkezi kompozit tasarımda her bir parametrenin beş seviyesi bulunmaktadır. Bunlar; +1 ve −1 ile belirtilen faktöriyel noktalar, +α ve −α ile ifade edilen eksenel noktalar ve 0 olarak belirtilen merkez noktalardır. n tane değişkenin lineer ve ikinci dereceden etkileri ile aralarındaki etkileşimleri dikkate alan merkezi kompozit tasarımdan elde edilen deneysel sonuçlar; Eşitlik 2.27 kullanılarak değerlendirilmektedir [125].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \chi_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} \chi_i \chi_j + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} \chi_{i^2} \tag{2.27}$$

Y: Tahmini yanıt
B_0: Sabit katsayı
β_i: Lineer katsayı
β_{ij}: i ve j değişkenleri arasındaki etkileşimin etkisi
k: Faktör sayısı

En küçük kareler yönteminde regresyon analizi ile ikinci derece modeldeki katsayılar tahmin edilerek, regresyon denklemi oluşturulmaktadır. Elde edilen denklem sayesinde yanıtlar için tahmini sonuçlar oluşturularak, tahminlerin doğruluğu ve modelin yeterli olup olmadığı kontrol edilmektedir [125].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Araştırmada kullanılan bakteriler

Bu çalışmada Bolu − Gerede bölgesi tabakhane atık suyundan izole edilmiş morfolojik olarak birbirinden farklı 13 izolat kullanılmıştır.

3.1.2. Araştırmada kullanılan besiyerleri

Atık sudan kroma dirençli bakteri izolasyonu için; Nutrient Agar, Tryptic Soy Agar, Mac Conkey Agar, Mueller Hinton Agar, Eosin Methylene−Blue Lactose Sucrose Agar (EMB), Mannitol−Egg−Yolk−Polymyxine Agar (MYP) ve Cetrimide Agar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Araştırmada kullanılan besiyerleri

Nutrient Agar içerik	g/L	Kimyasal marka / kod
Kazein pepton	5,0	Merck / 1.07213
Yeast ekstrakt	2,0	Merck / 1.03753
Meat ekstrakt	1,0	Merck / 1.03979
Sodyum klorür	5,0	Merck / 1.06414
Agar	15,0	Merck / 1.01614
Sterilizasyon öncesi besiyeri pH'sı 7,0 +/- 0,2 olarak ayarlanmıştır.		
Tryptic Soy Agar içerik	g/L	Kimyasal marka / kod
Kazein pepton	15,0	Merck / 1.07213
Soya pepton	5,0	Merck / 1.07212
Sodyum klorür	5,0	Merck / 1.06414
Agar	15,0	Merck / 1.01614
Sterilizasyon öncesi besiyeri pH'sı 7,3 +/- 0,2 olarak ayarlanmıştır.		
Mueller − Hinton Agar içerik	g/L	Kimyasal marka /kod
Beef infüzyon	2,0	Sigma / 17144
Kazein hidrolizat	17,5	Sigma / 22090
Nişasta	1,5	Sigma / 1.01253
Agar	17,0	Sigma / 1.01614
Sterilizasyon öncesi besiyeri pH'sı 7,4 +/- 0,2 olarak ayarlanmıştır.		
Mac Conkey Agar içerik	g/L	Kimyasal marka / kod
Pepton	20,0	Sigma / 91249
Sodyum klorür	5,0	Sigma / 31434
Laktoz	10,0	Sigma / 17814
Safra tuzu	5,0	Sigma / B8756
Nötr kırmızı	0,075	Merck / 1.01369

Çizelge 3.1. (devam) Araştırmada kullanılan besiyerleri

Kristal viole	0,001	Sigma / 32675
Agar	12,0	Sigma / 1.01614
Sterilizasyon öncesi besiyeri pH'sı 7,4 +/- 0,2 olarak ayarlanmıştır.		
Eosin Methylene − Blue		
Lactose Sucrose Agar içerik	g/L	Kimyasal marka / kod
Pepton	10,0	Sigma / 91249
Dipotasyum hidrojen fosfat	2,0	Sigma / 60356
Laktoz	10,0	Sigma / 17814
Eosin Y	0,4	Sigma / 230251
Metilen mavisi	0,065	Sigma / M9140
Agar	15,0	Sigma / 1.01614
Sterilizasyon öncesi besiyeri pH'sı 7,0 +/- 0,2 olarak ayarlanmıştır.		
Cedrimide Agar içerik	g/L	Kimyasal marka / kod
Cetrimide	0,3	Sigma / 3.88955
Jelatin pepton	20,0	Sigma / 22090
Magnezyum klorid	1,4	Sigma / 1.01253
Potasyum sülfat	10,0	Sigma / 31270
Agar	15,0	Sigma / 1.01614
Sterilizasyon öncesi besiyeri pH'sı 7,2 +/- 0,2 olarak ayarlanmıştır.		
İçerik 121ºC'da 15 dakika süresince otoklavlanarak sterilize edilmiştir.		
Mannitol – Egg − Yolk		
Polymyxine Agar içerik	g/L	Kimyasal marka / kod
Pepton	10,0	Merck / 1.07213
Meat ekstrakt	1,0	Merck / 1.03979
D (-) Mannitol	10,0	Merck / 1.05983
Sodyum klorür	10,0	Merck / 1.06414
Fenol kırmızı	0,025	Merck / 1.07241
Agar	12,0	Merck / 1.01614
Sterilizasyon öncesi besiyeri pH'sı 7,2 +/- 0,2 olarak ayarlanmıştır.		

İçerik 121ºC'da 15 dakika süresince sterilize edilir ve soğuduktam sonra üzerine 100 mL Yumurta sarısı emülsiyonu (Merck 1.03784) ve 2 şişe Polimiksin B (Merck 5291) ilave edilerek homojen şekilde karıştırılır.

3.1.3. Çalışmalarda kullanılan çözeltiler

Difenilkarbazit çözeltisi: 250 mg 1,5-difenilkarbazit (Sigma) 50 mL dimetil keton (aseton) içerisinde çözülerek ışık geçirmez, amberli şişede saklanmıştır.

Sülfürik asit (H_2SO_4) 0,2 N: Bir miktar distile su bulunan 50 mL'lik balonjoje içerisine kütlece % 95'lik asitten, 0,281 mL alınarak distile su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Ortofosforik asit (H_3PO_4): Konsantre o − H_3PO_4 kullanılmıştır.

Nitrik asit (HNO_3) 1 M: Bir miktar distile su bulunan 50 mL'lik balonjoje içerisine kütlece % 70'lik asitten, 3,185 mL alınarak distile su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Asetik asit (CH_3COOH) 0,1 M: Bir miktar distile su bulunan 2000 mL'lik balonjoje içerisine kütlece % 99,7'lik asitten, 11,483 mL alınarak distile su ile 2000 mL'ye tamamlanmıştır.

Sodyum asetat ($NaCH_3COO$) 0,1 M: 8,203 gram $NaCH_3COO$ tuzu tartılır, 1000 mL distile suda çözülerek hazırlanır.

Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) 0,1 M: 6,804 gram KH_2PO_4 tartılır, 500 mL distile suda çözülerek hazırlanır.

Sodyum hidroksit (NaOH) 0,1 M: 1 gram NaOH tartılır, 250 mL distile suda çözülerek hazırlanır.

Hidroklorik asit (HCl) 0,1 M: Bir miktar distile su bulunan 50 mL'lik balonjoje içerisine kütlece % 37'lik asitten, 0,418 mL alınarak distile su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Sodyum tetraborat dekahidrat (Boraks) [$(Na_2B_4O_7).10H_2O$] 0,025M: 0,953 gram $Na_2B_4O_7).10H_2O$ tartılır, 100 mL distile suda çözülerek hazırlanır.

Çizelge 3.2. Tampon çözeltiler

Fosfat tamponu	g/L	Kimyasal marka
Dipotasyum hidrojen fosfat	1,1	Merck / 1.05101
Potasyum dihidrojen fosfat	0,32	Merck / 1.04873
Sodyum klorür	8,5	Merck / 1.06414
pH 7,2 +/- 0,1		
İçerik 121ºC'de 15 dakika süresince otoklavlanarak sterilize edilmiştir.		
Asetik asit / Sodyum asetat (CH_3COOH / $NaCH_3COO$) tamponu		
pH	0,1 M CH_3COOH (mL)	0,1 M $NaCH_3COO$ (mL)
4,0	847,0	153,0
5,0	357,0	643,0
Son hacim: 1000 mL		
Potasyum dihidrojen fosfat / Sodyum hidroksit (KH_2PO_4 / NaOH) tamponu		
pH	0,1 M KH_2PO_4 (mL)	0,1 M NaOH (mL)
6,0	100	11,2
6,5	100	27,8
7,0	100	58,2
8,0	100	93,4
Son hacim: 200 mL		
Boraks / Hidroklorik asit ($Na_2B_4O_7$). 10 H_2O / HCl) tamponu		
pH	0,0025 M ($Na_2B_4O_7$). 10 H_2O (mL)	0,1 M HCl (mL)
9,0	100	9,2
Son hacim: 200 mL		
Boraks / Sodyum hidroksit ($Na_2B_4O_7$). 10 H_2O / NaOH) tamponu		
pH	0,0025 M ($Na_2B_4O_7$). 10 H_2O (mL)	0,1 M NaOH (mL)
10,0	100	36,6
Son hacim: 200 mL		

3.1.4. Araştırmada kullanılan bentonitler

Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan bentonit numuneleri arazi çalışmaları ile temin edilmiştir. Bu kapsamda; Tüney Köyü-ÇANKIRI bölgesinden (Ceylan Mineral Madencilik San. Tic. A.Ş. Bentonit Sahası) 50'şer kg'lık numuneler alınmıştır. Çalışmada kullanılacak olan bentonitler renklerine göre: Beyaz, Kumlu−Beyaz, Gri ve Yeşil olmak üzere sınıflandırılmış ve 4 farklı bentonit numuneleri bundan sonra Beyaz Bentonit (BB), Gri Bentonit (GB), Kumlu−Beyaz Bentonit (KBB), ve Yeşil Bentonit (YB) olarak kodlandırılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Atık sudan örnek alma

Bolu-Gerede bölgesi tabakhane atık sularından bakteri izolasyonu için homojen şekilde örnek alınmıştır. Örneklerin koyulacağı ışık geçirmez steril amberli şişeler, gece boyunca 1,0 M HNO_3 çözeltisinde bekletildikten sonra deiyonize su ile iyice yıkanmıştır. Atık su kaynağından örnek alındıktan 6 saat içerisinde izolasyon prosesi uygulanmıştır.

3.2.2. Kroma dirençli bakterilerin izolasyonu ve gelişme ortamları

Atık sudan çamur formunun uzaklaştırılması için 0,45 µm çaplı filtreler kullanılmıştır. Endüstriyel atık sudan bakteri izolasyonu için filtre edilmiş/filtre edilmemiş, pastörizasyon işlemi uygulanmış/uygulanmamış (Pastörizasyon su banyosunda 60ºC'de 30 dakika) şeklinde dört farklı yöntem kullanılmıştır. Bakterilerin izolasyonu için çeşitli besi ortamları kullanılmıştır (Nutrient Agar, Tryptic Soy Agar, Mac Conkey Agar, Mueller Hinton Agar, Eosin Methylene−Blue Lactose Sucrose Agar (EMB) ve Mannitol−Egg−Yolk−Polymyxine Agar (MYP), Cetrimide Agar) En iyi üreme Nutrient Agar'da görüldüğünden dolayı sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere bu besiortamı tercih edilmiştir.

Belirlenen dört farklı yöntem için atık su örneğinden 0,1 mL alınarak steril tüplerde hazırlanmış 0,9 mL fosfat tamponunda (pH 7,2) 10^{-5}'e kadar seyreltme yapılmıştır. 50 mg/L Cr(VI) içeren Nutrient Agara plaklarının her birine ayrı ayrı üç paralel olacak şekilde ekim yapılarak aerobik ortamda 30ºC'de 48 saat inkübasyona bırakılmıştır. Cr(VI) kaynağı olarak ise $K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3 kullanılmıştır. Plaklarda üreme gösteren bakteri kolonilerinin Gram boyamaları yapılmıştır. Atık sudan bakteri izolasyonu ile Gram (+) ve Gram (-) basiller elde edilmiştir.

3.2.3. Bakterilerin muhafazası

Ependorf tüplerine 0,3 mL gliserol (Merck) konulmuş ve otoklavda 121ºC'da 15 dak sterilizasyonu yapılmıştır. Uygun sıvı besi ortamında aktifleştirilen kültürlerden 0,6 mL alınarak gliserol içeren steril ependorflara eklenmiş ve −80ºC'da dondurucuda muhafaza edilmiştir. Muhafazaya alınan stoklar iki ayda bir yenilenmiştir.

3.2.4. Cr(VI) minimum inhibitör konsantrasyon analizi (MİK)

Atık sudan izole edilmiş 13 bakteri örneği Nutrient besi ortamında geliştirildikten sonra, bakterilerin yoğunluğu MacFarland 0,5'e (~1,5x10^8 CFU/mL) ayarlanmıştır. Cr(VI) kaynağı $K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3 olarak seçilerek, Nutrient besi ortamında farklı konsantrasyonlarda (25−500 mg/L) Cr (VI) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Plate kuyucuklarında 50 µL bakteri, 50 µL Cr(VI) ve 100 µL Nutrient besiyeri olacak şekilde ekim yapılarak 30˚C'de 96 saat inkübasyona bırakılmıştır. İzolatların 2 farklı Cr(VI) kaynağında ($K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3) beş farklı dalga boyunda (340, 450, 530, 600, 690 nm) ELİSA (Epoch) cihazı ile ölçümleri yapılmıştır. Bakteri üremesinin engellendiği en düşük Cr(VI) konsantrasyonu minimum inhibitör konsantrasyon olarak belirlenmiştir.

3.2.5. Büyüme kinetiği

MİK analizi sonucu, izole edilen 13 bakteri örneği arasından, Cr(VI)'ya en fazla direnç gösterdiği belirlenen BCA13 izolatı seçilmiş ve büyüme kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Nutrient besi ortamında 150, 250, 325, 400 ve 500 mg/L $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere, bakteri yoğunluğu MacFarland 0,5'e (~1,5x10^8 CFU/mL) ayarlanmış kültürden 0,2 mL eklenerek, 30˚C'de 150 rpm'de 96 saat inkübasyona bırakılmıştır. Cr(VI) derişimine bağlı olarak bakteri yoğunluğundaki değişim belirlenmiştir.

3.2.6. BCA13 izolatının moleküler tanımlaması

BCA13 izolatının genomik DNA izolasyonu, Genomic DNA purification kit (Thermo Scientific) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kitin prosedürüne göre; Hücre kültürünün yoğunluğu 2 x 10^9 'a ayarlanmış (MacFarland 7) mikrosantrifüj tüpüne 1,5−2 mL eklenmiş ve 10 dak 5000 rpm'de santrifüj edilerek süpernatant kısım atılmıştır. Pellet 180 µL parçalama çözeltisi ile süspanse edilmiştir. Çözeltiye 20 µL Proteinaz K eklenerek pipet ile ya da vorteks ile homojen süspansiyon elde edilmiştir. Numune çalkalamalı sıcak su banyosunda 56˚C'de 30 dak inkübasyona bırakılmıştır. Bekleme süresi sonunda mikrosantrifüj tüpüne 20 µL RNaz A çözeltisi eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dak inkübasyona bırakılmıştır. Aynı mikrosantrifüj tüpüne 200 µL Liziz çözeltisi eklenmiş ve 15 saniye karıştırılarak homojen süspansiyon elde edilmiştir. Elde edilen süspansiyona 400

µL %50 'lik etanol eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Hazırlanmış çözelti (lizat) toplama (koleksiyon) tüpüne yerleştirilmiş GeneJET genomik DNA saflaştırma kolonuna aktarılmıştır. 6000 rpm'de 1 dak santrifüj edilerek kolon temiz bir toplama tüpüne aktarılmıştır. GeneJET genomik DNA saflaştırma kolonuna 500 µL yıkama tamponu I eklenmiş 8000 rpm'de 1 dak boyunca santrifüj edilmiştir. Toplama tüpündeki sıvı boşaltılmış ve yeni kolona yerleştirilmiştir. GeneJET genomik DNA saflaştırma kolonuna 500 µL yıkama tamponu II eklenerek 3 dak azami hızda (>12000 rpm)'de santrifüj edilmiştir. Toplama tüpündeki sıvı boşaltılmış ve yeni kolona yerleştirilmiştir. GeneJET genomik DNA saflaştırma kolonunun tam merkezine genomik DNA'yı ayırmak için 150 µL elüsyon tamponu eklenmiş ve 2 dak oda sıcaklığında bekledikten sonra 8000 rpm'de 1 dak boyunca santrifüj edilmiştir. İşlem sonunda saflaştırma kolonu ayrılarak genomik DNA elde edilmiştir.

İzole edilen genomik DNA moleküllerinin saflığı ve bütünlüğü, % 1,5'lik agaroz jel elektroforezi ile belirlendikten sonra, DNA'ların saflık ve miktar tayini ELİSA (Epoch) cihazında (OD260/280) gerçekleştirilmiştir. İzole edilen DNA, moleküler çalışmada kullanılmak üzere −20°C'de muhafaza edilmiştir.

16S rRNA Geninin PCR ile çoğaltılması

Yaklaşık 1500 bç'lik 16S rRNA gen dizilerinin çoğaltıldığı polimeraz zincir reaksiyonu, bakterilerin 16S rRNA gen bölgesine spesifik olan 27F ileri ve 1492R geri primerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 16S rRNA PCR reaksiyonlarında kullanılan primerlere ait dizi bilgileri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. 16S rRNA PCR reaksiyonlarında kullanılan primerlerin dizi bilgileri

Hedef Gen Bölgesi	Primer Dizileri (5'-3')	Lokasyon	Tm (°C)	Çoğaltılan Bölge (bp)
16S rRNA	27F:AGAGTTTGATCCTGGCTCAG	8−27	55	~ 1500
	1492R:TACGGTTACCTTGTTACGACTT	1513−1492	55	

PCR reaksiyonları, Çizelge 3.2.'de miktarları belirtilen PCR reaktifleri ve Çizelge 3.3.'te verilen reaksiyon koşulları kullanılarak 200 µL'lik tüplerde, Veriti™ Thermal Cyler cihazında (Applied Biosystems) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4. 16S rRNA geninin çoğaltılması için uygulanan PCR protokolü

Reaksiyon bileşenleri	Miktar (µL)	Stok Konsantrasyonu
Taq (Mg free) tamponu	5,0	10X
$MgCl_2$	5,0	25 mM
dNTP	1,0	10 mM
İleri primer	1,5	0,5 µM
Geri primer	1,5	0,5 µM
Taq DNA polimeraz	4,0	1,25 U
Kalıp DNA	5,0	0,5 µg
ddH_2O	27,0	
Toplam hacim	50,0	

Çizelge 3.5. 16S rRNA geninin çoğaltılması için uygulanan PCR reaksiyon koşulları

Reaksiyon aşamaları	Sıcaklık (°C)	Süre	Döngü sayısı
Başlangıç denatürasyonu	94	4 dak	
Denatürasyon	94	45 sn	35 döngü
Primer bağlanması	59	45 sn	
Zincir uzaması	72	60 sn	
Son zincir uzaması	72	5 dak	
Toplam hacim	50,0		

PCR ürünleri, 100 bp'lik marker (SM0321, 100bp DNA Ladder) kullanılarak % 1,5'luk agaroz jel elektroforezinde 70 V'da 2,5-3 saat yürütülmüş ve jel görüntüleme ve analiz sisteminde (Vilber Lourmat) görüntülenmiştir. 16S rRNA PCR ürünlerinin moleküler ağırlıkları, Bio−Rad görüntüleme sistemi yardımıyla hesaplanmıştır.

PCR ürünlerinin çift yönlü dizi analizi ise hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları blast fonksiyonu ile NCBI DNA Gen Bankası verilerinde karşılaştırılarak moleküler tanımlama yapılmıştır**.**

3.2.7. Cr(VI) analizi

BCA 13 izolatının, Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme yeteneğini belirlemek için 1,5 difenilkarbazid yöntemi kullanılmıştır. Cr(VI) kaynağı olarak 105°C'de 24 saat süresince etüvde nemi giderilen $K_2Cr_2O_7$ tuzu kullanılmış ve 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L olacak şekilde Cr(VI) içeren Nutrient besi ortamları hazırlanmıştır. Cr(VI) indirgemesine pH'nin etkisini belirlemek için çözeltinin pH değeri 4,0; 5,0; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0 ve 10,0'a ayarlanmıştır. pH 4,0 ve 5,0 için CH_3COOH / CH_3COO^-, pH 6,0; 6,5; 7,0 ve 8,0 için KH_2PO_4 / NaOH ve pH 9,0 ile 10,0 için ise $(Na_2B_4O_7).10H_2O$ / NaOH tamponları ilave edilerek pH değerlerinin sabit kalması sağlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere bakteri yoğunluğu MacFarland 1'e (~$3x10^8$ CFU/mL) ayarlanmış kültürden % 2 oranında eklenerek, 30˚C'de 150 rpm'de 96 saat inkübasyona bırakılmıştır. Cr(VI) indirgeme analizi için 0-96 saatleri arasında her 8 saatte bir düzenli olarak kültür örneğinden 10 mL alınarak 6500 rpm'de 15−20 dakika santrifüj edilmiştir. Ortamdaki Cr(VI) miktarını belirlemek için santrifüj sonrası oluşan çökelti üzerinde kalan sıvı kısım (süpernatant) kullanılmıştır. Süpernatanta 0,25 mL derişik o−H_3PO_4 eklenmiş ve 0,2 M H_2SO_4 ile karışımın pH'ı 1,0 ± 0,3'e ayarlanmıştır. Çözelti 100 mL'lik bir erlene alınarak saf su ile seyreltilmiş ve üzerine 2 mL difenilkarbazit çözeltisi eklenerek homojen olarak karıştırılmıştır. Ortamdaki Cr(VI) ile kompleksleşme tepkimesi veren difenilkarbazitin oluşturduğu rengin (pembe-mor) gözlenebilmesi için karışım oda sıcaklığında 5 dakika bekletilmiş ve 540 nm'de ölçüm yapılmıştır [81, 85].

Krom (VI) azalma yüzdesi Eşitlik 3.1'de yer alan formüle göre hesaplanmıştır [85].

$$Cr(VI) azalma\ yüzdesi = (C_i - C_s) \,/\, (C_i \times 100) \quad (3.1)$$

C_i: Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (mg/L)
C_s: Son Cr(VI) konsantrasyonu (mg/L)

3.2.8. Bentonitlerin safsızlıklarından arındırılması ve öğütülmesi işlemi

Maden ocağından ekskavatör yardımıyla yekpare olarak çıkarılan tüvenan halindeki ham bentonit numuneleri, organik ve inorganik safsızlıklarından arındırılması için 20 litre ultra saf su içeren bir kap içerisinde 1 hafta bekletilmiştir. Bu süre içerisinde süspansiyon el

blanderı (Philips HR 1674) yardımı ile 11000 rpm'de ara ara karıştırılmıştır. Bekleme süresi sonunda 149 µm, 88 µm, 74 µm, 50 µm ve 38 µm gözenek boyutuna sahip ASTM (American Society for Testing and Materials, Amerikan Test ve Malzeme Kurumu) elekler ile ıslak eleme yapılmıştır. Elek altı süspansiyon fraksiyonu oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Laboratuvar koşullarında kuruyan bentonitler, öğütme işlemi öncesinde etüvde (Memmert UN55) 60ºC'de 24 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan numuneler sertleştirilmiş porselenden yapılmış havanlı öğütücü (Retsch RM 200) ile mikronize edilmiştir. Öğütülen numuneler standart eleklere koyularak, elek sarsma cihazı yardımıyla (Liya Test Sieve Shaker) fraksiyonlarına ayrılmıştır.

3.2.9. Bentonitin temel karakteristik analizleri

Nem tayini

Kurutma kapları iyice yıkanarak temizlendikten sonra kurutularak boş darası alınmıştır. Kabın içerisine nem tayini yapılmak istenen örnekten 2−5 g arası tartılarak, örneğin 'Hava Kuru Toprak Ağırlığı' (HKT, W_{ilk}) tartılarak kaydedilmiştir. Önceden 105°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulan örnekler etüvden çıkartıldıktan sonra desikatöre yerleştirilerek soğuması sağlanmış ve 'Fırın Kuru Toprak Ağırlığı' (FKT, W_{son}) tartılarak kaydedilmiştir. % Nem hasaplaması Eşitlik 3.2'ye göre yapılmıştır [92].

$$\%\, Nem = (W_{ilk} - W_{son} \,/\, W_{ilk}) \times 100 \qquad (3.2)$$

Jelleşme katsayısı tayini

0,1 g numune, 10 mL'lik mezür içerisine konulmuş ve üzerine saf su eklenerek 5 dakika kadar vortekste çalkalanmıştır. İşlem 0,1 g'lık artışlarla 1−1,5 grama kadar ölçülü cam tüplere konularak aynı işlem uygulanmıştır. Ardından 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Süre bitiminde tüp içerisindeki süspansiyon 45 derecelik açı yapacak şekilde ters çevrilmiş ve tüp içerisindeki süspansiyonun akması 1 dakikadan fazla süren ilk tüpteki bentonit miktarı (g) tespit edilmiştir. Eşitlik 3.3'te yer alan formül ile jelleşme katsayısı belirlenmiştir [92].

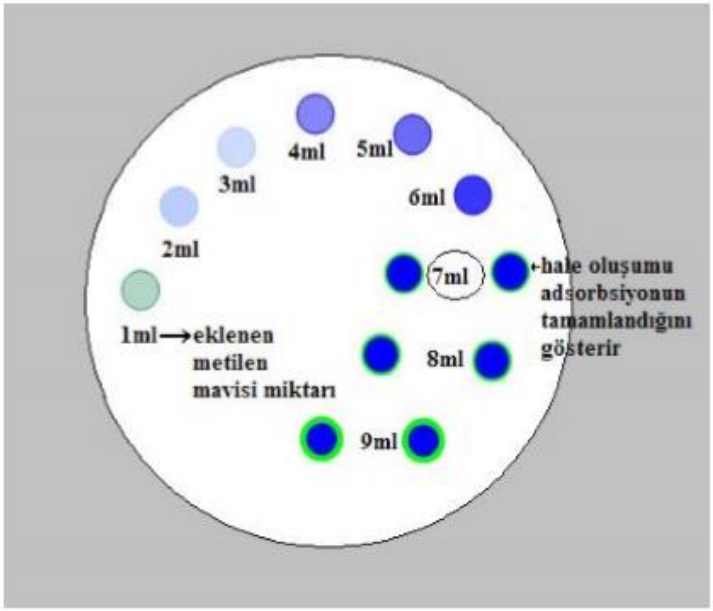
$$Jelleşme\ Katsayısı = 10 / Tespit\ Edilen\ Bentonit\ Miktarı\ (g) \qquad (3.3)$$

Şişme testi

Bentonit numunesinin şişme özelliğini belirlemek için halojen kurutucuda 105ºC'de nemi alınmış bentonit numunesinden 2 g alınarak küçük bir kaba boşaltılmıştır. 100 mL'lik mezür içerisine 100 mL saf su eklenerek numune yavaşça beslenmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli husus bentonitin bir anda mezürün içerisine dökülüp topaklanmasını engellemektir. Besleme işi bittikten sonra bentonit numunesinin tipine göre (kolay çöken/çökmeyen) 24 saat beklenerek, şişmiş olan bentonitin hacmi okunmuştur [126].

Katyon değişim kapasitesi (KDK) analizi

Pülpte katı oranı % 6 olacak şekilde 1,571 g öğütülmüş bentonit numunesiyle, 25 mL saf su yaklaşık 10 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımdan bir şırınga yardımıyla 3 mL çekilerek önceden içerisine 15 mL % 3'lük H_2O_2, 0,5 mL 5M H_2SO_4 ve 10 mL saf su eklenmiş erlenmayer içine boşaltılmıştır. Erlenmayer içindeki karışım, yaklaşık 10 dakika kadar ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde yavaş devirde karıştırılıp kaynatılmıştır. Kaynadıktan sonra erlenmayer oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuş ve hacim 50 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Soğumuş karışımın üzerine metilen mavisi (3,20 g metilen mavisi ve 1000 mL 10^{-2} mol/L saf su) karışımından dijital mezür yardımıyla 1 mL eklenerek karıştırıcı üzerinde 1 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra cam çubuk yardımıyla 1 damla alınarak Sartorius 392 filtre kâğıdının üzerine damlatılmıştır. Damla etrafında mavi bir hale oluşmamışsa 1 mL daha metilen mavisi karışıma eklenerek 1 dakika daha karıştırılmıştır. Cam çubukla bir damla alınarak filtre kâğıdına damlatılmıştır. Bu işleme damlatılan damlanın etrafında mavi hale oluşana kadar devam edilmiştir. Mavi hale oluştuktan sonra harcanan metilen mavisi miktarı bulunarak (Şekil 3.1) Eşitlik 3.4'e göre katyon değişim kapasitesi hesabı yapılmıştır [126].



Şekil 3.1. Metilen mavisi test örneği

1 mL metilen mavisi: 0,01 meq.

Hazırlanan % 6'lık çamurun toplam hacmi: $V_t = V_{sıvı} + V_{katı}$

V_{toplam} hacmi (cm^3)	Kuru madde miktarı (g)
Çekilen çamur hacmi (cm^3)	X

X = Çekilen çamur hacmindeki kuru madde miktarı (g)

$$KDK\ (meq/100g) = Metilen\ mavisi\ hacmi/Çekilen\ çamurdaki\ kuru\ madde\ miktarı \quad (3.4)$$

3.2.10. Maden ocağından çıkarılan dört farklı bentonitin X – ışını kırınımı (XRD) ve X − ışını floresans (XRF) analizleri

Optik mikroskop yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük boyutlara sahip minerallerin kristal yapı özelliklerinin tanımlanmasında kullanılan XRD analizi ile bentonitlerin yapısında yer alan metallerin oksit formlarının % değerlerinin belirlenmesinde kulanılan XRF analizleri, Eczacıbaşı Esan'da hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. XRD cihazının (PANalytical X'Pert Powder X Işını Difraktometresi) analiz koşulları Çizelge 3.4'te yer almaktadır.

Çizelge 3.6. XRD cihazının analiz koşulları

Cihaz	İncelenen Özellik	Birim	Sonuç
XRD	2 °Theta Aralığı	0	3,7
	Spinner		√
	Spinner Dönüş Hızı	S	8
	Slit		1,4
	Tarama Hızı	0/s	0,004

3.2.11. Asit aktivasyonu için uygun bentonit numunesinin seçimi

Asit aktivasyonunda kullanılacak uygun örneğin seçilmesine yönelik çalışmalar için renklerine göre birbirinden farklı dört adet bentonit numunesi kullanılmıştır. Buna göre; asit aktivasyonuna yatkınlığının bir ölçütü olarak en yüksek katyon değişim kapasitesine (118,57 meq/100g) sahip ve XRD analizi ile karakteristik yapısındaki montmorillionit miktarı en fazla bulunan numunenin beyaz bentonit olduğu belirlenmiştir.

3.2.12. Beyaz bentonitin asit aktivasyonu

Sülfürik asit (H_2SO_4) ile asit aktivasyonu

Asit aktivasyonu ya asidik sulu bentonit süspansiyonu ısıtılarak yaş yöntemle, ya da asidik bentonit çamuru ısıtılarak kuru yöntemle yapılmaktadır. Burada yaş yöntem uygulanmıştır. 60ºC'ta sabit tartıma gelene kadar ısıtılan beyaz bentonitten 10'ar g 3 örnek tartılarak beherlere konulmuştur. Örnekler damıtık su ile ıslatılarak bir gece bekletilmiştir. 0,25 M, 0,5 M ve 1 M sülfürik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Simektit asit karışımında asidin kütlesel yüzdesi 40 olacak şekilde asit eklenmiştir. Asit ilave işleminden sonra damıtık su ilave edilerek, sıcaklığı 97ºC'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında örnekler 8 saat bekletilmiştir (Resim 3.1). Örnekler 1 gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra aktiflenen bentonit süspansiyondan ayrılarak beherin dibine çökmüştür. Yıkama işlemini hızlandırmak için üst faz dekantasyon ile ayrılarak üzerine yaklaşık aynı hacimde damıtık su ilave edilmiştir. Bu işlem birkaç kez tekrarlanmıştır. Sülfat iyonlarının büyük bir kısmından arındırılmış örnekler vakum pompası yardımıyla SO_4^{2-} iyonu kalmayıncaya kadar yıkanmıştır. Örneklerde SO_4^{2-} iyonu olup olmadığının kontrolü için % 5'lik $BaCl_2$ çözeltisi kullanılmıştır. Üst fazda kalan berrak sıvı kısımdan 1−2 mL alınıp bir tüpe konulmuş ve üzerine birkaç damla % 5'lik $BaCl_2$ çözeltisi damlatılarak beyaz $BaSO_4$

çökeleğinin oluşup oluşmadığına bakılmıştır. Beyaz çökelek gözlenmeyince SO_4^{2-} iyonlarının tümüyle uzaklaştığı sonucuna varılmıştır. Aktive edilen örnekler sıcaklığı 60ºC'ye ayarlanmış etüvde kurulduktan sonra 74 µm çaplı elekten geçirilerek deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır [127].

Hidroklorik asit (HCl) ile asit aktivasyonu

60ºC'ta sabit tartıma gelene kadar ısıtılan beyaz bentonitten 10'ar g 3 örnek tartılarak beherlere konulmuştur. Örnekler damıtık su ile ıslatılarak bir gece bekletilmiştir. 3 M, 5 M ve 7 M hidroklorik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Simektit asit karışımında asidin kütlesel yüzdesi 40 olacak şekilde asit eklenmiştir. Asit ilave işleminden sonra damıtık su ilave edilerek, sıcaklığı 60ºC'a ayarlanmış manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında örnekler 2 saat bekletilmiştir (Resim 3.1). Örnekler 1 gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra aktiflenen bentonit süspansiyondan ayrılarak beherin dibine çökmüştür. Yıkama işlemini hızlandırmak için üst faz dekantasyon ile ayrılarak üzerine yaklaşık aynı hacimde damıtık su ilave edilmiştir. Bu işlem birkaç kez tekrarlanmıştır. Örnekler vakum pompası yardımıyla Cl^- iyonu kalmayıncaya kadar yıkanmıştır. Beyaz çökelek gözlenmeyince Cl^- iyonlarının tümüyle uzaklaştığı sonucuna varılmıştır. Aktive edilen örnekler sıcaklığı 60ºC'ye ayarlanmış etüvde kurulduktan sonra 74 µm çaplı elekten geçirilerek deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır [127].



Resim 3.1. (a) Manyetik karıştırıcıda geri soğutucu (reflux) altında gerçekleştirilen asit aktivasyonu (b) Vakum pompası yardımı ile yıkama işlemi

3.2.13. Beyaz bentonitin asit aktivasyon sonrası katyon değişim kapasitesi

Kimyasal (asit aktivasyonu) yöntemlerle aktive edilmiş beyaz bentonite 3.2.9'da belirtilen KDK analiz metodunun uygulanması ile numunelerin katyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir.

3.2.14. Ham − asit aktivasyonlu beyaz bentonitin temel karakterizasyon analizleri

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP−MS)

Ham beyaz bentonit numunesinin elementel bileşimi hakkında bilgi edinmek amacıyla Bureau Veritas Mineral Laboratories, Kanada'da hizmet alımı ile ICP−MS analizi yaptırılmıştır.

Yüzey alanı ve porozite

Bentonit numunelerinin yüzey alan ve porozite analizleri, azot adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen verilerden yararlanılarak, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi ile Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde Micromeritics ASAP 2020 sistem cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler öncesi numuneler, 60^{o}C sıcaklıkta 2 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur ve deneylerde yüksek saflıkta (N_2) azot gazı kullanılmıştır.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT−IR)

IR ışınları ile adsorbanı oluşturan atomlar arası bağların titreşim, gerilim, dönme gibi etkilerinden yararlanarak karakteristik IR spektrumları elde etmek amacıyla Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde FT−IR Analizi gerçekleştirilmiştir. Fourier dönüştürülmüş IR spektrumları, Shimadzu 8400 SFT−IR spektrometresi kullanılarak 2 cm^{-1} çözünürlükle 4000 − 400 cm^{-1} dalga boyu aralığında elde edilmiştir.

X ışını kırınımı yöntemi (XRD)

Doğal ve asit ile aktive bentonitin, optik mikroskop yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük boyutlara sahip minerallerinin kristal yapı veya fazların tanımlanması amacıyla X−ışını kırınımı analizi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde bulunan Philips X'Pert Pro cihazı ile hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin X−ışını kırınım (XRD) desenleri CuKα ışıması kullanılarak (λ=1,5406 Å) 40 kV ve 40 mA'de, 2−70 $^{o}2\theta$ aralığında, elde edilmiştir.

X-ışınları floresans spektrometresi (XRF)

Doğal ve asit ile aktive bentonit yapısında yer alan metallerin oksit formlarının yüzde (%) değerlerinin tespit edilmesi için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde bulunan Spectro IQ II cihazı ile X-ışınları floresans spektrometresi analizi hizmet alımı olarak yaptırılmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TG−DTA)

Bentonitlerin TG/DTA analizleri hizmet alımı ile Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Hitachi Exstar 7300 termogravimetri analiz cihazında O_2 gazı atmosferinde, 200 mL/dak gaz akış hızında 10°C/dak ısıtma hızı ile 1200°C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz ile numunelerin sıcaklığa karşı kütle kayıp değerleri belirlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve EDX

Bentonitin morfolojik yapısı hakkında bilgi almak ve poroz yapıları görmek amacıyla İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde bulunan Philips XL 30S FEG cihazı ile SEM-EDX analizi hizmet alımı olarak yaptırılmıştır.

3.2.15. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak adsorbanın seçimi

Uygun derişimdeki asit aktivasyonu; bentonitin yapısındaki Al, Mg, Fe ve diğer katyonların uzaklaştırılması ile tabakalı kristal yapısını bozmadan yüzey alanı ve

gözenekliliğinde artışa neden olarak adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Buna göre; beyaz bentonitin asit aktivasyonu sonucu 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş örneğin en yüksek yüzey alanı (493 m^2/g) değerine sahip olduğu belirlenmiş ve krom adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

3.2.16. Cr(VI) ve Cr(III) alınımına etki eden bağımsız değişkenler

Krom alınımının optimum şartlarını belirleme çalışmaları, klasik olarak kullanılan her bir değişkenin ayrı ayrı incelenmesi metodu yerine, merkezi kompozit tasarımı (CCD) kullanılarak, Cevap Yüzeyi Metodu (Response Surface Methodology) ile yapılmıştır.

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(VI) adsorpsiyonu

1M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonitin Cr(VI) alım çalışması için, dört bağımsız değişken ile (ortamın pH'ı (X_1), sıcaklık (X_2), krom derişimi (X_3), ve temas süresi (X_4)) merkez noktada yedi tekrar olmak üzere 31 deneme yapılmıştır. Çizelge 3.5'te bağımsız değişkenler ve seviyeleri, Çizelge 3.6'da CCD'ye göre tasarlanmış deneyler görülmektedir. Deneysel verilerle fonksiyonun uygunlaştırılmasından sonra elde edilen matematiksel modelin değerlendirilmesi için Design Expert 10 programı yardımıyla ANOVA (Analysis of Variance) testi uygulanmıştır.

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonu

Cr(III) adsorpsiyon çalışmaları, BCA13 izolatının Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. 3.2.6.'da belirtilen Cr(VI) analiz metoduna göre optimum pH'de BCA13 izolatının Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemesinden sonra ortama adsorban olarak 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonit örneği eklenerek Cr(III) alım çalışmaları incelenmiştir. Çizelge 3.5'te belirtilen bağımsız değişken aralıkları ve seviyelerine göre merkez noktada yedi tekrar olmak üzere 31 deneme gerçekleştirilmiştir. Merkezi kompozit tasarıma göre belirlenen deneyler Çizelge 3.6'da yer almaktadır. Elde edilen deneysel veriler ile sistemin ön gördüğü veriler arasındaki ilişki Design Expert 10 programı yardımıyla ANOVA testine göre değerlendirilmiştir. Dört farklı bağımsız değişkenin beş seviyesi ile gerçekleştirilen deneysel tasarım yöntemi ile elde edilen genel polinomal denklem Eşitlik 3.5'te gösterilmektedir.

$$y= b0 + b1X_1 + b2X_2 + b3X_3 + b4X_4 + b11X_{12}+b22X_{22} + b33X_{32} + b44X_{42} + b12X_1X_2 + b13X_1X_3 +b14X_1X_4 + b23X_2X_3+ b24\ X_2X_4 + b34X_3X_4 \quad (3.5)$$

Çizelge 3.7. Değişken Aralıkları ve Seviyeleri

Parametreler		−α	-1	0	+1	+ α
pH	X_1	1	2	3	4	5
Sıcaklık (°C)	X_2	20	30	40	50	60
Cr Derişimi (mg/L^{-1})	X_3	50	100	150	200	250
Temas Süresi (dak)	X_4	10	20	30	40	50

Çizelge 3.8. Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı

Deney No	b0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1X_1	X_2X_2	X_3X_3	X_4X_4	X_1X_2	X_1X_3	X_1X_4	X_2X_3	X_2X_4	X_3X_4
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
3	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1
4	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
5	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
7	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
8	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
9	1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
10	1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
11	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
12	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1
13	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
14	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1
15	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
16	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17	1	2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	1	-2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	1	0	2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
20	1	0	-2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
21	1	0	0	2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0
22	1	0	0	-2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0
23	1	0	0	0	2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
24	1	0	0	0	-2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
25	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

3.2.17. Termodinamik özelliklerin incelenmesi

Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılırken standart entalpi değişimi (ΔH°_{ads}), standart entropi değişimi (ΔS°_{ads}) ve Gibbs standart serbest enerjisi değişimi (ΔG°_{ads}) gibi termodinamik verileri belirlenmiştir.

Adsorpsiyon entalpisi ölçümünde Van't Hoff grafiği esasına dayalı yöntem uygulanmıştır. Eşitlik 3.6 kullanılarak, dağılım katsayısının logaritması ($lnKd$) ile sıcaklığın tersi ($1/T$) arasındaki grafiğin eğiminden ΔH°_{ads}, y ekseninin kesim noktasından ΔS°_{ads} bulunmuştur. K_d dağılım katsayısı belirli deneysel koşullarda elde edilen deneysel bir katsayı olup, katı fazdaki adsorbat derişiminin sıvı fazdaki adsorbat derişimine oranı olarak tanımlanır.

$$InK_d = \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} \tag{3.6}$$

Gibbs serbest enerjisi değişimi ise, Eşitlik 3.7'ye göre belirlenmiştir.

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \tag{3.7}$$

K_d dağılım katsayısı Eşitlik 3.8'e göre hesaplanmıştır.

$$K_d = [(C_0 - C_e) \,/\, C_e] \times (V/m) \tag{3.8}$$

K_d: mL/g (Dağılım katsayısı)

ΔH°_{ads}: kJ/mol

ΔS°_{ads}: J/mol.K

ΔG°_{ads}: kJ/mol

T: K (Mutlak sıcaklık)

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

3.2.18. Kinetik verilerin incelenmesi

Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılırken Lagergren ve yalancı ikinci derece kinetik verileri belirlenmiştir. Lagergren

kinetik modeli adsorpsiyon oranını, adsorpsiyon kapasitesine göre değerlendiren bir modeldir ve reaksiyon denklemi Eşitlik 3.9'daki gibi ifade edilmektedir.

$$In(q_e - q_t) = Inq_e - k_1 t \quad (3.9)$$

q_e: Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_t: Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
k_1: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

Yalancı ikinci derece kinetik modeli, adsorpsiyon hızının adsorbe edilen madde derişiminden bağımsız ancak katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesi ve zamana bağlı olarak değiştiğini gösteren bir modeldir ve kinetik eşitliği Eşitlik 3.10'da yer almaktadır.

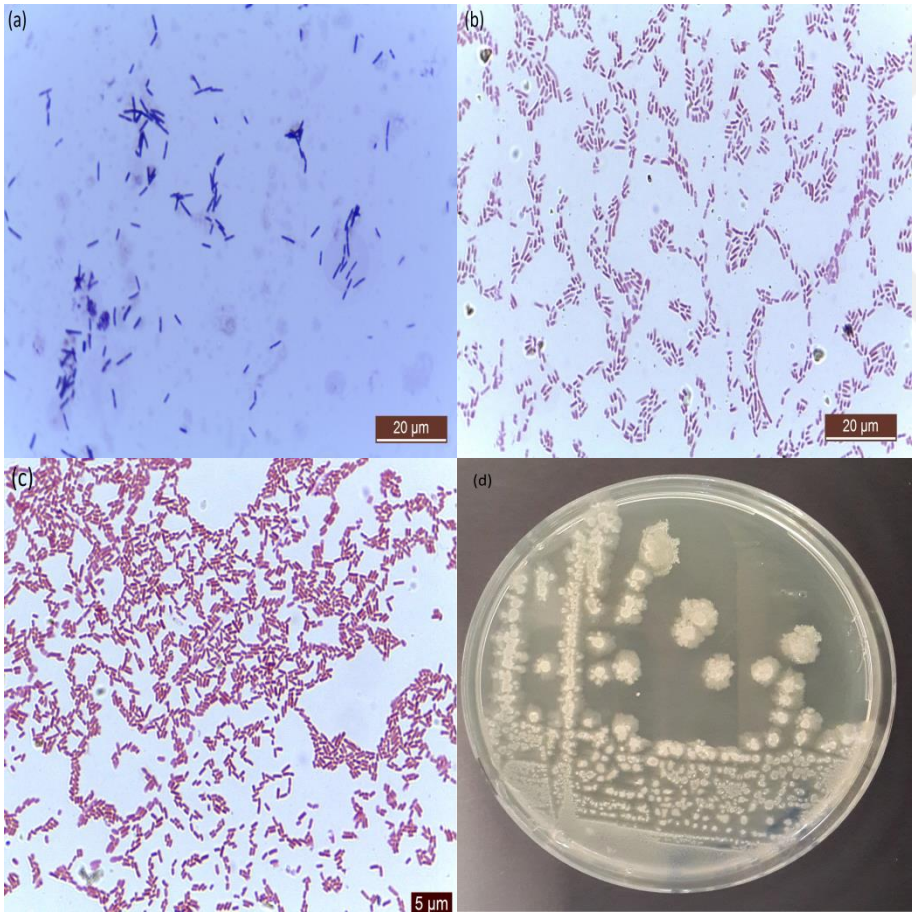
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.10)$$

q_e: Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_t: Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
k_2: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Araştırmada Kullanılan Bakteriler

Çalışmada, Bolu-Gerede bölgesi deri endüstrisi atık suyundan 13 bakteri izole edilmiştir. Gram boyaması yapılan örneklerden 8'inin Gram (−), 5'nin ise Gram (+) olduğu belirlenmiştir. İzole edilen bazı Gram (+) ve Gram (−) bakterilerin Gram boyama sonucunda ışık mikroskobundaki görüntüleri sırasıyla Resim 4.1.a, Resim 4.1.b ve Resim 4.1.c'de, katı besi ortamındaki koloni morfolojisi ise Resim 4.1.d'de gösterilmiştir.



Resim 4.1. (a) Gram (+), (b) Gram (−), (c) Gram (+) basillerin mikroskobik görüntüsü ve (d) Gram (−) basillerin Nutrient agar'daki koloni morfolojisi

4.2. Besi Ortamının Belirlenmesi

Atık sudan kroma dirençli bakteri izolasyonu için kullanılan besi ortamlarından (Nutrient Agar, Tryptic Soy Agar, Mac Conkey Agar, Mueller Hinton Agar, Eosin Methylene−Blue

Lactose Sucrose Agar (EMB), Mannitol−Egg−Yolk−Polymyxine Agar (MYP) ve Cetrimide Agar) bakterilerin en iyi gelişim gösterdikleri Nutrient besi ortamı olarak belirlenmiştir.

4.3. Cr(VI)'nın Minimum İnhibitör Konsantrasyonunun (MİK) Belirlenmesi

Gelişimin en iyi gözlendiği Nutrient besi ortamına farklı derişimlerde (25−500 mg/L) Cr(VI) kaynağı olarak $K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3 ilave edilmiştir. Bakterilerin üremelerinin engellendiği en düşük Cr(VI) konsantrasyonu 3.2.4'te belirtilen metoda göre gerçekleştirilmiştir. Kullanılan farklı Cr(VI) kaynaklarına ait MİK sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Atık sudan izole edilen bakterilerin hekzavalent krom dirençlilikleri

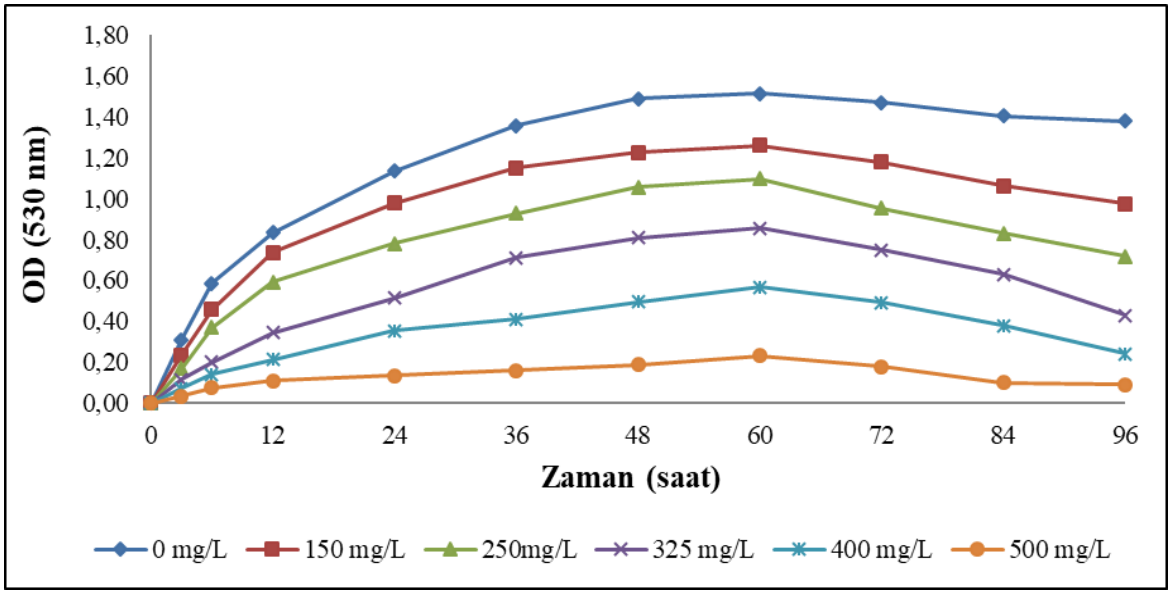
İzolat	CrO_3 (mg/L)					$K_2Cr_2O_7$ (mg/L)				
	340nm	450nm	530nm	600nm	690nm	340nm	450nm	530nm	600nm	690nm
BCA1	325	375	400	375	350	350	375	400	350	325
BCA2	250	225	275	200	175	250	250	300	250	200
BCA3	325	350	400	325	275	375	350	300	250	225
BCA4	250	300	300	225	150	275	275	325	250	175
BCA5	450	425	400	350	250	400	400	425	375	300
BCA6	450	400	400	375	325	425	400	375	350	300
BCA7	225	225	275	200	175	250	275	300	250	200
BCA8	400	425	475	400	375	450	450	475	425	400
BCA9	425	425	450	400	350	400	450	475	425	375
BCA10	400	400	450	400	350	425	425	475	375	350
BCA11	400	350	325	275	225	400	350	325	275	225
BCA12	375	425	450	350	300	400	400	450	375	300
BCA13	475	475	500	450	400	475	500	500	475	425

Yapılan çalışma sonucunda, izolatların genel olarak Cr(VI) dirençliliklerinin Cr(VI) kaynağı ve dalga boyuna bağlı olarak 150−500 mg/L aralığında değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. BCA13 izolatının diğer izolatlara kıyasla CrO_3 ve $K_2Cr_2O_7$ içeren her iki besi ortamında da Cr(VI) dirençliliğinin en yüksek olduğu (500 mg/L), BCA4 izolatının ise en düşük dirençliliğe sahip (150 mg/L) izolat olduğu belirlenmiştir. Farklı dalga boylarında ELISA cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda kullanılan izolatların hepsinde en yüksek Cr(VI) dirençlilik değeri 530 nm'de gözlenirken, en düşük değer 690 nm'de tespit edilmiştir. Bundan sonraki yapılacak deneysel çalışmalarda en yüksek Cr(VI) dirençliliğe

sahip olan BCA13 izolatı ve Cr(VI) kaynağı olarak da Cr(VI) dirençliliklerinin daha iyi olmasından dolayı $K_2Cr_2O_7$ seçilmiştir.

4.4. BCA13 İzolatının Büyüme Kinetiği

Atık sudan izole edilen 13 bakteri örneği arasından MİK analizi ile Cr(VI)'ya en fazla direnç gösterdiği belirlenen BCA13 izolatının, $K_2Cr_2O_7$ içeren besi ortamında, Cr(VI) derişimine bağlı olarak hücre yoğunluğundaki değişimler Şekil 4.1'de verilmiştir.



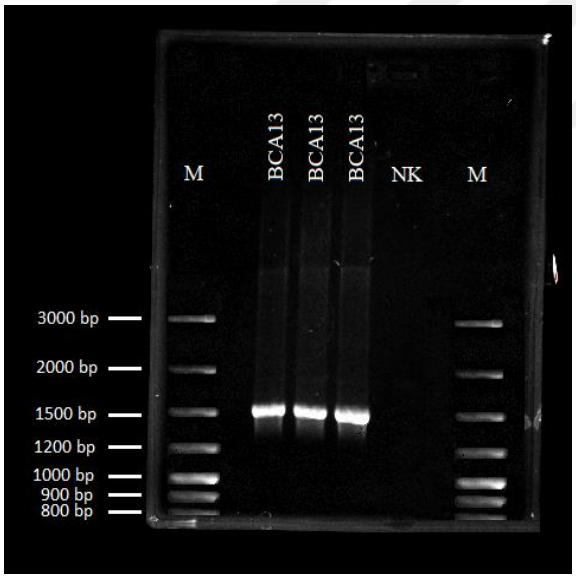
Şekil 4.1. Cr(VI) kaynağı olarak $K_2Cr_2O_7$ içeren ortamda Cr(VI) derişimine bağlı olarak hücre yoğunluğunda gözlenen değişimler

BCA13 izolatının, Cr(VI) kaynağı olarak $K_2Cr_2O_7$ içeren ortamlarda, artan Cr(VI) derişimine bağlı hücre yoğunluğunda azalmalar gözlenmiştir. BCA13 izolatının farklı Cr(VI) derişimlerindeki hücre yoğunluğunda oluşan değişimler incelenmiş ve bakterinin denen tüm Cr(VI) derişimlerinde 60. saatte hücre yoğunluklarının en yüksek değere ulaştığı, 60. saatten sonra ise hücre yoğunluklarında azalmaların olduğu belirlenmiştir. Cr(VI) içermeyen ortamda, hücre gelişimde herhangi bir azalmaya rastlanmayıp, artan Cr(VI) derişimlerinde hücre gelişiminde azalmaların görülmesinin nedeninin kromun toksik etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.5. Bakterinin Moleküler Tanımlanması

MİK analizi ile Cr(VI)'ya en fazla direnç gösterdiği belirlenen BCA13 izolatının moleküler tanımlanması yaptırılmıştır. Saflığı ($OD_{260/280nm}$) 1,70 olan DNA'nın dizi analiz sonuçları BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) fonksiyonu ile NCBI (National Center for Biotechnology Information) Gen Bankası'nda taranarak moleküler tanımlaması yapılmıştır. Tanımlama sonucunda *Enterobacteriaceae* familyasına ait Gram (−) basil olan *Enterobacter* sp. (% 99 KM516018.1) ve *Raoultella* sp. (% 99 MF8049971) cinsleri tespit edilmiştir. Benzerlik oranları birbiri ile aynı ancak farklı iki cinsin tespit edilmesinden dolayı tür düzeyinde doğru bir tanımlama yapabilmek için alternatif gen bölgelerinin taranması ve alternatif tanımlama tekniklerinin yapılması gerekmektedir.

PCR ile çoğaltılan DNA'nın, % 1,5'lik agaroz jelde DNA marker ile birlikte yürütülmesiyle, ağırlığının 1500 bp olduğu belirlenmiştir (Resim 4.2).



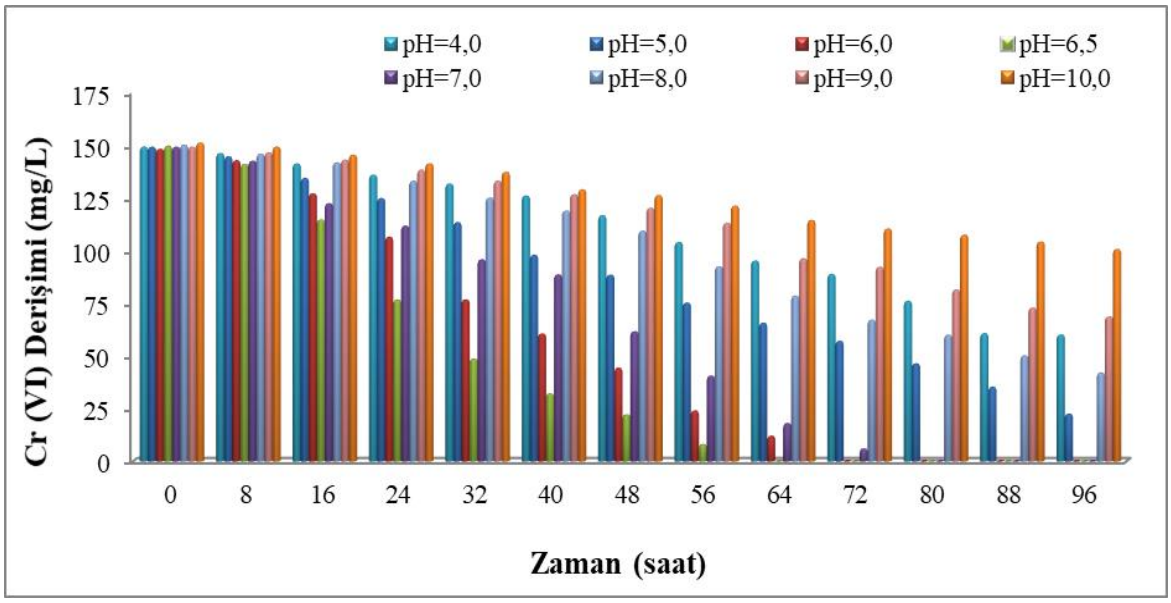
M: Marker, NK: Negatif kontrol

Resim 4.2. BCA13 izolatının jel görüntüsü

4.6. Cr(VI) Analizi

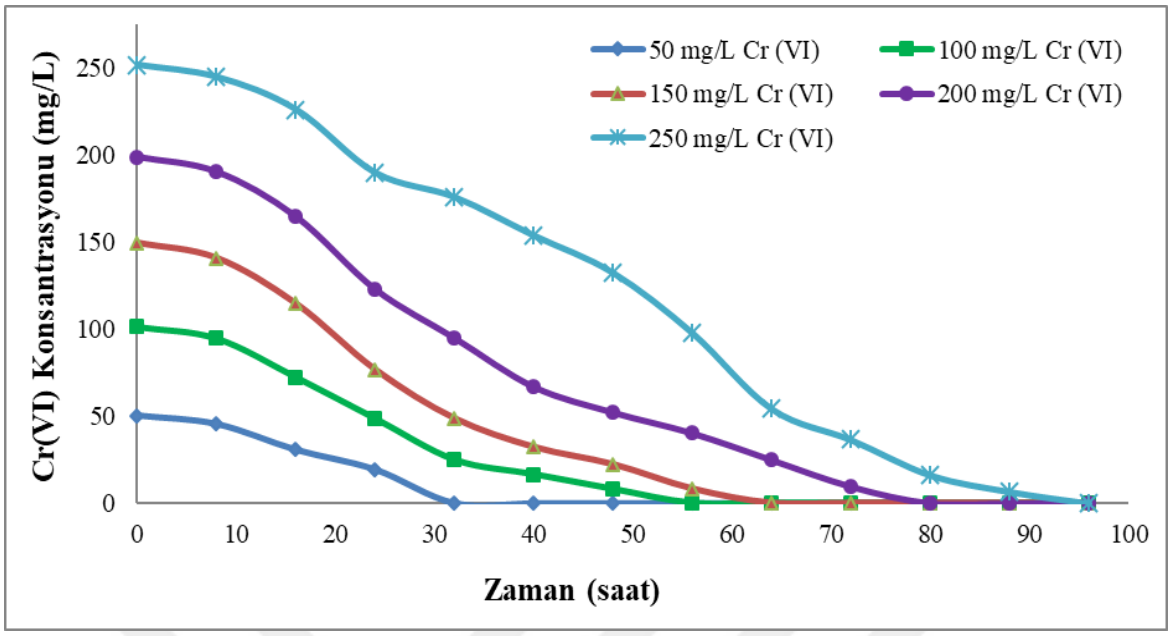
BCA13 izolatının Cr(VI)'yı indirgeme yeteneği 3.2.7'de belirtilen 1,5 difenilkarbazid yöntemi ile tespit edilmiştir. Cr(VI)'nın en iyi indirgendiği pH değerini belirlemek amacıyla, BCA13 izolatında, adsorpsiyon çalışmaları için belirlenen krom derişiminin orta noktası olan 150 mg/L'nın, farklı pH (4,0; 5,0; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0 ve 10,0) koşullarında

Cr(VI)'yı indirgeme etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, BCA13 izolatı 150 mg/L Cr(VI)'yı pH 6,5'te inkübasyonun 56. saatinde tamamen indirgemiştir. pH 6,0 ve 7,0'de bakterinin Cr(VI)'yı tamamen indirgeme zamanının 72. ve 80. saatlerde olduğu belirlenmiştir. pH 4,0; 5,0; 8,0; 9,0 ve 10,0'da ise 96. saat sonunda sırasıyla % 65, % 85, % 72, % 54 ve % 33 oranında bir indirgeme olduğu tespit edilmiştir. BCA13 izolatı ile Cr(VI) indirgeme koşulları için en uygun pH değerinin pH 6,5 olduğu belirlenmiş (Şekil 4.2) ve diğer krom derişimlerinde de (50, 100, 200, 250 mg/L) Cr(VI) indirgemesi pH 6,5'te gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3).

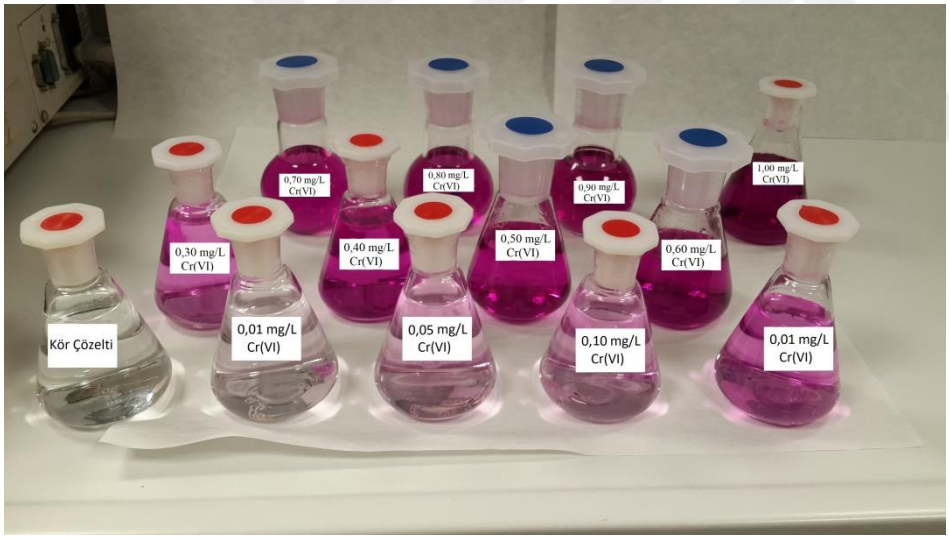


Şekil 4.2. BCA13 izolatının pH değişimine bağlı Cr(VI) indirgemesi

pH 6,5 ve 30°C'de, BCA13 izolatının 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L derişimlerindeki Cr(VI)'yı sırasıyla 32, 56, 64, 80 ve 96. saatlerde tamamını indirgediği belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulurken hazırlanan Cr(VI) çözeltileri Resim 4.3'te gösterilmektedir.



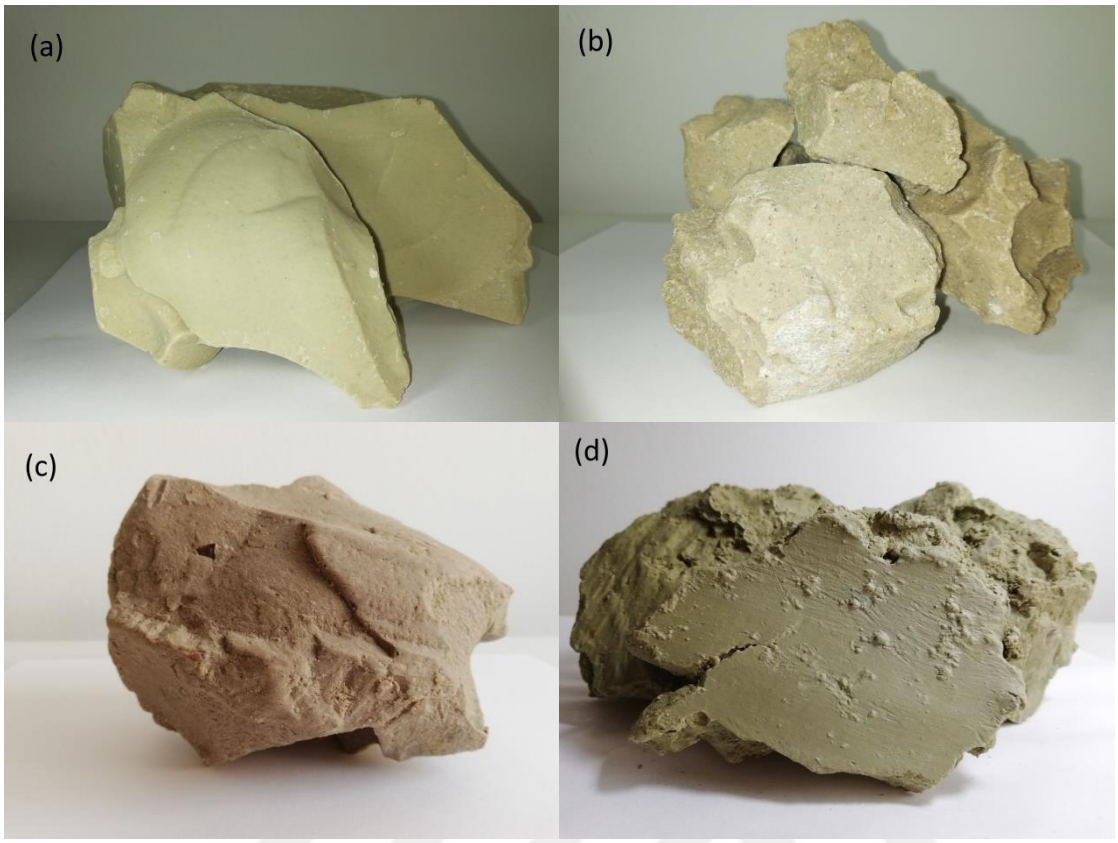
Şekil 4.3. BCA13 izolatının krom derişimine bağlı Cr(VI) indirgemesi



Resim 4.3. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için farklı derişimlerde hazırlanan krom çözeltileri

4.7. Araştırmada Kullanılan Bentonitler

Ceylan Mineral Madencilik Sanayi Ticaret A.Ş.'ye ait Tüney Köyü−ÇANKIRI bölgesi bentonit maden ocağından temin edilen ve renklerine göre dört farklı kod ile isimlendirilen bentonitler Resim 4.4'te gösterilmektedir.



Resim 4.4. Araştırmada kullanılan bentonitler (a) Beyaz (b) Kumlu−Beyaz (c) Gri (d)Yeşil

4.8. Bentonitin Temel Karakteristik Analizleri

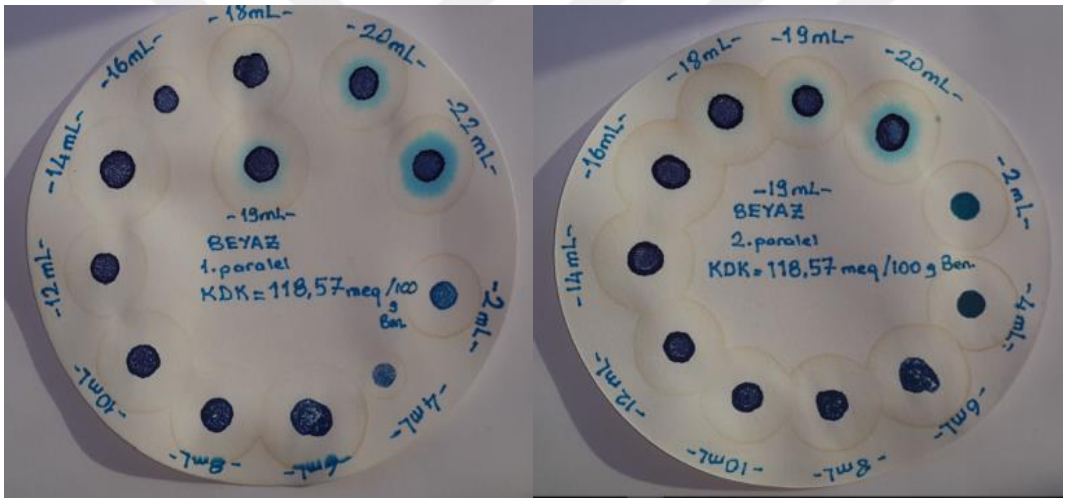
Asit aktivasyonunda kullanılacak en uygun bentonit numunesinin seçilmesi için, dört farklı renkte olan bentonitlerde analiz edilen katyon değişim kapasitesi (KDK), jelleşme katsayısı ve şişme kapasitesi sonuçları Çizelge 4.2'de yer almaktadır**.**

Çizelge 4.2. Bentonitlerin karakteristik analizleri

Numune	KDK (meq/100 g)	Jelleşme Katsayısı (g)	Şişme Kapasitesi (mL/2 g)	% Nem
Beyaz	118,57	14,28	11,84	7,10
K−Beyaz	110,45	12,50	11,22	7,03
Gri	100,20	11,76	11,10	6,58
Yeşil	87,34	9,09	11,05	5,42

Killerin fiziksel özelliklerinin genellikle değişebilen katyonlara bağlı olması nedeniyle endüstriyel kullanım alanları açısından, killerin katyon değişim kapasitesi büyük önem taşımaktadır. Deneysel çalışmalar esnasında da kolay ve pratik bir yöntem olması nedeniyle katyon değişim kapasitesi tayininde metilen mavisi tekniği kullanılmıştır. Resim 4.5'te en yüksek katyon değişim kapasitesine sahip (118,57 meq/100g) beyaz bentonite ait metilen mavisi adsorpsiyonunun sonlandığını gösteren mavi renkli hâle oluşumu yer almaktadır.

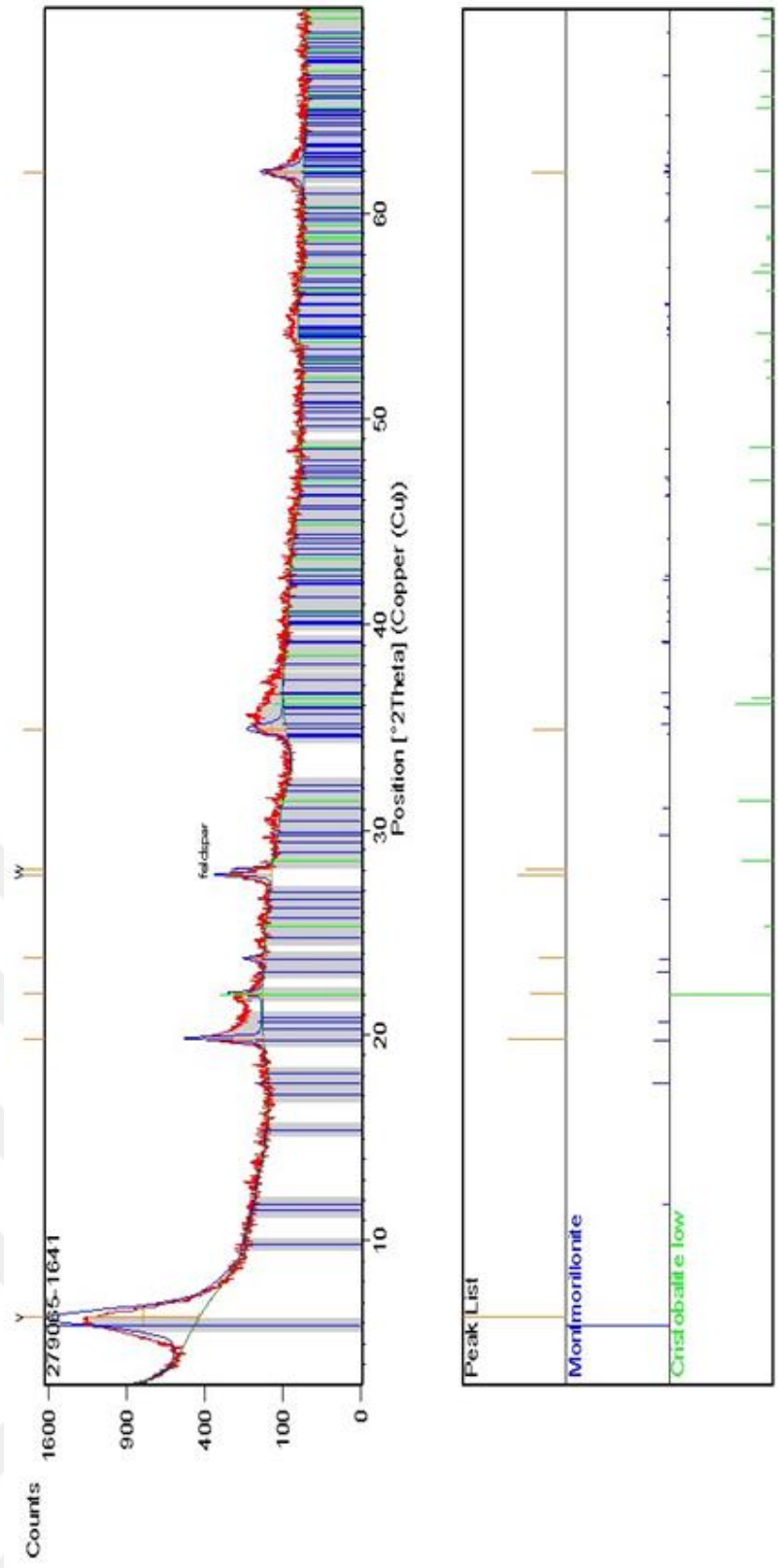
Yapılan deneysel çalışmalar sonunda beyaz bentonit örneğinin diğer örneklere kıyasla katyon değişim kapasitesi (118,57 meq/100 g), jelleşme katsayısı (14,28 g) ve şişme kapasitesi (11,84 mL) en yüksek değerde bulunmuştur.



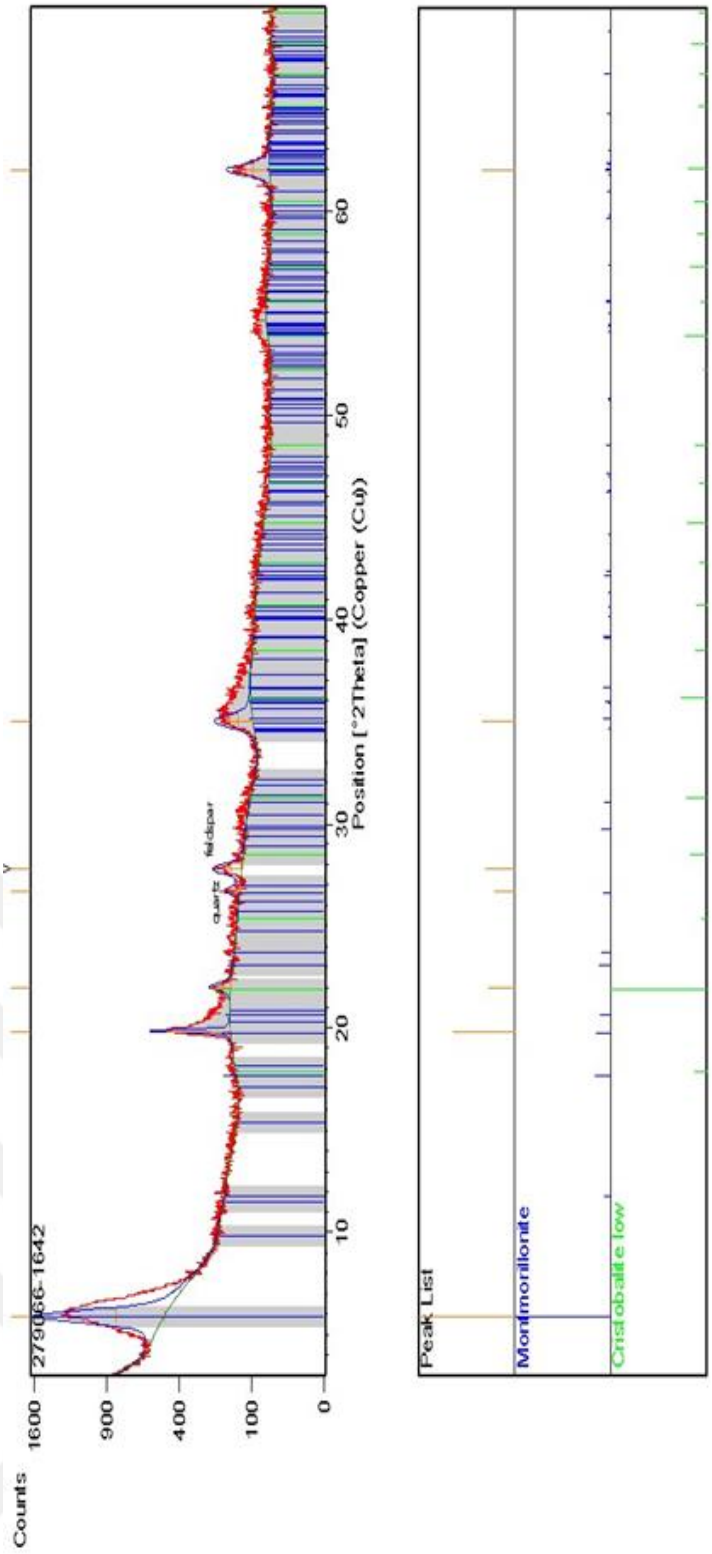
Resim 4.5. Beyaz bentonit numunesinde mavi hâle oluşumu

4.9. Maden Ocağından Çıkarılan Dört Farklı Bentonitin X–Işını Kırınımı (XRD) ve X−Işını Floresans (XRF) Analizleri

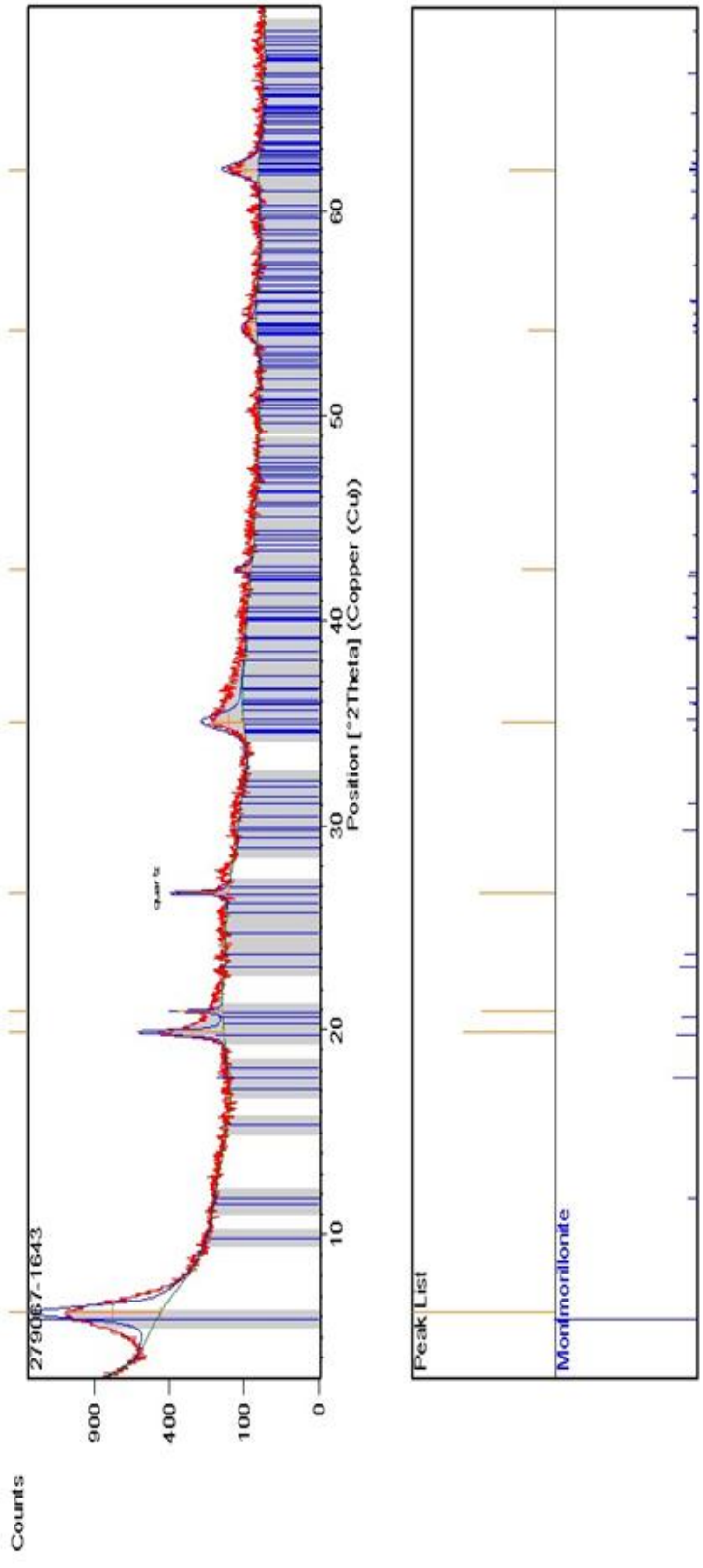
Bentonitlerin kristal yapı veya fazların tanımlanması amacıyla X− ışını kırınımı analizi ile elde edilen veriler Şekil 4.4−4.7'de gösterilmektedir.



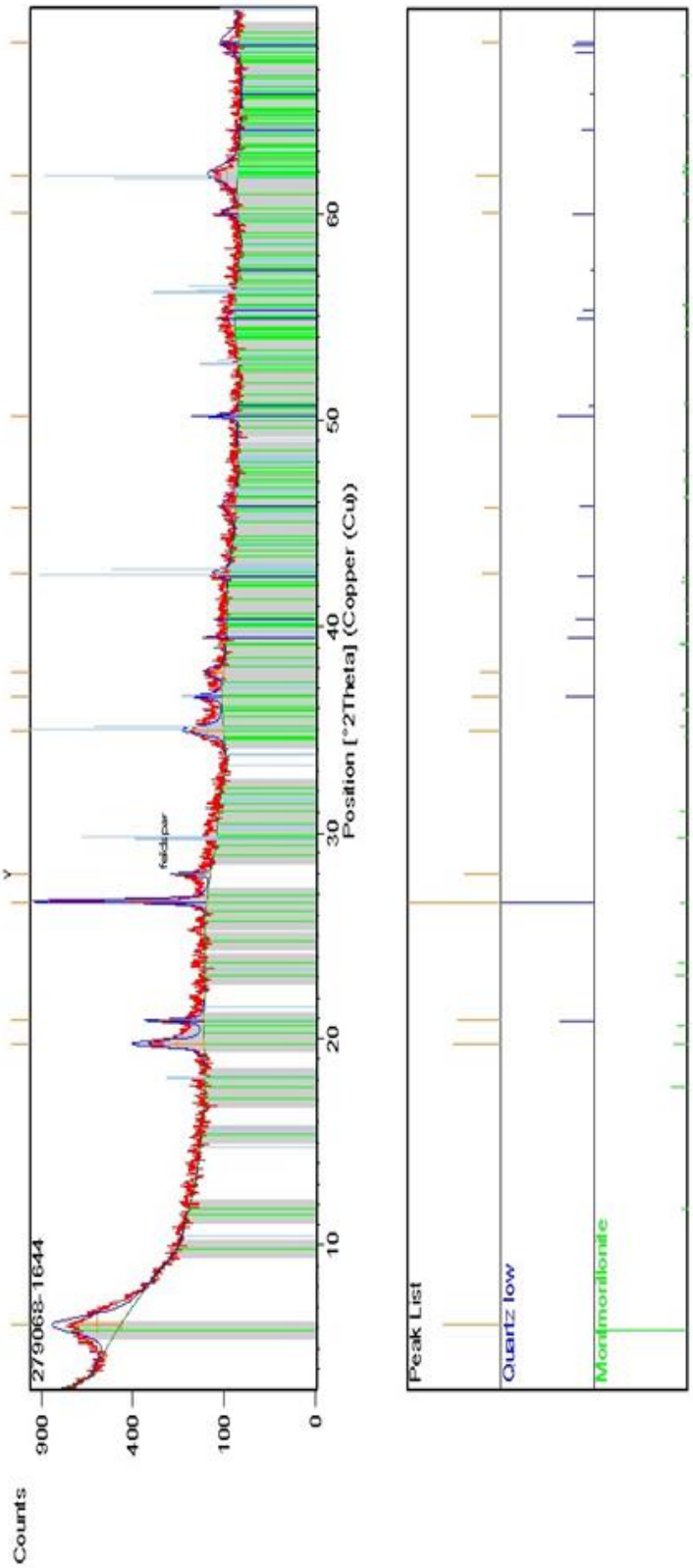
Şekil 4.4. Beyaz bentonit XRD spektrumu



Şekil 4.5. Kumlu− Beyaz bentonit XRD spektrumu



Şekil 4.6. Gri bentonit XRD spektrumu



Şekil 4.7. Yeşil bentonit XRD spektrumu

Şekil 4.4−4.7'de verilen ham bentonitlerin XRD deseni, kil ve kil dışı mineraller için verilen standart XRD desenleri ile kıyaslanarak, 2 teta (θ) değerindeki piklerin hangi minerale karşılık geldiği belirlenmiştir. Buna göre; 2 θ=5,9°'de numunelerin kristal yapılarında hâkim mineral montmorillionitin yanı sıra Beyaz, Kumlu−Beyaz ve Gri bentonitlerde; muskovit, anortit, feldspat, kristobalit ve kuvars minerallerinin, Yeşil bentonit de ise; muskovit, anortit, kuvars, kaolinit, kristobalit ve alvit minerallerinin yer aldığı tespit edilmiştir. Bentonitin yapısında yer alan metallerin oksit formlarının % değeri ile X−ışınları floresans spektrometresi analiz ile belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan bentonitlerin X-ışınları floresans spektrometre analiz sonuçları

Numune	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)
Beyaz	64,83	23,36	3,65	0,29	1,41	5,31	0,30	−
Kumlu−Beyaz	58,60	18,42	1,80	0,21	1,03	5,08	1,04	0,25
Gri	58,00	18,55	3,67	0,42	0,63	4,60	0,90	0,64
Yeşil	60,04	15,59	7,29	1,29	0,52	3,11	1,06	2,10

−: < % 0,0012

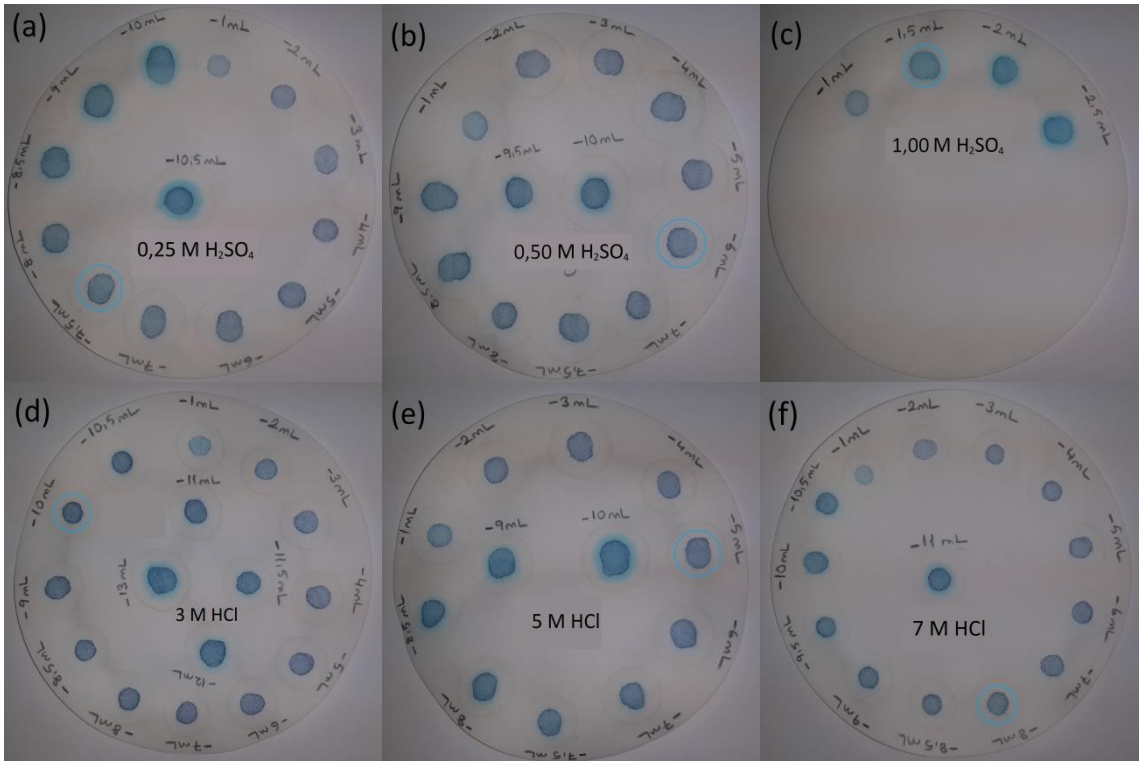
(Na_2O + K_2O) / (CaO + MgO) oranından elde edilen veriler doğrultusunda, Beyaz, Kumlu−Beyaz) ve Gri bentonit numunelerinin (<0,3) Ca−bentonit, Yeşil bentonit (>0,3) numunesinin ise Na−Ca tip bentonit olduğu tespit edilmiştir.

4.10. Beyaz Bentonitin Asit Aktivasyonu

Adsorpsiyon çalışması için kullanılacak adsorbanın yüzey alanı ne kadar fazla olursa adsorplanan madde miktarı da o kadar fazla olacağından asit ile aktivasyon işlemi oldukça önemlidir. Temel karakteristik analizler ile en yüksek KDK değerine sahip olduğu belirlenen beyaz bentonit (118,57 meq/100 g) asit aktivasyon çalışmaları için seçilmiştir. Beyaz bentonitin yapısında herhangi bir bozulmaya neden olmadan kristal yapısındaki Al, Mg, Fe ve diğer katyonların uzaklaştırılması sağlanarak, bentonitin tabakalarından metallerin çıkarılmasıyla yüzey alanı, hacmi ve por çapındaki artışı belirlemek için iki farklı asit (H_2SO_4 ve HCl) ile 3.2.12'de belirtilen metoda göre farklı derişimlerde aktivasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.11. Beyaz Bentonitin Asit Aktivasyonu Sonrası Katyon Değişim Kapasitesi

Asit aktivasyonlu beyaz bentonitlerin, katyon değişim kapasitesine ait değerleri Çizelge 4.4'te ve ilgili analizlerin görselleri Resim 4.6'da verilmiştir.



Resim 4.6. Farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin katyon değişim kapasitesi

Çizelge 4.4. Beyaz bentonitin farklı derişimdeki asitler ile aktivasyon sonrası katyon değişim kapasitesi (KDK) sonuçları

Numune	Harcanan metilen mavisi (mL)	KDK (meq /100 g bentonit)
Ham beyaz bentonit	19,0	118,57
0,25 M H_2SO_4 ile aktive	7,5	46,8
0,50 M H_2SO_4 ile aktive	6,0	37,4
1,00 M H_2SO_4 ile aktive	1,5	9,4
3,00 M HCl ile aktive	10,0	62,4
5,00 M HCl ile aktive	7,0	43,7
7,00 M HCl ile aktive	8,0	49,9

Ham bentonitin KDK değerinin (118,57 meq /100 g), asit ile aktive edilmiş beyaz bentonit numunelerinin KDK değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Ayrıca denenen her iki asitte de artan asit konsantrasyonlarında bentonitlerin KDK değerlerinde azalmalar gözlenirken, 7,0 M HCl ile aktive edilmiş bentonit numunesinin KDK değerinde ise bir miktar artış tespit edilmiştir.

4.12. Ham ve Asit Aktivasyonlu Beyaz Bentonitin Temel Karakterizasyon Analizleri

4.12.1. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP−MS)

Beyaz ham bentonit numunesinin indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi ile yapısında bulunan elementlerin nicel analiz sonuçları Çizelge 4.5'te yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Beyaz bentonitin elementel analizi

Analit	Birim	MDL	Sonuç	Analit	Birim	MDL	Sonuç
Re	ppb	1,00	<1,00	Be	ppm	0,10	2,20
Ba	ppm	0,50	484,90	In	ppm	0,02	0,04
Mg	%	0,01	2,19	Ce	ppm	0,10	49,20
Cr	ppm	0,50	14,80	Y	ppm	0,01	11,77
La	ppm	0,50	26,50	Zr	ppm	0,10	14,70
P	%	0,001	0,017	Ta	ppm	0,05	<0,05
Ca	%	0,01	0,48	Sn	ppm	0,10	1,70
V	ppm	2,00	61,00	Rb	ppm	0,10	1,30
Bi	ppm	0,02	0,35	Nb	ppb	0,02	<0,02
Sb	ppm	0,02	<0,02	Hf	ppm	0,02	0,44
Cd	ppm	0,50	248,70	Ge	ppm	0,10	<0,10
Sr	ppm	0,50	248,70	Cs	ppm	0,02	0,05
Th	ppm	0,10	17,10	Ga	ppm	0,10	10,50
Au	ppb	0,20	<0,20	Te	ppm	0,02	0,02
U	ppm	0,10	1,30	Se	ppm	0,10	<0,10
As	ppm	0,10	2,70	Hg	ppb	5,00	7,00
Fe	%	0,01	0,73	S	%	0,02	0,02
Mn	ppm	1,00	164,00	Tl	ppm	0,02	<0,02
Co	ppm	0,10	18,20	Sc	ppm	0,10	2,30
Ni	ppm	0,10	213,80	W	ppm	0,10	<0,10
Ag	ppb	2,00	4,00	K	%	0,01	0,03
Zn	ppm	0,10	73,00	Na	%	0,001	0,479
Pb	ppm	0,01	14,48	Al	%	0.01	4,50
Cu	ppm	0,01	12,76	B	ppm	1,00	75,00
Mo	ppm	0,01	0,02	Ti	%	0,001	0,005

4.12.2. Yüzey alanı ve porozite

Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin, azot adsorpsiyon izotermleriden yararlanılarak elde edilen, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı ve BJH por hacmi sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin yüzey alanı ve porozitesi

Analiz	Ham Bentonit	3,0 M HCl	5,0 M HCl	7,0 M HCl	0,25 M H_2SO_4	0,5 M H_2SO_4	1,0 M H_2SO_4
Tek Noktada YA (m^2/g)	99	232	269	259	218	253	474
BET (m^2/g)	100	237	278	266	225	262	493
Langmuir (m^2/g)	123	325	381	364	307	361	682
Tek Noktada ATPH (cm^3/g)	0,12	0,29	0,37	0,36	0,25	0,30	0,62
BJH AKPH (cm^3/g)	0,10	0,28	0,40	0,39	0,24	0,34	0,66
AOPG (Å)	45,99	48,20	53,28	54,36	43,99	46,25	50,56
BJH AOPY (Å)	77,84	55,44	54,15	53,94	48,91	47,36	46,99

YA:Yüzey Alanı, ATPH: Adsorpsiyon Toplam Por Hacmi, AKPH: Adsorpsiyon Kümülatif Por Hacmi
AOPG: Adsorpsiyon Ortalama Por Genişliği, AOPY: Adsorpsiyon Ortalama Por Yarıçapı

Ham beyaz bentonitin BET yüzey alanı 100 m^2/g olarak belirlenmiştir. Bentonitlerin mineral asitler ile muamelesi sonucu Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} iyonlarının geride bıraktıkları boşluklar, mikro ve mezo gözeneklerin oluşmasına ve özgül yüzey alanının da artmasına yol açmıştır. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilen beyaz bentonitin özgül yüzey alanının ham bentonite göre yaklaşık beş kat artış göstererek (493 m^2/g) en yüksek değere ulaştığı gözlenmiştir. En düşük konsantrasyonlardaki asit ile aktive edilmiş bentonitlerin yüzey alanlarında da ortalama 2−2,5 kat artış tespit edilmiştir. Ancak, 7 M HCl ile muamele edilen beyaz bentonitin özgül yüzey alanındaki azalışın, kristal çatıdaki çökmeler nedeni ile mezogözeneklerin bir kısmının kaybolarak makrogözeneklere dönüşmesi sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir.

4.12.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT−IR)

Moleküllerin yapısını aydınlatmak için kullanılan, görünür bölge ile mikrodalga bölge arasında kalan enerjinin, moleküller ya da kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının

ölçümüne dayanan spektroskopik yöntem olan IR analizinden elde edilen veriler ile cihazın veri tabanındaki veriler karşılaştırılarak, yarı kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. FT-IR spektrumunda gözlenen belirgin piklere ilişkin dalga sayısı değerleri Çizelge 4.7'de ve ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin IR spektrumu Şekil 4.8'de verilmiştir. Ham beyaz bentonit ile asit aktivasyonu sonrası en yüksek yüzey alanına sahip olan 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonite ait IR spektrumu ise Şekil 4.9'da yer almaktadır.

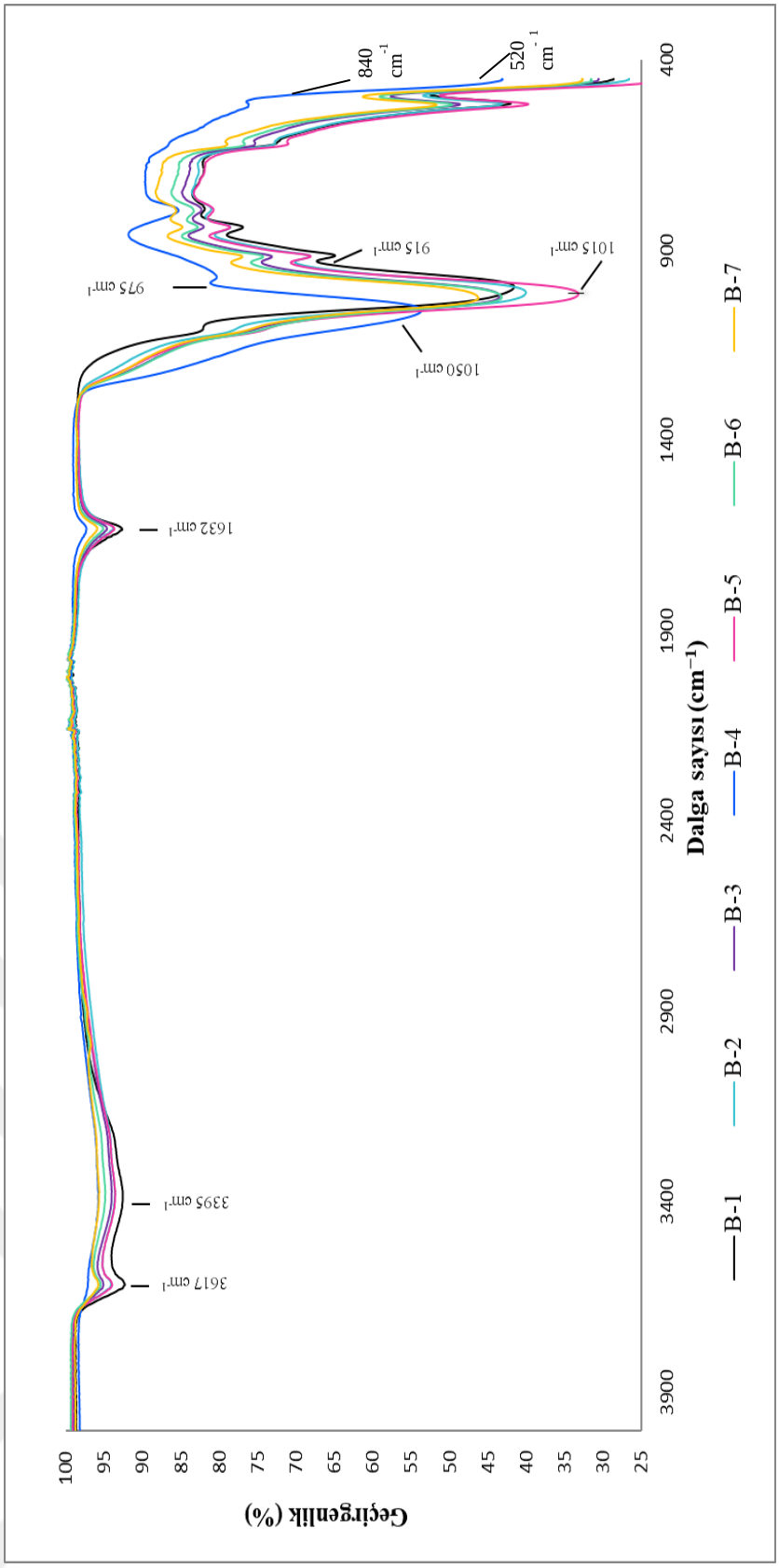
Çizelge 4.7. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin FT-IR spektrumunda gözlenen bantlar

Dalga boyu (cm^{-1})	Gruplar
3617	OH gerilme (Al−OH−Al)
3395	H−O−H gerilme
1632	OH bükülme (H−O−H)
1050	Si−O−Si gerilme
1015	Si−O−Si gerilme
975	Al−OH−Al bükülme
915	Al−OH−Al bükülme
840	Mg−Al−O gerilme
520	Al−O−Al ve Al−Mg−O gerilme

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi KBr pelet yöntemi ile 400 − 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında incelenmiştir. Ham ve asit ile aktive edilmiş bentonitlerde (1,0 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonit hariç) 3617 cm^{-1}'lik yüksek frekanslarda oktahedral tabakada bulunan Al katyonlarına (Al−OH−Al) atfedilen OH gerilme titreşimine ait bant görülmektedir. 1,0 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonitte ise asit aktivasyonu sonucu, 2:1 tabakalı yapılar arasında bulunan Al iyonlarının uzaklaştırılması nedeniyle, bu dalga boyundaki karakteristik bant spektrumda tespit edilmemiştir. Spektrumu alınan tüm numunelerde 3395 cm^{-1}'de tabakalar arası fiziksel olarak soğurulmuş (adsorbe edilen) su molekülleri için H-O-H titreşimlerini gösteren bantlar tespit edilmiştir. 1632 cm^{-1}'de görülen bant yüzey adsorbe suyunun OH bükülme (H−O−H) titreşimine karşılık gelmektedir.

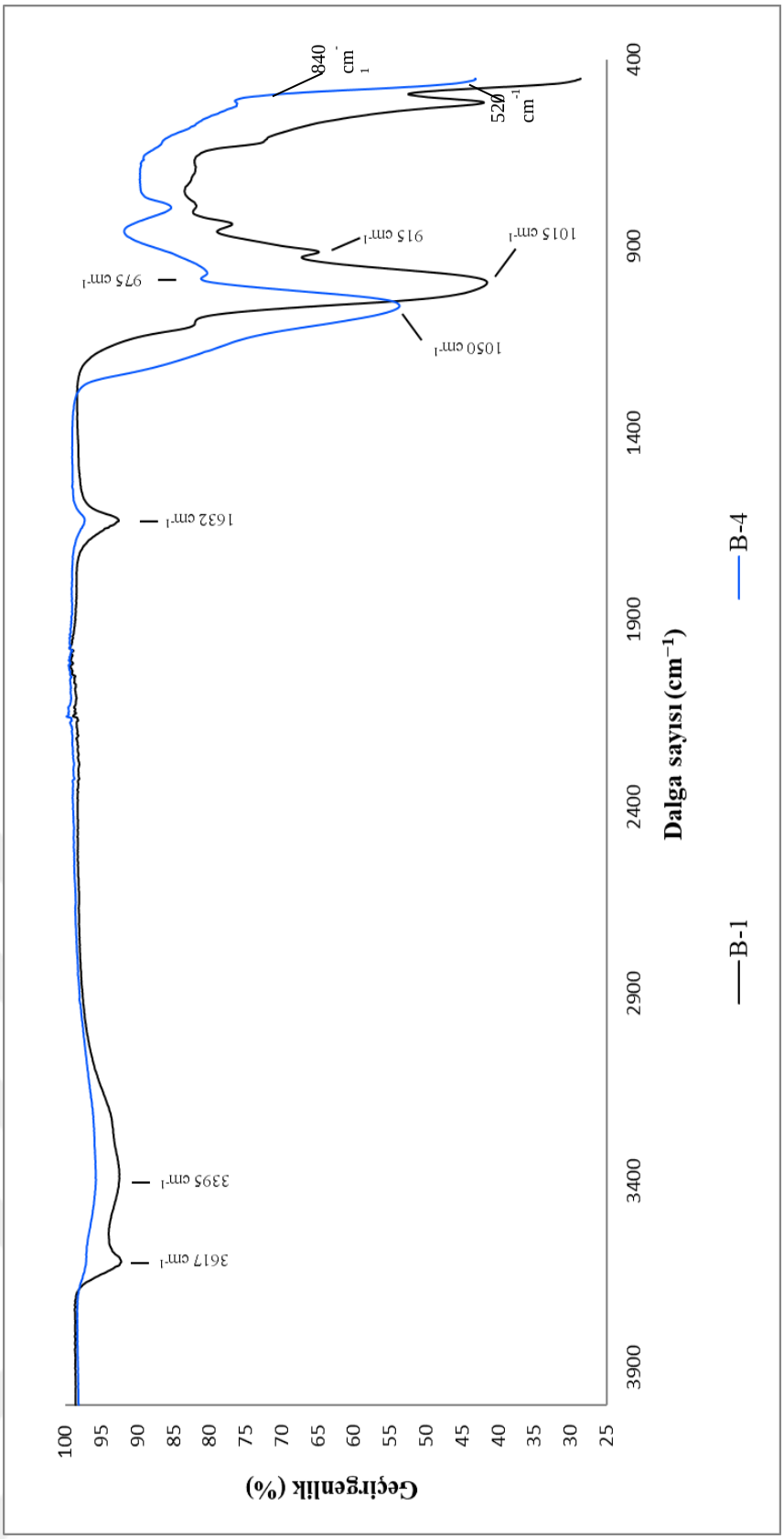
1,0 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonitte Si−O−Si gerilme titreşimi 1050 cm^{-1} aralığındaki batta gözlenirken, ham ve diğer asit ile aktive edilmiş bentonitlerde Si−O−Si gerilme titreşimi 1015 cm^{-1} aralığındaki bantta tespit edilmiştir. Al−OH−Al bükülme titreşimine ait olan bantlar ise 1,0 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonitte 975 cm^{-1} dalga boyunda, ham ve diğer asit ile aktive edilmiş bentonitlerde 915 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Si−O−Si gerilme titreşimine ait olan 1015 cm^{-1}'deki bantın 1050 cm^{-1}'e, Al−OH−Al bükülme titreşimine ait olan 915 cm^{-1}'deki bantın 975 cm^{-1}'e kaydığı belirlenmiştir. Simektit minerallerine ait OH gerilim bantlarının IR spektrumdaki yeri ve şekli, hidroksil gruplarının koordine edildiği oktahedral tabakadaki katyonların türüne, katyon yarıçapına, değişebilir katyonların hidrasyon enerjilerine ve valans yüklerine bağlı olarak farklılık gösterdiğinden dolayı yüksek dalga boyuna kaymalar görülmüştür.

840 cm^{-1}'de görülen bantlar Al−Mg−O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Ham beyaz bentonit numunesinin parmak izi spektral bölgesinde 520 cm^{-1}'de görülen Al−O−Al ve Al−Mg−O gerilme titreşimlerinin artan asit derişimlerine bağlı olarak azaldığı görülürken, asit aktivasyonu ile 2:1 tabakalı yapılar arasında bulunan Al ve Mg iyonlarının uzaklaştırılmasından dolayı 1,0 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonitte bu karakteristik titreşimler tespit edilmemiştir.



B1: Ham beyaz bentonit B2: 0,25 M H_2SO_4 ile aktive , B3: 0,5 M H_2SO_4 ile aktive B4: 1,0 M H_2SO_4 ile aktive B5: 3,0 M HCl ile aktive B6: 5,0 M HCl ile aktive B7: 7,0 M HCl ile aktive

Şekil 4.8. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin FT-IR spektrumu



Şekil 4.9. Ham ve 1,0 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonitin FT-IR spektrumu

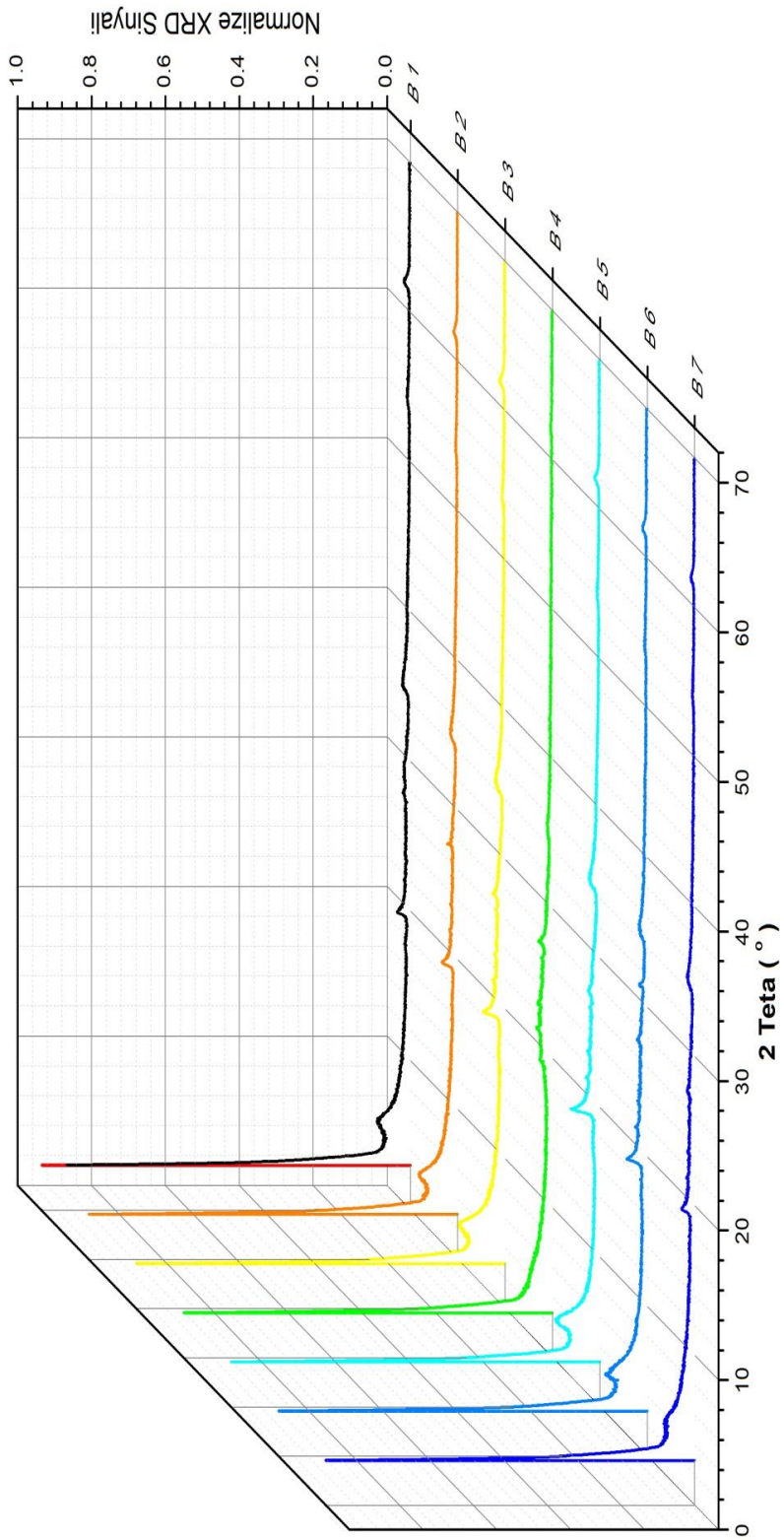
4.12.4. X−ışını kırınımı yöntemi (XRD)

Ham ve farklı asit derişimlerindeki beyaz bentonit numunelerinin kristalografik yapısını aydınlatmak için X−ışını kırınımı analizi yapılmış ve spektrumlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.11'de ham beyaz bentonit ile asit aktivasyonu sonrası en yüksek yüzey alanına sahip olan 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonitin X−ışını kırınım spektrumları yer almaktadır.

X−ışınları kırınımı analizinden elde edilen veriler kullanılarak, ham ve 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonite ait Bragg açıları (θ_B), FWHM (pik yarı yüksekliğindeki tam genişlik), tabakalar arası mesafe (d), kristalit boyutu (t) ve birim hücre boyutu (a) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.8). Her iki numunenin X−ışını kırınımı analizi sonuçları, ICSD (inorganik kristal yapı veritabanı) ile karşılaştırılmış ve ICSD kart numaraları ile kristal yapılar teyit edilmiştir.

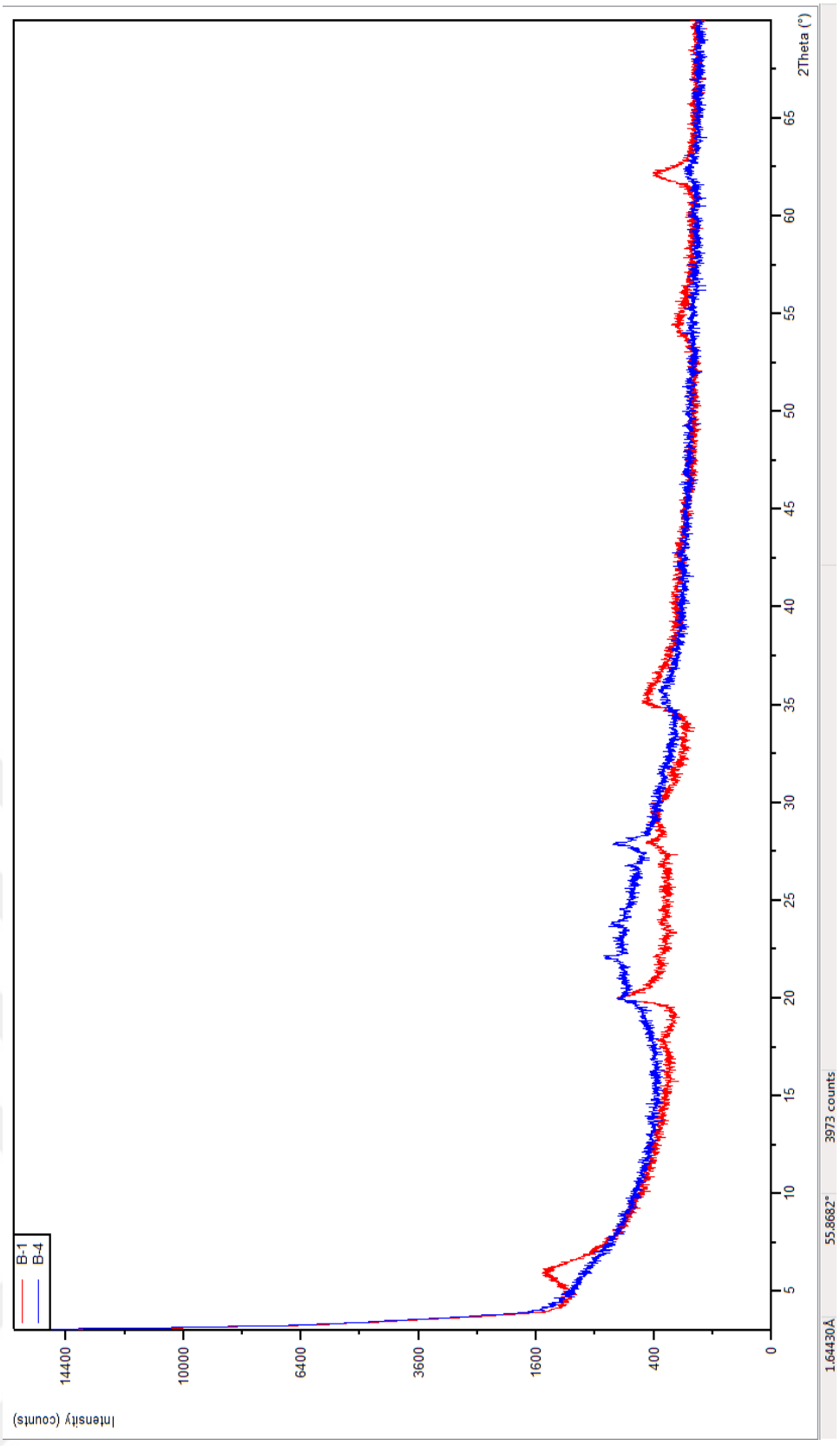
Çizelge 4.8. Ham − 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonite ait kristal parametreler

Numune	(θ_B)	FWHM	d(A˚)	t(A˚)	a(A˚)
Ham	5,8762	0,4684	15,0282	167,9411	15,0282
	19,9006	0,2007	4,4579	397,4088	4,4579
	34,9946	0,2676	2,5620	307,8155	2,5620
1 M H_2SO_4 ile aktive	19, 9594	0,2676	4,4449	298,0834	4,4449
	35,3984	1,0706	2,5337	77,0255	2,5337



B1: Ham beyaz bentonit B2: 0,25 M H_2SO_4 ile aktive , B3: 0,5 M H_2SO_4 ile aktive B4: 1,0 M H_2SO_4 ile aktive B5: 3,0 M HCl ile aktive B6: 5,0 M HCl ile aktive B7: 7,0 M HCl ile aktive

Şekil 4.10. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin X−ışını kırınım spektrumları



B1: Ham beyaz bentonit, B4: 1,0 M H_2SO_4 ile aktive bentonit

Şekil 4.10. Ham − 1,0 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonitin X−ışını kırınım spektrumları

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilen ham bentonitlerin XRD deseni, kil ve kil dışı mineraller için verilen standart XRD desenleri ile kıyaslanarak, 2 teta (θ) değerindeki piklerin hangi minerale karşılık geldiği belirlenmiştir. 2 θ=5,9°'de ham ve asit ile aktive bentonitlerin yapısında hâkim mineralin montmorillonit olduğu bunun yanı sıra ham beyaz bentonitin kristal yapısında; muskovit, anortit, feldspat, kristobalit ve kuvars mineralleri görülürken, asit ile aktive edilmiş beyaz bentonitlerde muskovit, kuvars, albit, zirkon, hauyne, diopsit mineralleri gibi safsızlıklar tespit edilmiştir. Asit aktivasyonu sonrası d(001) yansıma genişliğindeki artış montmorillonitin kristal kaybını göstermiştir. H_2SO_4 aktivasyonu ile gerçekleşen pik kayması, Ca^{2+} iyonu ile H^+ iyonlarının yer değiştirmesinden kaynaklanan katman bölgesindeki azalmayı ifade etmektedir. Montmorillonitine karşılık gelen diğer piklere ait (4,4 A˚ ve 2,53 A˚) şiddetlerin, artan asit derişimlerine bağlı olarak azalma gösterdiği belirlenmiştir.

4.12.5. X−ışınları floresans spektrometresi (XRF)

Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin yapısında yer alan metallerin miktarı Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

İki farklı asit (H_2SO_4 ve HCl) ile muamele edilmiş beyaz bentonitlerin, artan asit derişimlerinde MgO, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 yüzdelerinde azalma, SiO_2 yüzdelerinde ise nispi olarak artış görülmektedir. Artan asit derişimi ile simektitin değişebilen katyonlarından Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} gibi yapısal katyonların uzaklaştırılmasına bağlı olarak, bentonitin bağıl SiO_2 içeriğinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. Ham beyaz bentonitin SiO_2 miktarı % 64,83 iken 1 M H_2SO_4 ile muamele edilen beyaz bentonitte SiO_2 miktarı % 93,69 olarak en yüksek değerde tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin yapısındaki metallerin yüzde değeri

Numune	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ti (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na (%)	K (%)	P (%)	S (%)	V (%)	Cr (%)	Mn (%)	Zn (%)	Ni (%)
Ham beyaz	30,01	12,36	2,55	0,17	1,01	3,20	0,22	< DL	0,16	0,01	0,02	< DL	0,06	0,02	0,09
0,25 M H_2SO_4 ile aktive	33,02	11,53	1,93	0,19	0,22	2,16	< DL	< DL	0,14	< DL	0,01	< DL	0,06	0,02	0,05
0,5 M H_2SO_4 ile aktive	35,29	9,84	1,31	0,16	0,16	1,82	< DL	< DL	0,12	< DL	< DL	< DL	0,04	0,01	0,03
1,0 M H_2SO_4 ile aktive	43,79	2,50	0,27	0,11	0,14	0,29	< DL	< DL	0,12	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0,01
3,0 M HCl ile aktive	33,45	11,16	1,70	0,16	0,17	2,24	< DL	< DL	0,13	< DL	< DL	< DL	0,05	0,02	0,05
5,0 M HCl ile aktive	35,20	9,97	1,35	0,15	0,14	1,90	< DL	< DL	0,13	< DL	< DL	< DL	0,04	0,01	0,04
7,0 M HCl ile aktive	35,30	9,92	1,28	0,16	0,18	1,88	< DL	< DL	0,13	< DL	< DL	< DL	0,04	0,01	0,04

DL: Dedeksiyon limiti

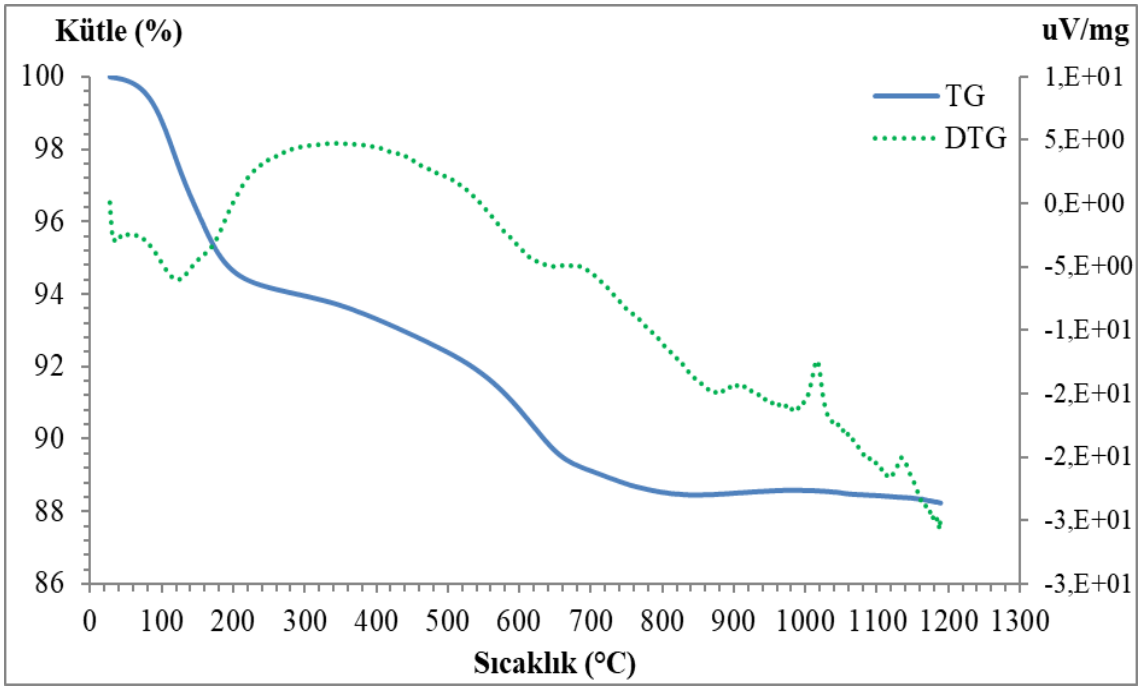
Çizelge 4.10. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin yapısındaki metallerin oksit formlarının yüzde değeri

Numune	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	SO_3 (%)	V_2O_5 (%)	Cr_2O_3 (%)	MnO (%)	ZnO (%)	NiO (%)
Ham beyaz	64,83	23,36	3,65	0,29	1,41	5,31	0,30	<DL	0,37	0,03	0,03	< DL	0,08	0,03	0,12
0,25 M H_2SO_4 ile aktive	70,64	21,78	2,76	0,33	0,31	3,56	< DL	< DL	0,33	0,01	0,01	< DL	0,07	0,02	0,06
0,5 M H_2SO_4 ile aktive	75,49	18,58	1,88	0,26	0,22	3,01	< DL	< DL	0,27	0,01	< DL	< DL	0,05	< DL	0,04
1,0 M H_2SO_4 ile aktive	93,69	4,72	0,38	0,19	0,19	0,48	< DL	< DL	0,27	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
3,0 M HCl ile aktive	71,56	21,08	2,44	0,27	0,24	3,72	< DL	< DL	0,30	< DL	0,01	< DL	0,07	< DL	0,06
5,0 M HCl ile aktive	75,08	18,83	1,93	0,25	0,20	3,14	< DL	< DL	0,30	< DL	< DL	< DL	0,06	< DL	0,05
7,0 M HCl ile aktive	75,09	18,75	1,83	0,26	0,25	3,11	< DL	< DL	0,29	< DL	< DL	< DL	0,06	< DL	0,05

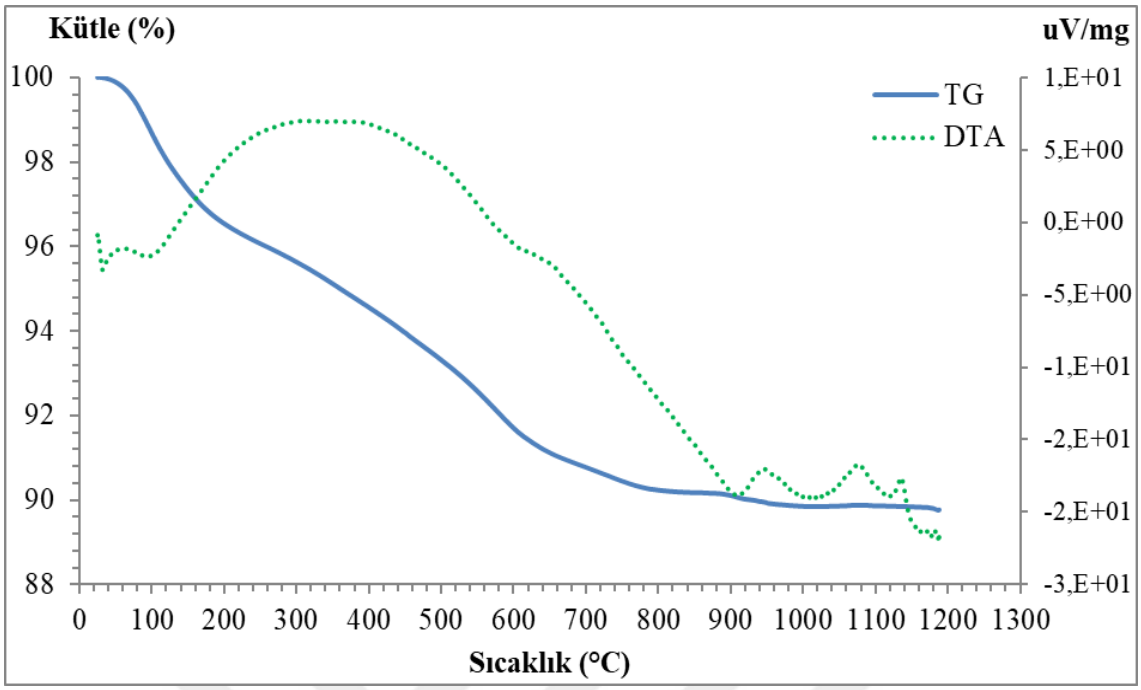
DL: Dedeksiyon limiti

4.12.6. Termogravimetrik Analiz (TG−DTA)

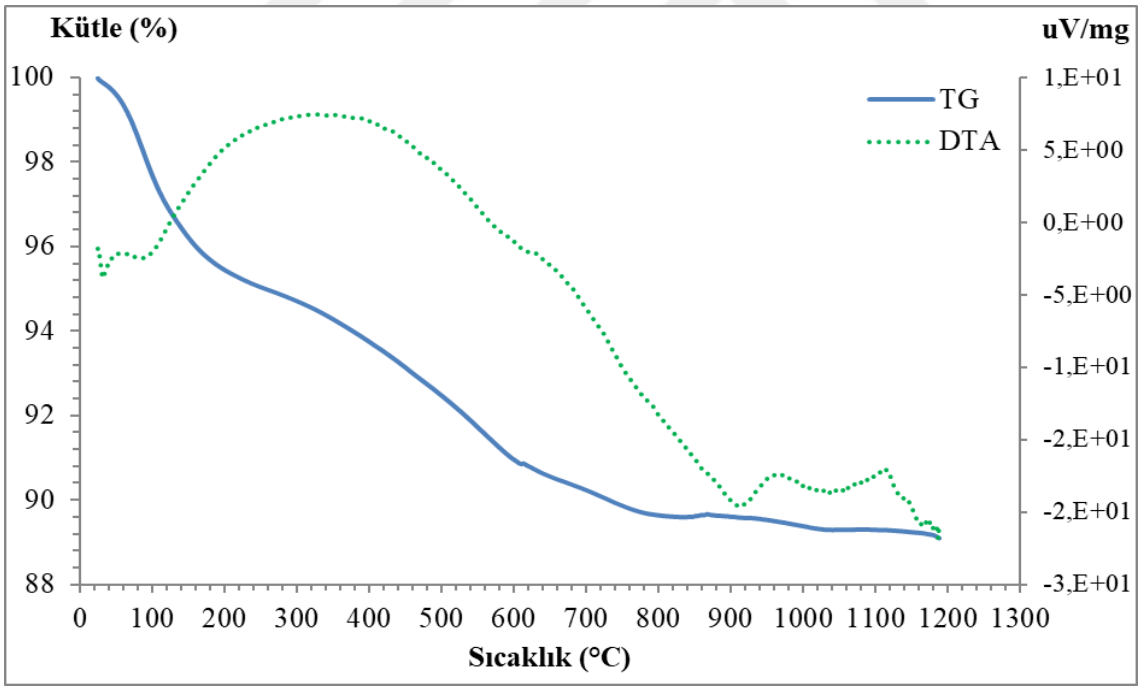
Kontrollü sıcaklık değişimiyle maddenin kütlesinde gözlenen farklılıklar (azalma/artma), sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenerek, ham ve farklı asit derişimlerindeki iki asit ile aktive edilmiş beyaz bentonitin kütlesinde meydana gelen değişimleri gösteren termal bozunma eğrileri (Şekil 4.12 − Şekil 4.18) ve kütle kayıp değerleri (Çizelge 4.11) elde edilmiştir.



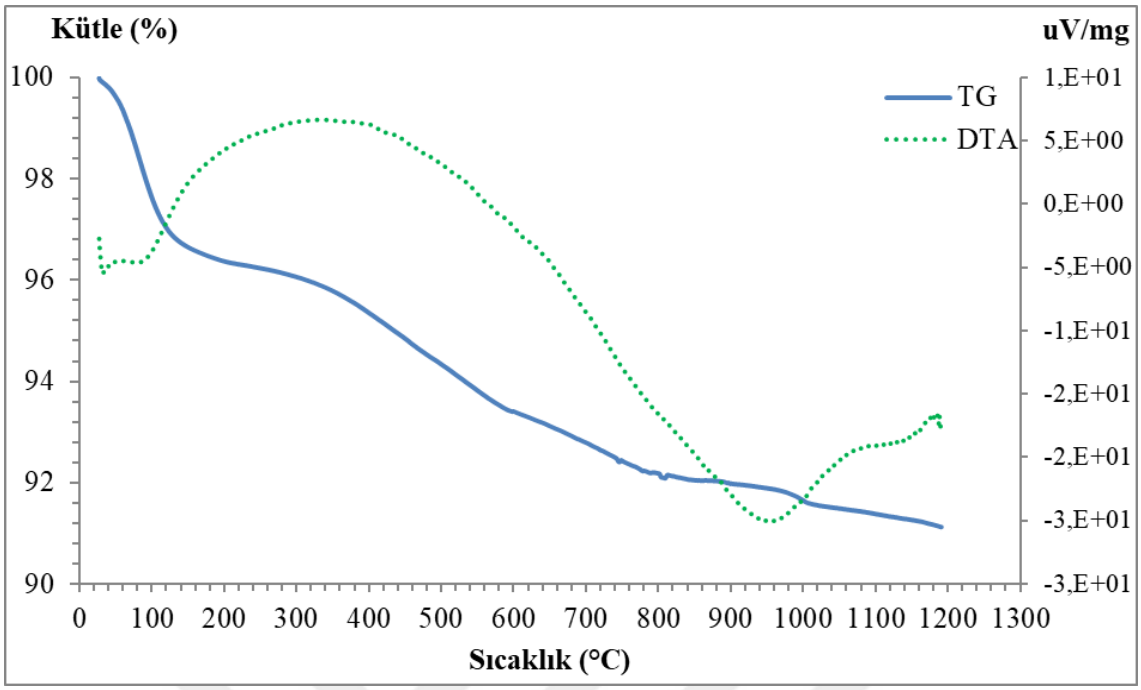
Şekil 4.11. Ham beyaz bentonitin termal bozunma eğrisi



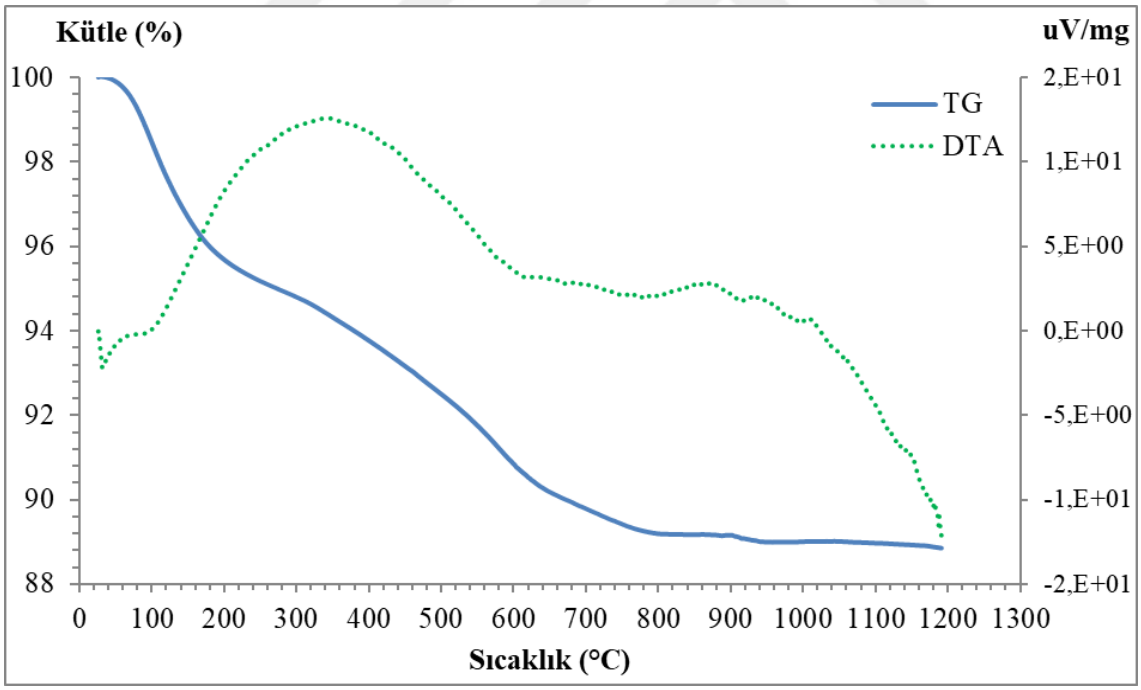
Şekil 4.12. 0,25 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonitin termal bozunma eğrisi



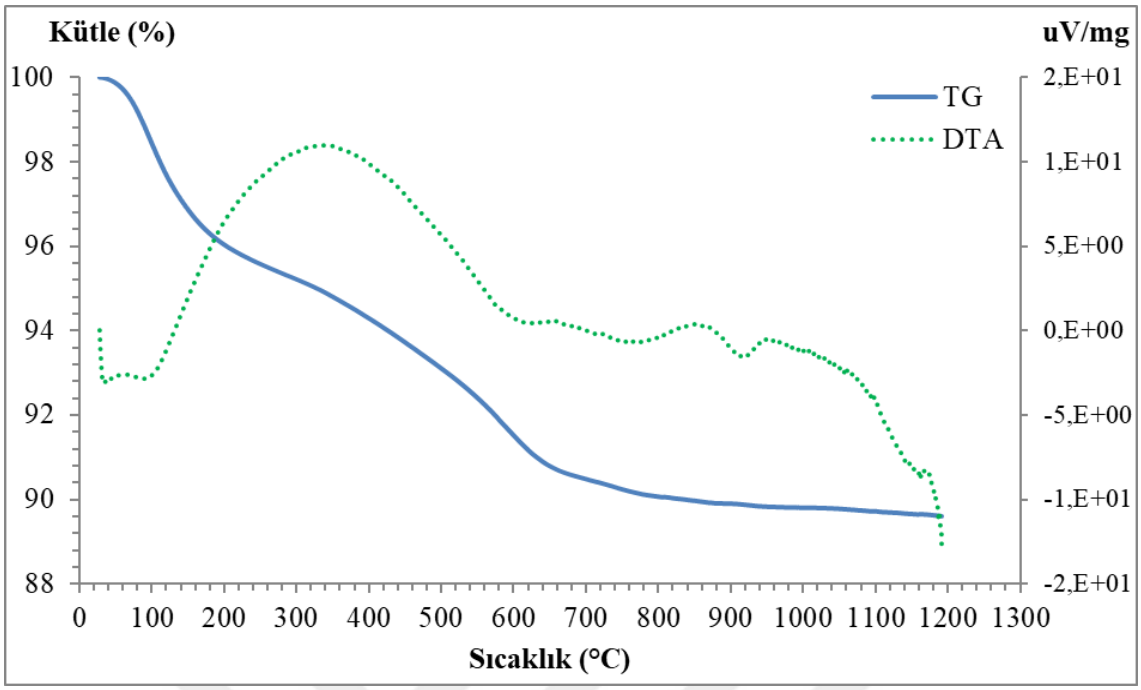
Şekil 4.13. 0,5 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonitin termal bozunma eğrisi



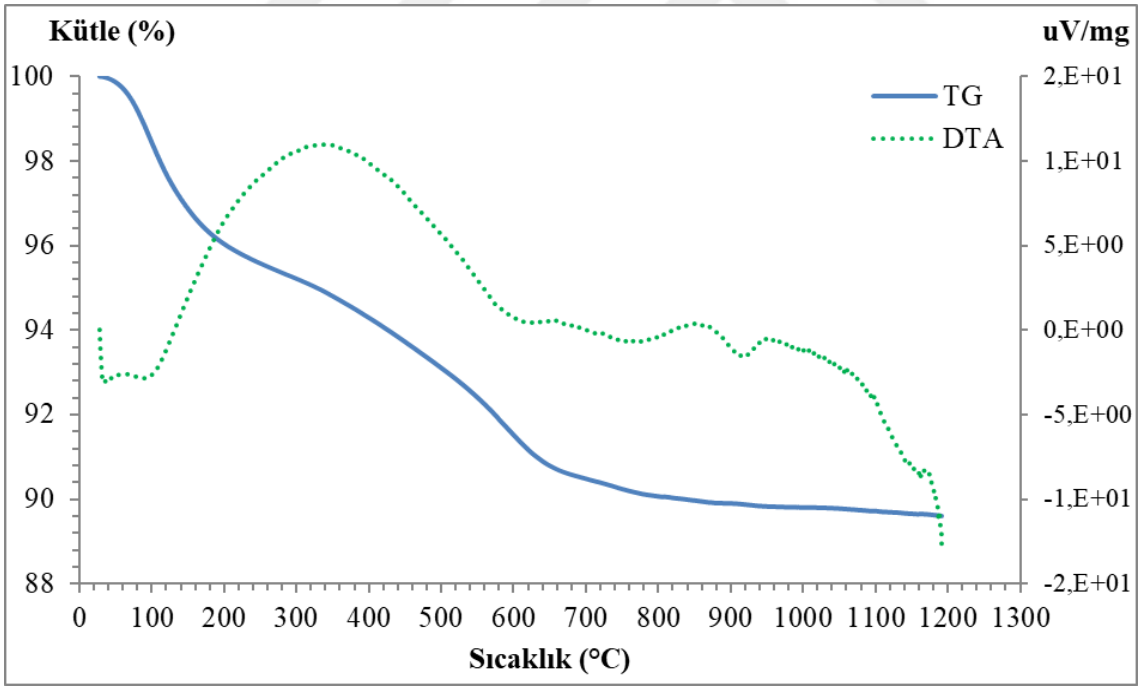
Şekil 4.14. 1,0 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonitin termal bozunma eğrisi



Şekil 4.15. 3,0 M HCl ile aktive beyaz bentonitin termal bozunma eğrisi



Şekil 4.16. 5,0 M HCl ile aktive beyaz bentonitin termal bozunma eğrisi



Şekil 4.17. 7,0 M HCl ile aktive beyaz bentonitin termal bozunma eğrisi

Çizelge 4.11. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin termogravimetrik analizleri ile numunelerin sıcaklığa karşı toplam kütle kayıpları

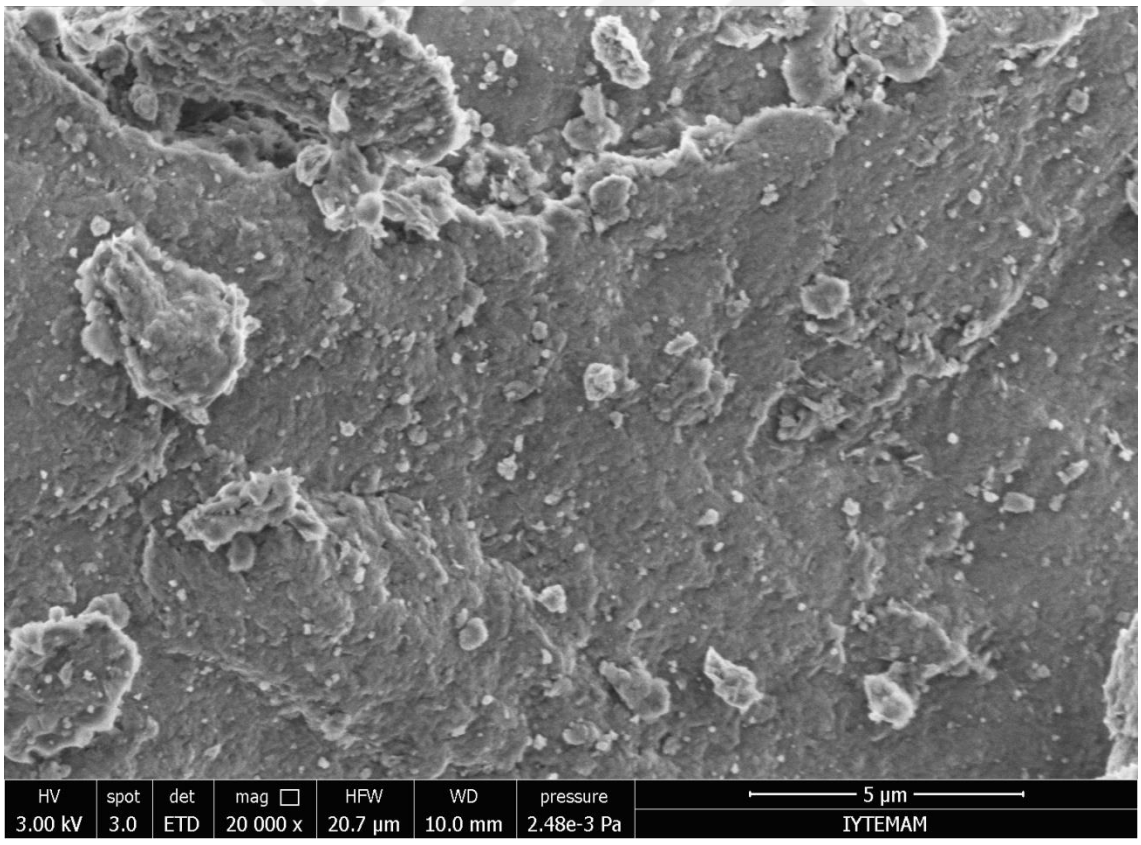
Numune	Termal Aralık (˚C)	Toplam Kütle Kaybı (%)
Ham beyaz bentonit	20−200 200−550 925−950 970−1030	11,8
0,25 M H_2SO_4 ile aktive	20−200 200−550 925−950 970−1030	10,9
0,50 M H_2SO_4 ile aktive	20−200 200−550 925−950 970−1030	10,2
1,00 M H_2SO_4 ile aktive	20−200 200−550 850−1050	8,9
3,00 M HCl ile aktive	20−200 200−550	11,1
5,00 M HCl ile aktive	20−200 200−550	10,4
7,00 M HCl ile aktive	20−200 200−550	10,1

Kil minerallerinin termal analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıklarda su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları görülmektedir. Buna ilaveten kilde bulunan kil dışı bileşenler ve safsızlıklar da termik bozunmaya uğrayabilirler. Ham beyaz bentonitin DTA termogramında 20−200˚C aralığında % 6'lık kütle kaybı ile görülen endotermik pik, tabakalar arası suyun dehidrasyonunu göstermektedir. 200−550˚C aralığında % 2,5'lik kütle kaybı ise yapıdaki kristal suyun dehidratasyonuna karşılık gelmektedir. 925−950˚C aralığında görülen ekzotermik pik; bentonitin dehidroksilasyonuna, 970−1030˚C aralığında görülen keskin ekzotermik pik ise; yeniden kristalleşmeye aittir. 20-1200˚C aralığında toplam kütle kaybı % 11,8 olarak görülmektedir. 0,25 M ve 0,5 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonitin DTA termogramında ham beyaz bentonit numunesi ile aynı termal aralıklarda benzer pikler görülmüştür ve numunelere ait toplam kütle kayıpları sırasıyla % 10,9 ve % 10,2 olarak belirlenmiştir. 1 M H_2SO_4 ile aktive edilen beyaz bentonitin, diğer numunelerden farklı olarak 850−1050 termal aralığında görülen endotermik pik kil mineral yapısının çökmesine ve yeni kristal fazların oluşmasına aittir. Numunenin 20−1200˚C aralığında toplam kütle

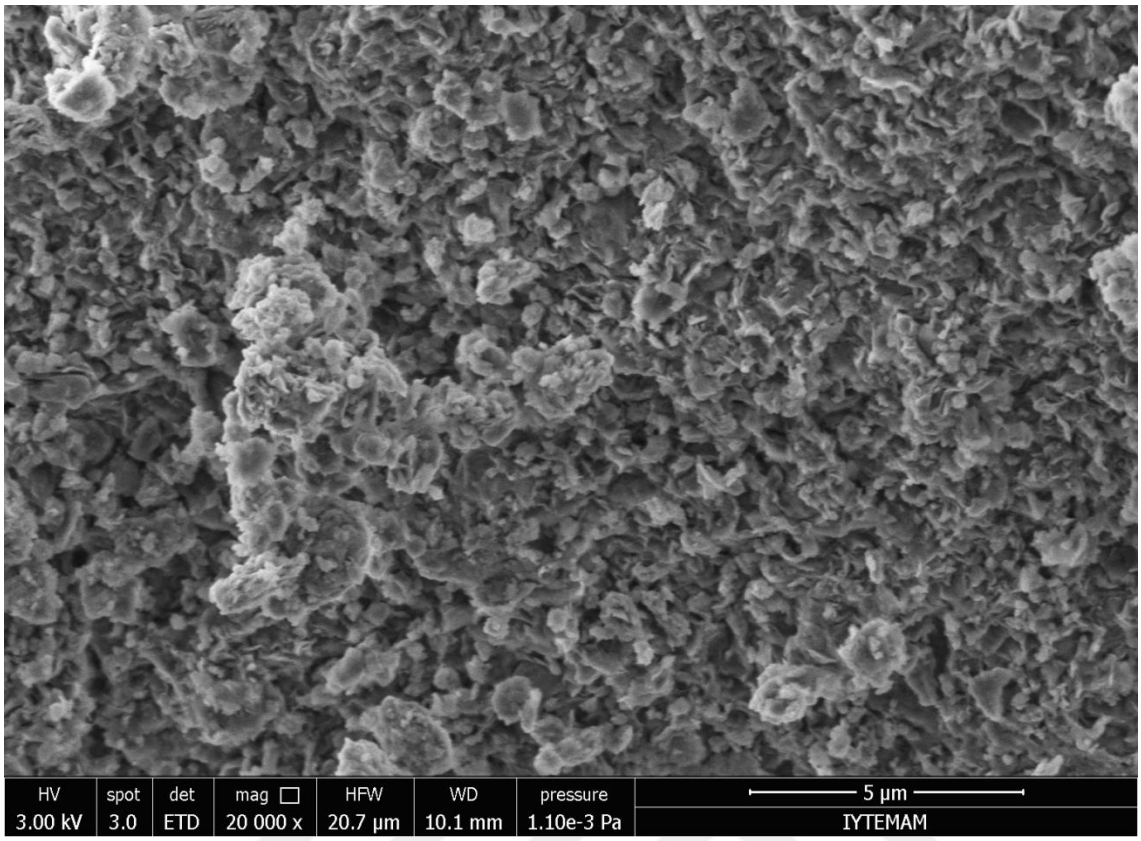
kaybı % 8,9'dur. HCl asit ile aktive edilen beyaz bentonitlerin DTA termogramında 20−200˚C ve 200−550˚C aralığında endotermik pikler görülmüştür ve toplam kütle kayıpları sırasıyla % 11,1, % 10,4 ve % 10,1 olarak belirlenmiştir.

4.12.7. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X−Ray Analizi (EDX)

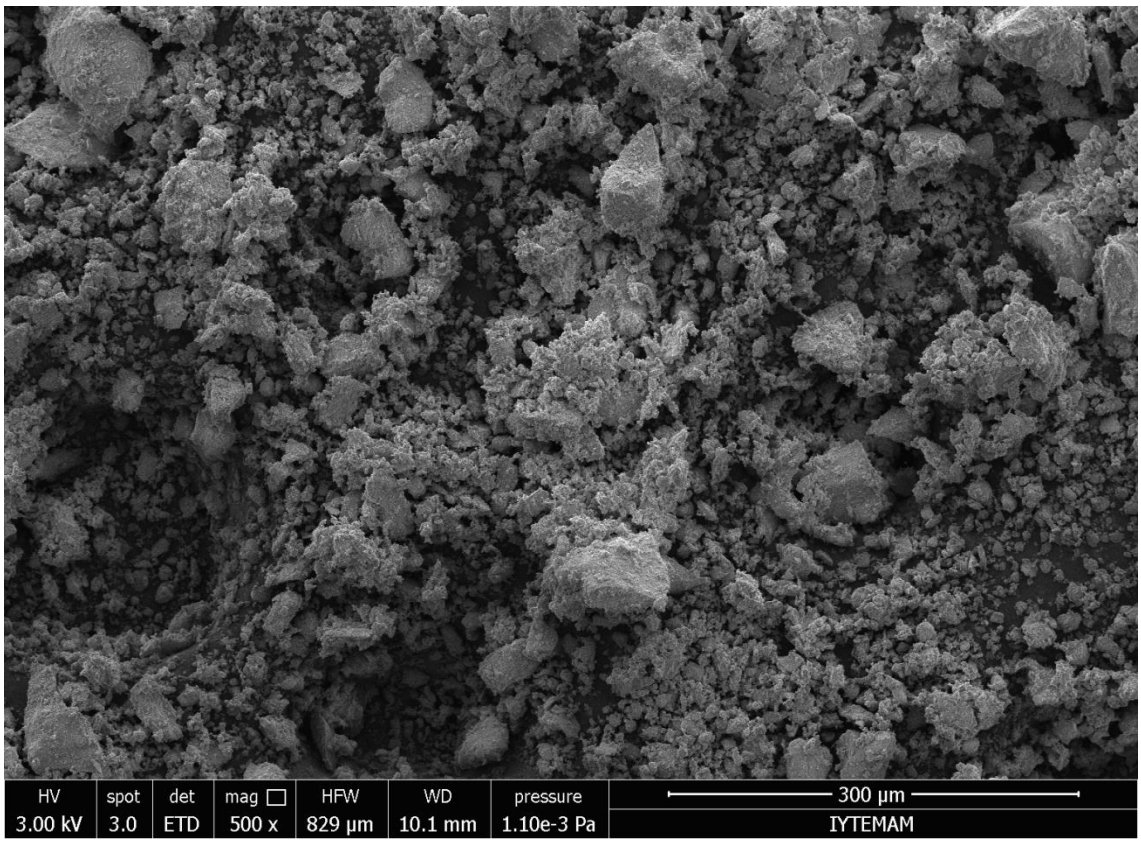
Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin temel karakteristik yapısının belirlenmesi amacıyla yapılan taramalı elektron mikroskobi çalışması sonucu elde edilen görüntülerde, asit ile muamele edilmiş örneklerdeki por yapıları açık bir şekilde gözlenmiştir. Asit konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak numunenin poroz yapısında da değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Ham ve asit ile aktive edilmiş beyaz bentonit numunelerinin elemental dağılımı ve kompozisyonunun nicel sonuçları EDX analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.12).



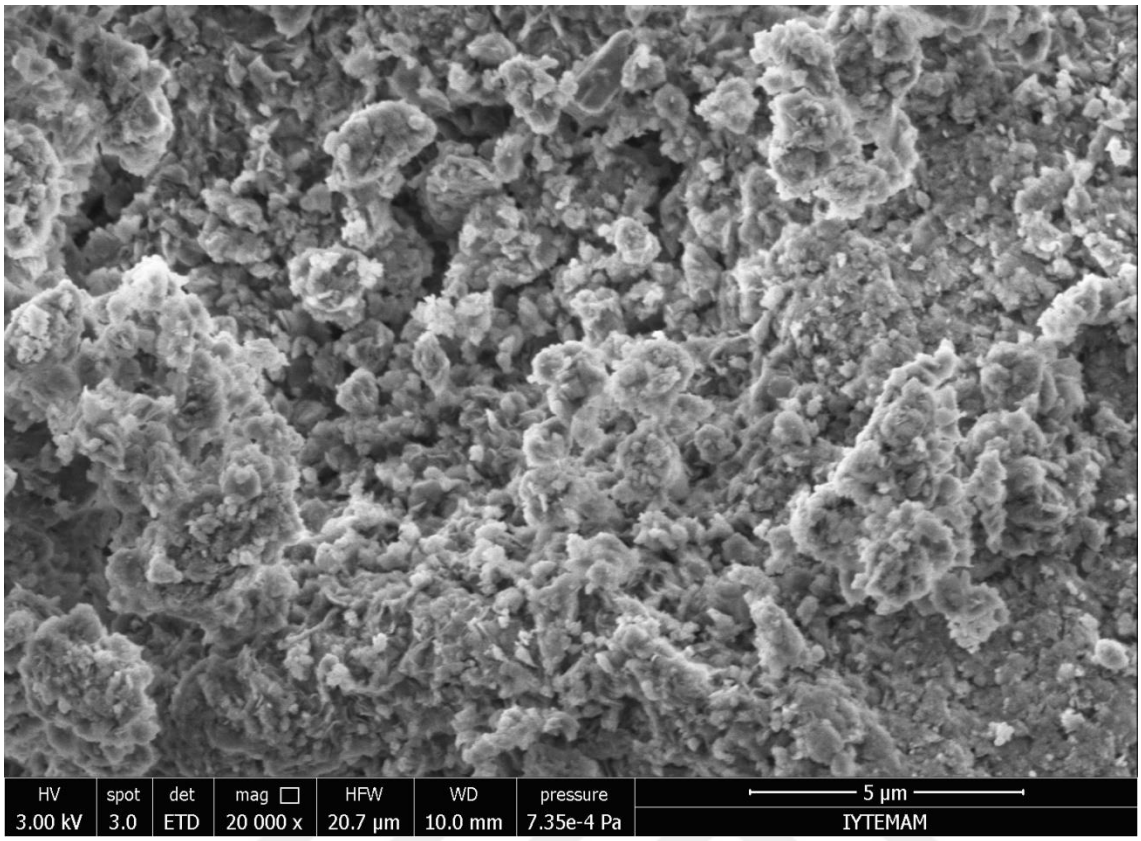
Resim 4.7. Ham beyaz bentonit SEM görüntüsü



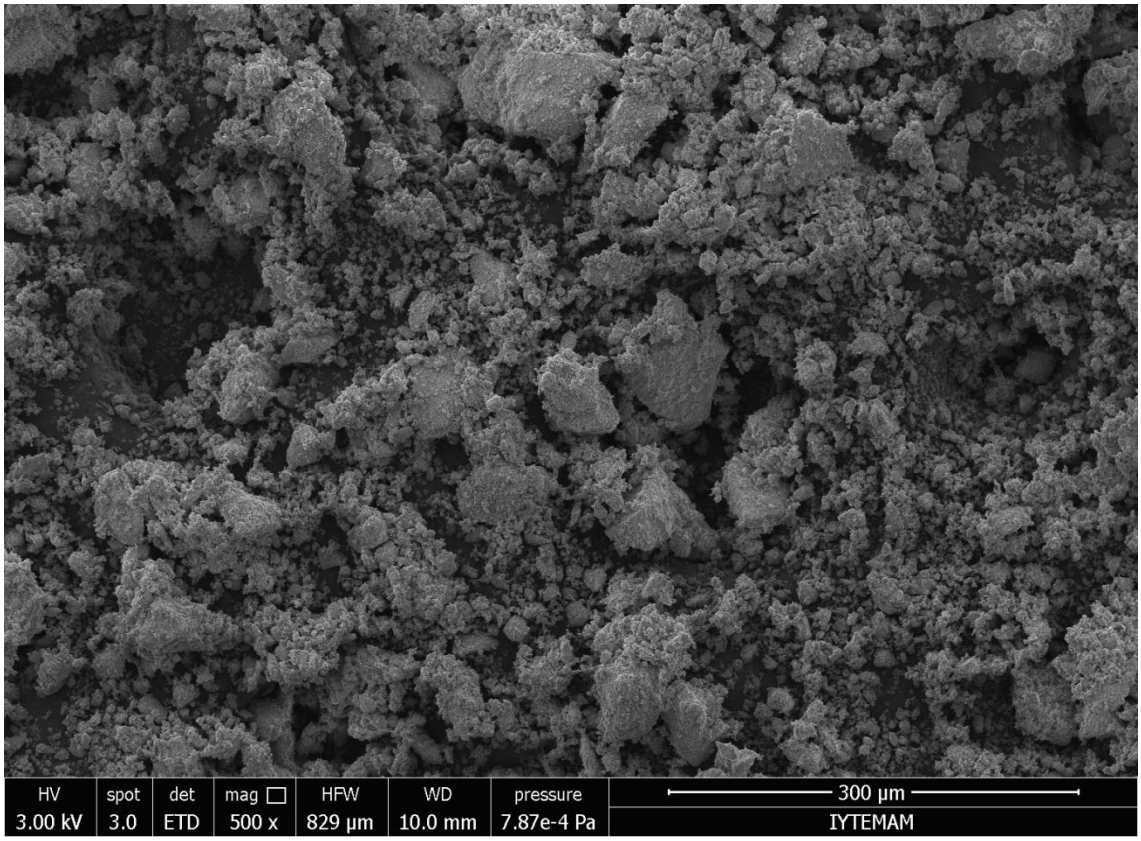
Resim 4.8. 0,25 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



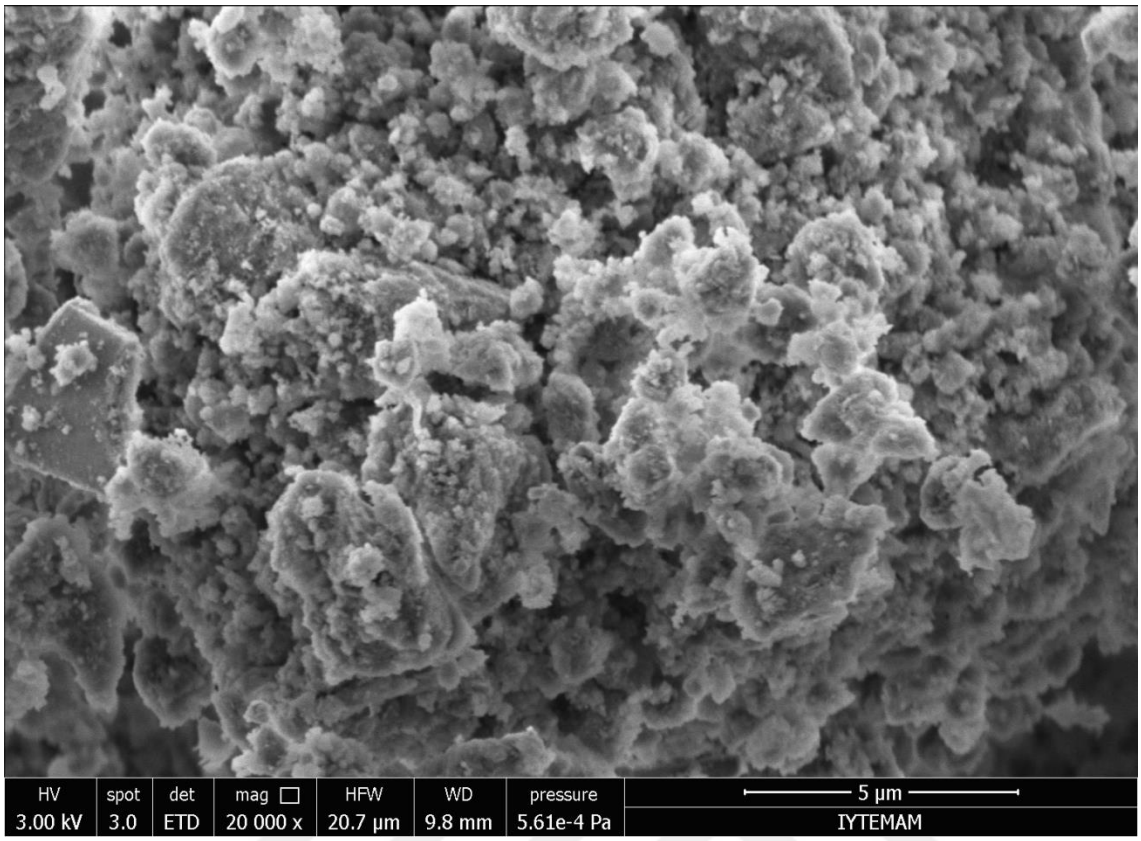
Resim 4.8. (devam) 0,25 M H2SO4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



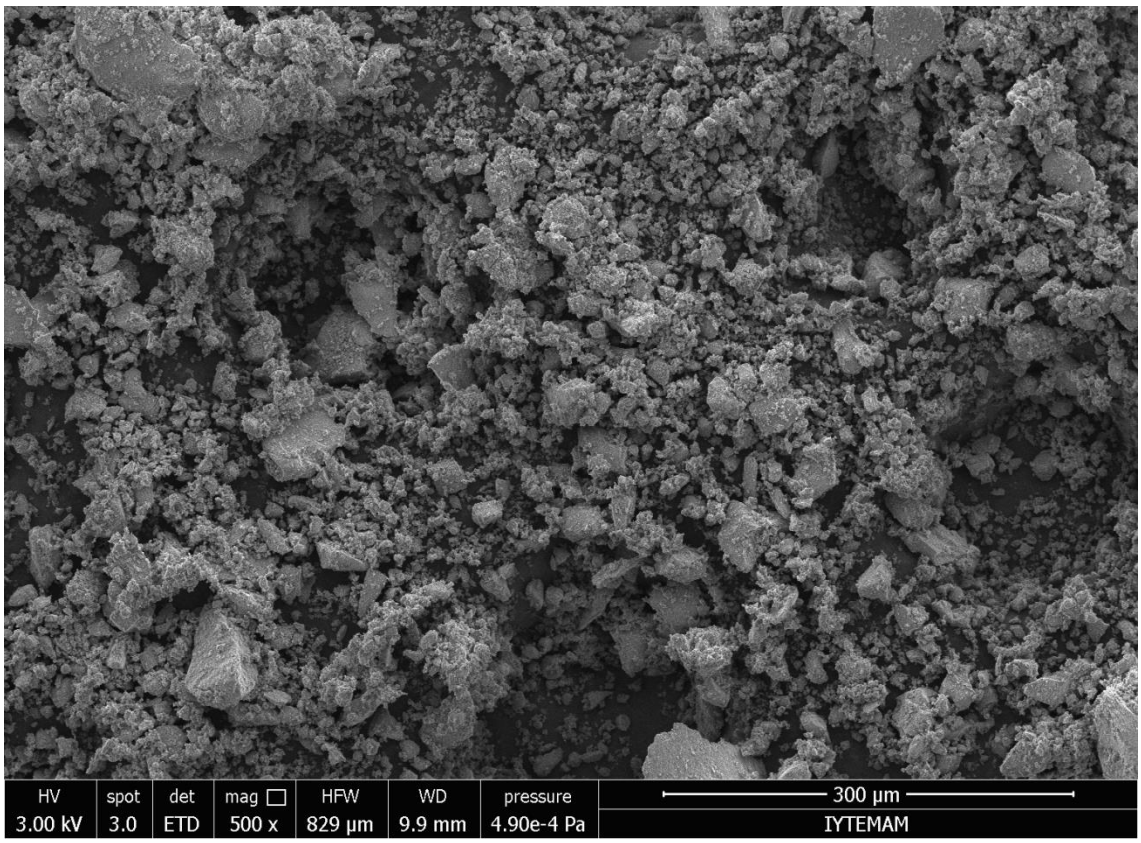
Resim 4.9. 0,5 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



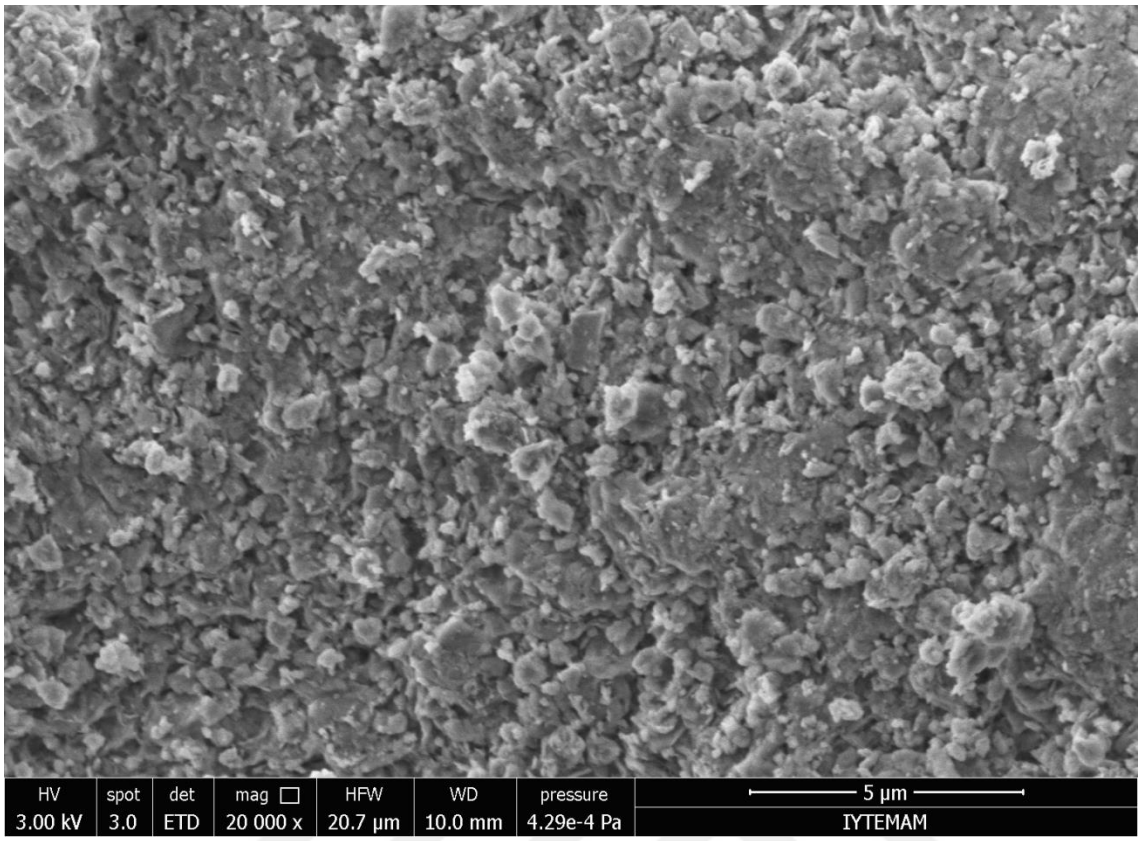
Resim 4.9. (devam) 0,5 M H2SO4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



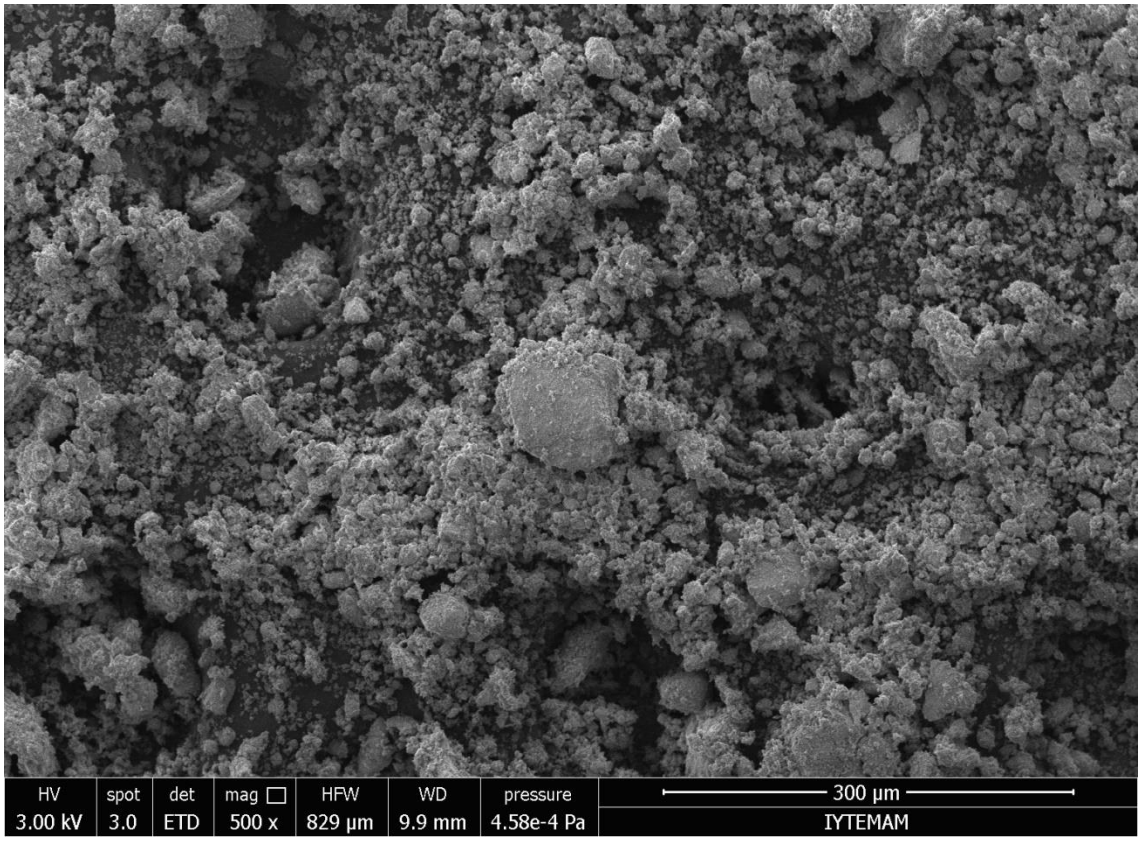
Resim 4.10. 1,0 M H_2SO_4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



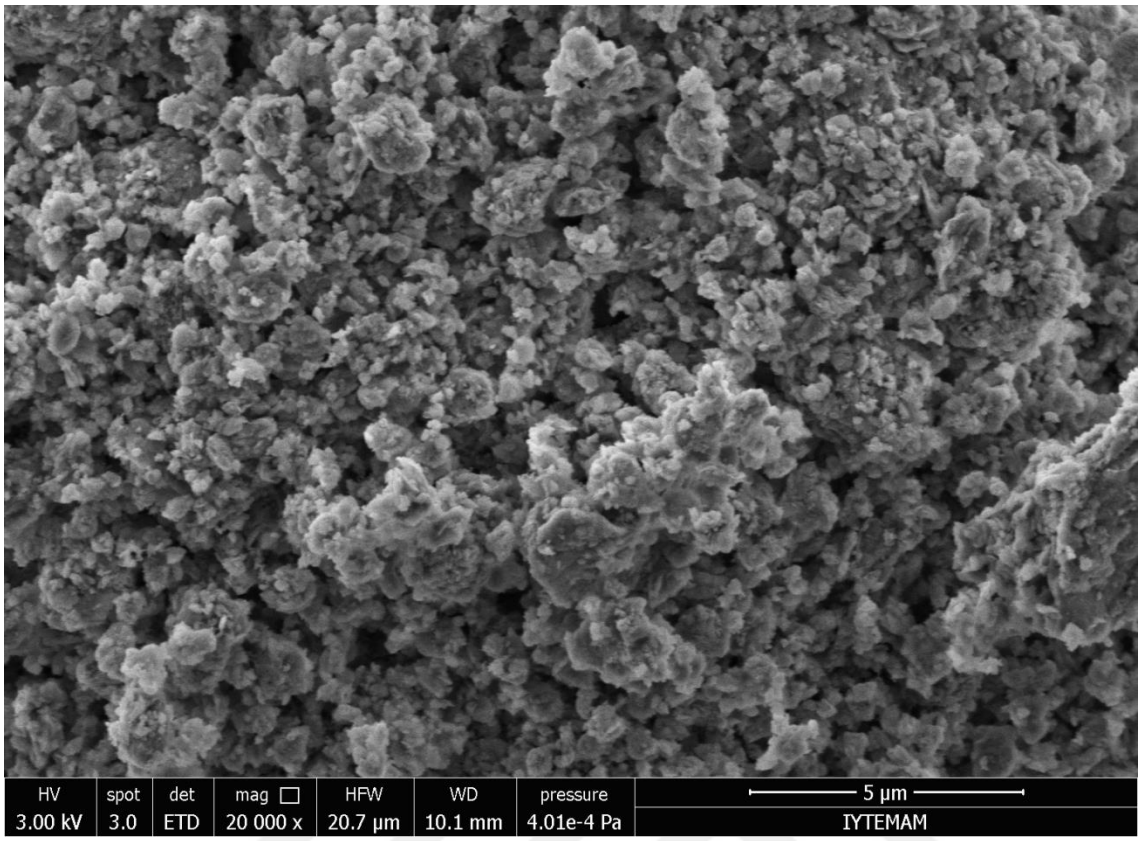
Resim 4.10. (devam) 1,0 M H2SO4 ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



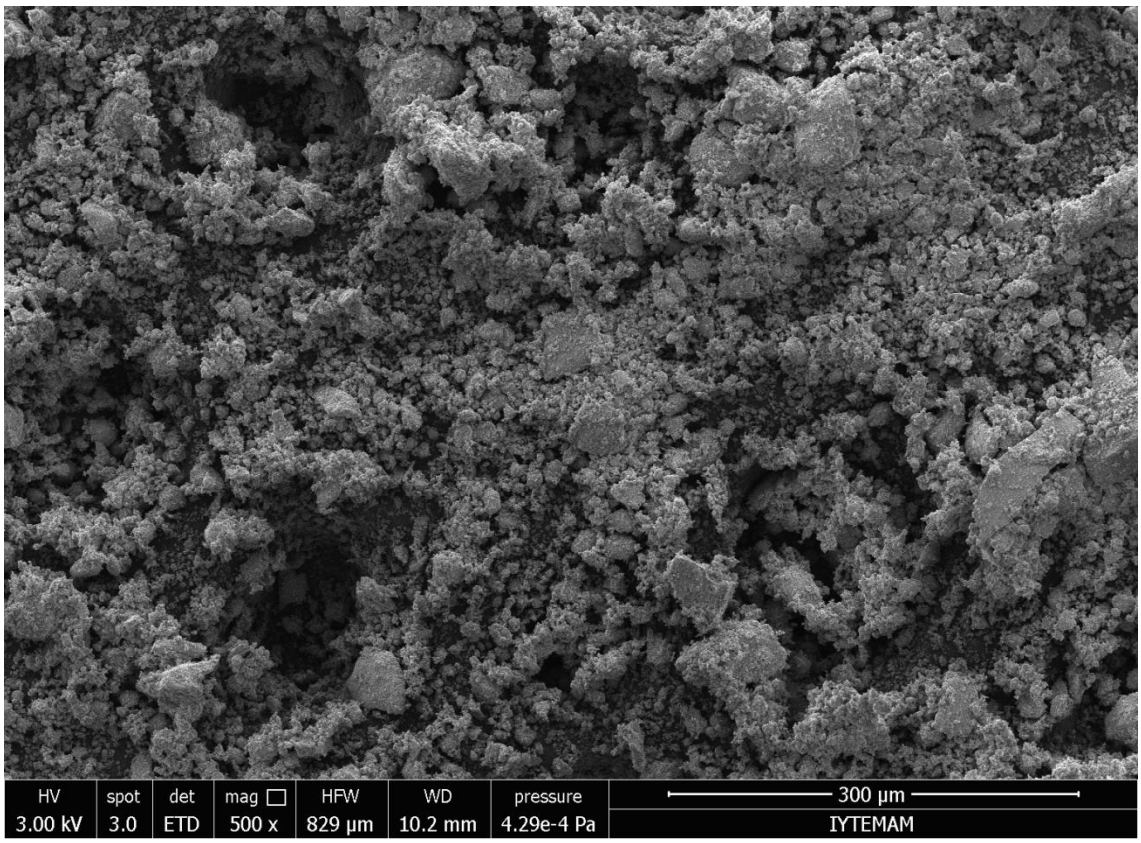
Resim 4.11. 3,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



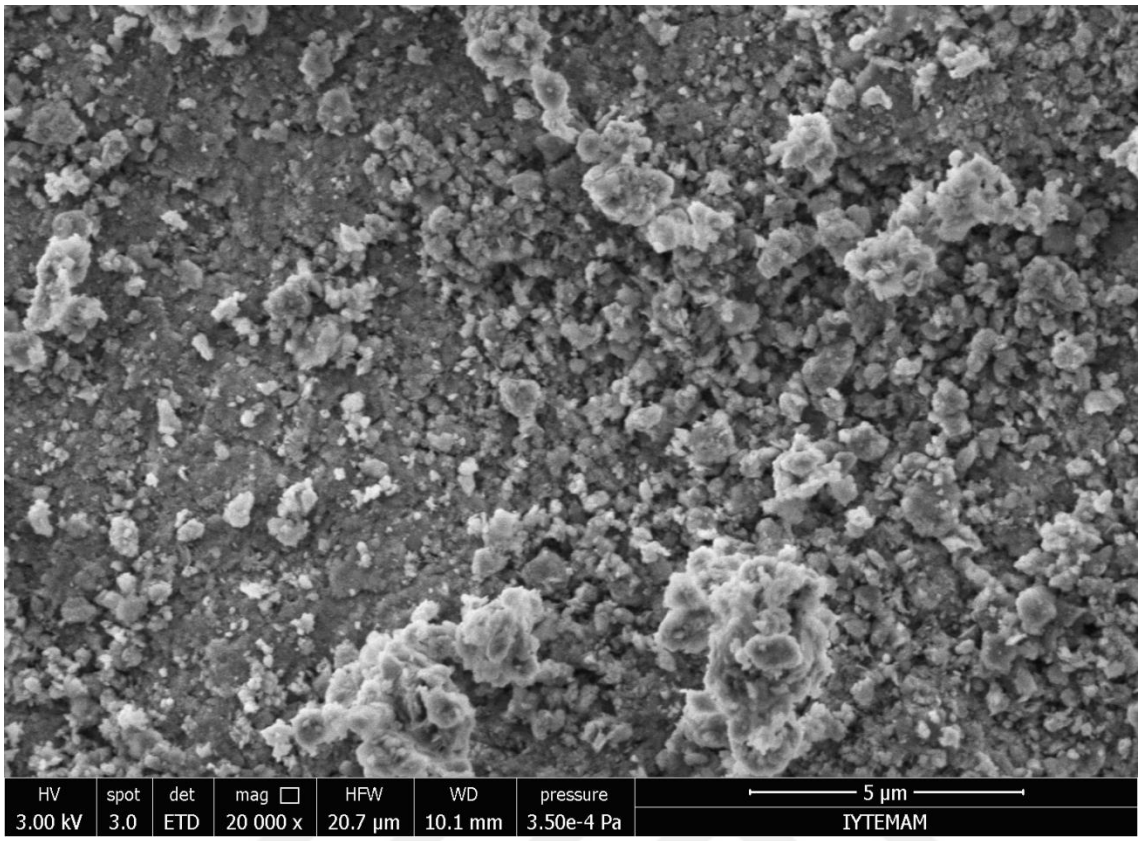
Resim 4.11. (devam) 3,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



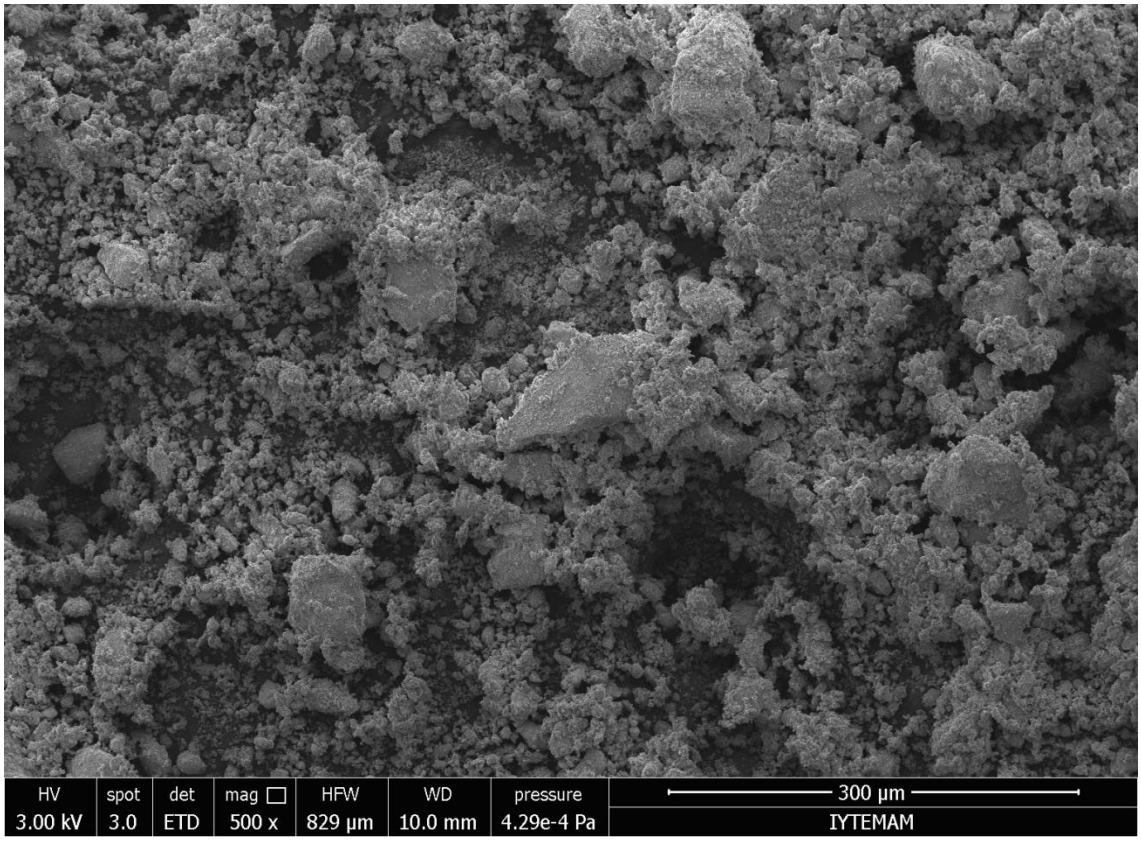
Resim 4.12. 5,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



Resim 4.12. (devam) 5,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



Resim 4.13. 7,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü



Resim 4.13. (devam) 7,0 M HCl ile aktive beyaz bentonit SEM görüntüsü

Çizelge 4.12. Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen beyaz bentonitlerin EDX sonuçları

	O (%)		Na (%)		Mg (%)		Al (%)		Si (%)		Ca (%)		Fe (%)	
Numune	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A
Ham	61,8	74,0	0,74	0,61	3,23	2,55	8,57	6,09	23,2	15,9	0,65	0,31	1,79	0,62
0,25M H_2SO_4	62,0	74,1	< DL	<DL	2,10	1,65	8,68	6,16	26,0	17,7	< DL	< DL	1,34	0,46
0,5M H_2SO_4	62,6	74,6	< DL	< DL	2,06	1,61	7,54	5,33	26,5	18,0	< DL	< DL	1,33	0,44
1,0M H_2SO_4	64,4	76,0	< DL	< DL	0,28	0,22	1,75	1,23	33,6	22,6	< DL	< DL	-	-
3,0M HCl	62,8	74,6	< DL	< DL	2,37	1,85	8,29	5,84	25,0	16,9	< DL	< DL	0,88	0,30
5,0M HCl	64,7	76,1	< DL	< DL	2,02	1,57	7,08	4,94	25,6	17,2	< DL	< DL	0,69	0,23
7,0M HCl	65,3	77,0	< DL	< DL	1,68	1,31	5,97	4,06	26,2	17,5	< DL	< DL	0,53	0,18

DL: Dedeksiyon Limiti, K: Kütle, A: Atomik

Na ve Ca metalleri, H_2SO_4 ve HCl asit ile aktive edilmiş beyaz bentonit numunelerinde görülmezken, ham numunenin yapısında az miktarda da (Na % 0,74, Ca % 0,65) olsa yer almaktadır. Her iki asit ile muamele edilmiş numunelerde artan asit derişimine bağlı olarak Mg, Al ve Fe yüzdelerinde azalma, Si ve O yüzdelerinde ise artış görülmektedir. Farklı derişimlerdeki asitler ile aktivasyon işleminden sonra bentonitin yapısından Al katyonunun uzaklaştığı ve Al^{3+} iyonunun H^+ iyonu ile yer değiştirmesinden dolayı Si/Al oranının artış gösterdiği düşünülmektedir. Ham numunenin Si/Al oranının % 2,7 olduğu ve asit ile muamele edilen numuneler arasından da en yüksek Si/Al oranının 1 M H_2SO_4 asit ile muamele edilmiş beyaz bentonitte (% 19,2) olduğu belirlenmiştir.

4.13. Deneysel Tasarım

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(VI) adsorpsiyonu

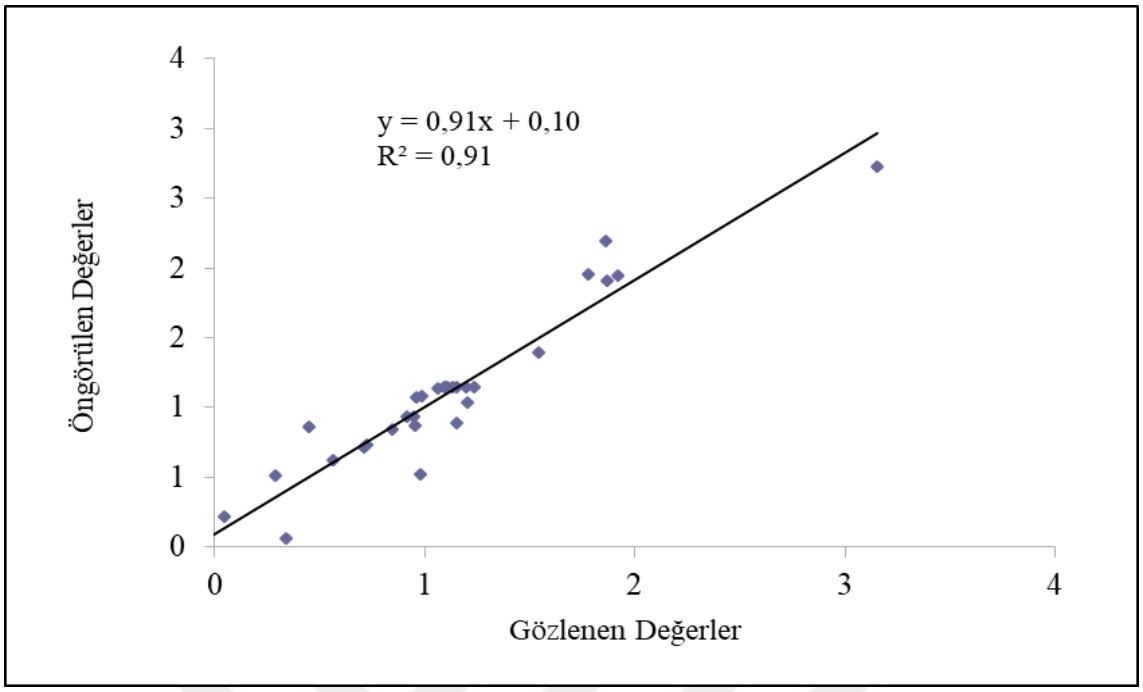
1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit için Cr(VI) alım denemeleri Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) modeli kullanılarak merkez noktalarda 7 tekrar ile dört farklı bağımsız değişkenin (ortamın pH'ı (X_1), sıcaklık (X_2), krom derişimi (X_3) ve temas süresi (X_4)) incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) alım denemeleri için Çizelge 3.5'te verilen değişken aralık ve seviyeleri ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait bağımsız değişkenlerle

yapılan deneysel tasarım sonucundan elde edilen verilerle (Çizelge 4.13) en küçük kareler yöntemi kullanılarak regresyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.19'da elde edilen deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki uyumun grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Cr(VI) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı

	Kodlanmış Değerler				Cevap Değerleri q (mg/g)		
Deney No	X_1	X_2	X_3	X_4	Deneysel değerler	Öngörülen değerler	Artık değerler
1	1	1	1	1	0,29	0,51	-0,23
2	1	1	1	-1	0,73	0,74	-0,01
3	1	1	-1	1	-0,02	0,02	-0,05
4	1	1	-1	-1	0,05	0,22	-0,17
5	1	-1	1	1	0,95	0,94	0,01
6	1	-1	1	-1	0,95	0,87	0,08
7	1	-1	-1	1	0,71	0,72	-0,01
8	1	-1	-1	-1	0,56	0,62	-0,06
9	-1	1	1	1	1,92	1,95	-0,03
10	-1	1	1	-1	1,86	2,19	-0,33
11	-1	1	-1	1	0,45	0,87	-0,42
12	-1	1	-1	-1	0,98	1,08	-0,10
13	-1	-1	1	1	1,78	1,95	-0,17
14	-1	-1	1	-1	1,86	1,91	-0,05
15	-1	-1	-1	1	1,06	1,14	-0,08
16	-1	-1	-1	-1	0,96	1,07	-0,11
17	2	0	0	0	0,85	0,84	0,00
18	-2	0	0	0	3,15	2,72	0,43
19	0	2	0	0	0,98	0,52	0,45
20	0	-2	0	0	0,91	0,94	-0,02
21	0	0	2	0	1,54	1,39	0,15
22	0	0	-2	0	0,34	0,06	0,28
23	0	0	0	2	1,15	0,89	0,27
24	0	0	0	-2	1,20	1,04	0,16
25	0	0	0	0	1,13	1,14	-0,01
26	0	0	0	0	1,11	1,14	-0,04
27	0	0	0	0	1,09	1,14	-0,05
28	0	0	0	0	1,10	1,14	-0,05
29	0	0	0	0	1,19	1,14	0,05
30	0	0	0	0	1,15	1,14	0,01
31	0	0	0	0	1,23	1,14	0,09

X_1: pH, X_2: Sıcaklık, X_3: Başlangıç Cr(VI) derişimi, X_4: Temas süresi



Şekil 4.18. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(VI) adsorpsiyon denemelerinde deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki

Adsorban üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu Çizelge 4.14'te, Cr(VI) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri ise Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu

	df	SS	MS	Model F	Anlamlılık F
Regresyon	14	10,49	0,75	11,41	$8,55x10^{-6}$
Fark	16	1,05	0,07		
Toplam	30	11,54			

Çoklu R=0,95, R^2=0,91, Ayarlı R^2=0,83

Uygulanan modelin % 95 güven aralığı içerisindeki ANOVA (Analysis of Variance) analizi incelenmiş ve model ile deneysel bulguların uyumuna bakılmıştır. Anlamlılık F değerinin 0,05 den küçük olması (% 95 güven aralığında) modelin istatistiksel olarak önemli olduğunun göstergesidir. Modelin Anlamlılık F değeri $8,55x10^{-6}$ ($P<0,05$) ve Model F değeri 11,41 olduğundan, regresyon istatistiki olarak anlamlı bulunmuştur. Korelasyon katsayısı (R^2) değerinin % 91 olarak belirlenmesi, gözlenen değerler ile

öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.14).

Deneysel tasarım yöntemi ile Cr(VI) adsorpsiyon denemelerinden elde edilen, kodlanmış değerler üzerinden gösterilen student t−testi ile elde edilen tam polinomal denklem Eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$y_{tam} = 1{,}14 - 0{,}47\,X_1 - 0{,}10\,X_2 + 0{,}33\,X_3 - 0{,}04\,X_4 + 0{,}16\,X_1^2 - 0{,}10\,X_2^2 - 0{,}10\,X_3^2 - 0{,}05\,X_4^2 - 0{,}11\,X_1X_2 - 0{,}15\,X_1X_3 + 0{,}01\,X_1X_4 + 0{,}07\,X_2X_3 - 0{,}07\,X_2X_4 - 0{,}01\,X_3X_4 \quad (4.1)$$

t−testi ile elde edilen P değerleri kullanılarak regresyon analizi sonucu belirlenen katsayıların istatistiki olarak anlamlılık derecelerini gösteren polinomal denklem Eşitlik 4.2'de verilmiştir.

$$y_{anlamlı} = 1{,}14 - 0{,}47\,X_1 + 0{,}33\,X_3 + 0{,}16\,X_1^2 - 0{,}10\,X_2^2 - 0{,}10\,X_3^2 - 0{,}15\,X_1X_3 \quad (4.2)$$

Polinomal denklemde bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki anlamlılık dereceleri belirlenen P değerleri kullanılarak regresyon analizi yapılmıştır. Yüksek 't' değeri ($t>2{,}12$) ve düşük 'P' değeri ($P<0{,}05$) değişkenlere ait katsayının anlamlılık değerinin artması şeklinde yorumlanmaktadır.

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda (Çizelge 4.15), adsorpsiyon üzerinde ana etkilerden pH'nin azaltıcı, başlangıç Cr(VI) derişiminin ise arttırıcı yönde etki gösteren faktörler olarak önem taşıdıkları görülmektedir. Temas süresi ve sıcaklığın ise, düşük t ve yüksek P değerine bağlı olarak istatistiki açıdan anlamlı bir etki göstermedikleri belirlenmiştir.

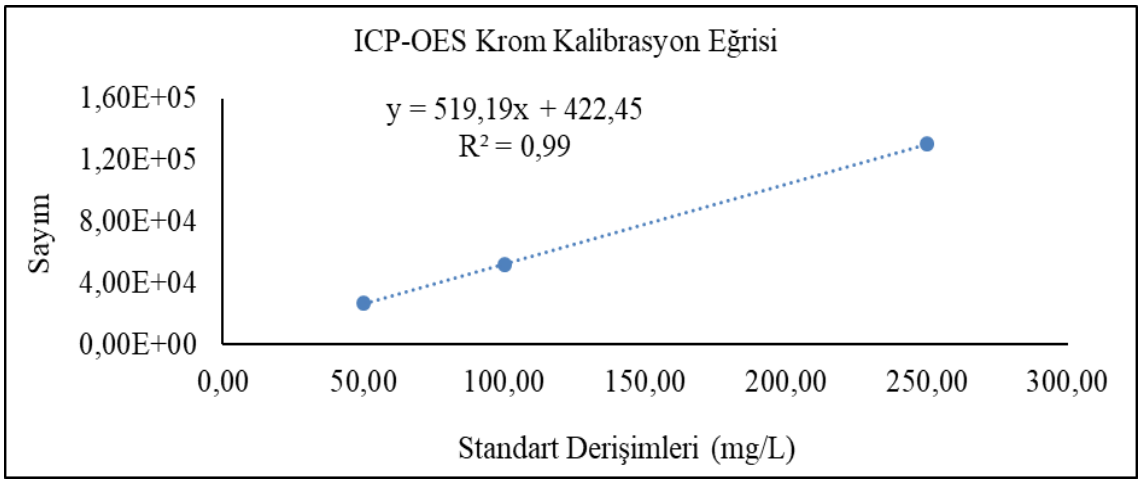
Ana etkilerin karelerine (kuadratik etki) bakıldığında ise; adsorpsiyon üzerinde pH'nin arttırıcı, başlangıç Cr(VI) derişimi ve sıcaklığın ise azaltıcı yönde etki gösterdiği belirlenmiştir. İkili etkileşimlerden yalnızca pH ve başlangıç Cr(VI) derişimi arasındaki ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerinde anlamlı ve azaltıcı yönde etki gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. Cr(VI) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri

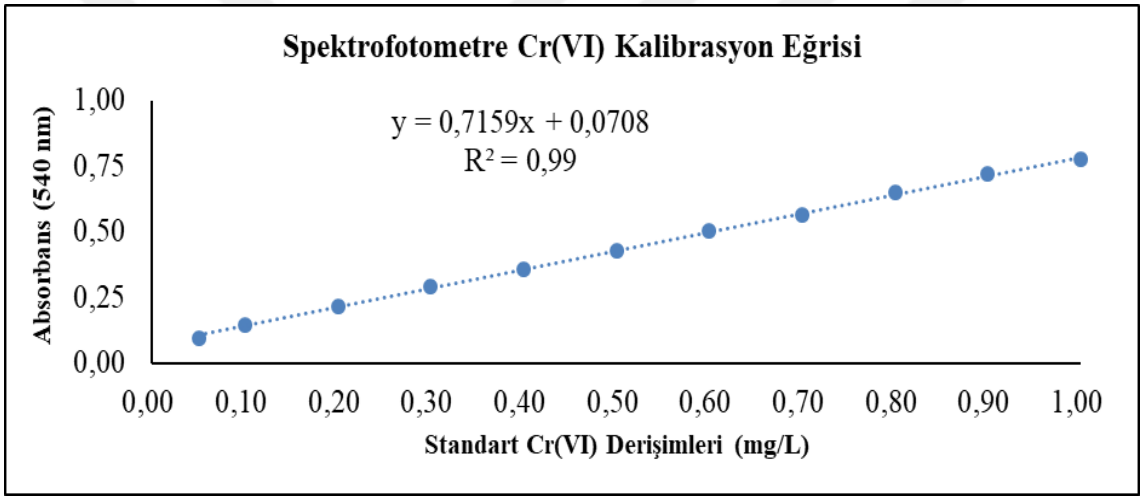
	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P−değeri
Kesişim	1,14*	0,10	11,81	$2,59x10^{-9*}$
X_1	-0,47*	0,05	-8,99	$1,19x10^{-7*}$
X_2	-0,10	0,05	-1,97	$6,62x10^{-2}$
X_3	0,33*	0,05	6,36	$9,44x10^{-6*}$
X_4	-0,04	0,05	-0,74	$4,73x10^{-1}$
X_1X_1	0,16*	0,05	3,34	$4,13x10^{-3*}$
X_2X_2	-0,10*	0,05	-2,16	$4,59x10^{-2*}$
X_3X_3	-0,10*	0,05	-2,18	$4,43x10^{-2*}$
X_4X_4	-0,05	0,05	-0,95	$3,58x10^{-1}$
X_1X_2	-0,11	0,06	-1,64	$1,20x10^{-1}$
X_1X_3	-0,15*	0,06	-2,30	$3,53x10^{-2*}$
X_1X_4	0,01	0,06	0,09	$9,27x10^{-1}$
X_2X_3	0,07	0,06	1,06	$3,06x10^{-1}$
X_2X_4	-0,07	0,06	-1,12	$2,77x10^{-1}$
X_3X_4	-0,01	0,06	-0,12	$9,09x10^{-1}$

X_1: pH, X_2: Sıcaklık, X_3: Başlangıç Cr(VI) derişimi, X_4: Temas süresi
*: İstatistiki olarak anlamlı

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitlerle Cr(VI) adsoprsiyonu sonucunda, çözeltide kalan toplam krom derişimi ICP-OES cihazı ile Cr(VI) derişimi ise spektrofotometre ile tespit edilmiştir. Her iki analitik metoduna ait kalibrasyon eğrileri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de gösterilmiş ve Algılama Sınırı (Limit of Detection, LOD) ile Kantitatif Ölçme Sınırı (Limit of Quantitative Measurement, LOQ) değerleri hesaplanarak Çizelge 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.19. ICP–OES krom kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.20. Spektrofotometre Cr(VI) kalibrasyon eğrisi

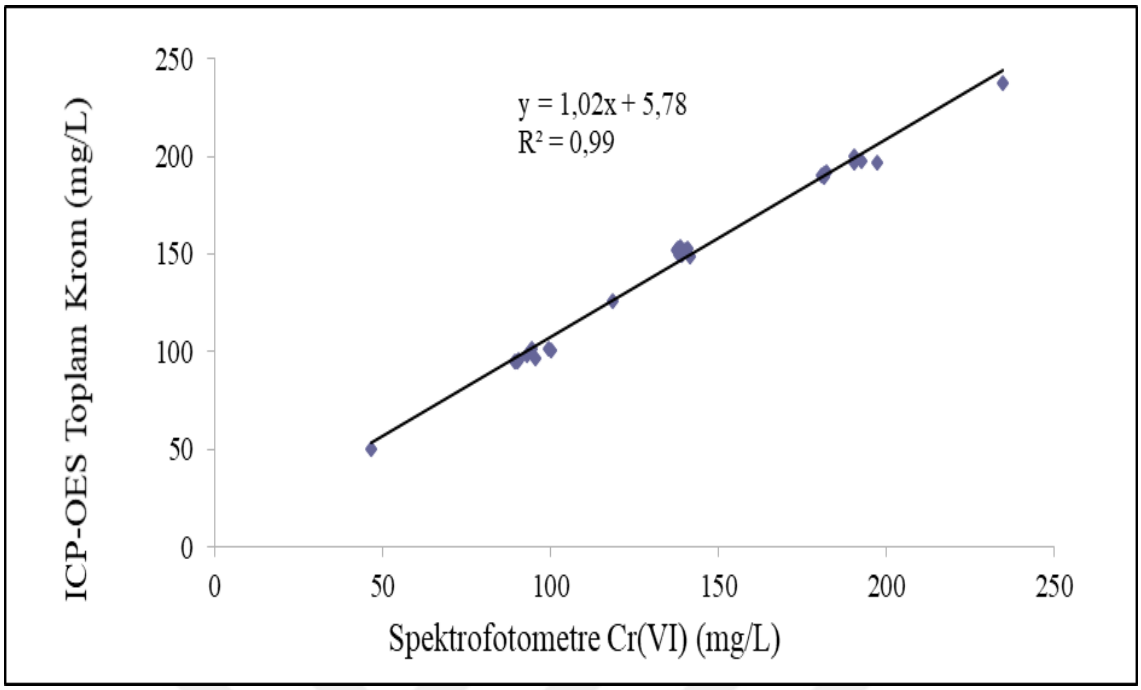
Çizelge 4.16. Analitik yöntemlere ait LOD ve LOQ değerleri

Analitik Yöntem	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	LOD / LOQ
Spektrofotometre	0,013	0,044	0,300
ICP-OES	0,004	0,013	0,300

Adsorpsiyon denemelerinde Cr(VI) kaynağı olarak $K_2Cr_2O_7$ kullanılmıştır. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitlerde adsorpsiyon sonrası toplam krom ile Cr(VI) derişimleri ve sonuçlar arasındaki mutlak farklar Çizelge 4.17'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.17. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitlerde adsorpsiyon sonrası toplam krom ve Cr(VI) derişimleri

Deney No	ICP−OES Toplam Krom (mg/L)	Spektrofotometre Cr(VI) (mg/L)	Mutlak Fark
1	197,14	197,07	0,07
2	192,75	197,69	4,94
3	100,24	100,93	0,69
4	99,54	101,21	1,67
5	195,52	199,93	4,42
6	190,49	197,18	6,69
7	92,89	97,90	5,02
8	94,38	101,89	7,51
9	180,84	190,61	9,78
10	181,41	189,10	7,69
11	95,53	96,50	0,97
12	90,18	95,26	5,09
13	188,21	192,24	4,03
14	187,35	191,51	4,16
15	89,38	94,76	5,37
16	90,43	95,82	5,40
17	141,53	149,17	7,64
18	118,45	126,15	7,69
19	147,24	151,70	4,46
20	145,86	152,54	6,68
21	234,59	237,67	3,08
22	46,58	50,62	4,04
23	144,47	149,56	5,10
24	145,92	152.51	6,59
25	147,69	153.89	6,20
26	143,93	149,90	5,97
27	144,06	150,29	6,24
28	144,04	149,23	5,19
29	145,07	151,70	6,63
30	145,50	152,48	6,98
31	144,66	152,43	7,77



Şekil 4.21. ICP-OES ve Spektrofotometreden elde edilen veriler arasındaki korelasyon

Şekil 4.22'deki ICP-OES ve spektrofotometreden elde edilen veriler arasındaki korelasyona göre; her iki cihazdan elde edilen sonuçların birbirleri ile yüksek oranda (R^2=0,99) uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun deneysel tasarım yöntemiyle incelendiği çalışmada; Anlamlılık F değeri ve Model F değeri kullanılarak yapılan regresyon analizi ile modelin istatistiki olarak anlamlı olduğu gösterilmiş olmasına rağmen, gram adsorban başına adsorbe edilen Cr(VI)'nın mg cinsinden Q değerlerinin oldukça düşük olduğu (3,15 mg/g) belirlenmiştir.

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonu

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit için Cr(III) alım denemeleri Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) modeli kullanılarak merkez noktalarda 7 tekrar ile dört farklı bağımsız değişkenin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Cr(III) alım denemeleri için Çizelge 3.5 ve 4.18'e göre yapılan deney tasarım sonucunda elde edilen verilerle, en küçük kareler yöntemi kullanılarak regresyon işlemi yapılmıştır. Adsorban üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu Çizelge 4.19'da, Cr(III)

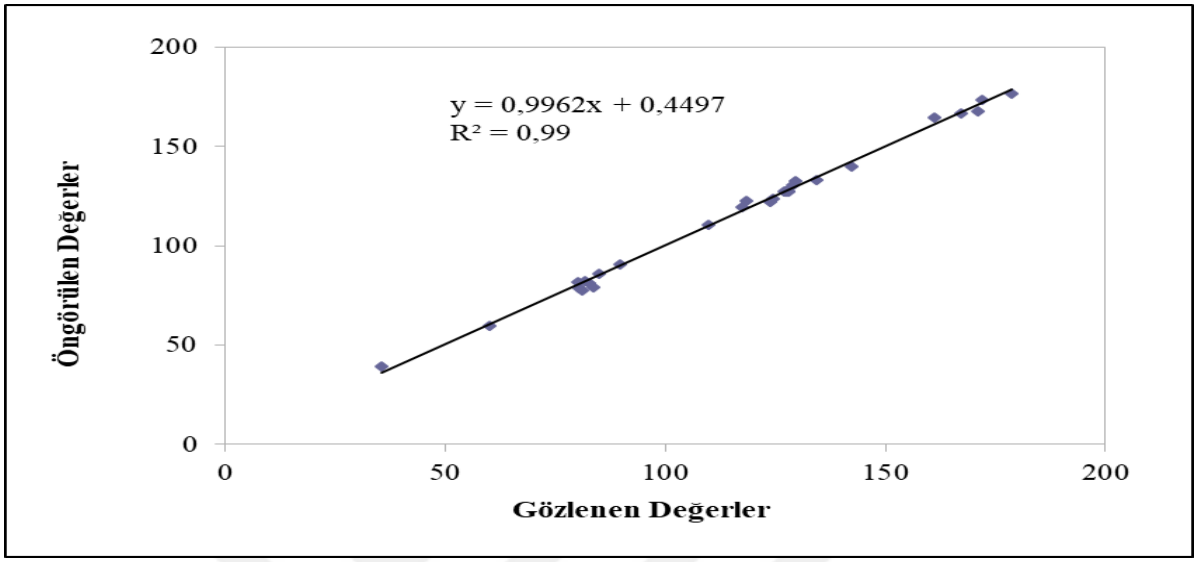
adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri ise Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Cr(III) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı

	Kodlanmış Değerler				Cevap Değerleri q (mg/g)		
Deney No	X_1	X_2	X_3	X_4	Deneysel değerler	Öngörülen değerler	Artık değerler
1	1	1	1	1	178,80	176,76	2,04
2	1	1	1	-1	171,95	173,47	-1,52
3	1	1	-1	1	89,59	90,44	-0,85
4	1	1	-1	-1	84,95	86,16	-1,21
5	1	-1	1	1	161,12	164,84	-3,72
6	1	-1	1	-1	167,32	166,68	0,64
7	1	-1	-1	1	80,58	78,38	2,20
8	1	-1	-1	-1	83,66	79,22	4,44
9	-1	1	1	1	118,34	122,83	-4,49
10	-1	1	1	-1	117,55	119,36	-1,81
11	-1	1	-1	1	81,83	82,08	-0,25
12	-1	1	-1	-1	81,28	77,61	3,67
13	-1	-1	1	1	123,71	122,10	1,61
14	-1	-1	1	-1	124,55	123,75	0,80
15	-1	-1	-1	1	82,67	81,20	1,47
16	-1	-1	-1	-1	80,21	81,86	-1,65
17	2	0	0	0	109,94	110,78	-0,84
18	-2	0	0	0	59,99	59,49	0,50
19	0	2	0	0	142,46	140,08	2,38
20	0	-2	0	0	129,69	132,41	-2,72
21	0	0	2	0	170,97	167,57	3,40
22	0	0	-2	0	35,62	39,36	-3,74
23	0	0	0	2	134,32	133,15	1,17
24	0	0	0	-2	129,00	130,52	-1,51
25	0	0	0	0	127,69	127,57	0,11
26	0	0	0	0	127,06	127,57	-0,52
27	0	0	0	0	127,49	127,57	-0,09
28	0	0	0	0	127,19	127,57	-0,38
29	0	0	0	0	127,99	127,57	0,41
30	0	0	0	0	127,77	127,57	0,19
31	0	0	0	0	127,85	127,57	0,27

X_1: pH, X_2: Sıcaklık, X_3: Başlangıç Cr(VI) derişimi, X_4: Temas süresi

Şekil 4.23'te elde edilen deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki uyumun grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.22. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(III) adsorpsiyon denemelerinde deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki

Uygulanan modelin % 95 güven aralığı içerisindeki ANOVA analizi incelenmiş ve model ile deneysel bulguların uyumuna bakılmıştır. Modelin Anlamlılık F değeri $1{,}38x10^{-16}$ ve Model F değeri 296,67 olduğundan, regresyon istatistiki olarak anlamlı bulunmuştur. Deneylerden elde edilen gerçek değerler ile, dizaynın öngördüğü değerler arasında korelasyon katsayısı (R^2) değeri % 99 olarak belirlenmiş ve yüksek bir uyum elde edilmiştir (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. 1,0 H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) alımında regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu

	df	SS	MS	Model F	Anlamlılık F
Regresyon	14	35418,88	2529,92	296,67	$1{,}38x10^{-16}$
Fark	16	136,44	8,53		
Toplam	30	35555,33			

Çoklu R=0,99, R^2=0,99, Ayarlı R^2=0,99

Deneysel tasarım yöntemi ile Cr(III) adsorpsiyon denemelerinden elde edilen, kodlanmış değerler üzerinden gösterilen tam polinomal denklem Eşitlik 4.3'te verilmiştir.

$$y= 127,57 + 12,82\ X_1 + 1,92\ X_2 + 32,05\ X_3 + 0,66\ X_4 - 10,61\ X_1^2 + 2,17\ X_2^2 - 6,03\ X_3^2 + 1,06\ X_4^2 + 2,80\ X_1X_2 + 11,39\ X_1X_3 - 0,05\ X_1X_4 - 0,04X_2X_3 + 1,28\ X_2X_4 - 0,25\ X_3X_4 \quad (4.3)$$

Student t-testi sonucu bulunan P değerleri kullanılarak regresyon analizi sonucu belirlenen katsayıların istatistiki olarak anlamlılık derecelerini gösteren polinomal denklem Eşitlik 4.4'te verilmiştir.

$$y_{anlamlı}= 128,66 + 12,82\ X_1 + 1,92\ X_2 + 32,05\ X_3 - 10,72\ X_1^2 + 2,05\ X_2^2 - 6,14\ X_3^2 + 2,80\ X_1X_2 + 11,39\ X_1X_3 \quad (4.4)$$

Cr(III) adsorpsiyonuna, ana etkilerden pH, başlangıç Cr(III) derişimi ve sıcaklığın arttırıcı yönde etki göstermişlerdir. Temas süresi ise, düşük t değerine bağlı olarak istatistiksel olarak önemli bir etki göstermemektedir. Katsayıların mutlak değerlerine bakıldığında ise etki sıralamasının en fazla başlangıç Cr(III) derişimi (32,05 mg/L), sonra pH (12,82)'de olduğu görülmektedir. Ana etkilerin karelerine bakıldığında ise pH ve başlangıç Cr(III) derişimi azaltıcı, sıcaklığın ise arttırıcı etki gösterdiği tespit edilmiştir. İkili etkileşimlerden pH−sıcaklık ve pH−başlangıç Cr(III) derişiminin adsorpsiyon üzerinde anlamlı ve arttırıcı yönde etki gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.20).

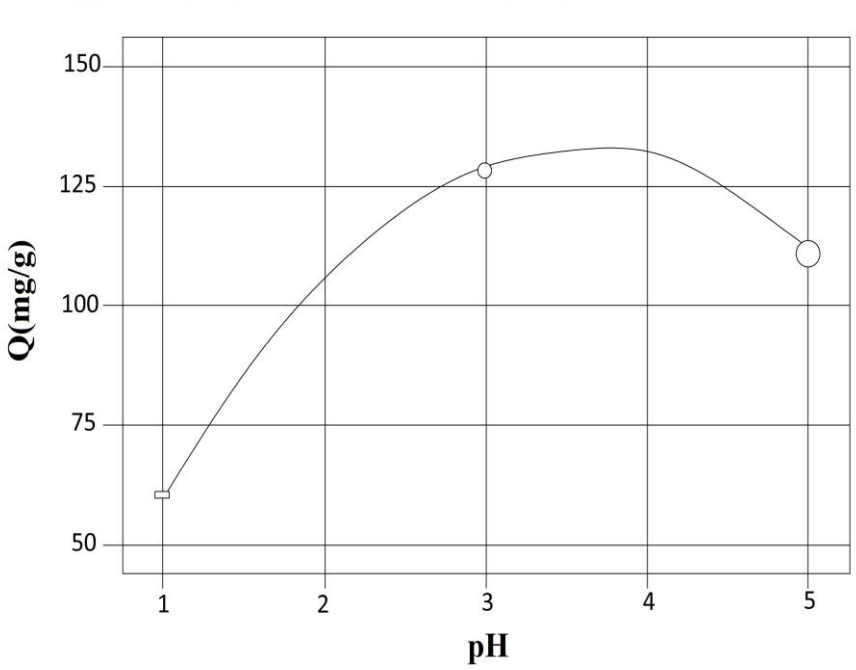
Çizelge 4.20. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P−değeri
Kesişim	127,57	1,10	115,58	$8,24x10^{-25}$
X_1	12,82	0,60	21,51	$3,1x10^{-13*}$
X_2	1,92	0,60	3,22	$5,39x10^{-3*}$
X_3	32,05	0,60	53,77	$1,66x10^{-19*}$
X_4	0,66	0,60	1,10	$2,86x10^{-1*}$
X_1X_1	-10,61	0,55	-19,43	$1,50x10^{-12*}$
X_2X_2	2,17	0,55	3,97	$1,10x10^{-3*}$
X_3X_3	-6,03	0,55	-11,04	$6,85x10^{-9}$
X_4X_4	1,06	0,55	1,95	$6,89x10^{-2}$
X_1X_2	2,80	0,73	3,83	$1,47x10^{-3*}$
X_1X_3	11,39	0,73	15,60	$4,23x10^{-11*}$
X_1X_4	-0,05	0,73	-0,06	$9,50x10^{-1}$
X_2X_3	-0,04	0,73	-0,05	$9,60x10^{-1}$
X_2X_4	1,28	0,73	1,75	$9,84x10^{-2}$
X_3X_4	-0,25	0,73	-0,34	$7,38x10^{-1}$

X_1: pH, X_2: Sıcaklık, X_3: Başlangıç Cr(III) derişimi, X_4: Temas süresi*: İstatistiki olarak anlamlı

Cr(III) adsorpsiyonuna etki eden anlamlı parametrelerin tekli etkileri

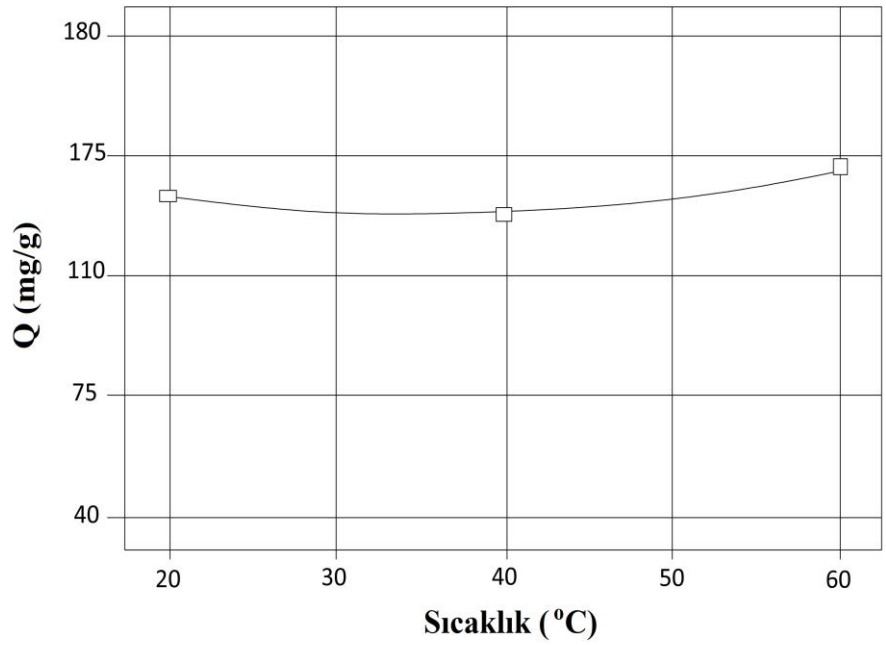
pH etkisi: Regresyon analizi sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P=3,1x10^{-13}$, $P<0,05$). pH'ye ait katsayının sıfırdan büyük olması (12,82) pH'nin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonunun pH 1,0−3,5 aralığında arttığı, 3,5−5,0 aralığında ise azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.24). Şekil 4.24'teki grafikten en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu % 60 verim ile pH 3,6 koşullarında Q değeri 131 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.23. 1M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna pH etkisi

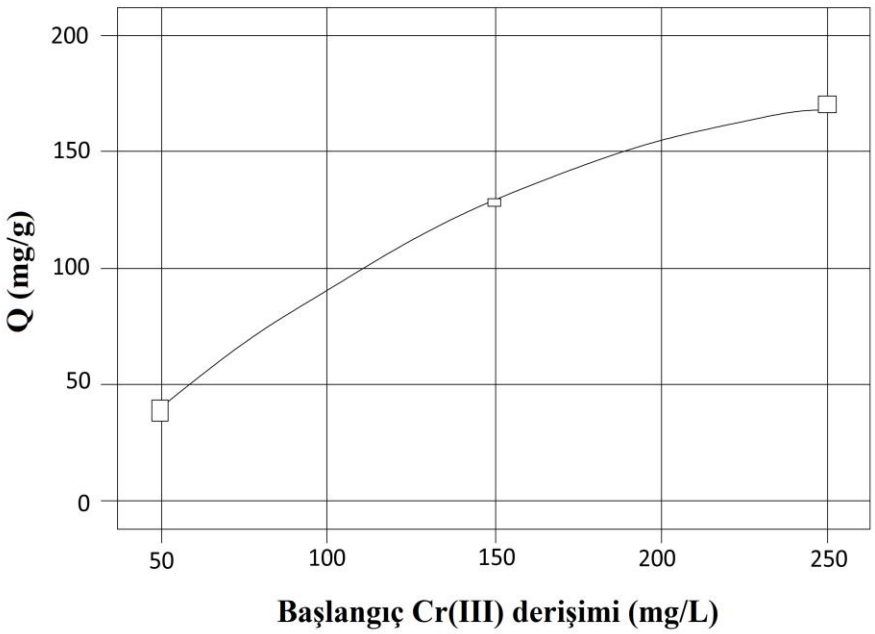
Sıcaklık etkisi: Regresyon analizi sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi $P= 5,39x10^{-3}$ ($P<0,05$) olduğundan istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Sıcaklığa ait katsayının (1,92) sıfırdan büyük olması sıcaklığın adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.25'teki grafiğe göre; 20−40°C aralığında Cr(III) adsorpsiyonunda az bir miktar azalma görülürken, 40−60°C aralığında artış görülmektedir. Sıcaklık artışı ile beraber adsorban yüzeyi üzerinde yeni aktif bölgelerin oluşmasından dolayı, adsorpsiyon veriminde de artış

belirlenmiştir. Şekil 4.25' deki grafikten en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu % 64 verim ile 60°C koşullarında Q değeri 140 mg/g olarak elde edilmiştir.



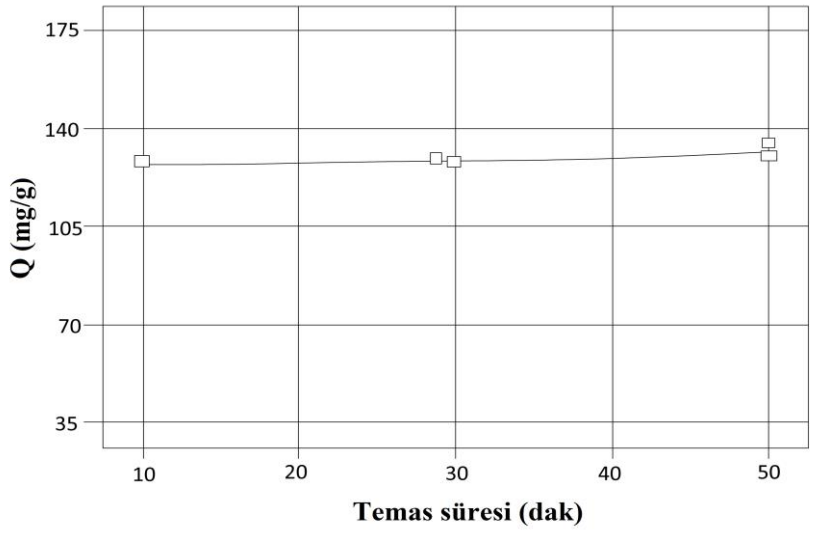
Şekil 4.24. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Başlangıç Cr(III) derişim etkisi: Regresyon analizi sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P= 1{,}66x10^{-19}$, $P<0{,}05$). Derişime ait katsayının (32,05) sıfırdan büyük olduğundan konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Cr(III) derişimi bağımsız değişkenine ait katsayının diğer bağımsız değişkenlere göre yüksek olması, 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonunda en etkin parametre olduğunu göstermektedir. Şekil 4.26'da artan Cr(III) derişimine bağlı olarak gram adsorban başına adsorplanan miligram Cr(III) miktarındaki artış gösterilmektedir. Şekil 4.26'daki grafikten en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu % 76 verim ile 250 mg/L Cr(III) derişim koşullarında Q değeri 167 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.25. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi

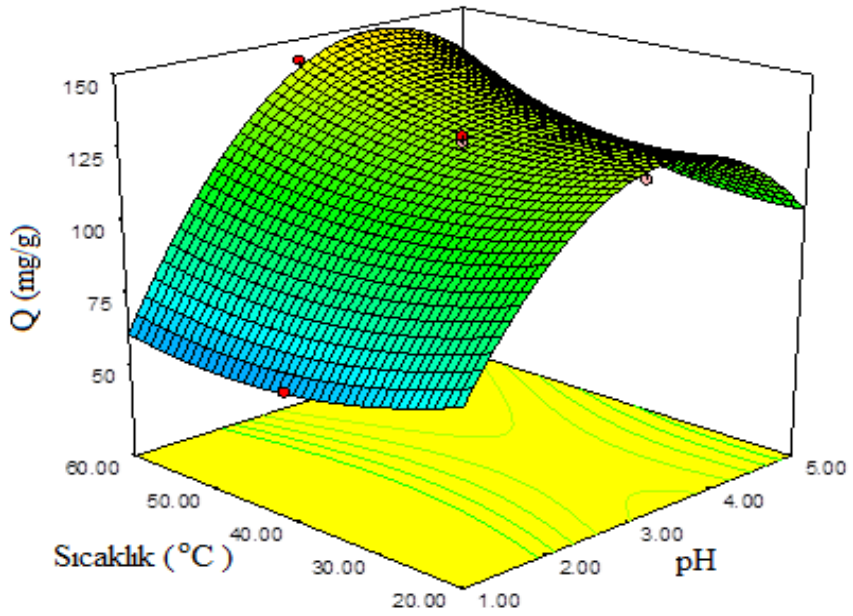
Temas süresi etkisi: Regresyon analizi sonucu temas süresinin 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P= 2,86x10^{-1}$, $P>0,05$). Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.26. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

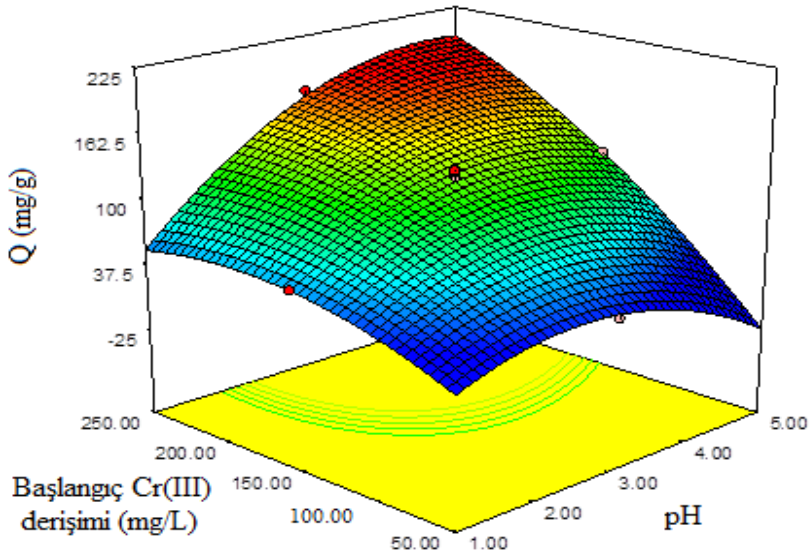
Cr(III) adsorpsiyonuna etki eden anlamlı parametrelerin birlikte etkileri

pH ve sıcaklık: Regresyon analizi sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sı ve sıcaklığın birlikte etkisi (Şekil 4.28) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P= 1{,}47x10^{-3}$, $P<0{,}05$). pH ve sıcaklığa ait katsayının (2,80) sıfırdan büyük olması, bu ikili etkileşimin etkisinin adsorpsiyon üzerine etkisinin pozitif olduğunu ifade etmektedir. Şekil 4.28'deki pH ve sıcaklığa bağlı yüzey grafiğinden, en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu % 67 verim ile pH 3,9 ve 60°C sıcaklık koşullarında Q değeri 148 mg/g olarak elde edilmiştir.



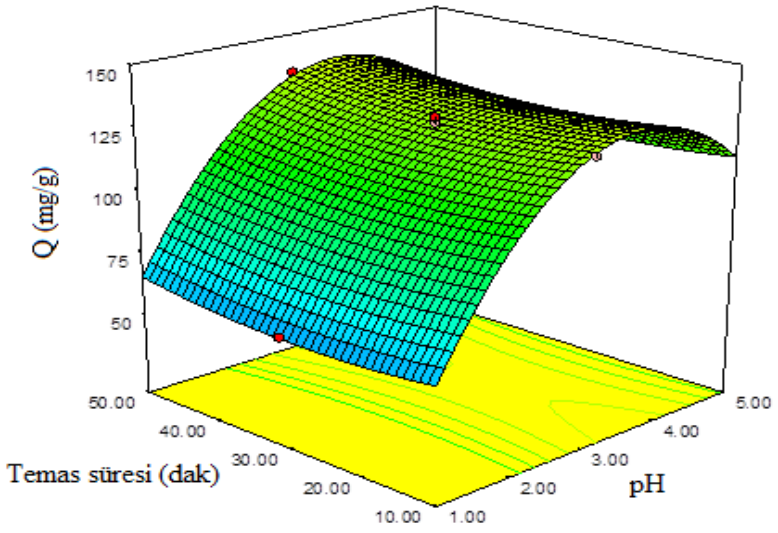
Şekil 4.27. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH ve başlangıç Cr(III) derişim: Regresyon analizi sonucu çözelti pH'sı ve başlangıç krom derişiminin Cr(III) adsorpsiyonu üzerinde birlikte etkisinin istatistiksel olarak oldukça önemli olduğu belirlenmiştir ($P=4{,}23x10^{-11}$, $P<0{,}05$). pH ve başlangıç krom derişimine ait katsayının (11,39) sıfırdan büyük olması, bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine etkisinin pozitif olduğunu ifade etmektedir (Şekil 4.29). Artan Cr(III) derişimleri ve pH değerlerinde 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonunda artış tespit edilmiştir. Şekil 4.29'daki pH ve başlangıç Cr(III) derişimine bağlı yüzey grafiğinden, en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu % 90 verim ile pH 4,7 ve 250 mg/L başlangıç Cr(III) derişim koşullarında Q değeri 197 mg/g olarak elde edilmiştir.



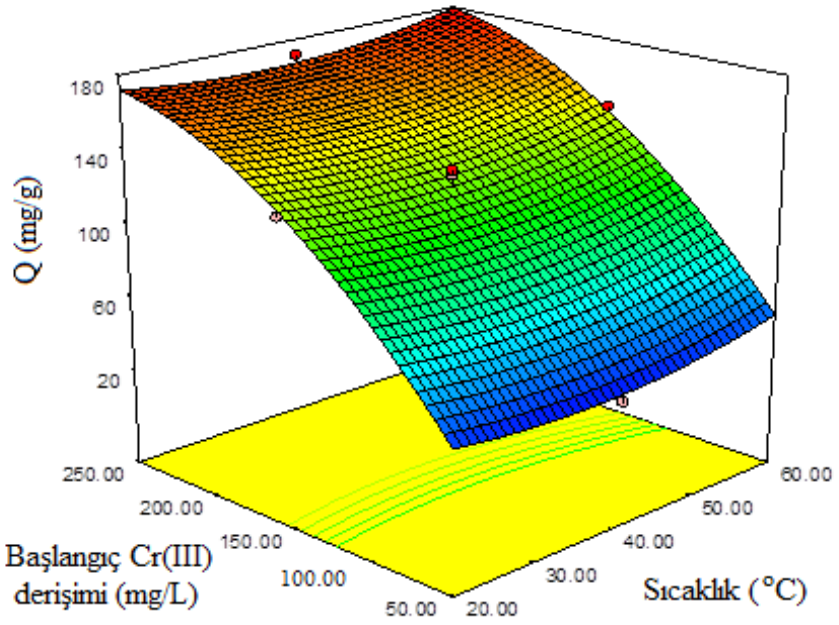
Şekil 4.28. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi

pH ve temas süresi: Regresyon analizi sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sının ve temas süresinin birlikte etkisi (Şekil 4.30) $P=9,5x10^{-1} > 0,05$ olduğundan istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Temas süresi 10−50 dakika ve pH 1−5 aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.



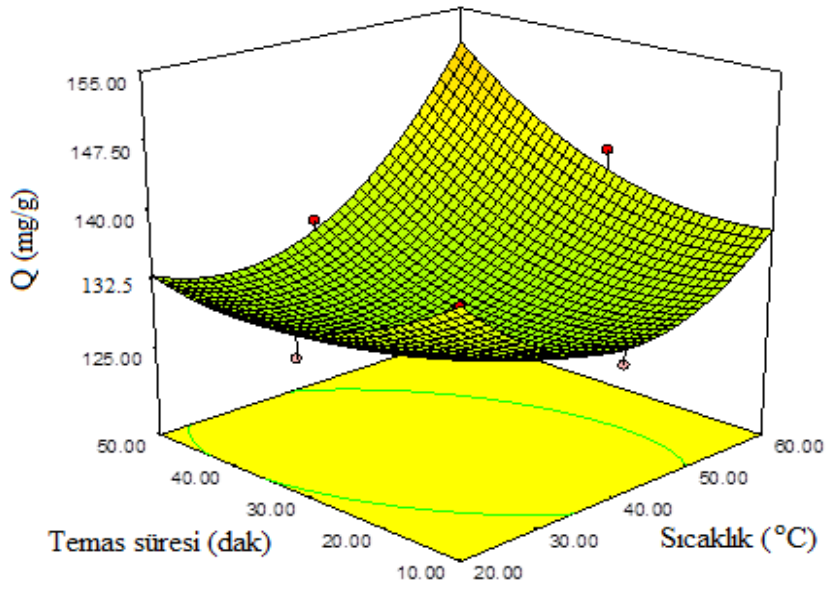
Şekil 4.29. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve temas süresinin etkisi

Sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişim: Regresyon analizi sonucu sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin birlikte etkisi P= $9{,}60x10^{-1}$ > 0,05 olduğundan istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Başlangıç Cr(III) derişimi 50−250 mg/L ve sıcaklık 20−60°C aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.31).



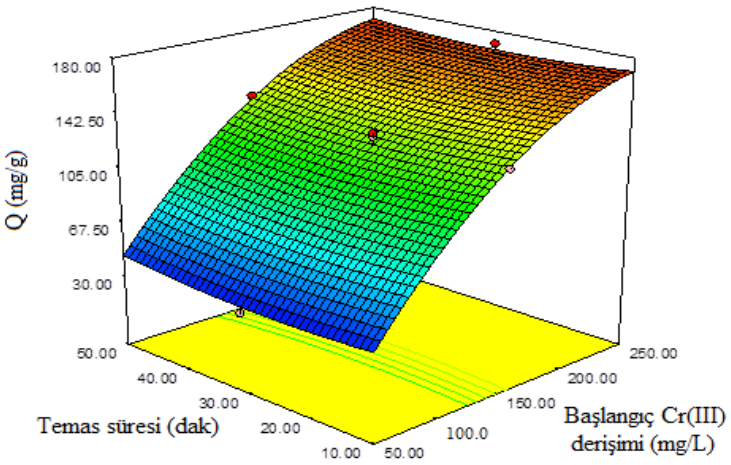
Şekil 4.30. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi

Sıcaklık ve temas süresi: Regresyon analizi sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin birlikte etkisi önemli bulunmamıştır (P=$9{,}84x10^{-2}$, P>0,05). Temas süresi 10−50 dakika ve sıcaklık 20−60°C aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiki olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.31. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin etkisi

Başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresi: Regresyon analizi sonucu 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin ve temas süresinin birlikte etkisi $P=7,38x10^{-1} > 0,05$ olduğundan istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Temas süresi 10−50 dakika ve başlangıç Cr(III) derişimi 50−250 mg/L aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.33).



Şekil 4.32. 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin etkisi

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin Cr(III) adsorpsiyonu için oluşturulan merkezi kompozit tasarımda, tüm bağımsız değişkenlerin, tekli, ikili ve birbirleriyle olan etkileşimleri dikkate alınarak oluşturulan polinomal denklemin çözümlemesi ile elde edilen en yüksek Q değerinin gerçek ve kodlanmış değerleri Çizelge 4.21'de, adsorpsiyon üzerine istatistiki olarak anlamlı bulunan bağımsız değişkenlerin, tekli, ikili ve birbirleriyle olan etkileşimleri dikkate alınarak oluşturulan polinomal denklemin çözümlemesi ise Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Deneysel tasarımdaki tüm bağımsız değişkenleri içeren polinomal denklemin çözümlemesi ile elde edilen en yüksek Q değerinin gerçek ve kodlanmış değerleri

	Kodlanmış Değer	Gerçek Değer
pH	1,9	4,9
Sıcaklık (°C)	2,0	60,0
Başlangıç Cr(III) derişimi (mg/L)	2,0	250,0
Temas süresi (dak)	2,0	50,0
Q (mg/g)	229,5	

Çizelge 4.22. İstatistiki olarak anlamlı bağımsız değişkenleri içeren polinomal denklemin çözümlemesi ile elde edilen en yüksek Q değerinin gerçek ve kodlanmış değerleri

	Kodlanmış Değer	Gerçek Değer
pH	1,9	4,9
Sıcaklık (°C)	2,0	60,0
Başlangıç Cr(III) derişimi (mg/L)	2,0	250,0
Q (mg/g)	219,8	

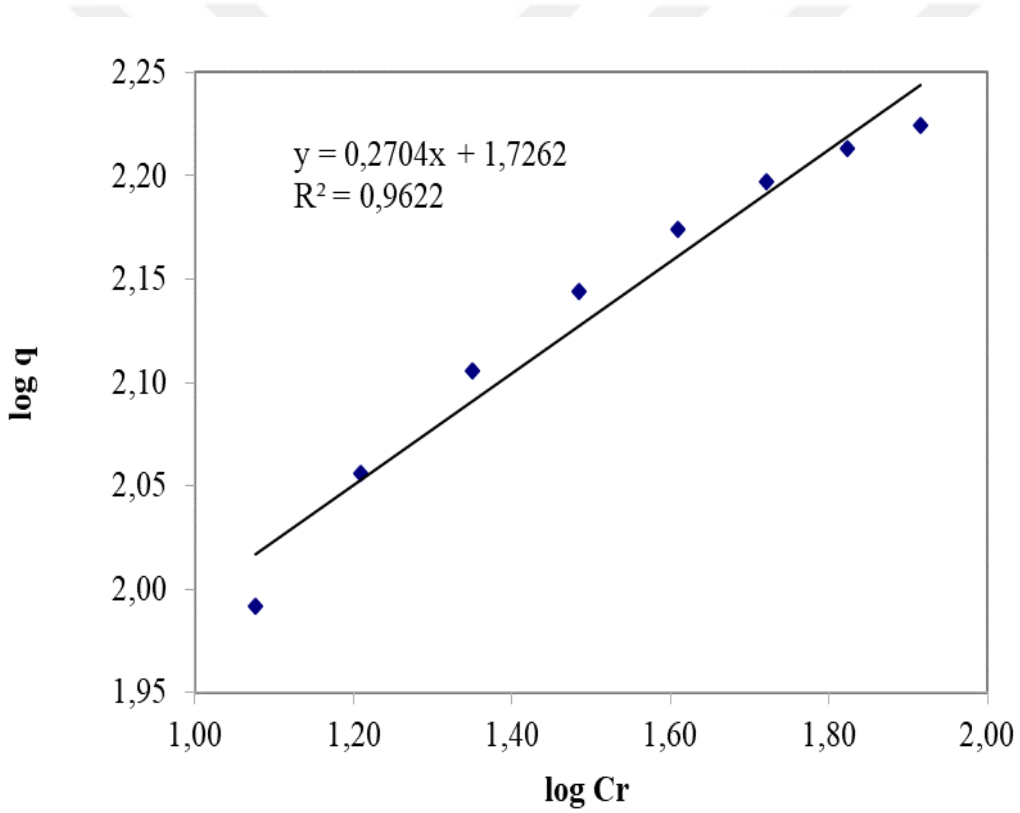
İstatistiki olarak anlamlı bağımsız değişkenler ve tüm bağımsız değişkenleri içeren polinomal denklem çözümlemesine göre, Q değerleri arasında önemli bir farklılık olmadığı görülmektedir.

1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun deneysel tasarım yöntemiyle incelendiği çalışmada; modelin Anlamlılık F değerinin ($1{,}38x10^{-16}$) $P<0{,}05$ ve Model F değerinin 296,67 olarak elde edilmesi, regresyonun istatistiki olarak önemli olduğunu göstermektedir. İstatistiki olarak anlamlı bağımsız değişkenleri içeren

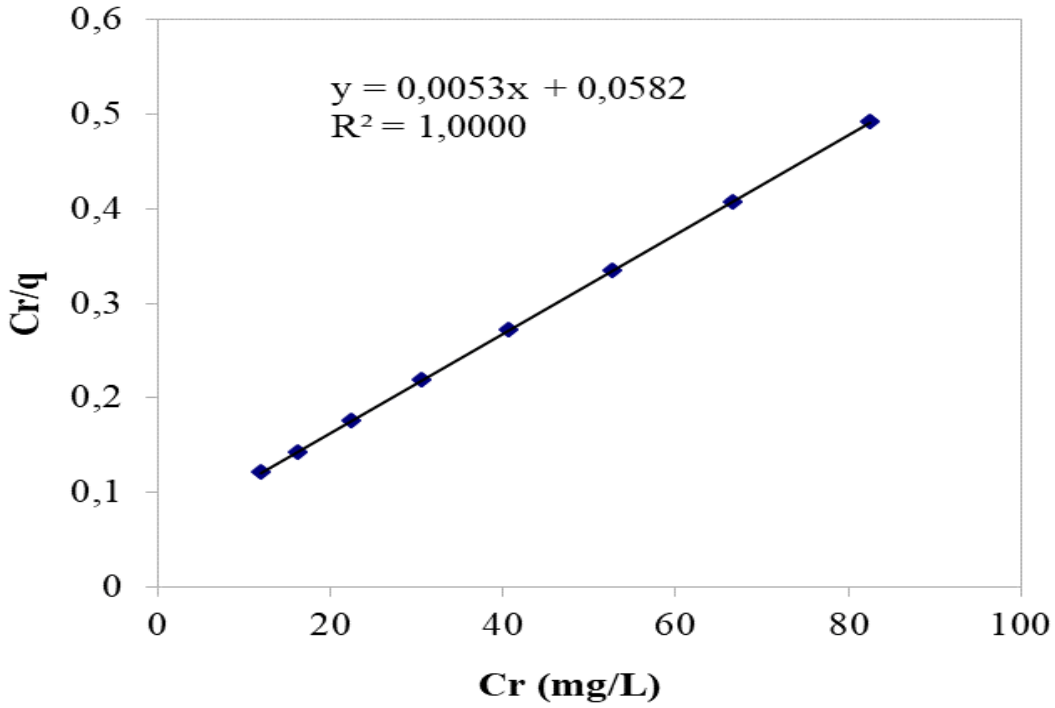
polinomal denklemden elde edilen Q değerlerinin yüksek (219,8 mg/g) olduğu tespit edilmiştir.

4.14. Adsorpsiyon İzotermleri

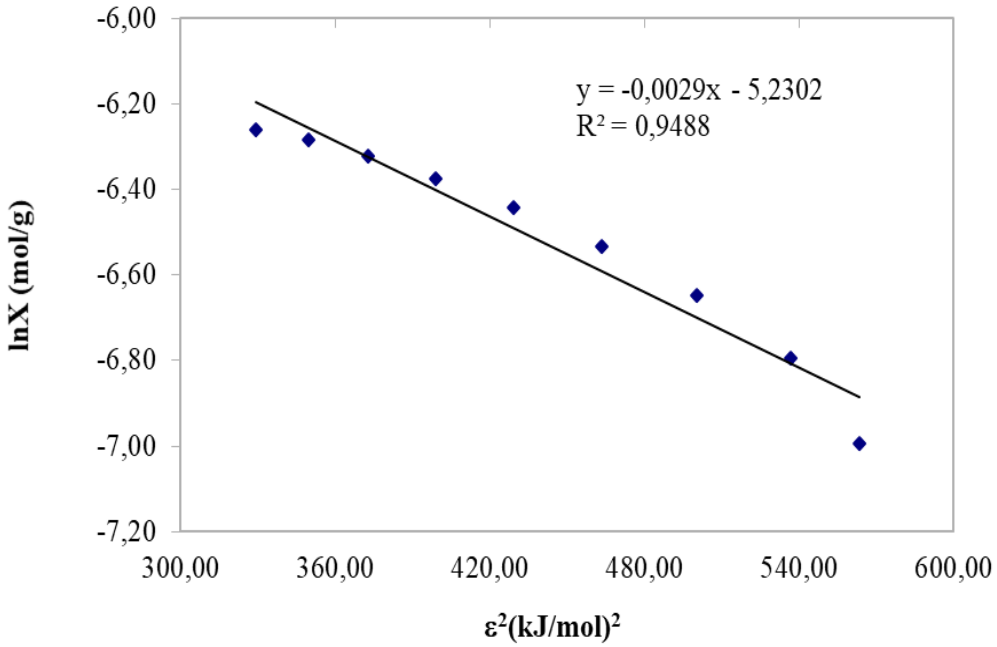
Adsorpsiyonu karakterize etmek amacı ile adsorpsiyon izotermlerinden faydalanılmaktadır. Bu amaçla, Freundlich, Langmuir ve D-R (Dubinin−Radushkevich) izotermleri, 50−250 mg/L Cr(III) derişimi aralığında incelenmiştir. Bu izotermler sırası ile Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da yer almaktadır. Çizelge 4.23'de ilgili izotermlere ait katsayılar verilmiştir.



Şekil 4.33. Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi



Şekil 4.34. Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermi



Şekil 4.35. Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonunda D−R (Dubinin-Radushkevich) izotermi

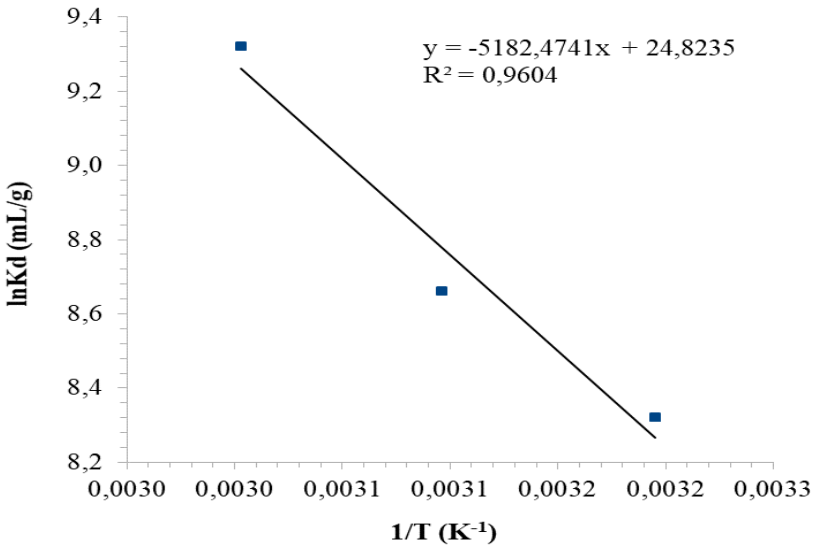
Çizelge 4.23. İzoterm modellerine ait katsayılar

İzoterm tipleri	Katsayılar		
Freundlich	R^2	K_f (mg/g)	n
	0,9622	53,2298	0,2704
Langmuir	R^2	n_m (mg/g)	b (L/mg)
	1,0000	190,2740	0,0904
D-R	R^2	X_m (m mol/g)	E (kJ/mol)
	0,9488	0,0046	14,0486

Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonunda elde edilen verilerden, en uygun model olarak adsorpsiyon izotermlerinden korelasyon katsayısı en yüksek olan (R^2= 1,00) Langmuir tek tabaka izoterm modeli bulunmuştur. D−R verileri incelendiğinde, Cr(III) için hesaplanan ortalama serbest enerji değeri (E=14,0486 kJ/mol), iyon değişimi enerji aralığına (8−16 kJ/mol) girmektedir. Buna dayanarak Cr(III) alımında etkin olan mekanizmanın iyon değişimi olduğu söylenebilir.

4.15. Termodinamik Veriler

Farklı sıcaklıklarda 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna ilişkin 1/T ve K_d arasında çizilen grafik Şekil 4.37'de ve hesaplanan termodinamik veriler Çizelge 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.36. Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonunda InK_d'nin $1/T$ ile değişimi grafiği

Çizelge 4.24. Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler

		$\Delta G\ (kJ/mol)$		
$\Delta H\ (kJ/mol)$	$\Delta S\ (J/mol.K)$	313 K	323 K	333 K
43,087	206,383	−64,550	−66,620	−68,680

Denemeler 20–60ºC aralığında ve 250 mg/L Cr(III) çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Pozitif ΔH°_{ads} değeri (43,087 kJ/mol) adsorpsiyonun endotermik olduğunu, giderek azalan negatif ΔG°_{ads} değerleri ise Cr(III)'ün kendiliğinden ve istemli olarak adsorbana tutunduğunu göstermektedir. Pozitif entropi değeri katı sıvı ara yüzeyindeki düzensizlik adsorpsiyon süresince artış göstermektedir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlarda 40−60°C aralığındaki artışa bağlı olarak Cr(III) adsorpsiyonunda da artış olduğu görülmüştür.

4.16. Kinetik İncelemeler

Yalancı ikinci derece ve Lagergren kinetik modelleri kullanılarak 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(III) adsorpsiyonun kinetik verilerini belirlenmiştir (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25. Yalancı ikinci derece ve Lagergren kinetik model verileri

Yalancı ikinci derece			Lagergren		
q_e (mg/g)	k_2 (g/mg dak)	R_1^2	q_e (mg/g)	k_1 (dak^{-1})	R_1^2
162,7622	-0,0085	0,9999	16,1190	-0,0426	0,8903

Kinetik çalışma koşulları, pH 4,9, 250 mg/L başlangıç Cr(III) derişimi, 60˚C sıcaklık ve 10-50 dakika arası temas süresi ile 2 dakikalık zaman aralıklarıyla gerçekleştirilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde korelasyon katsayıları, Lagergren kinetik modeline göre daha yüksek bulunmuş ve Cr(III) adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA

Sanayileşmenin giderek artması ve birçok sanayi alanında (deri, tekstil**,** metalurji, petrol sanayi vb.) kromun etkin olarak kullanılıyor olması, krom ihtiyacının oluşmasına ve kromun fazla miktarda tüketilmesine neden olmaktadır. Tabaklama işlemi sırasında, deri kalitesini arttırmak amacıyla kullanılan kromun, aynı kaliteyi sağlayacak daha az toksik başka bir kimyasal ile ikâmesi mümkün olmadığından deri endüstrisi için oldukça önem taşımaktadır.

Deri üretim süreçlerinin ana kimyasal girdisi olan kromun kontrolsüz salınımı, canlı açısından önemli sağlık sorunlarına ve çevre kirliliğine neden olacağından, gerekli giderim yöntemleri (kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, filtrasyon, membran teknolojileri, iyon değişimi vb.) [6, 11, 50] kullanılarak prosedürlere uygun çalışmaların gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir.

Çalışmada, Bolu-Gerede bölgesi deri endüstrisi atık suyundan 13 bakteri izole edilmiştir. Bakterilerin en iyi gelişimin gösterdiği Nutrient besi ortamına farklı derişimlerde (25−500 mg/L) Cr(VI) kaynağı olarak $K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3 ilave edilerek, bakterilerin üremelerinin engellendiği en düşük Cr(VI) konsantrasyonu (MİK) belirlenmiştir. Diğer izolatlara kıyasla BCA13 izolatında, her iki Cr(VI) kaynağında Cr(VI) dirençliliğinin en yüksek olduğu (500 mg/L) tespit edilmiştir. MİK analizi ile Cr(VI)'ya en fazla direnç gösterdiği belirlenen BCA13 izolatının, $K_2Cr_2O_7$ içeren besi ortamında, Cr(VI) derişimine bağlı olarak hücre yoğunluğundaki değişimler incelenmiş ve artan Cr(VI) derişimine bağlı hücre yoğunluğunda azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Hücre gelişiminde gözlenen azalmaların Cr(VI)'nın toksik etkisinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Kathiravan ve diğerleri (2011), çalışmalarında *Bacillus* sp., *E. coli* ve *Alcaligenes* sp. suşlarının üremelerinin engellendiği en düşük Cr(VI) konsantrasyonu belirlemek için, farklı derişimlerde (250−500 mg/L) Cr(VI) içeren besi ortamında geliştirdikleri suşların MİK analizi sonucunda, Cr(VI) konsantrasyonlarının sırasıyla 500, 400 ve 350 mg/L olduğunu tespit etmişlerdir [128]. Tabakhane atık suyuyla kontamine olmuş topraktan izole edilen 35 bakterinin Cr(VI)'ya dirençliliğinin belirlendiği bir diğer çalışmada, LB agara farklı derişimlerde (200−1000 mg/L) $K_2Cr_2O_7$ ilave ederek bakterilerin üremelerinin engellendiği en düşük Cr(VI) konsantrasyonunun (MİK) 500 mg/L olduğu bildirilmiştir.

Ayrıca, 16S rDNA analizi ile tanımlamaları yapılan bakterilerden *Enterococcus gallinarum'*un Cr(VI)'ya en yüksek direnç gösteren bakteri olduğu rapor edilmiştir [129].

50−200 mg/L Cr(VI) içeren Nutrient besi ortamında, atık sudan izole edilen *Bacillus* sp., *Vibrio* sp., *Pseudomonas* sp., *Salmonella* sp. ve *Escherichia* sp. cinslerine ait beş farklı bakterinin MİK analizi çalışılmış, *Pseudomonas* sp.'nin diğer bakterilere kıyasla en yüksek Cr(VI) dirençliliği (200 mg/L) gösteren bakteri olduğu bildirilmiştir [81]. Tabakhane atık suyundan izole ettikleri 10 bakterinin, çeşitli metallere karşı (Cr, Cu, Cd, Co, Zn, Fe, Ni, Pb, Mo, As) dirençliliğini belirleme çalışmalarını gerçekleştiren Bharagava ve Mishra (2018), 16S rDNA analizi ile tanımlaması yapılmış bakterinin *Cellulosimicrobium* sp. olduğunu ve Cr(VI) dirençliliğinin 500 mg/L olduğunu bildirmişlerdir [26].

Atık sudan izole edilen 13 izolat arasından Cr(VI)'ya dirençliliği en yüksek olan BCA13 izolatının 16S rDNA analizi ile moleküler tanımlaması yapılmıştır. DNA dizi analizi verilerinin NCBI Gen Bankası'nda taranması sonucu BCA13 izolatının *Enterobacteriaceae* familyasına ait olan *Enterobacter* sp. ve *Raoultella* sp. cinsleri olabileceğini göstermiştir. İzolatın birbiri ile aynı homoloji yüzdesine (% 99) sahip farklı iki cins olarak tanımlanması nedeniyle alternatif gen bölgelerinin taranması ve alternatif tanımlama tekniklerinin yapılması düşünülmektedir.

Yeryüzünde en bol yirmi birinci (122 ppm) ve geçiş metalleri arasında en bol altıncı metal olan kromun, canlı ve çevre sağlığı açısından yararlı ve zararlı birçok etkisi bulunmaktadır [130]. Birçok oksidasyon basamağına sahip kromun, kirlenmiş sularda ağırlıklı olarak iki farklı yükseltgenme basamağı [Cr(III) ve Cr(VI)] bulunmaktadır. Cr(III)'ün düşük toksik özellik göstermesi, aşındırıcı olmama ve zayıf membran geçirgenliğinden kaynaklanırken, Cr(VI)'nın çevre ve canlı sağlığı açısından tehlike oluşturacak seviyede yüksek toksik ve mutajenik özelliği, güçlü oksidasyon yeteneği ve hızlı membran geçirgenliğinden kaynaklanmaktadır [23]. Cr(VI); ishal, kusma, karaciğer ve böbrek hasarı, iç kanama, ciltte kronik alerjik reaksiyonlar gibi önemli sağlık problemlerine neden olarak canlılar için tehlike oluştururken, kandaki glikoz seviyelerinin azaltılmasından sorumlu olan insülinin faaliyetini etkileyen, yağ ve protein metabolizmasında önemli rol oynayan ve kandaki düşük yoğunluklu lipoproteinlerin "LDL" azalan konsantrasyonu ile kan kolesterol düzeylerinin düşürülmesinde etkin olan Cr(III) ise, insan metabolizması için oldukça yararlı ve önemli bir eser elementtir [130].

Çevre ve canlı sağlığı açısından oldukça tehlikeli olan Cr(VI)'nın *Pseudomonas, Leucobacter, Streptomyces, Brucella, Bacillus, Intrasporangium, Thermus, Escherichia, Shewanella, Enterobacter* ve *Desulfovibrio* cinsi gibi kroma dirençli bakteriler ile indirgenerek, daha az zararlı olan Cr(III) formuna dönüştürüldüğü deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir [83, 86, 131].

Mikrobiyal Cr(VI) indirgemesi; hücre yoğunluğu, Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu tez çalışmasında en yüksek MİK değerine sahip BCA13 izolatının farklı krom derişimlerinde (50, 100, 200, 250 mg/L) ve farklı pH seviyelerindeki (4,0; 5,0; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0 ve 10,0) Cr(VI) indirgeme yeteneğini belirleme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) indirgeme deneyleri için optimum pH değeri pH 6,5 olarak belirlenmiş ve diğer Cr(VI) derişimleri için de bu pH değeri kullanılmıştır. Çalışmada 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L derişimlerdeki Cr(VI)'nın BCA13 izolatı kullanılarak pH 6,5 ve 30°C ortam koşullarında sırasıyla 32, 56, 64, 80 ve 96. saatlerde Cr(VI)'nın tamamının indirgendiği tespit edilmiştir.

Megharaj ve Avudainayagam (2003) uzun süre tabakhane atık suları ile kontamine olmuş topraktan izole ettikleri *Arthrobacte*r sp.'nin, 30 mg/L Cr(VI) içeren besi ortamında, 46 saat sonunda Cr(VI) değerinde azalma gözlemlediklerini, ancak 100 mg/L Cr(VI) içeren ortamda aynı inkübasyon süresinde Cr(VI) değerinde herhangi bir düşüş gözlemediklerini bildirmişlerdir [132]. *Bacillus* sp. ile yapılan bir çalışmada ise, 42 saat sonunda bakterinin Cr(VI)'yı 80 mg/L'den 40 mg /L'ye indirgediği tespit edilmiştir [133]. *Bacillus* sp. JDM-2-1 ve *Staphylococcus capitis* suşlarının farklı sürelerdeki Cr(VI) indirgeme kapasitelerine bakan Zahoor ve Rehman (2009*),* 100 µg/mL Cr(VI)'nın *Bacillus* sp. JDM-2-1 ile 24 saatte % 40, 48 saatte % 66, 72 saatte % 77, 96 saatte % 85'inin indirgenebildiğini, *Staphylococcus capitis* suşunun kullanılması ile 24 saatte % 29, 48 saatte % 53, 72 saatte % 65, 96 saatte % 81'inin indirgenebildiğini tespit etmişlerdir [134]. Shekhar ve diğerleri (2012) çalışmalarında en yüksek Cr(VI) dirençliliğe sahip *Pseudomonas* sp. suşunun, 50 mg/L'de 30 saat, 100 mg/L'de 55 saat, 150 mg/L'de 60 saat, 200 mg/L'de 80 saat sonunda Cr(VI)'nın tamamını indirgeme kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir [81]. *Bacillus cereus* Cr1 suşu ile farklı krom konsantrasyonlarındaki (25−300 mg/mL) Cr(VI) indirgeme kapasitesini inceleyen Kumari ve diğerleri (2016), *Bacillus cereus* Cr1 suşunun 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L Cr(VI) konsantrasyonlarında, 24

saatte sonunda Cr(VI) indirgemesinin sırasıyla % 99, % 84, % 69, % 59, % 39, % 11 olduğunu tespit etmişlerdir [85].

Kafilzadeh ve Saberifard (2016), *P. aeruginosa* and *S. marcescens* suşlarının 25−150 mg/L derişimlerde Cr(VI) içeren ortamda redüksiyon kapasitelerini belirleme çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Her iki suşun da sırasıyla 36 ve 48 saatte 25 mg/L ve 50 mg/L Cr(VI)'nın tamamını indirgeme yeteneği gösterdiklerini, *P. aeruginosa'*nın 108 saat sonunda 100 mg/L Cr(VI)'nın yaklaşık % 90−95'ini ve 150 mg/L Cr(VI)'nın % 66'sını indirgeyebildiğini buna karşın *S. marcescens'*in aynı süre sonunda 100 mg/L Cr(VI)'nın yaklaşık % 80−85'ini ve 150 mg/L Cr(VI)'nın % 50'sini indirgeyebildiklerini bildirmişlerdir [131]. *Cellulosimicrobium* sp. ve *Pseudomonas* sp. suşlarının farklı derişimlerde Cr(VI) indirgeme kapasitesinin belirlendiği bir diğer çalışmada, 50, 100, 200 ve 300 mg/L Cr(VI) derişimlerinde, *Cellulosimicrobium* sp. suşunun 24 saat sonunda 50 mg/L Cr(VI)'nın % 99'unun, 96 saat sonunda ise 100 mg/L'de % 97'sinin, 200 mg/L'de % 85'inin ve 300 mg/L'de % 62'sini indirgeme yeteneği gösterdiğini rapor etmişlerdir. 50, 100, 150 ve 200 mg/L Cr(VI) derişimlerinde, *Pseudomonas* sp. suşunun ise 50 mg/L'de 30 saat, 100 mg/L'de 55 saat, 150 mg/L'de 60 saat, 200 mg/L'de 80 saat sonunda Cr(VI)'nın tamamını indirgeme yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir [26].

Oves ve diğerleri (2013) çalışmalarında pH'nin Cr(VI) indirgeme üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlardaki (0, 50, 100, 200 ve 400 µg/mL) Cr(VI) ile işleme tabi tutulmuş besi yerinin (NB) pH'sini 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 ve 10,0'a ayarlamışlardır. *Pseudomonas aeruginosa* OSG41 suşunun 100 µg/mL Cr(VI) içeren ortamda 60 saat sonunda pH 5,0 değerinde % 88, pH 6,0−8,0 değerleri arasında % 100 ve pH 10,0'da ise % 79 oranında Cr(VI) indirgeme özelliği gösterdiğini rapor etmişlerdir [135].

En yüksek MİK değerlerine sahip *Pseudomonas aeruginosa* (200 mg/L) ve *Serratia marcescens* suşlarının (150 mg/L) farklı derişimlerde Cr(VI) indirgeme kapasitesinin belirlendiği bir diğer çalışmada, 25, 50, 100 ve 150 mg/L Cr(VI) derişimlerinde, *Pseudomonas aeruginosa*'nın 25 ve 50 mg/L Cr(VI)'yı sırasıyla 36 ve 48 saatlerde tamamını, 96 saat sonunda 100 mg/L Cr(VI)'nın % 80'ini, 150 mg/L Cr(VI)'nın ise % 66'sını indirgeme yeteneği gösterdiğini rapor etmişlerdir. Aynı Cr(VI) derişimlerinde *Serratia marcescens.* suşunun ise 36 ve 48 saatlerde 25 ve 50 mg/L Cr(VI)'nın tamamını,

96 saat sonunda 100 mg/L Cr(VI)'nın % 65'ini, 150 mg/L Cr(VI)'nın ise % 50'sini indirgeyebildiği bildirilmiştir. pH'nin Cr(VI) indirgeme üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla pH'si 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 ve 10,0'a ayarlanan 50 mg/L Cr(VI) içeren besiyerinde her iki suş içinde optimum pH'nin 7,0 ve 8,0 arasında olduğu tespit edilmiştir [131].

Yapılan çalışmalarda kullanılan suşların genel olarak yüksek/düşük oranda Cr(VI) indirgeme yeteneğine sahip oldukları görülmektedir. Suşlar arasındaki bu farklılığın izolasyon kaynağı, kullanılan besi ortamı, sıcaklık ve pH'den kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Tez çalışmasından elde edilen sonuçlar, Cr(VI) derişimleri ve pH seviyelerinin bakteriyel metal toleransını düzenleyen önemli çevresel faktörler olabileceğini ortaya koymuştur.

Çalışmada kullanılan BCA13 izolatının, literatürdeki diğer çalışmalarda kullanılan bakterilere kıyasla, belirli bir zaman aralığında Cr(VI)'yı yüzdesel olarak indirgemesinin daha fazla olduğu, yüksek Cr(VI) derişimlerinde dâhi indirgeme yeteneğinin bulunduğu ve indirgemeyi daha kısa sürede gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Cr(VI) indirgenmesinin kısa sürede gerçekleşmesinin önemli bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

Çalışmada, renklerine göre isimlendirilen dört farklı bentonitin kristal yapı veya fazların tanımlanması amacıyla yapılan X−ışını kırınımı analizi ile elde edilen veriler sonucu, 2 θ=5,9°'de bentonitlerin kristal yapılarında hâkim mineralin montmorillonit olduğu, ayrıca Beyaz, Kumlu−Beyaz ve Gri bentonitlerin yapısında az miktarda muskovit, anortit, feldispat, kristobalit ve kuvars minerallerinin, Yeşil bentonit de ise; muskovit, anortit, kuvars, kaolinit, kristobalit ve alvit minerallerinin yer aldığı tespit edilmiştir.

Çinku (2008), X−ışını kırınımı analizinden elde ettiği veriler sonucu deneysel çalışmalarında kullandığı 8 farklı bentonit numunesinin yapısında ağırlıklı olarak montmorillonit mineralinin bulunduğunu ayrıca yapının amorf madde, opal−CT, kalsit, kuvars, feldispat, hektorit, saponit gibi mineralleri içerdiğini bildirmişlerdir [92]. Çinku ve Baysal (2014), Tokat−Reşadiye bölgesinden temin ettikleri ve deneysel çalışmalarında kullandıkları bentonitlerinin X−ışını kırınımı analizi sonucu bentonitin yapısındaki hâkim mineralin simektit olduğunu ve yapının az miktarda da feldispat, kalsit, kuvars ve opal−CT içerdiğini bildirmişlerdir [110]. Akpomie ve Dawodu (2016) yapmış oldukları çalışmalar

için kullandıkları bentonitin yapısında ana bileşen olarak montmorillonit mineralinin yanı sıra yapıda kaolinit, kuvars ve jipsit minerallerinin de gözlendiğini rapor etmişlerdir [136].

Asit aktivasyonunda kullanılacak uygun bentonitin seçilmesi için renklerine göre birbirinden farklı dört adet bentonit numunesinin jelleşme katsayısı, şişme kapasitesi ve metilen mavisi tekniği ile katyon değişim kapasitelerine bakılmıştır. Jelleşme katsayısı 14,28 g, şişme kapasitesi 11,84 mL ve en yüksek katyon değişim kapasitesine 118,57 meq/100g sahip bentonitin beyaz renk kodlu bentonit olduğu belirlenmiştir.

Çinku ve Baysal (2014) Tokat−Reşadiye bölgesinden temin ettikleri ve deneysel çalışmalarında kullandıkları bentonitin jelleşme katsayısının 11,8 g, şişme kapasitesini 23 mL ve metilen mavisi tekniği ile belirledikleri katyon değişim kapasitesini 78 meq/100g [110], Akpomie ve Dawodu (2016) çalışmalarında kullandıkları bentonitin amonyum asetat yöntemi ile katyon değişim kapasitesini 91 meq/100g [136], Ollier ve Alvarez (2016) [137] ve Gutierrez ve diğerleri (2017) [138] bentonit numunelerinin katyon değişim kapasitelerini metilen mavisi tekniği kullanarak 105 meq/100g, Potsi ve diğerleri (2018) ise deneysel çalışmalarında kullandıkları bentonitin katyon değişim kapasite değerini 80 meq/100g olarak bildirmişlerdir [139].

Katyon değişim kapasitesi montmorillonitlerde; 60−150 meq/100 g, kaolen'de; 3−15 meq/100 g, illit'te; 10−40 meq/100 g, vermikülit'te 100−150 meq/100 g ve sepiyolit-atalpulgit'te ise 20−30 meq/100 g arasında değişim göstermektedir [92]. Buna göre; bu tez çalışmasında kullanılan beyaz bentonitin 118,57 meq/100g katyon değişim kapasitesine sahip olduğu, montmorillionit yapılı killerin katyon değişim kapasitesi sınır değerleri içerisinde yer aldığı ve diğer çalışmalarda kullanılan bentonitlere kıyasla katyon değişim kapasitesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Tabakalı kristal yapıya sahip bentonitlerin asit ile muamele edilmesi, bentonitin yapısında bulunan Al, Mg, Fe ve diğer katyonların uzaklaştırılmasına neden olmaktadır [114]. Tez çalışmasında bentonitin yapısından metallerin uzaklaştırılması, bentonitin kristal yapısını bozmadan yüzey alanı, porozite ve kimyasal aktivitesinin arttırılması amacıyla asit ile muamele işlemi yapılmıştır.

Erdoğan Alver ve diğerleri (2012), Ünye yöresinden temin ettikleri ham bentoniti, 1 ve 2 M HCl çözeltileriyle 90˚C'de 2 saat kesikli (batch) yöntem ile işleme tabii tutmuşlar ve yüzey alanı, XRD ve TG/DTA analizleri ile ham ve asitle aktiflenmiş bentonit numunelerinin karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Yüksek saflıkta azot gazı kullanılarak gerçekleştirdikleri yüzey alanı analiziyle ham, 1 M ve 2 M HCl ile aktive bentonitin sırasıyla 68, 71, 73 m^2/g BET yüzey alanlarına sahip olduklarını rapor etmişlerdir. Numunelerin X-ışını kırınım (XRD) desenlerini CuKα ışıması kullanarak (λ=1,54 Å) 40 kV ve 20 mA'de, 3−40 $^o2\theta$ aralığında elde etmişlerdir. XRD analizi sonucunda, bentonitin yapısında başlıca montmorillonit olmak üzere az miktarda kristobalit (Kr) mineralinin bulunduğunu ve ham numuneye kıyasla 1 M ve 2 M HCl çözeltisi kullanılarak aktive edilmiş numunenin yapısında çok belirgin bir değişiklik gözlenmediğini bildirmişlerdir. 10˚C/dak ısıtma hızında 30−1000˚C sıcaklık aralığında gerçekleştirdikleri termal analizde; ham, 1 M ve 2 M HCl ile aktive edilmiş numunelerinin sırasıyla 105, 99 ve 98˚C'de görülen endotermik piklerinin, fiziksel olarak adsorplanmış suyun uzaklaştırılmasından kaynaklandığını, 150−300˚C aralığında görülen endotermik piklerin tabakalar arasındaki suyun dehidrasyonunu, 678, 635 ve 634˚C'de görülen endotermik piklerin ise numunelerin dehidroksilasyonunu ifade ettiğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak bentonitlerin termal analizinde, asit ile aktive edilmiş bentonitlerin ham bentonite kıyasla endotermik piklerin daha düşük sıcaklıklara kaydığını ve daha az su bileşeni içerdiklerini tespit etmişlerdir [140].

Brezilya smektit ham kili ve 4 M H_2SO_4 ile aktive edilen killerin yüzey alanlarının, ham kil için 137 m^2/g, asit ile aktive kil için 167 m^2/g olduğu rapor edilmiştir. Numunelerin 5−80 $^o2\theta$ aralığında CuKα ışıması kullanarak yapılan XRD analizi ile 13,5 Å ($2\theta = 6,5^o$) gözlenen pikin simektitler için karakteristik olduğu ve yapıdaki baskın mineralin simektit olduğu bildirilmiştir. 4,0 Å ($2\theta = 22,2^o$) ve 3,4 Å ($2\theta = 25,4^o$)'da oluşan piklerin ise ham kilin yapısında yer alan kuvars minerallerine ait olabileceği, XRF analizi sonucu ham kilin yapısındaki SiO_2 oranının % 75 ve asit ile aktivasyonu sonrası bu oranın % 84'e yükseldiği tespit edilmiştir. Ayrıca, asit aktivasyonu ile nispi olarak artan SiO_2 miktarına bağlı olarak yapıda yer alan diğer oksit metallerin (Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO vb.) miktarında azalma görüldüğü rapor edilmiştir. 10˚C/dak ısıtma hızında 25−1000˚C aralığında gerçekleştirilen termal analizde; ham ve asit ile aktive kilin 40−200°C arasında görülen DTA eğrilerinin su kaybından kaynaklandığı ve en fazla su kaybının 60˚C'de gözlendiği, ham kil için 460°C'de ve asit ile aktive kil için 430°C'de görülen endotermik piklerin ise numunelerin

dehidroksilasyonunu gösterdiği, 900˚C'de gözlemledikleri bir çift endoekzotermik pikten; endotermik pikin kristal yapının tahribatını, ekzotermik pikin ise kuvars oluşumunu temsil ettiği bildirilmiştir [141].

Krutpijit ve Jongsomjit (2017) çalışmalarında kullandıkları bentonitleri farklı derişimlerdeki (0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0 ve 4,0 M) HCl ile 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırarak aktive etmişler ve Yüzey alanı, XRD, FTIR ve SEM/EDX analizleri ile karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Ham bentonitin yüzey alanını 191 m^2/g ve asit ile aktive edilmiş bentonitin en düşük asit konsantrasyonundan (0,05 M) en yüksek asit konsantrasyona (4,0 M) doğru spesifik yüzey alanlarını sırasıyla; 191, 161, 158, 134, 165, 172, 135, 117 m^2/g olarak tespit etmişlerdir. Numunelerin 3−45 $^o2\theta$ aralığında gerçekleştirilen XRD analizi ile ham bentonitte 2θ=5,9, 20, 22, 36˚'da gözlenen karakteristik piklerin simektit mineraline ait olduğunu, asit ile aktive edilmiş bentonitlerde 2θ = 21,8 ˚'de beliren pikin kil dışı minerallerden (safsızlık) kaynaklandığını ifade etmişlerdir. 0,05 M asit ile aktive edilmiş bentonit dışındaki tüm aktive numunelerde yansıma piklerinin aynı konumda olduklarını ve 0,05; 0,1; 3,0 ve 0,5 M gibi düşük asit konsantrasyonlarda bentonitin pik şiddetlerinin aynı, 1, 2 ve 4 M gibi daha yüksek asit konsantrasyonlarda pik şiddetlerinde belirgin bir azalışın olduğunu tespit etmişlerdir. 4000−400 cm^{-1} dalga boyu aralığında IR spektrumları incelenen asit ile aktive edilmiş bentonitlerin hepsinde, 3417 cm^{-1}'de beliren bantların yüzeyde fiziksel olarak soğurulmuş su molekülleri için OH gruplarının gerilme titreşimlerini, 3621 cm^{-1}'de Al katyonlarına (Al−OH−Al) koordine edilen OH gerilme titreşimlerini gösterdiği, Si-O düzlem dışı ve düzlem içi gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1181 cm^{-1} ve 1021 cm^{-1} dalga boylarında gözlendiği ve 793 cm^{-1}'de gözlenen bantın ise kristobalit gibi kil dışı minerallerden kaynaklandığı bildirilmiştir. Asit ile aktive edilmiş bentonitin elementel dağılımı nicel olarak EDX ile belirlenmiş ve bentonitin farklı derişimlerdeki asit aktivasyon işleminden sonra yapıdan Al katyonunun uzaklaştırıldığı ve Al^{3+} iyonunun H^+ iyonu ile yer değiştirmesinden ötürü Si/Al oranının artış gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmadan elde ettikleri verilere göre ham montmorillionitin Si/Al oranının 2,3 olduğunu ve Si/Al oranında en yüksek değerin 0,3 M asit ile muamele edilmiş numunede (7,4) gözlendiğini tespit etmişlerdir [142].

Tunus'un güney kesiminde yer alan Gafsa havzasından çıkarıldıkları bölgeye göre JS, JHM ve JAD şeklinde isimlendirilen 3 farklı kil örneğinin 3 M HCl ile farklı sıcaklıklarda

(75˚C ve 90˚C) 4 saat boyunca muamele edildiği ve BET yüzey alanı ve XRD analizlerinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, en yüksek yüzey alanı 3 M HCl ile 90˚C'de 4 saat tutulan JHM kilinde (225 m^2/g) ve en yüksek gözeneklilik yine aynı koşullarda aktive edilen JS kilinde (% 46) görülmüştür. Numunelerin 3−65 $^o2\theta$ aralığında yapılan XRD analizi sonucu, JS kilinin; smektit, kaolinit, illit, kuvars ve ankerit minerallerinden, JHM kilinin; ağırlıklı olarak smektit minerali olmak üzere kuvars, kalsit, kaolinit ve feldispat'tan, JAD kilinin ise; smektit, kaolinit, illit, kuvars ve feldispat minerallerinden oluştuğu rapor edilmiştir [143].

Ham montmorillionit kilinin 105 m^2/g yüzey alanına, 0,125; 0,25; 0,5; 1,0 ve 3,0 M nitrik asit (HNO_3) ile aktive edilen killerin sırasıyla 102, 112, 114, 130 ve 141 m^2/g yüzey alanlarına sahip oldukları tespit edilen çalışmada, 6−65˚ 2θ tarama aralığındaki XRD verilerine göre, kil yapısındaki hâkim mineralin montmorillonit olduğu ve 12,5 Å 'da güçlü bazal (001) yansıma ve 4,47, 2,55 ve 1,70 Å' da bazal olmayan yansımalar ile karakterize edilmiştir. XRD analizinde görülen bu yansımanın nitrik asit konsantrasyonuna bağlı olarak konumlandığı ifade edilmiştir. Ham montmorillionit kilinin IR spektrumunda 1633 cm^{-1}'de gözlenen yüzey adsorbe suyunun bükülme titreşimi ile ilişkilendirilen bandın, 0,125−3,0 M nitrik asit ile aktive edilmiş numunelerde 1625 cm^{-1}'e kaydığı ve bu kaymanın nedeninin nitrik asit ile Al−OH gruplarının etkileşiminden kaynaklanmış olabileceği bildirilmiştir. Ayrıca 1386 cm^{-1}'deki bandın, kil yüzeyi üzerinde bulunan nitrat türlerinin kanıtı olarak gösterilmiştir [144].

Erdoğan Alver (2018), ham sepiolit ve bentonitin özgül yüzey alanını sırasıyla 291 ve 71 m^2/g, sepiolit numunesinin 0,5 M H_2SO_4 ile muamelesiyle özgül yüzey alanının 564 m^2/g'ye yükseldiğini bildirmiştir. Asit konsantrasyonu arttıkça (4 M H_2SO_4-287 m^2/g) numunelerin özgül yüzey alanlarında azalmaların olduğunu, bu durumun da sepiolitin asit ile muamele edilmesinde optimum konsantrasyon sonrası sepiolitin yapısının parçalanmasından kaynaklanmış olabileceğini ifade etmiştir. Ham bentonitin özgül yüzey alanı değerinin (71 m^2/g), asit konsantrasyonu arttıkça yükseldiğini ve 4 M H_2SO_4 ile muamele edilen örneğin yüzey alanının yaklaşık 4,5 kat artış gösterdiğini (321 m^2/g) tespit etmiştir. Numunelerin 3−40 $^o2\theta$ aralığındaki XRD analizi sonucu, sepiolit örneğinin ağırlıklı olarak sepiolit ve az miktarda dolomit, bentonit numunesinin başlıca sepiyolit olmak üzere feldispat, opal-CT kuvars ve illit mineralleri içerdiğini göstermiştir. H_2SO_4 çözelti derişimindeki artışın, sepiolit ve bentonitin yapısından önemli miktarda ara katman

ve oktahedral katyonun ortadan kaldırılmasına bağlı olarak bağıl SiO_2 içeriğinde artışa neden olduğu XRF analizi ile belirlenmiştir. Ham sepiolitin SiO_2 değeri % 63 iken 4 M H_2SO_4 ile muamele edilmesinden sonra sepiolitte bu değerin % 97 oranına kadar artış gösterdiği, bentonitlerde de asit konsantrasyonu arttıkça bu değerin artış gösterdiği ve ham bentonitin % 64 SiO_2 içeriğinin asit ile muamele işleminden sonra % 76 değerlerine yükseldiğini bildirmiştir. Sepiolit ve bentonitin DTA eğrisinde yaklaşık 68 ve 185°C'de gözlenen iki endotermik bandın ara katman ve adsorbe edilmiş suyun dehidrasyonuyla ilgili olduğunu ve yüksek asit konsantrasyonlarıyla aktive edilen numunelerde değiştirilebilir katyonların ortadan kaldırılmasıyla adsorbe edilen suyun çok daha az tutulmasına bağlı olarak ikinci endotermik pikin gözlenmediğini, yaklaşık 648°C'de görülen üçüncü endotermik bandın numunenin dehidroksilasyonundan kaynaklandığını, 873°C'deki son endotermik bandın ise, yeni fazın kristalleşmesinin ve yapısının çöküşüyle ilişkili olduğunu bildirmiştir. Sepiolitlerin DTA eğrisindeki 75 ve 123°C'de gözlenen iki endotermik bandın, dış yüzeyden adsorbe edilen su kaybını ve kanallardan adsorbe edilen zeolitik su kaybını, yaklaşık 298°C'de belirlenen endotermik bandın zeolitik suyun kalan kısmının dehidrasyonundan kaynaklandığını, 715°C'de görülen endotermik bandın sepiolitin dehidroksilasyonunu temsil ettiğini, 834°C'de görülen ekzotermik bandın ise yüksek sıcaklık fazının oluşumunun bir sonucu olduğunu rapor etmiştir [99].

Missuri Üniversitesi kaynak kil mineralleri deposundan tedarik edilen doğal Texas montmorillonit kilinin asit aktivasyon işlemi 2 M H_2SO_4 ile 80°C'de 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırarak gerçekleştirilmiş ve 61 m^2/g yüzey alanına sahip ham kilin, 2 M H_2SO_4 ile aktivasyonu sonucu yüzey alanının 108 m^2/g'ye artış gösterdiğini tespit edilmiştir. Numunenin 2−80 º2θ aralığındaki XRD analiz sonucuna göre kilin montmorillionit yapıda olduğu bildirilmiştir. Asit ile aktive kilin IR spektrumuna baktıklarında, düşük frekanslarda (1300 cm^{-1}'in altında) üç adsorpsiyon bandının oluştuğu; birinci bandın 1000 − 1200 cm^{-1}'de Si-O-M köprülerinin (M = Si, Al, Mg, Fe) gerilme titreşimlerine, ikinci bandın 800 − 1000 cm^{-1}'de oktahedral tabakaların OH gruplarının titreşimlerine, üçüncü bandın ise 400 − 700 cm^{-1}'de kil yapısının Si–O−Si ve Si–O−Al köprülerinin bükülme titreşimlerine tekabül ettiği rapor edilmiştir. Termal analizde, asit ile aktive kilin 120°C arasındaki DTA eğrisinin adsorbe edilen su kayıplarından (% 10) kaynaklandığı bildirilmiştir [139].

Tez çalışmasında en yüksek katyon değişim kapasitesine sahip ham beyaz bentonitin 3, 5, 7 M HCl çözeltileriyle 60˚C'de 2 saat, 0,25; 0,5; 1 M H_2SO_4 çözeltileriyle 97˚C'de 8 saat kesikli yöntem ile asit aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ve porozite, X ışını kırınımı (XRD), X-ışınları floresans spektrometresi (XRF), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT−IR) Termogravimetrik (TG−DTA), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve EDX analizleri ile doğal ve asitle aktiflenmiş bentonit numunelerinin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Ham beyaz bentonitin özgül yüzey alanı 100 m^2/g olarak bulunmuştur. 3, 5 ve 7 M HCl ile aktive edilen bentonitlerde, en yüksek yüzey alanı 5 M HCl (278 m^2/g) ile muamele edilen numune de tespit edilmiştir. 7 M HCl ile muamele edilen beyaz bentonitin özgül yüzey alanındaki (266 m^2/g) bir miktar azalış görülmüş ve bunun nedeni olarak; kristal çatıdaki çökmeler sonucu mezogözeneklerin bir kısmının kaybolarak makrogözeneklere dönüşmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca artan HCl derişimi ile uzaklaşan yapısal iyonların, kristal yapının daha fazla çökmesine ve bu esnada ortadan kalkan bazı gözeneklerin yüzey alanının maksimum değere ulaştıktan sonra azalmasına neden olabileceği düşünülmüştür.

Düşük asit oranlarında 2:1 tabakaları arasında bulunan değişebilen katyonların H^+ iyonları ile yer değiştirmesi ve daha yüksek asit oranlarında oktahedral katmanda bulunan Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının çözünmesiyle, farklı derişimdeki H_2SO_4 ve HCl asitler ile aktive edilen beyaz bentonitte en yüksek yüzey alanı 1 M H_2SO_4 (493 m^2/g) ile muamele edilen bentonitte tespit edilmiştir.

Ham ve asit ile aktive edilmiş beyaz bentonitlerin CuKα ışıması kullanılarak (λ=1,54 Å) 40 kV ve 40 mA'de, 2−70 $^o2\theta$ aralığında elde edilen XRD desenleri, ham ve farklı derişimdeki asitler ile aktive edilmiş beyaz bentonitin kristal yapısında ağırlıklı olarak montmorillonitin yer aldığı ve ham bentonitin az miktarda muskovit, anortit, feldspat, kristobalit ve kuvars, asitler ile aktive bentonitlerin ise az miktarda muskovit, kuvars, albit, zirkon, hauyne, diopsit içerdikleri tespit edilmiştir. XRD analizi ile elde edilen sonuçların diğer araştırmacıların yapmış olduğu analizler ile benzerlik göstermektedir.

XRF analizi ile farklı derişimlerde H_2SO_4 ve HCl ile aktive edilmiş beyaz bentonitlerde artan asit derişimi ile oktahedral tabakadan Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} gibi katyonları giderilmiş ve

bentonitin bağıl SiO_2 içeriğinde artış tespit edilmiştir. Ham bentonitin içeriğindeki SiO_2 miktarı % 64,83'den, 1 M H_2SO_4 muamelesi sonucu % 93,69'a yükselmiştir. Asit ile aktive edilmiş numunelerde, tabakalar arası metal yüzdesinin bentonitin kristal yapısında herhangi bir bozulmaya neden olmadan azaldığı görülmektedir. XRF sonuçları diğer çalışmalardaki sonuçlar ile kıyaslandığında, daha düşük derişimlerde (1 Molar) gerçekleştirilen asit aktivasyonu ile bentonitin % 93,69'a çıkarılan SiO_2 miktarının diğer çalışmalara kıyasla en yüksek değerde olduğu ve yapıyı bozmadan asit aktivasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmektedir.

4000−400 cm^{-1} dalga boyu aralığında IR spektrumları incelenen ham ve asit ile aktive edilmiş bentonitlerde 3617 cm^{-1}'de Al katyonlarına (Al−OH−Al) atfedilen OH gerilme titreşimine ait bant, oktahedral tabakasından Al iyonlarının uzaklaştırılması nedeniyle 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonitte gözlenememiştir. Tüm bentonitlerde, 3395 cm^{-1}'de tabakalar arası adsorbe edilen su moleküllerine ait H-O-H titreşim bantları, 1632 cm^{-1}'de ise yüzey adsorbe suyunun OH bükülme (H−O−H) titreşim bantları görülmüştür. Si−O−Si gerilme titreşim bandı, 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş bentonitte 1050 cm^{-1}'de, ham ve farklı derişimlerdeki diğer asitler ile aktive edilmiş bentonitlerde ise 1015 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Al−OH−Al bükülme titreşimine ait olan bantlar ise sırasıyla 975 cm^{-1} ve 915 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Numunelerde 840 cm^{-1}'de görülen bantların Al−Mg−O gerilme titreşimine ve 520 cm^{-1}'deki bantlar ise, Al−O−Al ve Al−Mg−O gerilme titreşimlerine karşılık geldiği belirlenmiştir.

Ham ve asit ile aktive edilmiş beyaz bentonitin DTA termogramında 20−200˚C aralığında görülen endotermik pik, tabakalar arası suyun dehidrasyonunu, 200−550˚C aralığındaki pik ise yapıdaki kristal suyun dehidratasyonuna karşılık gelmektedir. Bentonitin dehidroksilasyonuna ait ekzotermik pik 925−950˚C aralığında görülürken, 970−1030˚C aralığındaki keskin ekzotermik pik yeniden kristalleşmeyi göstermektedir. 850−1050 ˚C termal aralığında yalnızca 1 M H_2SO_4 ile aktive edilen beyaz bentonitte görülen endotermik pik, kil mineral yapısının çökmesine ve yeni kristal fazların oluşmasına karşılık gelmektedir. 20−1200˚C aralığında ham numunedeki toplam kütle kaybı %11,8 bulunurken, H_2SO_4 ile aktive edilmiş (0,25; 0,5;1,0 M) numunelerde artan asit derişimi ile toplam kütle kayıpları sırasıyla % 10,9; 10,2 ve 8,9, HCl ile aktive edilmiş (3,0; 5,0;7,0 M) numunelerde ise sırasıyla % 11,1; 10,4 ve 10,1 olarak tespit edilmiştir. Her iki asit ile aktive edilmiş beyaz bentonit numunelerinde, artan asit derişimlerine bağlı toplam kütle

kayıplarında azalma olduğu görülmektedir. Bu durum artan asit etkisi ile yapıdan uzaklaştırılan tabaklar arası katyonlarla koordine su moleküllerinin nispi azalmasıyla ilişkilendirilebilir.

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan katı adsorbanların yüzey morfolojisi adsorpsiyon kapasitesi açısından oldukça önemlidir. Gözenekli yapıya sahip katı adsorbanların, daha az gözenekli yapıdaki adsorbanlara kıyasla, yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı genellikle adsorpsiyon kapasitelerinin daha fazla olduğu görülmektedir (Gök, 2010). Tez çalışmasında asit ile aktivasyondan sonra bentonitlerin yapısında gözeneklerin oluştuğu ve artan asit derişimine bağlı olarak bu gözeneklerin artarak daha belirgin bir şekilde gözlenebildiği SEM analizi ile belirlenmiştir. EDX sonuçlarına göre, farklı derişimlerde H_2SO_4 ve HCl asit ile aktive edilmiş beyaz bentonitlerin yapısında yer alan Mg, Al ve Fe metal yüzdelerinin, asit derişiminlerindeki artışa bağlı olarak azaldığı Si ve O yüzdesinin ise arttığı tespit edilmiştir. EDX analizinden elde edilen veriler ile XRF analizinden elde edilen verilerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Beyaz bentonit numunelerinin farklı derişimdeki H_2SO_4 ve HCl asitler ile aktivasyonu sonrası metilen mavisi yöntemiyle katyon değişim kapasitelerine bakılmıştır. 118,57 meq /100 g KDK değerine sahip ham numunenin, her iki asitle muamele sonucu artan asit derişimlerinde KDK değerlerinde azalmalar gözlenmiş ve en düşük KDK değeri 1 M H_2SO_4 ile aktive edilen beyaz bentonitte (9,4 meq /100 g) tespit edilmiştir. H_2SO_4 ve HCl ile muamele edilen bentonitte, H^+ iyonları ile tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonların yer değiştirmesi ve oktahedral katmanda bulunan katyonların Mg^{2+} > Fe^{2+} >Fe^{3+} >Al^{3+} sırasına göre oktahedral merkezin dışına çıkarılması nedeniyle KDK değerleri asit işlemi uygulanmamış killere kıyasla daha düşük bulunmuştur. 7,0 M HCl ile aktive edilmiş bentonit numunesinin KDK değerinde görülen bir miktar artışın olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun 7,0 M HCl ile muamele edilen beyaz bentonitin özgül yüzey alanında (266 m^2/g) azalmaya neden olduğu düşünülen, kristal çatıdaki çökmelerden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Yapılan literatür taramaları sonucu diğer çalışmalarda da asit aktivasyon işlemi ile killerin yüzey alanlarında artış gözlenmiş, ancak birçok çalışmada bu artışın ya çok kayda değer olmadığı [140, 141, 144] ya da 4,5 katlık bir artış ile gerçekleştiği [99] görülmüştür. Tez çalışmasında 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonitin özgül yüzey alanın yaklaşık

5 katlık bir atış göstermesiyle aktivasyonun diğer çalışmalardan daha iyi gerçekleştiği görülmektedir. Uygulanan asit aktivasyonu nedeniyle, numunedeki safsızlıkların uzaklaştırılması ve değişebilir katyonların H^+ katyonu ile yer değiştirmesine bağlı olarak killerin tabakalarından metallerin çıkarılmasıyla yüzey alanlarında artış olduğu tespit edilmiştir. Asit aktivasyonu uygulandığı halde yüzey alanında önemli bir artışın gözlenmediği killerde ise bu durumun numunenin yeterli derişimlerdeki uygun asitler ile aktive edilememesinden, aktivasyon süresinin ve yönteminin yeterli olmamasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

Ağır metal giderim yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon, kullanımının kolay, verimliliğinin yüksek ve maliyet gerektirmeyen ucuz bir işlem olması nedeniyle krom giderim çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun etkinliği; adsorbanın cinsine, miktarına, yüzey alanı ve gözenekliliğine, sıcaklık, pH gibi ortam koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir [16].

Çalışmada 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit için Cr(VI) ve Cr(III) alım denemeleri Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) modeli kullanılarak pH (X_1), sıcaklık (X_2), başlangıç krom derişimi (X_3) ve temas süresi (X_4)) bağımsız değişkenleri ile gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunda pH azaltıcı, başlangıç derişimi arttırıcı yönde etki gösterirken, düşük t ve yüksek P ($P>0,05$) değerine bağlı olarak temas süresi ve sıcaklık istatistiki açıdan anlamlı bir etki göstermemiştir. Ana etkilerin kareleri incelendiğinde; adsorpsiyon üzerinde pH'nin arttırıcı, başlangıç Cr(VI) derişimi ve sıcaklığın ise azaltıcı yönde etki gösterdikleri ve pH−başlangıç Cr(VI) derişimi arasındaki ikili etkileşimin de anlamlı ve azaltıcı yönde etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu için uygulanan model % 95 güven aralığı içerisindeki ANOVA analizi ile deneysel bulgular arasındaki uyum incelenmiş ve gözlenen değerler ile öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğu ancak Q değerinin (3,15 mg/g) düşük olduğu belirlenmiştir.

Sepiolitlere fonksiyonel amin gruplarının bağlanması ile Cr(VI) adsorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada, pH ve başlangıç krom derişimi bağımsız değişkenlerinin etkisi incelenmiş ve amin fonksiyonelleri ile modifiye edilen sepiyolitin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin, tüm pH koşullarında (2,0−4,5) ham sepiolitinkinden daha yüksek olduğu ve düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminde artış gözlendiği bildirilmiştir. pH 2'de ham

ve amin ile modifiye edilmiş sepiolitin en yüksek Q değerlerinin sırasıyla 37 mg/g ve 60 mg/g olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, Cr(VI) anyonik türlerinin elektrostatik çekiminin sağlanması ve yüzey amin gruplarının yüksek protonasyonunun elde edilmesi için düşük pH değerlerine ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir [145]. Rathnayake ve diğerleri (2017), inorganik ve organik killer ile Cr(VI) adsorpsiyonunda bağımsız değişkenlerden pH, temas süresi ve adsorban miktarının etkisini incelemişlerdir. Ham montmorillonitin yüzey yükünün, negatif yük yoğunluğunun fazla olması nedeniyle anyonik Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleşmediği, Al ile modifiye edilmiş montmorillonit ile % 4,15 oranında Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği ve organo killer ile giderim yüzdesinin 58,21'e yükseltildiği rapor edilmiştir [146].

Tetrahedaral tabakada bulunan Si^{4+} ile oktahedral tabakada bulunan Al^{3+}'ün izomorfik yer değiştirmesinden dolayı montmorillonit yapılı killer, doğal olarak negatif yüklü olmaktadır [146]. Tez çalışmasında da negatif yüzey yük yoğunluğu fazla olan killer üzerine elektrostatik etkilerden dolayı, anyonik Cr(VI) adsorpsiyonun söz konusu olmadığı tespit edilmiştir. Doğrudan sulu çözeltilerden anyonik Cr(VI) adsorpsiyonunun amaçlandığı diğer çalışmalarda [145, 146] ise, adsorbanın yapısına pozitif yüklü fonksiyonel uç grupların bağlanması ile Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleşebileceği gösterilmiştir.

Tez çalışmasında, Cr(III) adsorpsiyonunda ana etkilerden pH, başlangıç Cr(III) derişimi ve sıcaklığın arttırıcı yönde etki gösterdikleri, temas süresinin ise, düşük t ve yüksek P değerine bağlı olarak istatistiksel olarak önemli bir etki göstermediği belirlenmiştir. Ana etkilerin kareleri incelendiğinde ise, pH ve başlangıç Cr(III) derişiminin azaltıcı, sıcaklığın arttırıcı etki gösterdikleri ve pH−sıcaklık ile pH−başlangıç Cr(III) derişimi arasındaki ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerinde anlamlı ve arttırıcı yönde etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Cr(III) adsorpsiyonu için uygulanan model, % 95 güven aralığı içerisindeki ANOVA analizi ile deneysel bulgular arasındaki uyum incelenmiştir. Gözlenen değerler ile öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğu (% 99,6) ve istatistiki olarak anlamlı bağımsız değişkenleri içeren polinomal denklemin çözümlemesiyle elde edilen en yüksek Cr(III) adsorpsiyonunun 60^{o}C sıcaklıkta, pH 4,9'de ve 250 mg/L başlangıç Cr(III) derişiminde gerçekleştiği, Q değerinin ise 219,8 mg/g olduğu ve Cr(III)'ün % 94'ünün giderilebildiği belirlenmiştir.

Ham (JCKb) ve saflaştırılmış (JCKp) killer ile Cr(III) adsorpsiyonunda bağımsız değişkenlerden pH ve temas süresinin etkisini inceleyen Gorbel-Abid ve Trabelsi-Ayadi (2015), pH'nin 3,7 ve 5,0 olduğu koşullarda JCKp kili için en yüksek Q değerlerinin sırasıyla 54 ve 96 mg/g olduğunu, pH'nin 3,0 ve 5,0 olduğu koşullarda ise JCKb kili için en yüksek Q değerinin sırasıyla 72 ve 179 mg/g olduğunu bildirmişlerdir [147]. İrdemez ve diğerleri (2017), doğal ve fosforik asit ile muamele edilmiş montmorillonit kilini kullanarak adsorpsiyon ile Cr(III) giderim çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. pH, sıcaklık, adsorban ve Cr(III) derişimi değişkenleri ile gerçekleştirilen Cr(III) adsorpsiyonun, düşük pH koşullarında gerçekleşebildiği, pH 6−13 değerleri arasında Cr(III) iyonlarının suda bulunan hidroksit (OH^-) iyonları ile birleşerek çökmesi sonucu adsorpsiyonun gerçekleşemediği ve Cr(III) adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 5 olduğu rapor edilmiştir. Adsorpsiyon hızının yükselen sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği, adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon veriminin ve hızını arttığı, başlangıç Cr(III) derişimdeki artış ile adsorpsiyon veriminde azalma gözlendiği tespit edilmiştir. Optimum koşullar altında ham montmorillonit kili ile % 90'a kadar Cr(III) gideriminin sağlanabildiği ancak aktifleştirme işleminin verime herhangi bir olumlu katkı kazandırmadığı belirtilmiştir [148].

Yapılan literatür taramaları sonucu kil mineralleri ile ilgili birçok metal giderim çalışmalarına rastlanılmıştır. Krom adsorpsiyon çalışmalarında genel olarak, Cr(III) giderim çalışmalarının biyoadsorbanlar ile ve Cr(VI) giderim çalışmalarının ise amino ve hidroksil gruplar ile modifiyeli kil mineralleriyle gerçekleştirildiği görülmüştür. İrdemez ve diğerleri (2017), fosforik asit ile aktive ettikleri kil numunelerinin, Cr(III) giderimine bir katkısının olmadığını hatta asidin kil verimini olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir. Yapılan literatür taramalarında, İrdemez ve diğerleri (2017) tarafından yapılan çalışma dışında Cr(III) adsorpsiyonunda asit ile muamele edilmiş killerin kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu tez çalışmasında 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş kil ile Cr(III) (% 94) giderim yeteneği yüksek bir adsorban elde edilmesi ve buna benzer bir çalışmanın yapılmamış olması, çalışmanın özgün değerini arttırmaktadır.

Pozitif entropi değeri katı sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon süresince artış göstermesi olarak bilinmektedir. Genel anlamda çözelti içerisinde düzensiz durumda yer alan iyonların, katı yüzeyinde düzenli bir şekilde yer alması sonucu değişen sistemin

entropi değerinin azalış göstermesi beklenmektedir. Bunun yanı sıra dehidratasyon basamağı dikkate alınması gereken önemli faktörlerden birisidir. İyonlar ve bunları çevreleyen su moleküllerinin mobilitesinin adsorpsiyon boyunca artması ve katı fazdan sıvı faza H^+ iyonlarının salınım göstermesi ile entropi de artış olması beklenmektedir [149].

Çalışmada, 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine Cr(III) adsorpsiyonundan elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D−R) izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Cr(III) adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Cr(III)'ün 1 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş beyaz bentonit üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Pozitif ΔH°_{ads} değeri (43,087 kJ/mol) ile adsorpsiyonun endotermik olduğu, sıcaklık artışıyla azalan negatif ΔG°_{ads} değerleri (313 K'de - 66,550, 323 K'de - 66,620, 333 K'de - 68,680 kJ/mol) ile Cr(III)'ün kendiliğinden adsorbana tutunduğu belirlenmiştir. pH 4,9, 250 mg/L başlangıç Cr(III) derişimi, 60°C sıcaklık ve 10−50 dakika arası temas süresi koşullarında Yalancı ikinci derece ve Lagergren kinetik modelleri kullanılarak, Cr(III) adsorpsiyonun kinetik çalışmaları yapılmış ve adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde aşağıdaki çıkarımlar yapılmış ve öneriler sunulmuştur.

1− Cr(VI) kaynağı olarak $K_2Cr_2O_7$ ve CrO_3'ün kullanıldığı farklı Cr(VI) derişimlerinde (25-500 mg/L) MİK ile en yüksek Cr(VI) dirençliliği belirlenen atık su izolatının (BCA13), toksik ve mutajenik olan Cr(VI)'yı daha az toksik olan Cr(III)'e indirgeme yeteneği belirlenmiştir. Ağır metal içeren atık sulardan kromun detoksifikasyon çalışmaları için BCA13 izolatının kullanılması önerilebilir.

2− Bentonitin yapısında yer alan metallerin uzaklaştırılarak, bentonitin yüzey alanı ve kimyasal aktivitesini arttırmak amacıyla uygulanan asit aktivasyon işlemi ile, beyaz bentonitin kristal yapısında bozulmalara neden olmadan, yüzey alanında yaklaşık 5 katlık bir artış tespit edilmiştir. Kristal yapının tabakaları arasında bulunan değişebilen katyonların asit aktivasyonu ile yapıda uzaklaştırılması, karakterizasyon analizleri (XRD, XRF, FT−IR, EDX ve SEM) ile aydınlatılmış ve analizlerin birbirleri ile tam bir uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Beyaz bentonitin, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük maliyet ve bol bulunabilirliğinden dolayı atık sularda Cr(III) gideriminde kullanılan adsorbanlara alternatif yeni bir adsorban olarak kullanılabilir.

3− Adsorpsiyon denemelerini incelemede kullanılan Deneysel Tasarım Metodu, belirli sayıda gerçekleştirilen denemeler ile belirlenen güven aralığı içerisinde incelenen tüm noktalar hakkında bilgi elde edilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyona etki eden bağımsız değişkenlerin tekli etkilerinin yanı sıra, etkenler arasındaki ikili ve kuadratik etkileşimleri de Deneysel Tasarım Metodu ile aydınlatmak mümkündür. Klasik yöntemlere kıyasla bu yöntem ile çok daha az sayıda deneme yapılarak; zamandan ve malzemeden tasarruf yapılabilmektedir. Deneysel Tasarım Metodunun güvenilirliği istatistiksel olarak da kontrol edilebilmektedir.

4− 1 M H_2SO_4 aktivasyonlu beyaz bentonit ile Cr(III) adsorpsiyonunda en uygun pH değeri olan 3,5−4,5 aralıklarında yüzey üzerinde protonlanmış ve deprotonlanmış yapıların eşit miktarlarda oluştuğu denge pH'sı olan sıfır yük noktası (pH_{pzc})'nın zeta metre ile tayininin yapılarak, adsorban ve Cr(III) iyonları arasındaki etkilerin daha iyi aydınlatılması gerçekleştirilebilir.

5− Yapısal bozukluklara sebebiyet vermeden en yüksek yüzey alanına sahip adsorbanın sentezine yönelik değişik asitlerin farklı derişimlerinde gerçekleştirilen aktivasyonlar neticesinde 1 M H_2SO_4 aktivasyonlu numune Cr(III) adsorpsiyonu için adsorban olarak seçilmiştir. Daha yüksek asit derişimleri ile yapılabilecek aktivasyonlar ile daha yüksek yüzey alanlı adsrobanlar geliştirilebilir. Ayrıca farklı asit aktivasyon metotları ile sentezlenecek adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri de incelenebilir.

6− Tabakalar arası değişebilen iyonların interlokasyonu sayesinde doğal olarak negatif yük yoğunluğuna sahip bentonitlerin, düşük pH'lerde Cr(III)'ü adsorplama yeteneklerinin arttırılmasına yönelik çalışmaların yapılması önemlidir. Sert ve yumuşak asit−baz teorisine göre sert asitlerin sert bazlarla, yumuşak asitlerin de yumuşak bazlarla tepkimeye girme yatkınlığı vardır. Buna göre sert asitler oksijen içeren ligandlarla (OH^-, HPO_4^{2-}, CO_3^{2-}, R^-COO^- ve =C=O) kuvvetli bağlar oluşturabilirler. Sert asit sınıfına giren Cr(III)'ün adsorpsiyonunda, asit aktivasyonu sonrası yapıya eklenecek aktif fonksiyonel guruplar (karboksil, fosfat, hidroksil, amino, tiol, vb.) sayesinde adsorpsiyon kapasitelerinin arttılırması gerçekleştirilebilir.

7− Çözeltide anyonik formda bulunan Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için yapıya fonksiyonel gurupların bağlanması ve sterik engelin azaltılması amacıyla tabakalar arası mesafenin arttırılması yönelik çalışmaları ile sol−jel yöntemi kullanılarak sentezlenebilecek mikrokürecikler sayesinde, farklı yükseltgenme basamağına sahip krom çözeltilerinde Cr(VI)'nın ilgisi (afinitesi) yüksek, selektif olarak ayrım gerçekleştirebilecek kromatografik kolon dolgu maddesi sentez çalışmaları yapılabilir.

8− Cr(III)'ün adsorpsiyonuna yönelik yapılan bu çalışmada, gerçek çözeltilerin simülasyonuna yönelik sentetik karışık metal çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyon süreçlerinde ortak iyon etkisinin incelenmesi faydalı olacaktır. Farklı metal iyonları varlığında dâhi, adsorbanın Cr(III)'e olan selektivitesi incelenmelidir.

9− Endüstride büyük hacimli atık çözeltilerindeki kirliliklerin giderimi süreçlerinde, ekonomik ve kullanışlı olmasından dolayı tercih sebebi olan adsorpsiyon prosesi, daha çok kolon uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. İnce taneli toz adsorbanlar büyük kapasiteli kolon uygulamalarına uygun olmamaktadır. İnorganik adsorbanların mikrokürecik veya granüler formları kolon uygulamaları için akış dinamiklerini iyileştirir ve pratik uygulamaları genişletir. Granüler partiküllerin hazırlanması, oldukça zahmetli işlemler gerektirmekte, ince tozlarla sorbent kaybı ve süzmede güçlük gibi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Sorbentlerin çoğu kolon

kullanımına uygun granüler formlarda elde edilebilmelerine karşın, granüler form sıklıkla düşük mekanik dayanım gösterebilmekte ve çözelti ile temas halinde dağılıp, kolloidal partiküller oluşturacak şekilde peptize olabilmektedir. Sol−jel tekniği kullanılarak bu sorbentlerin homojen ve tek tip küresel partiküllerinin hazırlanması ve endüstriyel ölçekte kolon kullanımına uygun hale getirilmesi, granülometrik ve mekanik özelliklerini modifiye etmek için geliştirilmekte olan yöntemlere önemli bir katkı sağlayacaktır. Bu bağlamda asidik / bazik koşullarda Sol−jel yöntemi ile toz formundaki bentonitlerin hidroksi jel mikroküreciklerin sentezlenmesi başarılmıştır. Elde edilen mikrokürecikler ile gerçekleştirilecek kolon uygulamalarının optimum koşullarındaki (yatak yüksekliği, akış hızı ve derişim vb.) parametrelerinin optimizasyonunun ilerleyen dönemlerde yapılması planlanmaktadır.

10− Sol−jel yöntemi ile sentezlenebilecek mikroküreciklerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için, ana yapının oksit dönüşüm sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda oksidasyonu gerçekleşebilen aktif karbon gibi katkı maddelerinin sentez sırasında yapıya eklenmesi ve sentez sonra yakılarak yapıdan uzaklaştırılırken boşluklar meydana getiren por yapıcı özelliğinden yararlanılabilir. Bu sayede kimyasal dayanımı yüksek metal oksitlerin yüzey alanı ve por hacmi gibi özellikleri arttırılabilir ve adsorpsiyon kapasitleri iyileştirilebilir.

11− 1 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş beyaz bentonitler kullanılarak Cr(III) iyonlarının optimum adsorpsiyon koşulları belirlendikten sonra, adsorban tarafından adsorplanan Cr(III)'ün geri alınabilmesi (desorpsiyonu) için uygun reaktiflerin türü, derişimi ve temas süresi gibi parametrelerin optimizasyonuna yönelik çalışmaların yapılması önem arz etmektedir.

12− Bentonitlerin fiziksel saflaştırma yöntemlerinden biri olan hidrosiklon ile bentonit yapısındaki kil dışı safsızlıkların uzaklaştırılması ile montmorillionit ihtivasının arttırılması neticesinde adsorpsiyon yetisinin arttırılması gerçekleştirilebilir. Bu bağlamda, hidrosiklon çalışma koşullarının optimizasyonu Merkezi Kompozit Tasarım yöntemi ile incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M., ve Şirin, K. (2014). Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorbsiyonu, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11-24.

2. Ganugapentaa, S., Nadimikeria, J., Chinnapolla, S. R. R. B., Lakshmanna Ballaria, L., Madigaa, R., Nirmala, K. and Tella, L. P. (2018). Assessment of heavy metal pollution from the sediment of Tupilipalem Coast, southeast coast of India. *International Journal of Sediment Research,* (in press).

3. Bai, Y. N., Luc, Y. Z., Shenc, N., Lau, T. C. and Zeng, R. J. (2018). Investigation of Cr(VI) reduction potential and mechanism by *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* under glucose fermentation condition. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 585-592.

4. Gan, M., Lia, J., Sunb, S., Cao, Y., Zhenga, Z., Zhua, J., Liua, X., Wanga, J. and Qiu, G. (2018). The enhanced effect of Acidithiobacillus ferrooxidans on pyrite based Cr(VI) reduction. *Chemical Engineering Journal,* 341, 27-36.

5. Edebali, S. ve Tutar Kahraman, H. (2016). Yeşil Sentez Yöntemiyle Üretilmiş Gümüş Nanotanecik Yüklü Aktif Karbonun Cr(VI) Giderimindeki Performansının Değerlendirilmesi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi,* 4(3), 208-215.

6. Cao, W., Wang, Z., Ao, H. and Yuan, B. (2018). Removal of Cr(VI) by corn stalk based anion exchanger: the extent and rate of Cr(VI) reduction as side reaction. *Colloids and Surfaces A,* 539, 424-432.

7. İnternet: Öztürk, M. (2007). *Deri sanayinde kromun geri kazanılması ve üretimde tekrar kullanılması*. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fkazlicesme.blogspot.com%2F2007_07_29_archivehtml&date=2018-05-16 Son Erişim Tarihi: 25/03/2015.

8. Çetinkaya, F. ve Çetinkaya, Y. (2010). Derinin Tabaklanması İşleminde Maskeleme Maddeleri Kullanımının Krom Alımı Üzerine Etkisinin Araştırılması. *Hayvansal Üretim*, 51(1), 40-47.

9. Küçükpelvan, H., Can Yarımtepe, C. ve Ayman Öz, N. (2017). Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 59-96.

10. Odeh, L., Odeh, I., Khamis, M., Khatib, M., Qurie, M., Shakhsher, Z. and Qutob, M. (2015). Hexavalent Chromium Removal and Reduction to Cr (III) by Polystyrene Tris(2-aminoethyl) amine. *American Journal of Analytical Chemistry*, 6, 26-37.

11. Gogoi, S., Chakraborty, S. and Saikia, M. D. (2018). Surface modified pineapple crown leaf for adsorption of Cr(VI) and Cr(III) ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2492-2501.

12. Khlifi, R. and Hamza-Chaffai, A. (2010). Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure. *A review: Toxicology and Applied Pharmacology,* 248, 71-88.

13. Inoue, K. I. (2013). Heavy Metal Toxicity. *Journal of Clinical Toxicology,* 3, 1-2.

14. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. and Sutton, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. National Institute of Health. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology,* 133-164.

15. Taran, M., Sisakhtnezhad, S. and Azin, T. (2015). Biological removal of nickel (II) by *Bacillus* sp. KL1 in different conditions: optimization by Taguchi statistical approach. *Polish Journal of Chemical Technology,* 17(3), 29-32.

16. Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal,* 308, 438-462.

17. Samiey, B., Cheng, C.H. and Wu, J. (2014). Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions. *Materials,*7(2), 673-726.

18. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. (2009). Metallerin Çevresel Etkileri-I, *Metalurji,* 136.

19. Çağlarırmak, N. ve Hepçimen, A. Z. (2010). Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi. *Akademik Gıda*, 8(2), 31-35.

20. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B. and Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *A review: Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72.

21. Mohanty, M. and Kumar Patra, H. (2013). Effect of ionic and chelate assisted hexavalent chromium on mung bean seedlings (Vigna Radiata L. Wilczek. Var K-851) during seedling growth. *Journal of Stress Physiology and Biochemistry*, 9(2), 232-241.

22. Kaya, A. (2014). *Polimer İçerikli Membranlarda Kompleksometrik Yöntem Kullanılarak Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

23. Chen, L., Zhang, J., Zhu, Y. and Zhang, Y. (2018). Interaction of chromium(III) or chromium(VI) with catalase and its effect on the structure and function of catalase: An *in vitro* study. *Food Chemistry*, 244, 378-385.

24. Zahoor, A. and Rehman, A. (2009). Isolation of Cr(VI) reducing bacteria from industrial effluentsand their potential use in bioremediation of chromium containing waste water. *Journal of Environmental Science,* 21, 814-20.

25. Dey, S. and Paul, A. K. (2016). Evaluation of chromate reductase activity in the cell-free culture filtrate of *Arthrobacter* sp. SUK 1201 isolated from chromite mine overburden. *Chemosphere,* 156, 69-75.

26. Bharagava, R. N. and Mishra, S. (2018). Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. *Ecotoxicology and Environmental Safety,* 147, 102-109.

27. Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* (19th). Washington: American Public Health Association, 3-61.

28. Mohan, D. and Pittman, C. U. (2006). Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri and Hexavalent Chromium From Water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811

29. Sereshti, H., Farahani, M. V. and Baghdadi, M. (2016). Trace determination of chromium(VI) in environmental water samples using innovative thermally reduced graphene (TRG) modified SiO_2 adsorbent for solid phase extractionand UV-vis spectrophotometry. *Talanta,* 146, 662-669.

30. İrdemez, Ş., Ekmekyapar Torun, F. ve Durmuş, G. (2017). Montmorillonit Mineral Kayacı Kullanılarak Çözeltilerden Krom (III) İyonlarının Giderimi ve Etki Eden Parametrelerin İncelemesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi,* 19(57), 701-711.

31. Wolińska, A., Stępniewska, Z. and Włosek, R. (2013). The influence of old leather tannery district on chromium contamination of soils, water and plants. *Natural Science,* 5(2A), 253-258.

32. Mala, J. G. M., Sujatha, D. and Rose, C. (2015). Inducible chromate reductase exhibiting extracellular activity in *Bacillus methylotrophicus* for chromium bioremediation. *Microbiological Research,* 170, 235-241.

33. Rida, B., Yrjala, K. and Hasnain, S. (2012). Hexavalent Chromium Reduction by Bacteria from Tannery Effluent. *Journal of Microbiology and Biotechnology,* 22(4), 547-554.

34. Hamilton, E. M., Young, S. D., Bailey, E. H. and Watts, M. J. (2018). Chromium speciation in foodstuffs. *Food Chemistry,* 250, 105-112.

35. Pandhram, P. and Nımbalkar, S. (2013). Adsorption of Chromium from Industrial Waste Water By Using Neem Leaves as a Low Cost Adsorbent. *International Journal of Chemical and Physical Sciences***,** 2, 149-158.

36. Saranraj, P. and Sujitha, D. (2013). Microbial Bioremediation of Chromium in Tannery Effluent. A Review: *International Journal of Microbiological Research*, 4(3), 305-320.

37. Tseng, C. H. Lei, C. and Ying-Chu Chen, Y. C. (2018). Evaluating the health costs of oral hexavalent chromium exposure from water pollution: A case study in Taiwan. *Journal of Cleaner Production,* 172, 819-826.

38. İnternet: United States Environmental Agency. (2015). *Drinking Water Contaminants Standards and Regulations.* URL:

http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.epa.gov%2Fsafewater%2Fcontaminants%2Findex.html&date=2018-05-16 Son Erişim Tarihi 17/03/2018.

39. Vendruscolo, F., Ferreira, G. L. R. and Filho, N. R. A. (2017). Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. *International Biodeterioration-and-Biodegradation,* 119, 87-95.

40. Ghani, A. (2011). Effect of chromium toxicity on growth, chlorophyll and some mineral nutrients of brassica juncea L. *Egyptian Academic Journal of Biological Sciences,* 2(1), 9-15.

41. Herath, I., Iqball, M. C. M., Al-Wabel, M. I., Abduljabbar, A., Ahmad, M., Usman, A.R.A., Ok, Y. S. and Vithanage, M. (2017). Bioenergy-derived waste biochar for reducing mobility, bioavailability, and phytotoxicity of chromium in anthropized tannery soil. *Journal of Soils and Sediments,* 17(3), 731-740.

42. İnternet: Türkiye krom yatakları. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. URL: http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/krom.jpg Son Erişim Tarihi: 24/01/2018.

43. Agrawal, R., Singh, R., Verma, A., Panwar, P. and Verma, A. K. (2012). Partial Purification and Characterization of Alkaline Protease from *Bacillus* sp. Isolated from Soil. *World Journal of Agricultural Sciences,* 8, 129-133.

44. Küresel Rekabette İstanbul Sanayi Odası Meslek Komiteleri Sektör Stratejileri Projesi. (2015). Deri ve Deri Ürünleri İmalatı Sanayi, *İstanbul.*

45. Günay, D. (2004). *Deri ve Deri İşleme Sanayii Sektörü.* Türkiye Kalkınma Bankası Sektörel Araştırma Raporu, 1-43.

46. Doğu, İ., Yalçın, M., İleri, B. ve Ayyıldız, Ö. (2017). Deri Atıksuyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 3(1), 1-23.

47. Tübitak Kamag Projesi El Kitabı. (2013). 109G083 NOLU.

48. Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı. (2016). Deri ve Deri Mamulleri Sektör Raporları, *Ankara.* 1-10.

49. Gunatilake, S. K. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1, 12-18.

50. Demiral, H. and Güngör, C. (2016). Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production,* 124, 103-113.

51. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen Deneysel Biyoloji Dergisi,* 69(4), 235-253.

52. Duranoğlu, D. (2012). Sulfate Removal from Wastewater by Chemical Precipitation Method. *Journal of Engineering and Natural Sciences,* 30, 39-55.

53. Özyonar F. ve Karagözoğlu B. (2012). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 28(1), 29–37.

54. Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayaka, A. and Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *The Royal Society of Chemistry,* 2, 6380-6388.

55. Altaş, Y. ve Tel, H. (2007). *Nükleer Atık Yönetminde İyon Değişim Prosesleri Ders Notları.* Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 71.

56. Soylu, M. ve Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi Uygulamaları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11-20.

57. Salt, Y. and Dinçer, S. (2006). An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences,* 4, 1-23.

58. Yıldız, S., Namal, O.Ö. ve Çekim, M. (2013). Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki Tarihsel Gelişimler. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi,* 1(1).

59. Demir, E. ve Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi,* 7(2), 70-79.

60. Taşyürek, M. (2016). Sıvı-Sıvı Ara yüzey Adsorbsiyonu ve Kompleks Oluşumunun Gerekliliği ve Yeterliliği Üzerine Tarama-İnceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi,* 15(2), 96-112.

61. Bilgin, Ö. ve Koç, E. (2013). Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi,* 6(1), 169-174.

62. Tao, J. and Rappe, A. M. (2014). Physical adsorption: theory of van der Waals interactions between particles and clean surfaces. *Physical Review Letters,* 112, 101-106.

63. Kammerer, J., Carle, R. and Kammerer, D. R. (2011). Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 59, 22-42.

64. Sarıkaya, Y. (2007). *Fizikokimya* (8. Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi, 633-634.

65. Gök, C. (2010). *Uranyum ve Toryumun Adsorpsiyonu için Aljinat Biyopolimerlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi.* Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir. 124.

66. Demirçivi, P. ve Nasün Saygılı, G. (2014). Sorption Isotherms and Modeling Studies of HDTMA for Adsorption onto Vermiculite, Perlite and Zeolite Clays. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences,* 32, 311-320.

67. Kareem, A., Alrazak, N. A., Aljeborıa, K. H., Aljeboree, A. M., Algbooryb, H. L. and Alkaım, A. F. (2016). Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions

by Usıng Activated Carbon/Ureaformaldehyde Composite Resin As An Adsorbent. *International Journal of Chemical Sciences.* 14(2), 635-648.

68. Jing, Q. X., Chai, L. Y., Huang, X. D., Tang, C. J., Guo, H. and Wang, W. (2017). Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 27, 1627-1635.

69. Gök, C., Gerstmann, U. and Aytas, S. (2013). Biosorption of radiostrontium by alginate beads: application of isotherm models and thermodynamic studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, 777-788.

70. Zhou, M., Gao, X., Hu, Y., Chen, J. and Hu, X. (2013). Uniform Hamburger-like Mesoporous Carbon-Incorporated ZnO Nanoarchitectures: One-Pot Solvothermal Synthesis, High Adsorption and Visible-Light Photocatalytic Decolorization of Dyes. *Applied Catalysis B: Environmental,* 138, 1-8.

71. Aytas, S., Gündüz, E. and Gök, C. (2013). Biosorption of uranium ions by marine macroalgae *Padina pavonia*. *Clean-Soil, Air, Water,* 42(4), 498-506.

72. Kütahyalı, C., Sert, Ş., Çetinkaya, B., Yalçıntaş, E. and Acar, M. B. (2011). Biosorption of Ce (III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using Central Composite Design. *Wood Science and Technology,* 46(4), 721-736.

73. Zainab, A. H., Aljeboree, A. M. and Alkaim, A. F. (2014). Adsorption of a Cationic Dye From Aqueous Solutions by Using Waste Glass Materials: Isotherm and Thermodynamic Studies. *International Journal of Chemical Sciences*, 12(4), 1273-1288.

74. Chen, F., Zhou, C., Li, G. and Peng, F. (2016). Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1665-1669.

75. Ahmadi, J., Akbari, N., Shiri-Yekta, Z., Mashhadizadeh, M. H. and Pourmatin, A. (2014). Adsorption of strontium ions from aqueous solution using hydrous, amorphous MnO_2-ZrO_2 composite: a new inorganic ion exchanger. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 297, 1701-1707.

76. Erkurt, F. E. ve Balcı, B. (2015). Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Adsorpsiyon Modelleri Kullanılarak İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 30(1), 257-269.

77. Galhoum, A. A., Mafhouz, M. G., Abdel-Rehem, Nabawia, S. T., Gomaa, A., Atia, A. A., Vincent, T. and Guibal, E. (2015). Cysteine-Functionalized Chitosan Magnetic Nano-Based Particles for the Recovery of Light and Heavy Rare Earth Metals: Uptake Kinetics and Sorption Isotherms. *Nanomaterials,* 5(1), 154-179.

78. Alshameria, A., Hea, H., Zhua, J., Xic, Y., Zhua, R., Maa, L. and Taoa, Q. (2017). Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. *Applied Clay Science,* (in press).

79. Köylü, E., Gönen, F. ve Önalan, F. (2015). Asidik Boyarmadde İçeren Tekstil Endüstrisi Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Renk Giderilmesi. *Anadolu*

Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik Dergisi, 16, 2, 145-153.

80. Cındık Akıncı, Y., Yüksek, T. ve Demirel, Ö. (2016). Ağır Metaller ile Kirlenmiş Toprağın İyileştirilmesinde Vetiver Grass (*Vetiveria zizanioides* (Linn.) Nash) ve Solucanların Kullanılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mimarlık Bilimleri ve Uygulamaları Dergisi*, 1(1), 1-11.

81. Shekhar, S., Sundaramanickam, A. and Vijayansiva, G. (2014). Detoxification hexavalent chromium by potential chromate reducing bacteria isolated from turnery effluent. *American Journal of Research Communication*, 2(2), 205-216.

82. Mamais, D., Noutsopoulos, C., Kavallari, I., Nyktari, E., Kaldis, A., Panousi, E., Nikitopoulos, G., Antoniou, K. and Nasioka, M. (2016). Biological groundwater treatment for chromium removal at low hexavalent chromium concentrations. *Chemosphere*, 152, 238-244.

83. Rizvi, F. Z., Kanwal, W., Faisal, M. (2016). Chromate-Reducing Profile of Bacterial Strains Isolated from Industrial Effluents. *Polish Journal of Environment Studies*, 25, 5, 2121-2128.

84. Martins, S. C. S., Martins, C. M., Fiúza, L. M. C. G. and Santaella, S. T. (2013). Immobilization of microbial cells: a promising tool for treatment of toxic pollutants in industrial wastewater. *African Journal of Biotechnology*, 12, 28, 4412-4418.

85. Kumari, V., Yadav, A., Haq, I., Kumar, S., Bharagava, R. N., Singh, S. K. and Raj, A. (2016). Genotoxicity evaluation of tannery effluent treated with newly isolated hexavalent chromium reducing *Bacillus cereus. Journal of Environmental Management*, 183, 204-211.

86. Zheng, Z., Li, Y., Zhang, X., Liu, P., Ren, J., Wu, G., Zhang, Y., Chen, Y. and Li, X. (2015). A *Bacillus subtilis* strain can reduce hexavalent chromium to trivalent and an nfrA gene is involved. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 97, 90-96.

87. Dindar, E., Şağban, F. O. ve Başkaya, H. S. (2010). Kirlenmiş Toprakların Biyoremediasyon ile Islahı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15(2), 123-137.

88. Xu, W. H., Liu, Y. G., Zeng, G. M., Li, X. and Zhang, W. (2013). Promoting influence of organic carbon source on chromate reduction by *Bacillus* sp. *Advanced Materials Research*, 610-613, 1789-1794.

89. Ahemad, M. (2014). Bacterial mechanisms for Cr(VI) resistance and reduction: an overview and recent advances. *Folia Microbiologica*, 59, 321-332.

90. Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M. and Rahman, P. K. S.M. (2017). Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 55, 1-20.

91. Cheung, K. H. and Gu, J. D. (2007). Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 8-15.

92. Çinku, K. (2008). *Aktivasyon Yöntemleri ile Bentonitten Su Bazlı Kıvamlaştırıcı Üretiminin Araştırılması.* Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 295.

93. Bergaya, F. and Lagaly, G. (2013). *General introduction: clays, clay minerals, and clay science.* In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.). *Development in Clay Science*, 5, 1-19.

94. Maisanaba, S., Pichardo, S., Puerto, M., Gutiérrez-Praena, D., Cameán, A. M. and Jos, A. (2015). Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. *Environmental Research,* 138, 233-254.

95. Hussin, F. and Aroua, M. K., Daud, W. M. A. W. (2011). Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chemical Engineering Journal,* 170, 1, 90-106.

96. Karakehya, N., and Bilgiç, C. (2014). Surface characterisation of montmorillonite/PVC nanocomposites by inverse gas chromatography. *International Journal of Adhesion & Adhesives,* 51, 140-147.

97. De Jong, S., Spiers, C. and Busch, A. (2014). Development of swelling strain in smectite clays through exposure to carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control,* 24, 149-161.

98. Askalany, A. A., Ernst, S. J., Hügenell, P. P. C., Bart, H. J., Henninger, S. K. and Alsaman, A.S. (2017). High potential of employing bentonite in adsorption cooling systems driven by low grade heat source temperatures. *Energy,* 141, 782-791.

99. Erdoğan Alver, B. (2018). Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite. *International Journal of Hydrogen Energy,* 4(3), 831-838.

100. Çinku, K, Boylu, F., Duman, F. ve Çelik, M. S. (2010). Bentonitlerin Zenginleştirme ve Soda ile Aktivasyonunda Sudaki İyon Varlığı ve Miktarının Ürün Özellikleri Üzerindeki Etkisi. *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi,* 1, 9-18.

101. Galindo, L. S. G., Neto, A. F. A., Silva, M. G. C. and Vieira, M. G. A. (2012). Removal of Cadmium(II) and Lead(II) ions from aqueous phase on sodic bentonite. *Materials Research,* 16, 2.

102. Tahir, M. and Amin, N. S. (2013). Photocatalytic CO_2 Reduction with H_2O Vapors Using Montmorillonite/TiO_2 Supported Microchannel Monolith Photoreactor. *Journal of Chemical Engineering,* 230, 314-327.

103. Teich-McGoldrick, S. L., Greathouse, J. A., Jové-Colón, C. F. and Cygan, R. T. (2015). Swelling properties of montmorillonite and beidellite clay minerals from molecular simulation: comparison of temperature, interlayer cation, and charge location effects. *The Journal of Physical Chemistry C,* 119, 20880-20891.

104. Tabak, A., Afşın, B., Aygün, S.F., Köksal, E. (2007a). Structural Characteristics of Organo-Modified Bentonites of Different Origin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* 87, 375-381.

105. Çimen, Ö. and Dereli, B. (2014). Bentonitin Mühendislik Özelliklerine Mikronize Kolemanitin Etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Bilimler Dergisi*, 4(2), 12-14.

106. Boylu, F. (2010). Optimization of foundry sand characteriristics of soda-activated calcium bentonite. *Applied Clay Science,* 398-404.

107. Safaeikatouli, M., Jafariahangari, Y. and Baharlouei, A. (2010). Effects of Dietary Inclusion of Sodium Bentonite on Biochemical Characteristics of Blood Serum in Broiler Chickens. *International Journal of Agriculture & Biology*, 12, 877-880.

108. Yaylalı, G., Değirmenci, S., Şirin, B. ve Akarlar, N. (2001). Türkiye'de döküm bentonitlerinin 2000'lerde iyileştirilmesi. *T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 126, 12-19.

109. TSE. (1987). Döküm Bentoniti-TSE 5360, Ankara.

110. Çinku, K. and Baysal, B. (2014). Investigation of Adsorption Behavior of Phosphonium Salts Onto Na-Montmorillonite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(2), 417-432.

111. Çinku, K., Karakaş, F. and Boylu, F. (2014). Effect of Calcinated Magnesıte on Rheology of Bentonite Suspensions. Magnesia-Bentonite Interaction. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(2), 453-466.

112. Akbulut, A. (1995). Yazıcık (Niksar-Tokat/Türkiye) Bentonitleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni,* 38(1), 53-61.

113. Aghamelu, O. and Okogbue, C. (2015). Characterization of some clays from Nigeria for their use in drilling mud. *Applied Clay Science*, 116, 158-166.

114. Elfadli, A.M., Zeid, I.F., Yehia, F.Z., Abouelela, M.M., Rabie, A.M. (2017). Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. *Fuel Processing Technology*, 163, 1-7.

115. Önal, M. (2007). Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. *Applied Clay Science*, 37, 74-80.

116. D'Amico, D. A., Ollier, R. P., Alvarez, V. A., Schroeder, W. F. and Cyras, V. P. (2014). Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange. *Applied Clay Science*, 99, 254-260.

117. Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84-99.

118. Chakroun, S., Herchi, M., Mechti, W. and Gailed, M. E. (2017). Acid activation of upper Eocene Ca-bentonite for soybean oil clarification. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(28), 22557-22569.

119. Ugochukwu, U. C. and Fialips, C. I. (2017). Crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons removal via clay-microbeoil interactions: Effect of acid activated clay minerals. *Chemosphere*, 178, 65-72.

120. Kumar, A. and Jena, H. M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (Euryale ferox) shell by chemical activation with H_3PO_4. *Results in Physics*, 6, 651-658.

121. Tanyıldızı, M. Ş., Elçiçek, S. ve Demirci, Y. (2015). Buğday Kepeğiyle Asidik Boya Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi,* 3, 21-30.

122. Tunç, İ., Çalışkan, F., Özkan, G. ve Karacabey, E. (2014). Mikrodalga Destekli Soxhlet Cihazı ile Fındık Yağı Ekstraksiyonunun Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu. *Akademik Gıda,* 12(1), 20-28.

123. Turan, M. D., Arslanoğlu, H. and Altundoğan, H. S. (2015). Optimization of the leaching conditions of chalcopyrite concentrates using ammonium persulfate in an autoclave system. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 49-55.

124. Tel, H., Altaş, Y., Eral, M., Sert, Ş., Çetinkaya, B. and İnan, S. (2010). Preparation of $ZrO_2$and ZrO_2-TiO_2 microspheres by the sol-gel method and an experimental design approach to their strontium adsorption behaviours. *Chemical Engineering Journal*,161(1-2), 151-160.

125. Türk, T. (2016). Merkezi Kompozit Tasarımı Kullanılarak Bakır Cürufundan Arsenik Liçinin İncelenmesi. *Yerbilimleri*, 37(3), 193-202.

126. Kılınç, T. (2010). *Farklı Bentonitlein Fiziksel ve Döküm Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

127. Moosa, A.A, Ridha, A.M., Abdullha, I.N. (2015). Chromium Ions Removal from Wastewater Using Activated Iraqi Bentonite, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology,* 4(2).

128. Kathiravan, M. N., Karthick, R., and Muthukumar, K. (2011). Ex situ bioremediation of Cr(VI) contaminated soil by *Bacillus* sp.: Batch and continuous studies, *Chemical Engineering Journal*, 169, 107-115.

129. Sayel, H., Bahafid, W., Joutey, N. T., Derraz, K., Benbrahim, K. F., Koraichi, S. I. and Ghachtouli, N. E. (2011). Cr(VI) reduction by Enterococcus gallinarum isolated from tannery waste-contaminated soil. *Annals of Microbiology*, 1-9.

130. Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H. and Pittman Jr, C. U. (2011). Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 319-333.

131. Kafilzadeh, F. and Shima Saberifard, S. (2016). Isolation and Identification of Chromium (VI)Resistant Bacteria From Soltan Abad River Sediments (Shiraz-Iran). *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 8(1), 41-47.

132. Megharaj, M., Avudainayagam, S., Naidu, R. (2003). Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Current Microbiology* 47, 51-54.

133. Elangovan, R. Abhipsa, S., Rohit, B., Ligy, P. and Chandraraj, K. (2006). Reduction of Cr(VI) by a *Bacillus* sp., Biotechnology Letters, 28(4), 247-252.

134. Zahoor, A. and Rehman, A. (2009). Isolation of Cr(VI) reducing bacteria from industrial effluentsand their potential use in bioremediation of chromium containing waste water. *Journal of Environmental Science,* 21, 814-20.

135. Oves, M., Khan, M. S. and Zaidi, A. (2013). Chromium reducing and plant growth promoting novel strain *Pseudomonas aeruginosa* OSG41 enhance chickpea growth in chromium amended soils. *European Journal of Soil Biology,* 56, 72-83.

136. Akpomie, K. G. and Dawodu, F. A. (2016). Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences,* 5, 1-12.

137. Ollier, D. M. R. and Alvarez, M. L. V. (2016). Preparation and characterization of soy lecithin-modified bentonites. *Applied Clay Science,* 127-128, 17-22.

138. Gutierrez, T. J., Ponce, A. G. and Alvarez, V. A. (2017). Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. *Materials Chemistry and Physics,* 194, 283-292.

139. Potsi, G., Ladavos, A. K., Petrakis, D., Douvalis, A. P., Sanakis, Y., Katsiotis, M. S., Papavassiliou, G., Alhassan, S., Gournis, D. and Rudolf, P. (2018). Iron-substituted cubic silsesquioxane pillared clays: Synthesis, characterization and acid catalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science,* 510, 395-406.

140. Erdoğan Alver, B., Meryem Sakızcı, M. ve Yörükoğulları, E. (2012). Asitle Aktiflenmiş Bentonitin Termal ve Gaz Adsorpsiyonu Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 16(2), 162-166.

141. Rezende, M. J. C. and Pinto, A. C. (2016). Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst. Renewable Energy, 92, 171-177.

142. Krutpijit, C. and Jongsomjit, B. (2017). Effect of HCl Loading and Ethanol Concentration over HCl-Activated Clay Catalysts for Ethanol Dehydration to Ethylene. *Journal of Oleo Science,* 66(12), 1355-1364.

143. Trabelsi, W. and Ali Tlili, A. (2017).Phosphoric acid purification through different raw and activated clay materials (Southern Tunisia). *Journal of African Earth Sciences,* 129, 647-658.

144. Timofeeva, M. N., Panchenko, V. N., Krupskaya, V. V., Gil, A., and Miguel A. Vicente, M. A. (2017). Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone. *Catalysis Communications,* 90, 65-69.

145. Marjanović, V., Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jokić, B., Janaćković, Dj. and Petrović, R. (2013). Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science,* 80(81), 202-210.

146. Rathnayake, S. I., Martens, W. N., Xi, Y., Frost, R. L. and Ayoko, G. A. (2017). Remediation of Cr (VI) by inorganic-organic clay. *Journal of Colloid and Interface Science,* 490, 163-173.

147. Ghorbel-Abid, I. and Trabelsi-Ayadi, M. (2015). Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry,* 8, 25-31.

148. İrdemez, Ş., Ekmekyapar Torun, F. ve Durmuş, G. (2017). Montmorillonit Mineral Kayacı Kullanılarak Çözeltilerden Krom (III) İyonlarının Giderimi ve Etki Eden Parametrelerin İncelemesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi,* 19(57), 701-711.

149. Celebi, O., Kilikli, A. and Erten, H. N. (2009). Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid. *Jounal of Hazardous Materials,* 168, 695-703.

EKLER

Ek-1. İzin Belgeleri

GEREDE DERİ İHTİSAS ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ

GEREDE

Sayı:4439 **13/04/2018**

İLGİLİ KURUMA

T.C. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü 128301402 numaralı doktora öğrencisi Berat ÇINAR ACAR' ın 'Endüstriyel Atık Sulardan Biyoremidasyon ile Kromun Deoksifikasyonu, Doğal ve Kimyasal/Biyolojik Yöntemlerle Modifiye edilmiş kil üzerine krom Adsorpsiyonunun Merkezi Kompozit Tasarım Yöntemi kullanılarak incelenmesi' adlı doktora tez çalışmasında, kurumumuzdan Atıksu Arıtma Tesisi Sahasından temin edilen Atıksu numunesini akademik çalışmalarda kullanım izni verilmiştir.

GEREDE DERİ İHTİSAS ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ
YÖNETİM KURULU BAŞKANLI'ĞI

Selahattin GÜRCAN
Yönetim Kurulu Üyesi

Mustafa ALLAR
Yönetim Kurulu Bşk.Yrd.

ADRES: Yeni tabakhaneler 2 nolu sokak no:1 Tel: 0374 311 56 66-311 36 07 Faks: 0 374 311 35 92

Ek-1. (devam) İzin Belgeleri

ceylan mineral

30.03.2017

İLGİLİ KURUMA

T.C. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü 128301402 numaralı doktora öğrencisi Berat ÇINAR ACAR'ın 'Endüstriyel Atık Sulardan Biyoremidasyon ile Kromun Detoksifikasyonu, Doğal ve Kimyasal/Biyolojik Yöntemlerle Modifiye Edilmiş Kil Üzerine Krom Adsorpsiyonunun Merkezi Kompozit Tasarım Yöntemi Kullanılarak İncelenmesi' adlı doktora tez çalışmasında, firmamız Ceylan Mineral Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ne ait maden sahamızdan temin edilen bentonit numunelerini, akademik çalışmalarında kurumumuzun adını belirtmek kaydı ile, kullanmasına izin verilmiştir.

Genel Müdür

Maden Müh. Osman ESKİTÜRK

ceylan mineral
Madencilik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
Çamlıca Mahallesi Anadolu Bulvarı Regnum Ticaret Merkezi
No: 16 C Blok-2 Kat: 3 Yenimahalle / ANKARA
Tel: 0312 397 39 99 www.ceylanmineral.com
Yenimahalle V.D. 207 053 7815

Adres: Çamlıca Mahallesi Anadolu Bulvarı Regnum Ticaret Merkezi
No:16 C Blok / 2 Kat:3 Yenimahalle/ANKARA

Tel: +90 (0312) 397 39 99 | **Faks:** +90 (0312) 397 39 90
www.ceylanmineral.com | info@ceylanmineral.com

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Soyadı, adı	: ÇINAR ACAR, Berat
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 31.01.1985, Gerede
Medeni hali	: Evli
Telefon	: 0 (312) 202 12 07
e-mail	: cinarbrt@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Biyoloji	2018
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Biyoloji	2012
Lisans	Niğde Üniversitesi / Biyoloji	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014-2015	Akıllı Okul OSB	Biyoloji Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Gurbuz, A., Sari, Y.D., Yuksekdag, Z.N. and Cinar, B. (2011). Cementation in a matrix of loose sandy soil using biological treatment method. *African Journal of Biotechnology*, 10(38), 7432-7440,

2. Tulumoglu, S., Yuksekdag, Z.N., Beyatlı, Y., Sımsek, O., Cınar, B., Yasar, E. (2013). Probiotic properties of lactobacilli species isolated from children's feces. *Anaerobe*, 24, 36-42,

3. Yuksekdag, Z.N., Cinar Acar, B., Aslim, B., Tukenmez, U. (2017). β-Glucosidase Activity and Bioconversion of Isoflavone Glycosides to Aglycones by Potential Probiotic Bacteria. *International Journal of Food Properties*, 1-9.

Hobiler

Yüzmek, balık tutmak.



GAZİ GELECEKTİR..