T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULARDA KROM (VI) NIN GİDERİMİ ve GERİ KAZANIMI için İYON DEĞİŞTİRİCİ KULLANIMI

Murat DEMİRCİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Serdar AYDIN

II. DANIŞMAN
Dr. Ayşe Elif ATEŞ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Nisan, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Murat DEMİRCİ tarafından, **Prof. Dr. Serdar AYDIN** danışmanlığında hazırlanan **" SULARDA KROM (VI) NIN GİDERİMİ ve GERİ KAZANIMI için İYON DEĞİŞTİRİCİ KULLANIMI "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **22/04/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Serdar AYDIN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Muhammed İberia AYDIN Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Murat DEMİRCİ

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

SULARDA KROM (VI) NIN GİDERİMİ ve GERİ KAZANIMI için İYON DEĞİŞTİRİCİ KULLANIMI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
İÇİNDEKİLER **1**
ŞEKİL LİSTESİ **3**
TABLO LİSTESİ **4**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ **6**
ÖZET **7**
ABSTRACT **9**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
LİTERATÜR TARAMASI 4
2.2. SUDAN KROM GİDERİM YÖNTEMLERİ 8
2.2.1. Adsorpsiyon Teknikleri 10
2.2.2. Membran Filtrasyonu 21
2.2.3. İyon Değişim Teknikleri 24
2.2.4. Elektro Kimyasal Arıtma 25
2.3. CR(VI) ENDÜSTRİYEL EMİSYON KAYNAKLARI 27
3. YÖNTEM **29**
3.1. Kullanılan Kimyasallar 29
3.2. Kullanılan Reçine ve Adsorban 29
3.3. Deneysel Çalışma 30
3.4. Krom (VI) Analizi 31
3.4.1. Deneyin Yapılışı 31
3.4.2. Standart Eğrinin Çizilmesi 32
4. BULGULAR **33**
5. TARTIŞMA **44**
5.1. Çalışma Sonuçlarının Değerlendirilmesi 44
5.2. CR (VI) Geri Kazanımıyla ilgili farklı çalışmaların değerlendirilmesi 48

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 52
KAYNAKLAR 54
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 64
ETİK KURUL İZİN YAZISI 65
KURUM İZNİ YAZILARI 66
ÖZGEÇMİŞ 67

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonu için konsantrasyon zaman ilişkisi 33

Şekil 4.2: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonunda 40 devir/dakika için Lagergren grafiği 34

Şekil 4.3: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonunda 60 devir/dakika için Lagergren grafiği 34

Şekil 4.4: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonunda 80 devir/dakika için Lagergren grafiği 35

Şekil 4.5: IRA 402 için ph=3.5'de Langmiur izotermi..... 35

Şekil 4.6: IRA 402 için ph=3.5'te Freundlich izotermi 36

Şekil 4.7: Yapay yeraltı suyu ile pH=3.5'te Langmuir izotermi 36

Şekil 4.8: 100 mg /L Cr (VI) konsantrasyonu için adsorbent konsantrasyonu etkisi 37

Şekil 4.9: 0.15 g/100 ml Adsorbent konsantrasyonda 100 mg./L konsantrasyon için konsantrasyon zaman grafiği 37

Şekil 4.10: 100 mg./L konsantrasyonda 0.15 g/100 ml adsorbent konsantrasyonu için Lagergren grafiği 38

Şekil 4.11: IRA 402 için pH=5.5'te Langmuir İzotermi 38

Şekil 4.12: IRA için pH=7.5 içi Langmuir İzotermi..... 39

Şekil 4.13: Adsorpsiyona Anyon etkisi 39

Şekil 4.14: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=10 ml)..... 40

Şekil 4.15: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=20ml)..... 40

Şekil 4.16: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=40 ml)..... 41

Şekil 4.17: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=50 ml)..... 41

Şekil 4.18: Granüler aktif karbon için pH=4.5'te Langmuir İzotermi..... 42

Şekil 4.19: Granüler aktif karbon için pH=5.8'de Langmuir İzotermi..... 42

Şekil 4.20: Granüler aktif karbon için pH=7.2'de Langmuir İzotermi..... 43

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Farklı boyut ve şekillerdeki aktif karbonlar için bildirilen bazı adsorpsiyon kapasiteleri 11

Tablo 2.2: Cr^{6+} Adsorpsiyonu için Literatürde Kullanılan Adsorbanların Özellikleri 12

Tablo 2.3: Cr(VI) giderimi için kullanılan farklı ticari aktif karbonlar 13

Tablo 2.4: Farklı biyosorbentlerle Cr(VI) giderim verimlerinin pH'a bağlı karşılaştırılması .. 15

Tablo 2.5: Adsorban Yüzey Modifikasyonları: Tedavi Yöntemleri, Avantajlar ve Dezavantajlar 16

Tablo 2.6: Farklı oksidasyon teknikleriyle modifiye edilmiş aktif karbonların karşılaştırmalı adsorpsiyon verimliliği 16

Tablo 2.7: Farklı Modifikasyon Maddelerinin Biyosorbentlerin Cr^{6+} Giderimine Etkisi 18

Tablo 2.8: Farklı endüstriyel atık adsorbanlarının Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri 19

Tablo 2.9: Farklı kitosan sorbentlerinin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri 21

Tablo 2.10: Farklı membran teknolojilerinin Cr(VI) giderim performanslarının karşılaştırılması 21

Tablo 2.11: Cr(VI) gideriminde kullanılan farklı iyon değiştirici reçinelerin performans karşılaştırması 24

Tablo 2.12: Elektrokimyasal sistemlerde metal giderimi: elektrot malzemeleri, proses koşulları ve verimlilik 25

Tablo 2.13: Endüstriyel atıksularda Cr(VI) kirliliği: sektörel dağılım ve karşılaştırmalı konsantrasyonlar 27

Tablo 2.14: Cr(VI) gideriminde kullanılan teknolojilerin avantaj ve dezavantajları 28

Tablo 3.1: Amberlite IRA 402 (Cl) Reçinesi ve Granüler Aktif Karbonun Özellikleri 30

Tablo 5.1: Cr(VI) Adsorpsiyonu için Çeşitli Adsorbentlerin Langmuir İzoterm Sabitleri 45

Tablo 5.2: Cr(VI) Adsorpsiyonu için Çeşitli Adsorbentlerin Freundlich İzoterm Sabitleri 45

Tablo 5.3: Çeşitli Adsorbentlerin Adsorbent Konsantrasyonlarına Göre Cr(VI) Giderim Oranları 46

Tablo 5.4: Farklı adsorbentlerce çeşitli pH'lara ait Langmuir izoterm sabitleri 47

Tablo 5.5: Farklı Adsorbanlar İçin Rejenerasyon Verimlilikleri 48

Tablo 5.6: Cr(VI) geri kazanım yöntemlerinin avantajları, dezavantajları ve maliyet değerlendirmesi 48

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar Açıklama

ACC : Aktif karbon kumaşı
ACF : Aktif karbon fiberi
ELM : Emülsiyon sıvı membran
GAC : Granül aktif karbon
PAC : Toz aktif karbon
SLM : Destekli sıvı membran

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULARDA KROM (VI) NIN GİDERİMİ ve GERİ KAZANIMI için İYON DEĞİŞTİRİCİ KULLANIMI

Murat DEMİRCİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Adı

Çevre Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman : Prof. Dr. Serdar AYDIN

II. Danışman : Dr. Ayşe Elif ATEŞ

Endüstriyel atıksularda önemli bir ağır metal kirleticisi olan hekzavalent krom [Cr(VI)], toksik ve genetik yapıyı değiştirme potansiyeline sahip olması nedeniyle çevre ve insan sağlığı açısından ciddi bir risk oluşturmaktadır. Bu çalışmada, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine Amberlite IRA 402 kullanılarak Cr (VI) iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Deneyler kesikli yöntemle gerçekleştirilmiş ve Cr (VI) gideriminin temas süresi, pH ve adsorbent konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Optimum koşullarda, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu ve 0.15 g/100 mL adsorbent için denge süresi 12 dakika olarak belirlenmiş, Lagergren hız sabitinin 0.250 dk^{-1} olduğu saptanmıştır. pH değerinin giderim üzerinde büyük bir etkisi olduğu, pH 3.50'de maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 132.63 mg/g olduğu, ancak pH değerinin 7.50'ye yükselmesiyle bu kapasitenin azaldığı bulunmuştur. Rejenerasyon deneylerinde NaCl çözeltisi kullanılmış, konsantrasyon ve hacim arttıkça giderim veriminin de yükseldiği tespit edilmiştir. Yapay yer altı suyu ile yapılan deneylerde, çözeltideki diğer iyonların rekabeti nedeniyle Cr (VI) giderim kapasitesi 33.22 mg/g'ye düşmüştür. Ayrıca, granüler aktif karbon ile yapılan karşılaştırmalarda, Amberlite IRA 402 iyon değiştirici reçinesinin Cr (VI) giderim kapasitesinin granüler aktif karbona kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Nisan 2025, 83 sayfa.

Anahtar kelimeler: Hekzavalent Krom, Adsorpsiyon, Amberlite IRA 402, Anyon Değiştirici Reçine, Endüstriyel Atıksu, Granüler Aktif Karbon

ABSTRACT

[M.Sc. THESIS]

Use of Ion Exchanger for Removal and Recovery of Chromium (VI) from Water

Murat DEMİRCİ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Environmental Engineering, M.Sc.

Supervisor : Prof. Dr. Serdar AYDIN

Co-Supervisor: Dr. Ayşe Elif ATEŞ

Hexavalent chromium [Cr (VI)], a significant heavy metal pollutant in industrial wastewater, poses serious environmental and health risks due to its toxicity and genetic alteration potential. In this study, the removal of Cr (VI) ions was investigated using the strong basic anion exchange resin Amberlite IRA 402. Batch experiments were conducted to evaluate the effects of contact time, pH, and adsorbent concentration on Cr (VI) removal. Under optimal conditions, the equilibrium time for an initial concentration of 100 mg/L Cr (VI) and an adsorbent concentration of 0.15 g/100 mL was determined to be 12 minutes, with a Lagergren rate constant of 0.250 min^{-1}. It was observed that pH significantly influenced Cr (VI) removal, with the maximum adsorption capacity recorded as 132.63 mg/g at pH 3.50. However, the removal efficiency decreased as the pH increased to 7.50. Regeneration experiments using NaCl solution demonstrated that increasing the concentration and volume of NaCl enhanced the chromium removal efficiency. Experiments conducted with synthetic groundwater revealed that the presence of competing ions reduced the Cr (VI) removal capacity to 33.22 mg/g. Furthermore, comparative experiments with granular activated carbon

showed that the Cr (VI) removal capacity of Amberlite IRA 402 ion exchange resin was superior to that of granular activated carbon.

April 2025, 83 pages.

Keywords: Hexavalent Chromium, Adsorption, Amberlite IRA 402, Anion Exchange Resin, Industrial Wastewater, Granular Activated Carbon

1. GİRİŞ

Hekzavalent krom [Cr (VI)], genellikle elektro kaplama, deri tabaklama ve pigment üretimi gibi endüstrilerden kaynaklanan endüstriyel atık sularda yaygın olarak bulunan, yüksek toksisiteye sahip ve kanserojen bir ağır metaldir. Suda yüksek çözünürlüğü ve hareketliliği, çevresel ve sağlık açısından ciddi riskler oluşturur. Cr (VI)'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması bu nedenle yoğun araştırmalara konu olmuş ve iyon değişimi yöntemleri bu bağlamda özellikle umut verici bir yaklaşım olarak öne çıkmıştır (Karimi-Maleh., 2020).

Hekzavalent kromun giderimi için kullanılan başlıca yöntemler arasında kimyasal indirgeme, adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi bulunmaktadır. Kimyasal indirgeme, Cr (VI)'yı daha az toksik olan Cr (III)'e dönüştürürken, adsorpsiyon doğal veya sentetik malzemeler kullanılarak Cr (VI)'nin yüzeyde tutulmasını sağlar. Membran filtrasyonu ise yüksek seçicilik ve etkinlik sağlamakla birlikte yüksek maliyet ve enerji tüketimi gibi sınırlamalara sahiptir (Owlad et al., 2009).

Bu yöntemler arasında, iyon değişimi özellikle dikkat çekmektedir. İyon değişim reçineleri kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntem, yüksek seçicilik, yeniden kullanılabilirlik ve düşük yan ürün üretimi gibi avantajlar sunar. Cr (VI) iyonları, iyon değişim reçinesindeki klorür veya hidroksit iyonları ile değiştirilerek sulu ortamdan uzaklaştırılır. Son yıllarda geliştirilen hibrit iyon değişim malzemeleri ve işlevselleştirilmiş reçineler, Cr (VI) giderim etkinliğini ve stabilitesini daha da artırmıştır.

Cr (VI)'nın sulu ortamlarda varlığı hem çevresel hem de halk sağlığı açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Suda yüksek çözünürlüğü nedeniyle Cr (VI), yeraltı ve yüzey sularına hızla yayılabilir, bu da içme suyu kaynaklarının kirlenmesine yol açar. Ekosistemler üzerinde ise Cr (VI), sucul organizmalar için toksik etkiler yaratarak türlerin üreme ve yaşam döngüsünü bozabilir. Ayrıca, sucul bitki ve hayvanların besin zinciri boyunca krom biriktirmesi, insanlara dolaylı yollarla da zarar verebilir (Karimi-Maleh vd., 2021). Bu etkiler göz önüne alındığında, Cr (VI) için sucul ortamlarda sıkı düzenlemeler ve etkili giderim stratejileri uygulanması gerekmektedir.

Arıtılmaksızın ya da yetersiz arıtılarak alıcı ortama verilen Cr (VI), biyolojik zarfları aşma ve oksidatif stres oluşturma yeteneği ile DNA hasarına ve kansere neden olabilir. Cr (VI)'ye kronik maruziyet, akciğer kanseri, böbrek hasarı ve solunum yolları tahrişi gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir (Proctor vd., 2014). Çevresel olarak, su kaynaklarında varlığı, sucul ekosistemleri tehdit eder ve biyolojik çeşitliliğin doğal dengesini bozar. Bu etkiler göz önüne alındığında, dünya genelinde düzenleyici kuruluşlar, içme suyu ve endüstriyel atık sulardaki Cr (VI) seviyeleri için sıkı sınırlar belirlemiştir (Pan vd., 2016). Özellikle iyon değişimi gibi teknolojiler, Cr (VI)'nin güvenli bir şekilde giderilmesinde umut vaat eden bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Xie vd., 2019).

İyon değişim malzemelerindeki son yenilikler, Cr (VI) giderim sistemlerinin performansını önemli ölçüde geliştirmiştir. Özellikle, dörtlü amonyum grupları ile modifiye edilmiş iyon değişim reçinelerinin, Cr (VI) anyonlarına olan bağlanma kapasitesini artırdığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, organik reçinelerin zeolitler ve metal oksitler gibi inorganik bileşenlerle birleştirilmesiyle oluşturulan hibrit iyon değiştiriciler, karmaşık su matrislerinde daha yüksek seçicilik ve verimlilik sunmaktadır. Bu tür yenilikçi yaklaşımlar, geleneksel reçinelerde görülen düşük iyon değişim kapasitesi ve zayıf seçicilik gibi kısıtlamaları aşmada etkili olmuştur.

İyon değişim teknolojisinin başlıca avantajlarından biri, operasyonel maliyetleri ve çevresel etkileri en aza indiren reçine rejenerasyon potansiyelidir. Asidik veya bazik rejeneranlar, tükenmiş reçinelerden Cr (VI)'yi etkili bir şekilde desorbe ederek performansta belirgin bir kayıp olmaksızın birden fazla kullanım döngüsüne olanak tanır. Ancak, ikincil atık üretimini önlemek için rejenerasyon süreçlerini optimize etme konusunda hâlâ zorluklar vardır.

İyon değişimi, Cr (VI) temizliği için uygulanabilir bir çözüm sunarken, farklı endüstriyel ortamlarda uygulanabilirliğini ve ölçeklenebilirliğini artırmak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Ucuz, dayanıklı ve çevre dostu iyon değişim malzemelerinin geliştirilmesi, bu teknolojinin ilerlemesinde kritik bir rol oynayacaktır. Ayrıca, membran teknolojileri veya elektrokimyasal indirgeme gibi tamamlayıcı yöntemlerle entegrasyon, sinerjik faydalar sağlayabilir.

Sonuç olarak, iyon değişimi, Cr (VI)'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için çok yönlü ve etkili bir strateji sunmaktadır. Malzeme yenilikleri ve süreç optimizasyonları ile

yönlendirilen bu teknolojinin devam eden evrimi, ağır metal kirliliğinin baskılayıcı zorluklarını ele almak için umut vaat etmektedir.

Bu çalışmanın temel amacı, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine Amberlite IRA 402 kullanarak sulu çözeltilerden hekzavalent krom [Cr (VI)] giderimini araştırmaktır. Çalışma kapsamında, Cr (VI) giderimi üzerine temas süresi, pH ve adsorbent konsantrasyonu gibi önemli işlem parametrelerinin etkisi değerlendirilecektir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin anlaşılabilmesi için Lagergren kinetik modellerinin uygulanabilirliği incelenecektir. Reçinenin yeniden kullanılabilirliğini ve pratikteki etkinliğini belirlemek amacıyla NaCl çözeltisi kullanılarak rejenerasyon deneyleri yapılacaktır. Son olarak, Amberlite IRA 402'nin Cr (VI) giderim kapasitesi, granüler aktif karbon ile karşılaştırılarak her iki malzemenin avantajları ve sınırlamaları farklı deney koşullarında ortaya konulacaktır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

LİTERATÜR TARAMASI

Su kaynaklarında Krom (VI) gibi toksik ağır metallerin varlığına yönelik literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Koujalagi vd., 2021; Ahmad vd., 2019). Bu bölümde, Krom (VI) giderimi için kullanılan yöntemlere dair literatür incelenmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

Koujalagi vd. (2021), elektro-kaplama endüstrisinden kaynaklanan durulama sularında bulunan Krom (VI) iyonlarının giderimi için güçlü bazik anyon değiştirici Tulsion A-62 reçinesini kullanmıştır. Çalışmada, Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyon süreçleri farklı başlangıç konsantrasyonları, temas süreleri ve çözeltinin pH değerleri gibi parametreler açısından incelenmiştir. Elde edilen bulgular, adsorpsiyon sürecinin pH'ye oldukça duyarlı olduğunu ve en yüksek giderimin pH 6.0 ile 7.0 arasında gerçekleştiğini göstermiştir. Deneysel çalışmalar, denge durumunun 300 dakika içinde sağlandığını ortaya koymuş ve adsorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine yüksek uyum gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca kinetik analizler, adsorpsiyon sürecinin tersinir birinci derece kinetiğe uyduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, iyon değişim reçinelerinin endüstriyel atık suların arıtımında kullanılabilirliğini ve etkinliğini ortaya koymaktadır (Koujalagi vd., 2021).

Ahmad vd. (2019), endüstriyel atık sulardan Cr (VI) iyonlarının giderimi için iyon değişim yönteminin kinetik ve ölçek büyütme analizlerini gerçekleştirmiştir. Çalışma kapsamında, Cr (VI) iyonlarının gideriminde pH, sıcaklık ve çözeltinin akış hızı gibi parametrelerin etkisi detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Kinetik analizlerde, değişim hız sabiti ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Thomson denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneyler, pH 7.4 seviyesinde 12.03 kg reçine kullanılarak 10.000 L/gün debide, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun 300 mg/L'den 5 mg/L'e düşürebileceğini göstermiştir. Çalışma, endüstriyel atık su arıtımında iyon değişim yöntemlerinin pratik uygulamalar için etkili bir çözüm sunduğunu vurgulamaktadır (Ahmad vd., 2019).

Ye vd. (2019), Cr (VI) iyonlarının elektrokaplama endüstrisinden kaynaklanan atık sulardan giderimi için silika destekli piridin reçinesi (SiPyR-N4) kullanmıştır. Bu çalışmada, iyon değişim ve redüksiyon-çöktürme süreçlerini birleştiren entegre bir yöntem sunulmuştur. Araştırmada, SiPyR-N4 reçinesi kullanılarak 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Cr (VI) iyonlarının %99.3 oranında giderilebildiği ve bu sürecin yalnızca 5 dakika içinde tamamlandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, redüksiyon-çöktürme süreçleri ile Cr (VI)'nın yüksek saflıkta geri kazanımı sağlanmıştır. Silika destekli reçinenin performansının, geleneksel IRA-400 reçinesi gibi diğer reçinelere kıyasla çok daha üstün olduğu belirlenmiştir. Bu yöntem, Cr (VI)'nın hem çevresel koruma hem de sürdürülebilir kaynak yönetimi açısından önemli bir çözüm sunduğunu ortaya koymaktadır (Ye vd., 2019).

Revankar vd. (2021), Cr (VI) iyonlarının sulu çözeltilerden Tulsion A-62 reçinesi kullanılarak giderimi üzerine kinetik ve izoterm çalışmalar yapmıştır. Çalışma, Cr (VI) gideriminde pH, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin etkilerini değerlendirmiştir. Deneysel sonuçlar, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 201.6 mg/g olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile yüksek bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Kinetik analizler, adsorpsiyon sürecinin sahte ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu ve bu modelin adsorpsiyon mekanizmasını doğru bir şekilde tanımladığını göstermiştir. Araştırma, Cr (VI) gibi toksik ağır metallerin giderimi için güçlü bazik reçinelerin kullanılabilirliğini vurgulamaktadır (Revankar vd., 2021).

Li vd. (2021), Cr (VI) ve arsenik (V) iyonlarının giderimi için guanidinyum ve fenol birimlerini içeren çift işlevli iyonik ağları geliştirmiştir. Araştırma, bu ağların iyon değişim ve redoks süreçlerini birleştirerek, hem hızlı hem de etkili bir giderim sağladığını ortaya koymuştur. Deneysel bulgular, bu yöntemin geniş bir pH aralığında etkili olduğunu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Cr (VI) ve As (V) iyonlarının bu ağlar aracılığıyla sinerjik bir şekilde uzaklaştırılabildiği vurgulanmıştır. Bu çalışma, çevresel açıdan güvenli ve etkili bir giderim yöntemi sunmaktadır (Li vd., 2021).

Xie vd. (2019), Cr (VI) iyonlarının giderimi için hiper çapraz bağlı mezoporöz poli (iyonik sıvılar) (PIL'ler) geliştirmiştir. Bu çalışmada, PIL'lerin çapraz bağ uzunluğu, iyon içeriği ve tekstürel özelliklerinin Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Deneysel bulgular, PIL'lerin gözenekli yapısının adsorpsiyon kapasitesi de önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Özellikle, PIL'lerin adsorpsiyon kapasitesinin 236.8

mg/g'ye ulaştığı ve geniş bir pH aralığında etkili olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, PIL'lerin Cl^-, NO_3^- gibi diğer rekabet eden anyonlara karşı seçici olduğu ve yeniden kullanım sırasında performansını koruyabildiği belirtilmiştir. Bu özellikler, PIL'lerin düşük maliyetli, sürdürülebilir ve çevre dostu bir Cr (VI) giderim yöntemi olarak kullanım potansiyelini ortaya koymaktadır (Xie vd., 2019).

Obushenko vd. (2021), Cr (VI) iyonlarının flotoekstraksiyon yöntemiyle giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Araştırma, katyonik yüzey aktif maddeler ve organik çözücülerin etkisini analiz ederek, Cr (VI) iyonlarının %98-99.6 oranında giderildiğini göstermiştir. Deneysel tasarımda, pH, temas süresi, organik çözücü türü ve yüzey aktif madde oranı gibi parametreler optimize edilmiştir. Çalışmada, flotoekstraksiyon yönteminin avantajları arasında düşük organik çözücü kullanımı, yüksek konsantrasyon faktörü ve çevre dostu bir süreç olması vurgulanmıştır. Ayrıca, yöntem atık su arıtma sistemlerinde uygulanabilirlik potansiyeline sahip olup, su kaynaklarının geri kazanımı ve toksik metallerin giderimi için pratik bir çözüm sunmaktadır (Obushenko vd., 2021).

Marcu vd. (2021), Cr (VI) iyonlarının anion değişim reçineleri ile adsorpsiyon sürecine dair kinetik mekanizmaları araştırmıştır. Çalışmada, sahte birinci derece, sahte ikinci derece, Elovich denklemi ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak adsorpsiyon süreçleri analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlar, sahte ikinci derece kinetik modelinin adsorpsiyon sürecini en iyi şekilde açıkladığını ve Cr (VI) iyonlarının kimyasal bağlanma mekanizmasıyla giderildiğini göstermiştir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin termodinamik özellikleri incelenmiş ve bu sürecin çevresel olarak sürdürülebilir olduğu belirtilmiştir. Bu çalışma, Cr (VI) iyonlarının giderimi için anion değişim reçinelerinin etkinliğini vurgulamaktadır (Marcu vd., 2021).

Issa vd. (2019), seçici gümüş reçinesi (R-AgCl) kullanılarak Cr (VI) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimini incelemiştir. Araştırma, pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde değerlendirmiştir. Deneysel sonuçlar, Cr (VI) iyonlarının %98 oranında giderildiğini ve en yüksek verimin pH 6.5'te elde edildiğini ortaya koymuştur. Bu yöntemin seçiciliği ve etkinliği, gümüş reçinesini düşük konsantrasyonlardaki Cr (VI) içeren suların arıtımı için ideal bir seçenek haline getirmiştir. Çalışma, özellikle atık su arıtımı için çevresel açıdan sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır (Issa vd., 2019).

Harbi vd. (2020), manyetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları ile işlevselleştirilmiş kil minerallerinin Cr (VI) iyonlarını giderme kapasitesini incelemiştir. Araştırmada, Cr (VI) iyonlarının bu manyetik nanokompozitlerle etkileşimi, elektrostatik çekim ve iyon değişim mekanizmaları üzerinden değerlendirilmiştir. Deneyler, Cr (VI) gideriminin pH, sıcaklık ve yüzey özelliklerine bağlı olarak optimize edilebildiğini göstermiştir. Çalışmanın termodinamik analizleri, sürecin pozitif entalpi değişimi ile endotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin yüksek verimliliği ve nanokompozitin yeniden kullanılabilirliği, yöntemin sürdürülebilirliğini artırmaktadır (Harbi vd., 2020).

Bayuo vd. (2019), doğal bir biyosorbent olan yer fıstığı kabuklarının Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanımını incelemiştir. Çalışma, düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban olarak yer fıstığı kabuğunun etkinliğini vurgulamaktadır. Deneysel bulgular, adsorpsiyon sürecinin pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu gibi parametrelerden etkilendiğini göstermiştir. Optimum koşullarda %90'ın üzerinde giderim oranı elde edilmiş ve sonuçlar, bu yöntemin özellikle düşük maliyetli su arıtma sistemlerinde uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur. Çalışma, yerel ve sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır (Bayuo vd., 2019).

Karimi-Maleh vd. (2021), Cr (VI) iyonlarının giderimi için mevcut yöntem ve tekniklere dair kapsamlı bir inceleme gerçekleştirmiştir. Çalışma, iyon değişim, adsorpsiyon, kimyasal redüksiyon, membran filtrasyonu ve biyosorpsiyon gibi yaygın kullanılan tekniklerin etkinliklerini karşılaştırmıştır. Araştırma, Cr (VI) giderim süreçlerinin genellikle başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve çözeltideki diğer iyonların varlığı gibi faktörlerden etkilendiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, modern teknolojilerin kullanımıyla giderim süreçlerinin daha verimli hale getirilebileceği vurgulanmıştır. Bu kapsamda, nanoteknoloji ve ileri malzemelerle desteklenen yeni yöntemlerin, hem endüstriyel hem de küçük ölçekli uygulamalar için sürdürülebilir çözümler sunabileceği belirtilmiştir. Çalışma, gelecekteki araştırmalara ışık tutacak bir rehber niteliğindedir (Karimi-Maleh vd., 2021).

Villabona-Ortíz vd. (2021), Cr (VI) iyonlarının giderimi için elektrokoagülasyon yöntemini araştırmıştır. Çalışmada, elektrot tipi (demir ve alüminyum), voltaj, temas süresi ve elektrot sayısı gibi parametrelerin giderim verimliliği üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde

incelenmiştir. Deney sonuçları, elektrokoagülasyonun %60 ile %92.9 arasında değişen giderim oranları sağladığını göstermiştir. Araştırma, daha uzun temas sürelerinin ve daha düşük voltaj seviyelerinin giderim sürecini optimize ettiğini ortaya koymuştur. Bu yöntem, düşük maliyetli ve çevre dostu olması nedeniyle endüstriyel ve evsel atık su arıtma sistemlerinde uygulanabilirlik potansiyeline sahiptir. Çalışma, özellikle toksik Cr (VI) giderimi için alternatif bir teknoloji sunmaktadır (Villabona-Ortíz vd., 2021).

Koujalagi vd. (2020), elektro kaplama endüstrisi kaynaklı atık sulardan Cr (VI) iyonlarının giderimi için Tulsion A-722 (MP) reçinesinin kullanıldığı bir çalışmayı sunmuştur. Araştırmada, adsorpsiyon sürecinin başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, pH ve temas süresi gibi faktörlerden nasıl etkilendiği incelenmiştir. Çalışma, pH 8.2'de maksimum giderim oranına ulaşıldığını ve denge süresinin 300 dakika olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Tulsion A-722 (MP) reçinesinin endüstriyel atıksuların arıtımında etkili bir seçenek olduğunu vurgulamaktadır. Çalışma, adsorpsiyon mekanizmalarının detaylı anlaşılması için önemli bir kaynak sunmaktadır (Koujalagi vd., 2020).

Park vd. (2022), kitosan kaplı demir oksit nanokompozit membranlar kullanılarak Cr (VI) iyonlarının giderimini araştırmıştır. Araştırmada, nanokompozit membranların Cr (VI) iyonlarına karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve diğer iyonların varlığında dahi seçici bir şekilde çalışabildiği belirtilmiştir. Hem kesikli hem de sürekli akış sistemlerinde yapılan deneyler, bu membranların hızlı adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, membranların yeniden kullanım sırasında performans kaybı yaşamadığı ve farklı pH seviyelerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Bu yöntem, endüstriyel su arıtma süreçlerinde uygulanabilirliği ve çevre dostu özellikleriyle dikkat çekmektedir. Çalışma, su kaynaklarının korunmasına yönelik yeni teknolojiler geliştirilmesi için önemli bir adım niteliğindedir (Park vd., 2022).

2.2. SUDAN KROM GİDERİM YÖNTEMLERİ

Madencilik faaliyetleri, metal kaplama tesisleri, enerji üretim tesisleri, elektronik cihaz üretim birimleri ve tabakhanelerden kaynaklanan proses atık akımları, yerel deşarj limitlerini aşan konsantrasyonlarda ağır metaller içerebilir. Bu atık akımları, krom, kadmiyum, kurşun, cıva, nikel ve bakır gibi toksik ağır metaller barındırır ve bu metallerin giderimi, özel veya

ileri arıtma yöntemleri olmaksızın kolaylıkla mümkün değildir. Krom, çeşitli endüstriyel atıksuların deşarjı nedeniyle doğal sulara giren yaygın bir kirleticidir. Öte yandan, krom bazlı katalizörler, hidrokarbonların seçici oksidasyonu gibi çeşitli kimyasal süreçlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suyu yönergelerine göre, toplam krom için maksimum izin verilen sınır 0.05 mg L^{-1}'dir. Krom, periyodik tabloda Cr sembolüne ve 24 atom numarasına sahip bir kimyasal elementtir. Çelik gri renkte, parlak, sert bir metal olup yüksek derecede parlatılabilir ve yüksek bir erime noktasına sahiptir. Krom, çevrede birden fazla farklı formda bulunur. En yaygın formları krom(0), krom(III) ve krom(VI)'dir. Krom(III), çevrede doğal olarak bulunur ve temel bir besin maddesidir. Krom(VI) ve krom(0) ise genellikle endüstriyel işlemlerle üretilir. Metal krom, yani krom(0) formu, çelik üretiminde kullanılır. Krom(VI) ve krom(III) ise krom kaplama, boya ve pigment üretimi, deri tabaklama ve ahşap koruma işlemlerinde kullanılmaktadır (Owlad ve ark., 2009).

Krom(VI), çevrede hareketli ve oldukça toksiktir. Krom(VI), hücre duvarını kolayca geçebilir ve hücre içinde toksik etkisini gösterebilir. Aynı zamanda çeşitli kanser türlerine neden olan bir kaynak olarak bilinir (Barnowski ve ark., 1997; Gil ve ark., 2006). Maksimum kirletici düzeyin üzerindeki kısa süreli maruziyetler, deri ve mide tahrişi veya ülserasyona yol açabilir. Uzun süreli maruziyet ise dermatit, karaciğer, böbrek, dolaşım sistemi ve sinir dokusu hasarına ve yüksek dozlarda ölüme neden olabilir (Katz ve lem, 1994; Kotas ve Stasicka, 2000).

Öte yandan, Krom(III), Krom(VI)'ya göre daha az toksiktir ve nötr pH'da neredeyse çözünmez (Venitt ve Levy, 1974). Krom(III), mikronutrient olarak iyi sağlığın korunması ve insan vücudunda glukoz, kolesterol ve yağ metabolizmasının normal şekilde sürdürülmesi için gerekli olan temel bir element olarak kabul edilmektedir (Kimbrough ve ark., 1999). Ancak, yüksek konsantrasyonlarda zehirli olabilir. Bu nedenle, Cr(VI)'nın giderimi veya Cr(III)'e indirgenmesi, Cr(VI) ile kirlenmiş su ve atıksuların arıtımı için kritik bir süreçtir. Bu bağlamda, kromun giderimi için adsorpsiyon, biyosorpsiyon, indirgeme, filtrasyon, ters ozmoz, iyon değişimi, köpük flotasyonu, elektroliz ve yüzey adsorpsiyonu gibi çeşitli yöntemler bildirilmiştir. Bu çalışmanın birincil amacı, Cr(VI)'nın giderimi için yaygın olarak kullanılan teknikleri gözden geçirmek, özetlemek ve bu alandaki güncel bilgileri sunmaktır.

2.2.1. Adsorpsiyon Teknikleri

Adsorpsiyon, moleküllerin sorbent yüzeyinde yoğunlaştığı bir süreçtir. Moleküller, kütle fazından yarı sıvı bir durumda gözeneklere adsorbe edilerek geçer. Adsorpsiyonun itici gücü, bileşiğin konsantrasyonunun çözünürlüğe oranıdır. Adsorpsiyon, krom metalleri sulardan ve endüstriyel atıksulardan uzaklaştırmak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Suzuki (1990), adsorpsiyon fenomenini daha ayrıntılı bir şekilde açıklamış ve incelemiş, bu bağlamda adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve pH, sıcaklık, yüzey alanı gibi parametrelerin etkilerini değerlendirmiştir. Adsorpsiyon, özellikle ekonomik ve çevresel açıdan değerlendirildiğinde, geleneksel yöntemlerle (örneğin, membran filtrasyonu veya iyon değişimi) karşılaştırıldığında düşük maliyet, bulunabilirlik, kârlılık, kolay kullanım ve yüksek verimlilik gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Hashem ve ark. 2007; Ravikumar ve ark. 2005; Allen ve ark. 2005; Mittal ve ark. 2005). Aktif karbonlar, biyolojik materyaller, zeolitler, kitosan ve endüstriyel atıklar gibi çeşitli doğal ve sentetik malzemeler Cr(VI) sorbentleri olarak kullanılmıştır.

2.2.1.1. Aktif Karbon

Krom adsorpsiyonunda en çok incelenen adsorbent, çeşitli kaynaklardan elde edilen aktif karbon olmuştur (Mohan ve Pittman, 2006). Aktif karbon adsorpsiyonu, 500 ile 1.500 m^2g^{-1} arasında değişen olağanüstü yüksek yüzey alanları, iyi gelişmiş iç mikro gözenek yapısı ve karboksilik grup gibi geniş bir yelpazede yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle krom giderimi için cazip bir seçenek olarak görülmektedir (Chingombe ve ark., 2005). Bu nedenlerden dolayı, aktif karbon adsorpsiyonu krom içeren atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boyutuna ve şekline bağlı olarak, aktif karbon dört tipe ayrılır: toz aktif karbon (PAC), granüler aktif karbon (GAC), aktif karbon fiberi (ACF) ve aktif karbon kumaşı (ACC). Ham madde kaynaklarının çeşitliliği, kimyasal aktivasyon derecesi ve fizikokimyasal özellikler nedeniyle, her bir aktif karbon tipi, atıksu arıtımında kendine özgü uygulamalara ve avantajlarla dezavantajlara sahiptir (Babel ve Kurniawan, 2003).

Candela ve ark. (1995), farklı hammaddelerden hazırlanmış çeşitli PAC türlerini kullanarak Cr(VI)'yı uzaklaştırmıştır. Adsorpsiyon sürecinin, aktif karbonun ön işlemine bağlı olduğu ve en yüksek giderim performansının fiziksel aktivasyonla hazırlanan aktif karbonlarda elde edildiği bulunmuştur. Ayrıca, pH 1.0 değerinde Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinin tutulumu etkilediği bildirilmiştir.

Sharma ve Forster (1996), GAC tipi Filtrasorb 400 kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasını incelemiştir. pH 2.5–3.0 aralığında, Cr(VI) için 145 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği bildirilmiştir. Ancak bu sonuç, aktif karbon LB 830 ve Filtrasorb 400 kullanılarak yapılan benzer bir karşılaştırmalı çalışmada (Han ve ark., 2000) elde edilen sonuçlarla uyumlu değildir. Bu çalışmada, Filtrasorb 400'ün maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yalnızca 0.18 mg Cr(VI)/g olduğu bildirilmiştir.

Hamadi ve ark. (2001), GAC tipi Filtrasorb 400 kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasını incelemiştir. Adsorbent partikül boyutundaki azalmanın, metal adsorpsiyonu için yüzey alanını artırdığı ve Cr^{6+} giderim verimliliğini yükselttiği bulunmuştur. Ayrıca, Cr6+ adsorpsiyonunun daha yüksek sıcaklıklarda daha uygun olduğu belirtilmiştir.

Park ve Jung (2001), bakır metali kaplanmış ACF'ler kullanarak Cr(VI)'yı uzaklaştırmıştır. Cu^{2+}'nin ACF'lere eklenmesinin, sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini artırdığı bildirilmiştir. Krom iyonlarının adsorpsiyonunun, esas olarak yüzey alanı ve gözeneklilikten ziyade yüzey özelliklerine bağlı olduğu belirtilmiştir.

Tablo 2.1: Farklı boyut ve şekillerdeki aktif karbonlar için bildirilen bazı adsorpsiyon kapasiteleri

Aktif Karbon	mg Cr^{6+}/g	Yüzey Alanı	pH	Adsorpsiyon Sistemi	Atıksu
PAC	390.00	1264	2.0	Kesikli	Sentetik
PAC	145.00	-	2.5-3.0	Kesikli	Sentetik
GAC-Filtrasorb 400	0.18	-	-	Kesikli	Sentetik
GAC-Filtrasorb 400	53.19	832	2.0	Kesikli	Sentetik
GAC-LB 830	0.13	-	-	Kesikli	Sentetik
ACF	40.00	-	-	Kesikli	Sentetik

Farklı hammaddelerden hazırlanan aktif karbon kullanılarak Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Natale ve ark. (2007), bitümlü kömürden Sutcliffe Carbon tarafından üretilen aktif karbon kullanarak Cr(VI)'yı gidermiştir. Çalışmada, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin çözeltinin pH'ına ve tuzluluğuna büyük ölçüde bağlı olduğu, nötr pH ve düşük tuzluluk seviyelerinde maksimum değerlerin yaklaşık 7 mg/g olduğu bulunmuştur.

Selomulya ve ark. (1999), hindistancevizi kabuğu, ahşap ve toz kömürden üretilen farklı aktif karbon türlerini kullanarak sentetik atıksudan Cr(VI) giderimini incelemiştir.

Hindistancevizi kabuğu ve toz kömürden elde edilen aktif karbonların yüzeyinde protonlanmış hidroksil grupları (H tipi karbonlar) bulunurken, ahşap bazlı aktif karbonun yüzeyinde iyonize olmuş hidroksil grupları (L tipi karbonlar) yer almıştır. Ahşap bazlı aktif karbon için toplam krom giderimi açısından optimum pH'ın 2 olduğu, hindistancevizi kabuğu ve toz kömürden elde edilen aktif karbonlar için ise optimum pH'ın 3-4 civarında olduğu belirlenmiştir. Farklı aktif karbon türleri için su ortamından Cr(VI) gideriminde optimum pH'taki farklılık, aktif karbonların yüzey özellikleri ve Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirme kapasitelerindeki farklılıklarla açıklanabilir.

Kobya (2004), sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonu için fındık kabuğu bazlı aktif karbon kullanmıştır. Çalışmada Cr(VI) adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu bildirilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin, 1.000 mg/l konsantrasyona sahip bir Cr(VI) çözeltisi için başlangıç pH'ı 1.0'da 170 mg/g olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametreler değerlendirilmiş ve adsorpsiyonun endotermik olduğu ve Cr(VI)'nın tek tabakalı adsorpsiyonu içerdiği belirtilmiştir.

Mohanty ve ark. (2005), Terminalia arjuna fındıklarından (bir tarımsal atık) çinko klorür ile kimyasal aktivasyon yoluyla çeşitli aktif karbonlar hazırlamış ve bu karbonları sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için test etmiştir. İzoterm denge verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine iyi uyum sağladığı görülmüştür. Krom gideriminde maksimum verim pH 1.0'da elde edilmiştir.

Karthikeyan ve ark. (2005), kauçuk ağacı talaşı bazlı aktif karbon kullanarak kesikli bir sistemde Cr(VI) giderimini incelemiştir. Cr(VI) gideriminin pH'a bağlı olduğu ve pH 2.0'da maksimum düzeye ulaştığı belirlenmiştir. Tablo 2, Cr(VI) giderimi için farklı hammaddelerden hazırlanan aktif karbonları özetlemektedir.

Tablo 2.2: Cr^{6+} Adsorpsiyonu için Literatürde Kullanılan Adsorbanların Özellikleri

Hammadde	mg Cr^{6+}/g	pH	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	Adsorpsiyon Sistemi	Atıksu	Yüzey Alanı (m^2/g)	Referans
Bitümlü Kömür	7.0	5.0–8.0	25	Kesikli	Sentetik	950	Natale ve ark. 2007
Hindistancevizi Kabuğu	6.0	3.0–4.0	120	Kesikli	Sentetik	1,280	Selomulya ve ark. 1999
Ahşap	5.1	2.0	120	Kesikli	Sentetik	1,700	Sölomuyla ve ark. 1999
Toz Kömür	4.4	3.0–4.0	120	Kesikli	Sentetik	1,120	Selomulya ve ark. 1999
Fındık Kabuğu	170.0	1.0	1,000	Kesikli	Sentetik	441	Kobya 2004
Hindistancevizi	20.0	2.5	50	Kesikli	Sentetik	-	Alaerts ve ark.

Kabuğu							1989
Fındık Kabuğu	17.7	2.0	30	Kesikli	Sentetik	-	Cimino ve ark. 2000
Terminalia arjuna Fındıkları	28.4	1.0	10	Kesikli	Sentetik	1,260	Mohanty ve ark. 2005
Kauçuk Ağacı Talaşı	44.1	2.0	-	Kesikli	Sentetik	1,673	Karthikeyan ve ark. 2005

Birçok ticari aktif karbon, Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Çoğu çalışmada Cr(VI) giderim mekanizması, Cr(VI)'nın yüzeyde Cr(III)'e indirgenmesi ve ardından Cr(III)'ün adsorpsiyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Huang ve Wu (1975), aktif karbon Filtrasorb 400 (Calgon) tarafından Cr(VI)'nın adsorpsiyonunun iki ana ara yüzey reaksiyonu ile gerçekleştiğini göstermiştir: adsorpsiyon ve indirgeme (Huang ve Wu, 1975). Cr(VI) adsorpsiyonunun pH 5.0–6.0 aralığında maksimum değere ulaştığı belirlenmiştir. Karbon partikül boyutu ve siyanür varlığı, krom gideriminin büyüklüğünü değiştirmemiştir.

Hu ve ark. (2003), FS-100, GA-3 ve SHT olmak üzere üç ticari aktif karbonu kullanarak sulu çözeltiden Cr(VI) giderimi gerçekleştirmiştir (Hu ve ark., 2003). Cr(VI) adsorpsiyonunu etkileyen denge süresi, sıcaklık ve çözeltinin pH'ı gibi fizikokimyasal faktörler incelenmiştir. Mikro gözenekler ve mezo gözeneklerin adsorpsiyona önemli katkılar sağladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, desorpsiyonun daha çok aktif karbonun mezo gözenekliliğine bağlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, yüksek mezo gözenekliliğe sahip karbonların rejenerasyonu daha kolaydır.

Hamadi ve ark. (2001), ticari aktif karbon F-400'ü kullanarak farklı deneysel koşullar altında Cr(VI)'nın atıksudan kesikli sistemle giderimini incelemiştir (Hamadi ve ark., 2001). Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin, başlangıç pH'ı 2.0 olan ve 60 mg/l konsantrasyona sahip bir Cr(VI) çözeltisi için 48.5 mg/g olduğu bildirilmiştir.

Mohan ve ark. (2005), tabakhane atıksularından Cr(VI)'nın giderimi için ticari olarak temin edilebilen aktif karbon kumaşını kullanmıştır (Mohan ve ark., 2005). Elde edilen sonuçlar, Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinin, Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline kıyasla verilerle daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Aktif karbon kumaşının, diğer test edilen adsorbentlere göre daha iyi performans gösterdiği ve başlangıç pH'ı 2.0'da 22.29 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2.3: Cr(VI) giderimi için kullanılan farklı ticari aktif karbonlar

Aktif Karbon	mg Cr^{6+}/g	pH	Başlangıç	Adsorpsiyon	Atıksu	Referans

			Konsantrasyonu (mg/l)	Sistemi		
Aktif Karbon, FS-100	69.30	3.0	-	Kesikli	Sentetik	Hu ve ark. 2003
Aktif Karbon, GA-3	101.40	3.0	-	Kesikli	Sentetik	Hu ve ark. 2003
Aktif Karbon, SHT	69.10	3.0	-	Kesikli	Sentetik	Hu ve ark. 2003
Aktif Karbon, F-400	48.50	2.0	60	Kesikli	Sentetik	Hamadi ve ark. 2001
Aktif Karbon Kumaşı	22.29	2.0	50	Kesikli	Sentetik	Mohan ve ark. 2005

2.2.1.2. Biyosorbent

Sulu çözeltilerden kromun biyosorpsiyonu, nispeten yeni bir süreç olup, sulu akıntılardan kirleticilerin gideriminde oldukça umut verici sonuçlar göstermiştir. Düşük maliyetli tarımsal atıklardan türetilen adsorbent malzemeler, atıksu akışlarından krom iyonlarının etkili bir şekilde giderimi ve geri kazanımı için kullanılabilir (Volesky ve Holan, 1995; Lee ve Volesky, 1997; Kratochvil ve ark., 1998; Kratochvil ve Volesky, 1998; Basso ve ark., 2002; Pagnanelli ve ark., 2003; Volesky, 2003; Park ve ark., 2006).

Biyosorpsiyon teknolojisinin başlıca avantajları, ağır metal iyonlarının konsantrasyonunu çok düşük seviyelere indirme etkinliği ve düşük maliyetli biyosorbent malzemelerin kullanımıdır. Biyosorpsiyonun geleneksel arıtma yöntemlerine göre avantajları şunlardır: düşük maliyet, yüksek verimlilik, kimyasal ve/veya biyolojik çamurun en aza indirilmesi, biyosorbentin rejenerasyonu, ek bir besin gereksiniminin olmaması ve metallerin geri kazanımı olanağı (Ahalya ve ark., 2003).

Ağır metallerin düşük konsantrasyonlarında, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, elektroliz, iyon değişimi ve karbon adsorpsiyonu gibi geleneksel teknikler maliyet açısından etkili ve uygun değildir (Demirbaş, 2008). Düşük maliyetli biyosorbentler, yüksek metal konsantrasyonları için çok daha uygundur (Chaiyasith ve ark., 2006). Çeşitli biyosorbentler, krom içeren atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılmıştır. Tablo 4, Cr(VI)'nın giderimi için kullanılan tarımsal yan ürünleri veya atıkları göstermektedir. Metal biyosorpsiyonu, çeşitli faktörlerden etkilenen oldukça karmaşık bir işlemdir. Biyosorpsiyon işleminde yer alan mekanizmalar arasında kemisorpsiyon, kompleksleşme, yüzey ve gözeneklerde adsorpsiyon-kompleksleşme, iyon değişimi, mikroçöktürme, biyoyüzeyde ağır

metal hidroksit yoğunlaşması ve yüzey adsorpsiyonu yer alır (Gardea-Torresdey ve ark. 2004; Volesky 2001; Brown ve ark. 2000).

Tablo 2.4: Farklı biyosorbentlerle Cr(VI) giderim verimlerinin pH'a bağlı karşılaştırılması

Biyosorbent	Cr(VI) Giderimi (%)	pH	Adsorpsiyon Sistemi	Atıksu	Referans
Fındık Kabuğu	99.4	1.0	Kesikli	Sentetik	Cimino ve ark. 2000
Fındık Kabuğu	98.9	2.0	Kesikli	Sentetik	Cimino ve ark. 2000
Fındık Kabuğu	97.8	3.0	Kesikli	Sentetik	Cimino ve ark. 2000
Yün	69.3	2.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Yün	5.8	5.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Zeytin Posası	47.1	2.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Zeytin Posası	8.4	5.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Talaş	53.5	2.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Talaş	13.8	5.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Çam İğneleri	42.9	2.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Çam İğneleri	13.0	5.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Badem Kabuğu	23.5	2.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Badem Kabuğu	2.3	5.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Kömür	23.6	2.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Kömür	2.4	5.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Kaktüs	19.8	2.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Kaktüs	8.2	5.0	Kesikli	Sentetik	Dakiky ve ark. 2002
Ceviz Kabuğu	85.3	3.5	Kesikli	Sentetik	Pehlivan ve Altun 2008
Fındık Kabuğu	88.4	3.5	Kesikli	Sentetik	Pehlivan ve Altun 2008

2.2.1.3. Modifiye sorbentler

Adsorbanların çoğu Cr(VI) gibi ağır metalleri gidermede neredeyse hiç etkili değildir. Bu nedenle, adsorpsiyon kapasiteleri ve uygulanabilir giderme oranları, sorbentin uygun teknikle modifiye edilmesiyle önemli ölçüde artırılmalıdır. Bu nedenle, yüzey adsorpsiyonunu ve dolayısıyla giderme kapasitesini artırmak ve sorbentlere seçicilik katmak için modifikasyon ve emdirme teknikleri kullanılmıştır.

Aktif karbonun modifikasyonundan önce adsorpsiyon kapasitesini etkileyen çeşitli faktörler vardır, böylece sulu çözeltilerde bulunan metale karşı afinitelerini artırmak için spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre uyarlanabilir. Bu faktörler arasında özgül yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, gözenek hacmi ve yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı bulunur. Genel olarak, adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon alanlarının mevcudiyeti nedeniyle özgül yüzey alanı ile artarken, gözenek boyutu ve mikro gözenek dağılımı aktif karbonun bileşimi, kullanılan hammadde türü, üretim aşamasındaki aktivasyon derecesi ve

rejenerasyon sıklığı ile yakından ilişkilidir (Ruthven 1984). Aktif karbonun modifikasyon teknikleri, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerin modifikasyonu olmak üzere üç geniş gruba ayrılabilir. Bu yöntemler arasında, aktif karbonun giderim kapasitesini artırmak için kimyasal özelliklerin modifikasyonu daha sık kullanılmıştır. Daha odaklı bir tartışmayı kolaylaştırmak için, yalnızca aktif karbonların kimyasal özelliklerinin modifikasyonu üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Tablo 5'te mevcut modifikasyon tekniklerinin teknik açıdan avantajları ve dezavantajları listelenmekte ve karşılaştırılmaktadır (Yin ve ark. 2007).

Tablo 2.5: Adsorban Yüzey Modifikasyonları: Tedavi Yöntemleri, Avantajlar ve Dezavantajlar

Modifikasyon	Tedavi Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Kimyasal Özellikler	Asidik	AC yüzeyinde asidik fonksiyonel grupları artırır Metal türleriyle şelasyon yeteneğini geliştirir	BET yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltabilir
Kimyasal Özellikler	Bazik	Organiklerin alımını artırır	Bazı durumlarda metal iyonlarının alımını azaltabilir
Kimyasal Özellikler	Yabancı Malzeme İmpregnasyonu	Yerleşik katalitik oksidasyon yeteneğini artırır	BET yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltabilir
Fiziksel Özellikler	Isı	BET yüzey alanını ve gözenek hacmini artırır	Oksijen yüzey fonksiyonel gruplarını azaltır
Biyolojik Özellikler	Biyosorpsiyon	Organiklerin bakteriler tarafından hızlı oksidasyonu yoluyla AC yatak ömrünü uzatır	Kalın bir biyofilm, adsorban türlerin difüzyonunu engelleyebilir

Aktif karbon yüzeyinin, yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına bağlı olarak asidik, bazik ve/veya nötr özellikler gösterebileceği bilinen bir gerçektir (Kinoshita 1988). Aktif karbon adsorpsiyonu ile ağır metal gideriminin, ağırlıklı olarak metaller ve yüzey fonksiyonel grupları arasındaki yüzey kompleksi oluşumundan kaynaklandığı yaygın olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, aktif karbonların kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi, doğal yüzey fonksiyonel gruplarını değiştirmektedir. Aktif karbondaki başlıca yüzey fonksiyonel grubu türleri, karbonil grupları gibi yüzey oksijen kompleksleridir. Yüzey fonksiyonel gruplarını değiştirmek için mevcut yöntemler, asidik ve bazik işlem ve yabancı maddelerin emdirilmesidir (Yin ve ark. 2007). Tablo 6, Cr(VI) giderimini artırmak için belirli yüzey fonksiyonel grupları oluşturmak üzere karbon yüzeylerinin modifikasyonu üzerine yapılan bazı son çalışmaları özetlemektedir.

Tablo 2.6: Farklı oksidasyon teknikleriyle modifiye edilmiş aktif karbonların karşılaştırmalı adsorpsiyon verimliliği

Aktif Karbon	Oluşan Yüzey Fonksiyonel Grup	Kullanılan Teknik	mg Cr^{6+}/g	Adsorpsiyon Sistemi	Referans
GAC-E	Zayıf asidik ve asidik	Nitrik asit ile	10.0	Kesikli	Aggarwal ve

	olmayan (kinoa-postüle edilmiş)	oksidasyon			ark. 1999
GAC-E	Zayıf asidik ve asidik olmayan (kinoa-postüle edilmiş)	Amonyum persülfat ile oksidasyon	20.0	Kesikli	Aggarwal ve ark. 1999
GAC-E	Zayıf asidik ve asidik olmayan (kinoa-postüle edilmiş)	Oksijen ile oksidasyon	28.0	Kesikli	Aggarwal ve ark. 1999
ACF-307	Zayıf asidik ve asidik olmayan (kinoa-postüle edilmiş)	Nitrik asit ile oksidasyon	14.0	Kesikli	Aggarwal ve ark. 1999
ACF-307	Zayıf asidik ve asidik olmayan (kinoa-postüle edilmiş)	Amonyum persülfat ile oksidasyon	19.0	Kesikli	Aggarwal ve ark. 1999
Ticari	Zayıf asidik (karboksilik, laktonik ve fenolik)	HNO_3 ile oksidasyon	13.3	Kesikli	Zhao ve ark. 2005
Ticari	Zayıf asidik (karboksilik, laktonik ve fenolik)	H_2O_2 ile oksidasyon	13.0	Kesikli	Zhao ve ark. 2005
Ticari	Zayıf asidik (karboksilik, laktonik ve fenolik)	$Fe(NO_3)_3$ ile oksidasyon	15.1	Kesikli	Zhao ve ark. 2005
Ticari	Zayıf asidik	HNO_3 ile oksidasyon	13.7	Kesikli	Liu ve ark. 2007
Ticari	Zayıf asidik	HNO_3 ile oksidasyon, NaOH ve NaCl karışımı ile muamele	13.9	Kesikli	Liu ve ark. 2007
Ticari	Zayıf asidik	H_2SO_4 ile oksidasyon	8.9	Kesikli	Babel ve Kurniawan 2004
Ticari	Zayıf asidik	HNO_3 ile oksidasyon	10.4	Kesikli	Babel ve Kurniawan 2004
Yağ Palmiyesi Kabuğu	NH3+ grubu	H_2SO_4 ile oksidasyon ve kitosan ile kaplama	15.4	Kesikli	Nomanbhay 2005

Atık su arıtımında bitki atıkları gibi biyosorbentlerin kullanılmasının avantajlarının yanı sıra, arıtılmamış biyosorbentlerin uygulanması, düşük adsorpsiyon kapasitesi, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve bitki materyallerinde bulunan çözünür organik bileşiklerin salınması nedeniyle toplam organik karbon (TOK) gibi çeşitli sorunları da beraberinde getirebilir (Gaballah ve ark. 1997; Nakajima ve Sakaguchi 1990). KOİ, BOİ ve TOK'nin artması, sudaki oksijen içeriğinin tükenmesine neden olabilir ve su canlılarını tehdit edebilir. Bu nedenle, bitki atıklarının ağır metallerin uzaklaştırılması için uygulanmadan önce modifiye edilmesi veya arıtılması gerekir.

Bitki atıklarının modifiye edilmesi, çözünür organik bileşikleri çıkarabilir ve şelatlama verimliliğini artırabilir (Gaballah ve ark. 1997). Metal adsorpsiyonunun verimliliğini artırma

amacıyla yapılan modifikasyon yöntemleri arasında bazik arıtma (sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, sodyum karbonat kullanımı), asidik arıtma (hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, tartarik asit, sitrik asit, tiyoglikolik asit kullanımı), organik bileşik çözeltileri (etilendiamin, formaldehit, epiklorohidrin, metanol), oksitleyici madde (hidrojen peroksit), boya (Reaktif Turuncu 13) vb. kullanımı yer almaktadır. Cr(VI) adsorpsiyonu için bitki atıklarını modifiye etmek için kullanılan kimyasal türleri ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 7'de gösterilmiştir.

Tablo 2.7: Farklı Modifikasyon Maddelerinin Biyosorbentlerin Cr^{6+} Giderimine Etkisi

Adsorbent	Modifikasyon Maddesi	mg Cr^{6+}/g	pH	Adsorpsiyon Sistemi	Referans
Talaş	H_2CO	3.60	-	-	Baral ve ark. 2006
Talaş	HCl	1.74	3.0	Kesikli	Argun ve ark. 2007
Yer Fıstığı Kabuğu	H_2SO_4, Ag Empregnasyonu	11.40	3.0	Kesikli	Dubey ve Gopal 2007
Terminalia arjuna Fındıkları	$ZnCl_2$	28.43	1.0	Kesikli	Mohanty ve ark. 2005
Hindistancevizi Lifi	$ZnCl_2$	-	5.6	Kesikli	Namasivayam ve Ranganathan 1993

2.2.1.4. Endüstriyel Sorbentler

Endüstriyel atıklar, ağır metalleri adsorbe etme kapasitesine sahip düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılabilir. Demir(III) hidroksit, gübre endüstrilerinden gelen bir atıktır ve sulu sistemlerde fosfatlar, arsenatlar ve kromatlar gibi oksianyonik kirleticilerin temel sorbentlerinden biridir. Atık sudan Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Namasivayam ve Ranganathan 1993). Demir(III) hidroksitin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 5,6'da 0,47 mg Cr^{6+}/g olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada, Aoki ve Munemori (1982), Cr(VI)'nın demir(III) hidroksit üzerindeki adsorpsiyonunu araştırmıştır. Cr(VI)'nın pH 8,5'te etkili bir şekilde adsorbe edildiği bulunmuştur. Önceki çalışmayla bu fark, Cr^{6+} adsorpsiyonunun, adsorpsiyon bölgeleri için rekabet eden hem SO_4^{2-} hem de SCN^- anyonlarının varlığıyla ikinci çalışmada bastırılması gerçeğiyle açıklanabilir.

Atık bulamacı da sıvı yakıt yanması nedeniyle gübre tesisinde üretilen endüstriyel yan ürünlerden biridir. Atık bulamacını ucuz bir karbonlu adsorbana dönüştürme çabaları ve ürünün metal iyonları ve fenollerin giderilmesi için kullanımı daha önce bildirilmiştir (Srivastava ve ark. 1987; Srivastava ve ark. 1989). Srivastava ve ark. (1989), atık

bulamacından geliştirilen karbonlu malzemeyi kullanarak Cr(VI)'nın giderilmesini incelemiştir (Srivastava ve ark. 1989). Bu ürünün Cr(VI) için mükemmel adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bildirilmiştir. Ağır metalleri adsorbe etme yeteneği gösteren bir diğer endüstriyel atık adsorbanı, çelik fabrikalarında üretilen bir endüstriyel yan ürün olan yüksek fırın cürufudur. Srivastava ve diğerleri (1997), yüksek fırın atıklarını Cr(VI)'nın giderilmesi için kullanmışlardır (Srivastava ve diğerleri 1987). Aynı koşullar altında gözlemlenen maksimum metal alımının 7,5 mg/g Cr^{6+} olduğu bulunmuştur. Gupta ve diğerleri (1999), şeker endüstrisinde üretilen Bagasse uçucu külünü, sentetik ve gerçek atık sudan Cr(VI)'nın giderilmesi için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanmışlardır (Gupta ve diğerleri 1999). Sorpsiyon kapasitesinin pH'daki artışla azaldığı bulunmuştur. Ayrıca bagas uçucu külünde Cr^{6+} adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir izotermini izlediği ve bagas uçucu külünün sorpsiyon kapasitesinin 260 mg Cr^{6+}/g olduğu bildirilmiştir.

Kromu adsorplama yeteneği gösteren bir diğer endüstriyel atık adsorban, alüminyum endüstrisinin bir yan ürünü olan kırmızı çamurdur. Kırmızı çamur esas olarak silika, alüminyum, demir ve titanyum oksit parçacıklarından oluşur. Pradhan ve diğerleri, aktive edilmiş kırmızı çamur kullanarak Cr(VI) adsorpsiyonunu araştırmıştır (Pradhan ve diğerleri, 1999). 5,2 pH'ta 1,6 mg Cr6+/g kırmızı çamur adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği bulunmuştur.

Tablo 2.8: Farklı endüstriyel atık adsorbanlarının Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	mg Cr^{6+}/g	pH	Adsorpsiyon Sistemi	Atıksu	Referans
Demir(III) Hidroksit	0.5	5.6	Kesikli	Sentetik	Namasivayam ve Ranganathan 1993
Atık Çamuru	640.0	-	Kesikli	Sentetik	Srivastava ve ark. 1989
Yüksek Fırın Cürufu	7.5	-	Kesikli	Sentetik	Srivastava ve ark. 1997
Bagasse Uçucu Külü	260.0	1.0	Kesikli	Sentetik	Gupta ve ark. 1999
Kırmızı Çamur	1.6	-	Kesikli	Sentetik	Pradhan ve ark. 1999

2.2.1.5. Kitosan

Metalleri adsorbe ettiği gösterilen bir diğer malzeme kitindir. Kitin, doğada bolluk açısından selülozdan sonra ikinci sıradadır ve yengeçlerin ve diğer eklembacaklıların dış iskeletlerinde ve bazı mantarların hücre duvarlarında bulunur (Berkeley 1979). Kitin ayrıca yengeç eti konserve endüstrisinin bir atık ürünüdür. Kitosan kitinden kimyasal olarak

üretilebilir ve bazı mantar hücre duvarlarında doğal olarak bulunur. Düşük maliyetli adsorban kaynaklarına olan artan ihtiyaç, atık bertarafındaki artan sorunlar, sentetik reçinelerin artan maliyeti, kitosanı şüphesiz atık su arıtımı için en çekici malzemelerden biri haline getirir.

Kitosan ucuz ve bol miktarda bulunmasının yanı sıra ağır metaller için oldukça adsorbandır. Kitosanın, deasetilasyon sırasında açığa çıkan serbest amino grupları nedeniyle kitinden beş ila altı kat daha fazla metali şelatladığı bildirilmiştir (Yang ve Zall 1984). Kitosanın ağır metal giderimi için mükemmel adsorpsiyon davranışlarının, çok sayıda hidroksil grubu, yüksek aktiviteye sahip çok sayıda birincil amino grubu ve kitosanın polimer zincirinin esnek yapısı nedeniyle kitosanın yüksek hidrofilisitesine atfedildiği yaygın olarak bilinmektedir ve bu da metal iyonlarının adsorpsiyonu için uygun bir konfigürasyon oluşturur. Udaybhaskar ve diğerleri (1990), kitosan ve Cr(VI) arasındaki etkileşimi araştırmıştır. pH 4.0'da 273 mg Cr^{6+}/g kitosanın adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı bulunmuştur. Schmuhl ve diğerleri (2001), kitosanın çapraz bağlama etkilerini incelemiştir. Çapraz bağlama, iki veya daha fazla molekülü kovalent bir bağ ile kimyasal olarak birleştirme işlemidir.

Çapraz bağlama reaktifleri, moleküller üzerindeki belirli fonksiyonel gruplara (birincil aminler, sülfidriller, vb.) reaktif uçlar içerir. Kitosanlar genellikle diizosiyanat, epoksi bileşikleri, karbodiimidler, glutaraldehit ve diğer reaktifler gibi kimyasal maddelerle çapraz bağlanır. Çapraz bağlanmamış kitosanın kitosandan 30 mg daha fazla Cr^{6+}/g adsorplama potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur. Bu, çapraz bağlamanın kitosanın adsorpsiyon kapasitelerini azalttığı gerçeğiyle tutarlıdır, ancak bu kapasite kaybı kitosanın kararlılığını sağlamak için gerekli olabilir. Lee ve diğerleri (2005), atık suda yaygın olarak bulunan Cr(VI)'nın giderilmesi için kitosan bazlı polimerik yüzey aktif maddeler (CBPS'ler) hazırladılar ve uyguladılar; adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için bir parti testi yürütüldü. CBPS tarafından Cr(VI)'nın giderim verimliliği, çözelti pH'ı, CBPS dozu ve iyonik güç dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıydı. Sonuçlar, CBPS'lerin literatürde bildirilen diğer modifiye edilmiş kitosanlardan daha büyük bir Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini göstermektedir. Cr(VI)'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 5,3'lük son pH'ta 180 mg/g CBPS'dir.

Sankararamakrishnan ve diğerleri (2006), toksik krom(VI)'nın geri kazanımı için glutaraldehit, ksantat grubu ve kimyasal olarak modifiye edilmiş kitosan boncukları (CMCB) ve pulları (CMCF) ile çapraz bağlanmış kitosan kullanmıştır. Sorpsiyonun hem pH'a hem de

konsantrasyona bağlı olduğu ve pH 3'ün optimum değer olduğu bulunmuştur. Ayrıca, CMCF ve CMCB için maksimum kapasiteler sırasıyla 625 ve 256,4 mg/g'dır.

Spinelli ve diğerleri (2004), kuaterner kitosan tuzu (QCS) sentezlemiş ve bunu Cr(VI)'yı adsorbe etmek için kullanmıştır. pH 9.0'da Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitesinin 30,2 mg/g (0,58 mmol/g) olduğu, pH 4,5'te ise kapasitenin 68,3 mg/g (1,31 mmol/g) olduğu bildirilmiştir. Cr(VI) iyonları, %95'ten fazla bir verimlilik gösteren 1 mol/l NaCl/NaOH çözeltisi ile muamele edilerek çapraz bağlı QCS'den elüe edilebilir.

Tablo 2.9: Farklı kitosan sorbentlerinin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	mg Cr^{6+}/g	pH	Adsorpsiyon Sistemi	Atıksu	Referans
Kitosan	273	4	-	-	Udaybhaskar ve ark. 1990
Bağlanmamış Kitosan	80	5	Kesikli	Sentetik	Schmuhl ve ark. 2001
Bağlanmış Kitosan	50	5	Kesikli	Sentetik	Schmuhl ve ark. 2001
Kitosan Tabanlı Polimerik Yüzey Aktif Maddeler	180	5.3	Kesikli	Sentetik	Lee ve ark. 2005
Kimyasal Modifiye Edilmiş Kitosan Boncukları	625	3	Kesikli	Sentetik	Sankararamakrishnan ve ark. 2006
Kimyasal Modifiye Edilmiş Kitosan Pul	256	3	Kesikli	Sentetik	Sankararamakrishnan ve ark. 2006
Dörtlü Kitosan Tuzu	68	4.5	Kesikli	Sentetik	Spinelli ve ark. 2004

2.2.2. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu atık su arıtımında önemli bir ilgi görmüştür. Membran, Cr(VI) gibi ağır metalleri giderebilir. İnorganik, polimerik ve sıvı membran gibi çeşitli membran filtrasyon tipleri Cr(VI) giderimi için kullanılabilir ve aşağıda sunulmuştur. Bazı membranların özellikleri ve altı değerlikli krom için arıtma performansları Tablo 10'da listelenmiştir.

Tablo 2.10: Farklı membran teknolojilerinin Cr(VI) giderim performanslarının karşılaştırılması

Membran Türü	Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonu (mg/L)	Giderim Sistemi	Atıksu	Geri Çevrim Oranı (%)	Referans
Karbon Membran	1,000	Kesikli	Sentetik	96	Pugazhenthi ve ark. 2005
Nitratlı Karbon Membran	1,000	Kesikli	Sentetik	84	Pugazhenthi ve ark. 2005
Aminli Karbon Membran	1,000	Kesikli	Sentetik	88	Pugazhenthi ve ark. 2005
Polimer Destekli Ultrafiltrasyon	10	Sürekli	Sentetik	30	Aroua ve ark. 2007
Kompozit Poliamid Membranlar (NFI)	1,000	Sürekli	Sentetik	99	Muthukrishnan ve Guha 2008

Kompozit Poliamid Membranlar (NFII)	1,000	Sürekli	Sentetik	94	Muthukrishnan ve Guha 2008
Poliakrilonitril Lif	0.2	Sürekli	Sentetik	90	Bohdziewicz 2000
Poliamid İnce Film Membran	-	Sürekli	Sentetik	77	Hafiane 2000

2.2.2.1. İnorganik membranlar

İnorganik membranlar, yüksek kimyasal ve yüksek termal kararlılıkları nedeniyle en önemli gözenekli malzemelerden biridir. Günümüzde seramik ve diğer inorganik membranların çoğu tübüler konfigürasyondadır. İnorganik membran kullanarak Cr(VI)'yı gidermek için bazı çalışmalar yapılmıştır. Pugazhenthi ve diğerleri (2005), NO_x kullanarak gaz fazı nitrasyonu ve hidrazin hidrat kullanarak aminasyon yoluyla desteklenen, birbirine nüfuz etmeyen modifiye edilmiş ultrafiltrasyon karbon membranı hazırladılar. Membran, Cr(VI)'nın sulu çözeltiden ayrılması için kullanıldı. Değiştirilmemiş, nitratlanmış ve aminlenmiş karbon membranların etkili gözenek yarıçapının sırasıyla 2,0, 2,8 ve 3,3 nm olduğu bulundu. Bununla birlikte, modifiye edilmiş membranın su akışının, değiştirilmemiş membrana kıyasla iki kat arttığı bulundu. Kromik asit çözeltisi üzerinde ayırma deneyleri, değiştirilmemiş (%96), nitratlanmış (%84) ve aminlenmiş (%88) karbon membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dzyazko ve diğerleri (2007), seyreltik çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırmak için hidratlı zirkonyum dioksit (HZD) gibi iyon değişim bileşeni içeren seramik membranlar kullanmıştır.

2.2.2.2. Polimerik Membranlar

Polimerik membran ayırma sistemleri günümüzde kirleticilerin yanı sıra çözücünün, yani suyun uzaklaştırılmasını ve geri kazanılmasını kolaylaştıran önemli bir atık su arıtma teknolojisi haline gelmiştir. Aroua ve diğerleri (2007), polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF) işlemi kullanarak sulu seyreltik çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırmıştır. Üç suda çözünür polimer, yani kitosan, polietilenimin (PEI) ve pektin kullanılmıştır. Ultrafiltrasyon çalışmaları, polisülfon içi boş fiber membranla donatılmış bir laboratuvar ölçekli ultrafiltrasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH ve polimer bileşiminin, sabit basınçta reddetme katsayısı ve permeat akışı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çözelti pH'ının, krom türlerinin reddedilmesini kontrol eden ana faktör olduğu bildirilmiştir.

Muthukrishnan ve Guha (2008), membran besleme çözeltisinin değişen konsantrasyonu ve pH'ı için farklı nanofiltrasyon kompozit poliamid membranlarla Cr(VI) uzaklaştırılmasını incelemiştir. Bu araştırma için iki membran kullanıldı: biri yüksek redd membranı (NFI) ve diğeri düşük redd membranı (NFII). Krom reddinin besleme çözeltisi pH'ının artmasıyla arttığı bulundu. Besleme konsantrasyonunun redd yüzdesi üzerindeki etkisinin oldukça düşük olduğu, ancak etkinin doğasının çözelti pH'ına göre değiştiği ve pH 7.0'ın üzerinde bir geçişin gerçekleştiği gözlemlendi. Başka bir araştırmada, kompleks heksadesilpiridin klorür (Bohdziewicz 2000) vasıtasıyla yer altı suyundan krom iyonu (VI) giderimi için matlaştırılmamış poliakrilonitril elyaf (PAN) membran kullanıldı. %17,5 polimer içerikli membranların krom kompleksinin (VI) %98'ini tuttuğu, suda bulunan kalan iyonların ise permeata geçtiği bulundu. Elde edilen sonuçlar, kompleksleştirme-ultrafiltrasyon sisteminin krom iyonu (VI) giderimi için etkili bir yöntem sunduğunu doğruladı. Hafiarle ve diğerleri, sudan Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için TFCS olarak adlandırılan aromatik bir poliamid ince film membran kullandılar. Reddetme oranının iyonik kuvvete ve pH'a bağlı olduğu bulundu. İyonik kuvvetteki artış, tutmayı azalttı ve bazik bir pH'ta daha iyi tutma elde edildi.

2.2.2.3. Likit Membranlar

Yüksek seçicilik, sıvı membranların avantajlarından biridir. İki temel sıvı membran türü vardır: emülsiyon sıvı membran (ELM) ve destekli sıvı membran (SLM) olarak da adlandırılan immobilize sıvı membran (ILM). Emülsiyon sıvı membran, iki karışabilir faz arasında çok ince ancak kararlı bir karışmayan membranı korumak için yüzey kuvvetlerini kullanır (Li ve Calo 1992). Hareketsizleştirilmiş sıvı membran, taşıyıcının viskoz bir çözeltisi ile emprenye edilmiş bir polimer destekten oluşur. Selüloz asetat ters ozmoz membranı, mikro gözenekli polipropilen ultrafiltrasyon membranı, polivinilklorür filtre ve içi boş elyaf membran (Araki ve Tsukube 1990) dahil olmak üzere ILM hazırlamak için birçok farklı polimer destek türü mevcuttur. Sıvı membranların, ağır metallerin giderilmesi için potansiyel uygulama ile etkili ve ucuz bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Bu işlemde, hem ekstraksiyon hem de sıyırma adımları tek bir aşamada birleştirildi ve bu da çözünen maddenin eş zamanlı olarak saflaştırılmasına ve konsantre edilmesine yol açtı. Chiha ve diğerleri. (2006) sülfürik asit sulu çözeltilerinden krom (VI)'nın toplu ekstraksiyonu için emülsiyon sıvı membran kullanmıştır. Yılmaz ve arkadaşları (2008) taşıyıcı olarak p-tert-bütilkaliksaren dioksaoktilamid türevi içeren bir sıvı membran aracılığıyla Cr(VI) iyonlarını sulu çözeltiden

taşımışlardır. Djane ve arkadaşları (1999) Cr(VI)'nın türlenmesi için destekli sıvı membran (SLM) yöntemini kullanmışlardır. Chaudry ve arkadaşları (1997) tabaklama atıklarından Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için destekli sıvı membran tekniğini kullanmışlardır.

2.2.3. İyon Değişim Teknikleri

Atık sudan krom giderimi için geliştirilen fizikokimyasal yöntemler arasında iyon değişimi son yıllarda çok ilgi gören popüler bir yöntem haline geliyor. Birçok çalışmada, altı değerlikli kromun emilimini incelemek için çeşitli iyon değişim reçinesi türleri kullanıldı ve bu çalışmalardan bazıları Tablo 11'de listelenmiştir. Sentetik Dowex 2-X4 iyon değişim reçinesi, gerçek kaplama atık suyundan Cr(VI) emilimini incelemek için kullanıldı (Sapari ve ark. 1996). Hidroksit formunda kuvvetli bazik bir anyon reçinesi, anyonik değiştiriciler olarak kolonlarda kullanıldı. Çalışmalarda %100 Cr(VI) giderimi sağlandı.

Başka bir sentetik iyon değişim reçinesi olan Ambersep 132, dört adımlı bir iyon değişim işleminde sentetik kaplama çözeltisinden kromik asidi geri kazanmak için de araştırıldı (Lin ve Kiang 2003). İyon değişim reçinesi, ikinci adımda sodyum hidroksit çözeltisi ile sodyum kromata dönüştürülen kromik asidi yakalamak için ilk adımda kullanıldı. Sodyum kromat, üçüncü adımda güçlü baz katyonik (H tipi) iyon değişim reçinesi kullanılarak tekrar kromik aside dönüştürüldü ve dördüncü adımda, tükenen iyon değişim reçinesi hidroklorik asit çözeltileriyle yeniden üretildi. Dört adımlı işlemin verimli olduğu ve sürekli kromik asit geri kazanım işlemi sağlayabildiği kanıtlandı.

Kabay ve diğerleri (2003), alikuat 336 ile çözücü emdirilmiş bir reçine (SIR) hazırladı ve Cr(VI)'nın toplu olarak uzaklaştırılması için kullandı. Toplu sorpsiyon çalışmaları, Aliquat 336 içeren çözücü emdirilmiş reçinelerin sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. SIR'nin sorpsiyon kapasitesinin artan emdirme oranıyla arttığı bildirilmiştir.

Tablo 2.11: Cr(VI) gideriminde kullanılan farklı iyon değiştirici reçinelerin performans karşılaştırması

İyon Değiştirici	Reçine Yapısı	Doz (g/l)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	pH	Sistem	Atıksu	Kapasite (mg/g)
Dowex 2-X4	Trimetilbenzil-amonyum içeren güçlü	-	9.8	-	Sürekli	Gerçek	-

	bazik reçine						
Ambersep 132	Güçlü bazik reçine (H tipi)	0.4	750.0	-	Kesikli	Sentetik	92.1
Ambersep 132	Güçlü bazik reçine (H tipi)	10.0	750.0	-	Sürekli	Sentetik	100.0
Çözücü Empregnasyonlu Reçine	Hidrofilik polimere dayalı asidik reçine	1.0	0.1	5.0	Kesikli	Sentetik	38.0

2.2.4. Elektro Kimyasal Arıtma

Elektrokimyasal arıtma teknikleri, birçok endüstriyel prosesin kolayca biyolojik olarak parçalanamayan ve maliyetli fiziksel veya fizikokimyasal ön işlemler gerektiren toksik atık sular üretmesi nedeniyle alternatif bir atık su arıtma yöntemi haline geliyor. Krom giderimi için iki etkili elektrokimyasal teknik aşağıdaki bölümlerde açıklanmaktadır. Ağır metalleri gidermek için elektrokimyasal arıtma teknikleriyle ilgili bazı araştırmalar Tablo 12'de listelenmiştir.

Tablo 2.12: Elektrokimyasal sistemlerde metal giderimi: elektrot malzemeleri, proses koşulları ve verimlilik

Anot	Katot	Elektrik Akımı (A/m^2)	Enerji Tüketimi ($kW\ h/m^3$)	Başlangıç Metal Konsantrasyonu (mg/l)	pH	Giderim Verimi (%)
Karbon Aerogeli	Karbon Aerogeli	0.8	-	8	2.0	98.5
Demir Döner	Demir Döner	113.0	7.9×10^3	130	8.5	99.6
Fe_2O_3	-	1.7	12	-	10–11	77.0–100.0
Fe_2O_3	-	6.7	20	2,100	10–11	85.1

2.2.4.1. Membran Elektrolizi

Membran elektrolizi, atık sudan hekzavalent kromun uzaklaştırılması için kullanılan tekniklerden biridir. Membran elektrolizi, elektrolitik potansiyel tarafından yönlendirilen bir kimyasal işlemdir. Kullanılan iki tür katot vardır: geleneksel bir metal katot (elektrokazanma) ve yüksek yüzey alanlı bir katot (Janssen ve Koene 2002). Anot ve katottaki oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

$$M_1\ (\text{çözünmez}) \leftrightarrow M_1^{n+}\ (\text{çözünür}) + ne^-$$

$$4OH^- \leftrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

$$2Cl^- \leftrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$M_2^{n+} \text{ (çözünür)} + ne^- \leftrightarrow M_2 \text{ (çözünmez)}$$

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \text{ (g)}$$

M ve n sırasıyla metali ve reaksiyon bileşeninin katsayısını temsil eder. n katsayısı metal iyonlarının oksidasyon durumuna bağlıdır. Rana ve ark. (2004), karbon aerojel elektrotları kullanarak endüstriyel atık sudan Cr(VI) iyonlarının elektrokimyasal olarak uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Metal iyonu uzaklaştırmasının düşük pH ve yüksek şarj koşullarında önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir. Atık sudaki metal konsantrasyonunun yüksek şarj (0,8 Ah) ve asidik koşullar (pH 2) altında %98,5 oranında azaltılabileceği bulunmuştur. Martinez ve ark. (2004), halka demir döner elektrotlarla elektrokimyasal indirgeme tekniği kullanarak sentetik kaplama atık suyundan Cr(VI) uzaklaştırılmasını incelemiştir. Daha yüksek akım yoğunluğu, daha az işlem süresi ve çalkalamaya daha az enerji harcandığı bulunmuştur. Elektrokimyasal işlemden sonra, durulama atık suyundaki Cr(VI) konsantrasyonu 0,5 mg/l'den az olmuştur.

2.2.4.2. Elektro Kimyasal Çöktürme

Kirlenmiş atık sudan ağır metalin uzaklaştırılmasını en üst düzeye çıkarmak için, geleneksel kimyasal çökeltmeyi değiştirmek için elektrik potansiyeli kullanılmıştır (Kurniawan ve ark. 2006). Gerçek elektrokaplama atık suyundan Cr(VI) uzaklaştırılması için elektrokimyasal çökeltme (ECP) kullanan bazı çalışmalar yürütülmüştür. Kongsricharoern ve Polprasert (1995), ECP işlemini kullanarak bir elektrokaplama atık suyundan Cr(VI) uzaklaştırılmasını araştırmıştır. ECP ünitesi, anot ve katodu temsil eden iki çelik plakadan oluşan bir elektrolitik hücreden oluşuyordu. Cr^{6+} 215–3.860 mg/l aralığındaydı ve pH 1,5'ti. ECP deneyleri sırasında değişen parametreler şunlardı: elektrik potansiyeli, hidrolik tutma süresi, Cr^{6+} konsantrasyonu, iletkenlik ve başlangıç pH'ı. Optimum ECP koşullarının şunlar olduğu bulunmuştur: elektrik potansiyeli, 75 V; akım, 4,8 A; hidrolik tutma süresi, 50 dk; başlangıç pH'ı, 3,2'nin üzerinde. Bu koşullar altında, atık suda kalan Cr6+ konsantrasyonları 0,2 mg/l'den azdı. Sonuç, aynı atık su tipini kullanarak Cr(VI) giderimi için bipolar ECP kullanan Kongsricharoern ve Polprasert (1996)'in sonuçlarıyla karşılaştırılabilir. Bipolar ECP, 2.100 mg/l'lik bir başlangıç Cr konsantrasyonuyla Cr gideriminin %85'i için teknik olarak da uygulanabilirdi.

2.3. CR(VI) ENDÜSTRİYEL EMİSYON KAYNAKLARI

Endüstriyel atık sulardan krom giderimi, bu tehlikeli metalin birçok endüstriyel ve üretim sürecinde yaygın olarak kullanılması ve ciddi çevresel etkisi nedeniyle büyük önem taşıyan bir işlemdir. Cr(VI) emisyonlarının başlıca endüstriyel kaynakları arasında kimyasal üretim endüstrisi, örneğin boyalar, kauçuk ve plastik ürünler için boyalar, metal kaplama endüstrisi, örneğin krom kaplama, ilaç, ahşap, taş, kil ve cam ürünleri üreticileri, elektrik ve uçak üreticileri, buhar ve klima tedarik hizmetleri, çimento üretim tesisleri (çimento krom içerdiğinden) yer almaktadır. Endüstriler tarafından üretilen atık sulardaki Cr(VI) konsantrasyonunun 0,1 ila 200 mg/l arasında olduğu tahmin edilmektedir. Bazı endüstrilerin atık sularındaki Cr(VI) konsantrasyonları Tablo 13'te listelenmiştir.

Tablo 2.13: Endüstriyel atıksularda Cr(VI) kirliliği: sektörel dağılım ve karşılaştırmalı konsantrasyonlar

Endüstri	Cr(VI) Konsantrasyonu (mg/L)	Referans
Donanım Fabrikası	60.0	Xu ve ark. 2005
Krom Tabaklama Tesisi	3.7	Gupta ve ark. 1999
Elektro Kaplama Tesisi	1.0	Jancuk ve Fisher 1995
Elektro Parlatma Tesisi	42.8	Davis ve ark. 1995
Tabakhane Tesisi	3,950.0	Esmaeili ve ark. 2005
Tabakhane Tesisi	100.0	Song ve ark. 2000
Tabakhane Tesisi	1,770.0	Tobin ve Roux 1998
Elektro Kaplama Tesisi	20.7	Kiptoo ve ark. 2004
Elektro Kaplama Tesisi	75.4	Tukaram Bai ve ark. 2005
Tabakhane Tesisi	8.3	Onyancha ve ark. 2008

Cr(VI), bu yüzyılda küresel olarak en önemli ağır metal kirleticilerinden biri gibi görünüyor. Endüstriyel atık sulardan elde edilen Cr(VI), oldukça toksiktir ve insan sağlığı ve çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu inceleme, Cr(VI) giderimi için çeşitli tekniklerin kapsamlı bir şekilde incelendiğini ve daha fazla bilim insanının dikkatini çektiğini göstermektedir. Veri sunumundaki tutarsızlıklar nedeniyle farklı tekniklerin karşılaştırılması çok zordur. Cr(VI) giderimi, pH, başlangıç krom konsantrasyonu, sıcaklık, oranlar gibi farklı koşullarda değerlendirilmiştir. Yeraltı suyu, içme suyu, tabakhane atık suyu, elektrokaplama atık suyu ve sentetik endüstriyel atık su gibi çeşitli kromla kirlenmiş sular kullanılmıştır. Bu, karşılaştırmaları daha karmaşık ve takip edilmesi zor hale getirir. Bu nedenle, karşılaştırma yalnızca tartışılan giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları için yapılmıştır (Tablo 14).

Tablo 2.14: Cr(VI) gideriminde kullanılan teknolojilerin avantaj ve dezavantajları

Teknoloji	Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Adsorpsiyon	Aktif Karbon	En etkili adsorban; çok yüksek yüzey alanları Gözenekli sorbent; yüksek kapasite ve yüksek adsorpsiyon hızı Hızlı kinetik; yüksek kaliteli arıtılmış atıksu elde edilir	Pahalı; kalite arttıkça maliyet artar Performans, kullanılan karbon türüne bağlıdır Kaldırma performansını artırmak için kompleksleştirici maddeler gerektirir; seçici değildir; dağınık kirleticilere karşı etkisizdir Yüksek yeniden aktivasyon maliyetleri; yeniden aktivasyon karbon kaybına neden olur
Adsorpsiyon	Kitosan	Düşük maliyetli doğal polimer; çevre dostu Son derece maliyet etkili; olağanüstü metal bağlama kapasitesi; hem çok seyreltik hem de konsantre çözeltilerde yüksek verim ve seçicilik sağlar; mükemmel difüzyon özellikleri; yüksek kaliteli arıtılmış atıksu elde edilir Gerekirse kolay rejenerasyon	Gözeneksiz sorbent; sorpsiyon kapasitesi polisakkarit kaynağına ve N-asetilasyon derecesine bağlıdır Boncuk özelliklerinde değişkenlik; pH bağımlılığı
Biyosorbentler	-	Düşük maliyet; düşük konsantrasyonda etkili maliyet Daha az biyolojik çamur üretimi ve kimyasalların optimum kullanımı; biyosorbent rejenerasyonu; ek bir besin gereksinimi yok; metal geri kazanımı olasılığı	Performansı iyileştirmek için kimyasal modifikasyon gerektirir pH ve iyonik güç gibi çalışma koşullarına duyarlılık Organik veya inorganik ligandların varlığına duyarlılık Büyük miktarda biyosorbent gerekliliği 5 ila 10 sorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra yenileme gerekir
İnorganik Membran	-	Yüksek kimyasal kararlılık; yüksek termal kararlılık Daha az alan gereksinimi	Yüksek maliyet; düşük yüzey alanı Membran tıkanması
Yöntem	Alt Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Filtrasyon	Polimerik Membran	Daha az alan gereksinimi	Düşük kimyasal ve termal kararlılık; membran tıkanması
Filtrasyon	Sıvı Membran	Yüksek seçicilik;	SLM'nin sulu fazlara

		yüksek difüzyon hızı Çamur üretimi yok; daha az zaman alıcı Düşük enerji talebi	membran sıvısını kaybetmesi nedeniyle kararsızlık ELM'de emülsiyon şişmesi
İyon Değişimi	Membran Elektrolizi	Enerji verimli; düşük bakım gerektirir	Çözeltinin konsantrasyonu izlenmelidir Verimliliği maksimize etmek için çözelti ısıtması teşvik edilir
Elektrokimyasal Arıtım	Elektrokimyasal Çöktürme	Ek kimyasal reaktifler gerekmez Yüksek seçicilik; düşük maliyet	Dendrit, gevşek veya süngerimsi bir tortu oluşumu Çamur üretimi

3. YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck firması tarafından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan kimyasallar şunlardır: potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), 1,5-difenilkarbazid ($C_{13}H_{14}N_4O$), %95 izopropil alkol, %96 sülfürik asit (H_2SO_4), %37 hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum klorür (NaCl), sodyum florür (NaF), kalsiyum klorür ($CaCl_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), potasyum sülfat (K_2SO_4) ve magnezyum klorür ($MgCl_2$).

3.2. Kullanılan Reçine ve Adsorban

Bu çalışmada iyon değiştirici olarak Amberlite IRA 402 (Cl) tipi reçine (Rohm and Haas, A.B.D.) ve adsorban malzeme olarak granüler aktif karbon (GAC) (UPRA, Türkiye) kullanılmıştır. Amberlite IRA 402 (Cl), kuvvetli bazik bir anyon değiştirici reçine olup stiren-divinilbenzen esaslı polimer yapıya sahiptir. Kuaterner amonyum (Tip 1) fonksiyonel grubu içeren reçinenin temel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Amberlite IRA 402 (Cl) Reçinesi ve Granüler Aktif Karbonun Özellikleri

Özellik	Amberlite IRA 402 (Cl)	Granüler Aktif Karbon (GAC)
Malzeme Türü	Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine	Adsorban
Yapı	Polimer (stiren-divinilbenzen)	Karbon bazlı
Fonksiyonel Grup	$-N(CH_3)_3^+$ (Kuaterner Amonyum, Tip 1)	-
Fiziksel Form	Poröz jel	Granüler
İyonik Form	Cl^- (klorür)	-
Çapraz Bağ Derecesi (% DVB)	%6	-
Tanecik Boyutu (mesh)	16–50 (ıslak)	-
Tanecik Boyutu (mm)	0.3–1.2	-
Etkin Tanecik Boyutu (mm)	0.35–0.55	-
Nem Oranı (%)	50–56	-
Sıcaklık Dayanımı (°C)	100	350
Toplam Kapasite (meq/g)	4.2	-
Toplam Kapasite (meq/ml)	1.30	-
pH Çalışma Aralığı	0–14	9–10
Yükleme Yoğunluğu (g/L)	688	-
Yatak Yüksekliği (min, cm)	61	-
Maks. İşletme Debisi (L/h/L)	40	-
Rejenerasyon Debisi (L/h/L)	2	-
Yıkama Debisi (Yavaş/Hızlı, L/h/L)	2 / 16	-
Yıkama Hacmi (BV, L/L)	6.7	-
Rejenerasyon Süresi (dk)	60	-
Rejenerantlar	NaOH, NaCl	-
Çözünürlük	Hiçbir çözücüde çözünmez	-
Sertlik (%)	-	99
Yoğunluk (g/cm³)	-	0.50
Kül İçeriği (%)	-	2
İyodin Sayısı (mg/g)	-	900
Yüzey Alanı (m²/g)	-	750
Gözenek Hacmi (cm³/g)	-	0.90

Bu çalışmada tüm Cr(VI) konsantrasyonu ölçümleri Jenway 6105 UV/Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları, 0.01 M HCl ve 0.01 M NaOH çözeltileri damlatılarak yapılmış; pH ölçümleri ise Jenway 3040 Ion Analyzer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, 250 mg/L derişiminde stok Cr(VI) çözeltisi hazırlanmış ve deneylerde kullanılmak üzere 40–150 mg/L aralığında seyreltilmiştir. Çeşitli başlangıç konsantrasyonlarındaki krom çözeltilerinden 100 mL ve adsorbent olarak Amberlite IRA 402 (Cl) reçinesi veya granüler aktif karbon (GAC) olmak üzere 0.075 g alınarak silifli erlenlere konulmuş ve sistemler, belirlenen pH değerlerinde 25°C'de termostatlı çalkalayıcıda dengeye ulaşıncaya kadar karıştırılmıştır. Çalışılan konsantrasyonlarda denge süresini belirlemek

amacıyla belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış ve çözelti konsantrasyonları spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Adsorbent dozunun uzaklaştırma verimi üzerindeki etkisini incelemek için, 100 mL çözeltiye 0.025–0.150 g aralığında adsorbent ilavesiyle deneyler yürütülmüş; optimum adsorbent miktarı, denge süreleri ve giderim yüzdeleri belirlenmiştir. pH etkisinin değerlendirilmesi amacıyla 2–8 pH aralığında, 0.075 g/100 mL adsorbent konsantrasyonunda çalışmalar yapılmış ve çözelti pH ayarlamaları uygun derişimlerde HCl ve NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) gideriminde anyon etkisini belirlemek için, 10–50 mg/L florür içeren çözeltilere 0.075 g adsorbent ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Rejenerasyon çalışmaları ise 0.1–0.4 M NaCl çözeltileri ve 10–50 mL hacim aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Yapay yer altı suyuyla yapılan adsorpsiyon denemelerinde, 500 mL balonjojelerde 0.075 g adsorbent kullanılmıştır. Yapay yer altı suyu, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $NaHCO_3$, K_2SO_4 ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak hazırlanmış; iyon konsantrasyonları sırasıyla 45.5 mg/L Ca^{2+}, 9.1 mg/L K^+, 51.9 mg/L Mg^{2+}, 75.9 mg/L Na^+, 232.2 mg/L Cl^-, 11.2 mg/L SO_4^{2-} ve 201.3 mg/L HCO_3^- olacak şekilde ayarlanmıştır [39].

3.4. Krom (VI) Analizi

Deneysel çalışmalarda çözücü olarak çift distile su kullanılmıştır. S-difenilkarbazid çözeltisi hazırlamak amacıyla, 200 mg S-difenilkarbazid 100 mL %95 izopropil alkol içerisinde çözülmüş ve bu çözelti, 40 mL derişik (%96) sülfürik asidin 360 mL distile suda çözülmesiyle elde edilen seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile karıştırılarak kullanıma hazır hâle getirilmiştir. Stok krom(VI) çözeltisi, 0.1414 g (141.4 mg) susuz potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) distile suda çözülüp hacim 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Standart krom çözeltisi ise, 20 mL stok krom çözeltisinin bir balonjojede distile su ile 1000 mL'ye seyreltilmesiyle elde edilmiş olup, bu çözeltinin her 1 mL'si 1 µg Cr(VI) içerecek şekilde hazırlanmıştır.

3.4.1. Deneyin Yapılışı

Analiz edilecek Cr(VI) içeren numuneden doğrudan 10 mL veya 10 mL'ye damıtık su ile seyreltilmiş örnek alınarak uygun bir kap içerisine yerleştirildi. Numuneye 0,5 mL diphenylcarbazide (DPC) reaktifi ilave edilip homojen bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan kompleksin mor renk şiddeti, 540 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak

ölçüldü. Elde edilen absorbans değeri, daha önce hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak çözelti içerisindeki Cr(VI) miktarının (µg) belirlenmesinde kullanıldı. Numune analizinde seyreltilmiş çözelti kullanılmışsa, kalibrasyon eğrisinden elde edilen krom (VI) miktarı ilgili seyreltme faktörü ile çarpılarak gerçek konsantrasyon hesaplandı.

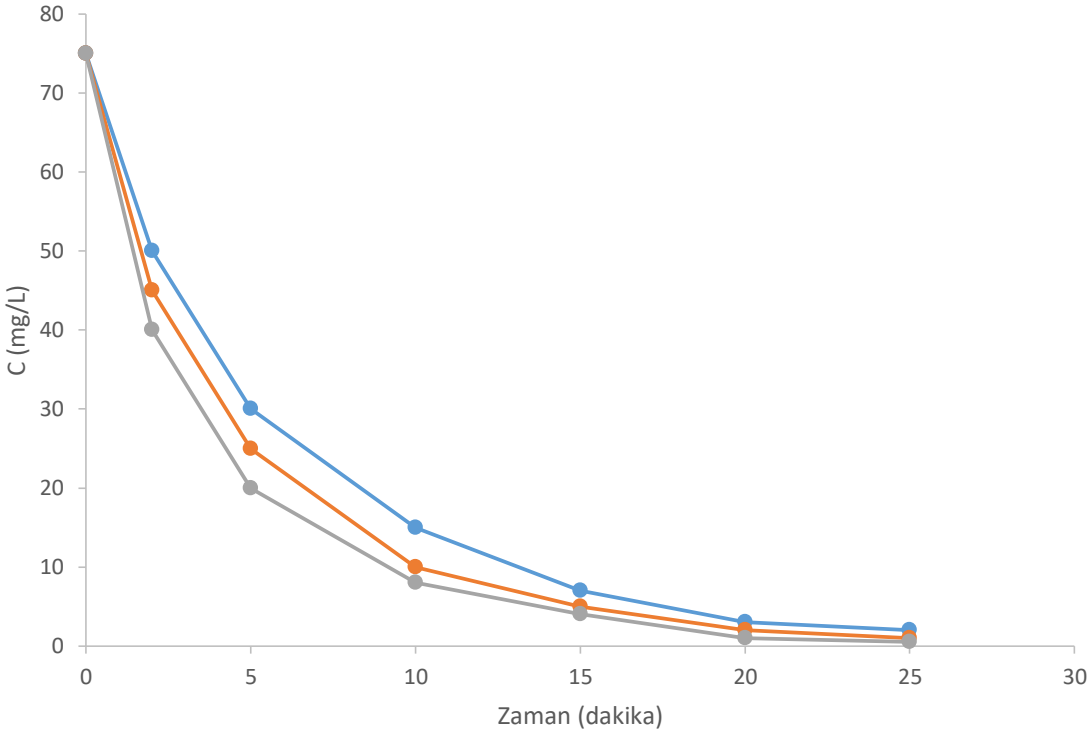
Hesaplama:
mg/l Cr(VI) = µg Cr(VI) / ml numune

3.4.2. Standart Eğrinin Çizilmesi

Krom (VI) analizine yönelik kalibrasyon eğrisinin oluşturulması amacıyla, 5–400 µg/L konsantrasyon aralığını kapsayan standart çözelti serisi hazırlandı. Bu kapsamda, stok krom çözeltisinden sırasıyla 0, 5, 10, 15, 20, 25, 50 ve 100 mL alınarak her biri 100 mL'lik balon jojelere aktarıldı ve hacimler damıtık su ile 100 mL'ye tamamlandı. Böylece, sırasıyla 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5 ve 1,0 mg/L (mg/L ≡ ppm) konsantrasyonlarında standart çözeltiler elde edildi.

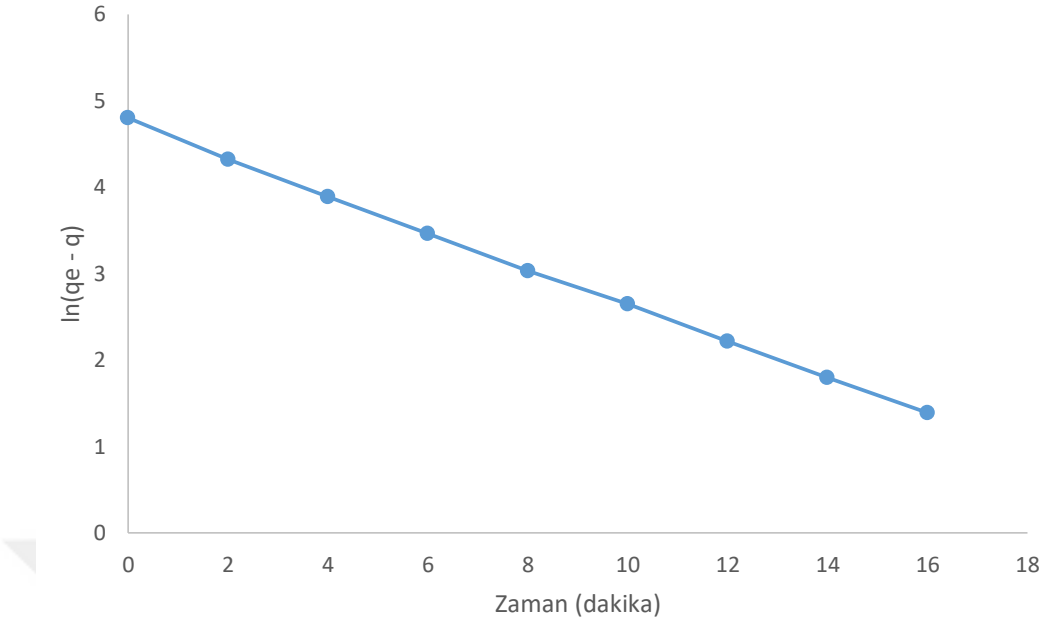
Her standart çözeltiden 10 mL alınarak beherlere yerleştirildi ve her birine 0,5 mL diphenylcarbazide (DPC) reaktifi ilave edilerek iyice karıştırıldı. Reaktif ile krom (VI) arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan mor rengin şiddeti, 5 dakika içinde 540 nm dalga boyunda ve 5 cm optik yol uzunluğuna sahip küvet (cell) kullanılarak spektrofotometrik olarak ölçüldü. Elde edilen absorbans değerleri y-ekseni (ordinat), konsantrasyonlar ise x-ekseni (absis) olarak alınarak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu.

4. BULGULAR

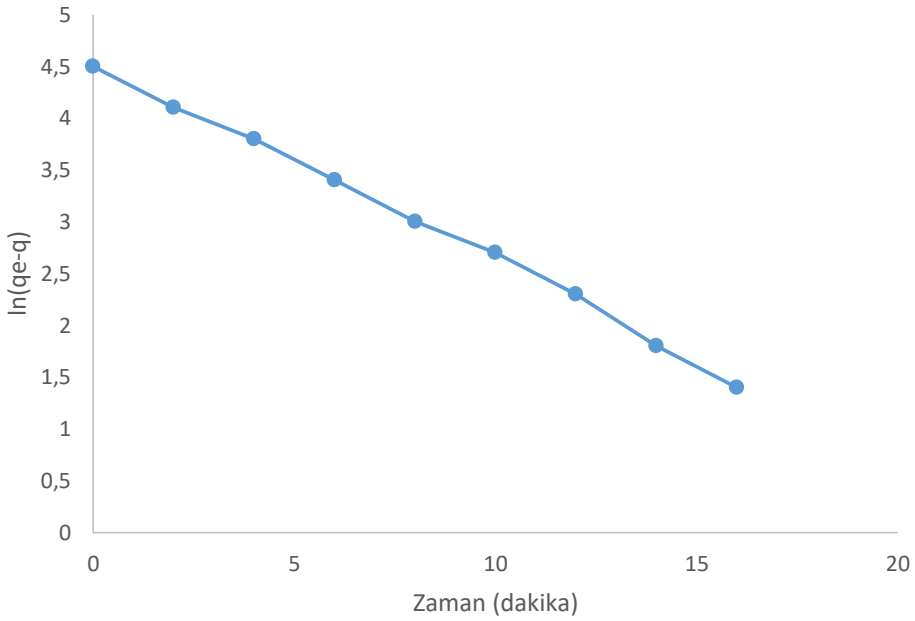


Şekil 4.1: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonu için konsantrasyon zaman ilişkisi

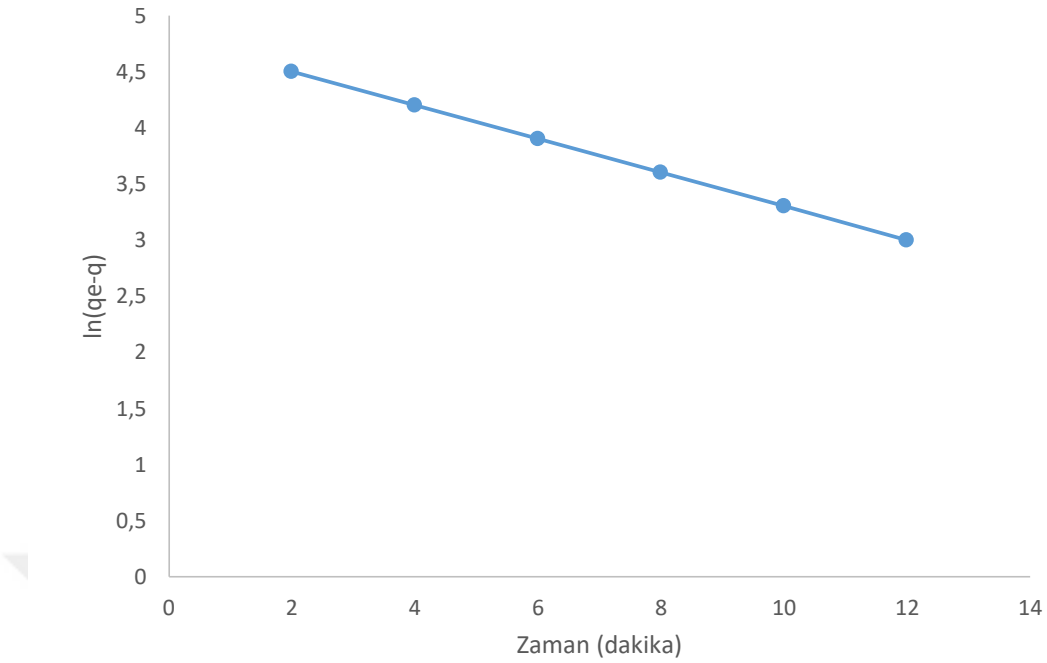
Şekil 4.1'de 75 mg /L krom çözeltisi için konsantrasyon-zaman grafiği görülmektedir. Üç farklı devirde (40 dev/dak (mavi), 60 dev/dak (turuncu), 80 dev/dak (gri)) yapılan çalışmalarda şekilden görüldüğü gibi sırasıyla dengeye gelme süreleri 20 dak, 18 dak ve 14 dak bulunmuştur.



Şekil 4.2: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonunda 40 devir/dakika için Lagergren grafiği

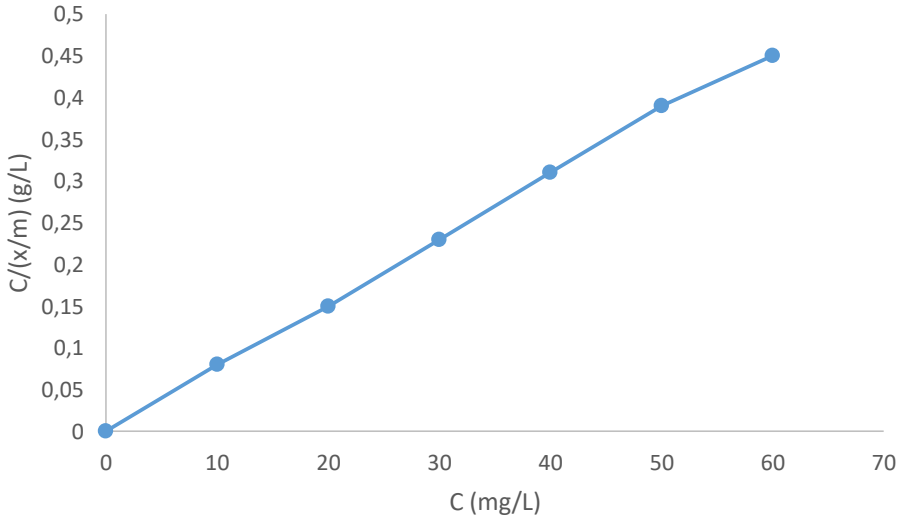


Şekil 4.3: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonunda 60 devir/dakika için Lagergren grafiği



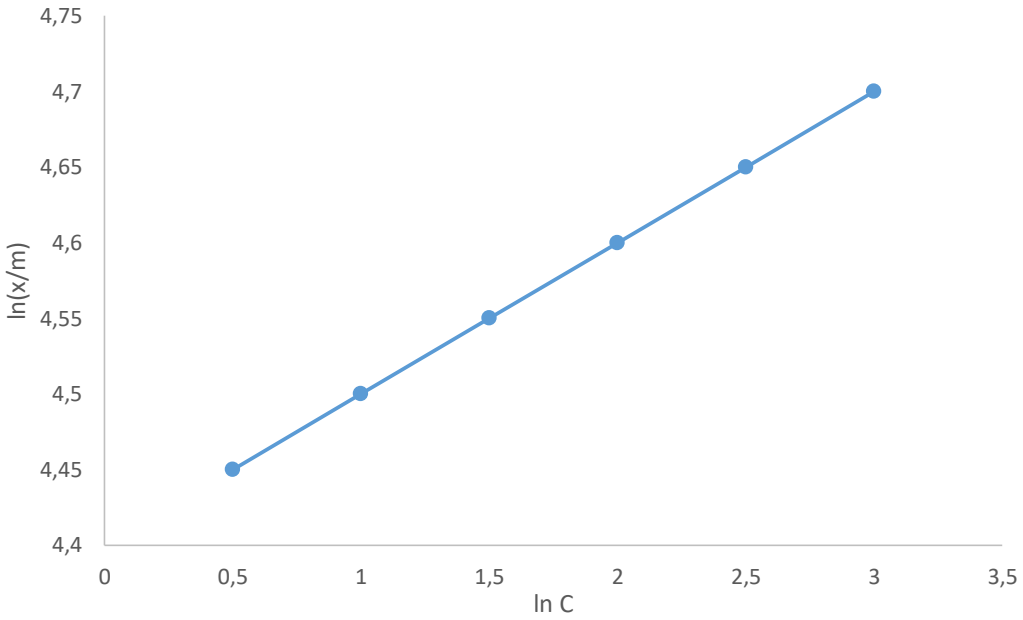
Şekil 4.4: 75 mg /L Cr (VI) konsantrasyonunda 80 devir/dakika için Lagergren grafiği

Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te 75 mg /L krom (VI) çözeltisi için Lagergren grafiği görülmektedir. Bunların Lagergren hız sabitleri ise sırasıyla k_{40} = 0.233 dk^{-1}, k_{60} = 0.244 dk^{-1} ve k_{80} = 0.255 dk^{-1} bulunmuştur.



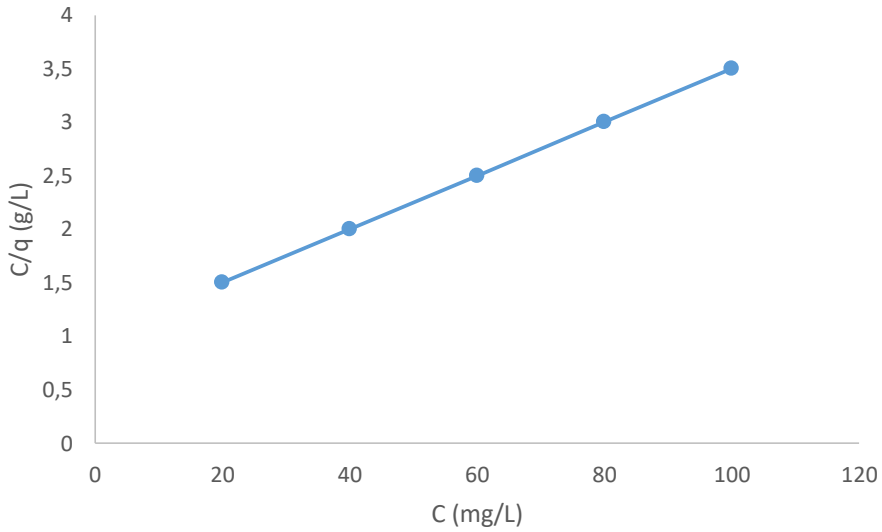
Şekil 4.5: IRA 402 için ph=3.5'de Langmiur izotermi

Şekil 4.5'te 25°C'de çeşitli konsantrasyonlarda krom çözeltileri için Langmuir grafiği görülmektedir. Şeklin eğimi ve kesiminden Q_0 ve b sabitleri 132.63 $mg \cdot g^{-1}$ ve 0.794 $L \cdot mg^{-1}$ bulunmuştur.



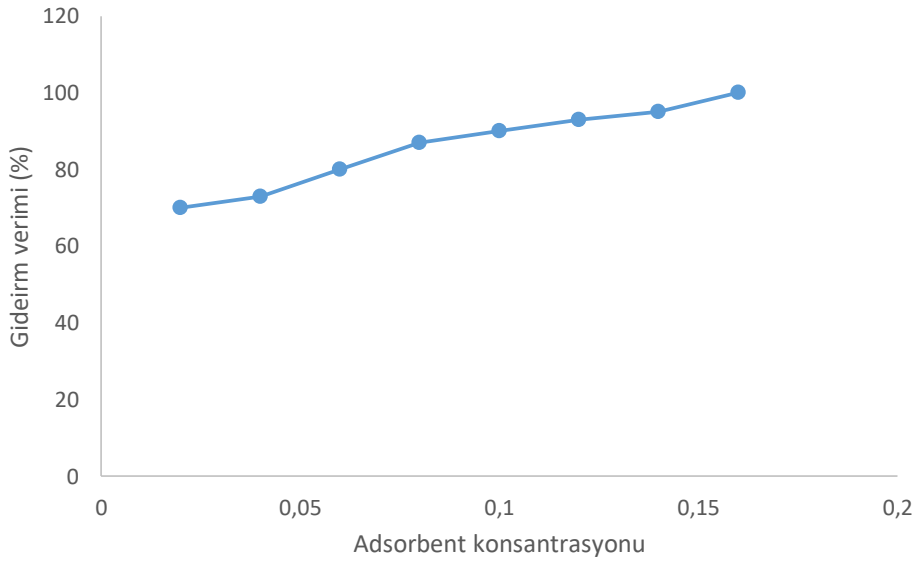
Şekil 4.6: IRA 402 için ph=3.5'te Freundlich izotermi

Şekil 4.6'da Cr(VI) adsorpsiyonu Freundlich izotermi görülmektedir. In X/M ve In C arasındaki çizilen grafiğin eğiminden ve kesiminden k ve 1/n sabitleri 84.39 ve 0.089 bulunmuştur.



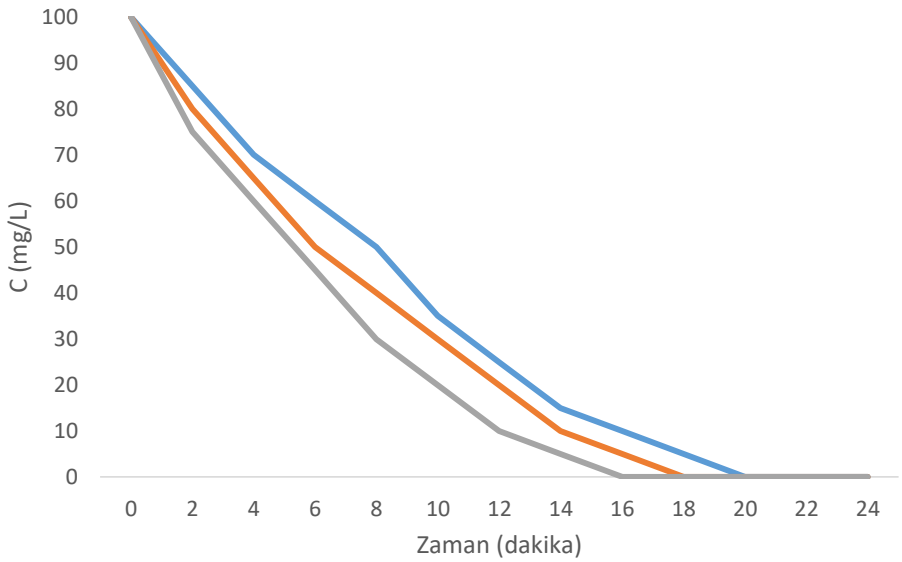
Şekil 4.7: Yapay yeraltı suyu ile pH=3.5'te Langmuir izotermi

Şekil 4.7'de 25 °C'de çeşitli konsantrasyonlarda yapay yer altı suyu ile yapılan denemede Langmuir grafiği görülmektedir. Şeklin eğimi ve kesiminden Q_0 ve b sabitleri 33.22 $mg \cdot g^{-1}$ ve 0.024 $L \cdot mg^{-1}$ bulunmuştur.



Şekil 4.8: 100 mg /L Cr (VI) konsantrasyonu için adsorbent konsantrasyonu etkisi

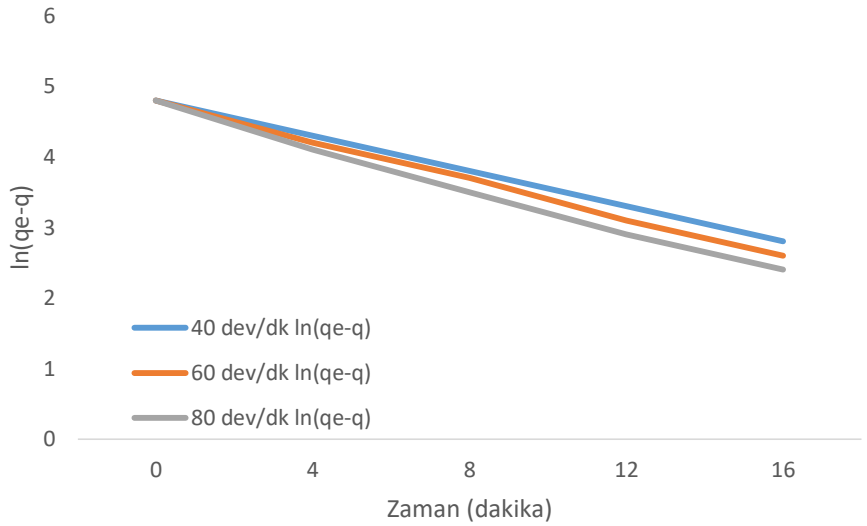
Şekil 4.8'de giderim verimi ile adsorbent miktarı arasındaki ilişki görülmektedir. 100 mg /L krom çözeltisi ile farklı adsorbent konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. 0.15 g/100 ml adsorpsiyon konsantrasyonu için çözeltideki krom iyonlarının tümü uzaklaşmakta ve adsorbent konsantrasyonu arttıkça birim adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar azalmaktadır.



Şekil 4.9: 0.15 g/100 ml Adsorbent konsantrasyonda 100 mg./L konsantrasyon için konsantrasyon zaman grafiği

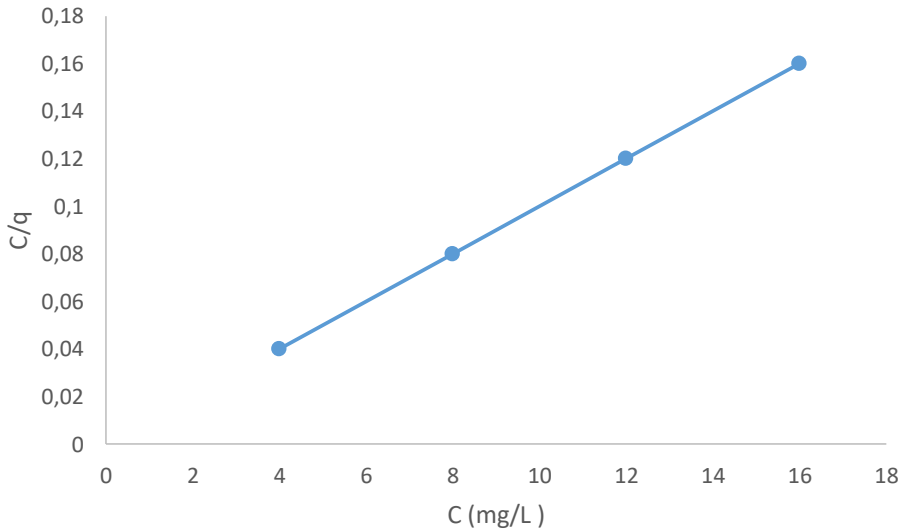
Şekil 4.9'da 100 mg /L krom çözeltisinin 0.15 g/100 ml adsorbent konsantrasyonu ile dengeye gelme süresi grafiği görülmektedir. Üç farklı hızda (40 dev/dak (mavi), 60 dev/dak

(turuncu), 80 dev/dak (gri)) yapılan çalkalamada dengeye gelme süreleri sırasıyla 16 dak, 14 dak ve 12 dak olmaktadır.



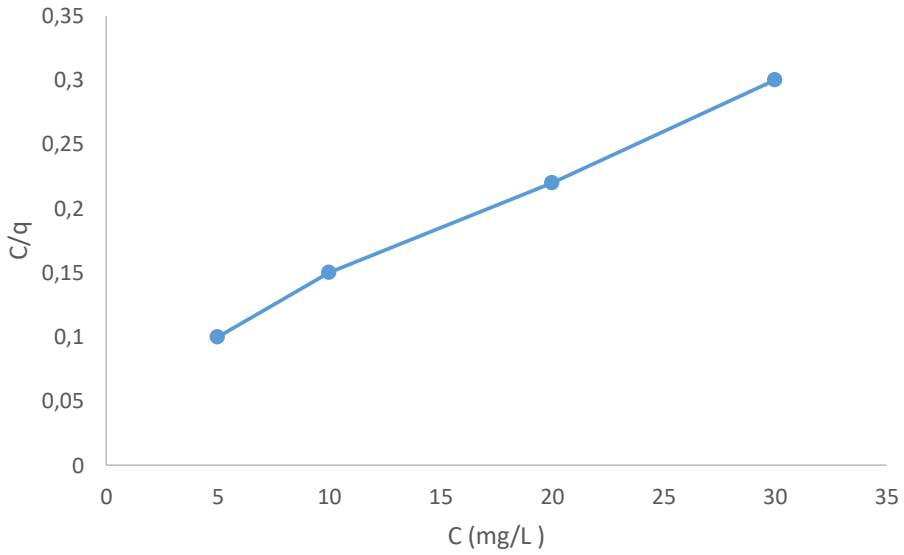
Şekil 4.10: 100 mg./L konsantrasyonda 0.15 g/100 ml adsorbent konsantrasyonu için Lagergren grafiği

Şekil 4.10'da 100 mg /L'lük krom çözeltisi için Lagergren grafiği görülmektedir. Şekillerden görüleceği gibi üç farklı devirde (40 dev/dak, 60 dev/dak, 80 dev/dak) yapılan çalkalamada 0.15 g/100 ml adsorbent konsantrasyonunda, Lagergren hız sabitleri sırasıyla k_{40} = 0.20 dk^{-1}, k_{60} = 0.242 dk^{-1} ve k_{80} = 0.250 dk^{-1} bulunmuştur.



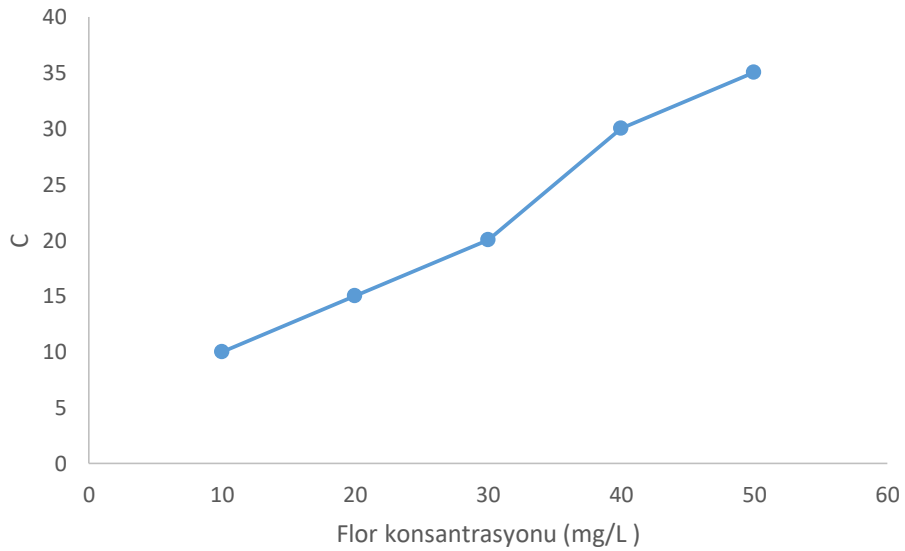
Şekil 4.11: IRA 402 için pH=5.5'te Langmuir İzotermi

Şekil 4.11'de pH = 5.5 için Langmuir izotermi görülmektedir. Q ve b sabitleri 123.33 $mg \cdot g^{-1}$ ve 0.381 mg/L bulunmuştur.



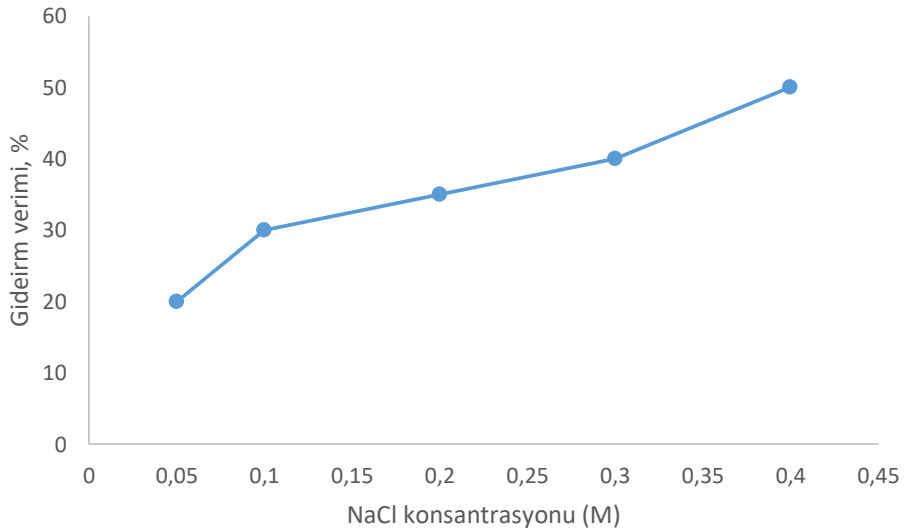
Şekil 4.12: IRA için pH=7.5 içi Langmuir İzotermi

Şekil 4.12'de pH = 7.5 için Langmuir izotermi görülmektedir. Q ve b sabitleri 109.89 $mg \cdot g^{-1}$ ve 0.233 mg/L bulunmuştur.

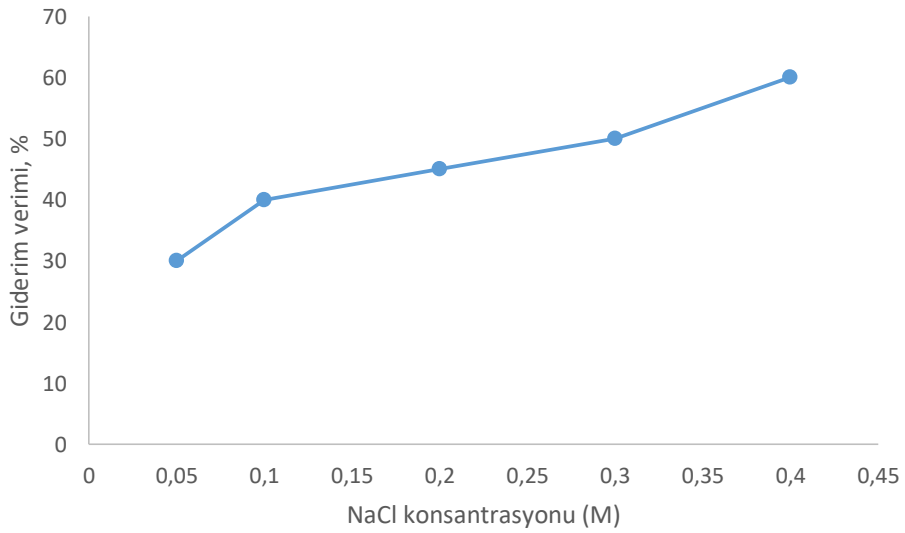


Şekil 4.13: Adsorpsiyona Anyon etkisi

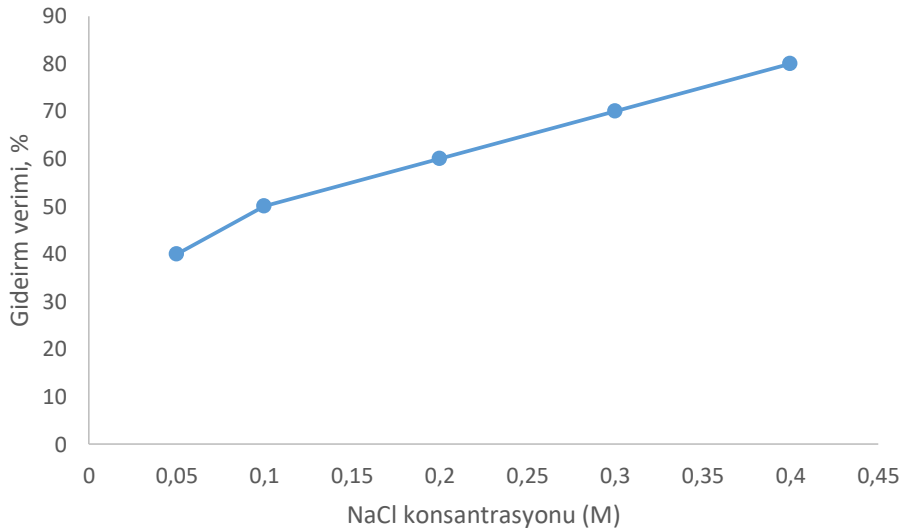
Şekil 4.13'de florür iyonlarının krom iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi florür iyonları konsantrasyonu arttıkça krom iyonları konsantrasyonu artmakta yani rekabet sonucu krom iyonları uzaklaştırılması azalmaktadır.



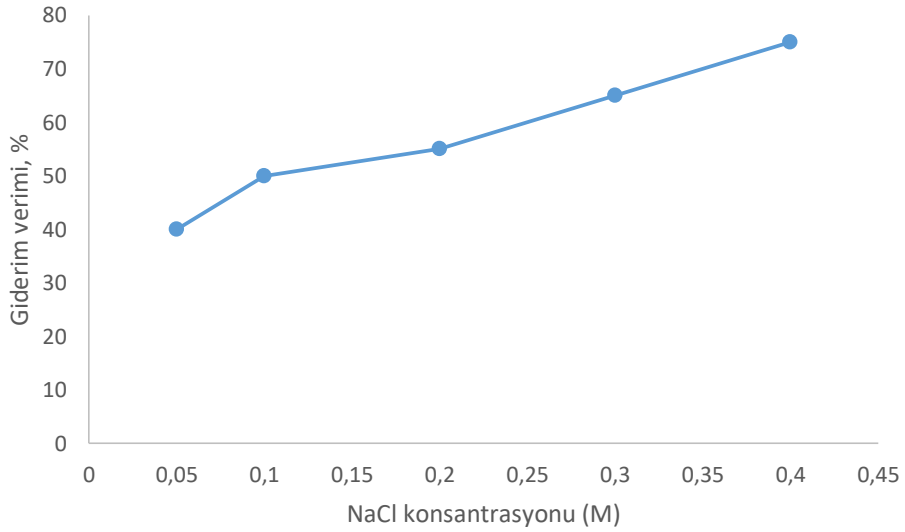
Şekil 4.14: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=10 ml)



Şekil 4.15: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=20ml)

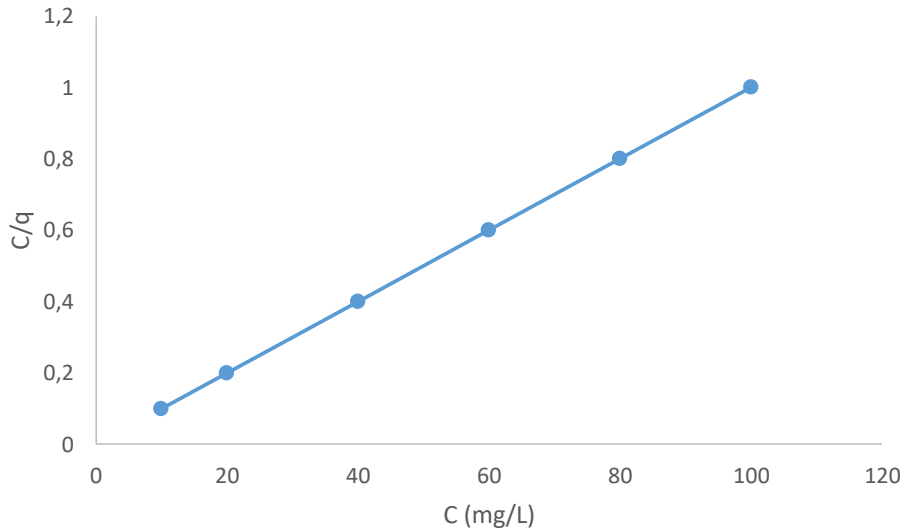


Şekil 4.16: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=40 ml)

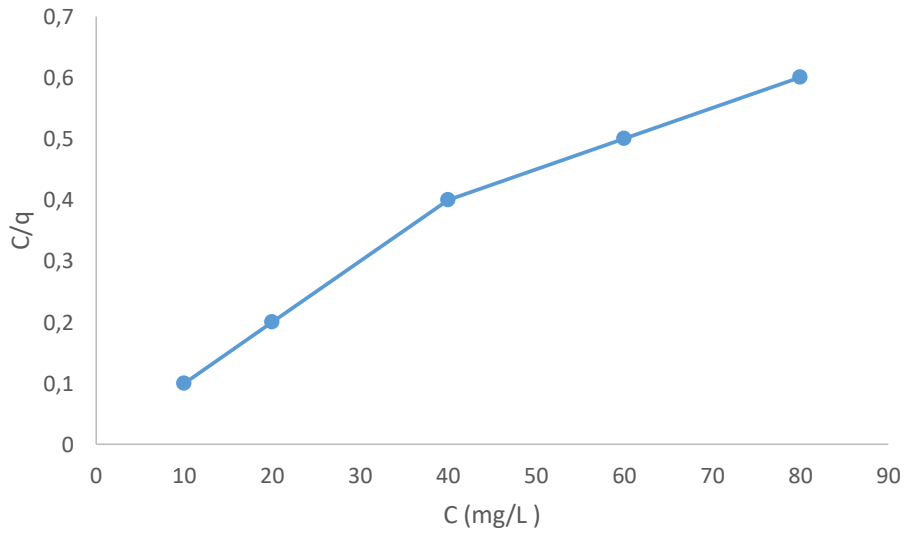


Şekil 4.17: Rejenerasyona tuz konsantrasyon etkisi (V=50 ml)

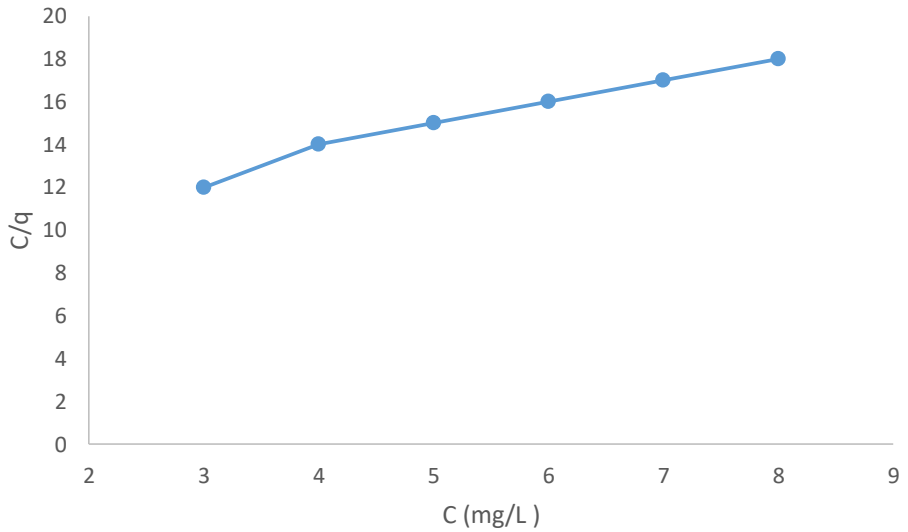
Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.17'de NaCl çözeltisi konsantrasyonunun ve hacminin yüzde uzaklaştırmaya etkisi görülmektedir. Çözelti konsantrasyonu ve hacmi arttıkça yüzde uzaklaştırma artmaktadır.



Şekil 4.18: Granüler aktif karbon için pH=4.5'te Langmuir İzotermi



Şekil 4.19: Granüler aktif karbon için pH=5.8'de Langmuir İzotermi



Şekil 4.20: Granüler aktif karbon için pH=7.2'de Langmuir İzotermi

Şekil 4.18, 4.19, 4.20'de granüler aktif karbon için Langmuir izotermleri görülmektedir. Çalışmalarda Langmuir izotermleri olan Q ve b değerleri çözeltinin kendi pH'si 3.5, 5.8 ve 7.2 pH değerleri için sırasıyla 114.94, 92.61 $mg \cdot g^{-1}$ ve 0.679 $mg \cdot g^{-1}$; 0.246, 2.634 ve 4.58 $L \cdot mg^{-1}$ olarak bulunmuştur.

5. TARTIŞMA

5.1. Çalışma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

0.075 g/100 ml adsorbent konsantrasyonu ve çalışmada kullanılan her kromat konsantrasyonu için yapılan kinetik deneyleri sonucunda dengeye gelme süreleri 40, 60, 80 dev/dk üç farklı hızda çalkalamada sırasıyla 20, 18 ve 14 dakika olarak bulunmuştur. Grafikte eğrilerin birbirleriyle karışmaması için sadece 75 mg/L başlangıç krom konsantrasyonu için gösterilmiştir (Şekil 4.1). Vinay ve ark. adsorbent olarak karbon kullanarak 52 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda 20°C ve pH 2.5'te dengeye gelme süresini 80 dakika, Özer ve ark. 1197 1 g melas ile pH 3.3, 20°C ve 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda dengeye gelme süresini 60 dakika, W.T. Tan, 2 g hindistan cevizi lifi kullanarak pH 2.2, 5 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda bu süreyi 2 saat olarak bulmuşlardır. Dengeye gelme süresinin diğer Cr(VI) giderimi ile yapılan çalışmalarla kıyaslandığında dengeye gelme süresinin daha kısa olduğu görülmektedir.

Kinetik veriler Lagergren eşitliğine uygulandığında 75 mg/L Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu için 40, 60, 80 dev/dk çalkalama hızlarında Lagergren hız sabitinin $k_{80}>k_{60}>k_{40}$ dizilişinde, yani sırasıyla 0.255, 0.244 ve 0.233 dk^{-1} şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.2, 4.3, 4.4). Bu durumu hızlı çalkalama sonucu krom (VI) iyonlarının reçine taneciklerine daha hızlı ulaşması ve değişen iyonların çözeltiye daha hızlı desorpsiyonu ve difüzyonu ile açıklayabiliriz. Vinay karbon kullanarak yaptığı bir çalışmada 52 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu için Lagergren hız sabiti k=0.0590 dk^{-1}, 78 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda k=0.06607dk^{-1}, 104 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda k=0.0590k dk^{-1} bulmuştur. Çalışmamızda bulduğumuz Lagergren sabitleri daha büyük çıkmaktadır.

Kapasite hakkında bilgi edinmek için çeşitli konsantrasyonlar kullanılarak yapılan çalışmalarda Langmuir izotermleri ve Freundlich izotermleri çizildi ve pH 3.5'te izoterm sabitleri bulundu. Langmuir izoterm sabitleri sırasıyla 132.63 $mg \cdot g^{-1}$ ve 0.794 $L \cdot mg^{-1}$ bulunmuştur (Şekil 4.5). Diğer çalışmalarda Vinay ve ark. 66 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda pH 2.5'te 30°C'de Q_0 24.05 $mg \cdot g^{-1}$ ve 0.1779 $L \cdot mg^{-1}$, K.S. Low ve ark.

32.3 mg/L bulmuşlardır. Çalışmamızdaki sulu krom(VI) çözeltisindeki adsorpsiyon kapasitesi değerleri daha büyük olmaktadır. Tablo 5.1'de çeşitli adsorbentlerin Langmuir izoterm sabitleri IRA 402 ile karşılaştırılmaktadır.

Tablo 5.1: Cr(VI) Adsorpsiyonu için Çeşitli Adsorbentlerin Langmuir İzoterm Sabitleri

Adsorbent	Q_0 ($mg \cdot g^{-1}$)	b ($L \cdot mg^{-1}$)	Referanslar
Aktif karbon	24.05	0.1779	Vinay K. (1997)
Şeker kamışı lifi	0.4282	0.2584	Özer A. (1997)
Sphagnum moss peat (SMP)	21.7	12.9×10^{-3}	Sharma D.C. (1993)
Amberlite IRA 402 (Cl^- form)	132.63	0.794	(Bulduğumuz değerler)

Çalışmamızda 0.075g/100 ml adsorbent konsantrasyonu için kapasiteyi gösteren Freundlich izoterm sabiti kkk 84.39 $mg \cdot g^{-1}$ bulunmuştur (Şekil 4.6). Kapasite ölçümleri diğer Cr(VI) giderimi ile yapılan çalışmalarla kıyaslandığında ticari aktif karbon (Srinavazan, 1988) ile yapılan bir çalışmada 13.20 $mg \cdot g^{-1}$, aktive edilmiş hindistan cevizi kabuğu (Alaerts, 1989) ile 2.20 $mg \cdot g^{-1}$, ticari granüler aktif karbon (Ramos, 1994) ile 5.09 $mg \cdot g^{-1}$ ve Cl^- formunda aminlenmiş hindistan cevizi lifi (Baes, 1997) ile 16.6 $mg \cdot g^{-1}$ ve IRA 900 (Cl^-) kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine (Baes et al., 1997) ile bu değer 149.9 $mg \cdot g^{-1}$ bulunmuştur. Kapasiteyi gösteren bulduğumuz k değeri 84.39 büyük bir değerdir. Eğer kapasiteyi önemli bir kıstas olarak alırsak seçilen iyon değiştiricinin isabetli olduğu görülmektedir. Tablo 5.2'de çeşitli adsorbentlerin Freundlich izoterm sabitlerinin IRA 402 ile karşılaştırılması görülmektedir.

Tablo 5.2: Cr(VI) Adsorpsiyonu için Çeşitli Adsorbentlerin Freundlich İzoterm Sabitleri

Adsorbent	k ($mg \cdot g^{-1}$)	1/n	Referanslar
Ticari Aktif karbon	13.20	0.140	Srinavazan (1988)
Aktiflenmiş Hindistan cevizi kabuğu	2.20	0.140	Alaerts (1989)
Granüler Aktif Karbon (Ticari)	5.09	0.566	Ramos (1994)
Aminli Hindistan cevizi lifi (Cl^- form)	16.6	0.089	Baes (1997)
Amberlite IRA 900 (Cl^- form)	149.9	0.319	Baes (1997)
Amberlite IRA 402 (Cl^- form)	84.39	0.089	Bulduğumuz değerler

Çeşitli konsantrasyonlarda (40-125 mg./L) 25°C'de pH 3.5'e ayarlanarak yapay yer altı suyu ile yapılan denemede Langmuir izoterm sabitleri Q_0 33.22 mg g^{-1} ve b 0.024 L mg^{-1} bulunmuştur (Şekil 4.7). Bu değerler sulu Cr(VI) çözeltimizle karşılaştırıldığında yapay yer altı suyu için bulunan adsorpsiyon kapasitesi daha düşük çıkmaktadır. Yapay yer altı

suyundaki yüksek konsantrasyonlardaki hakim iyonlar CrO_4^{2-} adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Bu iyonlar yüzeydeki aynı yüklü CrO_4^{2-} iyonlarıyla rekabete girmekte ve yüzeye sınırlı bağlanmaktadır. Katyonların CrO_4^{2-} iyonları üzerinde tutunmasının bir etkisi olmamaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki SO_4^{2-} önemli ölçüde CrO_4^{2-} adsorpsiyonunu azaltmaktadır.

100 mg /L Cr(VI) konsantrasyonunda pH 3.5'te farklı adsorbent miktarları ile Cr(VI) uzaklaştırma yüzdeleri bulunmuştur. 0.04 g için giderim oranı %72 iken, 0.15 g için bu değer %100'e ulaşmaktadır. 0.15 g/100 ml adsorbent konsantrasyonu için çözeltideki krom iyonlarının tümü uzaklaşmakta ve adsorbent konsantrasyonu arttıkça birim adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar azalmaktadır (Şekil 4.8). Bulduğumuz değerler diğer çalışmalarla kıyaslandığında daha iyi değerlidir. Tablo 5.3'te çeşitli adsorbentlerin giderim oranlarının IRA 402 ile karşılaştırılması görülmektedir.

Tablo 5.3: Çeşitli Adsorbentlerin Adsorbent Konsantrasyonlarına Göre Cr(VI) Giderim Oranları

Adsorbent	Adsorbent Konsantrasyonu	Cr(VI) Konsantrasyonu (mg L)	pH	Dengeye Gelme Süresi	Cr(VI) Giderim Oranı (%)
PGSD-AE	2 g/l	100	3	4 saat	90
PGSD-AE	80 g/l	10	3.3	60 dak.	65
IRA 402	0.15 g/100 ml	100	3.5	12 dak.	100
IRA 402	0.075 g/100 ml	75	3.5	14 dak.	87

0.15 g/100 ml adsorbent konsantrasyonu ve çalışmada kullanılan her kromat konsantrasyonu için yapılan kinetik deneyleri sonucunda dengeye gelme süreleri üç farklı hızda çalkalamada sırasıyla 16, 14 ve 12 dakika olarak bulunmuştur. Grafikte eğrilerin birbirleriyle karışmaması için sadece 100 mg./L başlangıç krom konsantrasyonu için gösterilmiştir (Şekil 4.9).

Kinetik veriler 0.15 g /100 ml adsorbent konsantrasyonu için Lagergren eşitliğine uygulandığında 100 mg./L Cr(VI) başlangıç konsantrasyonunda 40, 60, 80 dev/dk çalkalama hızlarında Lagergren hız sabitinin $k_{80} > k_{60} > k_{40}$ dizilişinde yani sırasıyla 0.250, 0.242 ve 0.200, dk^{-1} şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.10). Bu değerler diğer çalışmalarla kıyaslandığında uygun değerlerdir.

Değişik pH'larda yapılan çalışmalardan elde edilen değerler Langmuir izotermine uygulanmıştır. pH = 5.5 ve pH = 7.5 için Langmuir izoterm sabitleri Q_0 ve b sabitleri sırasıyla

123.33 mg.g^{-1}, 109.89 mg.g^{-1} ve 0.381, 0.233 /L.mg^{-1} bulunmuştur (Şekil 4.11, 4.12). Kapasiteyi gösteren Q_0 sabitinin pH arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu durum çözeltinin pH değerini yükseltmek için kullanılan hidroksit iyonlarının ortamda anyon olarak bulunan krom iyonları ile rekabeti ile açıklanabilir.

Benzer şekilde granüler aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir izotermleri olan Q_0 ve b değerleri çözeltinin kendi pH'ında 3.5, 5.8 ve 7.2 pH değerleri için sırasıyla 114.94, 92.61, 0.679 mg.g^{-1} ve 0.246, 2.634 ve 4.58 /L mg^{-1} olarak bulunmuştur (Şekil 4.18, 4.19, 4.20). Bu durum uzaklaştırmanın pH ile ilişkili olduğunu göstermektedir. pH çözeltideki türleri belirlediği gibi adsorbentin yüzey yükünü de belirlemektedir. pH yükseltmekte kullanılan NaOH adsorbent yüzeye tutunmakta ve yüzeyi etkilemekte ortamda anyon olarak bulunan krom türlerini elektrostatik olarak itmektedir. Bu yüzden çözeltinin pH değeri yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Tablo 5.4 de Farklı adsorbentlerce çeşitli pH'lara ait Langmuir izoterm sabitlerinin çalışmamızdaki IRA 402 ve granüler aktif karbon (GAC) ile bulunan değerlerle karşılaştırılmaktadır.

Tablo 5.4: Farklı adsorbentlerce çeşitli pH'lara ait Langmuir izoterm sabitleri

Adsorbent	pH	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)
SMP	1.5	119	2.2 x 10^{-3}
SMP	2.5	36.4	24.2 x 10^{-3}
SMP	4.0	21.7	8.3 x 10^{-3}
SMP	6.0	15.3	8.3 x 10^{-3}
SMP	10.0	6.5	15.1 x 10^{-3}
GAC	3.5	114.94	0.246
GAC	4.5	92.61	2.634
GAC	5.8	0.679	4.58
IRA 402	3.5	132.63	0.794
IRA 402	4.5	123.33	0.381
IRA 402	7.5	109.89	0.233

Uzaklaştırmaya anyon etkisi florür iyonları kullanılarak yapılmıştır. Florür iyonları krom iyonları ile rekabete girmekte 10 mg./L başlangıç konsantrasyonunda krom için denge değeri 8.2 mg./L iken 50 mg./L konsantrasyonu için 35.2 mg./L olmaktadır. Yani florür iyonları krom iyonları ile rekabete girmekte, iyon değişimi ile adsorbente tutulmakta ve konsantrasyonları arttıkça krom iyonlarının tutulmasını azaltmaktadır (Şekil 4.13).

Rejenerasyon yeteneği bir adsorbentin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir. Rejenerasyon işleminde kullanılan NaOH ve NaCl iyi bir rejenerasyon etkinliği sağlamaktadır. Yüksek kromat afinitesine sahip makroporlu polistiren reçine IRA 900, makroporlu poliakrilik reçine IRA 958 ve polistiren jel reçine Dowex 11 ile yapılan bir

çalışmada 1 N NaCl kullanılarak rejenerasyon verimleri sırasıyla %67, %89 ve %87 bulunmuştur. Başka bir çalışmada yalnız destile su kullanıldığında rejenerasyon verimi %7.6, yalnız 0.2 M NaOH kullanıldığında %99.2 ve yalnız 0.5 M NaCl kullanıldığında %98.2 olmaktadır. Çalışmamızda rejenerasyon işleminde yalnız NaCl kullanılmaktadır. Böylece CrO_4^{2-} reçine yüzeyinden kolayca ayrılmaktadır. Bu nedenle çeşitli hacimlerde ve konsantrasyonlarda NaCl çözeltileri ile rejenerasyon yapılmıştır (Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.17). 10 ml çözelti hacmi için yüzde uzaklaştırma 0.05 M için %20.1 iken 0.4 M için yüzde uzaklaştırma %41 oranına çıkmaktadır. Diğer taraftan 50 ml hacimde çözelti için yüzde uzaklaştırma 0.05 M için %37 iken 0.4 M için yüzde uzaklaştırma %73 oranına çıkmaktadır. Bu durum konsantrasyon ve hacim artışının rejenerasyonu olumlu olarak etkilediğini göstermektedir. Tablo 5.5'de çeşitli adsorbentlerin IRA 402 ile karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 5.5: Farklı Adsorbanlar İçin Rejenerasyon Verimlilikleri

Adsorbent	Rejenerat	Rejenerasyon verimi (%)	Kaynak
IRA 900	1 M NaCl	67	Clifford, D. (1990)
IRA 958	1 M NaCl	89	Clifford, D. (1990)
Dowex 11	1 M NaCl	87	Clifford, D. (1990)
Distilled water	-	7.6	Raji, C. (1998)
PGSD-AE	0.2 M NaOH	99.2	Raji, C. (1998)
PGSD-AE	0.5 M NaCl	98.2	Raji, C. (1998)
IRA 402	0.05 M NaCl (10 ml)	20.1	(çalışma sonucu)
IRA 402	0.4 M NaCl (10 ml)	41	(çalışma sonucu)
IRA 402	0.05 M NaCl (50 ml)	37	(çalışma sonucu)
IRA 402	0.4 M NaCl (50 ml)	73	(çalışma sonucu)

5.2. CR (VI) Geri Kazanımıyla ilgili farklı çalışmaların değerlendirilmesi

5.2.1. Elektriksel Olarak Yenilenebilir İyon Değişimi Yöntemi ile Cr(VI) Giderimi ve Geri Kazanımı

Elektriksel olarak yenilenebilir iyon değişim yöntemi, endüstriyel atık sulardan altı değerlikli krom (Cr(VI))'un uzaklaştırılması ve geri kazanımı için sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır. Cr(VI), özellikle elektro kaplama, deri tabaklama ve tekstil sanayilerinde yaygın olarak bulunan, toksik ve kanserojen özellikleriyle çevresel ve halk sağlığı açısından ciddi tehdit oluşturan bir ağır metaldir. Geleneksel arıtım teknikleri arasında kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu ve klasik iyon değişimi yöntemleri yer almakta; ancak bu yöntemler genellikle ikincil kirlilik yaratmakta ya da yüksek miktarda kimyasal kullanımına gereksinim duymaktadır. Xing ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında geliştirilen yöntem, bu

dezavantajları ortadan kaldırmayı ve Cr(VI)'un saf formda geri kazanılmasını hedeflemektedir.

Söz konusu çalışmada, zayıf bazlı bir anyon değişim reçinesi kullanılarak sentetik atık sudan Cr(VI) iyonlarının seçici adsorpsiyonu sağlanmıştır. Reçine doyuma ulaştığında, geleneksel kimyasal rejenerasyon yerine uygulanan elektriksel potansiyel ile Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve iyonlar ayrı bir akışkan fazda toplanarak saflaştırılmıştır. Bu elektrokimyasal proses, iyonların kontrollü şekilde geri kazanılmasına olanak tanımaktadır. Elde edilen krom çözeltisinin yüksek saflıkta olması, geri kazanılan metalin doğrudan sanayiye yeniden kazandırılabilmesini mümkün kılmaktadır.

Çalışmada, bu yöntemin yüksek rejenerasyon verimliliği sağladığı ve reçinenin çoklu döngülerde performansını koruduğu gösterilmiştir. Kimyasal kullanımının ortadan kaldırılması, ikincil atık üretiminin engellenmesi ve geri kazanılan Cr(VI)'nin endüstriyel yeniden kullanım potansiyeli, yöntemin çevresel sürdürülebilirliğini ve ekonomik fizibilitesini artırmaktadır. Ancak, endüstriyel atık sularda bulunan diğer anyonik türlerin rekabet etkisi, enerji tüketiminin optimize edilmesi gerekliliği ve geri kazanılan Cr(VI)'nin taşınması/depolanması gibi pratik zorluklar da yöntemle ilişkilendirilmiştir. Ölçeklenebilirlik ve uygulama alanlarının genişletilmesi amacıyla hibrit sistemler, seçici indirgeme teknikleri ve yeni nesil reçineler gibi geliştirme önerileri gündeme getirilmiştir.

5.2.2. Elektrodiyaliz ve İyon Değişimi Entegrasyonuna Dayalı Hibrit Sistemler

Cr(VI) giderimi ve geri kazanımı amacıyla geliştirilen bir diğer yenilikçi yaklaşım, elektrodiyaliz ve iyon değişim süreçlerinin entegre edildiği hibrit sistemlerdir. Gayathri ve çalışma arkadaşlarının (2010) gerçekleştirdiği çalışmada, bu iki sürecin sinerjik kullanımıyla Cr(VI)'nin hem etkili şekilde giderilmesi hem de yeniden kullanılabilir formda geri kazanımı hedeflenmiştir.

İki aşamalı olarak tasarlanan sistemde, ilk aşamada Cr(VI) iyonları uygun bir anyon değişim reçinesi aracılığıyla sulu çözeltiden adsorbe edilmiştir. Ardından, elektrodiyaliz tekniği kullanılarak reçineye bağlı Cr(VI) iyonları serbest bırakılmış ve ayrı bir fazda konsantre edilmiştir. Bu yöntem sayesinde hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon yüksek verimle gerçekleştirilmiş; böylece Cr(VI) iyonları doğrudan yeniden kullanılabilir formda

elde edilmiştir. Sürecin düşük kimyasal ve enerji gereksinimi ile çalışması, çevresel ve ekonomik açılardan önemli avantajlar sunmaktadır.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen farklı işletim modları (örneğin kesikli resirkülasyon, sürekli sistemler) sonucunda Cr(VI) giderim verimlerinin %98.69 ile %100 arasında değiştiği raporlanmıştır. Bu yüksek verimlilik değerleri, hibrit sistemin proses verimliliği ve esnekliği açısından güçlü bir aday olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği, farklı atık su karakteristiklerine adaptasyonu ve uzun vadeli kararlılığı gibi konuların daha ayrıntılı araştırmalara konu edilmesi gerektiği vurgulanmaktadır.

5.2.3. Metanol Ortamında Cr(VI) Giderimi: Organik Çözücülerde İyon Değişiminin Değerlendirilmesi

Yamagiwa ve arkadaşlarının (2007) çalışması, Cr(VI) giderimi konusunda özgün bir yaklaşım sunarak, metanol gibi organik çözücülerde iyon değişim süreçlerinin etkinliğini araştırmaktadır. Literatürde Cr(VI)'nin su ortamındaki giderimi üzerine çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen, organik ortamlardaki davranışı yeterince incelenmemiştir. Bu çalışma, hem güçlü hem de zayıf anyon ve katyon değişim reçinelerinin metanol çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarını adsorbe etme ve desorbe etme kapasitelerini karşılaştırmalı olarak değerlendirmektedir.

Araştırma kapsamında dokuz farklı ticari iyon değişim reçinesi test edilmiş ve özellikle Dowex SBR reçinesi yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile öne çıkmıştır. Metanol ortamında Cr(VI) iyonlarının genellikle anyonik formlarda bulunması, anyon değişim reçinelerinin yüksek performans göstermesini sağlamıştır. Öte yandan, katyon değişim reçinelerinin performansı çözeltiye su ilavesiyle düşüş göstermiş, bu da solventin iyon değişim mekanizması üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Dowex SBR reçinesiyle 10 mg/L başlangıç konsantrasyonlu Cr(VI) çözeltisinde sadece 30 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır.

Desorpsiyon işlemi 1 M NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiş ve reçineden etkin şekilde krom iyonlarının geri kazanıldığı gösterilmiştir. Beş ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde reçine performansında kayda değer bir azalma gözlemlenmemiştir. Bu durum, yöntemin uzun vadeli kullanım açısından uygun olduğunu ve sürdürülebilir metal geri kazanım teknolojilerine katkı sunduğunu göstermektedir. Ancak, organik çözücülerin geri

kazanımı, güvenli kullanımı ve bertarafı gibi çevresel yönetim konuları ile yöntemin farklı metallerdeki uygulanabilirliği gibi alanlarda ilave araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Tablo 5.6: Cr(VI) geri kazanım yöntemlerinin avantajları, dezavantajları ve maliyet değerlendirmesi

Kriter	Avantajlar	Dezavantajlar	Maliyet Unsurları
Çevresel Etki	- Toksik atık oluşumu azalır - İkincil kirlilik önlenir	- Geri kazanımda bazı koşullarda ikincil atıklar oluşabilir	- Atık yönetimi maliyeti düşer
Kaynak Verimliliği	- Krom gibi değerli metaller yeniden kullanılır - Hammadde ihtiyacı azalır	- Geri kazanılan kromun yeniden kullanım için saflaştırılması gerekebilir	- Krom geri kazanımı ile hammadde maliyeti azalır
Ekonomik Kazanım	- Kimyasal kullanım azalır - Uzun vadede işletme maliyeti düşer	- Yüksek ilk yatırım maliyeti - Süreç kontrolü ve bakım gerektirir	- Reçine/membran vb. malzeme maliyetleri - Sistem kurulum maliyeti
Enerji Kullanımı	- Bazı hibrit sistemlerde düşük enerji tüketimi mümkündür	- Elektrokimyasal ve elektrodiyaliz sistemlerinde enerji tüketimi yüksek olabilir	- Enerji maliyeti, seçilen teknolojiye bağlı olarak değişir
Süreç Performansı	- Yüksek geri kazanım verimi - Seçici adsorpsiyon mümkün	- Yüksek pH/iyonik güç gibi bazı koşullarda verim düşebilir	- Optimum koşulların sağlanması için proses optimizasyon maliyeti
Sürdürülebilirlik	- Döngüsel ekonomiyle uyumludur - Kaynak koruma sağlar	- Bazı sistemler sınırlı kullanım döngüsüne sahiptir	- Rejenerasyon ve ekipman yenileme maliyetleri
Teknolojik Uygunluk	- İyon değişimi, membran teknolojileri ve elektrodiyalizle entegre edilebilir	- Organik çözücülerle çalışmak teknik zorluk yaratabilir - Süreç karmaşık olabilir	- Sistem entegrasyonu ve eğitim maliyetleri
Ölçeklenebilirlik	- Laboratuvar ve pilot ölçekte uygulanabilir - Endüstriyel potansiyele sahiptir	- Endüstriyel ölçekte uygulanabilirlik henüz sınırlı sayıda çalışmayla test edilmiştir	- Pilot uygulama kurulum ve test maliyetleri

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışma, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine Amberlite IRA 402 kullanılarak altı değerlikli krom [Cr(VI)] iyonlarının sulu çözeltilerden etkin bir şekilde giderilebileceğini ortaya koymuştur. Deneysel veriler, Cr(VI) gideriminin başlıca temas süresi, pH ve adsorbent dozuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen deneylerde, optimum koşullar altında (100 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve 0.15 g/100 mL adsorbent dozu) 12 dakika gibi kısa bir sürede adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı, kinetik verilerin Lagergren yalancı birinci dereceden modele uyum sağladığı ve hız sabitinin 0.250 dk^{-1} olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi açısından pH'nın önemli bir kontrol parametresi olduğu görülmüş, pH 3.50'de maksimum kapasiteye (132.63 mg/g) ulaşılırken, pH 7.50 seviyesine yükseldiğinde adsorpsiyon performansında anlamlı bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, Cr(VI) türlerinin düşük pH'da anyonik formda bulunmasıyla birlikte Amberlite IRA 402 reçinesinin bu türlere karşı yüksek seçicilik göstermesiyle açıklanabilir.

Rejenerasyon çalışmaları kapsamında farklı konsantrasyon ve hacimlerde NaCl çözeltileri kullanılmış; daha yüksek NaCl konsantrasyonu ve hacminin, reçineye bağlı Cr(VI) iyonlarının verimli bir şekilde desorpsiyonunu sağladığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, reçinenin çoklu kullanım döngülerinde sürdürülebilirliğini desteklemektedir. Ancak, yapay yer altı suyu kullanılarak yapılan deneylerde çözeltideki diğer iyonların rekabeti nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelmiş ve kapasite 33.22 mg/g olarak ölçülmüştür. Bu durum, doğal suların daha karmaşık iyonik yapısının adsorpsiyon sürecini olumsuz yönde etkileyebileceğini göstermektedir. Ayrıca, granüler aktif karbon ile yapılan karşılaştırmalı değerlendirmeler, Amberlite IRA 402 reçinesinin Cr(VI) giderimi açısından daha üstün performans sergilediğini ve kısa sürede yüksek giderim verimi sağlayabildiğini ortaya koymuştur.

Tüm bu bulgular, Amberlite IRA 402'nin Cr(VI) giderimi için yüksek potansiyele sahip, hızlı kinetiğe ve yüksek kapasiteye sahip bir iyon değiştirici olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, laboratuvar ölçeğinde elde edilen olumlu sonuçların endüstriyel ölçekte de sürdürülebilir bir şekilde uygulanabilmesi için daha kapsamlı pilot çalışmalar yürütülmelidir.

Rejenerasyon verimliliği, reçine ömrü, enerji ve kimyasal tüketimi gibi parametrelerin ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik çerçevesinde değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Ayrıca, doğal su matrislerinde adsorpsiyon verimliliğini artırmaya yönelik hibrit sistemlerin veya ön arıtma adımlarının geliştirilmesi, bu teknolojinin saha uygulamalarında daha etkin bir şekilde kullanılmasına katkı sağlayacaktır. Sonuç olarak, bu çalışma Amberlite IRA 402 reçinesinin Cr(VI) gideriminde etkili ve yeniden kullanılabilir bir alternatif sunduğunu göstermekte; ağır metal kirliliğiyle mücadelede iyon değişim teknolojilerinin çevre dostu, ekonomik ve uygulanabilir çözümler sunabileceğine işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

Ahmad, S. W., Zafar, M. S., Ahmad, S., Zia-Ul-Haq, M., Ashraf, M., Rabbani, J., & Ullah, S. (2019). Removal of chromium (VI) from wastewater through ion exchange. Kinetic and scale up studies. *Environment Protection Engineering*, *45*(1).

Bayuo, J., Pelig-Ba, K. B., & Abukari, M. A. (2019). Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution unto groundnut shell. *Applied Water Science*, *9*(4), 107.

Harbi, H. M., Al-Baqawi, A. H., & El-Shahawi, M. S. (2020). Clay minerals functionalized by magnetite (Fe3O4) nanoparticles as solid platform for removal of chromium (VI) from water: characterization, kinetics, thermodynamics, analytical utility and reusability studies. *Analytical Chemistry Letters*, *10*(5), 636-653.

Issa, N. B., Elmaghrabie, A., Elhebshi, Y., & Hamid, A. (2019). Removal of Chromium (VI) From Aqueous Solution By Sorption on To Selective Silver Resin. *J. Appl. Chem*, *12*(5), 08-12.

Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Ghanbari, S., Orooji, Y., Tanhaei, B., Karimi, F., ... & Sillanpää, M. (2021). Recent advances in removal techniques of Cr (VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *Journal of molecular liquids*, *329*, 115062.

Koujalagi, P. S., Revanakar, N. H., & Kulkarni, R. M. (2020, October). Studies on hexavalent chromium removal from electroplating rinse solution onto an anion exchanger. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2274, No. 1). AIP Publishing.

Koujalagi, P. S., Revankar, H. N., Kulkarni, R. M., & Gurjar, V. R. (2021, May). Sorption of chromium (VI) from electroplating rinse water by strong base anion exchanger: equilibrium and kinetic studies. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1913, No. 1, p. 012076). IOP Publishing.

Li, P., Damron, J. T., Veith, G. M., Bryantsev, V. S., Mahurin, S. M., Popovs, I., & Jansone-Popova, S. (2021). Bifunctional ionic covalent organic networks for enhanced simultaneous removal of chromium (VI) and arsenic (V) oxoanions via synergetic ion exchange and redox process. *Small*, *17*(46), 2104703.

Marcu, C., Varodi, C., & Balla, A. (2021). Adsorption kinetics of chromium (VI) from aqueous solution using an anion exchange resin. *Analytical Letters*, *54*(1-2), 140-149.

Obushenko, T., Tolstopalova, N., & Chyrieva, M. (2021). Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions. *Technology audit and production reserves*, *5*(3), 61.

Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W., & Baroutian, S. (2009). Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. *Water, air, and soil pollution*, *200*, 59-77.

Pan, C., Troyer, L. D., Catalano, J. G., & Giammar, D. E. (2016). Dynamics of chromium (VI) removal from drinking water by iron electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, *50*(24), 13502-13510.

Park, J. E., Shin, J. H., Oh, W., Choi, S. J., Kim, J., Kim, C., & Jeon, J. (2022). Removal of hexavalent chromium (VI) from wastewater using chitosan-coated iron oxide nanocomposite membranes. *Toxics*, *10*(2), 98.

Proctor, D. M., Suh, M., Campleman, S. L., & Thompson, C. M. (2014). Assessment of the mode of action for hexavalent chromium-induced lung cancer following inhalation exposures. *Toxicology*, *325*, 160-179.

Revankar, H. N., Koujalagı, P. S., Gurjar, V. R., & Kulkarnı, R. M. (2021). Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution using a Strong base Anion Exchange Resin: Kinetic and Equilibrium Studies.

Villabona-Ortíz, Á., Tejada-Tovar, C., & Contreras-Amaya, R. (2021). Electrocoagulation as an alternative for the removal of chromium (VI) in solution. *Tecnura*, *25*(68), 28-42.

Xie, Y., Lin, J., Liang, J., Li, M., Fu, Y., Wang, H., ... & Li, J. (2019). Hypercrosslinked mesoporous poly (ionic liquid) s with high density of ion pairs: Efficient adsorbents for Cr (VI) removal via ion-exchange. *Chemical Engineering Journal*, *378*, 122107.

Ye, Z., Yin, X., Chen, L., He, X., Lin, Z., Liu, C., ... & Wei, Y. (2019). An integrated process for removal and recovery of Cr (VI) from electroplating wastewater by ion exchange and reduction–precipitation based on a silica-supported pyridine resin. *Journal of Cleaner Production*, *236*, 117631.

Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W. *et al.* Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut* **200**, 59–77 (2009). https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7

Aggarwal, D., Goyal, M., & Bansal, R. C. (1999). Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon*, *37*(12), 1989-1997.

Ahalya, N., Ramachandra, T. V., & Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ*, *7*(4), 71-79.

Alaerts, G. J., Jitjaturunt, V., & Kelderman, P. (1989). Use of coconut shell-based activated carbon for chromium (VI) removal. *Water Science and Technology*, *21*(12), 1701-1704.

Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., & Johnson, P. A. (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, *286*(1), 101-109.

Aoki, T., & Munemori, M. (1982). Recovery of chromium (VI) from wastewaters with iron (III) hydroxide—I: adsorption mechanism of chromium (VI) on iron (III) hydroxide. *Water Research*, *16*(6), 793-796.

Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of hazardous materials*, *141*(1), 77-85.

Aroua, M. K., Zuki, F. M., & Sulaiman, N. M. (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of hazardous materials*, *147*(3), 752-758.

Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, *97*(1-3), 219-243.

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

Baral, S. S., Das, S. N., & Rath, P. (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical engineering journal*, *31*(3), 216-222.

Stuewer, D., Broekaert, J. A., Barnowski, C., & Jakubowski, N. (2018). Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with ICP-MS. *At Spectrum*, *1155*(12), 1155-1161.

Basso, M. C., Cerrella, E. G., & Cukierman, A. L. (2002). Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *41*(15), 3580-3585.

Berkeley, R. C. W. (1979). Chitin, chitosan and their degradative enzymes. *RCW Berkeley, CW Goody and DC Elwood. Academic Press. New York*.

Bohdziewicz, J. (2000). Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process. *Desalination*, *129*(3), 227-235.

Brown, P. A., Gill, S. A., & Allen, S. J. (2000). Metal removal from wastewater using peat. *Water research*, *34*(16), 3907-3916.

Pérez-Candela, M., Martín-Martínez, J., & Torregrosa-Maciá, R. (1995). Chromium (VI) removal with activated carbons. *Water Research*, *29*(9), 2174-2180.

Chaiyasith, S., Chaiyasith, P., & Septhum, C. (2006). Removal of cadmium and nickel from aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand. *Science & Technology Asia*, 13-20.

Chaudry, M. A., Ahmad, S., & Malik, M. T. (1998). Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. *Waste Management*, *17*(4), 211-218.

Chiha, M., Samar, M. H., & Hamdaoui, O. (2006). Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). *Desalination*, *194*(1-3), 69-80.

Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, *43*(15), 3132-3143.

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

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

Davis, A. P., Bernstein, C. A. I. R. O. L. E., & Gietka, P. M. (1995). Waste minimization in electropolishing: Process control. *HAZARDOUS AND INDUSTRIAL WASTES*, *27*, 62-71.

Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, *157*(2-3), 220-229.

Djane, N. K., Ndung'u, K., Johnsson, C., Sartz, H., Tornstrom, T., & Mathiasson, L. (1999). Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes. *Talanta*, *48*(5), 1121-1132.

Dubey, S. P., & Gopal, K. (2007). Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, *145*(3), 465-470.

Dzyazko, Y. S., Mahmoud, A., Lapicque, F., & Belyakov, V. N. (2007). Cr (VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters. *Journal of applied electrochemistry*, *37*(2), 209-217.

Esmaeili, A., & Vazirinejad, R. (2005). Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process.

Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G., & Thauront, J. (1997). Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical and Materials Transactions B*, *28*, 13-23.

Gardea-Torresdey, J. L., De La Rosa, G., & Peralta-Videa, J. R. (2004). Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: A review. *Pure and Applied Chemistry*, *76*(4), 801-813.

Gayathri, R., & Senthil Kumar, P. (2010). Recovery and reuse of hexavalent chromium from aqueous solutions by a hybrid technique of electrodialysis and ion exchange. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *27*, 71-78.

Gil, R. A., Cerutti, S., Gásquez, J. A., Olsina, R. A., & Martinez, L. D. (2006). Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination. *Talanta*, *68*(4), 1065-1070.

Gupta, V. K., Mohan, D., Sharma, S., & Park, K. T. (1998). Removal of chromium (VI) from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste material. *Environmentalist*, *19*, 129-136.

Hafiane, A., Lemordant, D., & Dhahbi, M. (2000). Removal of Cr (VI) by nanofiltration, Desalination.

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

Han, I., Schlautman, M. A., & Batchelor, B. (2000). Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon. *Water Environment Research*, *72*(1), 29-39.

Hashem, A., Akasha, R. A., Ghith, A., & Hussein, D. A. (2007). Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review. *Energy Educ. Sci. Technol*, *19*(69), e86.

Hu, Z., Lei, L., Li, Y., & Ni, Y. (2003). Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, *31*(1), 13-18.

Huang, C. P., & Wu, M. H. (1975). Chromium removal by carbon adsorption. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 2437-2446.

CHMM, C. C. C. (1995, July). Research laboratory wastewater treatment process. In *Hazardous and Industrial Waste: Proceedings of the... Mid-Atlantic Industrial Waste Conference* (Vol. 27, p. 405). Hazardous Materials Control Research Institute.

Janssen, L. J. J., & Koene, L. (2002). The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal*, *85*(2-3), 137-146.

Kabay, N., Arda, M., Saha, B., & Streat, M. (2003). Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336. *Reactive & Functional Polymers*, *54*(1–3), 103–115.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea brasiliensis* sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, *124*(1–3), 192–199.

Katz, F., & Slem, H. (1994). *The biological and environmental chemistry of chromium* (pp. 51–58). New York: VCH.

Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., & Mabuni, C. A. (1999). Critical Assessment of Chromium in the Environment Critical Reviews in Environmental Science and Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *29*(1), 1–46.

Kinoshita, K. (1988). *Carbon electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley.

Kiptoo, J. K., Ngila, J. C., & Sawula, G. M. (2004). Speciation studies of nickel and chromium in wastewater from an electroplating plant. *Talanta*, *64*(1), 54–59.

Kobya, M. (2004). Adsorption, Kinetic and Equilibrium Studies of Cr(VI) by Hazelnut Shell Activated Carbon. *Adsorption Science & Technology*, *22*(1), 51–64.

Kongsricharoern, N., & Polprasert, C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, *31*(9), 109–117.

Kongsricharoern, N., & Polprasert, C. (1996). Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. *Water Science and Technology*, *34*(9), 109–116.

Kotas, J., & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, *107*(3), 263–283.

Kratochvil, D., Pimentel, P., & Volesky, B. (1998). Removal of trivalent and Cr(VI) by seaweed biosorbent. *Environmental Science & Technology*, *32*(18), 2693–2698.

Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *J. Trends Biotechnol*, *16*(7), 291–300.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, *118*(1–2), 83–98.

Lee, H. S., & Volesky, B. (1997). Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent. *Water Research*, *31*(12), 3082–3088.

Lee, M. Y., Hong, K. J., Shin-Ya, Y., & Kajiuchi, T. (2005). Adsorption of Cr(VI) by chitosan-based polymeric surfactants. *Journal of Applied Polymer Science*, *96*(1), 44–50.

Li, N. N., Calo, J. M. (1992). Separation and purification technology. CRC Press, pp. 198–199.

Lin, S. H., & Kiang, C. D. (2003). Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion exchange process: equilibrium and column ion exchange modeling. *Chemical Engineering Journal*, *92*(1–3), 193–199.

Liu, S. X., Chen, X., Chen, X. Y., Liu, Z. F., & Wang, H. L. (2007). Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, *141*(1), 315–319.

Martinez, S. A., Rodriguez, M. G., Aguolar, R., Soto, G. (2004). Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating waters electrochemicals reduction in a laboratory pilot plant. *Water Science and Technology*, *49*(1), 115–122.

Mittal, A., Krishnan, L., & Gupta, V. K. (2005). Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material. *Sep. Purif. Technol*, *43*(2), 125–133.

Mohan, D., & Pittman, C. U. Jr. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and Cr(VI) from water. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(2), 762–811.

Mohan, D., Singh, K. P., & Singh, V. K. (2005). Removal of Cr(VI) from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *44*(4), 1027–1042.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., & Biswas, M. N. (2005). Removal of chromium(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, *60*(11), 3049–3059.

Muthukrishnan, M., & Guha, B. K. (2008). Effect of pH on rejection of Cr(VI) by Nanofiltration. *Desalination*, *219*(1–3), 171–178.

Nakajima, A., & Sakaguchi, T. (1990). Recovery and removal of uranium by using plant wastes. *Biomass*, *21*, 55–63.

Namasivayam, C., & Ranganathan, K. (1993). Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater. *Environmental Pollution*, *82*(3), 255–261.

Natale, F. D., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D. (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials*, *145*(3), 381–390.

Nomanbhay, S. M. (2005). Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, *8*(1), 43–53.

Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., & Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, *158*(2–3), 605–614.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F., & Toro, L. (2003). Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Science*, *58*(20), 4709–4717.

Park, S. J., & Jung, W. Y. (2001). Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal. *Carbon Science*, *2*(1), 15–21.

Park, D., Yun, Y. S., Jo, J. H., & Park, J. M. (2006). Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): Laboratory-scale feasibility test. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *45*(14), 5059–5065.

Pehlivan, E., & Altun, T. (2008). Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, *155*(1–2), 378–384.

Pradhan, J., Das, S. N., & Thakur, R. S. (1999). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by using activated RedMud. *Journal of Colloid and Interface Science*, *217*(1), 137–141.

Pugazhenthi, G., Sachan, S., Kishore, N., & Kumar, A. (2005). Separation of chromium (VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling. *Journal of Membrane Science*, *254*(1–2), 229–239.

Rana, P., Mohan, N., & Rajagopal, C. (2004). Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes. *Water Research*, *38*(12), 2811–2820.

Ravikumar, K., Deebika, B., & Balu, K. (2005). Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, *122*(1–2), 75–83.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption process*. New York: Wiley.

Sankararamakrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., & Sanghi, R. (2006). Removal of Cr(VI) using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresource Technology*, *97*(18), 2377–2382.

Sapari, N., Idris, A., & Hisham, N. (1996). Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. *Desalination*, *106*(1–3), 419–422.

Schmuhl, R., Krieg, H. M., & Keizer, K. (2001). Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water. S.A.*, *27*(1), 1–7.

Selomulya, C., Meeyoo, V., & Amal, R. (1999). Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *74*(2), 111–122.

Sharma, D. C., & Forster, C. F. (1996). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. *Water S.A.*, *22*(2), 153–160.

Song, Z., Williams, C. J., & Edyvean, R. G. J. (2000). Sedimentation of tannery wastewater. *Water Research*, *34*(7), 2171–2176.

Spinelli, V. A., Laranjeira, M. C. M., Fa'vere, V. T. (2004). Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. *Reactive & Functional Polymers*, *61*(3), 347–352.

Srivastava, S. K., Gupta, V. K., & Mohan, D. (1997). Removal of lead and chromium by activated slag—A blast-furnace waste. *Journal of Environmental Engineering*, *123*(5), 461–468.

Srivastava, S. K., Pant, N., & Pal, N. (1987). Studies on the efficiency of a local fertilizer waste as a low cost adsorbent. *Wat. Res*, *21*(11), 1389–1394.

Srivastava, S. K., Tyagi, R., & Pant, N. (1989). Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*, *23*(9), 1161–1165.

Suzuki (1990). Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam, (37–39).

Tobin, J. M., & Roux, J. C. (1998). Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluent. *Wat. Res.*, *32*(5), 1407–1416.

Tukaram Bai, M., venkata Ratman, M., Subba Rao, D., Venkateswarlu, P. (2005). Removal of chromium from wastewater by adsorption with used coffee powder, In: Vibhuti N Misra, Vibhuti

Udaybhaskar, P., Iyengar, L., & Rao, A. V. S. P. (1990). Cr(VI) interaction with chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, *39*(3), 739–747.

Venitt, S., & Levy, L. S. (1974). Mutagenicity of chromates in bacteria and its relevances to chromate carcinogenesis. *Nature*, *250*(5466), 493–495.

Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Chaudhary, D. S., & Hung, Y. T. (2004). Physico–chemical treatment processes for water reuse. In L. K. Wang, Y. T. Hung, & N. K. Shammas (Eds.), *Physicochemical treatment processes, vol. 3* (pp. 635–676). New Jersey: Humana Press.

Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, *59*(2–3), 203–216.

Volesky, B. (2003). Sorption and Biosorption, Montreal-St. Lambert, Quebec, Canada. *BV Sorbex Inc.*, *11*, 258–263.

Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, *11*(3), 235–250.

World Health Organization (WHO) (2004). Guidelines for drinking-water quality (third ed.). Recommendations. WHO, Geneva, 1, 334–335.

Xing, Y., Chen, X., & Wang, D. (2007). Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater. *Environmental science & technology*, *41*(4), 1439-1443.

Xu, Y., Xiao, H., & Sun, S. (2005). Study on anaerobic treatment of wastewater containing hexavalent chromium. *Journal of Zhejiang University Science*, *6*(6), 574–579.

Yang, T. C., & Zall, R. R. (1984). Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, *23*(1), 168–172.

Yamagiwa, K., Yamashita, T., Kamimura, T., Shimizu, T., & Ohkawa, A. (2007). Recovery of hexavalent chromium ion from methanol with ion exchange resin. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, *40*(5), 447-453.

Yilmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersoz, M., & Yilmaz, M. (2008). Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing *p-tert*-butylcalix[4]arene dioxaoctylamide derivative. *Separation and Purification Technology*, *59*(1), 1–8.

Yin, C. Y., Aroua, M. K., & Wan Daud, W. M. A. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, *52*(3), 403–415.

Zhao, N., Na, W., Li, J., Qiao, Z., Jing, C., & Fei, H. (2005). Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*, *115*(1–2), 133–138.

Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W., & Baroutian, S. (2009). Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. *Water, air, and soil pollution*, *200*, 59-77.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ Etik Kurul izni gerekmektedir.

■ Etik Kurul izni gerekmemektedir.

Murat DEMİRCİ

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ Kurum izni gerekmektedir.

■ Kurum izni gerekmemektedir.

Murat DEMİRCİ

ÖZGEÇMİŞ