

Cu²⁺, Zn²⁺ ve Mn²⁺ ile Yüklenmiş Sitrik Asitle Modifiye Şeker Pancarı Küspesinden Metallerin Çeşitli Sulu Ortamlardaki Salınımları

***Hasan Arslanoğlu¹, Ahmet Uğur Çiçek², Burak Muhammet Kama²,
Mahmut Karadaş², Fikret Tümen¹**

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, 23279, Elazığ.

²Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir

*hasanarslanoglu@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 22.04.2014; Kabul/Accepted: 23.06.2014)

Özet

Bu çalışmada, metal iyonlarıyla doygun modifiye şeker pancarı küspesi pH~5'deki çeşitli ortamlar kullanılarak kolonda perkolasyon testlerine tabi tutulmuştur. Modifiye şeker pancarı küspesine bağlanmış olan Cu²⁺, Zn²⁺ ve Mn²⁺ iyonları su ortamına çok düşük seviyelerde; humik asit-Na tuzu, sitrik asit ve EDTA-Na tuzu gibi kompleksleştiricilerin varlığında ise nispeten yüksek miktarlarda salındığı belirlenmiştir. Metal iyonu bağlamış 2.5 g modifiye şeker pancarı küspesi üzerinden 1500 ml sıvı sızdırılarak yapılan testlerde su için en fazla % 18, kompleksleştirici içeren çözeltilerle % 77'ye varan miktarlarda metal iyonu çözelti ortamına salınmaktadır. Sonuç olarak, modifiye şeker pancarı küspesinin sulu ortamlardan, aynı zamanda bitkiler için mikro besin maddesi olan, bakır, çinko ve mangan gidermede kullanıldıktan sonra yavaş çözünen bir mikro gübre olarak değerlendirilebileceği ifade edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Modifiye Şeker Pancarı Küspesi, Bakır, Çinko, Mangan, Mikrogübre

The Release of Metals in Various Aqueous Media from the Citric Acid Modified Sugar Beet Pulp Doped with Cu²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺

Abstract

In this study, modified sugar beet pulp doped with metal ions has been subjected to percolation tests in the column by using various media at pH ~5. Cu²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺ ions binded to modified sugar beet pulp releases into water medium in very low levels, in the presence of complexation agents such as humic acid-Na salt, citric acid and EDTA-Na salt, it has been found that those metal ions release in relatively high amounts. In the tests carried out by percolating a 1500 ml liquid onto 2.5 g of modified sugar beet pulp binded metal ions, 18 and 77 % released metals has been found for the tests conducted with the water and the solutions having complexation agents, respectively. As a result, it can be stated that modified sugar beet pulp may be used as a slow-released microfertilizer after using to remove copper, zinc and mangan (being micronutrients for plants) from aqueous solutions.

Keywords: Modified Sugar Beet Pulp, Copper, Zinc, Mangan, Microfertilizer.

1. Giriş

Bitki gelişmesi için mutlak gerekli besin elementlerinin sınıflandırılmasında mikro besin elementleri olarak tanımlanan birkaç element arasında Cu, Mn ve Zn da yer almaktadır [1,2].

Önemli birçok metabolik işlevi bulunan bu elementler genel olarak bitkilerdeki enzim yapılarına girerek aktivatör olarak davranmaları, organizmada osmotik basıncı ayarlamaları, elektron taşıyıcıları olmaları ve biyotik ve abiyotik streslere karşı koruma gibi

roller üstlenirler [2]. Bu elementler sade iyonları veya kompleks iyonları şeklinde ve kök ve yapraklardan bitki bünyesine alınabilirler. Mikro besinleri içeren ve bu elementlerin bileşiklerinden oluşan çeşitli gübreler mevcuttur [3].

Genel olarak lignoselülozik maddeler gibi, şeker pancarı küspesinin de sulu ortamlardan ağır metal iyonlarını giderme vasıtası olarak kullanılması konusunda çeşitli araştırmalar yapılmıştır [4-8]. Şeker pancarı küspesindeki pektik maddelerin içerdiği galakturonik asidin karboksil grupları nedeniyle bu maddenin katyonik kirleticilerin sorpsiyonunda etkin olduğu ifade edilmektedir [7]. Şeker pancarı küspesinin sodyum hidroksit ve sitrik asitle modifiye edilmesinin sonucunda, selülozik bileşenlerin primer alkol gruplarının esterleştirilerek fazladan karboksil gruplarının iskelete bağlanmasıyla katyon değiştirme kapasitesinin arttığı ve ayrıca bu ve buna benzer modifikasyonlarla küspenin bir defekt olan şişme özelliğinin kısmen ıslah edildiği belirtilmiştir [9-13]. Bu modifiye malzeme, şeker fabrikasyonu ara ürünü olan sulu şerbetteki katyonların ve renkli maddelerin giderilmesinde [10, 11] ve ayrıca sulu ortamlardan bazik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında [14] araştırma konusu olmuştur. Sitrik asitle modifiye edilmiş küspenin Cu^{2+} çözeltisinde dengelenmesiyle Langmuir izoterminden hesaplanan Cu^{2+} sorpsiyon yoğunluğunun yaklaşık 120 mg/g olduğu belirlenmiştir [9]. Yapılan bir çalışmada bakır bağlanmış şeker pancarı küspesinden çeşitli sulu ortamlarda bakırın yavaş bir şekilde salındığı tespit edilmiştir [15].

Bitkiler için elzem olan eser elementlerin bazıları ağır metal kategorisindeki kirleticilerdir. Eser element özelliğindeki metallerin su ortamından giderilmesi sonucunda meydana gelen ikincil artıkların mikro gübre olarak değerlendirilmesi akla yatkın bir yoldur. Bu suretle, bitkinin mikro gübre ihtiyacı yanında, giderme vasıtası olarak kullanılan lignoselülozik maddelerin içerdiği organik maddenin de toprağa faydalı olacağı bir gerçektir.

Bu çalışmada, bitkiler için esansiyel elementlerden olan bakır, çinko ve mangan bağlanmış sitrik asitle modifiye küspenin bitkilerin mikro element ihtiyacını karşılamak üzere gübre olarak kullanılması durumunda, bitki köklerinin karşılaşılabileceği değişik

ortamlarda salıvereceği metal miktarlarının belirlenmesi için kolonda perkolasyon testleri yapılmış ve elde edilen bulgular tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Deneyleerde kullanılan şeker pancarı küspesi 2005 yılı kampanya döneminde Elazığ Şeker Fabrikasından temin edilmiş ve modifikasyon işlemleri daha önce gerçekleştirilmiş bir çalışmamızda [10, 11] yapılmıştır. Belirtilen çalışmada ifade edilen modifikasyon işlemleri Şekil 1’de, modifiye şeker pancarı küspesinin (MŞPK) özellikleri ise Tablo 1’de özetlenmiştir. Ayrıntılar ilgili yayınlarda [10, 11] mevcuttur.

İlk aşamada, modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi örnekleri Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} çözeltileriyle uzun süreli temasla dengelenerek metal iyonlarının MŞPK örnekleri tarafından sorpsiyonu aşağıda açıklanan prosedüre [9, 15] göre yapılmıştır.

Modifiye şeker pancarı küspesi örnekleri, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ ve $MnCl_2$ tuzları kullanılarak pH 4.8’deki tampon çözelti ortamında (0.07 M CH_3COONa - 0.03 M CH_3COOH çözeltisi) hazırlanmış 10 mM bakır, çinko ve mangan çözeltileriyle 24 saat süreyle çalkalanarak dengelendi. Sıvı kısmından ayrılan bakır, çinko ve mangan bağlanmış modifiye şeker pancarı küspesi örnekleri 105°C’de kurutuldu ve deneysel çalışma boyunca ağzı kapalı kaplarda muhafaza edildi. Bu örnekler bakır, çinko ve mangan bağlanmış modifiye şeker pancarı küspesi adlarıyla ve sırasıyla BBMŞPK, ÇBMŞPK, MBMŞPK kısaltılmış adlarıyla isimlendirildi.

Daha sonra, bu örneklerin üzerinden çeşitli çözeltiler sızdırılarak perkolasyon testleri yapıldı. Bu amaçla 2.5 g ağırlığındaki BBMŞPK, ÇBMŞPK, MBMŞPK örnekleri, alt tarafında geçirgen sinter cam (Por No 1) bulunan 22 mm iç çapındaki cam kolona konuldu. Yatak hacminin yaklaşık 7.5 cm³ olduğu belirlendi. Kolondaki bu malzemelerin üzerinden her defasında yatak hacminin 2 katı kadar sıvı (15 ml) geçirildi. Bir periyottaki sıvı geçirme süresi ~5 dk olarak belirlendi. Her 5 periyotta elde edilen perkolatlar birleştirildi. Böylece bir seri deneyde örnek üzerinden 100 periyotta 200 yatak hacmi kadar sıvı geçirildi. Başka bir ifadeyle 2.5 g ağırlığındaki örnekler üzerinden bir set deney sonuna kadar 1500 ml sıvı

geçirildi. Böylece her sıvı için 20 adet birleştirilmiş perkolat örneği elde edilmiş oldu.

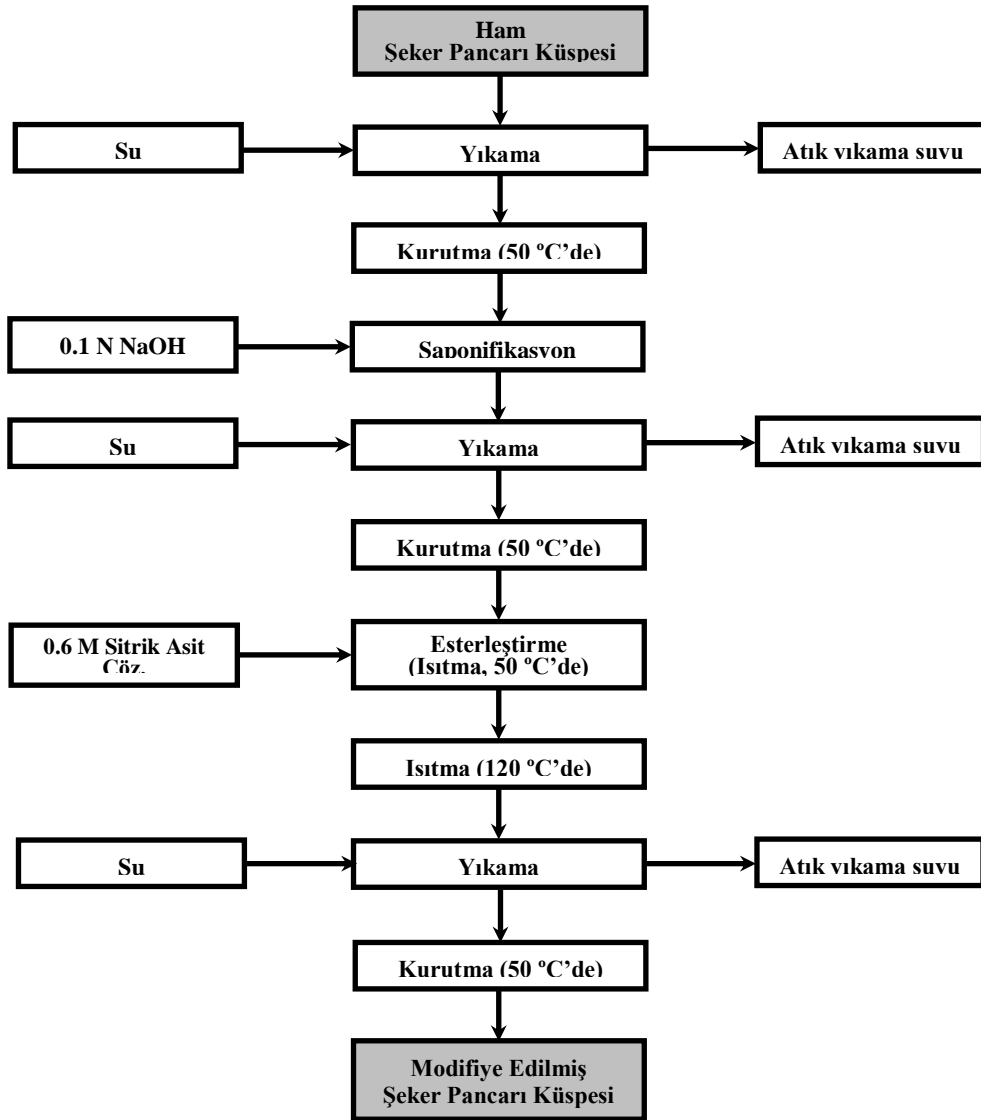
BBMŞPK, ÇBMŞPK, MBMŞPK örnekleri üzerinden yukarıda açıklanan şekilde ayrı ayrı destile su, musluk suyu (32 Fransız Sertlik Derecesi)(18 kalıcı, 14 geçici sertlik), tampon çözelti (pH=4.8) ve 500 mg/l ve 5000 mg/l konsantrasyonlarında etilen diamin tetra asetik asit di sodyum tuzu (EDTA), sitrik asit ve hümkik asit sodyum tuzu çözeltileri pH'ları 5±0.03'e ayarlandıktan sonra perkolasyon testlerinde kullanıldı. Her 5 periyot sonunda elde edilen

birleştirilmiş perkolat örneklerinde bakır, çinko ve mangan analizleri yapıldı. Bulunan Cu²⁺, Zn²⁺ ve Mn²⁺ konsantrasyonları dikkate alınarak sızdırma işlemi boyunca metal bağlamış şeker pancarı örneklerinden çözünen kümülatif Cu²⁺, Zn²⁺ ve Mn²⁺ miktarları belirlendi. Perkolatlardaki bakır, çinko ve mangan analizleri Perkin Elmer AAnalyst-400 Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresiyle gerçekleştirildi.

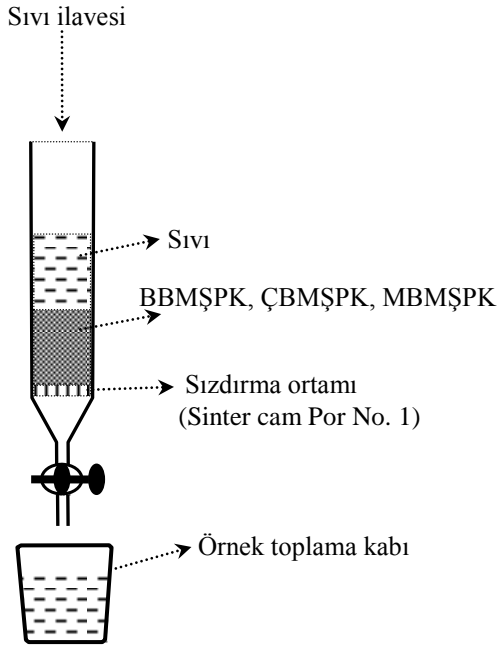
Deney düzeneğinin şeması Şekil 2'de görülmektedir.

Perkolasyon testlerinde kullanılan sıvılar, hazırlanış ve özellikleriyle Tablo 2'de verilmiştir.

Perkolasyon testlerinde kullanılan sıvılar, hazırlanış ve özellikleriyle Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Modifiye şeker pancarı küşpesinin (MŞPK) hazırlanmasının şeması.



Şekil 2. Kolonda perkolasyon testlerinde kullanılan düzeneğin şeması.

3. Bulgular ve Tartışma

Şeker pancarı küspesi başlıca pektin, selüloz, hemiselüloz ve ligninden ibaret olup, daha az miktarda protein, tuzlar ve şeker içerir [17]. Şeker pancarı küspesinin ve bunun modifiye ürününün bazı özellikleri daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [10, 11] (Tablo 1). Şeker pancarı küspesi içerdiği pektin ve selülozun asit ve alkol fonksiyonel grupları nedeniyle katyonik yapıdaki maddeleri adsorbe edebilmektedir [7, 10, 11, 14]. Şeker pancarı

küspesinin içerdiği selülozun sekonder alkol gruplarının sitrik asitle esterleştirilmesi (modifiye edilmesi) sonucunda ekstra karboksilik asit grupları iskelete bağlanabilmektedir (Eşitlik 1).

Bunun sonucunda, şeker pancarı küspesinin kation değiştirme kapasitesi artmaktadır (Tablo 1, Eşitlik 2) [10, 11, 14].

Modifiye şeker pancarı küspesinin (MŞPK) 10 mM Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} çözeltileriyle 24 saat süreyle muamele edilerek dengelenmesi sonucunda elde edilen çözeltilerde yapılan metal analizlerinden hesaplanan ve MŞPK malzemesinin bağlamış olduğu Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} miktarları sırasıyla 108.2, 87.1 ve 45.7 mg/g olarak bulunmuştur.

Kurutulan bu örneklerden kolonda destile su, musluk suyu (32 Fransız Sertlik Derecesi, 18 kalıcı ve 14 geçici sertlik), tampon çözelti (pH=4.8), 500 mg/l ve 5000 mg/l konsantrasyonlarındaki etilen diamin tetra asetik asit di sodyum tuzu (EDTA), sitrik asit ve hümkik asit sodyum tuzu çözeltileri ile yapılan perkolasyon (sızdırma) testlerinde elde edilen ve bakır, çinko ve mangan çözeltileriyle yapılan deneylerin sonuçları sırasıyla Şekil 3(a, b, c), Şekil 4(a, b, c) ve Şekil 5(a, b, c)'de verilmiştir.

Şekil 3(a, b, c)'ün incelenmesinden görülebileceği gibi, hemen her ortamda çözünme sonucunda elde edilen perkolatların metal konsantrasyonları genel olarak ilk periyotlarda daha yüksek ve sonra azalarak daha düşük olarak seyretmektedir.

Tablo 1. Deneyleerde kullanılan şeker pancarı küspesi ve modifiye ürününün bazı özellikleri [10, 11].

Özellik	Şeker Pancarı Küspesi (ŞPK)	Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi (MŞPK)
Tane boyutu (mesh)	-16+30	-16+30
Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	0.301	0.359
pH ^a	5.12	3.97
Suda çözünme (%) ^b	4.42	0.96
Asitte çözünme (%) ^c	7.99	3.57
Kül (%) ^d	3.65	4.68
Nem ^e	6.12	6.83
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg-O ₂ /l) ^a	177.0	75.3
Katyon değişirme kapasitesi (KDK) (meş/g)	0.98	3.49
Su tutma kapasitesi (g/g) ^b	7.75	4.92
Şişme kapasitesi (ml/g) ^f	6.55	3.89
Bakır sorpsiyonu (meş/g) ^g	0.71	3.32

^a 1g maddenin 100 ml su ile 24 saat süreyle dengelenmesi sonucunda elde edilen sıvıda yapılan ölçümler.

^b 1g maddenin 100 ml su ile 24 saat süreyle dengelenmesi sonucunda elde edilen katı maddede yapılan ölçüm.

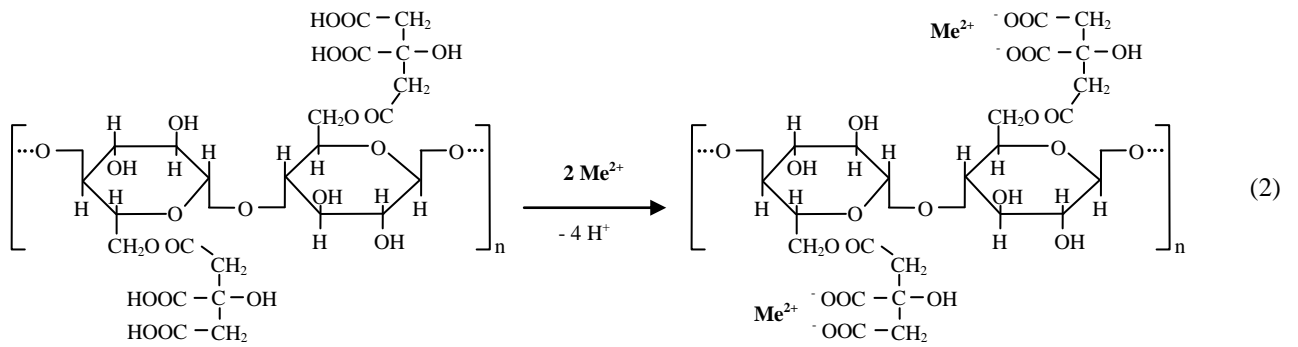
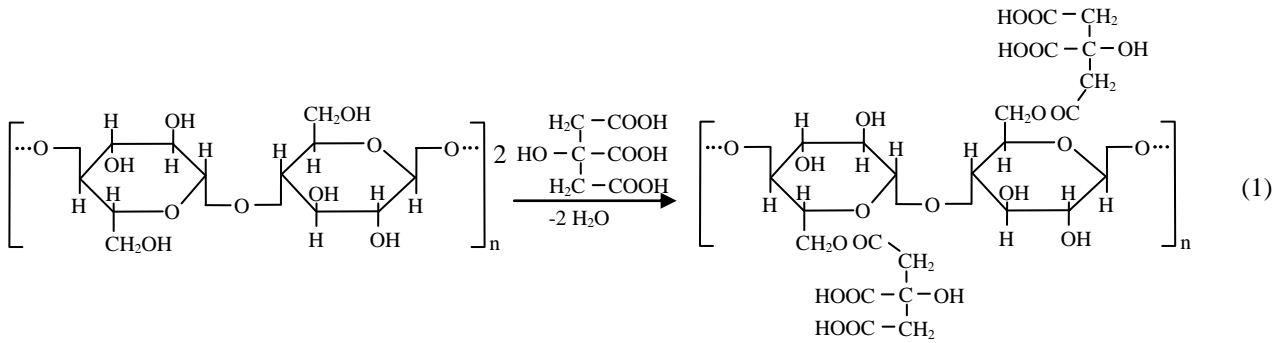
^c 1g maddenin 100 ml 0.25 M HCl çözeltisi ile 24 saat süreyle dengelenmesi sonucunda elde edilen katı maddede yapılan ölçüm.

^d 900 °C'de kül etme sonucu.

^e 105 °C'de sabit tartım sonucu.

^f 1 g maddenin 0.1 N NaNO₃ çözeltisinde 24 saat bekletilmesi ile meydana gelen şişme.

^g 1 g maddenin 200 ml 10 mM CuSO₄.5H₂O çözeltisiyle 24 saat süreyle pH 4.8 tampon ortamında çalkalanması sonucu çözeltide yapılan analiz sonucu.



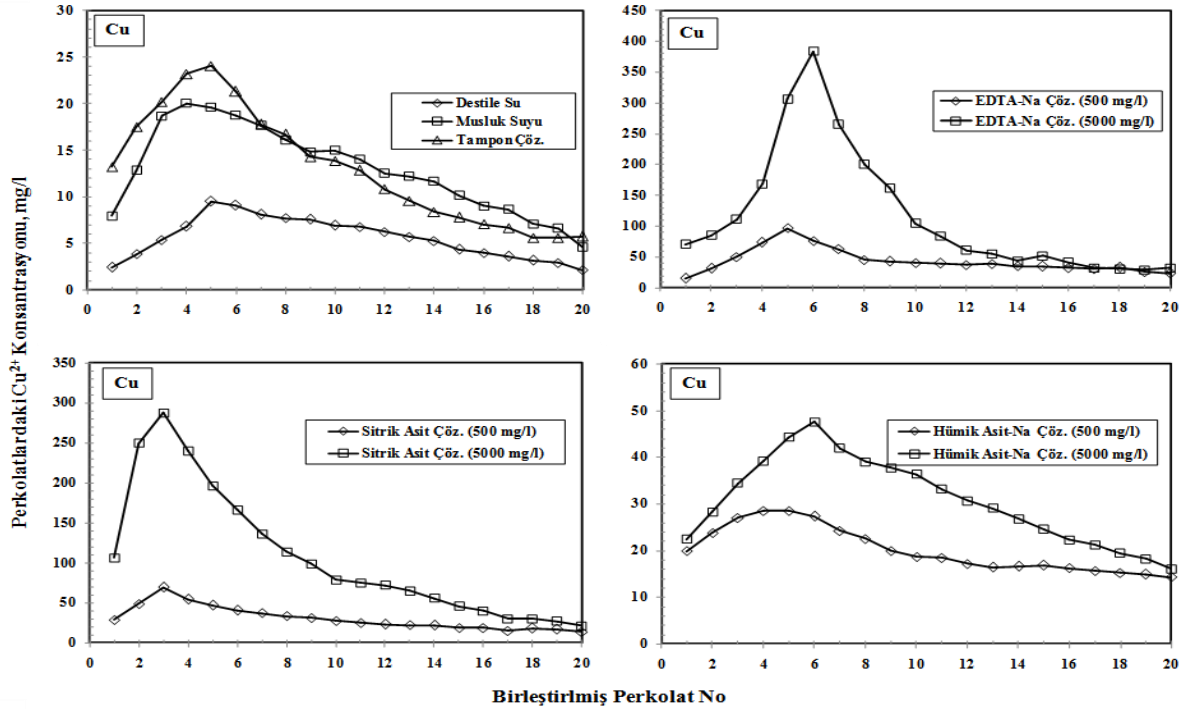
Tablo 2. Perkolasyon testlerinde kullanılan sıvıların özellikleri ve hazırlanması.

Sızdırma Sıvısı	Özellikleri	Hazırlanması
Destile su*	pH: ~5±0.03	Destilasyonla su hazırlama cihazından temin edildi. Seyreltik HCl çözeltisiyle pH'sı ~5'e ayarlandı.
Musluk suyu*	pH: ~5±0.03; 32°Fr	F.Ü. Mühendislik kampüsü şebekesinden temin edildi ve sertliği kompleksometrik titrasyon yöntemiyle [16] belirlendi. Seyreltik HCl çözeltisiyle pH'sı ~5'e ayarlandı.
Tampon çözelti	pH: ~4.8	0.07 M CH ₃ COONa - 0.03 M CH ₃ COOH sistemi. 9.66 g sodyum asetat (Merck 106268) alındı, 1000 ml'lik bir balon jöjeye konuldu ve bir miktar destile su ile ilave edilerek çözüldü. 1.72 ml asetik asit (%100'lük) (Merck 818755) ilave edildi ve 1000 ml'ye tamamlandı.
EDTA Na tuzu Çözeltileri*	pH: 5±0.03; ~ 500 mg/l pH: 5±0.03; ~ 5000 mg/l	10.2 g, %98'lik EDTA di sodyum tuzunun (Pan Reac) bir miktar destile su ile çözülüp yine destile suyla 1000 ml'ye tamamlanmasıyla 10000 mg/l konsantrasyonundaki stok EDTA çözeltisi hazırlandı. 5000 ve 500 mg/l'lik çalışma çözeltileri bu stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak ve son hacme tamamlanmadan pH ~ 5'e ayarlanarak hazırlandı.
Sitrik Asit Çözeltileri*	pH: 5±0.03; ~ 500 mg/l pH: 5±0.03; ~ 5000 mg/l	10.1 g %99 saflıktaki sitrik asidin (Merck-242) bir miktar destile suda çözüldükten sonra yine destile su ile 1000 ml'ye tamamlanmasıyla 10000 mg/l konsantrasyonundaki stok sitrik asit çözeltisi hazırlandı. 5000 ve 500 mg/l'lik çalışma çözeltileri bu stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak ve son hacme tamamlanmadan NaOH çözeltisiyle pH~5'e ayarlanarak hazırlandı.
Hümkik Asit Na tuzu Çözeltileri*	pH: 5±0.03; ~ 500 mg/l pH: 5±0.03; ~ 5000 mg/l	10 g hümkik asidin sodyum tuzunun (Carlo Erba) bir miktar destile su ile çözülüp destile suyla 1000 ml'ye tamamlanmasıyla 10000 mg/l konsantrasyonundaki stok çözelti hazırlandı. 5000 ve 500 mg/l'lik çalışma çözeltileri bu stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak ve HCl çözeltisi ile pH~5'e ayarlanarak hazırlandı.

*pH ayarlamada 0.01 M NaOH ve 0.01 M HCl çözeltileri kullanıldı.

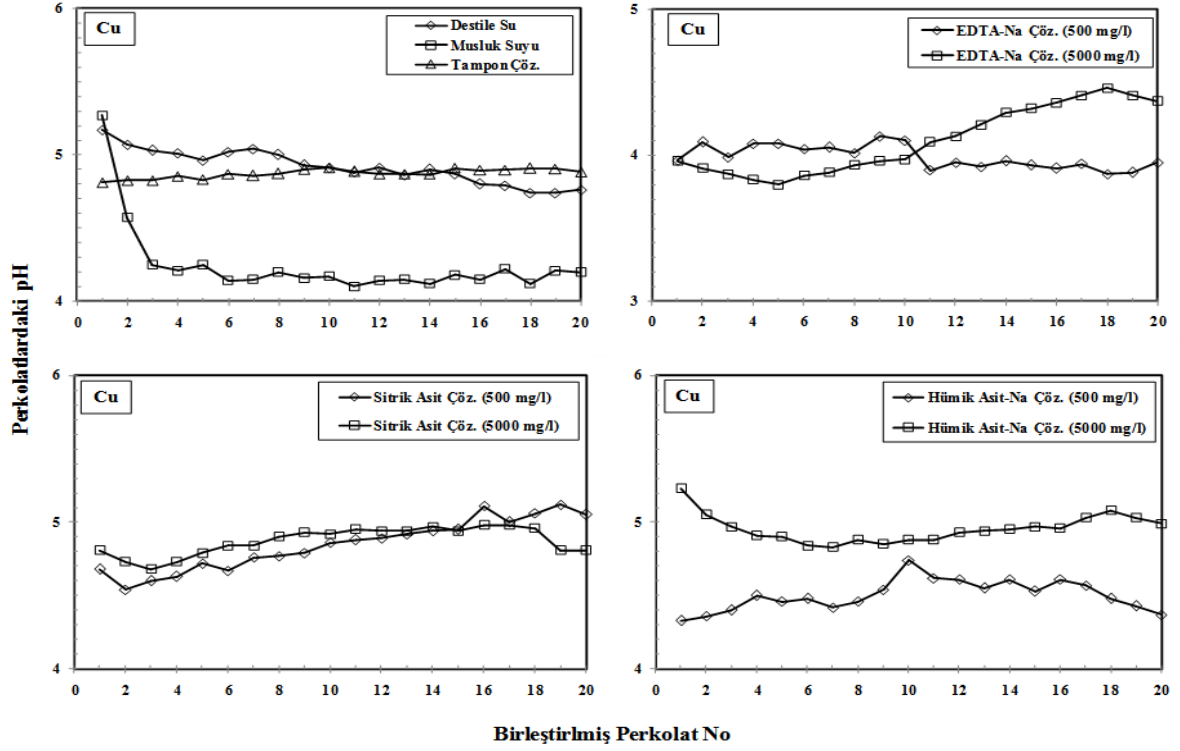
Bu durum, başlangıçta partiküllerin ıslanması için bir süre geçtiği ve takiben partiküllerin dış yüzeyinde tutunmuş olan metal iyonlarının daha kolay salınabildiği, ilerleyen zamanda partikül

içinde tutunan metal iyonlarının da çözelti ortamına verildiği ve bu yüzden salınımının azalarak devam ettiği şeklinde düşünülebilir.

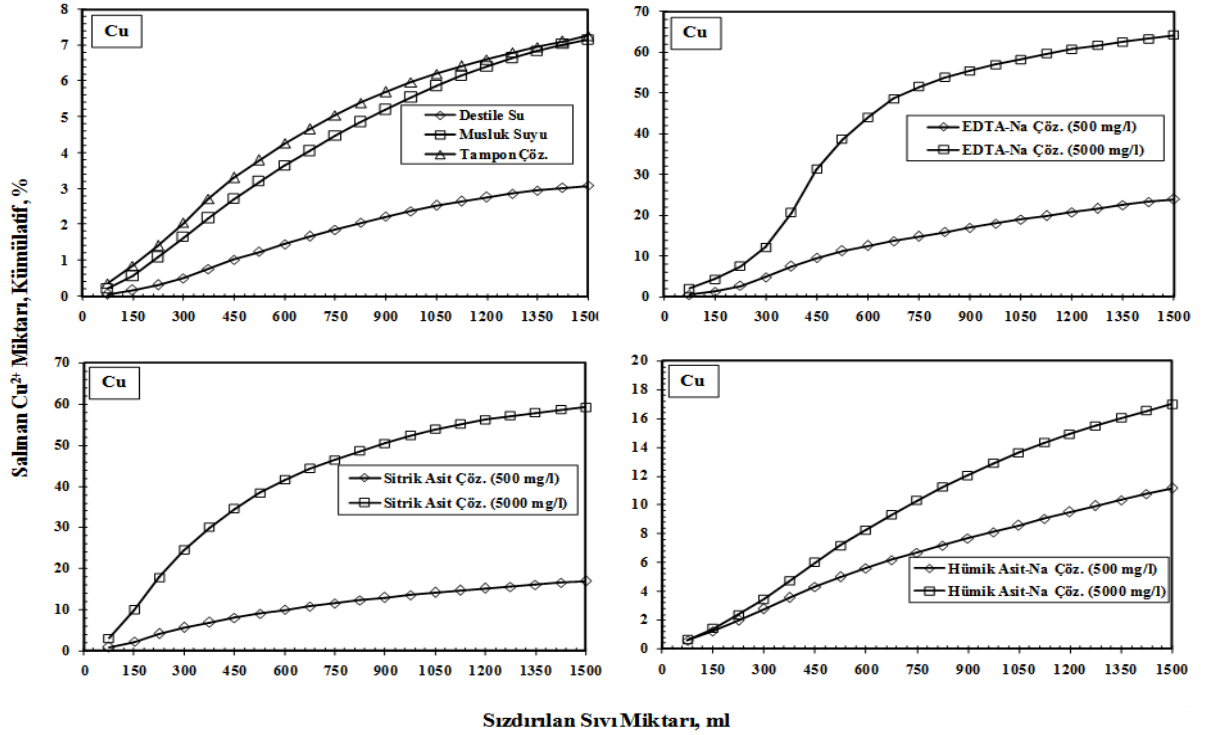


Şekil 3.a. Kolonda perkolasyon testlerinde BBMŞPK örneklerinden çeşitli ortamlarda salınan bakırın beşerli birleştirilmiş perkolatlardaki konsantrasyonları [Deney şartları: 2.5 g BBMŞPK, (270.5 mg Cu), Bir birleştirilmiş perkolat 75 ml].

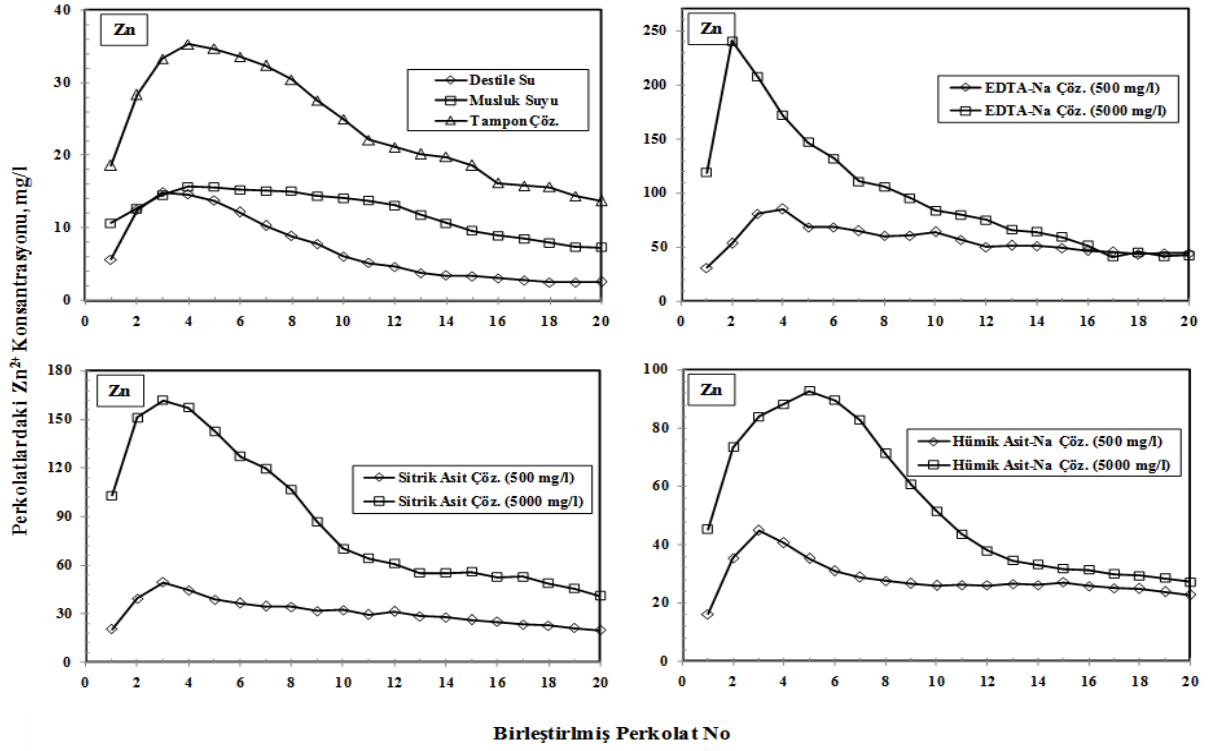
Cu²⁺, Zn²⁺ ve Mn²⁺ ile yüklenmiş Sitrik Asitle Modifiye Şeker Pancarı Küspesinden Metallerin Çeşitli Sulu Ortamlardaki Salımları



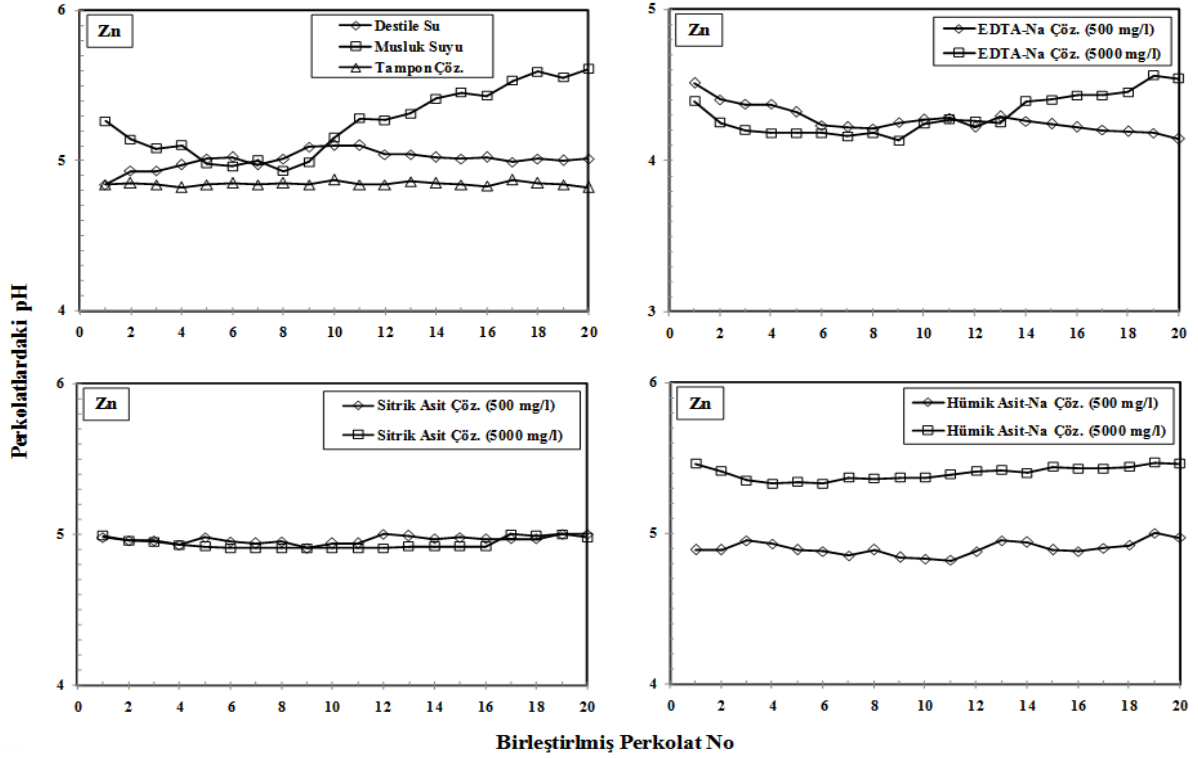
Şekil 3.b. BBMŞPK örnekleriyle gerçekleştirilen kolonda perkolasyon testlerinde elde edilen beşerli birleştirilmiş perkolatlarıdaki pH değişimi.



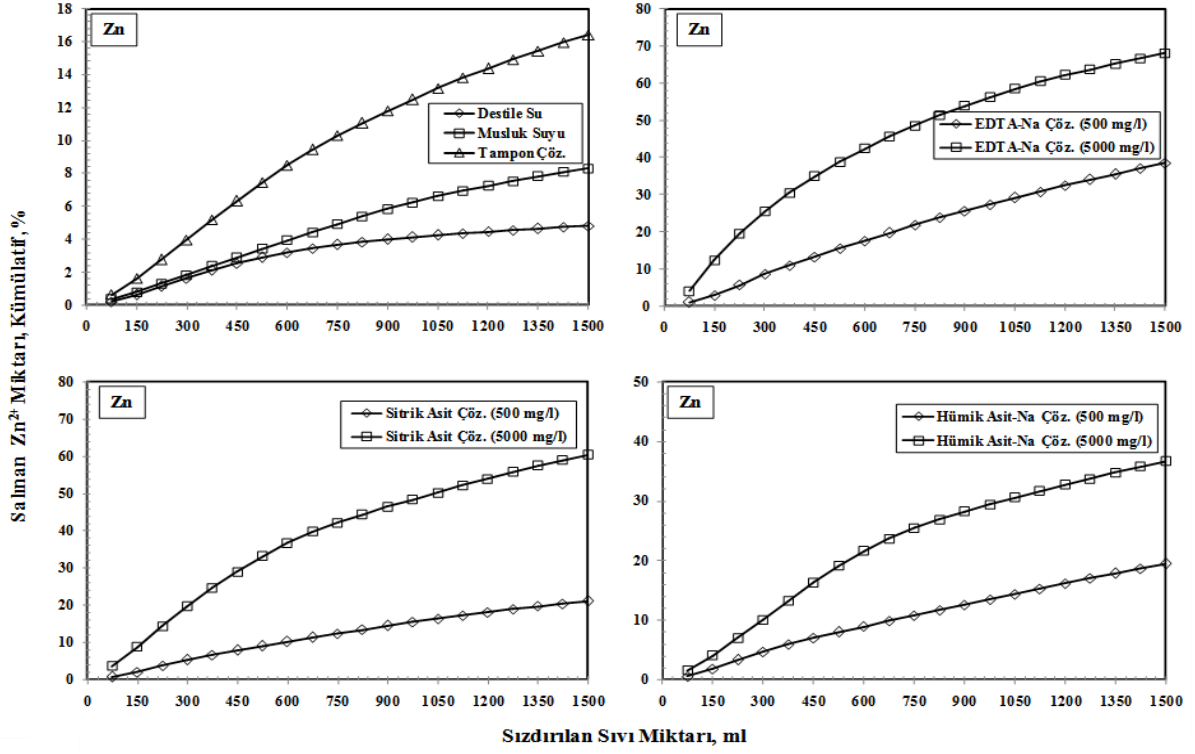
Şekil 3.c. Kolonda perkolasyon testlerinde BBMŞPK örneklerinden çeşitli ortamlarda salınan bakırın kümülatif miktarları [Deney şartları: 2.5 g BBMŞPK (270.5 mg Cu), Birleştirilmiş perkolat 75 ml].



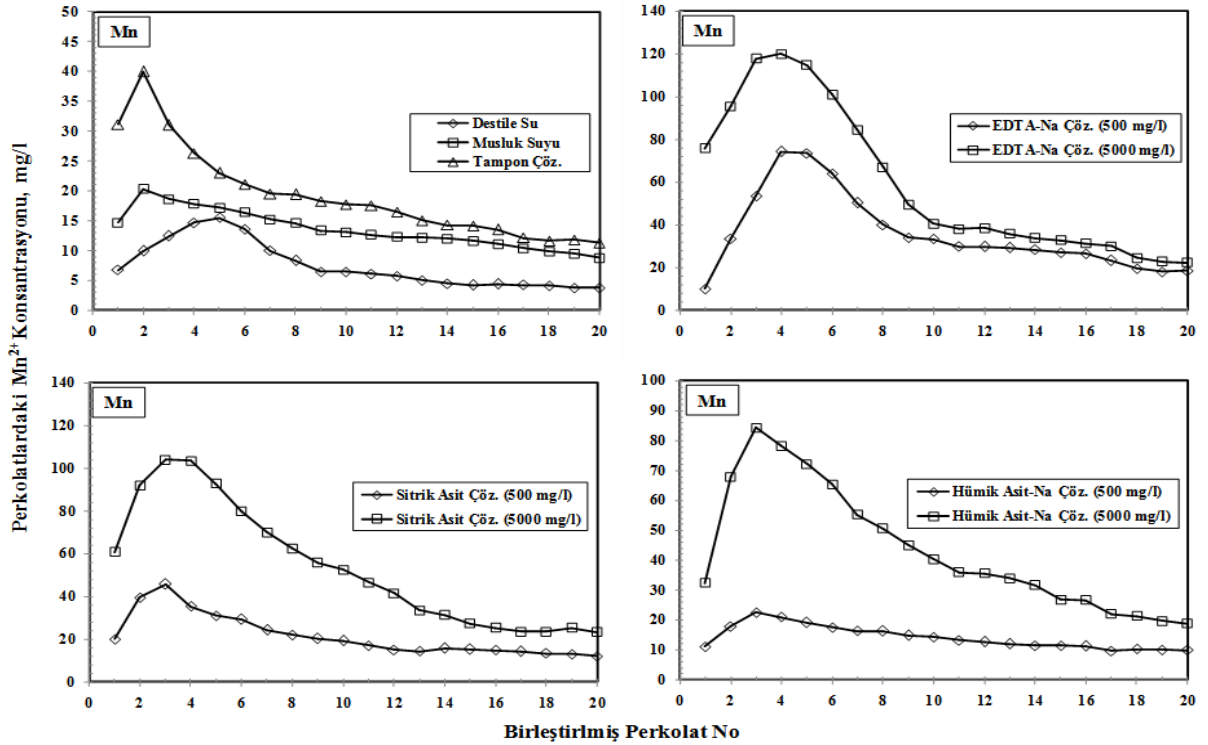
Şekil 4.a. Kolonda perkolasyon testlerinde ÇBMŞPK örneklerinden çeşitli ortamlarda salınan çinkonun beşerli birleştirilmiş perkolatlardaki konsantrasyonları [Deney şartları: 2.5 g ÇBMŞPK, (217.75 mg Zn), Bir birleştirilmiş perkolat 75 ml].



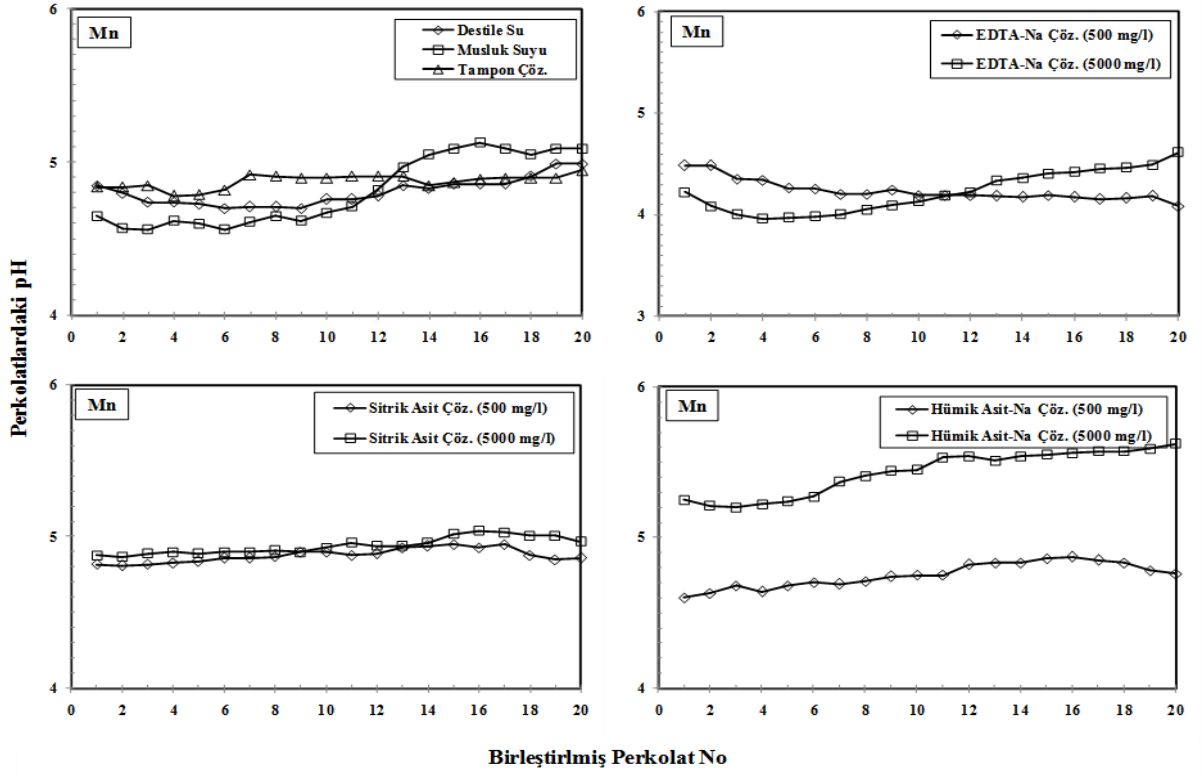
Şekil 4.b. ÇBMŞPK örnekleriyle gerçekleştirilen kolonda perkolasyon testlerinde elde edilen beşerli birleştirilmiş perkolatlardaki pH değişimi.



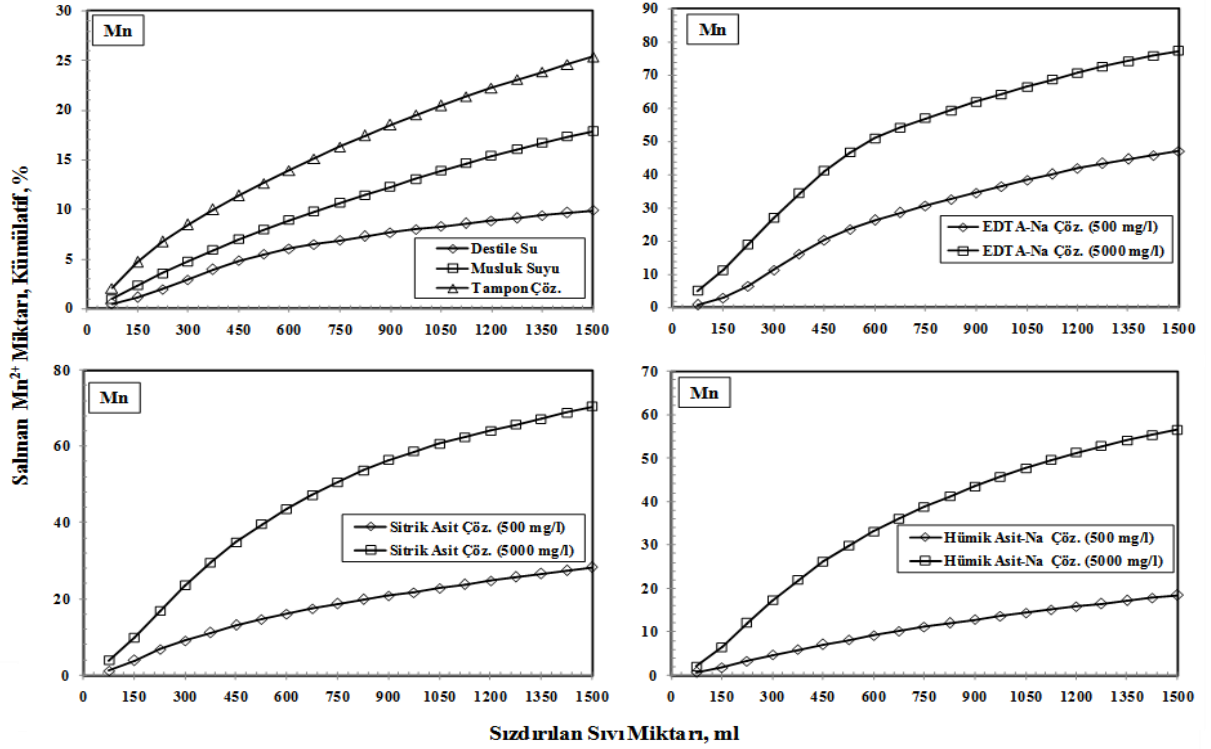
Şekil 4.c. Kolonda perkolasyon testlerinde ÇBMŞPK örneklerinden çeşitli ortamlarda salınan çinkonun kümülatif miktarları [Deney şartları: 2.5 g ÇBMŞPK (217.75 mg Zn), Bir birleştirilmiş perkolat 75 ml].



Şekil 5.a. Kolonda perkolasyon testlerinde MBMŞPK örneklerinden çeşitli ortamlarda salınan manganın beşerli birleştirilmiş perkolatlardaki konsantrasyonları [Deney şartları: 2.5 g MBMŞPK, (114.25 mg Mn), Bir birleştirilmiş perkolat 75 ml].



Şekil 5.b. MBMŞPK örnekleriyle gerçekleştirilen kolonda perkolasyon testlerinde elde edilen beşerli birleştirilmiş perkolatlarıdaki pH değişimi.



Şekil 5.c. Kolonda perkolasyon testlerinde MBMŞPK örneklerinden çeşitli ortamlarda salınan manganın kümülatif miktarları [Deney şartları: 2.5 g MBMŞPK (114.25 mg Mn), Bir birleştirilmiş perkolat 75 ml].

Tablo 3.a. Bakır bağlanmış modifiye şeker pancarı küspesinden (BBMŞPK)kolonda perkolasyon testlerinde bakırın çeşitli sıvı ve çözelti ortamlarında salınımına ilişkin bulgular.

Sızdırılan sıvı	Sıvının pH'sı (pH ₀)	İlk birleştirilmiş periyotta		En yüksek Cu salınımı olan birleştirilmiş periyotta		Son birleştirilmiş periyotta		İşlem sonunda toplam salınmış Cu miktarı		
		Çıkış pH'sı	Cu kons.	Periyot no ^a	Cu kons.	Çıkış pH'sı	Cu kons.	mg	%	
Destile su	5.0 ^b	5.17	2.41	5	9.50	4.76	2.12	8.36	3.09	
Musluk suyu(32 °Fr) ^c	5.0 ^b	5.27	7.97	4	20.03	4.20	4.56	19.36	7.16	
Tampon çözelti	4.8	4.81	13.23	5	24.08	4.88	5.73	19.67	7.27	
Hüyük asit-Na tuzu çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	4.33	19.84	5	28.50	4.37	14.27	30.12	11.13
	5000 mg/l	5.0 ^b	5.23	22.41	6	47.53	4.99	16.07	45.89	16.96
Sitrik asit çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	4.68	28.88	3	69.32	5.05	13.86	45.66	16.88
	5000 mg/l	5.0 ^b	4.81	105.91	3	287.3	4.81	21.09	159.9	59.13
EDTA-Na tuzu çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	3.96	14.89	5	96.34	3.95	23.09	64.49	23.84
	5000 mg/l	5.0 ^b	3.96	70.34	6	383.1	4.37	32.23	173.4	64.12

^aBeşerli birleştirilmiş periyodun numarası; ^bpH 5±0.03'e seyreltik HCl asit ve NaOH ile ayarlandı;

^c Fransız Sertlik Derecesi, 32 (toplam sertlik, °Fr) = 18 (kalıcı sertlik, °Fr)+14 (geçici sertlik, °Fr)

Çok fazla değer içeren bu grafiklerden çıkarılan önemli bulgular bakır, çinko ve mangan testleri için sırasıyla Tablo 3a, Tablo 3b ve Tablo 3c'de özetlenmiştir.

Şekil 3a, 3b, 3c ve Tablo 3a, 3b ve 3c incelenip birlikte değerlendirildiğinde, gerek destile su ortamında ve gerekse musluk suyu ortamında genelde benzer ve çok düşük değerlerde seyreden metal iyonu salınım davranışları gözlenmektedir. Tablo 3a, 3b ve 3c'de yapılan toplu değerlendirmelerden anlaşılacağı üzere, metal iyonu bağlanmış modifiye şeker pancarı küspesinden çeşitli ortamlara metal iyonu salınımı noktasında, su ile gerçekleştirilen testlerde incelenen her üç metal için de birbirine yakın değerler gözlenmiştir. Destile su ve musluk suyu örnekleri için, metal iyonu bağlanmış MŞPK örneklerinden işlem sonunda (20 periyotluk sızdırma sonunda) toplam olarak bakır için sırasıyla yaklaşık % 3 ve % 7, çinko için % 5 ve % 8 ve mangan için ise % 10 ve % 18 oranında bir çözünme gözlenmiştir. Asetik asit-sodyum asetat çifti ile hazırlanan ve pH'sı (~4.8) su ortamları için hazırlanmış değerlere (pH~5) yakın olan tampon çözelti ile yapılan testlerde de yine su için elde edilen seviyelere yakın fakat biraz daha fazla metal iyonu salınım davranışı tespit edilmiştir. Referans olarak alınabilecek pH 4.8'deki tampon çözelti ortamı için 20. periyot sonunda bakır, çinko ve mangan için su ortamlarından daha fazla ve sırasıyla yaklaşık % 7, % 16 ve % 25 oranında çözünerek salınma gözlenmiştir. Su ortamına göre biraz daha yüksek olarak elde edilen bu salınım değerleri, tampon ortamından kaynaklanan ve

nispeten yüksek olan yabancı iyon miktarı ve ayrıca asetat iyonlarının kısmi kompleksleştirme etkisi nedenleriyle meydana geldiği şeklinde değerlendirilebilir.

Bitki köklerinin karşılaşılabileceği kompleksleştirici ortam davranışını tespit etmek amacıyla model çözeltiler olarak kullanılan 500 ve 5000 mg/l konsantrasyonunda hüyük asit sodyum tuzu, sitrik asit ve EDTA sodyum tuzu içeren çözeltilerle yapılan testlerde alınan sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

Topraktaki organik maddelerin (yaprak kalıntıları, önceden kalan bitki kökleri, doğal gübre kalıntıları vs.) çürümesi sonucu oluşabilecek hüyük maddeleri temsilen kullanılan hüyük asit sodyum tuzu çözeltileri ile yapılan sızdırma çalışmalarında, her üç metal iyonu için sadece suyun kullanıldığı denemelerdekine göre yüksek konsantrasyonlu salınım değerleri belirlenmiştir. Bu deneylerde ilk beşerli birleştirilmiş perkolatlarda 500 ve 5000 mg/l hüyük asit sodyum tuzu içeren çözeltilerle sırasıyla yaklaşık olarak bakır için 20 ve 22 mg/l, çinko için 16 ve 45 mg/l, mangan için 11 ve 32 mg/l metal iyonu konsantrasyonları belirlenmiştir. Bakır için birleştirilmiş perkolatlarda maksimum konsantrasyonlar 5. ve 6. periyotlarda ve yaklaşık olarak 29 ve 48 mg/l olarak gözlenirken, bu değerler çinko için 3. ve 5. periyotlarda 41 ve 93 mg/l, mangan için ise 3. periyotta 22 ve 84 mg/l olarak tespit edilmiştir. Bu periyotlardan sonra konsantrasyonlar düşerek seyretmiştir (Şekil 3a, 3b ve 3c).

Tablo 3.b. Çinko bağlanmış modifiye şeker pancarı küspesinden (ÇBMŞPK) kolonda perkolasyon testlerinde çinkonun çeşitli sıvı ve çözelti ortamlarında salınımına ilişkin bulgular.

Sızdırılan sıvı	Sıvının pH'sı (pH _b)	İlk birleştirilmiş periyotta		En yüksek Zn salınımı olan birleştirilmiş periyotta		Son birleştirilmiş periyotta		İşlem sonunda toplam salınmış Zn miktarı		
		Çıkış pH'sı	Zn kons.	Periyot no ^a	Zn kons.	Çıkış pH'sı	Zn kons.	mg	%	
Destile su	5.0 ^b	4.84	5.61	3	14.88	5.01	2.52	10.49	4.82	
Musluk suyu (32 °Fr) ^c	5.0 ^b	5.26	10.65	4	15.66	5.61	7.30	18.10	8.32	
Tampon çözelti	4.8	4.84	18.59	4	35.26	4.82	13.70	35.72	16.42	
Hüyük asit-Na tuzu çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	4.89	16.14	3	40.77	4.97	22.60	42.38	19.48
	5000 mg/l	5.0 ^b	5.46	45.23	5	92.72	5.46	27.13	79.87	36.72
Sitrik asit çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	5.04	20.36	4	44.31	5.00	19.71	45.98	21.14
	5000 mg/l	5.0 ^b	5.04	102.90	3	161.58	4.98	40.88	131.60	60.50
EDTA-Na tuzu çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	4.51	30.98	4	84.90	4.14	44.26	83.88	38.56
	5000 mg/l	5.0 ^b	4.39	118.68	2	240.52	4.54	42.16	148.15	68.11

^aBeşerli birleştirilmiş periyodun numarası; ^bpH 5±0.03'e seyreltik HCl asit ve NaOH ile ayarlandı;

^c Fransız Sertlik Derecesi, 32 (toplam sertlik, °Fr) = 18 (kalıcı sertlik, °Fr) +14 (geçici sertlik, °Fr)

Tablo 3.c. Mangan bağlanmış modifiye şeker pancarı küspesinden (MBMŞPK) kolonda perkolasyon testlerinde manganın çeşitli sıvı ve çözelti ortamlarında salınımına ilişkin bulgular.

Sızdırılan sıvı	Sıvının pH'sı (pH _b)	İlk birleştirilmiş periyotta		En yüksek Mn salınımı olan birleştirilmiş periyotta		Son birleştirilmiş periyotta		İşlem sonunda toplam salınmış Mn miktarı		
		Çıkış pH'sı	Mn kons.	Periyot no ^a	Mn kons.	Çıkış pH'sı	Mn kons.	mg	%	
Destile su	5.0 ^b	4.85	6.77	5	15.55	4.99	3.76	11.28	9.87	
Musluk suyu (32 °Fr) ^c	5.0 ^b	4.65	14.74	2	20.37	5.09	8.75	20.41	17.86	
Tampon çözelti	4.8	4.84	31.20	3	31.05	4.95	11.27	28.92	25.32	
Hüyük asit-Na tuzu çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	4.60	11.08	3	22.44	4.76	9.94	21.18	18.54
	5000 mg/l	5.0 ^b	5.25	32.35	3	84.27	5.62	18.78	64.76	56.68
Sitrik asit çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	5.02	20.04	3	45.67	4.86	12.96	32.36	28.33
	5000 mg/l	5.0 ^b	5.04	60.81	3	104.06	4.97	23.18	80.55	70.50
EDTA-Na tuzu çözeltileri	500 mg/l	5.0 ^b	4.82	9.99	4	74.11	4.08	18.44	53.72	47.01
	5000 mg/l	5.0 ^b	4.88	75.65	4	119.92	4.61	22.22	88.16	77.16

^aBeşerli birleştirilmiş periyodun numarası; ^bpH 5±0.03'e seyreltik HCl asit ve NaOH ile ayarlandı;

^c Fransız Sertlik Derecesi, 32 (toplam sertlik, °Fr) = 18 (kalıcı sertlik, °Fr) +14 (geçici sertlik, °Fr)

20 periyot olarak sürdürülen sızdırma deneylerinin sonunda 5000 mg/l humik asit sodyum tuzu içerikli çözeltilerle bakır bağlanmış şeker pancarı küspesi (BBMŞPK) örneğindeki toplam bakırın yaklaşık % 17'si salınarak çözelti ortamına geçtiği belirlenmiştir. Bu değer çinko için % 37 ve mangan için % 57 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3a, 3b ve 3c).

Diğer yandan, bitki köklerinin salgıladığı sitrik asit model olarak düşünülerek 500 ve 5000 mg/l sitrik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen perkolasyon çalışmalarında ilk periyotta bakır için yaklaşık 29 ve 106 mg/l, çinko için 20 ve 103 mg/l, mangan için ise 20 ve 61 mg/l konsantrasyonlar bulunmuştur. Sitrik asit çözeltileriyle sızdırma testlerinde en yüksek konsantrasyonlar 3. birleştirilmiş periyotta (çinko için 500 mg/l sitrik asit çözeltisiyle 4.

periyotta) belirlenmiştir. Bu değerler 500 ve 5000 mg/l sitrik asit içeren çözeltilerle sırasıyla yaklaşık olarak bakır için 69 ve 287 mg/l, çinko için 44 ve 162 mg/l ve mangan için ise 46 ve 104 mg/l olarak gözlenmiştir. Sitrik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen çalışma sonunda 100 perkolasyon periyodu sonunda (20 beşerli birleştirilmiş periyot) 1500 ml sıvı sızdırıldıktan sonra BBMŞPK örneğindeki bakırın 500 ve 5000 mg/l çözeltileriyle sırasıyla bağlanmış bakırın yaklaşık % 17'si ve % 59'u salınarak çözelti ortamına geçmiştir. Bu değerler, perkolat örneklerinin konsantrasyonları dikkate alınarak, ÇBMŞPK örneğinden çinko için % 21 ve 61, MBMŞPK örneğinden mangan için sırasıyla yaklaşık % 28 ve % 71 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3a, 3b ve 3c).

Mukayese yapmak üzere, bilinen önemli bir kompleksleştirici olan ve gübre besin bileşenlerinin kolayca bitki tarafından alınmasını sağlamak üzere bazı gübrelere katılan EDTA ile de deneyler gerçekleştirilmiştir. EDTA sodyum tuzu çözeltilerinin 500 ve 5000 mg/l konsantrasyonundaki çözeltileriyle gerçekleştirilen sızdırma deneylerinin ilk periyotlarında bakır için sırasıyla yaklaşık 15 ve 70 mg/l, çinko için 31 ve 119 mg/l, mangan için ise 10 ve 76 mg/l konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. EDTA sodyum tuzu çözeltileriyle perkolatlardaki maksimum konsantrasyonlar 500 ve 5000 mg/l konsantrasyonundaki çözeltilerle bakır için sırasıyla 5. ve 6. periyotlarda yaklaşıklıkla 96 ve 383 mg/l olarak, çinko için 4. ve 2. periyotlarda 85 ve 241 mg/l olarak ve mangan durumunda ise her iki konsantrasyondaki çözeltiler için 4. periyotta ve 74 ve 120 mg/l olarak tayin edilmiştir. Her durum için ilerleyen periyotlarda perkolatlardaki metal iyonu konsantrasyonları azalmış ve 20. periyotta konsantrasyonlar bakır için yaklaşık 23 ve 32 mg/l, çinko için 44 ve 42 mg/l ve mangan için 18 ve 22 mg/l olarak tespit edilmiştir. 500 ve 5000 mg/l konsantrasyonundaki EDTA sodyum tuzu çözeltileriyle 20 periyot sonunda BBMŞPK örneğindeki toplam bakırın yaklaşık olarak sırasıyla % 24 ve 64'ü, ÇBMŞPK örneğindeki toplam çinkonun yaklaşık olarak sırasıyla % 39 ve 68'i, MBMŞPK örneğindeki toplam manganın yaklaşık olarak sırasıyla % 47 ve 77'si salınarak çözelti ortamına geçtikleri belirlenmiştir.

Beklendiği üzere, metallerle sağlam kompleksler veren sitrik asit, humik asit ve EDTA gibi maddeleri bulunduran ortamlarda metal iyonlarının bağlı oldukları küspeden ayrılarak çözelti ortamına salınımları daha yüksek miktarlarda olmaktadır. Bitki besleme ortamlarında bulunabilen bu kompleksleştirici maddelerin çözerek salınım etkinliğinin humik asit-sitrik asit-EDTA sırasında arttığı söylenebilir. Ayrıca mikrogübre niteliğindeki bu metallerin iyon halinde bağlandığı modifiye şeker pancarı küspesinden yavaş ve dengeli sayılabilecek bir hızla salındığı ifade edilebilir.

4. Sonuç

Bitkilerin topraktaki besin maddelerini almasındaki önemli mekanizmalardan birisi,

köklerin salgıladığı organik asitlerin ve topraktaki organik maddelerin bozunmasıyla oluşan humik maddelerin (humin, humik asit ve fulvik asit) bunları kompleksleştirerek çözmesidir. Bitki besin maddesi olarak bilinen bazı metaller bitki tarafından topraktan bu yolla çözündürülerek alınırlar. Bu noktadan hareket edilerek düşünüldüğünde, besin maddesi olan metalleri bağlamış olan lignoselülozik yapıdaki malzemeler mikroelement gübresi olarak kullanılabilir. Tabiidir ki, bu malzemelerden metallerin yavaş bir şekilde çözünmesi bitkilerin daha iyi yararlanmasını sağlar.

Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, sitrik asitle modifiye edilerek metal iyonu bağlama yeteneği artırılmış şeker pancarı küspesi bakır, çinko ve mangan içerikli atıksu ortamından metal iyonlarını giderme işlemi gerçekleştirildikten sonra bu metallerin eksikliğini bulunduğu tarım topraklarına verilerek yavaş çözünen bir mikro element gübresi olarak değerlendirilebilir. Organik esaslı bu lignoselülozik malzemeler, aynı zamanda toprağın organik madde ihtiyacını da karşılama gibi bir avantaja sahiptir. Bu suretle bir atıksudaki bakır, çinko ve mangan giderildikten sonra oluşan ikincil atıklar mikroelement gübresi olarak değerlendirilerek uzaklaştırılabilir.

5. Kaynaklar

1. Wiedenhoeft, A.C. (2006). Plant Nutrition-GreenWorld. Chelsea House Publishers, New York, USA.
2. Sharma, C.P. (2006). Plant Micronutrients. Science Publishers, Enfield, New Hampshire, USA.
3. Kacar, B., Katkat, V. (2010). Bitki Besleme. Yayın no: 849 (5. Baskı), Nobel Yayınları, Ankara.
4. Aksu, Z., Isoglu, A. (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochem*, **40**, 3031-3044.
5. Aksu, Z., Isoglu, A. (2007). Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: equilibrium modeling. *Chem Eng J*, **127**, 177-188.
6. Özer, A., Tümen, F., Bildik, M. (1997). Cr(III) Removal from aqueous solutions by depectinated sugar beet pulp. *Environ Technol*, **18**, 893-901.
7. Özer, A., Tümen, F., Bildik, M. (1997). Cr(VI)

- Removal from Aqueous Solutions by Depectinated Sugar Beet Pulp. *Chim Acta Turc*, **25**, 113-118.
8. Dronnet, V.M., Renard, C.M.G.C., Axelos, M.A.V., Thibault, J.F. (1997). Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydr Polym*, **34**, 73-82.
 9. Altundogan, H.S., Arslan, N.E., Tumen, F. (2007). Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *J Hazard Mater*, **149**, 432-439.
 10. Arslanoglu, H., Tumen, F. (2012). A study on cations and color removal from thin sugar juice by modified sugar beet pulp. *J Food Sci Tech*, **49**, 319-327.
 11. Arslanoğlu, H. (2008). Sitrik ve Fosforik Asitlerle Modifiye Edilen Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Şerbetten Katyonların ve Renkli Maddelerin Giderilmesinde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
 12. Dronnet, V.M., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C., Thibault, J.F. (1998). Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 1. Impact of cross-linking treatments on composition, hydration and binding properties. *Carbohydr Polym*, **35**, 29-37.
 13. Dronnet, V.M., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C., Thibault, J.F. (1998). Improvement of the binding capacity of metal cations by sugarbeet pulp. 2. Binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp. *Carbohydr Polym*, **35**, 239-247.
 14. Bahar, N. (2011). Şeker Pancarı Küspesi Modifiye Ürünleriyle Sulu Ortamlardan Bazik Boyar Maddelerin Giderilmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
 15. Mutlu, N.G., Karatağ, A.R., Umar, A., Arslanoğlu, H., Tümen, F. (2010). Bakır bağlanmış modifiye şeker pancarı küspesinden çeşitli sulu ortamlarda bakırın çözünürlüğünün incelenmesi üzerine bir çalışma, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK 9, Gazi Üniversitesi, 22-25 Haziran, 2010.
 16. Gülensoy, H. (1968). Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar. Türkiye Kimya Cemiyeti Kitap Yayınları, İstanbul.
 17. Röper, H. (2002). Renewable raw materials in Europe-industrial utilisation of starch and sugar. *Starch-Starke*, **54**, 89-99.