

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTÜMLÜ ŞİST KÜLLERİ İLE SULU ÇÖZELTİDEN
Pb(II) ADSORPSİYONU

Fatma ESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Aralık
2010

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Sayın Doç.Dr.Fırat AYDIN'nın danışmanlığında yürütülmüştür. Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerini esirgemediği için ayrıca göstermiş olduğu her türlü desteğinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma laboratuvarında bana çalışma imkanı veren ve yüksek lisans öğrenimim süresince her türlü desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr.Berrin ZİYADANOĞULLARI'na,

Deneyisel çalışmalarım sırasında karşılaştığım güçlükleri çözmemde bana yardımcı olup yol göstererek, bilgilerinden faydalanmamı sağlayan Prof.Dr. Fuat GÜZEL'e ,Prof. Dr.Ömer YAVUZ'a,Doç.Dr.Işıl AYDIN'a , Arş.Gör.Ersin Kılınc'a,Dr.Cezmi KAYAN'a, laboratuvar arkadaşlarıma,

Çalışmamızı 10-FF-32 nolu projeyle destekleyen DÜBAP'a,

Tüm öğrenimim boyunca her türlü desteğini esirgemeyen,bu günlere gelmemi sağlayan anneme ve babama,

Her türlü desteğiyle yanımda olan eşim Erdal ESEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

FATMA ESEN

Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması, 10-FF-32 nolu DÜBAP projesi ile
Dicle Üniversitesi tarafından desteklenmektedir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
DESTEK.....	II
AMAÇ	VII
ÖZET	VIII
ABSTRACT.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
KISALTMA VE SİMGELER.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1.ÇEVRE KİRLİLİĞİ	5
2.1.1.Çevre Kirliliğine Genel Bakış.....	5
2.1.2.Su Kirliliği.....	5
2.1.3.Su Standartları.....	6
2.2.AĞIR METALLER	8
2.2.1.Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	8
2.2.2.Kurşun	9
2.2.3.Kurşunun Bulunuşu	10
2.2.4.Kurşunun Biyolojisi	10
2.2.5.Kurşunun Kullanılışı.....	11
2.2.6.Kurşunun Bileşikleri.....	11

2.3. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	13
2.3.1. Gaz Adsorpsiyonu.....	15
2.3.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon.....	16
2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri.....	18
2.3.4. Adsorpsiyon Dinamiği.....	25
2.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	31
2.4. UÇUCU KÜL HAKKINDA GENEL BİLGİLER	33
2.4.1. Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri.....	34
2.4.2. Uçucu Külün Kullanım Alanları.....	37
3. ATOMİK SPEKTROSKOPİ	39
3.1. GENEL HUSUSLAR.....	39
3.1.2. Atomlaştırma.....	40
3.2. ATOMİK SPEKTROSKOPİ	41
3.2.1. Atomik Absorpsiyonda Çizgi Genişlemeleri.....	41
3.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaşma Esnasında	43
Meydana Gelen Radikal Moleküller	
3.2.3. Alev Atomlaştırılması.....	44
3.2.4. Alev Yapısı	44
3.2.5. Alevli Atomlaştırıcılar.....	45
3.2.6. Elektrotermal Atomlaştırıcılar.....	46
3.3. KULLANILAN METOTLAR VE CİHAZLAR.....	47
3.3.1. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	49
3.3.2. Kaynak Modülasyonu.....	49

3.3.3.Tek Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Cihazları.....	50
3.3.4.Çift Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Cihazları.....	50
4. KAYNAK ÖZETLERİ.....	51
5.MATERYAL VE METOT	55
5.1.Kullanılan Absorbanlar ve Kimyasal Maddeler.....	55
5.1.1.Külün Hazırlanması.....	55
5.1.2.Kimyasal Maddeler.....	56
5.1.3.Kullanılan Cihazlar.....	56
5.1.4.Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	57
5.2. Pb için Adsorpsiyon Deneyleri.....	57
5.2.1.Konsantrasyon Deneyleri.....	57
5.2.2.Madde Miktarı Deneyleri.....	57
5.3.3.pH Deneyleri.....	58
5.4.4.Sıcaklık Deneyleri.....	58
5.4.5.Denge Temas Süresi Deneyleri.....	58
5.4.6.Yöntem.....	58
6.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	58
6.1.Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi.....	58
6.2.Adsorplayıcı Miktarının Adsorpsiyona Etkisi.....	59
6.3.Adsorpsiyona pH Etkisi.....	59
6.4.Adsorpsiyona Sıcaklık ve Denge Temas Süresi Etkisi.....	59
6.5.Adsorpsiyon Kinetikleri.....	60

6.6.Adsorpsiyon İzotermi.....	60
6.6.1.Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	61
6.6.2.Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	61
6.7.Termodinamik Parametreler.....	61
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	62
8.KAYNAKLAR.....	78

AMAÇ

Sanayi ve endüstri alanında enerji kaynağı olarak önemli yer tutan kömürler, kullanıldıktan sonra geriye atık olarak küllerini bırakırlar. Bu atık olan küllerin tekrar kullanımı için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri küllerin adsorbant olarak kullanılmasıdır. Bir külün kullanıldığı adsorpsiyon işleminde maksimum verim elde etmek için külü iyi tanımalı ve ona göre optimum koşullar belirlenmelidir.

Yapılan bu çalışmadaki amaç, endüstriyel ve fabrika atıklarındaki Pb(II) iyonunun kolay,ucuz bir yöntemle nasıl ortamdan uzaklaştırabileceğimizi ve bunun optimum koşullarını belirlemektir. Bunun için yaptığımız çalışmada adsorpsiyonun hem kinetik hem de termodinamik parametreleri belirlendi.

Alınan sonuçlar Şırnak asfaltit kömür külünün iyi bir adsorbant olduğunu gösterdi.

ÖZET

Katı ya da sıvı yüzeylerine çarpan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon çevre kirliliğini gidermede yaygınca kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Bununla beraber adsorpsiyonda maliyet önemli bir parametredir. Bu nedenle zararlı atıkların işlenmesi için düşük maliyetli yerel kaynakların kullanımı çevresel biyoteknolojinin gelişimi için önemlidir.

Bu çalışmada maliyeti çok düşük olan Şırnak asfaltit kömürünün külü adsorplayıcı olarak kullanıldı ve sulu çözülden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorpsiyon çalışmalarında; başlangıç derişimi, adsorbent dozu, pH, denge temas süresi ve sıcaklık etkisi incelendi.

Belirli miktardaki adsorplayıcı, başlangıç derişimi belli olan metal iyonu çözeltisinin, belli miktarı ile karıştırılarak, zamanla denge derişimindeki azalma ölçümleri ile kinetik veriler elde edildi. Denge süresi belirlendi. Bu kinetik veriler psödo-birinci ve psödo-ikinci mertebeye hız modellerinde değerlendirilerek adsorpsiyon hız sabitleri hesaplandı. Farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri kullanılarak aktifleşme enerjisi hesaplandı.

Adsorplayıcının sabit miktarı ile derişimleri farklı bir seri çözelti tespit edilen denge süresince çalkalandı. Denge süresi sonunda çözeltiler analiz edilerek denge derişimleri belirlendi. Denge derişimine karşı birim miktar adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edildi. Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinde değerlendirilerek adsorpsiyon izoterm sabitleri ve yine bu veriler yardımı ile serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

ANAHTAR KELİMELELER: Adsorpsiyon, Kurşun, Kül, Kömür ve çevre kirliliği.

SUMMARY

Adherence of the gases that collide solid or liquid surfaces or that of dissolved substances is called adsorption. Adsorption is the one of efficient methods widely used for removal of environmental pollution. However, cost is an important parameter in this process and use of low cost local resources to process harmful wastes is also important for development of environmental biotechnology.

In the present study, very low cost Şırnak asphaltite coal ash was used as adsorbent and Pb(II) ions were removed from aqueous solution. In the adsorption studies, influence of initial concentration, adsorbent dosage, pH, equilibrium contact time and temperature was investigated.

A certain amount of adsorbent was mixed with a certain amount of metal ion solution. Initial concentration of which was known and reduction in equilibrium concentration as a function of time was measured. Thus kinetic data were obtained and equilibrium time was determined. Then these kinetic data were evaluated pseudo-first order and pseudo-second order rate models and so adsorption cost were established. Furthermore, activation energy was calculated by using rate constants in different temperatures.

A certain amount of adsorbent and a series of solution in different concentrations were agitated for the determination of equilibrium time. Adsorption isotherms were obtained by plotting amount of the metal ion adsorbed on unit amount of adsorbent versus equilibrium constant. Then adsorption isotherm data were assessed Freundlich and Langmuir isotherm models. Thermodynamic parameters such as adsorption isotherm constants, changes in free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were calculated by the aid of these data.

KEY WORDS: Adsorption, Lead, Ash, Coal and environmental pollution.

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1: Şırnak asfaltit kömürünün ve külünün minerolojik analizi.....	64
Tablo 2: Şırnak asfaltit külünün elementel analizi sonuçları.....	65
Tablo 3: Adsorpsiyon sonrası minerolojik analiz sonuçları.....	66
Tablo 4. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.....	67
Tablo 5. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren... denkleminde değerlendirilmesi	68
Tablo 6. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay ... denkleminde değerlendirilmesi	69
Tablo 7. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki..... Lagergren hız sabitleri	69
Tablo8. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki..... Ho-McKay hız sabitleri	70
Tablo 9. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius..... denkleminde değerlendirilmesi ve Ea değeri	70
Tablo 10. Kurşun adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.....	71
Tablo 11. Kurşun'un Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	71
Tablo 12. Kurşun'un Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	72
Tablo 13. Kurşun'a ait termodinamik parametreler.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.1. Külün farklı konsantrasyonlardaki Pb(II) adsorpsiyonu.....	73
Şekil.2. Adsorban miktarına karşı Pb(II) metalinin adsorpsiyonu.....	73
Şekil.3. Pb(II) metalinin farklı pH'larda kül üzerinde adsopsiyonu.....	74
Şekil.4. Pb(II) adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi.....	74
Şekil.5.Sulu çözeltiden külle Pb(II) adsorpsiyonuna ait kinetik eğrilerin Lagergren..... çizimleri.	75
Şekil.6.Sulu çözeltiden külle Pb(II) adsorpsiyonuna ait kinetik eğrilerinHo-McKay..... çizimleri	75
Şekil.7.Sulu çözeltiden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.....	76
Şekil.8.Sulu çözeltiden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.....	76
Şekil.9.Sulu çözeltiden külle Pb(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izoterm... çizimleri	77
Şekil .10. Sulu çözeltiden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon ... izoterm çizimleri.	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C_0	: Metalin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_{ads}	: Adsorbent tarafından tutulan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
m	: Adsorbentin kütlesi (g/L)
K_f	: Freundlich İzoterminde adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
n	: Freundlich İzotermine adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
b	: Langmiur adsorpsiyon izotermine ait deneysel Sabit
q_{max}	: Langmiur adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
q_e	: Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)
t (dak)	: Zaman (dakika)
T	: Sıcaklık (°C)
V	: Kullanılan çözelti hacmi (L)
W	: Kullanılan adsorbentin miktarı (g)
X	: Adsorplanan maddenin kütlesi (mg)
ΔS^0	: Standart entropi (j/mol)
ΔG^0	: Standart Gibbs serbest enerji (j/mol)
ΔH^0	: Standart entalpi (j/mol)

t	: dakika
g	: Gram
ml	: Mililitre
L	: Litre
mg	: Miligram
nm	: nanometre
R	: Gaz sabiti (8.314 kJ/molK)
R²	: Korelasyon katsayısı
ln	: e tabanına göre logaritma
Ads	: Adsorpsiyon

1. GİRİŞ

Son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir¹.

Söz konusu sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni alternatif ürünler sunarken küçümsenmeyecek oranda nitel-nicel yönden oldukça farklı atıklar oluşturmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtımı yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım ise, ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstri kuruluşlarının önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır².

Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atık sularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmaktadır. Atıklarında ise civa, çinko, kobalt, bakır, demir, nikel, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir³.

Toksik metaller sık sık endüstriyel sektörler tarafından çevreye boşaltılmakta, bu boşaltım taze su kaynaklarının ve deniz sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Dünyanın belirli bölgelerinde bu kirlilik hala artmaktadır. Çizelge 1. 1'de farklı endüstriyel sektörlerin su kirliliği üzerindeki etkileri verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi kirliliğin genelinde (% 85'den fazla) 4 endüstri sektörü; kimyasallar, petrol, kağıt ve başlıca metaller sorumludur⁴⁻⁶.

Su kirliliğinin en büyük kaynaklarından biri ağır metal kirliliğidir ve ağır metallerin çevreye salınması oldukça büyük orandadır. Bunlardan bazılarının zehirli oldukları ya da birçok yaşam formları üzerinde zararlı etki gösterdikleri iyi bilinmektedir. Bununla beraber bu metallerin endüstriyel yaşamda birçok uygulamaları

vardır. Bunların arasında krom, nikel, antimon ve mangan gibi metaller yer almaktadır. Bu nedenle kirli sular çevreye boşaltılmadan önce ağır metal konsantrasyonunun düşürülmesi gerekir⁷⁻¹⁰.

Çizelge 1. 1. Su kirliliğine neden olan çeşitli sektörler ve payları

Sektör	%	Sektör	%
Kereste	0,01	Elektrik	0,09
Makina	0,01	Çelik/kil/cam	0,10
Taşıma araçları	0,01	Besin	0,53
Tekstil	0,02	Diğerleri	1,97
Plastik	0,04	Başlıca metaller	2,41
Deri	0,04	Petrol	3,21
Metal imalathaneleri	0,05	Kağıt	8,13
Fotoğrafik malzemeler	0,06	Kimyasallar	83,32

Atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması ve suların temizlenmesi için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran ile ayırma işlemleri ve elektrokimyasal çöktürme gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1. 2’de verilmiştir¹¹. Ancak bunların çoğu maliyet işlemleri göz önüne alındığında ekonomik olmadıkları ve yeteri kadar temizlemedikleri düşünülmektedir. Genellikle arzu edilen kaliteyi sağlamak için değişik tekniklerin kombinasyonu kullanılır. Bu nedenle zararlı atıkların işlenmesi için daha ekonomik yerel biyokimyasal bozunabilir kaynakların kullanımı çevresel biyoteknolojinin gelişimi için uygun olduğu öngörülmektedir⁵⁻¹⁰.

Çizelge 1. 2. Temizleme metotlarının bazı avantaj ve dezavantajları¹¹

Metot	Avantajları	Dezavantajları	M ³ başına tüketilen enerji
Etkisizleştirme/ Çöktürme	*Önemli konsantrasyonlarda metal iyonlarını içeren yüksek akış hızlı akımlara uygulanabilir.	*%50 nem içeren büyük hacimli çamurların ürünü *Çözünür olduğundan, 0,1-3 ppm kalıcı iyon konsantrasyonu ile sınırlıdır *Çöktürmeden önce Cr ⁺⁶ 'yı Cr ⁺² 'ye indirmek gerekir *Organometalik bileşiklerin aralığında etkisi azalır.	2,1-3,7 kWh
İyon değiştirme	*Metal iyonlarını seçici olarak ekstrakte eder *Akımları temizleme hızı yüksektir *Rejenerasyonu kolaydır	*Yüksek akış hızı ya da yüksek metal içeriğinde etkisi daha azdır *Tanecikler, yükseltgenler vb. içeriklerin öncelikle temizlenmesi gerekir *Yüksek fiyat *Bazı iyon değiştiricilerin çevirim ömürlerinin sonunda atılan atık olması	0,3 kWh
Aktif kömür kullanımı	*Akımlardaki organik kirliliklerin temizlenmesi için etkilidir	*Bir saatte işlenen akımın hacmi kullanılan aktif karbonunun 3 katı kadardır. *Pirolizle karbonun rejenerasyonu sırasında yaklaşık %10'u kaybolur *Maliyeti, doğal adsorplayıcılardan yüksektir	≈0,3 kWh
Membran ile Ayırma	*Düşük metal iyonu içeren akımlar için etkilidir	*Yüksek metal konsantrasyonlu akımlar için uygun değil *Membrani korumak için süspansiyon taneciklerinin filtre edilmesi gerekir *M ² başına akış hızı 1-10 L/h ile sınırlıdır	2,1-2,6 kWh
Elektroliz/ Elektrodiyaliz/	*Yüksek metal iyonu içeren akımlar için etkilidir *Düşük işletme maliyeti	*Yüksek sermaye maliyeti *Yüksek laboratuvar şartları *Akış hızı 0,2 M ³ /h'ten daha azdır *Seyreltik çözeltiler için düşük etki gösterir(150-1500 ppm içeren akımlar için ≈ % 40) *5-150 ppm limitlerinde arıtma daha azdır	2-10 kWh
Biyolojik	*Akımların nitratlaştırılması ya da nitrat giderilmesi için etkilidir *Diğer metotlarla işlenmiş akımlar için daha etkili bir metot olarak kullanılabilir	*Yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarını içeren akımlara uygulanmaz *Kolayca yükseltgenen bileşikler gibi kirleticiler sistemin biyolojik dengesini bozabilirler. *Bakterinin beslenmesi ucuz değil.	≈0,3 kWh

Adsorpsiyon suda çözülmüş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya anorganik atık maddelerin giderimi için uygulanmaktadır. Sorplayıcı malzemelerin karşılaştırılmasında maliyet önemli bir parametredir. Son zamanlarda bir çok çalışmada, ağaç kabuğu, zengin tanin içerikli materyaller, lignin, çitosan, ölü biyokütleler, deniz yosunu, ksantan, zeolitler, killer, modifiye yün, pamuk, kum, kemik, jelatin, boncuk ve yemiş kabukları gibi düşük maliyetli sorplayıcılar kullanılmıştır¹¹. Düşük maliyetli sorplayıcı doğada bol miktarda bulunan, yan ürün ya da başka bir endüstrinin atık ürünü olarak tanımlanır. Ancak adsorpsiyon kapasiteleri küçüktür¹².

Bu çalışmada, adsorplayıcı olarak yanmış kömür artıklarının külü kullanıldı. Bu atık kül kullanılarak atık kül üzerinde metal adsorpsiyonu amaçlandı. Yapılan ön denemeler sonucunda kurşun iyonu adsorpsiyonu çalışılmasına karar verildi. Bu nedenle bu çalışmada atık kül ile sulu çözeltiden kurşun iyonunun adsorpsiyonu incelendi. Kinetik çalışmalar yapılarak denge temas süresi belirlendi. Kinetik veriler psödo birinci ve ikinci mertebe hız denklemlerinde değerlendirilerek hız sabitleri ve aktifleşme enerjisi hesaplandı.

Adsorpsiyon çalışmalarında metal iyonun başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, adsorplayıcı dozu ve pH etkisi gibi parametreler incelenmektedir. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi çizilir, adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerinde değerlendirilerek bu modellere ait izoterm sabitleri bulunmaktadır. Adsorpsiyon termodinamiği incelenerek adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0), entalpisi (ΔH^0) ve entropisi (ΔS^0) hesaplanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

2.1.1. Çevre Kirliliğine Genel Bakış

Endüstriyel çağ iki yüzyıl önce başlamış ve bu çağda nüfus 1 milyardan 6 milyara çıkmıştır. Bununla beraber bu çağda yeni teknolojiler de gelişmiş ve beraberinde çevre sorunlarını getirmiştir¹³.

Çevre sorunları ilk defa 1869 yılında Massachusetts (ABD) Halk Sağlığı komitesince ele alınmış ve bu konuda çok önemli bir de bildiri yayınlanmıştır. Bu bildiride her insanın temiz havaya, suya ve toprağa ihtiyacı olduğu ve bunların sadece bir grup insanın değil, bütün insanların ortak hazineleri olduğu, bir kimsenin bilmeyerek de olsa bunları kirletmeyeceği vurgulanmıştır. Ancak bu bildirinin gerekleri ilgili otoritelerce yeterince uygulanamamıştır. Birleşmiş Milletler Çevre Teşkilatı tarafından 1972 yılında Stockholm’de düzenlenen “Dünya Çevre Sorunları Konferansı” ile çevre konusu ilk kez uluslararası düzeyde ele alınmış olup bu konferansın sonucunda çevre konuları tüm dünyada iyice duyulmuş ve bu sorunlara değinilmeye başlanmıştır.Çevreye zarar veren atıklar, kaynakları bakımından üç grup altında toplanabilir; tehlikeli atıklar, evsel atıklar ve özel atıklar¹⁴.

2.1.2. Su Kirliliği

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde kısaca kullanma amacına bağlı olarak, su kalitesinde düşme ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir¹⁵.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından verilen sınıflandırmaya göre, yüzeysel sularda kirliliğe neden olabilecek unsurlar şunlardır¹¹⁻¹⁷.

1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar
2. Organik maddeler
3. Endüstriyel atıklar

4. Yağlar ve benzeri maddeler
5. Sentetik deterjanlar
6. Radyoaktivite
7. Zirai mücadele ilaçları
8. Yapay organik kimyasal maddeler
9. Ağır metaller
10. Yapay ve doğal tarımsal gübreler
11. Atık ısı.

Başlıca 11 grup halinde verilen bu kirleticilerin toplam dört ana kaynaktan oluştuğu kabul edilir. Bunlar;

1. Endüstriyel işlem ve atıklar
2. Tarımsal faaliyetler
3. Evsel atıklar
4. Diğer birçok kaynaklardır.

2.1.3. Su Standartları

Halen elde su standartları esas alınacak bir belge yoktur. Bunun başlıca nedeni, konunun çok karmaşık ve çok yönlü olmasıdır. Buna rağmen yerel de olsa bir şeyler yapılmış ve bazı standartlar çıkarılmıştır. Bu standartlar başlıca iki gruba ayrılır¹¹.

1. Akarsulardaki su kalitesini dikkate alan standartlar
2. Atık suların kalitesini dikkate alan standartlar

Temiz su kavramı, suyun kullanımını amacına bağlı olarak değişir. Su başlıca beş alanda kullanılır:

1. Bilimsel araştırma ve sağlık (kimyaca saf su ve özel çözeltiler)
2. İçme ve kullanma suyu
3. Tarımsal sulama suyu
4. Endüstriyel amaçlarla kullanılan su
5. Doğal çevre-balık-vahşi yaşam suyu

Herhangi bir su örneği, bu amaçlardan biri için çok kirli olabilirken, diğer amaçlı kullanıma uygun düşebilir¹⁷.

Devletler durumlarına ve imkânlarına göre akarsuları için çeşitli kanunlar veya konuyu aydınlatmayı amaçlayan yazılı metinler çıkarmışlardır. Bunlardan en çok dikkat çekenlerden biri, 1965 yılında ABD’de çıkarılan ve akarsuları, içlerinde çözünmüş halde bulunan oksijen konsantrasyonuna göre A, B, C ve D grubu diye dört gruba ayıran kanundur. Bu kanuna göre akarsuların ihtiva ettikleri oksijen konsantrasyonları Çizelge 2. 1’de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Akarsuların ihtiva ettiği çözünmüş oksijen konsantrasyonuna (ÇOK) göre sınıflandırılması

Akarsu Grubu	ÇOK (mg/L)	Kullanılacağı yerler	Koliformları (100 mL’de)
A	5 (en az)	İçme ve evlerde her amaç için	50 (en çok)
B	4 (en az)	Spor işlerinde balıkçılıkta içme hariç her işte	500 (en çok)
C	4 (en az)	Temas edilmeyen hallerde, balıkçılıkta, gezinti vs.	5000 (en çok)
D	3 (en az)	Tarım, endüstri sayılan yerlerin dışında	-

Su kirliliğinin en büyük kaynaklarından biri ağır metal kirliliğidir ve ağır metallerin çevreye salınması oldukça büyük orandadır. Bunlardan bazılarının zehirli oldukları yada birçok yaşam formları üzerinde zararlı etki gösterdikleri iyi bilinmektedir. Bununla beraber bu metallerin endüstriyel yaşamda birçok uygulamaları vardır. Bunların arasında krom, nikel, kurşun, antimon ve mangan yer almaktadır^{7, 8}.

2.2. AĞIR METALLER

“Metal” sözcüğü, anlamı aramak olan eski Yunanca bir kökten gelmektedir ve metallerin başlangıçta ne denli bulunur olduklarını gösterir¹⁸. Metaller, bilinen en değerli maddeler arasındadır. İnsanoğlu bunları çok eski zamanlardan beri kullanmaktadır. Başka bir deyişle metaller medeniyetlerin gelişmesinde büyük rolü olan maddelerdir¹⁹.

Ağır metaller terimi yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha büyük olan metaller ve yarı metaller için kullanılan bir terimdir²⁰. Ağır metaller genellikle metal kaplama endüstrisi, otomobil endüstrisi, elektriksel ve elektronik materyallerin üretilmesi ve kullanılması, boru, boya, silah ve lastik endüstrilerinde kullanılır. Diğer kirleticilerle karşılaştırıldığında metallerin daha önemli olması bu maddelerin sulu ortamda biyolojik olarak ayrışmamasından kaynaklanır. Ağır metaller besin zincirine girerek canlı dokularda birikebilmektedir. Bu durum besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşmalarına neden olmaktadır. Hemen hemen bütün metaller; su içinde yaşayan organizmaların yanı sıra, maruziyet seviyesi yeterince yüksekse insanlar için de toksik etki gösterirler. İnsan sağlığı ve su ekosistemleri üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle metal iyonları çeşitli yöntemlerle su ve atık sulardan giderilmelidir^{21,22}.

2.2.1. Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Son zamanlarda ağır metallerin hem en önemli, hem de en tehlikeli maddeler olduğu belirtilmektedir. Bazı araştırmacılar, ağır metal kirlenmesini en ciddi çevre problemi olarak değerlendirmektedirler. Endüstri atıklarından kaynaklanan ağır metallerin, su kirliliğinde oynadıkları rol büyüktür. Bu metaller; insan, hayvan ve bitki için tehlike arz etmektedir. Besin zinciri ve özellikle su ile insan vücuduna giren bu ağır metaller ciddi hastalıklara, hatta ölüme yol açmaktadırlar (Çizelge 2. 2)²³.

Çizelge 2. 2. Ağır Metallerin insan sağlığına etkileri²³

Ağır Metaller	Olumsuz Etkiler	Sağlık Problemi
Kurşun, Civa, Krom, Nikel, Fosfor, Demir, Eter, Benzen, Formaldehit, Trikloretilen	Nörolojik Etkiler	IQ2DQ Gerileme, Okul aktivitesinde azalma, Dikkat toplama güçlüğü, Unutkanlık, Aşırı huzursuzluk, Davranış bozuklukları, İşitme azlığı, Kurşun nöropatisi, Ensefalopati, Koma, Ölüm
Nikel, Alüminyum, Eter, Formaldehit	Solunum sistemi üzerine etkileri	Öksürük, Nefes darlığı, Siyanoz (Morarma), Retrosetral Ağrısı, Taşikardi, Ölüm
Kurşun, Sülfonal, Ksilen	Endokrin etkileri	Vitamin D metabolizmasında bozulma hücre gelişimi ve maturasyonunda bozulma
Kurşun, Civa, Krom, Nikel, Fosfor, Anilin, Fenol, Formaldehit, Trikloretilen	Renal etkiler	Renal tübüler disfonksiyon kronik interstisyel nefropati ürik asit atılımında azalma bun ve serumkreatinin artışı aminoasiduri, glikozüri, fosfatüri
Kurşun,	Reprodiktif etkiler	Düşük doğum ağırlığı, prematüre doğum spontan abortus, sperm sayısı ve motilesinde azalma
Kurşun,	Kan basıncına etkileri	Sistolik kan basıncında artış
Kurşun, Civa, Krom, Nikel, Trikloretil	Karsinojik etkiler	Farelerde böbrek timörü insanda akciğer kanseri
Nikel, Benzen, Anilin, Fenol, Formaldehit, silen	Dermatolojik etkiler	Kaşıntı, Kızarıklık, Kanama, Deride parestezi (Duyu algılamasında sapma)

2.2.2 Kurşun

Sembölü:Pb **Atom numarası:**82 **Atom tartısı:**207,19 **Yoğunluğu:**11,34

Erime noktası: 327 °C **Kaynama noktası:** 1755°C

Değerlikleri: 2+ 4+ **Elektronları:** 2,8,18,32,18,4

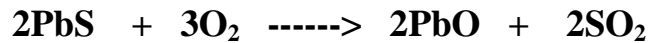
izotopları: 204(% 1,5) ; 206(% 28,6) ; 207(% 22,6) ; 208(% 52,4).

2.2.3. Kurşunun Bulunuşu:Kurşun ilk çağda da biliniyordu.Bu metal doğada PbS , PbCO₃, PbCrO₄ ve PbSO₄ şeklinde bulunur.

2.2.4.Kurşunun Biyolojisi:Kurşunun biyolojik olarak bir rolünün bulunmaması muhtemeldir.Bu metalin tuzları çok zehirlidir;kurşundan yapılmış su borularından içme suyuna geçen eser miktardaki kurşun bileşikleri uygun olmayan şartlar altında kronik kurşun zehirlenmelerini meydana getirirler.Ressamlarda da boya olarak kullanılan üstübeçten dolayı kurşun zehirlenmesi sık rastlanılan bir meslek hastalığıdır.Besin maddelerinin hazırlanmasında kurşun kapların kullanılması yasaktır. Canlıların ihtiyaç duymadığı kurşun bir nörotoksin ve birçok yerde kirliliğe neden olan bir elementtir.Çevre kirliliğine neden olan kurşun kaynakları; petrol egsoz gazı , petrol partikülleri , fosil yakıtlarının toprakta yanması , yüksek miktarda kurşun içeren eski boya partikülleri , bazı geleneksel etnik kozmetikler , lehim, su boruları. Pestisit, kurşun madenciligi sayılabilir.

Diğer elementlerle karşılaştırıldığında kurşun diğer ağır metaller kadar zehirli ve biyolojik olarak elverişli değildir.Ancak çevrede daha çok bulunur ve memeli vücudunda biriken bir toksindir, kan hücrelerinin inşa edildiği kemik iliklerinde birikebilir.Hemoglobinin hem bölümünün inşasında 5. bölge kurşun tarafından etkilenir,ancak en çok etkilenen iki enzim ferrokatalase ve amino levulinic dehidrataz (ALAD)'dır.Hem sentezinin bu inhibisyonu anemi ile sonuçlanır.Kurşuna maruz kalma sonucu böbrek tahribatı meydana gelir.Civa gibi kurşun da güçlü bir nörotoksindir ve akut kurşun zehirlenmesine bağlı birçok patolojik vaka bulunur,bunlardan en karakteristik olanı beyin ödemidir.Ancak akut zehirlenmeye neden olmayacak kadar kurşun adsorpsiyonunu öğrenme zorluklarını da içeren davranış bozukluğuna neden olabilir.

Element: Kurşun metalini elde etmek için kurşun sülfür PbS ilk önce hava temasında ısıtılır.



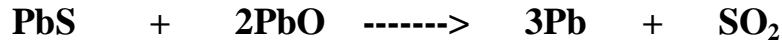
Kurşun -II-Sülfür
Kristal siyah

Suda çözünmez

Kurşun-II-oksit
Sarımtırak kırmızı

Kristal,suda çözünmez

Bundan sonra Şu ikinci reaksiyona göre doğrudan doğruya sıvı halinde kurşun metali elde edilir.



Burada meydana gelen ham kurşun içinde arsenik, antimon ve kalay vardır.Ham kurşun havada okside edilirse içinde bulunan diğer elementler kurşundan daha önce okside olduklarından kurşun diğer metallere ayrılabilir ve 400°C 'de NaNO₃ ve NaOH karışımı ile eritmek ile temizlenebilir.Bu taktirde ham kurşunun içinde bulunan metaller nitrat tarafından oksitlenme sonucunda stannat , antimonat ve arsenat Őekline geçerler.Geriye erimiş tuz karıŐımında çözünmeyen sıvı halindeki kurşun kalır, bu da akıtılmak suretiyle fırından dıŐarıya çıkarılır.

2.2.5. Kurşunun KullanıŐı: Kurşun havanın rutubetine ve birçok asitlere karşı dayanıklı olduğundan kimya endüstrisinde bazı cihazların i kısımlarının kaplanmasında kullanılır.Kurşun levhalar bina üstlerini örtmekte kullanılır.

Saçma, içinde %0,2-0,5 arsenik bulunan bir kurşun alaŐımıdır.Matbaalarda kullanılan **matbaa harfleri madeni,** %80 kurşun ile %20 antimon ve kalaydan oluşan bir alaŐımdır.Optik camların kırılma katsayısını arttırmak amacıyla bunlara, yapımları esnasında kurşun bileşikleri ilave edilmiştir.üretilen kurşunun büyük bir kısmı kurşun akümülatörlerin yapımında kullanılır.

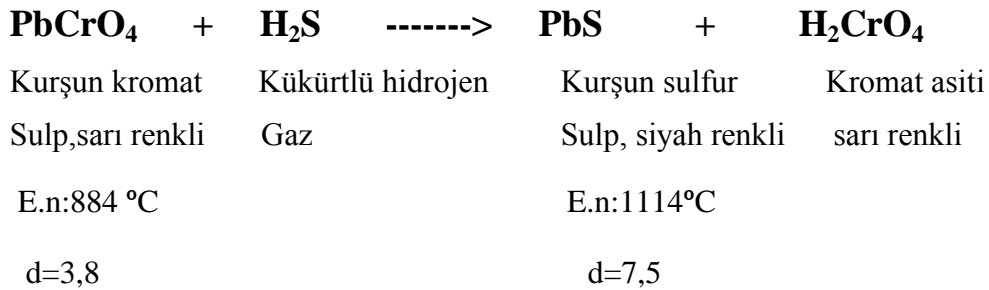
2.2.6. Kurşunun bileşikleri: Kalay gibi kurşun da 2+ ve 4+ değerlikli tuzlar oluŐturur.Erime noktası 890 °C ,yoğunluğu 9,5 olan ve masiko adıyla anılan PbO sarı ve turuncu olmak üzere modifikasyonu halinde bulunur.Kurşun havada ısıtıldığı taktirde yüzeyinde bir PbO tabakası teşekkül eder. Bu oksid suda çözünmez , asitlerde kurşun tuzlarını vererek znr.

Ekseriyetle yanlıŐ olarak kurşun peroksit adı verilen kurşun dioksid PbO₂ kurşun tuzlarının elektrolizinden anoddaki oksidasyonu sonucu meydana gelir.Kahverengi bir toz olan bu cisim 400 °C de O₂ vererek bozunma suretiyle PbO'ya dönüşür.Halbuki kalayın 4+ değerlikli oksidi kızıdırmaya dayanıklıdır.Genellikle kurşunun 2+ değerlikli bileşikleri 4+ değerliklerine nazaran daha dayanıklıdır.Kurşun da 4+ değerlikli kademesinde kalay ve silisyum gibi anyon teŐkil edicidir;serbest olarak bulunmayan H₄PbO₄ plumbat asidinin tuzlarına Plumbatlar denir.Bunların en önemlisi 2+ değerlikli PbSO₄ kurşunun bu asitle oluşturduğu kurşun plumbat Pb(PbO₄) ,yani slgen veya diğer adı minyumdur.

Suda çözünmeyen kırmızı bir toz olan bu madde beziryağı ile karıştırılarak kırmızı yağlı boya olarak ,demirden yapılmış eşyayı paslanmaktan korumakta kullanılır.Bu oksid 300°C den itibaren bozunmaya başlayarak PbO'yu meydana getirir.Minyum oksidasyon katalizörü olarak yağlı boyadaki beziryağının sertleşmesini hızlandırır.Bunun sonucunda meydana gelen yağlı boya tabakası demirin yüzeyini havanın etkisinden korumuş olur. Minyum demirin yüzeyini havanın etkisinden korumuş olur.Minyum demirin yüzeyinin pasifleştirmek suretiyle de paslanmanın önüne geçer.

Kurşun klorür PbCl₂: Erime noktası 498°C olan ve suda az çözünen (20°C'de %0,8) bir tuzdur.Renksiz olan Pb(NO₃)₂ ve kurşun asetat Pb(CH₃COO)₂.3H₂O sudaki çözünürlükleri fazla olan kurşun tuzları olarak teknikte kullanılırlar.PbCO₃ ve PbSO₄ beyaz renkli maddeler olup suda çözünmezler.

Kurşun kromat PbCrO₄: Kırmızımtarak sarı renkte olan ve yağlı boyaların yapılmasında kullanılan boyar maddelerin önemlilerinden biridir,fakat PbS oluşumundan dolayı PbCrO₄'lü yağlı boyalar bir müddet sonra esmerleşirler.

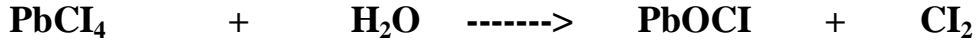


Üstübeç: İlk çağdan beri bilinmekte olan bazik bir kurşun karbonat 2PbCO₃.Pb(OH)₂ yani üstübeç örtme yeteneği en fazla olan beyaz toz bir boyadır.Bu madde asetik asit buharlarının hava temasından uzun müddet kurşun levhalara etki etmesiyle teşekkül eden kurşun asetatın, havanın CO₂'si resiriyle bazik karbonata çevrilmesi , bununda toz halinde ayrılması ile elde edilir. Üstübeğin bir sakıncası oturulan yerlerde bulunan eser miktardaki H₂S'in etkisiyle yavaş yavaş siyah renkli PbS'e dönüşmesidir.

Üstübeç ile boyanmış eski yağlı boya tabloların esmerleşmesi bundan ileri gelir; böyle tablolar dikkatli olarak H₂O₂ ile muamele edilmek suretiyle tekrar beyazlaştırılır. Bu takdirde siyah PbS, beyaz renkli olan PbSO₄'ta dönüştürülmüş olur.



Kurşunun 4+ değerlikli tuzlarından Pb(SO₄)₂ ve PbCl₂ su tarafından hidroliz edilibilir.



Kurşun-IV-klorür

Kurşun- oksii- klorür

Sıvı ,sarı

Kristal, beyaz

E.n.: -15°C

PbCl₄'ün bu tarzdaki bozunmasından laboratuvarında Cl₂ elde etmekte faydalanılır. 1964 yılında üretilen kurşun miktarı yaklaşık 2 milyon ton idi.

Gravimetrik yöntemle; kurşun iyonları ya H₂S ile siyah renkli kurşun sulfür şeklinde ya da sülfat iyonları ile suda çözünmeyen beyaz kurşun sülfat PbSO₄ şeklinde çöktürülmek suretiyle tayin edilir.

2.3. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon denir²⁴. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir.

Adsorpsiyon; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır²⁵. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de, özümlelenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir²⁴. Adsorpsiyon, moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları soğurması bir absorpsiyon olayıdır.

Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza **adsorplayıcı**, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise **adsorplanan** denir ²⁶. Bir katı yüzeyinde adsorplanan madde gaz, sıvı veya sıvı fazda çözülmüş bir bileşen olabilir ²⁷. Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda hakim olarak verilir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. m : adsorplayıcının kütlesini, x ise bu kütle tarafından adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da gaz hacmini gösterir. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında ise basınca sözkonusudur.. Adsorplayıcı madde genellikle katıdır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizler şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar gözenekli yapıya sahiptir ²⁸.

Günümüzde düşük maliyetli ve adsorplama gücü yüksek olan biyolojik kökenli adsorplayıcılar (biyosorplayıcılar) daha çok kullanılmaktadır. Bunlar mısır koçanı, fıstık kabuğu, talaş, tarımsal atıklar, pirinç atıkları, portakal kabuğu, mantar, maya, algler, kitin, yün, gibi ²⁹⁻³⁹.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır:

Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur.

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon) : Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirdiğinden her sistemde cereyan etmez.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması şu şekilde yapılabilir.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.

2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşması ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük derecesindedir.

3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

5. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça azalır, kimyasal adsorpsiyon ise sıcaklık yükseldikçe artar.

6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı veya çok tabakalıdır.

7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kimyasal olarak adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin bir ürünü olabilir⁴⁰.

Adsorplanan maddeye bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır. Gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen **gaz adsorpsiyonu** ve sıvı fazda çözülmüş bileşenlerin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen **çözültiden adsorpsiyon**.

2.3.1 GAZ ADSORPSİYONU

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde meydana gelir²⁴. Adsorplanan gaz molekülleri, adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olgular da termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğundan, sabit sıcaklık ve basınçtaki adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir. ($\Delta G < 0$)⁴¹. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri, adsorplandıkları zaman zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey

üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle, adsorpsiyon sonucunda gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli konuma geçilir; adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi de negatiftir ($\Delta S < 0$). Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad \dots\dots(1.1)$$

eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını sağlar. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir²⁴.

Gaz fazı adsorpsiyonundan; gaz halindeki safsızlıkların çevreden uzaklaştırılmasında, yapı malzemelerinde kullanılan katıların gözenek yapılarının aydınlatılmasında ve heterojen kataliz deneylerinde kullanılan katalizörün önemli fiziksel özelliği olan iç yüzey alanı, dış yüzey alanı ve gözenekliliğinin belirlenmesinde yararlanır.

2.3.2 ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON

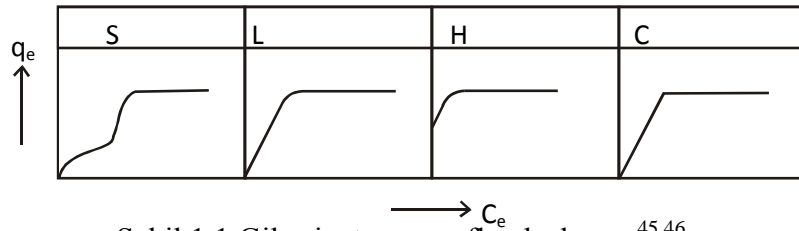
Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözümlerden çözülmüş maddeleri ve bazı durumlarda çözücü de adsorbe ederler⁴². Gazların katı tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözümlerden adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalmaz ya çözücü veya çözülmüş madde tarafından daima örtülüdür²⁴.

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlanabilme, yapı ve molekül kütesidir. Polarlığı yüksek moleküller genellikle suda çok çözünür. Çözünürlüğü yüksek olan moleküller, güçlükle adsorplanabildiğinden, adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanır. Benzer şekilde, yüzeyin çekim kuvveti büyük ise adsorplanan molekülün adsorpsiyonu daha kolay gerçekleşir. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir^{43,44}.

Çözümlerden adsorpsiyona etki eden etmenler; pH, sıcaklık, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplanan derişimi, çalkalama hızı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplayıcının yüzey

fonksiyonel grupları, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

Giles, çözülmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı, çözeltilen adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.1 de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır.



Şekil 1.1 Giles izoterm sınıflandırılması ^{45,46}

S-TİPİ: Bu tip izoterm absis eksenine doğru dışbükeydir. Çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L-TİPİ: Langmiur tipi izoterm olup absis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-TİPİ: Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C-TİPİ: Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır ⁴⁷.

Çözeltilen adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir ²⁸.

Çözeltilen adsorpsiyondan; boyamada, temizlik işlerinde, minerallerin flotasyonunda, kirlilik kontrolünde, iyon değişiminde ve diğer çözeltileri saflaştırma tekniklerinde, spesifik çözünenlerin ölçümünde, sıvı-katı kromatografisinde ve toprak biliminde yararlanılır ²⁷.

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Sabit sıcaklıkta, denge anında adsorplanan madde miktarını q_e (mg/g), çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine (C_e :mg/L) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir ⁴⁸. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir ²⁴. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir ²⁶. Adsorpsiyon izotermelerinden; adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik ve adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi edinilebilir.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre; adsorplayıcı yüzeyi, adsorplama kapasitesi bakımından homojendir. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Her bir adsorpsiyon alanında en fazla bir molekül adsorplanır. Bu nedenle, Langmuir izotermi, tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar ⁴⁹. Ayrıca adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında, aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir ⁵⁰.

Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \dots(1.2)$$

olup q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e adsorplananın denge derişimi (mg/L) ve q_m ile b ise Langmuir sabitleridir. q_m , adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir ⁵¹. Böylece q_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir. b sabiti sıcaklığa bağlıdır ve

$$b = b_0 \cdot e^{Q_{ads}/RT} \quad \dots(1.3)$$

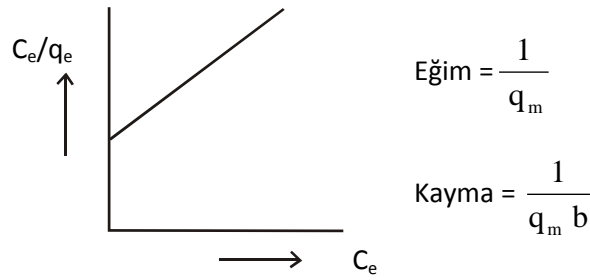
$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots(1.4)$$

bağıntısı ile verilir. b , adsorpsiyon ısısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısısı arttıkça b sabiti artar ²⁴.

b sabiti adsorpsiyon serbest enerjisinin (ΔG) hesaplanmasında kullanılır⁵²:

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots (1.5)$$

C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.2), eğimi $1/q_m$ ve kayma değeri ise $1/q_m b$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden q_m ve b sabitleri hesaplanır.



Şekil 1.2 Langmuir çizgisel izotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli:

$$\frac{P_e}{V_e} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P_e}{V_m} \quad \dots (1.6)$$

olup V_e ; adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P_e ; adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı, V_m ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesidir²⁴.

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak veren Freundlich izoterminde; adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad \dots (1.7)$$

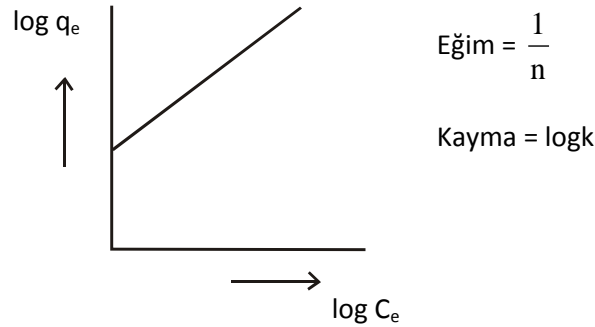
q_e ; denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e denge derişimi (mg/L) ve k ile n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetli ile ilgili Freundlich sabitleridir ⁵². k terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki q_m terimi k 'ya, b ise n 'ye karşılık gelmektedir ⁵³.

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots (1.8)$$

olup $\log C_e$ değerlerine karşılık $\log q_e$ değerleri grafiğe geçilirse (Şekil 1.3) eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir.

Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur.



Şekil 1.3 Freundlich Çizgisel İzotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda, Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log V_e = \log k + \frac{1}{n} \log P_e \quad \dots (1.9)$$

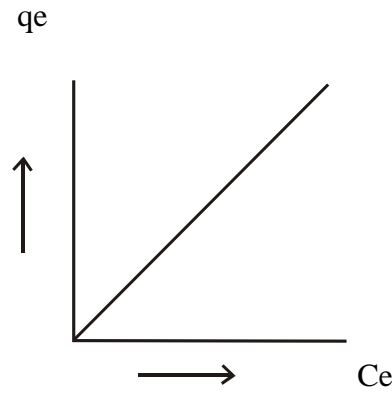
olup V_e ; adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P_e adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncıdır ²⁴.

Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izoterminde, adsorplanan miktar (q_e) ile denge derişimi (C_e) arasında doğrusal bir ilişki vardır:

$$q_e = K_L \cdot C_e \quad \dots (1.10)$$

Nernst izotermindeki K_L , adsorplanan maddenin sudaki ve katı fazdaki çözünürlüklerinin birbirine oranını ifade eder. Bu durumda K_L , Nernst denklemindeki “dağılma katsayısı”na karşılık gelir. C_e (mg/L) değerleri q_e (mg/g) değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, eğimi K_L olan ve orijinden geçen bir doğru elde edilir.



Şekil 1.4 Nernst izotermi ⁵⁴

Dubin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubin-Radushkevich (DR) denklemi ;

$$q_e = q'_m \exp(-K'\epsilon^2) \quad \dots (1.11)$$

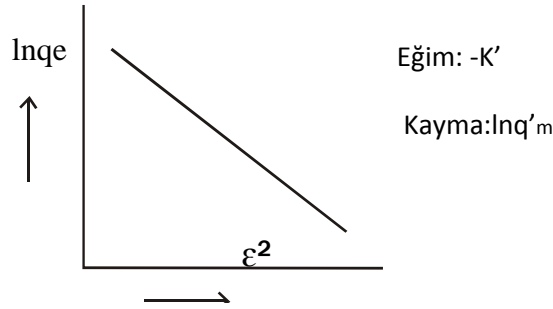
şeklinde olup ϵ ; $RT \ln(1 + 1/C_e)$ değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli, q_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g), q'_m tek tabaka kapasitesi (mg/g), C_e adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L), K' adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit (mol^2/J^2), R evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve T ise mutlak sıcaklıktır (K) ⁵⁵. K' ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir değerdir.

$$E = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \quad \dots (1.12)$$

Ortalama adsorpsiyon enerjisi E, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon hakkında bilgi verir^{56,57}. DR denkleminin çizgisel şekli

$$\ln q_e = \ln q'_m - K' \varepsilon^2 \quad \dots (1.13)$$

olup ε^2 değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.5), eğimi $-K'$ ve kayma değeri $\ln q'_m$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.5. DR Çizgisel izotermi

Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve şöyle ifade edilir⁵⁸:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad \dots (1.14)$$

Temkin izotermi'nin çizgisel şekli;

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$$

olup $B_1 = RT/b$, T mutlak sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti (j/mol K), K_T denge bağlanma sabiti (L/mg⁻¹) ve B_1 adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabittir. Temkin izoterm sabitlerindeki artış, adsorpsiyon ısısının (B_1) sıcaklıkla arttığını, böylece adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir⁵⁹.

Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izotermi'nde adsorplanan birimler arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Frumkin izoterm denklemini şu şekilde ifade edilir:

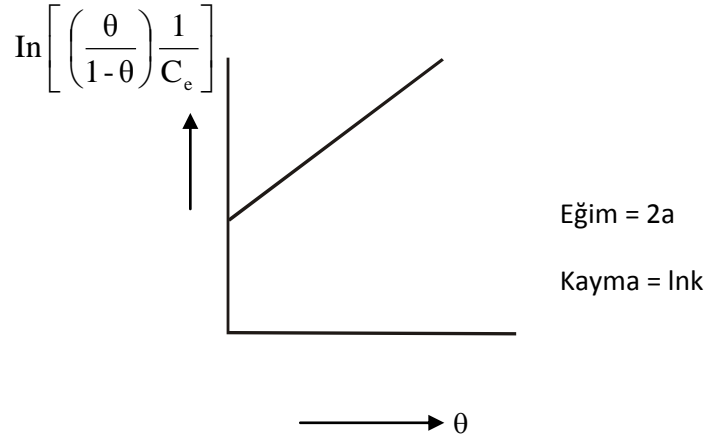
$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e \quad \dots (1.15)$$

θ adsorplayıcı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle kaplanmış kesri ($\theta = q_e/q_m$: q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), q_m tek tabaka kapasitesi (mg/g) C_e ise denge derişimi (mol/L) dir.

Frumkin izoterminin doğrusal şekli

$$\ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad \dots(1.16)$$

olup, θ değerleri $\ln [(\theta/1-\theta) 1/C_e]$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6) eğimi $2a$ ve kayma değeri $\ln k$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.6. Frumkin izoterminin çizgisel şekli

k sabiti adsorpsiyon dengesi ile ilgilidir:

$$\ln k = -\frac{\Delta G}{RT} \quad \dots (1.17)$$

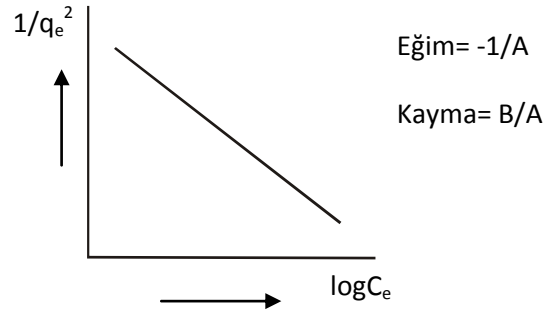
a parametresi ise etkileşim katsayısıdır; adsorplanan birimler arasında çekme kuvveti varsa pozitif, itme kuvveti varsa negatif değer alır. Sıfır olması halinde, adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ki bu durumda Frumkin denklemi Langmuir izotermine uyar⁶⁰. Ayrıca adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yönelmelerindeki farklılık, a parametresinin farklı değerler almasına neden olabilir. Genel olarak, sıcaklık arttıkça adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetleri azalır⁶¹.

Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi

Harkins – Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu, heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklar ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad \dots(1.18)$$

$\log C_e$ değerleri, $1/q_e^2$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.7), eğim ve kayma değerinden A ve B Harkins – Jura sabitleri elde edilir:



Şekil 1.7 Harkins – Jura adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli ⁶².

B sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir.

Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi

Halsey (63) ve Henderson (64) izoterm denklemleri sırasıyla şunlardır:

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n}\right) \ln k \right] - \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \dots(1.19)$$

$$\ln [-\ln (1-C_e)] = \ln k + n \ln q_e \quad \dots (1.20)$$

Bu denklemler çok tabakalı adsorpsiyon için özellikle katı heterogözenekli olduğu zaman geçerlidir ⁶⁵. Halsey – Henderson denklemlerindeki n sabitinin değeri sıcaklık arttıkça azalır. Sıcaklık arttıkça, n değerindeki azalmanın adsorpsiyonu arttırması, olayın endotermik olduğunu gösterir ⁶⁶.

Redlich – Peterson Adsorpsiyon İzotermi

Üç parametrelili Redlich – Peterson izotermi, Langmiur veya Freundlich denklemi ile uygunluğu geliştirmek üzere önerilmiştir. Redlich – Peterson denklemi;

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad \dots (1.21)$$

şeklinde olup, K_{RP} , α_{RP} ve β Redlich – Peterson parametreleridir. β , 0 ile 1 arasında değer alır. $\beta = 1$ için, Redlich – Peterson denklemi, Langmuir denklemine dđnüşür⁶⁷.

2.3.4. Adsorpsiyon Dinamiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltilerden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı – adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı–adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana dek geçer süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilerden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seğilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözeltilerden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde pseudo birinci dereceden⁶⁸ ve pseudo ikinci dereceden⁶⁹ kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

Pseudo Birinci Derece Kinetik Denklemi

Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,1} (q_e - q) \quad \dots (1.22)$$

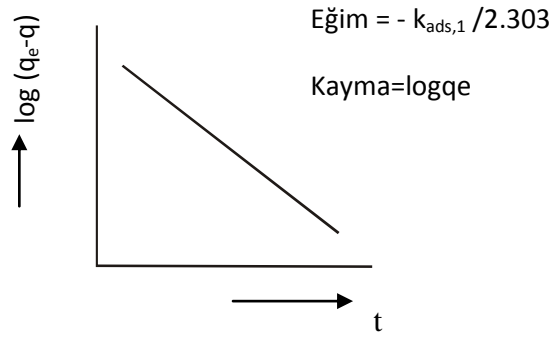
Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g), q herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g), $k_{ads,1}$ (dak^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} \cdot t \quad \dots (1.23)$$

eşitliği elde edilir.

t değerlerine karşılık log (q_e-q) değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 1.8), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads,1}) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan

miktar (q_e) bulunur:



Şekil 1.8. Lagergen denkleminin çizgisel şekli

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e mutlaka bilinmelidir. q_e'nin bilinmediği (ya da belirlenemediği) bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi q_e, t = ∞ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme – yanılma yöntemi ile belirlenir. Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads,1}) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

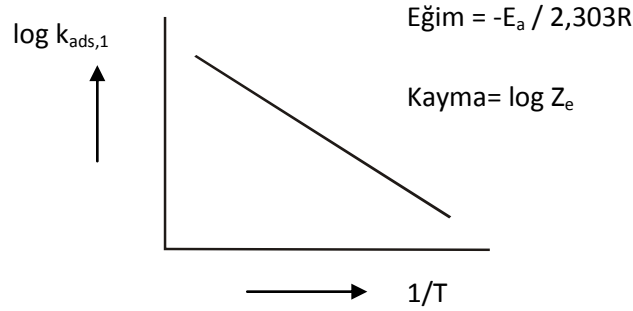
$$k_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \dots (1.24)$$

Z_e; adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir.

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots (1.25)$$

olup, $1/T$ değerleri $\log k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.9), elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir



Şekil 1.9 Arrhenius denkleminin çizgisel şekli

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorp-layıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle $4,2 \text{ kJ/mol}$ - den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler kuv- vetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir ($8,4 \text{ kJ/mol}^- - 83,7 \text{ kJ/mol}^-$). Ayrıca aktivasyon enerji-sinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir⁷⁰.

Pseudo İkinci Derece Kinetik Denklemi

Birçok adsorpsiyon olayında, Lagergren birinci dereceden hız denklemi, dengeye gelene dek geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat pseudo ikinci dereceden hız denklemi (yani Ho-McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

Pseudo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q)^2 \quad \dots (1.26)$$

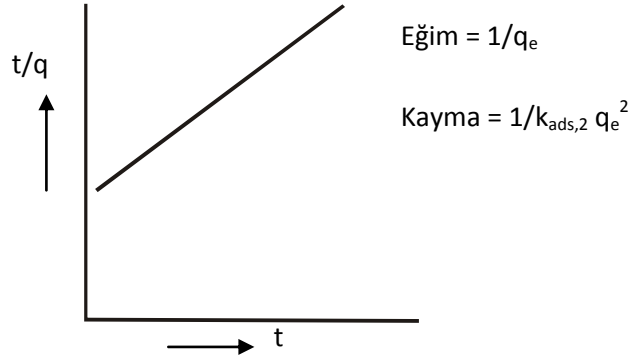
Burada $k_{ads,2}$ adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdak), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve q ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır.

Denklem, $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots (1.27)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.10), elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) bulunur.

:



Şekil 1.10 Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli

Pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece hız denklemlerinden elde edilen kinetik veriler, aşağıdaki dinamik eşitliklerde değerlendirilebilir.

a) Elovich Denklemi :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \dots (1.28)$$

Burada α başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g dak) ve β desorpsiyon hız sabiti (g/mg) dir⁴⁷.

b) Gözenek Difüzyon Denklemi:

$$q = k_p \cdot t^{1/2} \quad \dots (1.29)$$

Burada k_p gözenek difüzyon hız sabitidir⁷¹.

c) Sıvı Film Difüzyon Denklemi:

$$\ln (1-F) = -kt \quad \dots (1.30)$$

Burada F herhangi bir anda adsorplanan miktarın (q) denge anında adsorplanan miktara (q_e) oranıdır. Yani $F=q/q_e$ ve k ise adsorpsiyon hız sabitidir ⁷². Bu denklemlerde α adsorpsiyon hız sabiti β desorpsiyon hız sabiti, k_p gözenek difüzyon hız sabiti ve F ise q/q_e oranıdır.

Kütle Transfer Modelleri

Çözültiden adsorpsiyon mekanizması üç basamaktan oluşur:

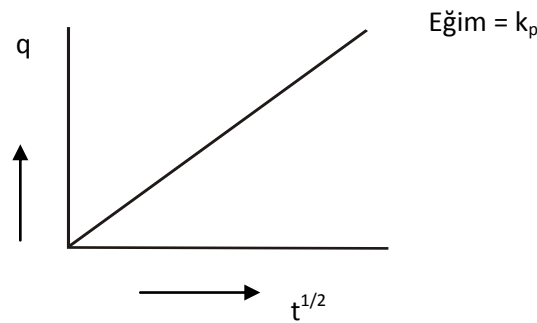
1. Adsorplananın sıvı fazdan, adsorplayıcının dış yüzeyine doğru difüzyonu.
2. Adsorplananın, adsorplayıcının gözeneklerine doğru difüzyonu.
3. Adsorplananın adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutulması ⁷³.

1. Weber – Morris Modeli: Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan miktar, alıkonma süresinin karakökü ile orantılı olarak değişir.

$$q = k_p t^{1/2} \quad \dots (1.31)$$

Burada q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_p gözenek difüzyon hız sabiti (mg/g dak^{1/2}) dir.

Weber – Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.11), orijinden geçen bir doğru elde edilir⁷⁴. Bu durumda gözenek difüzyonu, hız belirleyici basamaktır.

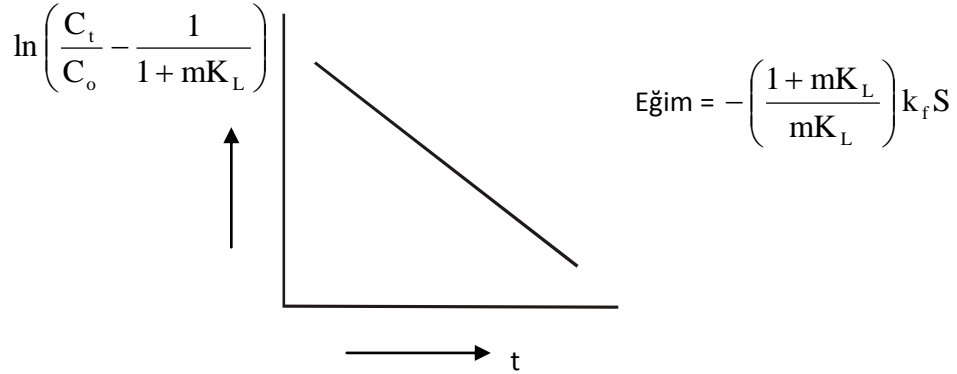


Şekil 1.11 Weber – Morris denkleminin çizgisel şekli.

2- Furusawa – Smith Modeli: Adsorplananın, adsorplayıcı – çözelti ara yüzeyine difüzyonu, dış kütle transferi katsayısının tanımlandığı aşağıdaki eşitlik ile verilir ⁷⁵:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1 + mK_L}\right) = \ln\left(\frac{mK_L}{1 + mK_L}\right) - \left(\frac{1 + mK_L}{mK_L}\right) k_f S t \quad \dots (1.32)$$

Burada K_L , Langmuir sabiti (q_m ile b 'nin çarpımına eşittir). (Lg^{-1}); m , adsorplayıcının kütlesi (g), S adsorplayıcının yüzey alanı (m^2g^{-1}), C_o adsorplananın başlangıç derişimi (mgL^{-1}), k_f dış kütle transfer katsayısı (cm/dak), C_t herhangi bir t anında adsorplanan madde derişimi (mg/L) dir. t değerleri $\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1 + mK_L}\right)$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.12), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyona ilişkin dış kütle transfer katsayısı bulunur:



Şekil 1.12 Furusawa – Smith modelinin grafiksel gösterimi ⁷⁵.

3. Mathews – Weber Modeli: Dış kütle transfer katsayısı, Mathews – Weber denklemi kullanılarak da hesaplanabilir (76):

$$\frac{C_t}{C_o} = e^{-k_f S t} \quad \dots (1.33)$$

$$\left[\frac{d(C_t/C_o)}{dt}\right]_{t=0} = -k_f S \quad \dots (1.34)$$

2.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır. ΔG , ΔH , ΔS gibi termodinamik parametreler, değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır⁷⁷.

Denge sabiti, adsorpsiyon entalpisi değişimine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

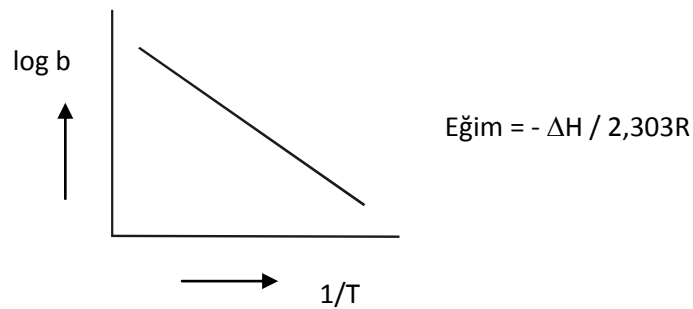
$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots (1.35)$$

Burada; b Langmuir sabiti, ΔH adsorpsiyon entalpisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (J/molK) dir. Bu eşitliğe göre; denge sabiti (b) üzerine sıcaklığın etkisi, ΔH 'nın işareti ile değerlendirilir. Böylece, ΔH pozitif işaretli olduğunda (endotermik adsorpsiyon), sıcaklıktaki artış denge sabitinin artmasına neden olur. Tam tersine ΔH negatif işaretli olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

Çözültüden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius – Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots (1.36)$$

$1/T$ değerleri $\log b$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.13), elde edilen doğrunun eğiminden, belli bir sıcaklık için adsorpsiyon entalpisi (ΔH) bulunur:



Şekil 1.13. Clausius – Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi

Farklı iki sıcaklık için Clausius – Clapeyron denklemi:

$$\log \left(\frac{b_2}{b_1} \right) = \frac{-\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots (1.37)$$

Burada b_2 ve b_1 , sırasıyla T_2 ve T_1 sıcaklıklarındaki denge sabitleridir.

Serbest enerji değişimi ΔG ve denge sabiti b sıcaklıkla değiştiğine göre;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots(1.38)$$

eşitliği şu şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln b \text{ ise} \quad \dots(1.39)$$

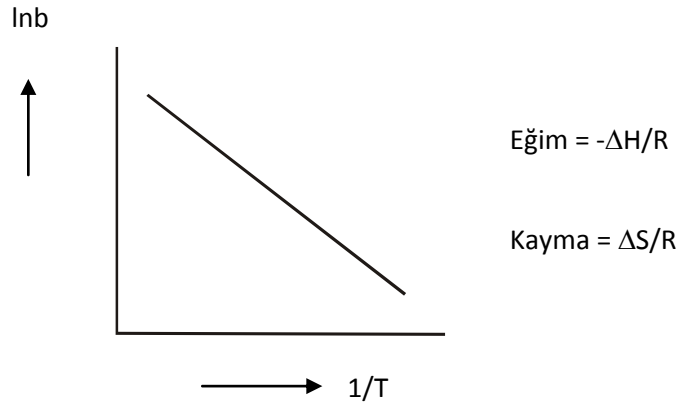
$$-RT \ln b = \Delta H - T\Delta S \quad \dots (1.40)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin her iki tarafı $-RT$ 'ye bölüldüğünde;

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \dots (1.41)$$

şeklinde ifade edilen Van't Hoff denklemi elde edilir.

$1/T$ değerlerine karşılık $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.14), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ve kayma değerinden adsorpsiyon entropisi bulunur ⁷⁸:



Şekil 1.14 Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi

2.4. UÇUCU KÜL HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Modern yakma tekniklerinin ortaya çıkmasıyla birlikte büyük miktarlarda katı yanma var olmaktadır. Bu ürünlerin büyük çoğunluğu yanma sonucunda oluşan, baca tarafından çekilen gazlarla beraber yukarı doğru sürüklenen, uçucu kül adı verilen çok ince boyutlu kül tanecikleridir. Bu ince kül parçacıkları çeşitli yöntemlerle tutulmakta (elektro filtre, siklon v.s) ve baca gazları ile atmosfere yayılmaları önlenmektedir. Uçucu küller 1-150µm tane iriliğinde düzensiz şekilli parçacıklar halinde bulunmasına karşın, yakma kazanı içinden kısa geçişleri boyunca ergidiklerinden genellikle küresel şekildedirler ve toplam külün ağırlıkça %80'ini oluştururlar. Kömürkülünün diğer iki bileşeni ise taban (kazan altı) külü ve cüruftur. Yakma sisteminin altında ya cüruf içinde erimiş olarak veya taban külünde tanecikler olarak toplanırlar ve külün yaklaşık %20'sini oluştururlar⁷⁹. Kömür tozunun inorganik bileşeni olan uçucu külün atık bir malzeme olarak en fazla kullanıldığı alanlardan briket, tuğla ve çimento üretimidir⁸⁰. Ayrıca uçucu külün su ve atık su arıtımında koagülant ve adsorban olarak kullanım potansiyeli mevcuttur. Çünkü uçucu kül yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg ve Si gibi elementlerden dolayı birçok organik ve inorganik kirleticiyi uzaklaştırma kabiliyetine sahiptir. Bunların yanısıra doğal alkaliteli uçucu kül iyi bir nötralizedir^{81,82}.

Son yıllarda ağır metallerin adsorpsiyonu ve uçucu kül üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmalar uçucu külün atık sudaki ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde etkili olduğunu vurgularken diğer taraftan da bu metal gideriminin kullanılan uçucu külün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğunu göstermiştir.

2.4.1.UÇUCU KÜLÜN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

2.4.1.1.Morfoloji

Aydınlatmalı ve electron mikroskoplarla yapılan morfolojik çalışmalar, uçucu külün heterojen bir yapıya ve çok farklı tane çeşitlerine sahip Natusch (1978) uçucu kül içindeki tanelerin 11 temel morfolojik yapıda olduğunu tanımlamışlardır.Bunlar;

1. Şekilsiz ,saydam taneler
2. Şekilsiz ,opak taneler
3. Şekilsiz ,opak ve saydam karışık taneler
4. Yuvarlak,kabarcıklı,saydam taneler
5. Yuvarlak,kabarcıklı ,opak ve saydam karışık taneler
6. Köşeli,delikli,opak taneler
7. Cenospheres (içi gaz dolu küresel taneciklerle dolu küresel taneler)
8. Plerospheres (içi küresel taneciklerle dolu küresel taneler)
9. Saydam,katı küresel taneler
10. Opak küresel taneler
11. Yüzeylerinde veya içinde kristal oluşumlu küresel taneler

* Opak (şekilsiz veya köşeli delikli) taneler oksitlenmemiş karbonatlı malzemeler veya demir oksitler olarak sınıflandırılır.

* Opak küresel taneler ise manyetit (demiroksit) olabileceği düşünülmektedir.

* Şekilsiz (yuvarlak-kabarcıklı veya saydam) taneler, alümina-silikatların kömürün yanması sırasında tanelerin yanmaya karşı maruz kaldığı süreye bağlı olarak yuvarlak veya kabarcıklı oluşum şeklinde ortaya çıkmadırlar.

* Küresel taneler ise (cenospheres,plerospheres veya katı küresel taneler)daha uzun süre yakma sonucu oluşmaktadır.Şekilsiz opak taneler ise yanmamış karbondur.

2.4.1.2. Mineroloji

Uçucu kül minerolojik olarak üç ana gruba ayrılır. Cam , mullit-kuvars ve ferrit spinel⁸³

Uçucu küldeki başlıca kristal fazları aşağıda verilmiştir:

Kuvars (SiO₂), uçucu kül içinde hemen her yerde mevcuttur. Orjinal kömürdeki yanmalardan arta kalan kuvarstan gelir.

Kireç (CaO), bütün yüksek kalsiyum içerikli linyit ve yarı-bitümlü kömür uçucu kül-lerinde gözlenir.

Anhidrit (CaSO₄) , yüksek kalsiyumlu küllerde CaO ve SO₃'ten ileri gelir.

Mullit (Al₆Si₂O₁₃), uçucu kül içinde yaygın olarak rastlanan bir fazdır.

Hematit (Fe₂O₃), yanma sırasında ve sonrasında piritin nihai oksidasyon ürünü olarak oluşur ve uçucu külde bulunur.

Ferit Spinel [(MgFe).(FeAl)₂O₄] , hemen hemen bütün uçucu küller manyetit ve magnezyoferrit (MgFe₂O₄)'e benzer bir X ışını örneği ile spinel bir yapı içerir.

Periklas (MgO) , dolomitten veya daha düşük dereceli kömürlerdeki organik magnezyum oksidasyonu sonucu oluşur.

Cam, uçucu külde alümino-silikat camlar ; Na₂O, K₂O, MgO, CaO ve FeO' nun inklüzyonuyla değiştirilir.

Kahverengi Millerit (C₄AF.C₄Al₂Fe₂O₁₀) , uçucu küllerde olması muhtemel fazdır.

Diğer fazlar, dikalsiyum silikatlar bir veya birçok şekilde gözlenebilir.

2.4.1.3. Tane İrilik Dağılımı

Taban külü tanelerinin boyutları ağırlıklı olarak 0.1-10 mm arasında değişirken, mekanik tutucularda yakalanan uçucu kül tanelerini taban külünden çok daha küçük boyutlara sahiptir. Uçucu kül tanelerinin büyük bir bölümü 5-100µm çapındadır. Uçucu külün ağırlıkça %20-40'ı, 10 µm den daha küçük tane boyutuna sahip olmasına rağmen %80-90'ının tane-cik boyutu 200 µm dan küçüktür⁸⁴.

2.4.1.5. Yoğunluk

Uçucu külün ortalama özgül ağırlığı 2.4 ile 2.8 g/cm³ arasında değişmektedir. Kaba yoğunluğu ise yaklaşık olarak 0.8 g/cm³ tür⁸⁴.

2.4.1.6 .Özgül Yüzey Alanı

Uçucu kül birim başına büyük bir özgül yüzey alanına sahiptir. Ortalama yüzey yüzey alanı 3500-10500 cm²/cm³ arasında değişir⁸⁵.

2.4.1.7 .Kimyasal Bileşimi

Uçucu külün kimyasal bileşimi kullanılan kömürdeki minarellerin tipine veya miktarına bağlı olarak değişmektedir.Yapılan kimyasal incelemelere göre uçucu külde bulunan temel elementler Si, Al ve Fe'dir.Bununla birlikte küçük miktarlarda Ca, P, Na, Ti ve S'de içerirler. Bir çok uçucu külün %85'inden fazla kısmı SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO ve SO₃'ün yer aldığı kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır.Uçucu külün karbon içeriği yanma kaybına bağlı olarak %1-60 arasında değişmektedir ⁸⁴. Çeşitli uçucu kül örneklerine ait kimyasal bileşen Çizelge 1.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 1.5.Uçucu Küllere Ait Kimyasal Bileşen Değerleri ⁸⁶

Bileşenler	A (Ağırlıkça%)	B (Ağırlıkça%)	C (Ağırlıkça%)	D (Ağırlıkça%)	E (Ağırlıkça%)
SiO ₂	49,51	26,71	32,07	38,03	32,40
Al ₂ O ₃	31,60	13,74	15,34	14,65	17,22
Fe ₂ O ₃	9,19	3,24	2,76	3,43	2,81
CaO	2,03	26,62	23,73	20,17	21,27
MgO	0,74	2,44	1,87	2,19	2,04
SO ₃	0,09	10,73	3,00	2,82	2,97
Na ₂ O	0,22	2,59	2,14	2,47	2,11
K ₂ O	2,14	1,97	0,56	0,74	0,70
TiO ₂	1,46	2,49	2,62	2,46	2,95
P ₂ O ₅	0,39	1,39	1,06	1,18	1,12
Mn ₂ O ₃	0,02	0,13	0,12	0,15	0,12
SiO	0,10	0,03	0,04	0,04	0,03

2.4.2.Uçucu Küllerin Kullanım Alanları

2.4.2.1 Çimento ve Beton

Uçucu küller beton içinde genellikle 3 ayrı şekilde kullanılmaktadır.

- a) Uçucu kül çimento kullerine katılarak birlikte öğütülür. Bu karışım uçucu küllü çimento adını alır.
- b) Uçucu kül beton malzemesi olarak doğrudan beton için kullanılan malzemeye katılır.
- c) Uçucu küller 1150 -1200 °C de hafifçe ergiyerek birbirine yapışmakta ve uygu-

lanan sinterleşme yöntemine bağlı olarak yuvarlak ve silindirik taneli agregalar oluşmaktadır. Doğal agregaya oranla daha hafif olan bu agregaların betonda kullanılmasıyla hafif beton bloklar ve yapıda hafif beton elde edilmektedir⁸⁷.

2.4.2.2 Karayolları

Yol yapımında uçucu kül iki şekilde kullanılmaktadır.

- a) Dolgu malzemesi olarak
- b) toprak stabilizasyonu sağlayacak alt temel veya temel malzemesi olarak.

2.4.2.3 Gaz Beton

Gaz beton, çimento veya kireç ile uçucu kül karışımından otoklavda hava ya da başka bir gaz geçirilmesi ile elde edilir. Ateşe karşı dayanıklı hafif ve ısı yalıtımını sağlayabilen gaz betonlar uçucu kül karışımının kullanılması ile daha ucuza mal edilirler⁸⁷.

2.4.2.4 Tuğla

Uçucu kül çok ince taneli olması ve sinterleştiğinde yüksek dayanım vermesi nedeni ile tuğla üretiminde kullanılmaktadır⁸⁷.

2.4.2.5. Koagülant ve Adsorban

Uçucu kül birim hacim başına büyük bir özgül yüzey alana ve çok geniş bir tane dağılımına sahiptir. Bu atık malzemenin karbon içeriği %1-60 arasında değişmektedir. Uçucu külün adsorban olarak etkinliği içeriğindeki karbon miktarı arttıkça artmaktadır. Ayrıca uçucu kül bileşiminde bulunan silika, demir, alüminyum kalsiyum, magnezyum ve toprak alkali maddeleri herhangi bir derişik asit çözeltilisinde veya çok az oranlarda olmak üzere su içinde serbest hale gelirler. Böylece hem uçucu kül ile elde edilen çözeltiler su ve atık su arıtma işlemlerinde, özellikle adsorpsiyon işlemleri ile ağır metallerin gideriminde ticari kullanımı yaygın olan aktif karbon gibi adsorban maddelerin yerine kullanılabilir^{88,89}.

3.ATOMİK SPEKTROSKOPİ

3.1.Genel Husular

Gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans özellikleri üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına atomik spektroskopi denir. Bu spektroskopiyle gaz halindeki atomların ve iyonların ultraviyole, görünür alan ve X ışınları spektrumları incelenir. Ultraviyole ve görünür alan spektrumlarını almak için numuneler önce uygun bir sıcaklıkta gaz halinde atomlar ve gaz halinde tek atomlu iyonlar haline getirilir. Bundan sonra amaca göre, numunenin absorpsiyon, emisyon veya floresans spectrumu alınır. Bunun sonucunda, atomlar hem tanınır, hem de kantitatif tayinleri yapılır. Numunelerin uygun bir sıcaklıkta atomlar veya tek atomlu iyonlar haline getirilmesine atomlaştırma denir. Kantitatif bir tayinin doğruluk derecesi ve kesinliği büyük ölçüde atomlaştırma işlemine bağlıdır. Atomlaştırma amaca bağlı olarak çeşitli metotlarla yapılabilir. Bu metotlar ve temin ettikleri sıcaklık aralıkları aşağıda verilmiştir.

- 1) Alev Metodu (1700-3100 °C)
- 2) Elektrotermal Metot (1300-3000 °C)
- 3) Argon indüktif kapling metodu (4000-6000 °C)
- 4) Doğru akım argon metodu (4000-5000 °C)
- 5) Elektrik ark metodu (4000-5000 °C)
- 6) Elektrik spark (kıvılcım) metodu (yaklaşık 40000 °C)

Alev metoduyla atomlaştırmada absorpsiyon, emisyon ve floresans spektrumları alınabildiği halde, elektrotermal (elektrikle ısıtma) metotla atomlaştırmada absorpsiyon ve floresans spektrumları alınabilir (teknik nedenlerle emisyon spectrumu alınmaz). Buna karşılık atomlaştırma yüksek ve çok yüksek sıcaklarda yapıldığı 4, 5 ve 6 numaralı metotlarda numunenin sadece emisyon spektrumları alınır. Bu metotlarda 70 kadar element milyon ile ve hatta milyar ile ifade edilebilecek bir hassaslıkta çok kısa zamanda tayin edilebilir.

Alevde atomlaştırma metodu üzerine kurulmuş olan spektroskopî üçe ayrılır. Bunlar :

- 1)Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS),
- 2)Atomik emisyon spektroskopisi (AES),
- 3)Atomik floresans spektroskopisi (AFS), dir.

Elektrotermal atomlaştırma metodu üzerine kurulmuş olan atomik spektroskopî ikiye ayrılır.Bunlar:

- 1)Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS),
- 2)Elektrotermal atomik floresans spektroskopisidir (ETAFS),

3.1.2.Atomlaştırma

Atomlaştırma devamlı ve kesikli olmak üzere ikiye ayrılır. Devamlı atomlaştırmada çözeltili halindeki numune basınçlı bir gazla (gaz jetiyle) devamlı ve düzgün olarak çok ince bir sis haline dönüştürülür. Buna maddenin bulutlaştırılması (nebülizasyonu) denir. Basınçlı gaz, bulutlaştırdığı numuneyi alevin içine de taşır (bek alevine). Numune burada çözücüsünü kaybeder(desolvasyon). Çözücüsü buharlaşan numuneden geriye kalan madde sıcaklığın etkisiyle çok küçük katı moleküler tanecikler haline gelir. Bunlara katı aerosoller (buharlaşıma) meydana gelir. Atomlar da iyonlaşırlar bunlardan da iyonlar ve elektronlar oluşur.Böylece numunenin basınçlı bir gazla sis halinde alev ortamında taşınması sonucu ortamda önce gaz halinde moleküller,onlardan gaz halinde atomlar ,onlardan da gaz halinde iyonlar meydana gelir.

Kesikli atomlaştırma elektrotermal cihazlarda yapılır.Böyle cihazlarda çözeltili halindeki numune, cihazın elektrotermal kısmına konur .Sıcaklık yavaş yavaş yükseltilerek numunenin çözücüsü buharlaştırılır.Çözücünün buharlaştırılması sona erdikten sonra sıcaklık aniden yükseltilir böylece daha önce alev ortamında gerçekleştirilen olaylar çok kısa sürede gerçekleşir.Bunun sonucu olarak çok dar sinyaller elde edilir.Elde edilen sinyallerin dar olmasının nedeni,başlangıçta ortamda atomların bulunmaması,birden artması , çok kısa zamanda alev ortamından uzaklaştırılmasıdır.

3.2.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

Sıcak bir gaz ortamında bulunan sodyum atomları üzerine kendisinin elektronik geçişlerine uygun ışınlar gönderilirse onları absorplar. Bundan başka sodyum buharı üzerine çeşitli dalga boyunda ışınlardan meydana gelen bir ışın demeti gönderilirse demette bulunan ışınlardan örneğin 5890, 5896,3302 °A dalga boylu ışınları absorplar. Bunun nedeni sodyum atomunda 3s'de bulunan tek elektronun sözü edilen dalga boylarındaki ışınları absorplayarak daha üst üst enerji seviyelerine geçmesidir.

Alev içindeki atomlar kendilerinin absorplayabildiği çok şiddetli bir demetle ışınlanacak olursa floresans ışınları yayar. Bu şekilde yayılan floresans ışınlar, atomlar üzerine gönderilen ışın demetine dik yönde incelenebilir. Örneğin alev içinde buhar halinde bulunan magnezyum atomları üzerine 2852 °A dalga boyunda şiddetli bir ışın demeti gönderilip bu demete dik yönde ışınlar incelenecek olursa aynı dalga boyunda floresans ışınları gözetlenir. Öte yandan sodyum atomları 3303 °A dalga boylu ışınları absorplarsa 3s'deki elektronlar 4p'ye yükselir. Elektronun bu seviyedeki ömrü floresans ömründen binlerce defa daha kısa olduğundan 4p'deki elektronlar titreşimle hemen 3p seviyesine gelirler ve buradan itibaren floresans ışınlaması yaparlar. Bu ışınlama rezonans ışınlamasıdır ve öteki ışınlamalara göre daha şiddetlidir.

3.2.1. Atomik Absorpsiyonda Çizgi Genişlemeleri

Atomik spektroskopide elde edilen absorpsiyon piklerinin çizgi (hat) olması beklenir. Ancak bu hiçbir zaman beklendiği gibi olmaz. Piklerin özellikle de zemin çizgisine yaklaştıkları yerlerde genişlemeler görülür. Çizgi değil neredeyse bir moleküler absorpsiyon piki şeklini alır. Spektral çizgilerin genişlemesine neden olan olaylar başlıca şöyledir:

- 1) Belirsizlik Etkisi
- 2) Doppler etkisi
- 3) Basınç etkisi
- 4) Elektrik Manyetik Alan Etkisi

Belirsizlik Etkisiyle Meydana Gelen Spektral Çizgi Genişlemesi

Burada sözü edilen belirsizlik, uyarılan bir elektronun uyarıldığı enerji seviyesinde ne kadar süreyle kaldığını belirlemek için yapılan ölçmedeki belirsizlik kadardır. Elektron böyle bir uyarılma enerji seviyesinde çok kısa bir süre (10^{-7} - 10^{-8} sn gibi) kalır ve bir alt enerji seviyesine geçer. Bu kadar kısa olan zaman aralığını ölçmek kadar zordur. Bundan dolayı böyle kısa olan zaman aralıklarını ölçmede bir takım hatalar yapılır. Bu hatalar belirsizlik olarak nitelendirilir. Elektronun uyarıldığı enerji seviyelerinde kalma ömrü uzun olsaydı böyle bir belirsizlik ortaya çıkmaz, bu yolla meydana gelecek çizgi genişlemesi sıfır olurdu.

Doppler Genişlemesi

Doppler spektral çizgi genişlemesi, hızlı hareket eden atomların absorpladığı (veya yaydığı) ışının dalga boyunun detektöre doğru giderken azalması, ters yöne doğru giderken artması olayına dayanır. Buna Doppler kayması da denir. Alev ortamında bulunan atomlar her yöne (rastgele) hareket ederler. Ancak bunların hızları birbirinden çok farklıdır. Hız dağılımları Maxwell-Boltzmann kanununa uyar. Atomlarının ortalama hızı, içinde buldukları ortamın Kelvin olarak sıcaklığının kare köküyle orantılı olarak artar. En kuvvetli Doppler kayması gösteren atomlar hızla detektöre doğru giden veya hızla kayması meydana gelir.

Basınçla Spektral Çizgi Genişlemesi

Basınçla spectral çizgi genişlemesi, ortamda atomlarla atomların, atomlarla iyonların çarpışmaları sonucu meydana gelir. Bu şekilde meydana gelen çarpışmalar, temel haldeki absorplanan ışınların dalga boyunda değişmelere neden olur. Bu şekilde meydana gelen çizgi genişlemeleri doğal olarak meydana gelen çizgi genişlemelerinden yüzlerce kez büyüktür.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan oyuk katot lambalarında ve boşalma lambalarında meydana gelen çizgi genişlemeleri büyük ölçüde emisyon yapan atomların birbiriyle ve emisyon yapan atomların, kendi türlerinden olan emisyon yapmayan atomlarla çarpışmalarından ileri gelir.

Yüksek basınçlı civa ve ksenon lambalarında basınçla spektral çizgi genişlemesi çok daha fazla olduğundan, böyle lambalar, ultraviyole ve görünür bölgede devamlı ışınlar elde etmede kullanılır.

Sıcaklıkla Çizgi Genişlemesi

Atomlaştırıcı içindeki sıcaklıkla uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara oranı büyük oranda değişir. Bu oran sıcaklığa bağlı olarak Boltzmanın eşitliğiyle (kanunuyla) kolayca hesaplanabilir. Boltzmanın Eşitliği,

$$N_i/N_o = P_i/P_o \cdot e^{-(E_i/kT)} \text{ şeklinde verilir. Burada:}$$

N_i :Uyarılmış atomların sayısı,

N_o : Temel haldeki atomların sayısı,

P_i ve P_o : İstatistik faktörler,

E_i : Uyarılmış hal ile temel hal arasındaki enerji farkı,

T: Kelvin cinsinden sıcaklık,

k: Boltzmann sabiti ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

3.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaşma Esnasında Meydana Gelen Radikal Moleküller

Hidrojen veya hidrokarbon yakıtı ortamında atomlaştırma esnasında OH, CN ve C_2 radikal molekülleri meydana gelir. Bu radikal moleküller geniş bir dalga boyu aralığında absorpsiyon veya emisyon yaparlar. Bunlardan başka alev ortamında bazı alkali metaller ve nadir toprak metalleri uçucu oksitler verirler. Bunlar geniş bir dalga boyu aralığında moleküller absorpsiyon ve emisyon yaparlar. Bunlara CaOH'ın moleküller absorpsiyon ve emisyon spektrumları örnekleri verilebilir. Yüksek sıcaklıklarda CaOH radikal molekülleri çok büyük oranda parçalanır. Bir başka spektrumu da yakıt olarak alkol kullanıldığı zaman sodyum tayininde ortaya çıkar. Alev ortamında alkol ve su karışımından devamlı bir moleküller bant meydana gelir.

Yerine göre bant spektrumlarından da yararlanılır ve tayinler yapılabilir. Tayinleri bu şekilde yapılan pek çok element vardır. Buna rağmen bant spektrumları atomik spektroskopide genel olarak bir hata kaynağı olarak kabul edilir. Böyle hataları önlemek için;

- a) Ölçme yapılan dalga boyu değiştirilir,
- b) Zemin düzeltmesi yapılır,
- c) Atomlaştırma şartları değiştirilir.

3.2.3. Alev Atomlaştırılması

Alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektroskopilerinde numunenin çözeltisi, alev ortamına sis halinde dağıtılır (sis çok küçük çözelti küreciklerdir). Sislenme ve sislenmeyle ilgili basamaklarda neler olduğu daha önce verilmişti. Alev ortamı, öteki atomlaştırıcı ortamlardan biraz daha karışıktır. Çünkü alev ortamında numuneden başka, yanıcı ve yakıcı gaz karışımları bulunur. Sonuç olarak atomlaşma esnasında ortamda:

- a) Analizi yapılanın oksit molekülleri,
- b) Analizi yapılanın oksit molekülleri,
- c) Numune molekülleri,

d) Yanıcı maddenin, yakıcı maddenin ve numunenin reaksiyonları sonucu ortamda meydana gelen bir çok molekül ve atom türleri bulunur. Ortamda meydana gelen bütün bu tanecikler atomlaştırma olayının atomik spektroskopide ne kadar önemli ve kritik olduğunu gösterir. Bir tayinin kesinliği atomlaştırma basamağında her şeyin iyi yapılmasına bağlıdır. Bu da ancak bilgi ve tecrübeyle olur.

3.2.4. Alev Yapısı

Bir alevde başlıca üç bölge bulunur.

- 1) İlk yanma bölgesi,
- 2) Orta yanma bölgesi,
- 3) Üst yanma bölgesi (dış yanma).

Alevin görünüşü ve bu bölgelerin bağıl yükseklikleri, karışımdaki gazların türlerine ve bu gazların birbirine oranına bağlı olarak değişir. Yukarıda verilen bölgelerden ilk yanma bölgesi göze mavi görünür. Bu bölgede alev içinde CH, C₂, OH gibi radikal moleküller bulunur. Burada sıcaklık yönünden bir denge kurulmadığından, atomik spektroskopi çalışmalarında bu bölgeden pek yararlanılmaz.

Orta yanma bölgesi, daha açık renklidir. Maviden ziyade sarıdır. Yüksekliği birkaç santimetreye kadar çıkabilir. Atomlaşmada çok bu bölgede meydana gelir. Bu nedenle atomik spektroskopide genel olarak bu bölgeden yararlanılır.

Üst yanma bölgesi, ikinci bir reaksiyon bölgesidir. İç bölgelerden gelen parçacıklar, burada sağlam moleküler oksitlere dönüşür. Bundan dolayı bu bölgede çalışma yapılmaz. Çünkü, moleküler oksitler spektrumu karıştırırlar.

Bir alevin en sıcak yeri, ikinci yanma bölgesinde ve birinci bölgenin hemen üstündeki kısımdır. Bu bölgenin iyi seçilmesi çok önemlidir. Gerek kalibrasyon gerekse bilinmeyen tayini sırasında bu bölge giriş slitinin ortasına gelecek şekilde ayarlanması gerekir.

3.2.5. Alevli Atomlaştırıcılar

Alev atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon, emisyon ve floresans ölçme cihazlarında kullanılır. Böyle bir cihaza pnömatik bulutlaştırıcı veya nebulizör denir. Bulutlaştırıcı veya nebulizör numuneyi sis veya aerosol haline getirir. Bundan sonra sis haline getirilen numune beke gönderilir. En çok kullanılan bulutlaştırıcı eş merkezli olandır (konsentrik). Eş merkezli olan kapiler tübün etrafından yüksek basınçlı yakıcı gaz geçirilir. Kapilerin ağız kısmından basınçla geçen bu gaz vasıtasıyla çözelti emilir. Basınçlı gaz etkisiyle emilen çözelti, yine basınçlı gazla çok ince parçacıklara (küreciklere) ayrılır (sislenme). Bunlarda basınçlı gazla beke sevk edilir. Burada borudan gelen yanıcı gazla karışır ve yanar.

Tekrarlanabilme özelliği, dikkate alındığında, ICP plazma atomlaştırıcılar hariç tutulursa alev atomlaştırıcılar, en iyi atomlaştırıcılardır. Ancak hassaslıkları düşüktür. Hassaslıklarının düşük olmasının başlıca nedenleri;

1) Numunenin hepsinin kullanılmasına (beke varmadan, daha bulutlaşma odasında bir kısım sisin yoğunlaşarak sıvı haline gelmesi),

2) Atomların alev ortamında ortalama kalma sürelerinin yaklaşık 10^{-4} saniye olmasıdır. Bu nedenle öteki metotlar bu iki bakımdan alev atomlaştırıcılardan daha üstündür. Çünkü bunlarda numune sonuna kadar kullanılır. Alev atomlaştırmada kullanılan yüksek basınçlı gaz genellikle yakıcı gazdır. Gerek yakıcı gazın gerekse yanıcı gazın basıncı bu amaçla geliştirilmiş bir sistemde (fırında) ayarlanabilir. Ayarlanma işlemi, iyi bir stokiyometrik oranlarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Ancak dayanıklı oksitler meydana getiren metaller halinde yanıcı gazın biraz fazlası kullanılır.

3.2.6. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Daha önce de söylendiği gibi elektrotermal atomlaştırıcılar alev atomlaştırıcılardan daha iyidir. Çünkü böyle atomlaştırıcılarda numunenin yaklaşık bütünü, çok kısa bir zamanda atom haline getirilir. Bunun sonucu, hem optik yol üzerindeki atomların sayısı, hem de optik yol üzerinde kalma süreleri artılır. Bunlarda metodun hassalığını artırır. Ancak böyle atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, atomic floresans spektroskopilerinde kullanıldığı halde atomik emisyon spektroskopisinde pek kullanılmaz.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda mikrolitre mertebesinde numune kullanılır. Böyle bir numune grafit bir kaba emdirilir. Orada önce düşük sıcaklıkta ısıtılarak çözücüsü uzaklaştırılır. Çözücüsü düşük sıcaklıkta buharlaştırılan numune grafit kabın sıcaklığı biraz daha yükseltilerek kül edilir. Kül etmeden sonra, akım aniden birkaç yüz ampere çıkartılarak sıcaklık 2000-3000 °C'a yükseltilir. Böylece birkaç saniye içinde numune atomları optik yol üzerine çıkarılmış olur. Bu esnada numunenin içindeki madde de absorpsiyon veya floresans metoduyla tayin edilir.

Sinyal Elde Edilmesi

Spektroskopinin temel amacı, tayini yapılmak istenen maddeyle ilgili iyi bir sinyal elde etmektir. Absorbansın olduğu dalga boyunda aniden bir absorbans(emisyon) sinyali gelişmeye başlar, bir pik noktasına varır ve oradan süratle sıfıra düşer. Böylece absorbansla ilgili dar ve simetrik bir sinyal elde edilir. Bu şekilde bir sinyal atomlaşmanın çok hızlı olduğunu ve yine aynı hızla atomların optik yoldan uzaklaştığını gösterir. Bütün bunlar saniye ile ifade edilecek kadar küçük bir zaman diliminde meydana gelir.

Elektrotermal atomlaştırıcı metot, mikrolitre mertebesinde numunelerle çalışma imkanı sağlar. Bu da böyle metotların çok hassas olduğu anlamına gelir. Bunlarla yapılan tayinlerde genel olarak 0,1-10 uL numune kullanılır. Mutlak tayin sınırları da 10^{-10} ile 10^{-12} gram mertebesinde dir. Ayrıca bu metodun kesinliği de yüksek olup yaklaşık %1 kadardır. Kesinlik değeri alev atomlaştırıcı metotlarda yaklaşık %6'dır. Ancak böyle metotlarda çalışılırken son derece dikkatli olmak, tayin edilenin gerçekten tayin edilmek istenen olduğundan emin olmak gerekir. Bu da, kullanılan her şeyin tayin edileni ihtiva etmemesiyle mümkün olabilir. Böyle metotların alev atomlaştırma metoduna üstün olan diğer yönleri, bu metot ile tayinlerin daha kısa zamanda yapılması ve tayin sınırının yüzlerce defa daha düşük olmasıdır.

3.3.KULLANILAN METOTLAR VE CİHAZLAR

Atomların absorplaması üzerine kurulmuş olan analitik metotlara atomik absorpsiyon spektroskopisi denir. Çok yakın zamanlara kadar, atomik spektral metotlar arasında en çok kullanılanı, alev atomlaştırıcı spektral metotlardı. Çünkü bu amaçla kullanılan cihazlar hem basit hem de ucuzdu. Zamanımızda plazma spektroskopisi ve emisyon spektroskopisi metotları da basit ve ucuz hale getirildiklerinden bu spektroskopi metodu onlarla rekabet etme durumuyla karşı karşıya kalmıştır.

Atomların absorpsiyonu üzerine kurulmuş olan analitik metotlar çok spesifikdir. Çünkü atomik absorpsiyon çizgileri çok dar olup, genişlikleri 0,02-0,05 nm kadardır. Ayrıca her

her element atomunun absorpladığı enerji (ışın) veya geçiş enerjisi sadece kendisine özgüdür. Ancak atomik absorpsiyon spektroskopisinde spektral çizgi genişliklerinin çok dar olması moleküler spektroskopide olmayan bir problem yaratır. Bilindiği gibi ışın- konsantrasyon bağıntısının Beer -kanununa uyabilmesi için, kaynağın verildiği ışının bant aralığının absorpsiyon pikine göre daha dar olması gerekir. Ne var ki, çok iyi monokromatörler bile atomik absorpsiyon çizgisinden çok daha geniş bant aralıkları verirler. Bu çok önemli bir problemdir. Bu problemi çözmek için şöyle hareket edilir: Sodyum tayini sodyumun verdiği 5890 nm dalga boylu ışınından yararlanılarak yapılacaksa, sodyumun bu dalga boyundaki absorpsiyon ışınından yararlanır. Bunun için dalga boyundaki ışın sodyum buharları ihtiva eden bir lambada elektrik boşalması yolu ile uyarılır ve 5890nm dalga boyunda bir ışın demeti elde edilir. Sodyumun öteki sarı ışını (5896 nm'deki) bir filtre vasıtasıyla absorplanır veya bir monokromatör kullanılarak ayrılır. Bundan başka, kaynak üzerindeki Doppler etkisinin alevdeki Doppler etkisinden küçük olması için, kaynağın sıcaklığı alevin sıcaklığından düşük tutulur.

Oyuk katot lambalarının anodu, tungsten telinden yapılır. Lambanın içi 1-5 torr basınçta helyum veya argon gazıyla doldurulur. Lambanın gövdesi camdan, ışın demetinin çıkacağı pencere kısmı kuvarstan yapılmıştır (ultraviyole ışınlarını geçirmesi için). Ayrıca katot etrafında camdan bir perde bulunur.

Katot ya tayin edilecek elementten yapılır veya üzeri o elementle kaplanır. Elektrotlar arasına yaklaşık 300 V'luk bir gerilim uygulanır. Uygulanan bu gerilim altında lambadaki inert gaz iyonlaşır. İyonlaşma sonucu ortamda katyon ve elektronlar (plazma) var olur. Bunlar lambanın elektrotlarına doğru göç etmeye başlarlar. Göç sonucu 5-25 mA'lık bir akım meydana gelir. Katyonlar katot tarafından hızla çekilir veya ivmeli bir hızla oyuk katodun yüzeyine çarparlar. Bu çarpmalar sonucu, katottan metal atomlarını fırlatırlar. Böylece lambanın içi, söz konusu elementin buharıyla dolar. Buna aşındırma (spattering) işlemi denir. Bu şartlarda buhar haline gelmiş olan atomlardan bazıları uyarılır. Uyarılan bu atomlar temel hallerine

dönerken o elementin karakteristik ışını yayırlar (uv ve görünür alan ışınları). Bu ışın genellikle o elementin rezonans ışınıdır. Temel hale dönen atomlar tekrar katot üzerine çökerler(cam perdeye de çökebilirler). Katodun oyuk olması hem ışın demetinin dar,hem de atomların tekrar toplanmasını kolaylaştırır.

3.3.1.Elektrotsuz Boşalma Lambaları

Elektrotsuz boşalma lambaları, atomik çizgi spektrumlarının alınmasında çok kullanılan ışın kaynaklarıdır. Bunlar aynı amaç için kullanılan oyuk katotlu lambalardan yüzlerce defa daha şiddetli ışın demetleri verirler.Böyle bir lamba kapalı kuvars bir tüptür.Bu kuvars tübün içinde birkaç torr basınçta argon gibi bir inert gaz ve çok az miktarda da tayini yapılacak metalin kendisi veya tuzu bulunur.Kuvars lamba elektrotsuzdur.İçindeki metalin uyarılması şiddetli bir radyo frekansı (30 MHz gibi) veya bir mikro dalga ışın vasıtasıyla gerçekleşir.Kullanılan bu enerjiler, kuvars tüp içindeki argon atomlarını iyonlaştırır.İyonlar da lambada bulunan metal atomlarını uyarırlar.Uyarılan atomlar metale has ışın yayırlar.Halen 15-20 element için elektrotsuz kuvars lambalar yapılabilmektedir.Ancak,böyle lambaların kesinlik ölçüleri,oyuk katot lambalarınınki kadar iyi değildir.

3.3.2.Kaynak Modülasyonu

Bir atomik absorpsiyon cihazında,alev tarafından yayılan çeşitli ışınların bertaraf edilmesi gerekir.Bu ışınların çok büyük bir kısmı monokromator tarafından bertaraf edilir. Ancak alevde bulunan ve tayini yapılmak istenen metal atomlarının yaydığı ve lambadan gelen ışın demetiyle aynı dalga boyunda olan ışınlar monokromatordan geçebilir. Çünkü böyle ölçmelerde monokromator,tayini yapılacak metalin şiddetle absorpladığı ışının dalga boyuna ayarlanır. Bu nedenle alevden gelen ışınla lambadan gelen ışını ayırmak için lambadan gelen ışın modüle edilir.(Modüle etmek,ışının frekansını sabit tutarak şiddetini dalgalandırmaktır.) Bunun sonucu detektör iki ayrı sinyal algılar. Bunlardan biri lambadan gelen ışına karşılık olan değişken sinyal,öteki alevden karşılık olan devamlı sinyaldir. Bu sinyaller elektriksel cevaplar (responslar) haline çevrilir.Elektriksel cevaplar veya sinyaller özel bir elektronik

sistem veya filtreden geçirilerek module edilmemiş ışıdan meydana gelen doğru akım sinyali bertaraf edilir. Buna karşılık modüle edilmiş ışıdan meydana gelen alternatif akım sinyali filtreden geçer. Bundan sonra da şiddetlendirilir.

3.3.3.Tek Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Cihazları

Tek ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları daha basit ve anlaşılması daha kolay olan cihazlardır. Bunlarda bulunan başlıca kısımlar şöyledir:

- 1)Oyuk katot kambaları,
- 2)Işın yolu kesicisi(çöpür) veya pulslu güç kaynağı,
- 3)Bir atomlaştırıcı,
- 4)Basit bir greyting monokromatoru,
- 5)Fotomultipliye bir dedektör (transdüser),
- 6)Sinyal kaydedici,
- 7)Küçük bir bilgisayar:

Böyle bir cihaz moleküler absorpsiyon spektrofotometresi olarak da kullanılabilir. Bu amaçla detektörün önündeki düğme kapatılarak karanlık ayarı (%0 T), %100 T ayarı ise atomlaştırıcıya saf su gönderilerek yapılır.

3.3.4.Çift Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Cihazları

Çift ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları daha güvenilir ve daha çok kullanılan cihazlardır. Bu cihazlarda oyuk katottan çıkan ışın demeti, aynalı bir kesiciyle(çöpürle), iki çeşit kısma ayrılır. Bunlardan birisi alev ortamından öteki alevin etrafından geçer. Bu iki yarım demet yarısı kaplanmış bir ayna disk tarafından birleştirilir ve bir monokromatore gönderilir. Buradan çıkan ışın demeti bir fotomultipliye detektöre gelir. Buradan çıkan sinyal bir şiddetlendiriciye gider. Şiddetlendirici bir kesiciyle senkronize çalışır. Referans ve numuneden gelen sinyallerin oranı şiddetlendirilir ve veri kaydediciye aktarılır.

4.KAYNAK ÖZETLERİ

4.1.Literatür Özetleri

***Sağlam ve arkadaşları (1995)**, Ağır metallerin endüstri atıklarından uzaklaştırılmasında etkili olan organizma türleri ve metal biyosorpsiyonu çalışmışlardır. Bu çalışmada mikroorganizmalarla metal adsorpsiyonunda, kullanılan biyolojik süreçler ve metal biyosorpsiyonunun moleküler temeli ile ilgili bilgiler toplanmıştır⁹⁰.

***Kaewchai ve Prasertsan (2002)**, Hem polimer üreten üç termotolerant bakteri (*Bacillus subtilis* WD 90, *Bacillus subtilis* SM 29 ve *Enterobacter agglomerans* SM 38) adsorpsiyon çalışmalarında kullanılarak onların biyoflokulantlarını hem de Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının ağır metalleri için adsorpsiyon kapasitelerini incelemişler. pH ve ağır metal konsantrasyonunun etkisini araştırmışlar. *E. agglomerans* SM 38'in kuru hücreleri tarafından Ni(II) ve Cd(II) iyonları adsorpsiyonu için optimum pH'ı sırasıyla 7,0 (% 25,5 uzaklaştırma) ve 8,0 (% 32 uzaklaştırma) olarak tespit etmişlerdir. *Bacillus subtilis* WD 90 ve *Bacillus subtilis* SM 29 için optimum pH: 8,0'de Ni uzaklaştırılması sırasıyla; % 27 ve % 25 olarak ve Cd(II) iyonları uzaklaştırılması sırasıyla; % 28 ve % 28,5 olarak bulmuşlar⁹¹.

***Nourbakhsh ve Arkadaşları (2002)**, *Bacillus sp* ile Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının çalkalama yöntemine göre biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Farklı konsantrasyonlarda Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren karışımlar ile 27 °C'de ve pH: 4,0-7,0 arasında adsorpsiyon çalışmaları yapmışlar⁹².

***Al-Garni (2005)**, Hem kapsülsüz(*Citrobacter freundii*) hemde kapsüllü (*Klebsiella pneumoniae*) gram pozitif bakterilerin kurşun biyosorpsiyonunu incelemişler. Solüsyonun, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, kuru toz haline getirilmiş bakteri miktarı ve etkileşim zamanının kurşun biyosorpsiyonunu etkilediğini belirlemişler. Test edilen iki bakterinin optimum biyosorpsiyon parametreleri ; pH: 4,0, başlangıç metal konsantrasyonu 481,2 mg/l, denge süresi 100 dak. ve adsorbent dozu 2 g kuru hücre/l olarak bulunmuştur. Buna ilaveten her iki organizmanın kurutulmuş toz hücreleri , biyosorpsiyon etkinliklerinde herhangi bir kayıp olmaksızın oda sıcaklığında uzun bir zaman boyunca 125 gün güvenli bir şekilde kalabildiğini tespit etmişlerdir. Kapsül varlığının bakterilerin adsorpsiyon etkinliklerini artırdığını rapor etmişler⁹³.

***Elmacı ve Ark (2007)**, Yaygın olarak kullanılan üç alg türünü (*Chara sp.*, *Cladophora sp.* ve *Chlorella sp.*) sentetik olarak hazırlanan bir hidroliz boyar madde (Remazol Turkish Blue-G) ve Zn, Cd ve Co gibi ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanmışlardır. Yapılan çalışmada farklı konsantrasyonlu boyar madde (40-100 mg/1) ve ağır metal (20-60 mg/1) çözeltilerle farklı pH aralığında (2,0-8,0) alg türlerinin biyosorpsiyonunu incelenmişler. En iyi adsorpsiyonun sağlandığı optimum pH *Cladophora sp.* ile yapılan çalışmada Cd, Zn ve Co için sırasıyla; 6,0; 5,0 ve 5,0; *Chara sp.* ile yapılan çalışmada 6,0; 5,0 ve 6,0; *Chlorella sp.* ile yürütülen çalışmada 5,0, 6,0 ve 5,0 olarak belirlenmiştir. Ağır metal çalışmasında en iyi adsorpsiyonun *Cladophora sp.* ile elde edildiğini tespit etmişlerdir. Boyar madde gideriminde üç alg türü için optimum pH'ı 2,0 olarak bulmuşlardır. Boyar madde ile yapılan çalışmada en iyi adsorpsiyonun *Chlorella sp.* ile elde edildiğini tespit etmişlerdir. Sonuç olarak seçilen üç alg türünün hem renk hem de ağır metal adsorpsiyonunda etkili olduğunu rapor etmişlerdir⁹⁴.

***Ianis ve Arkadaşları (2006)**, Canlı *Penicillium cyclopium* hücreleri üzerine Cu(II) nın biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyonun hızlı, yüksek ve solüsyondaki bakır iyonu ve biyokütle tutulan konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğunu bulmuşlardır. *P. cyclopium* tarafından alınan toplam Cu(II) iyonlarının büyük bir çoğunluğu ilk 5 dakika içerisinde hücre yüzeyinde biriktirildiğini bulmuşlar (% 75). Geriye kalan 25'lik kısmın sonraki 50 dakika içerisinde hücreye bağlandığını tespit etmişler.*P. cyclopium* tarafından bakır biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlerin yanısıra gruplar arasındaki elektrostatik çekimin de bu işlemde önemli bir rol oynadığını ileri sürmüşlerdir⁹⁵.

***Şahin ve Öztürk (2005)**, Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyonu için *Bacillus thuringiensis* kullanmışlar. *Thuringiensis* kuru vejetatif hücre (ana hücreden kopan hücre parçasından ana hücre oluşması) ve spor-kristal karışımı üzerine sulu solüsyonlarda çalkalama metodu kullanarak; pH, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık fonksiyonlarını test etmişler. Optimum adsorpsiyon pH değerini Cr(II) iyonları için pH: 2,0 olarak bulmuşlar. Optimum koşullarda başlangıç metal iyon konsantrasyonunun artışıyla metal iyonu adsorpsiyonunun arttığını tespit edilmiştir. *Bacillus thuringiensis*'in

spor-kristal karışımının Cr(VI) iyon adsorpsiyonunu 250 mg/l'de % 24,1 olarak bulmuşlardır. Bununla beraber, *Bacillus thuringiensis*'in metal iyonu adsorpsiyonunu % 18 olarak tespit etmişlerdir. En iyi biyosorpsiyon sıcaklığını 25 °C olarak bulmuşlar⁹⁶.

***Doğru ve Arkadaşları (2007)**, Amberlit XAD-4 üzerine *Bacillus subtilis* hücrelerini immobilize edip yeni adsorbent sentezlemiş ve bu adsorbent ile Cu ve Cd adsorpsiyonu çalışmışlardır. pH, adsorbent miktarı, elüentin tipi, hacmi, solüsyonun akış hızı ve çeşitli parametreleri incelemişler. Cu(II) ve Cd(II)'nin kantitatif sorpsiyon pH değerlerini 7,0 ve 7,5 olarak bulmuşlar. Bağlı olan metal iyonlarını 1M HCl ile desorbe edip geri kazanımı % 96-100 olarak tespit etmişlerdir. Reçinenin sorpsiyon kapasitesini Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0,0297 ve 0,035 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlardır⁹⁷.

* **F.S.C. dos Anjos ve arkadaşları (2002)**, toksik bir boyarmadde olan indigo karmenin sulu çözeltiden kitosan yoluyla uzaklaştırılmasını termodinamik olarak incelemişler ve kitosan üzerinde indigo karmen biyosorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu ayrıca hem Langmir hem de Freundlich izoterm denklemlerine uyduğunu belirlemişlerdir⁹⁸.

***İ. Uzun ve F. Güzel (2004)**, kitosan ve MCM – kitosan ile sulu çözeltiden bazı toksik boyarmaddelerin (oranj-II, kristal menekşesi, reaktif mavisi 5) ve p-nitrofenolün uzaklaştırılmasını; boyarmadde derişimi, çalkalama hızı ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemişler ve asidik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda, MCM-kitosanın, kitosana göre daha iyi bir adsorplayıcı olduğunu belirlemişlerdir⁹⁹.

***Yuh-Shon Ho ve çalışma arkadaşları**, biyosorplayıcı olarak kullandıkları eğrelti otları üzerinde toksik bir boyarmadde olan bazik kırmızısı 13'ün biyosorpsiyonuna, sıcaklığın ve biyosorplayıcının parçacık boyutu etkisini incelemişler ve boyarmadde adsorplama kapasitesinin, biyosorplayıcının parçacık boyutu azaldıkça arttığını ve olayın endotermik olduğunu göstermişlerdir¹⁰⁰.

***Z. Aksu ve S. Tezer (2005)**, bazı reaktif boyarmaddelerin (Remazol Siyahı, Remazol Kırmızısı ve Remazol Altın Sarısı) *Chlorella vulgaris* biyokütlesi yoluyla sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemişler ve değişik sıcaklıklarda elde ettikleri izotermilerin; Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson ve Koble – Corrigan izoterm denklemlerine uygunluklarını araştırmışlardır¹⁰¹.

***V.K.Jha ve arkadaşları (2008)**, , bazı toksik metallerin (Ni, Cd, Pb ve Cu) kömür külünden hazırlanmış aktif karbon ve zeolit karışımı ile sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemişler ve adsorplama kapasitesinin bu metaller için $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ şeklinde olduğunu göstermişlerdir¹⁰².

***Berrin Ziyadanoğulları (2000)**, tarafından yapılan bir çalışmada, asfaltit kömür külü ile ortamdan Cd^{2+} uzaklaştırılması incelenmiştir. Konsantrasyon çalışmalarında, konsantrasyon arttıkça ortamda kalan Cd^{2+} miktarının arttığı belirlenmiş ve optimum konsantrasyon 50ppm olarak tespit edilmiştir. Çözeltide kolloidal maddelerin oluşmadığı ve modifiye edilmiş asfaltit kömürünün seyreltik derişimlerde Cd^{2+} uzaklaştırılması için uygun bir adsorplayıcı olduğu belirlenmiştir¹⁰³.

* **E. Y. Küçükgül ve S. Kutlu(2006)**, tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltiden Cu^{2+} ve Zn^{2+} nun iki farklı aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu kinetik olarak incelenmiş ve ve bu ağır metal adsorpsiyonu üzerine denge temas süresi, adsorplanan derişimi, adsorplayıcının parçacık boyutu ve pH etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyon yüksek oranda partikül büyüklüğüne, pH'a, başlangıç adsorban derişimine ve temas süresine bağımlı olduğu saptanmıştır. Küçük boyutlu (0.25-0.50 mm) adsorbanın daha verimli olduğu görülmüştür. Adsorbanların $Zn(II)(aq)$ için pH 7.03 ve $Cu(II)(aq)$ için 4.49 değerinde en iyi verimi sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon verileri, Langmuir izotermini uymaktadır. Langmuir sabiti Q_0 (mg/g) Tip 1 AC için $Zn(II)(aq)$ giderimi 6.035 ve 3.821 mg/g ve Tip 2 AC, $Cu(II)(aq)$ giderimi için 6.930 ve 0.267 mg/g değerlerinde olduğu saptanmıştır.

***L. Tofan ve çalışma arkadaşları(2008)**, Cu^{2+} ve Zn^{2+} nun sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak termal atık küllerini kullanmışlardır ve bu ağır metal adsorpsiyonu üzerine denge temas süresi, adsorplanan derişimi, adsorplayıcı miktarı, sıcaklık ve pH etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak Zn için optimum pH' yı 4,5 – 5, adsorplayıcı miktarını 10 g/L ve denge temas süresini ise 2 saat olarak bulmuşlardır¹⁰⁵.

***H. Yanagisawa ve çalışma arkadaşları** tarafından yapılan bir çalışmada magnezyum ve aktif karbon karışımı kullanılarak yapılan Cd^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonunda adsorpsiyon üzerine OG-AC ve Mg-AC gruplarının, pH eşliğindeki etkisi incelenmiş. Sonuç olarak OG-AC gruplu adsorbentte Çinko için optimum pH' yı 5.5–5.9 ve Cd için 5.2–5.3 Mg-AC gruplu adsorbentte ise Zn için optimum pH' yı 5.6–6.1 ve Cd için 5.4–5.7 olarak tespit edilmiştir¹⁰⁶.

***G. Akkaya ve A. Özer (2005)**, sulu çözeltilerden toksik bir boyarmadde olan asid kırmızısı 274 (AR 274)'ün *Dicranella varia* biyokütlesi ile uzaklaştırılmasını kinetik ve termodinamik olarak incelemişler ve optimum biyosorpsiyon koşullarını pH, biyosorplanan derişimi, biyosorplayıcı miktarı, sıcaklık ve çalkalama hızına bağlı olarak araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, çalkalama hızının biyosorpsiyon üzerinde etkili bir parametre olmadığı sonucuna varmışlardır¹⁰⁷.

***N.Sakkayawong ve arkadaşları (2005)**, tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltilerden bazı reaktif boyarmaddelerin kitosan ile uzaklaştırılması asidik ve bazik koşullarda incelenmiştir. Asidik ortamda; boyarmadde ile kitosan yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (amino grupları) arasında elektrostatik etkileşimin, bazik ortamda ise kitosan yüzeyindeki hidroksil grupları ile boyarmadde arasında kovalent bağlanmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca asidik koşullarda sadece kimyasal adsorpsiyon, bazik koşullarda ise hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun oluştuğu belirtilmiştir¹⁰⁸.

***T.Robinson ve çalışma arkadaşları (2002)**, tarafından yapılan bir çalışmada, bazı tekstil boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, biyosorplayıcı olarak kullandıkları elma ve buğday atıklarının biyosorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Biyosorplayıcının parçacık boyutu, miktarı ve boyarmadde derişimi etkilerinin incelendiği çalışma sonucunda, elma atıkları kullanılarak yapılan boyarmadde biyosorpsiyonunun, buğday atıkları kullanılarak yapılan boyarmadde biyosorpsiyonuna göre daha hızlı ve etkili olduğu belirlenmiştir¹⁰⁹.

5. MATERYAL VE METOT

5.1.Kullanılan Adsorbanlar ve Kimyasal Maddeler

5.1.1.Külün Hazırlanması

Temin edilen yaklaşık 50 kg Şırnak asfaltit kömürü 900 °C'de Heraus marka kül fırınında 4 saat tutularak yakma işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen kül havanda dövülerek toz haline getirildi. Deneysel işlemler için -140 mesh tanecik boyutuna getirildi. Daha sonra safsızlıklardan arınması için yıkanıp süzülen kül kurutularak deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde bekletilip hazır hale getirildi.

Tablo 1’de Şırnak asfaltit kömürünün ve Şırnak asfaltit külünün XRD ile yapılan mine-reolojik sonuçları , Tablo’ 2 de külün Pb adsorpsiyonu yapmış halinin XRD ile yapılan minerolojik sonuçları ve Tablo’3 te Pb(II) adsorpsiyonu sonrasında Şırnak külünde bulunan elementlerin analiz sonuçları gösterilmiştir.

% kayıp değerini bulmak için ; yaklaşık 10gr kül alınıp 150ml saf suda 3 saat bekletildi. Sonra süzülüp kurutuldu. Son tartım ile ilk tartım arasındaki fark bulundu. Bu farktan % kayıp değeri hesaplandı.

<u>İlk ağırlık</u> :	10,6781gr
<u>Son ağırlık</u> :	10,1113gr
<u>Fark</u> :	0,5668
<u>%Kayıp Değeri</u> :	5,3

Bu sonuç bize külün çok fazla oranda suda çözünmediğini gösterdi. Bu da çalışmamız için oldukça uygun bir sonuçtur.

***Adsorpsiyon işlemi için uygun metalin seçilmesi ;** aşamasında Ni(II) , Cu(II) , Co(II) ve Pb(II) metallerinin nitrat tuzlarından 100mg/L’ lik çözeltiler hazırlandı. Her bir metal belirli miktarda kül alınıp 25 ml’lik erlende 1 gün boyunca çalkalanmaya bırakıldı. Daha sonra süzüntü kısmı alınarak 100 ml’lik balon jodede saf suyla tamamlandı. AAS’de analiz edilerek elde edilen veriler değerlendirildi. Bu verilere göre; Ni(II) , Cu(II) , Co(II) metallerinin ortamda az miktarda olsa kaldığı ama Pb(II)’nun tamamıyla adsorplandığı görüldü. Böylece Pb(II) metali ile çalışılmaya karar verildi.

5.1.2. Kimyasal Maddeler

Merck firmasından temin edilen Pb(NO₃), HCl, NaOH kimyasalları kullanılmıştır. Deneylerin tümünde Millipore marka bidistile su kullanılmıştır.

5.1.3. Kullanılan Cihazlar

* Saf su cihazı

* pH metre (METTLER TOLEDO)

- * Hassas Terazî (GEC AVERY)
- * Memmert WB 22 marka çalkalamalı sıcak su banyosu
- * Santrifüj (ALC 4235 A)
- * AAS (UNİCAM –AAS 929)
- * Carlo Erba CA 1108 model element analiz cihazı

5.1.4. Kullanılan özeltilerin Hazırlanması

Deneylerde Pb(NO₃)'tan 1000 mg/L'lik stok çözelti hazırlandı. Stok özelti seyreltilerek 200, 300, 400, 500, 600, 700, 750, 800, 850 , 900 ve 950mg/L olan çözelti hazırlandı. Seyreltmeler bidistile su ile yapıldı. pH ayarları pH metreyle yapıldı ve pH ayarlamalarında 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl özelti kullanıldı.

5.2. Pb (II) İçin Adsorpsiyon Deneyleri

5.2.1. Konsantrasyon Deneyleri

Adsorplayıcı olarak hazırlanan külden 0,05'er gram tartılıp ayrı ayrı 50'er mL'lik erlenlere bırakıldı. 1000mg/L stok çözeltiden hazırlanan 200, 300, 400, 500, 600, 700, 750, 800, 850, 900 ve 950mg/L'lik çözeltilerinin her bir konsantrasyondan 25 mL alınıp sırayla 0,05'er g olarak tartılmış erlenlere ilave edildi. Çalkalamalı su banyosunda 5 saat 25°C'de çalkalandı. Farklı tüplere alınan süzüntüler santrifüjlendikten sonra balon jodede 50 mL'ye tamamlanarak metal analizi AAS de yapıldı. Elde edilen verilerle hesaplamalar yapıldı. Sonuçlar grafiğe aktararak denge anındaki konsantrasyon 750 mg/L olarak belirlendi.

5.2.2. Adsorban Madde Miktarı Deneyleri

0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 ve 1 g olarak tartılan kül ayrı ayrı erlenlere bırakıldı. 750mg/L'lik çözeltiden erlenlere ilave edilerek 25 °C de 5 saat çalkalandı. alkalama sonrasında santrifüjleme işlemi yapıp süzöntü bidistile su ile 50 mL ye tamamlanarak AAS de metal analizi yapıldı. Elde edilen verilerle hesaplamalar yapıldı. Sonuçlar grafiğe aktararak denge anındaki madde miktarı 0,6 g olarak belirlendi.

5.3.3. pH Deneyleri

Hazırlanan stok metal çözeltisinin pH'sı, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle ayarlandı. pH'sı ayarlanan 25 mL'lik çözeltiler, 0,6 g kül tartılmış erlenlere ilave edilerek çalkalamalı su banyosunda 25 °C de 5 saat çalkalandı. Daha sonra santrifüjlendi ve bidistile su ile 50 mL ye tamamlanan çözeltilerin analizi AAS ile ölçüldü. Elde edilen verilerle hesaplamalar yapıldı. Sonuçlar grafiğe aktarılarak denge anındaki pH: 5 olarak belirlendi.

5.4.4. Sıcaklık Deneyleri

Yaklaşık 0,6 g kül bulunan erlenlerde metal çözeltisinden 25 mL ilave edildikten sonra çalkalamalı su banyosunun ısısı ayarlanarak 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C de 5' şer saat çalkalandı. Külün metal tutulumuna sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada çalkalama sonrası süzüntüler AAS de analiz edildi.

5.4.5. Denge Temas Süresi Deneyleri

Süre çalışmalarında kurşun için farklı saat dilimleri belirlenmiştir. Kül üzerine metal çözeltisinden 25 mL ilave edilerek çalkalamalı su banyosunda belirtilen zaman dilimlerinde çalışıldı. Bidistile su ile 50 mL' ye tamamlanan süzüntülerin metal analizi AAS de yapıldı.

5.4.6. Yöntem

AAS de metal analizleri, UNİCAM –AAS 929 atomik absorpsiyon cihazının alev modunda yapılmıştır. Pb analizleri 217,0 nm dalga boyunda, gerçekleştirilmiştir.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada Pb(NO₃) çözeltisi kullanılarak hiçbir modifikasyona tabi tutulmamış kül kullanılmıştır. Külün metal iyonu tutulumuna konsantrasyon, adsorban madde miktarı , pH, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri çalışılmıştır. Sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır.

6.1. Konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde Pb(II) metalinin farklı konsantrasyonları için (200, 300, 400 500, 600, 700,750, 800,850, 900 ve 950mg/L) için adsorpsiyon eğrileri verilmiştir. (Şekil 1.) Pb(II) metal tutulumunda adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Çünkü

elde edilen grafiklerde adsorplanma kapasitesi 750mg/L olarak bulunmuştur.

6.2. Adsorplayıcı miktarının adsorpsiyona etkisi

Şekil 2. 'de adsorban miktarına karşı Pb(II) iyonlarının oda sıcaklığında ve normal pH'ta adsorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken adsorpsiyon artmakta ve bir max değerine ulaştıktan sonra düşüş göstermektedir. Bu değerden sonra ise adsorban miktarının artması adsorpsiyonu olumsuz etkilemektedir. Yani sorbent miktarı artırıldığında daha fazla yüzey alanı oluşacak ve yüzeydeki dengelenmemiş kuvvetlerin dengelenmek üzere bindirme yapması daha rahat olacaktır. Bundan dolayı yüzey alanı azaldığından adsorpsiyon da azalmıştır. Grafikten de görüleceği gibi Pb(II) için 0,6 g adsorplayıcı miktarı deneysel çalışmalar için optimum parametre olarak belirlenmiştir.

6.3 .Adsorpsiyona pH Etkisi

Deneysel pH değişimi ile adsorpsiyon değişimine bakıldığında adsorpsiyon veriminin daha çok asidik bölgelerde olduğu görülür.(Şekil 3) Adsorplayıcı yüzeyinde fizisorpsiyon işlemlerinin elektrostatik etkileşimler veya kompleksleşme reaksiyonlarının pH'a bağlı olmasından dolayı adsorpsiyon işlemi çözeltinin pH'ı etkilidir. Hazırlanan kurşun çözeltisinin oda sıcaklığında pH:6,90'dır. Kuvvetli asidik pH'da hidrojen ve metal iyonlarının yarışması söz konusudur. Değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalır. Düşük pH değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır ve böylece düşük pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engeller. Bazik bölgelerde ise bu kez hidroksil ve metal iyonları yarışması söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalır. Kuvvetli bazik değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır ve böylece kuvvetli bazik değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engeller. Yapılan pH çalışmalarında kurşun için pH 5'te en iyi tutunma gözlenmiştir.

6.4. Adsorpsiyona Sıcaklık ve Denge Temas Süresinin Etkisi

Beş farklı sıcaklık ve her sıcakta farklı süreler de Pb(II) iyonlarının kül ile adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.'te görüleceği gibi farklı sıcaklıklarda ve sürelerde Pb(II) iyonlarının tutunması görülmektedir. Pb(II) iyonlarının tutulumu, sıcaklıkla

azalmaktadır. Dolayısıyla egzotermik tepkimelerdir ve reaksiyon 40 °C'de oldukça verimlidir.

Yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir max değerine ulaştığı ve max değerinden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür. Kullanılan adsorban maddenin özelliği ve tutulan iyonun adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresine etkisi büyüktür. Grafiktende görüleceği üzere kurşun için denge temas süresi yaklaşık 120 dakika yani 2 saattir.

6.5. Adsorpsiyon Kinetikleri

Sulu çözülden kül ile toksik metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendikten sonra kinetik çalışma yapıldı. Bu işlem beş ayrı sıcaklıkta yapıldı.(Tablo 4)Elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde değerlendirilerek $t-\log(q_e-q)$ grafikleri çizildi (Şekil 5.) Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak adsorpsiyon hız sabitleri ($k_{ads,1}$) belirlendi.(Tablo 7)

Elde edilen kinetik veriler Ho–McKay denkleminde de değerlendirilerek $(t-t/q)$ grafikleri çizildi.(Tablo 6.-Şekil 6)) Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak her bir sıcaklıktaki $k_{ads,2}$ (g/mg dak) adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi.(Tablo 8)

DeneySEL veriler Ho–McKay denkleminde daha iyi uyduğundan dolayı, bu denklem kullanılarak belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri (Tablo 7) Arrhenius denkleminde (Denklem 1.25) değerlendirilerek (Tablo9),(1/T- $\log k_{ads}$) grafiği çizildi (Şekil 7.) Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi .

6.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon süreci hakkında, adsorolayıcının yüzey alanı ve gözenekliliği hakkında bilgi verir. Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı ile adsorplanan arasında bağıntıya bağlı olarak ifade edilirler. Çözünen maddenin çözülden adsorbente dinamik geçişi iki faz arasındaki denge ayırımının iyi olmasına bağlıdır. Bir adsorpsiyon izotermi adsorbentin yüzey özelliklerini ve affinitesini tanımlayan belirli sabit değerlerle tanımlanır.Kinetik çalışmadan sonra, sulu çözülden ağır metallerin kül ile uzaklaştırılmasına ilişkin adsorpsiyon izoterm deneyleri yapıldı. Bunun için daha önce belirlenen denge temas süreleri boyunca, farklı başlangıç derişimlerinde ve belirli hacimdeki kurşun çözeltisi ile belirli miktardaki adsorplayıcı örnekleri sabit hızda çalkalandı. Denge

temas süresi sonunda çözeltiler adsorplayıcılardan ayrılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi.(Tablo10) Denge derişimlerine karşılık adsorplanan miktarlar (q_e) grafiğe geçirilerek beş farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi (Şekil 8.)

Elde edilen izotermilerin Giles izoterm sınıflandırmasına göre L – tipi izoterme uyduğu görüldü. Elde edilen izotermeler Giles'in L – tipi izoterme uyduğundan termodinamik parametreler de hesaplandı.

6.6.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon izoterme uygunluğu incelendi, Pb(II) adsorpsiyonunun Freundlich izoterme ilişkin grafikler çizildi (Şekil 9.)

Şekil 9. ile Tablo 12. deki değerlerden de görüleceği gibi adsorpsiyon verileri Freundlich izoterme uymamaktadır.

6.6.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izoterme uygunluğu incelendi, Pb(II) adsorpsiyonunun Langmuir izoterme ilişkin grafikleri çizildi. (Şekil 10.).

Şekil 10 ile Tablo 11 deki değerlerden de görüleceği gibi adsorpsiyon verileri Langmuir izoterme uymaktadır.

6.7. Termodinamik Parametreler

Sabit basınç (1 atm) altında sıcaklığın fonksiyonu olan ve artan sıcaklık değeriyle değişim gösteren termodinamik parametreler aşğıdaki eşitliklerden hesaplanmaktadır (86).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

Burada; ΔH° , ΔS° ve ΔG° , sırasıyla standart entalpi, entropi ve enerji değişikliklerini ifade etmektedir.

ΔH° : sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değerin eksi olması sistemin ısı veren yani ekzotermik, pozitif olması ise tepkimenin ısı alan yani endotermik olduğunu göstermektedir (87).

ΔS° : tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Dolayısıyla düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır.

ΔG° : standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder. $\Delta G^\circ < 0$ ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde oluşacak, $\Delta G^\circ > 0$ ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde yürür (87).

Clasius-Clapeyron denkleminde $\ln K_d - 1/T$ ' ye karşı grafiği çizilirse eğimden $\Delta H^\circ/R$ ($R=8,314$), kesim noktasından ise ΔS° değeri hesaplanabilir (86).

Deneysel verilerle Pb(II) için termodinamik parametreler hesaplandı ve sonuçlar Tablo 13 te verilmiştir.

7. SONUÇ - TARTIŞMA

Bu çalışmada, Şırnak asfaltit külünün Pb metalinin adsorpsiyonunda kullanılması ile elde edilen kinetik ve termodinamik parametreler tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ;

- 1) Kül fırınında yanmış ve -140 mesh'e kadar öğütülmüş Şırnak külünün suda çözünebilirliği araştırılmış ve bunun çok düşük olduğu belirlenmiştir. Bu da adsorpsiyon çalışmalarında adsorban için çok önemli bir parametredir.
- 2) Konsantrasyon çalışmaları yapılarak Pb(II) metali için denge anındaki konsantrasyon 750 mg/L olarak tespit edilmiştir.
- 3) Denge anındaki adsorplayıcı miktarı 0,6 g olduğu belirlenmiştir.
- 4) pH deneyleri sonucunda $pH = 5$ 'te, oldukça iyi adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir.
- 5) Yapılan sıcaklık çalışmalarında $40^\circ C$ 'de maksimum adsorpsiyon tespit edilmiştir.
- 6) Denge temas süreleri için yapılan çalışmalarda; Pb(II) için denge temas süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

- 7) Kinetik çalışmalarda elde edilen veriler, hem Lagergren hem de Ho-McKay denklemlerinde değerlendirildi ve Ho-McKay'e daha çok uyduğu tespit edildi.
- 8) 5 farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi. Giles L- tipi izoterme uygunluk belirlendi. Ayrıca Pb(II) için adsorpsiyon izotermi, Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanması ile Langmuir'e daha çok uyduğu belirlendi.
- 9) Termodinamik parametreler çalışılarak, ΔH , ΔS ve ΔG değerleri tespit edildi.

Bu sonuçlara göre, Şırnak asfaltit kömürünün külü Pb(II)'nin adsorpsiyonunda çok iyi bir adsorplayıcı olduğu görüldü. ΔG değerlerinin çok küçük pozitif değerlerde olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden yürüdüğünü, ΔH değerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin egzotermik olduğunu ve ΔS değerinin negatif olması olabildiğince düzenliliğin arttığını gösterir.

Tablo 1: Şırnak asfaltit kömürünün ve külünün minerolojik analizi

Bileşik	Kömür (%)	Kül (%)
Na ₂ O	0,138	0,38
MgO	1,36	1,52
Al ₂ O ₃	2,87	8,72
SiO ₂	8,74	25,78
P ₂ O ₅	0,32	0,96
SO ₃	9,79	11,45
K ₂ O	1,16	3,31
CaO	13,36	14,94
TiO ₂	0,26	0,64
V ₂ O ₅	<1	0,82
MnO	0,03	0,05
Fe ₂ O ₃	2,61	6,07
NiO	0,23	0,53
CuO	0,02	0,04
ZnO	0,25	0,53
SeO ₂	<1	0,02
Rb ₂ O	0,004	1,97
SrO	0,025	0,04
V ₂ O ₃	0,007	0,02
ZnO	0,009	0,02
MoO ₃	0,0193	0,37
CdO	0,006	0,017
Sb ₂ O ₃	<1	0,014
BaO	6,014	0,037
Tl ₂ O ₃	<1	0,016
PbO	0,024	3,32
U ₃ O ₈	0,024	0,057
Cr ₂ O ₃	0,20	<1
As ₂ O ₃	0,004	<1

Tablo 2: Şırnak asfaltit külünün elementel analiz sonuçları

Analiz Türleri	Orijinal numunede	Havada Kuru Numunede	Kuru Numunede	Susuz Külsüz Numunede
Su %	0,66	-	-	-
Kül %	45,72	-	46,02	-
Uçucu Madde %	40,09	-	40,36	74,77
Sabit Karbon %	13,53	-	13,62	25,23
TOPLAM %	100,00	-	100,00	100,00
Yanar Kükürt %	-	-	-	-
Külde Kükürt %	-	-	-	-
Toplam Kükürt %	5,63	-	5,67	-
Aşağı Kalori Kcal/kg	4057		4088	7573
Yukarı Kalori Kcal/kg	4163	-	4191	7764
Elementel C %	45,01			
Elementel H %	3,649			
Elementel N %	0,7934			

Tablo 3: Adsorpsiyon sonrası Pb için minerolojik analiz sonuçları

BİLEŞİK	Pb (%)
Na ₂ O	0,41
MgO	1,54
Al ₂ O ₃	9,00
SiO ₂	26,31
P ₂ O ₅	0,76
SO ₃	13,69
K ₂ O	3,19
CaO	16,70
TiO ₂	0,61
V ₂ O ₅	0,78
MnO	0,03
Fe ₂ O ₃	5,89
NiO	0,54
CuO	0,035
ZnO	0,533
SeO ₂	0,308
Rb ₂ O	-
SrO	0,044
V ₂ O ₃	0,017
ZnO	0,013
MoO ₃	0,292
CdO	0,014
Sb ₂ O ₃	0,006
BaO	0,032
Tl ₂ O ₃	0,012
PbO	0,025
U ₃ O ₈	0,049
Cr ₂ O ₃	0,28
As ₂ O ₃	0,066

Tablo 4: Sulu çözülden Kurşun adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

293 K		303 K		313 K		323 K		333K	
t (dk)	C (mg/L)	t (dk)	C (mg/L)	t (dk)	C (mg/L)	t (dk)	C (mg/L)	t(dk)	C(mg/L)
5	27,14	5	26,31	5	26,34	2	25,25	5	24,92
10	29,92	10	28,57	10	28,06	10	26,56	10	25,93
20	31,53	20	29,85	20	28,6	20	27,26	20	26,46
40	32,40	40	30,76	40	29,51	40	27,63	40	26,74
60	32,84	60	30,76	60	29,68	60	27,75	60	26,83
80	33,01	80	30,88	80	29,76	80	27,82	80	26,88
100	33,08	100	30,72	100	29,82	100	27,86	100	26,91
120	33,01	120	31,00	120	29,80	120	27,88	120	26,93
140	33,00	140	31,04	140	29,88	140	27,76	140	26,94
200	33,14	200	31,10	200	29,92	200	28,01	200	26,97
300	33,20	300	31,15	300	29,96	300	27,96	300	26,98
400	33,23	400	31,17	400	29,97	400	27,97	400	26,99

Tablo 5: Sulu çözeltilerden Kurşun adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergen denkleminde değerlendirilmesi

293 K		303 K		313 K		323 K		333K	
t(dk)	log(qe-qt)	t(dk)	log(qe-qt)	t(dk)	log(qe-qt)	t(dk)	log(qe-qt)	t(dk)	log(qe-qt)
5	2,55	5	2,27	5	1,89	2	1,56	5	1,12
10	3,31	10	2,00	10	1,59	10	1,23	10	0,72
20	2,13	20	1,81	20	1,48	20	1,00	20	0,42
40	2,02	40	1,69	40	1,24	40	0,86	40	0,22
60	2,09	60	1,65	60	1,19	60	0,80	60	0,14
80	1,96	80	1,63	80	1,17	80	0,77	100	0,08
100	2,29	100	1,78	100	1,15	100	0,76		
120	1,94	120	1,60	120	1,29	120	0,74		
140	1,98	140	1,60	140	1,42	140	0,93		
						200	0,68		

Tablo 6: Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

293 K		303 K		313 K		323 K		333K	
t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt	t(dk)	t/qt
5	0,18	5	0,19	5	0,14	2	0,2	5	0,20
10	0,33	10	0,35	10	0,36	10	0,38	10	0,39
20	0,63	20	0,67	20	0,70	20	0,73	20	0,76
40	1,23	40	1,31	40	1,36	40	1,45	40	1,50
60	1,88	60	1,95	60	2,02	60	2,16	60	2,24
80	2,43	80	2,59	80	2,69	80	2,88	80	2,93
100	3,32	100	3,33	100	3,35	100	3,59	100	3,72
120	3,63	120	3,87	120	4,09	120	4,30		
140	4,27	140	4,51	140	4,67	140	5,10		
						200	7,14		

Tablo 7: Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergen hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,1} \times 1000(\text{min}^{-1})$	R^2
293	2,6	0,4018
303	3,4	0,5574
313	2,9	0,3339
323	3,0	0,4879
333	9,1	0,6718

Tablo 8: Sulu çözeltilerden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho–McKay hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,2} \cdot x100$ (g/mg.min)	R^2
293	2,9	0,9966
303	3,6	0,9996
313	5,4	0,9998
323	6,4	0,9999
333	7,3	0,9998

Tablo 9: Sulu çözeltilerden kurşun adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \cdot 10^3$	$\log k_{ads,2}$	E_a (kJ/mol)
3,413	-3,5405	19,9844
3,3003	-3,3382	
3,1949	-2,9151	
3,096	-2,7473	
3,003	-2,6091	

Tablo 10: Kurşun adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler

293 K		303 K		313 K		323 K		333K	
Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
3	20,99	2,45	15,04	1,53	9,86	3,16	12,38	2,98	8,85
3,4	22,84	2,91	16,53	1,92	11,49	3,61	13,55	3,73	10,26
4,7	25,21	3,23	17,49	2,12	12,24	4,15	14,59	4,45	11,43
5	25,75	4,43	20,18	2,76	14,33	5,15	16,22	5,59	13,00
8,5	29,96	5,27	21,64	9,03	23,52	6,27	17,69	7,42	14,98
14,12	31,59	6,1	22,82	10,37	25,41	8,07	19,37	9,04	16,63
16,4	33,82	8,4	25,25	12,26	26,42	10,12	22,00	10,58	17,78
20	35,41	11,5	27,97	16	27,82	11,5	22,79	12,32	18,86
22,42	36,46	14,6	28,90	19,8	28,59	12,76	22,91	14,01	19,77
32,7	37,02	17,12	29,39	22,89	28,78	15,17	23,92	15,81	19,96
44,2	37,21	18,8	29,51	26,3	28,98	17,96	24,22	17,6	20,36
				29,1	29,51	20,63	24,46	18,92	20,46

Tablo 11. Kurşunun Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	b	qmax	R ²
293	0,37	39,84	0,9993
303	0,31	34,96	0,9994
313	0,29	33,22	0,9993
323	0,23	30,30	0,9967
333	0,16	27,70	0,9969

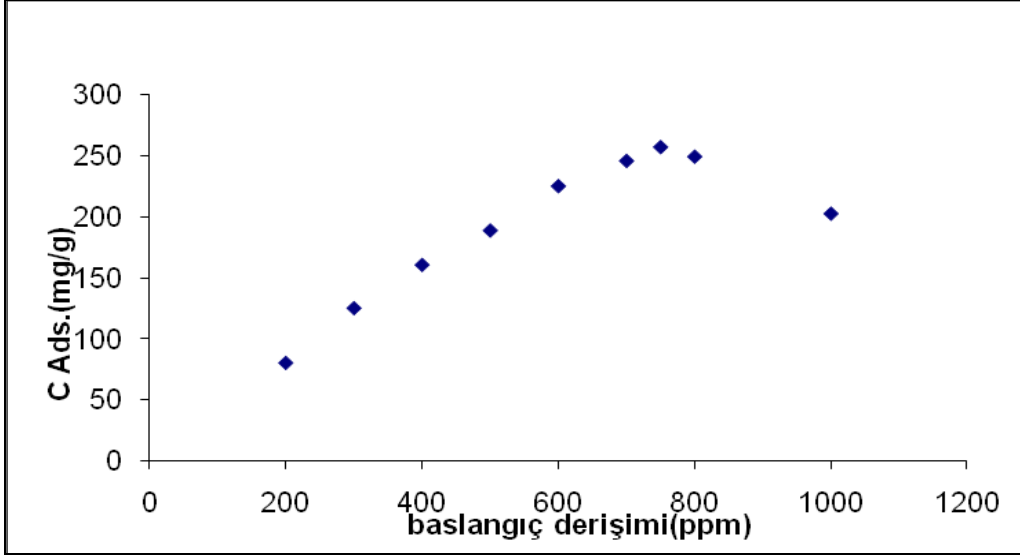
Tablo 12. Kurşunun Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	n	Kf	R ²
293	4,35	3,44	0,9227
303	3,04	2,94	0,9662
313	2,67	2,64	0,9610
323	2,66	2,55	0,9592
333	2,18	2,14	0,9749

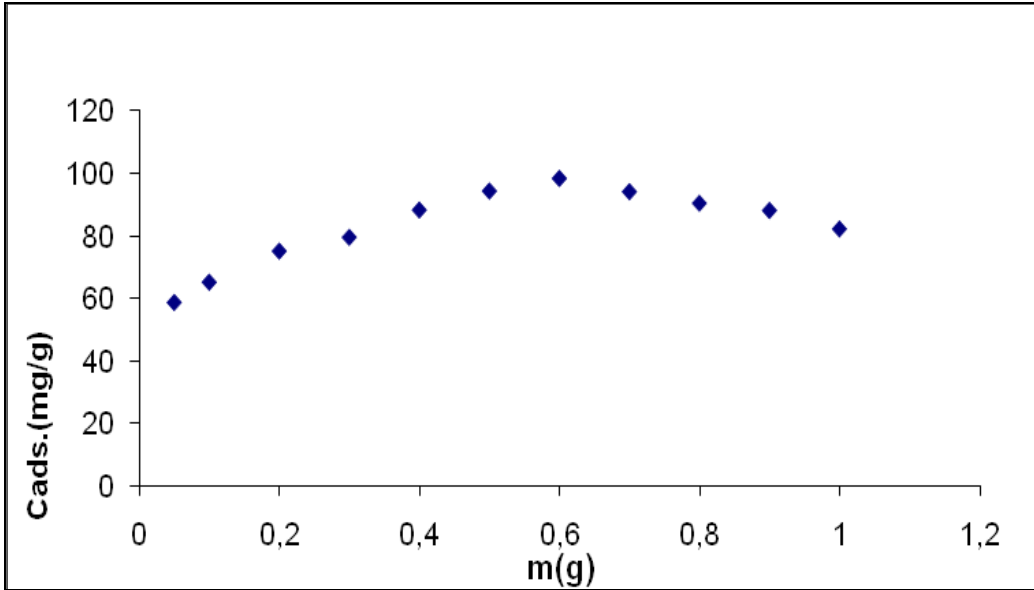
Tablo 13. Kurşuna ait termodinamik parametreler

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K.mol)
293	2,43	-15,72	-61,47
303	2,94		
313	3,23		
323	3,94		
333	5,05		

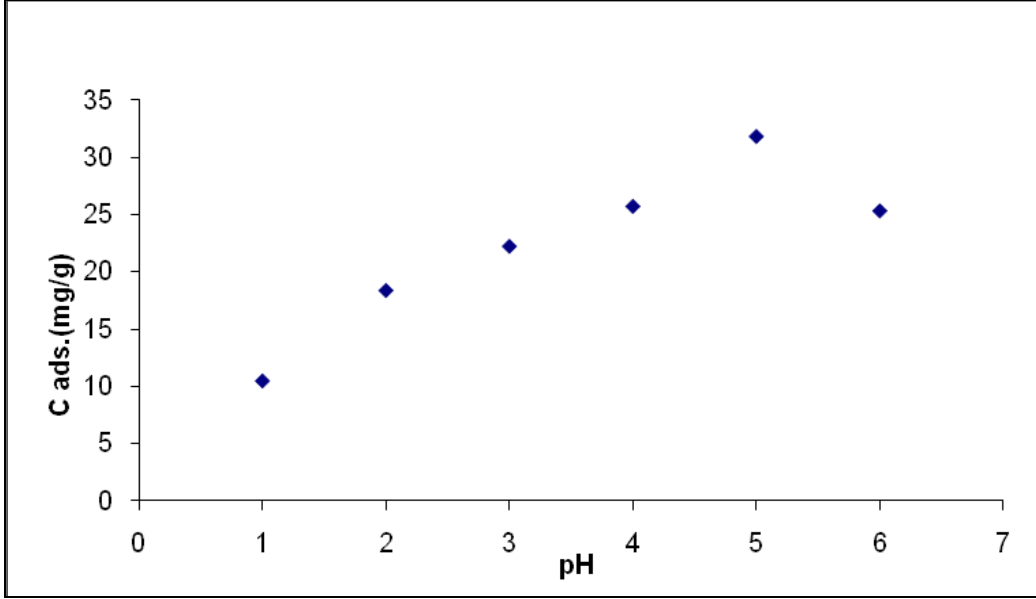
Şekil .1. Külün farklı konsantrasyonlardaki Pb(II) adsorpsiyonu



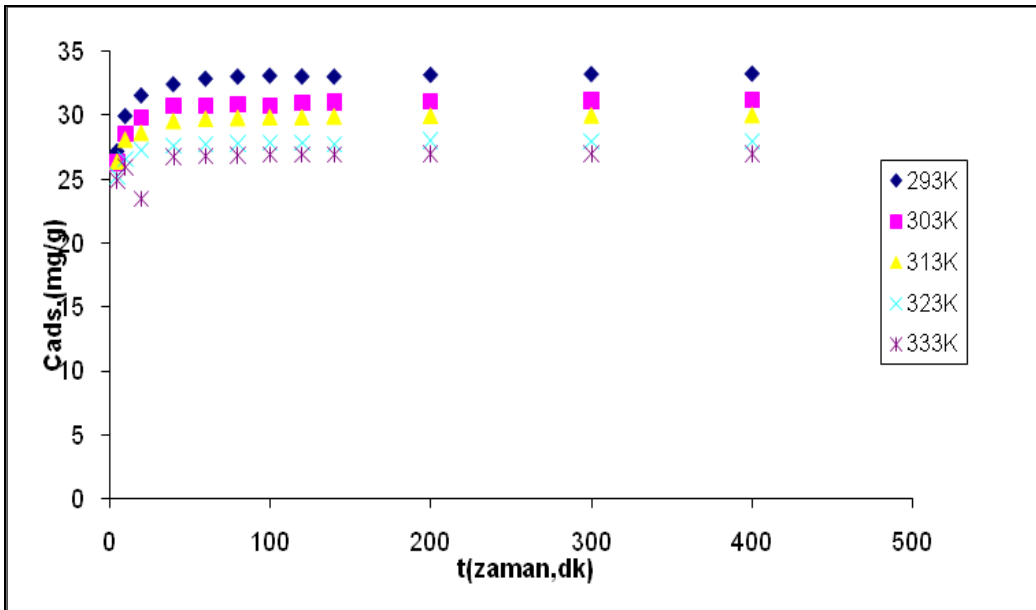
Şekil.2. Adsorban miktarına karşı Pb metalinin adsorpsiyonu



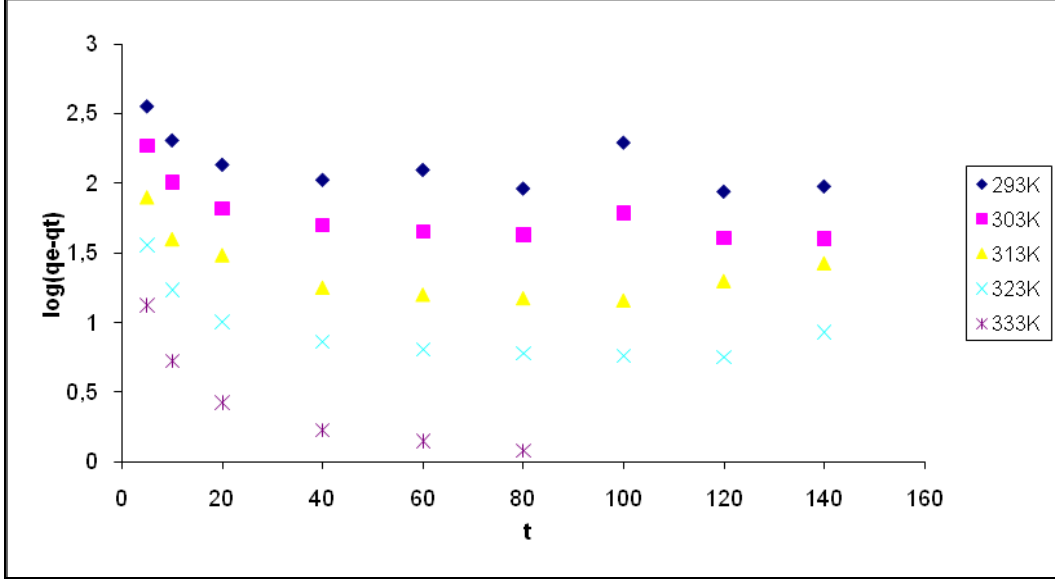
Şekil.3.Pb(II) metalinin farklı pH larda kül yüzeyinde adsorpsiyonu



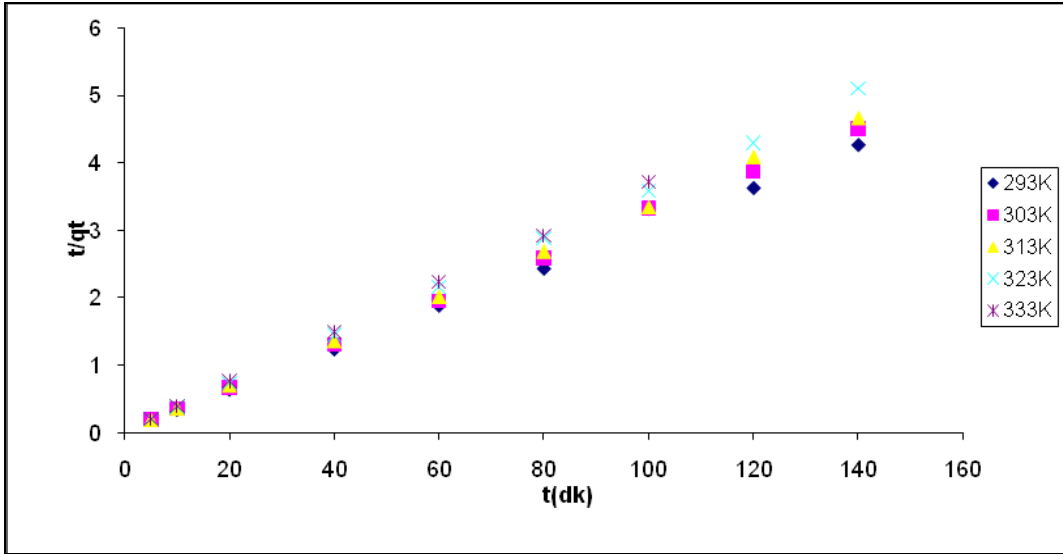
Şekil.4. . Pb(II) adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi



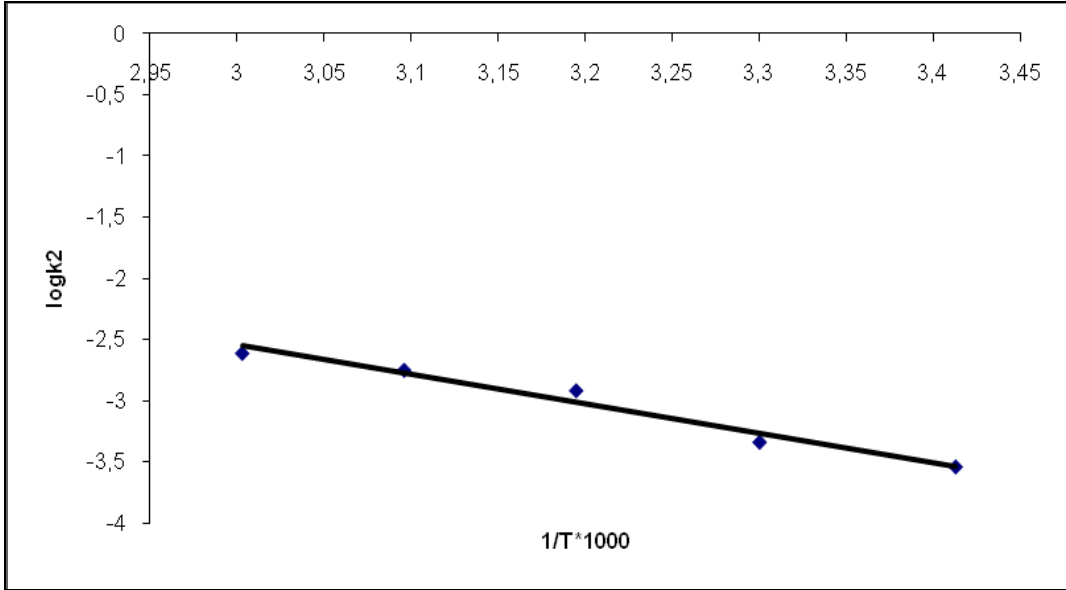
Şekil.5.Sulu çözeltilerden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



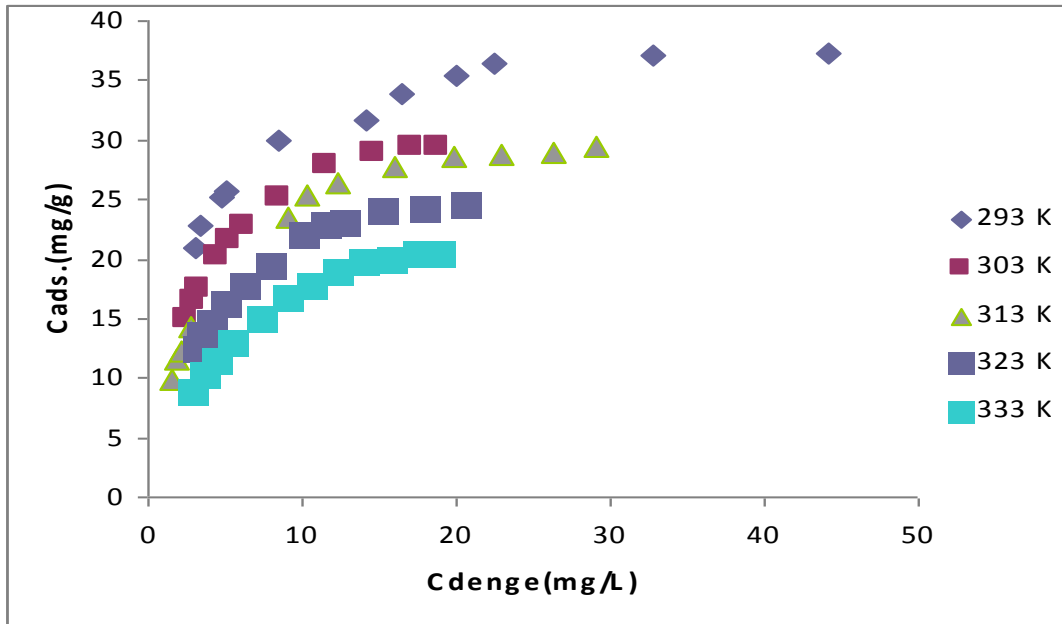
Şekil.6.Sulu çözeltilerden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



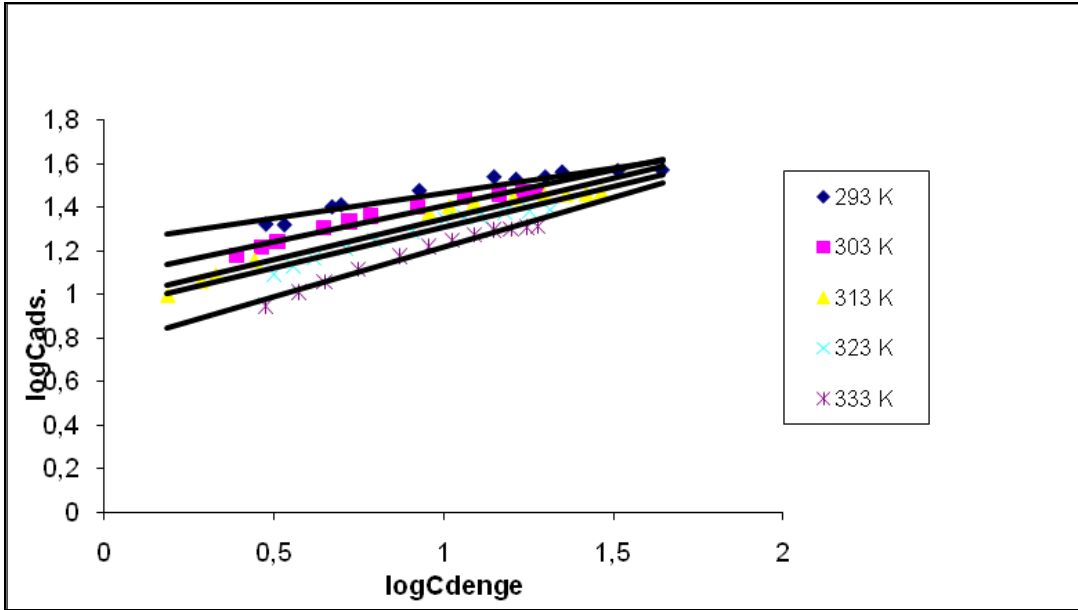
Şekil .7.Sulu çözeltilerden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi



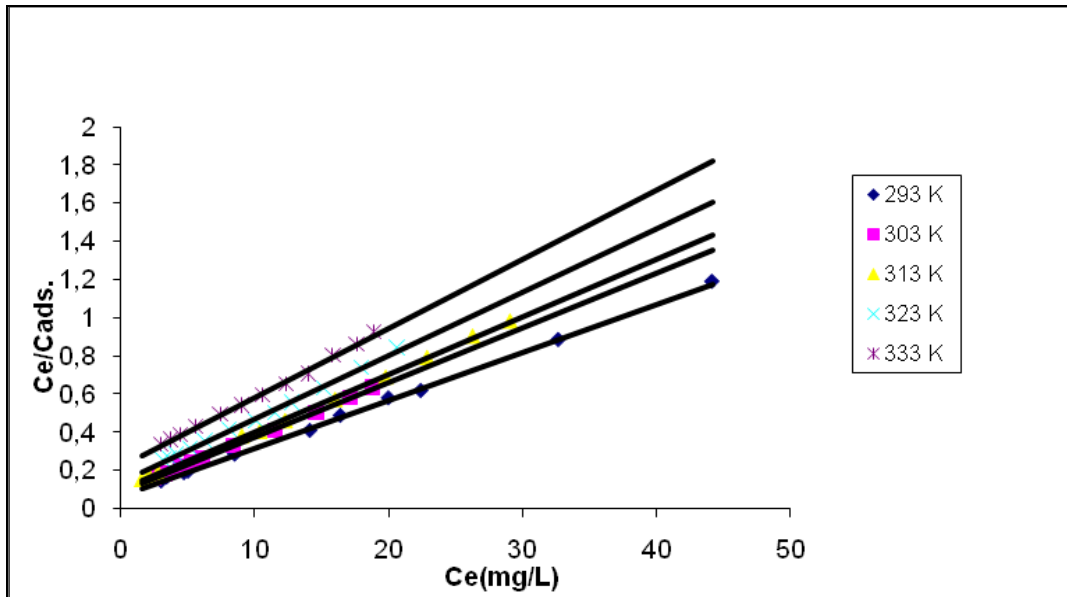
Şekil .8. Sulu çözeltilerden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.



Şekil .9. Sulu çözeltilerden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm çizimleri.



Şekil .10. Sulu çözeltilerden kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm çizimleri.



8.KAYNAKLAR

- 1.DÖNMEZ,R.,2006. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Pb (II) İyonunun Absorpsiyonunun Araştırılması Yüksek Lisan Tezi. Celal Bayar Üniversitesi.Manisa.
- 2.UĞURLU, M., 2004 .Removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electroagulation method .G.U. journal of Science, 17, 85-99
- 3.GABALLAH, I, KILBERTUS, G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. Journal of Geochemical Exploration, 62, 241-286
- 4.MARCHETTI, V., CLEMENT, A., GERARDIN, P., 2000, Ioubnoux, B. Synthesis and use of esterified sawdusts bearing carboxy group for removal of cadmium(II) from water. Wood Science and Technology. 34, 167-173.
- 5.LOW, K. S., Lee, C. S. , 2000 . Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, Process Biochemistry. 36, 59-64
- 6.JAIN, C. K., 2001. Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga; Adsorption models and kinetics. Hydrological Sciences Journal-des Sciences Hydrologiques, , 46,3, 419-434
7. DORRIS, K, L., ZHANG, Y., SHUKLA, A., SHUKLA, S. S., 2000 . The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of copper, Journal of Hazardous Materials, , B80, 33-42.
8. AL-ASHEH, S., BANAT, F., MOHAI, F., 1999, Sorption of copper and nickel by spent animal bones, Chemosphere, 39, 2087-2096
- 9.GABALLAH, I, KILBERTUS, G., 1998, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. Journal of Geochemical Exploration, 62, 241-286

10. PRASAD, M. N. V., FREITAS, H., 1999. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak), *Environmental Pollution*, , 110, 277-283
11. BULUT, Y., 2003. Çeşitli Bitkisel Atıklar Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiği ve Dengesinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır
12. TSEZOS, M., VOLESKY, B., 1981. Bisorption of Uranium and Thorium. *Biotechnology and Bioengineering.*, 23, 583-604.
13. PEHLİVAN, 1994. Kimyasal Çevre Kirliliği ,*Ekoloji*, 13, 14, 16.
14. CEYLAN, S., ŞANLI, Y., 1980. Çevre ve Besin Kirlenmesi. *Gıda Bil. Teknol. Derg.*, 3, 76-92
15. VOLESKY, B., MAY, H., HOLAN, Z. R., 1993. Cadmium bisorption by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotechnology and Bioeng.*, 41, 826-289
16. Çevre Notları, Mart 1998. T. C. Çevre Bakanlığı, Ankara
17. GAP Bölgesel Çevre Araştırması- Dicle Havzası Projesi- Aralık 1993, I. Aşama Nihai Raporu, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır
18. TEZ , Z., 2000, *Bilimde ve Sanayide Kimya Tarihi*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara
19. GÜNDÜZ, T. , 1998. Çevre Sorunları, Gazi Kitapevi, Ankara
20. YILDIRIM, N., 2004. Farklı Konsantrasyonlarda Kadmiyumum Beyaz Çürükçül Fungus *Phanerochaete chrysosporium* 'un Antioksidatif Enzim Aktiviteleri ve Glutaton Seviyesi Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi. Malatya.
21. CORAL, M.N.U., KORKMAZ, H., ARIKAN, B., CORAL, G., 2005 Plasmid Mediated Heavy Metal Resistance in *Enterobacter spp.* İsolated from Sofulu Landfill, in Adana, Turkey., *Ann. Microbio.* 55, 175-179

22. İLERİ, R. ,SÜMER ,B ., ŞENGÖRÜR B., **1993** Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermle-
rinin Araştırılması, Çevre Dergisi, , 7, 39-45
23. GÜLAY, Y. ,ARSLAN, Y. MİMAR;**2008**
<http://www.yapex.com/haberdetay.asp?id=600>”
24. GÜZEL, F., **1991**. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
- 25.NOLL,K.E., GOUNARIS, V. HOU, W.S., **1992**.Adsorption Technology for Air and
Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA
- 26.BRUNADER, S., **1942**. The Adsorption of Gases and Vapors., Vol. 1, Oxford
University Pres, LONDON.
- 27.GILES, C. H., SMITH, D., HUTSON, A., **1974**. A. General Treatment and Classification
of the Solute Adsorption Isotherm, Vol. 47, Accademic Pres, SCOTLOND.
- 28.SARIKAYA, Y., **1993**. Fizikokimya, 1. Gazi Büro Kitapevi, ANKARA.
29. NIGAM, P., ARMOUR, G., BANAT, I.M., SINGH, D., MARCHANT, R., **2000**.
Bioresource Technology, 72, 219-26.
- 30.GONG, R.M., DING, Y., LI, M., YANG, C., **2005**. Dyes and Pigments, 64, 187-92.
- 31.GARG, V. K., GUPTA, R., YA DAV, A.B., KUMAR, R., **2003**. Bioresource
Technology, 89, 121-4
- 32.ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., **2002**. Environ. Int., 29, 289 (1-2)
- 33.McKAY, G., RAMPRASAD, G., MOWLI, P., **1987**. Water Research, 21, 375-7.
34. NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATRI, K., RANI, M.,
RANGANATHAN, K., **1996**. Bioresource Technology, 57, 37-43

- 35.PUMPEL, T., SCHINNER, F., **1993**. Microbical. Rev., 11, 159 -64.
- 36.BRALD, D., STOLL, A., DUNKAN, J. R., **1994**. Environ. Technol., 15, 429 -38.
- 37.FIGUEIRA, M., M., VOLEBKY, B., CIMINELLI, V. S. T., RODDICK, F.A., **2000**. Water Research, 57, 196-204.
- 38.AKKAYA, G., UZUN, İ., GÜZEL, F., **2007**. Dyes and Pigments, 73, 168 – 177.
- 39.PERİNEAD, F., MOLINIER, J., GASET, A., **1983**. Water Research, 117, 559
- 40.YÖRÜK, E., **1997**. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları
- 41.TEZ, Z., YURDAKOÇ, K., UZUN, T., **1998**, Fizikokimya Laboratuar Kılavuzu, Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Yayınları:12
- 42.SMITH, J. M., **1970**. Chemical Engineering Kinetics, Znd Ed., Mc Gragy – Hill Camp., N. Y., LONDON
- 43.BERNARDIN, F.E., **1976**. Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 18, 77.
- 44.BAJPAI, I., SHRIVASTAVA, R., BAJPAI, A, K., **2004**. Colloids and Surfaces, 236, 81-90.
- 45.GUES, C. H., MAC EQAN, T.H., NAKHWA, S. M., SMITH, D., **1960**, I. Chem. Soc., 3973
- 46.KIPLING, I. I., **1965**. Adsorption from solutions of Non – Electdytes, Academic Pres, N. Y., LONDON
- 47.HO, Y.S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M., **2005**. Process Biochemistry, 40, 119 – 124.

48. DURSUN, Y. A., 2006. Biochemical Engineering, 28, 187 – 195.
49. DURSUN, Y. A., 2006. Biochemical Engineering, 28, 187-195.
50. WANG, S., LI, H., 2005. Journal of Hazardous Materials, 126, 71-77.
51. LANGMUIR, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-8
52. FREUNDLICH, H., 1926. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, LONDON
53. THOMAS, J. M., THOMAS, W. J., 1967. Introduction to the Principles of heterogeneous Catalysis, Academic Press, N. Y.
54. LONGHINOTTI, E., POZZA, F., FURIAN, L., SANCHEZ, M. M. N., KLUG, M., LARANJEIRA, C. M. M., FAVERE, T. V., 1998. J. Braz. Chem. Soc., 103- 5053.
55. ACEMIOGLU, B., 2004. J. Colloid Interface Sci., 274, 371-379.
56. HOBSON, J. P., 1969. J. Phys. Chem., 73, 2720.
57. RIEMANN, W., WALTON, H., 1970. Ion Exchange in analytical Chemistry, Vol. 38, Pergamon Press, OXFORD.
58. TEMKIN, M., J., PYZHEV, V., 1940. Acta. Physiol. Chem. USSR, 12, 271.
59. SEKAR, M., SAKTHI, V., RENGARAJ, S., 2004. Colloid Interface Sci., 279, 307.
60. KİLİSLİOĞLU, A., 2003. Appl. Radiat. Isot., 58, 713 EREN, D., SARICI – ÖZDEMİR, Ç., DEPCİ, T.,
61. ÖNAL, Y., AKMİL – BAŞAR, C., 2006, 128, 150 – 157, Journal of Hazardous Materials

- 62.**HARKINS, W. D., JURA, G., **1944.** J. Chem. Phys., 66, 73.
- 63.**HALSEY, G., **1948.** I. Chem. Phys., 16, 931
- 64.**HENDERSON, S. M., **1952.** Agric. Eng., 33, 29.
- 65.**ROSEN, M. J., WILLEY, J., **1978.** Surfactants and Interfacial Phenomena, 32, 76.
- 66.**ARTUGAN, M., F., CARTEL, M., GÜRSES, A., **2000.** J. J. Sci. Food Agric., 80, 2001.
- 67.**AKKAYA, G., ÖZER. A., **2005.** Process Biochemistry; 40, 3559 – 3568
- 68.**LAGERGREN, **1898.** S. Zur theorie der sogenannten adsorption gädöster stoffe. Kunglia Svenska Vatenkapsakademiens Handlingar, 24, 1 – 39.
- 69.**McKAY, G., HO, Y. S., **1999.** Process Biochemistry, 34, 451- 65
- 70.**SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., SINGAPORE; McGRAVW HILL, **1987.** Chemical Engineering Kinetics, thirded.,.
- 71.**WEBER, W. J., MORRIS, J. C., **1963.** J. San. Eng. Div. ASCE, 89, 31-59
- 72.** BOYD, G.E., ADAMSON, A. M., MYERS, I. S., **1949,** J. Am. Chem. Soc. 69, 2836 – 2842
- 73.**ALLEN, S. J., WHITTEN, L. I., MURKAL, M., DUGGAN, O., **1997.** J. Chem. Tech. Biotechnol, 68, 442 – 452.
- 74.**WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUDATRACHDE, M., UPATHAM, E. S., **2003.** Environ. Pollut., 125 – 385 – 392.
- 75.**SHUKLA, A., ZHANG, Y.H, DUBEY, P., MARGRAVE, J. L., SHUKLA, S. S., **2002.** Journal of Hazardous Materials, 95, 137 – 52

- 76.**CHOY, K. K. H., MCKAY, G., PORTER, J. F., **1999**. Conserv, Recycl., 27, 57 – 71
- 77.**AKSU, Z., KABASAKAL, E., 2004. Sep. Purif. Technol., 35, 223
- 78.**USLU, G., TANYOL, M., **2006**. Journal of Hazardous Materials.
- 79.**WATSON;J.S., **1985**.Potantional Resources from Coal Fly Ash. Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 43:151-161
- 80.**POLLARD,S.J.T.,FOWER,G.D., SOLLARS, C.J. and PERRY,R.,**1992**.Lowcost Adsorbents for Waste and Waste Water Treatment, A Review,Sci.Total Envir.,116:31-52
- 81.**FERRAIOLA, G., ZILLI,M. and CONVERTI,A., **1990**. Fly Ash and Utilization, J.Chem.Tech.Biotechnol., 47:281-305
- 82.**WENG,C.H and HUANG,C.P.,**1994**. Treatment of Metal Endüstriyal Waste Water by Fly Ash and Cement Fixation,J.Enviromental Eneeneering, ASCE,120 (6):1470-1487
- 83.**HULLET ,L.D.,WEINBERGER,A.L.,NORTHCUTT,K.J and FERBUSON,M.**1980**. Chemical Species in Fly Ash from Coal-Burning Power Plants.Science 210:1356-1358
- 84.**EYE,J.D. and BASU ,T.K;**1970**. The Use of Fly Ash in Wastewater Treatment and Sludge Conditioning.journal of WPCF,42 (5):R125-R135
- 85.**ARSLAN ,M., BOYBAY,M.KAYA,M.,CİCİ,M.,ALKAN,C.,**1990**. Türkiye Termik Santralleri Uçucu Küllerin Bazı Özellikleri İTÜ 2.Endüstriyel Kirilenme Sempozyumu Bildiriler Kitabı,37-53
- 86.**HAMERNİK,J.D. and FRANTZ,G.C.**1991**,Physical and Chemical properties of Municipal Solid Waste Fly Ash.ACI Materials Journal, 88 (3):294-301
- 87.** TORAMAN,Ö.Y.,**1995**. Afşin –Elbistan Termik Santral Uçucu Küllerinden Linç Yöntemiyle Metal Oksitlerin Kazanımı.Yüksek Lisans Tezi,Ç.Ü Fen Bilimleri Ens.,825
- 88.**VİRARAGHAVAN,T AND DRONOMRAJU,M.,**1993**. Use of Fly Ash in The Removal of Copper,Nikel and Zinc from Wastewater,Water Poll.Res.J.Canada, 28 (62) :369-384

- 89.** MAVROS, P., ZOUBOULIS, A. I., LAZARIDIS, N. K., **1993.** Removal of metal Ion from Wastewater the Case of Nichel, *Enviromental Teknology*, 14:83-91
- 90.** SAĞLAM, N., CİHANGİR, N., **1995.** Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorb siyonu Çalışmaları, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11, 157-161
- 91.** KAEWCHAI, S., PRASERTSAN, P. **2002,** Biosorption of heavy metal by thermotoleran polymer-producing bacterial cells and the bioflocculant. *Songklanakarın J.Sci. Technol.*, 24, 421-430.
- 92.** NOURBAKHS, M., KILIÇARSLAN, S., İLHAN, S., ÖZDAĞ, H. **2002.** Biosorption of Cr(VI), Pb(II) and Cu(VI) ions in industrial waste water on *Bacillus sp.* *Chem. Eng. Journal.*, 85, 351-355
- 93.** AL-GARNI, S. M., **2005.** Biosorption of lead by Gram-pozitif capsulated and non-capsulated bacteria, *Water SA.*, 31, 789-796
- 94.** ELMACI, A., YONA, T., OZENGIN, N. **2007.,** Biosortion Characteristics of Copper (II), Chromium (III), Nickel (II), and Lead (II) from Aqueous Solutions by *Chara sp.* *Cladophora sp.* *Water Environ. Res.*, 79, 1000-1005
- 95.** IANIS, M., TSEKOVA, K., VASILEVA, S., **2006.,** Copper biosorption by *Penicillium cycloium*, equilibrium and modelling study. *Biotechnol. & biotechnol. Eq.*, 20, 195-201.
- 96.** SAHİN, Y., OZTÜRK, A., **2005,** Biosorption of Chromium (VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Process Biochemistry.*, 40, 1895-1901
- 97.** DOĞRU, M., GUL-GÜVEN, R., ERDOĞAN, S., **2007.** The use of *Bacillus subtilis* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination *J. Hazard. Mat.*, 149, 166-173.
- 98.** DOS ANJOS. F. S. C., VIEIRA, F. E. E., CESTARI, R. A., **2002.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 243 – 246.

- 99.**UZUN, İ., GÜZEL, F., **2004.** Journal of Colloid and Interface Science, 274, 398 – 412.
- 100.** HO, Y.S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M., **2005.** Process Biochemistry, 40, 119 – 124.
- 101.** AKSU, Z., TEZER, S., **2005.** Process Biochemistry, 40, 1347 – 1361.
- 102.**V.K.JHA ,MOTOHİDE MATSUDA,MİCHİHIRO MİYAKE., **2008.** Sorption properties of the Activated Carbon-Zeolite Composite Prepared from Coal Fly Ash for Ni²⁺ Cu²⁺ ,Cd²⁺ and Pb²⁺ .Journal of Hazardous Materials 160:148-153
- 103.**Ziyadanoğulları,B.,**2000.**Determination of Cadmium Separated Selectively With Ion Exchange Method From Solution By ICP-AES.Spectroscopy Letters,33(2),195-200.
- 104.**KÜÇÜKGÜL,E.,KUTLU,S.,**2006.**Çinko ve Bakırın Sulu Çözeltilerde Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu.Deü Mühendislik Fak.Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt:8 Sayı:2 Sayfa:21-30.
- 105.**TOFAN,L.,PADURARU,C.,BİLBA,D., ROTARIU,M., **2008.**Thermal Power Plants Ash as Sorbent For The Removal of Cu(II) and Zn(II) ions fom Wastewaters .Journal of Hazardous materials 156:1-8
- 106.**YANAGİSAWA, H.,MATSUMOTO,Y., MACHİDA,M., Adsorption of Zn(II) and Cd(II) İons onto Magnesium and Aktivated Carbon Composite in Aqueous Solution. Journal Homepage:www.elsevier.com/locate/apsusc.
- 107.** AKKAYA, G., ÖZER. A., **2005.** Process Biochemistry; 40, 3559 – 3568
- 108.** SAKKAYAWONG, N., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., **2005.** Journal of Colloid Interface Science, 286, 36 – 42.
- 109.** ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., **2002.** Environ. Int., 29, 289 (1-2)

