

**NÜKLEER TIPTA KULLANILAN RADYOAKTİF
TALYUM-201 VE GALYUM-67'NİN ADSORBSİYONU**

Hayrettin EROĞLU

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof Dr. Sinan YAPICI

2009

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

NÜKLEER TIPTA KULLANILAN RADYOAKTİF TALYUM-201 VE
GALYUM-67'NİN ADSORBSİYONU

Hayrettin EROĞLU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2009

Her hakkı saklıdır

Prof Dr. Sinan YAPICI danışmanlığında Hayrettin EROĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 19/01/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Sinan YAPICI

imza: 


Üye: Prof. Dr. Muhtar KOCAKERİM

imza: 

Üye: Prof. Dr. Erhan VAROĞLU

imza: 

Üye: Doç. Dr. Mustafa YILDIRIM

imza: 

Üye: Doç. Dr. Osman Nuri ŞARA

imza: 

Üye: Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU

imza: 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ali ŞAHİN

imza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım


.....

Enstitü Müdürü

Prof Dr. Ömer AKBULUT

ÖZET

Doktora Tezi

NÜKLEER TIPTA KULLANILAN RADYOAKTİF TALYUM-201 VE GALYUM-67’NİN ADSORBSİYONU

Hayrettin EROĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sinan YAPICI

Ortak Danışman: Prof Dr. Erhan VAROĞLU

Nükleer tıpta kullanılan ^{201}Tl ve ^{67}Ga farklı adsorbentler ile adsorbe edildi. Adsorbent olarak çay fabrikası atığı, zeytinyağı fabrikası atığı (Prina) ve gül yağı fabrikası atığı (gül posası) kullanıldı; bunlarla ilgili etkin parametreler araştırılıp izotermeleri, termodinamiği, kinetiği ve mekanizması incelendi.

Her üç adsorbentin de zararlı olan bu maddeleri çok iyi adsorbe ettiği tesbit edildi. Etkin parametrelerin pH, sıcaklık, tane boyutu ve adsorbent oranı olduğu görüldü. Tüm incelemelerin sonunda ^{201}Tl 'de adsorbsiyonun Freundlich, Halsey, Handerson, D-R ve Smith izotermine tam olarak, Temkin izotermine kısmen uyduğu, BET ve Langmuir izotermine ise uymadığı görülmüştür. ^{67}Ga 'de ise izotermelere tüm sıcaklıklarda tam uyum sağlamadığı ancak genel hatlarıyla adsorbentin karakteri hakkında fikir verdiği görülmüştür. Her üç adsorbent içinde adsorbsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonuna uyduğu görülmüştür. Ayrıca mekanizmaları incelendiğinde de intrapartiküler difüzyona uyduğu görülmüş, gözenek difüzyonunun gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Yapılan denemeler sonunda bu üç adsorbentin her iki metali çok iyi tutacağı kanısına varılmıştır. Çok zararlı olan bu metallerin kararlı halleri de metal olduğu için atık suların arındırılması önemlidir. Bu radyoaktif maddelerin her üç adsorbentle de arıtılabileceği ve radyasyonla uğraşan merkezlerde etkin bir şekilde kullanılabilmesi düşünülmüştür.

2009, 231 sayfa

Anahtar Kelimeler: Radyoaktivite, radyonüklid, atıksular, talyum, galyum, adsorbsiyon, biosorbsiyon.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ADSORPTION OF RADIOACTIVE THALLIUM-201 AND GALLIUM-67 USED IN NUCLEAR MEDICINE

Hayrettin EROĞLU

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Department

Advisor: Prof. Dr. Sinan YAPICI

Co-Advisor: Prof Dr. Erhan VAROĞLU

^{201}Tl and ^{67}Ga used in nuclear medicine were adsorbed by using various adsorbents. Tea factory waste, olive oil factory waste (Prina) and rose oil factory waste are used as adsorbents. Effective parameters are researched for these adsorbents and their isotherms, thermodynamics and mechanisms are analyzed.

It was determined that all three adsorbents adsorbed these harmful materials. The most dominant parameters were observed as pH, temperature, size and adsorbent ratio. As a result of all of the analyzes it was observed that adsorption in ^{201}Tl complied fully with Freundlich, Halsey, Handerson, D-R and Smith isotherms, partially with Temkin isotherm, and did not comply with BET and Langmuir isotherms. As for ^{67}Ga , it was observed that it did not exactly fit into isotherms in all temperatures however it gave a general idea about the character of the adsorbent. It was seen that adsorption kinetics fit into fake second degree velocity reaction for all three adsorbents. In addition, when their mechanisms were analyzed it was seen that they fit into intraparticle diffusion, and it was concluded that pore diffusion took place.

As a result, it was concluded that all three adsorbents adsorbed both metals very well. Since stable states of these metals are also metals it is important to remove them from waste waters. It is considered that these radioactive materials can be removed by using any of these three adsorbents and this removal process can be used effectively in the places where the radioactivity is involved.

2009, 231 pages

Keywords: Radioactivity, radionucleoid, wastewaters, thallium, gallium, adsorption, biosorption.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim sırasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya ilgi, sabır ve desteğinden dolayı minnet ve Őukranlarımı sunarım.

Çalışmam esnasında bana desteklerini esirgemeyen ortak danışmanım Sayın Prof. Dr. Erhan VAROĞLU'na, Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç.Dr. Yaşar NUHOĞLU'na, Meslek Yüksekokulu Bilgisayar Teknolojisi ve Programlama Programı öğretim üyesi Sayın Doç.Dr. M. Dursun KAYA'ya ve yine her türlü konuda bana yardımcı olan Nükleer Tıp A.B.D., Çevre ve Kimya Mühendisliği, Fen Edebiyat Kimya Bölümü çalışanları ve öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi akademik hayatımda da bana moral desteği veren, çok büyük emekleri olan annem Emine, babam Nurettin EROĞLU başta olmak üzere tüm aileme, her türlü sabrı gösteren eşim Nevin Eroğlu'na sonsuz teşekkür ederim.

Doktora tezi olarak sunduğum çalışmamı destekleyen Atatürk Üniversitesi Araştırma Fonu Saymanlığına desteklerinden dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Hayrettin EROĞLU

Ocak 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	İ
ABSTRACT	İİ
TEŞEKKÜR	İİİ
SİMGELER DİZİNİ	Vİİİ
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Radyoaktif Atıklar:	5
2.1.1. Talyum-201	6
2.1.2. Galyum-67	11
2.2. Adsorbsiyon	15
2.2.1. Adsorbsiyon mekanizmaları.....	16
2.2.2. Adsorbentın genel özellikleri:.....	20
2.2.3. Adsorbentlerin aktivitesi	21
2.2.4. Adsorbsiyon izotermleri.....	22
2.2.5. Termodinamik parametrelerin hesaplanması	31
2.2.6. Adsorbsiyonun aktivasyon enerjisi	31
2.2.7. Adsorbsiyon kinetiği	32
2.2.8. Adsorbsiyon mekanizmasının belirlenmesi	35
3. MATERYAL ve METOD	38
3.1. Materyal	38
3.1.1. Adsorbentlerin özellikleri	38
3.2. Deney Sistemi	42
3.2.1. Radyoaktif maddelerin adsorbsiyon öncesi hazırlanması	43
3.2.2. Kullanılan analiz yöntemleri	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	49
4.1. Çay Fabrikası Atığının ²⁰¹ Tl'i Adsorbsiyonu.....	49
4.1.1. ²⁰¹ Tl'in çay ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi.....	49

4.1.2. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi	50
4.1.3. ^{201}Tl 'in çay ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	51
4.1.4. ^{201}Tl 'in çay ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi	52
4.1.5. ^{201}Tl 'in çay ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi	53
4.1.6. İzoterm çalışması	56
4.1.7. Termodinamik analiz	62
4.1.8. Çay fabrikası atığının FTIR analizi.....	63
4.1.9. Çay atığında adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon kinetiği çalışması.....	67
4.1.10. Çay atığında adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon mekanizması çalışması.....	72
4.2. Gül Yağı Fabrikası Atığının (Gül Posası) ^{201}Tl 'i Adsorbsiyonu	74
4.2.1. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi	74
4.2.2. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....	74
4.2.3. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	76
4.2.4. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	77
4.2.5. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi	78
4.2.6. İzoterm çalışması	81
4.2.7. Termodinamik analiz	87
4.2.8. Gül posasının FTIR analizi	88
4.2.9. Gül posasında adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon kinetiği çalışması	92
4.2.10. Gül posasında adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon mekanizması çalışması.....	97
4.3. Zeytin Yağı Fabrikası Atığının (Prina) ^{201}Tl 'i Adsorbsiyonu.....	99
4.3.1. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi	100
4.3.2. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....	101
4.3.3. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	102
4.3.4. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	103
4.3.5. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi	104
4.3.6. İzoterm çalışması	107
4.3.7. Termodinamik analiz	112
4.3.8. Prinanın FTIR analizi.....	114
4.3.9. Prinada adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon kinetiği çalışması.....	116
4.3.10. Prinada adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon mekanizması çalışması.....	122

4.4. Çay Fabrikası Atığının ⁶⁷ Ga'yi Adsorbsiyonu.....	125
4.4.1. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda pH'in etkisi.....	125
4.4.2. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....	127
4.4.3. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi.....	128
4.4.4. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	129
4.4.5. ⁶⁷ Ga'in çay atığı ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi.....	130
4.4.6. İzoterm çalışması.....	134
4.4.7. Termodinamik analiz.....	140
4.4.8. Çay fabrikası atığının FTIR analizi.....	141
4.4.9. Çay atığında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyon kinetiği çalışması.....	144
4.4.10. Çay atığında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyon mekanizması çalışması.....	148
4.5. Gül Yağı Fabrikası Atığının ⁶⁷ Ga'yi Adsorbsiyonu.....	151
4.5.1. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda pH'in etkisi.....	151
4.5.2. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....	152
4.5.3. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi.....	153
4.5.4. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	154
4.5.5. ⁶⁷ Ga'in gül posası ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi.....	155
4.5.6. İzoterm çalışması.....	159
4.5.7. Termodinamik analiz.....	164
4.5.8. Gül posasının FTIR analizi.....	166
4.5.9. Gül posasında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyon kinetiği çalışması.....	169
4.5.10. Gül posasında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyon mekanizması çalışması.....	173
4.6. Zeytinyağı Fabrikası Atığının (Prina) ⁶⁷ Ga'yi Adsorbsiyonu.....	176
4.6.1. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda pH'in etkisi.....	176
4.6.2. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....	177
4.6.3. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi.....	178
4.6.4. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	179
4.6.5. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi.....	180
4.6.6. İzoterm çalışması.....	183
4.6.7. Termodinamik analiz.....	189
4.6.8. Prinanın FTIR analizi.....	190

4.6.9. Prinada adsorbe olan ^{67}Ga 'nin adsorbsiyon kinetiği alışması	193
4.6.10. Prinada adsorbe olan ^{67}Ga 'nin adsorbsiyon mekanizması alışması	197
5. SONUÇ	200
KAYNAKLAR	204
ÖZGEÇMİŞ	211

SİMGELER DİZİNİ

Terimler

A	Temkin izoterminde sabit
Å	Fiziksel birim (Amstrong)
B	Yüzey ile etkileşen enerjinin sabit ifadesi
B	Adsorbsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mg)
B_r	Resonance alanı
C	Dengede çözültide kalan adsorbe edilemeyen konsantrasyonu (mg/L)
D	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
E	Adsorbsiyonun serbest enerjisi (j/mol)
E_A	Aktivasyon enerjisi (j/mol)
G	Gibbs serbest enerjisi (j/mol)
H	Entalpi (j/mol)
K	Adsorbsiyonun kapasitesi ile ilişkili sabit (L/g)
k	Kinetik hız sabiti
K_1	Adsorbsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/j^2)
k_1	Birinci dereceden adsorbsiyon
k_1'	Toplam hız sabiti
k_2	Birinci dereceden desorpsiyon hız sabiti
K_c	Denge sabiti
k_i	İntrapartiküler difüzyon katsayısı ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{s}^{0.5}$)
M	Adsorbentın kütlesi (g)
m	Sıvıdaki bir başka bileşene ait adsorbsiyon şiddeti
n	Adsorbsiyonun şiddetini gösteren sabit
q	Dengede birim adsorblayıcı madde ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti ($8\ 314\ \text{j}\ \text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$)
R^2	Korelasyon katsayısı
r_o	Adsorbent partikülünün ortalama çapı (cm)
S	Entropi ($\text{j}\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$)
S	Özgül yüzey alanı
s	Saniye
\dot{S}	Yüzey alanı (m^2)
\dot{S}_o	Bir molekül gaz tarafından kaplanan yüzey
S_s	Adsorbentın yüzey alanı (m^2/g)
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Zaman (dakika)
$t_{1/2}$	Adsorbsiyonun yarılanması için geçen süre (saniye)
U	Potansiyel enerji
V	Volt
W, W_b	Smith izoterminde sabit parametreler
X_A	Herhangi bir andaki adsorblayıcı üzerinde adsorblanmış maddenin kesri
X_{Ae}	Dengede metalin fraksiyonel değişimi

Z Sabit

Alt indis

e Denge
 f Sıvıdaki bir başka bileşen
 i Genel hal
 m Tek tabaka
 o Başlangıç değeri
 s Doygunluk
 t Herhangi bir zaman

Yunan harfleri

Δ Değişim
 β_L Kütle transfer katsayısı
 ε Polany adsorbsiyon potansiyeli (j/mol)
 η Molekül sayısı
 μ Micro
 σ Spesifik yüzey (m^2/g)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Talyumun indirgenme potansiyeli	8
Şekil 2.2. Galyum sitratın açık formülü	12
Şekil 2.3. Galyumun indirgenme potansiyeli (Anonim e)	12
Şekil 2.4. Adsorbsiyon izoterm tipleri	24
Şekil 3.1. Deney sistemi.....	43
Şekil 4.1. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi.....	49
Şekil 4.2. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....	50
Şekil 4.3. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	51
Şekil 4.4. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	52
Şekil 4.5. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 10°C'de adsorbent oranının etkisi ..	53
Şekil 4.6. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 20°C'de adsorbent oranının etkisi ..	54
Şekil 4.7. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 30°C'de adsorbent oranının etkisi ..	54
Şekil 4.8. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 40°C'de adsorbent oranının etkisi ..	55
Şekil 4.9. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	57
Şekil 4.10. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi	57
Şekil 4.11. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermi	58
Şekil 4.12. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermi	58
Şekil 4.13. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi	59
Şekil 4.14. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermi	59
Şekil 4.15. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi	60
Şekil 4.16. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi.....	63
Şekil 4.17. Çay atığının ²⁰¹ Tl'i adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları	65
Şekil 4.18. ²⁰¹ Tl'in adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği.....	68
Şekil 4.19. ²⁰¹ Tl'in adsorbsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği.....	68
Şekil 4.20. ²⁰¹ Tl'in adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği.....	69
Şekil 4.21. ²⁰¹ Tl'in adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	69
Şekil 4.22. Aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği.....	71
Şekil 4.23. Çay atığına adsorbe olan ²⁰¹ Tl'in, adsorbsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denkleminde göre çizilmiş grafik	73

Şekil 4.24. Çay atığına adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına pH'ın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik	73
Şekil 4.25. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi	75
Şekil 4.26. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi	75
Şekil 4.27. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	76
Şekil 4.28. ^{201}Tl 'in gül posası adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi	77
Şekil 4.29. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi	79
Şekil 4.30. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi	80
Şekil 4.31. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi	80
Şekil 4.32. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi	81
Şekil 4.33. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	82
Şekil 4.34. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi	82
Şekil 4.35. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermi	83
Şekil 4.36. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermi	83
Şekil 4.37. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi	84
Şekil 4.38. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermi	84
Şekil 4.39. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi	88
Şekil 4.40. Gül posasının ^{201}Tl 'i adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları	90
Şekil 4.41. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	93
Şekil 4.42. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	93
Şekil 4.43. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	94
Şekil 4.44. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	94
Şekil 4.45. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ^{201}Tl 'in aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği	96
Şekil 4.46. Gül posasında adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik	98
Şekil 4.47. Gül posasında adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına pH'ın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik	98
Şekil 4.48. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi	100
Şekil 4.49. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi	101
Şekil 4.50. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	102
Şekil 4.51. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi	103
Şekil 4.52. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi	105

Şekil 4.53.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi....	105
Şekil 4.54.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi....	106
Şekil 4.55.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi....	106
Şekil 4.56.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	108
Şekil 4.57.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi	108
Şekil 4.58.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermi	109
Şekil 4.59.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermi	109
Şekil 4.60.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi	110
Şekil 4.61.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermi	110
Şekil 4.62.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi	111
Şekil 4.63.	^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi	114
Şekil 4.64.	Prinanın ^{201}Tl 'i adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları..	118
Şekil 4.65.	^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	119
Şekil 4.66.	^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	119
Şekil 4.67.	^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	120
Şekil 4.68.	^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	120
Şekil 4.69.	Aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği	122
Şekil 4.70.	Prinada adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denkleminde göre çizilmiş grafik	123
Şekil 4.71.	Prinada adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına pH'ın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denkleminde göre çizilmiş grafik	124
Şekil 4.72.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi	125
Şekil 4.73.	Galyum ve galyum sitratın pH ile değişimi (Graham 1996)	126
Şekil 4.74.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi	128
Şekil 4.75.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	129
Şekil 4.76.	^{67}Ga 'nin çay atığı adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi	130
Şekil 4.77.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi	131
Şekil 4.78.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi	131
Şekil 4.79.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi	132
Şekil 4.80.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi	132
Şekil 4.81.	^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	135

Şekil 4.82. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi	136
Şekil 4.83. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermi	136
Şekil 4.84. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermi	137
Şekil 4.85. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi	137
Şekil 4.86. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermi	138
Şekil 4.87. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi	138
Şekil 4.88. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi	140
Şekil 4.89. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları	142
Şekil 4.90. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	145
Şekil 4.91. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	145
Şekil 4.92. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	146
Şekil 4.93. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	146
Şekil 4.94. Aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği	148
Şekil 4.95. Çay atığında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin sıcaklık ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği	150
Şekil 4.96. Çay atığında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin pH ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği	150
Şekil 4.97. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi	151
Şekil 4.98. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi	153
Şekil 4.99. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	154
Şekil 4.100. ⁶⁷ Ga'nin gül posası adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi	155
Şekil 4.101. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 10°C'de adsorbent oranının etkisi	156
Şekil 4.102. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 20°C'de adsorbent oranının etkisi	157
Şekil 4.103. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 30°C'de adsorbent oranının etkisi	157
Şekil 4.104. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 40°C'de adsorbent oranının etkisi	158
Şekil 4.105. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri	160
Şekil 4.106. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi	161
Şekil 4.107. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermi	161

Şekil 4.108. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermi	162
Şekil 4.109. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi	162
Şekil 4.110. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermi	163
Şekil 4.111. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi	163
Şekil 4.112. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi	165
Şekil 4.113. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları	167
Şekil 4.114. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	170
Şekil 4.115. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	171
Şekil 4.116. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	171
Şekil 4.117. ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	172
Şekil 4.118. Aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği	173
Şekil 4.119. Gül posasında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin sıcaklık ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği	175
Şekil 4.120. Gül posasında adsorbe olan ⁶⁷ Ga'nin pH ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği	175
Şekil 4.121. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi	176
Şekil 4.122. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi	177
Şekil 4.123. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi	178
Şekil 4.124. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi	179
Şekil 4.125. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda 10°C'de adsorbent oranının etkisi	181
Şekil 4.126. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda 20°C'de adsorbent oranının etkisi	182
Şekil 4.127. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda 30°C'de adsorbent oranının etkisi	182
Şekil 4.128. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda 40°C'de adsorbent oranının etkisi	183
Şekil 4.129. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunu için farklı sıcaklıklarda ki denge eğrileri	184
Şekil 4.130. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi	184
Şekil 4.131. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermi	185
Şekil 4.132. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermi	185
Şekil 4.133. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi	186
Şekil 4.134. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermi	186
Şekil 4.135. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi	187
Şekil 4.136. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi	190

Şekil 4.137. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları	191
Şekil 4.138. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği.....	194
Şekil 4.139. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği.....	194
Şekil 4.140. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği.....	195
Şekil 4.141. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği	195
Şekil 4.142. Aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği.....	197
Şekil 4.143. Prinada adsorbe olan ^{67}Ga 'nin sıcaklık ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği.....	199
Şekil 4.144. Prinada adsorbe olan ^{67}Ga 'nin pH ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği	199

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Talyumun özellikleri ve genel bilgileri.....	7
Çizelge 2.2. Galyumun özellikleri ve genel bilgileri (Anonim e).....	13
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan çay atığının bazı özellikleri.....	39
Çizelge 3.2. 1990 yılına ait gül üretiminde farklı ülkelerdeki üretim miktarları	39
Çizelge 3.3. Deneyde kullanılan gül posasının bazı özellikleri	40
Çizelge 3.4. Deneyde kullanılan prinanın bazı özellikleri	42
Çizelge 3.5. Deneysel parametreler ve bunların aralıkları	43
Çizelge 3.6. Farklı pH değerlerinde adsorbentlerin zeta potansiyel değerleri	46
Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı/ sıvı çay atığı için dengedeki adsorpsiyon değerleri	55
Çizelge 4.2. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları	61
Çizelge 4.3. ²⁰¹ Tl'in çay atığı ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri	63
Çizelge 4.4. Çay atığının ²⁰¹ Tl'i adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri	66
Çizelge 4.5. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ²⁰¹ Tl'in adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi	70
Çizelge 4.6. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ²⁰¹ Tl'in intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları.....	72
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı/ sıvı gül posası için dengedeki adsorbsiyon değerleri	79
Çizelge 4.8. ²⁰¹ Tl'in gül posası ile adsorbsiyonunda izoterm modelleri katsayıları ve korelasyon katsayıları	86
Çizelge 4.9. ²⁰¹ Tl'in gül posası ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri	87
Çizelge 4.10. Gül posasının ²⁰¹ Tl'i adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri.....	91
Çizelge 4.11. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ²⁰¹ Tl'in adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi	95
Çizelge 4.12. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ²⁰¹ Tl'in intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları.....	97
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı/ sıvı Prina için dengedeki adsorbsiyon değerleri	104
Çizelge 4.14. ²⁰¹ Tl'in prina ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları	112
Çizelge 4.15. ²⁰¹ Tl'in prina ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri	114
Çizelge 4.16. Prinanın ²⁰¹ Tl'i adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri	117
Çizelge 4.17. Prinada adsorbe olan radyoaktif ²⁰¹ Tl'in adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi	121
Çizelge 4.18. Prinada adsorbe olan radyoaktif ²⁰¹ Tl'in intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları	123

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı çay atığı/ sıvı için dengedeki adsorbsiyon değerleri	133
Çizelge 4.20. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları.....	139
Çizelge 4.21. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri	140
Çizelge 4.22. ⁶⁷ Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri.....	143
Çizelge 4.23. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi.....	147
Çizelge 4.24. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ⁶⁷ Ga'nin intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları.....	149
Çizelge 4.25. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı gül posası/ sıvı için dengedeki adsorbsiyon değerleri	156
Çizelge 4.26. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları	164
Çizelge 4.27. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda ΔG değerleri	165
Çizelge 4.28. ⁶⁷ Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri	168
Çizelge 4.29. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi.....	169
Çizelge 4.30. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ⁶⁷ Ga'nin intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları.....	174
Çizelge 4.31. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı prina/ sıvı için dengedeki adsorbsiyon değerleri.....	181
Çizelge 4.32. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları	188
Çizelge 4.33. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda ΔG değerleri	189
Çizelge 4.34. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri.....	192
Çizelge 4.35. Prinada adsorbe olan radyoaktif ⁶⁷ Ga'nin adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi.....	196
Çizelge 4.36. ⁶⁷ Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitler ve difüzyon katsayıları	198

1. GİRİŞ

Nükleer tıp, radyoaktif madde kullanılarak teşhis ve tedavinin yapıldığı merkezdir. Hem bu merkezlerde hem de radyoaktivite ile uğraşan diğer merkezlerde, çalışma esnasında veya sonrasında oluşan radyoaktif atıklar büyük miktarlarda olup çevreye önemli derecede zarar vermektedir. Radyasyondan korunmada üç temel ilke vardır. Bunlar zaman, mesafe ve zırhlama kurallarını uygulamaktır. Radyasyonun biyolojik etkileri çok ciddidir. İyonize radyasyon, canlılarda moleküler ve hücresel düzeyde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere çeşitli değişikliklere yol açar. Bu değişiklikler, maruz kalınan iyonize radyasyonun cinsine, miktarına ve süresine göre geçici (onarılabilen değişiklikler) veya kalıcı (hasara yol açıcı) tipte olabilir. X ve gama ışınları, alfa, beta parçacıkları, nötronlar ve auger elektronları gibi iyonize radyasyonlar, içinden geçtiği hücrelerde moleküler düzeyde değişikliğe neden olurlar. Hücre içerisindeki molekülleri ve atomları iyonize ederek aktif hale geçirirler. Bu şekilde fazla enerjilerini bu moleküllere aktararak temel seviyeye inmeye çalışırlar (Görpe ve Cantez 1992).

Radyasyona tamamıyla dirençli hiçbir hücre yoktur. Hücreyi oluşturan yapılardan çekirdek ve özellikle de bölünme halindeki kromozomlar, radyasyona hücre stoplamasına göre çok daha duyarlıdır. Radyasyonun hücre düzeyindeki en belirgin etkilerinden biri hücre büyümesini baskılamasıdır. Özellikle hücre bölünmesi sırasında (mitoz) radyasyona maruz kalan hücrelerde büyüme kesintiye uğrar. Genel olarak mitotik aktivitesi fazla olan hücrelerin radyasyona duyarlılığının da fazla olduğu düşünülür. Radyasyon kromozomların kırılmasına, birbirine yapışmasına, kenetlenmesine ve kıvrılmasına yol açabilir. Kromozom kırıkları yeniden organize olabilir, aynı kalabilir veya başka bir kromozomla birleşebilir. Tüm bu değişiklikler mutasyonla sonuçlanabilir veya daha da ileri giderek hücrenin ölümüne yol açabilir. Radyasyon bundan başka, dev hücre oluşumuna da sebep olabilir. Bölünme başlamadan önce radyasyona maruz kalan hücreler artık bölünemezler, fakat metabolik

aktiviteleri bir süre daha devam edebilir ve bölünemedikleri için büyümeye devam ederler. Dev hücreler haline gelip sonunda ölürler (Görpe ve Cantez 1992).

Radyasyonun hematopoetik sistem, lenfatik sistem, reproduktif sistem, gastrointestinal sistem, deri, göz, merkezi sinir sistemi ve diğer organlar (kalp, böbrek, karaciğer, pankreas vs.) üzerinde doza da bağlı olarak yıkıcı etkileri olabilir. Bu etkiler zaman içerisinde değişikliğe yol açar veya kalıcı etkiler bırakabilir (Görpe ve Cantez 1992).

Nükleer tıpta kullanılan radyoaktif maddelerin atıkları ya hastanın idrarı gibi çeşitli yollar ile ya da kullanılmayan maddelerin atık olarak kalması sonucu çevrede radyasyon etkisi yaratmaktadır. Bu etkiyi azaltmak için halen kullanılmakta olan önlemler: sıvı atıklar atık tankında, katı atıklar ise kurşun odalarda bekletilerek yarılanma sürecinin geçmesi beklenmektedir. Bu yöntemler pahalı ve çok kullanışlı olmamasının yanı sıra radyoaktivitenin oluşturduğu zararları bertaraf etmekten de uzaktır. Büyük alanlar kaplamakla birlikte tam bir yalıtım da sağlayamamaktadır. Ayrıca bu çok hantal saklama şekilleri zaman kaybına da yol açmaktadır. Sonuçta radyoaktif element tamamen kararlı hale geçmeden seyreltilerek çevreye verilmek zorunda kalınmaktadır. Çevreye verilen radyoaktif element kararlı halde metal içeriğine sahip olduğu için ayrıca metal kirlenmesine ve hatta zehirlenmesine yol açabilmektedir. Tüm bunlar yeraltı sularına karıştığı zaman çevreye büyük zararlar vermektedir ve yukarıda bahsedilen zararlar kaçınılmaz olmaktadır (Görpe ve Cantez 1992).

Gerek küresel ısınma gerekse nüfus artışı temiz suya olan ihtiyacı gün geçtikçe artırmaktadır. Nükleer enerjinin kullanımının gittikçe artması, kullanım sonrası çevreye verilen zararlı maddelerin bertaraf edilmesi gereğini doğurmuştur. Toksik metallerin atık sulardan giderilmesinde kullanılan ters ozmoz, ion değişimi, çöktürme ve kireç koagülasyonu gibi fizikokimyasal metotlar hem oldukça pahalı yöntemlerdir hem de düşük konsantrasyonlarda etkin değillerdir (Dean *et al.* 1972). Ayrıca bu işlemler sonunda yine önemli miktarlarda zehirli atıklar bırakır. Bu metotlara bir alternatif olarak, biyosorpsiyon gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Volesky 1990). Mantar, mayalar, bakteri ve deniz organizmaları gibi birçok mikroorganizma sıvı

ortamdaki katyonik ve anyonik maddeleri adsorbe edebilirler (Luef *et al.* 1991; Mc Lean 1994; Volesky and Holan 1995; Volesky and May-Philips 1995). Yine iyon değiştiriciler kullanılarak radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması yoluna gidilmiş, nükleer tıpta kullanılan İyot-131'in uzaklaştırılmasında Amberlit iyon değiştirici reçine kullanılmıştır (Medine 2003). Ayrıca iyon değiştirici olarak clinoptilolite zeolit kullanılarak uranyumun adsorbe edilmesi denenmiş, başarılı sonuçlar alınmıştır (Akyıl 1996). Medikal alandaki ortaya çıkan ve nükleer tıpta da kullanılan Cr-51 atıkları için yapılan bir araştırma *Eichhornia crassipes*, *Pistia sp.*, *Nymphaea alba*, *Menhta aquatica*, *Ephorbia sp.* Ve *Lemna minor* isimli su bitkileri kullanılarak adsorbsiyon yapılmış başarılı sonuçlar alınmıştır (Taner 2003). Aktif karbonun radyoaktif maddeleri adsorbe ettiği bir çok çalışmada ortaya konmuştur. Bu konuda Kütahyalı (2002) aktif karbon kullanarak uranyumu uzaklaştırırken, Sinha ve arkadaşları (1997) radyoaktif iyodu uzaklaştırma yoluna gitmişlerdir. Yine Hideko Koshima Hidroklorik asit ozeltisinden AmberliteXAD ve Chelex100 reğinesi kullanılarak talyum (III), galyum (III), altın(III) ve demir(III)'n adsorbsiyonun incelemiş, bununla ilgili verileri 1986'da makelesinde ortaya koymuştur (Koshima 1986). Bir başka çalışmada alumina ve silika kullanılarak erimiş tuzlardan talyum, stronsiyum ve kalsiyumun adsorbsiyonu incelenmiş, izotermlerine bakılmış ancak bu adsorbe edilecek maddeler içerisinden talyumun adsorbsiyonu ile ilgili başarılı sonuçlar alınamamıştır (Roach and Himmelblau 1961). Horne, 1958'deki çalışmasında ise farklı reğinler kullanarak radyoaktif talyumu gidermenin yollarını aramıştır. İyon değişimi ile gidermede etkin parametrelere bakmış, sıcaklık ve konsatrasyon gibi parametreleri incelemiştir (Horne 1958). Peter ve Viraraghavan yapmış oldukları çalışmada modifiye edilmiş *Aspergillus niger* biokutlesi ile sulu ozeltilerden talyumu uzaklaştırmayı başarmışlardır. alışmalarında adsorbsiyon 6 saatte gerçekleşmiş olup ilk saatinde büyük kısmını gerçekleştirdiğini ve adsorbsiyona etki eden paramereleri belirleyerek izotermi çıkarıp optimum Şartların ne olacağını göstermişlerdir (Peter and Viraraghavan 2007). Bir başka talyumun adsorbsiyon çalışmasını Lei Zihang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Adsorbent olarak nano- Al_2O_3 kullanılmış başarılı sonuçlar alınmıştır (Lei Zihang *et al.* 2008).

Radyonüklitlerin uzaklaştırılması için farklı özelliklerdeki adsorbentler kullanılmaktadır. Araştırmamızda çeşitli fabrikalarda ortaya çıkan biyolojik atıklar kullanılarak radyonüklitlerin arıtılması amaçlanmıştır. Bu şekilde meydana gelen adsorbsiyonla bir atığı diğer bir atıkla uzaklaştırma yoluna gidilmiştir. Kendisinde bir atık olan çay fabrikası atığı, gül yağı fabrikası atığı ve zeytinyağı fabrikası atığının radyoaktif talyum ve galyumun adsorbsiyonunda çok etkili olduğu görülmüştür. Çalışmanın en önemli avantajları ise kullanılan organik adsorbentlerin uygulanan yöntemlere göre yer kaplamamasının yanısıra adsorbe olan hem radyoaktif maddenin hem de kararlı hali olan metal hallerinin geri dönüşümünün kolay olmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Radyoaktif Atıklar:

Radyoaktif atıklar iki kısma ayrılabilir: (HLW=High Level Waste) yüksek düzeyde atıklar ve (LILW= Low and Intermediate Level Waste) düşük ve orta düzeyde atıklardır. HLW'nin ana kaynağı nükleer reaktörlerdeki kullanılmış yakıtlardır. HLW'nin içeriğinde kullanılmış yakıt, kullanılmış yakıtın yeniden işlenmesi sonucu, büyük oranda fisyon ürünlerini ve kullanılmış yakıttaki aktinitleri içeren sıvı bulunabilir.

LILW (düşük ve orta düzey atıklar) nükleer yakıt çevrimi tesislerinden, araştırma faaliyetlerinden ve radyoizotop üretim tesislerinden kaynaklanır. Düşük ve orta düzey atıklar, yüksek seviyeli atıklardan daha düşük düzeyde radyoaktif özellikleri olan atıklar olmaları sebebiyle düzenli kontrol altında tutularak depolanabilirler.

Nükleer tesislerde geniş bir aralığa sahip radyonüklit konsantrasyonlarında, çeşitli fiziksel formlarda ve kimyasal bileşimlerde çok farklı tiplerde LILW üretilir. LILW kısa ve uzun ömürlü radyonüklitlerle birlikte, kontamine olmuş ve aktif yapıda materyaller içerir. Çok ender olarak meydana gelen nükleer kazalar da çeşitli miktarda ve bileşimde atık üretilebilir. Nükleer tesislerde oluşan LILW'nin kaynakları şunlardır:

- a) Rafinasyon ve uranyum konsantrasyonlarının dönüşümü (sarı pasta), zenginleştirme ve yakıt fabrikasyonunu içeren nükleer yakıt çevrimi
- b) Nükleer güç reaktörlerinin işletmeleri
- c) Tekrar işlemeyi içeren, kullanılmış yakıt yönetimi
- d) Yardımcı tesisler, örneğin laboratuvarlar, araştırma ve geliştirme tesisleri, sıcak hücreler ile diğer özel tesisler
- e) Decommissioning aktiviteleri

Nükleer tesislerde sıvı, gaz ve katı formlarda atık oluşabilir. Oluşan sıvı atık ve çamurun kaynaklarını şöyle sıralayabiliriz:

- a) Çamaşırhane, duş v.b. sular
- b) Cihazlardan ve katlardan drenaj (atık) suyu
- c) Organik sıvılar
- d) Dekontaminasyon sıvısı
- e) Kimyasal proses sonucu oluşan sıvılar

Nükleer tıpta teşhis ve tedavi için en fazla talyum-201, galyum-67, iyot-131, teknesyum-99m, indiyum-111 ve krom-51 kullanılır (International Atomic Energy Agency 2003; İnan 2004).

2.1.1. Talyum-201

Talyum 1861'de Sir William Crookes adlı bir İngiliz ve 1862'de Lamy adlı bir Fransız tarafından keşfedilmiştir (Habashi 1997). Oda koşullarında (25°C, 298 K) Gümüşümsü beyaz renkli katı metal p-blok elementidir (Anonim a).

Kullanım alanları

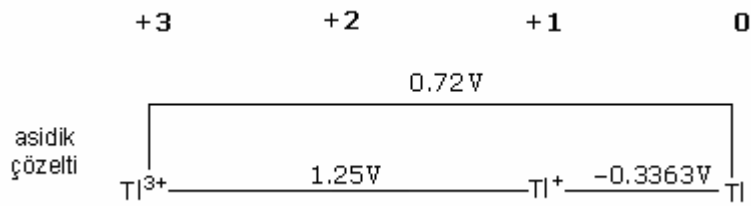
- TlCl, Nükleer tıp merkezlerinde hastalıkların teşhisi amacı ile görüntülemeye
- Talyum bromür ve klorür kristalleri infrared optik materyal yapımında,
- Yüksek kırılma indisine sahip olan talyum oksit cam yapımında,
- Gama ışıması detektörlerinde,
- Yüksek yoğunluktaki sıvıları, minerallerden çökelek ayırmak amacı ile,
- Talyum sülfat elektrik iletkenliği nedeniyle ışığı infrared ışığına dönüştürür. Bu da fotosellerin yapımında kullanılır.

Çizelge 2.1. Talyumun özellikleri ve genel bilgileri

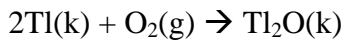
Simgesi	Tl
Atom numarası	81
Atom ağırlığı	204,3833 g/mol
Fiziksel Özellikleri	
Yoğunluğu	11,850 g/ml
Erime noktası	304°C (577K)
Kaynama noktası	1473°C (1746K)
Molar hacmi	17,22 ml/mol
Mineral sertliği	1,2
Özgül ısısı	0,129 J g ⁻¹ K ⁻¹
Isı iletkenliği	0,461 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaştırma Entalpisi	165 kJmol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi	182 kJmol
Kimyasal Özellikler	
Elektronik konfigürasyonu	[Xe].4f14.5d10.6s2.6p1
Kabuk yapısı	2.8.18.32.18.3
Elektronegatiflik	1,62 (Pauling birimine göre)
	2,25 (Sanderson elektronegativitesine göre)
Elektron ilgisi	19,2 kJ mol ⁻¹
Atomik yarıçap	190 pm (156 pm hesaplanan)
İyonlaşma enerjisi	
I. İyonlaşma Enerjisi	589,4 kJmol ⁻¹
II. İyonlaşma Enerjisi	1971 kJmol ⁻¹
III. İyonlaşma Enerjisi	2878 kJmol ⁻¹
Oksidasyon sayısı	3, 1
İzotopları	
İzotop	Yarılanma süresi
²⁰⁰ Tl	1,087 gün

Çizelge 2.1. (devam)

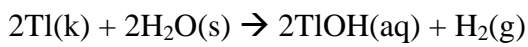
^{201}Tl	3,040 gün
^{202}Tl	12,23 gün
^{203}Tl	Kararlı
^{204}Tl	3,78 yıl
^{205}Tl	Kararlı

**Şekil 2.1.** Talyumun indirgenme potansiyeli**Reaksiyonları**

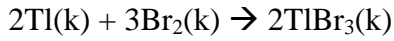
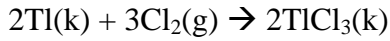
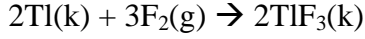
Hava ile reaksiyonu: Talyum metali kesildiği zaman havada çok yavaş bir şekilde matlaşarak yüzeyi gri oksit tabakası ile kaplanır. Bu oksit tabakası metalin hava ile etkileşmesine engel olur. Oksijen ile beraber ısıtılması sonucunda zehirli talyum(I) oksit bileşiğini oluşturur.



Su ile reaksiyonu: Talyum metali havadaki nem nedeni ile matlaşır. Suda çözünerek zehirli talyum(I) hidroksit çözeltisini oluşturur.



Halojenler ile reaksiyonu: Talyum metali halojenlerle reaksiyona girerek zehirli talyum(III) halojenürlerini oluşturur.



Asit ile reaksiyonu: Talyum metali seyreltik sülfürik asit ve hidroklorik asit içerisinde yavaşça çözünür.

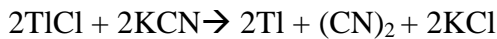
Talyum metali ve bileşikleri çok toksik maddelerdir. Bu nedenle kullanım esnasında çok dikkatli olunmalıdır. Bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak metaldir.

Talyum metali kükürtlü minerallerin yapısında bulunur. En çok pirit mineralinde bulunur.

Elde edilişi

Genellikle tuzlarının elektrolizi ile saf olarak elde edilir.

Bir diğer elde ediliş yöntemi ise kurşun odalar yönteminde H_2SO_4 üretimi sırasında oluşan çamurdan da elde edilir. Bu çamur seyreltik H_2SO_4 ile muamele edilerek süzülür. Süzüntüye NaCl ilavesi ile TlCl çöktürülür. Metalik talyum bu tuz ile KCN arasındaki reaksiyon sonucunda gerçekleşir (Anonim b).



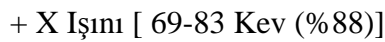
Talyumun toksikolojik önemi, bazı inorganik ve organik tuzlar (TlCl , Tl_2SO_4 ve talyum asetat gibi) için sınırlandırılmıştır. Elementel talyumun toksikolojik etkisi bu tuzlarla karşılaştırıldığında daha nadiren gözlenir. Civaya benzer olan bir durumu vardır. Tl^{+3}

doğada mikrobiyal faaliyet ile metil-bileşikler haline dönüşerek potansiyel tehlike yaratır (Kartal vd. 2004).

Tl⁺ iyonları kolaylıkla sindirim bölgesinden emilir ve buradan çeşitli dokulara dağılarak böbrekler, miyokart, testis, tükürük bezleri, bağırsak, iskelet kasları, tiroid bezleri ve böbreküstü bezlerinde yüksek konsantrasyonlarda birikirler. Solunum yoluyla talyum tozları içeren tozların alınımı toksikolojik etkiyi artırır. Deri yoluyla emilimi özellikle talyum içeren merhem kullanımından sonra mümkün olmaktadır. Kuvvetli akut zehirlenmeden sonra Tl⁺ iyonları dışkı yoluyla boşaltılır. Bildirilen bağırsak-karaciğer sirkülasyonu ile boşaltımın yarılanma ömrü 1,7 ile 30 gün arasında değişmektedir. Bütün vücut ağırlığının yalnız %3'ü üreden ifraz edilir (Fathi Habashi 1997; Baldwin *et al.* 1999; Kartal vd. 2004).

Nükleer tıpta; intravenöz uygulama için %0.9 NaCl içinde steril, apirojen talyum klorür (²⁰¹Tl) çözeltisi talyum-201 siklotronunda üretilen ²⁰¹Pb radyonüklidinin bozunması sonucu oluşur. ²⁰¹Pb siklotronunda ²⁰³Tl izotopunun protonlarla bombardımanı sonucu (p,3n) nükleer reaksiyonu ile elde edilir (Saha 1984 a).

²⁰¹Tl, 135 KeV (%3) ve 167 KeV (%10) γ ışınları yayımlar. Yayımlanan γ ışınlarının bolluğunun azlığı nedeni ile görüntüleme ²⁰¹Hg'in karakteristik X ışınları (68-80 KeV) kullanılır. ²⁰¹Tl içinde ²⁰³Pb (279 KeV), ²⁰⁰Tl (368 KeV) ve ²⁰²Tl (439 KeV) radyonüklidleri safsızlık olarak bulunabilir (Charles 1999; Anonim f). ²⁰¹Tl'nin ayrıca spesifik gama ışın sabiti 1 cm de 4,7 R/ saat-mCi'dir. Kurşundaki yarı değer tabakası 0,0006 cm'dir (Kowalsky and Perry 1987).



$$t_{1/2}=73,1 \text{ saat}$$

2.1.2. Galyum-67

Galyum (Latince: Gallia, anlamı Galya, Fransa ve Gallus anlamı horoz) ilk olarak Lecoq de Boisbaudran tarafından 1875 de keşfedilmiştir. Daha sonra Dimitri Mendelyev tarafından da periyodik tablodaki yeri belirlenmiştir. Boisbaudran elemente kendi ismini vermek yerine o zamanın kelime oyunundan yararlanarak Fransaya verilen latince isim olan galya'ya atfen bu ismi vermiş ancak gallusta Lecoq'un soyadının Latincesidir ve horoz anlamına gelmektedir (Anonim c)

Tabiatta bulunan elementlerin çokluk sırasında 32. sırada yer alır. Önemli miktarda galyum ihtiva eden bir mineral bilinmemektedir. Tabiatta çok dağılmış olarak ve aliminyum bileşiklerinin yanında bulunur. Değişik konsantrasyonda çinko blendlerinin (ZnS) çoğunda, çinko sülfürle izomorf olan galyum fosfür (GaP) ve galyum arsenür (GaAs) halinde bulunur.

Çinko ve aliminyum endüstrisinde yan ürün olarak elde edilir. Bazı kömür külleri ve baca tozları (%1,5) galyum ihtiva eder ve bunlardanda elde edilir. Germanit minerallerinden ise labaratuvar ölçüsünde elde edilir.

Galyum elektroliz metodu ile saflaştırılır. Çok bilinen ve kullanılan bileşikleri; galyum sülfür, galyum sülfat ve galyum oksiddir.

Doğada hemen hemen kurşun kadar bol bulunan galyum, ağırlıkça yer kabuğunun yaklaşık %0,0015'ini oluşturur. Yaygın bir dağılım göstermesine karşın, serbest olarak ya da katışıksız ve derişik mineraller halinde bulunmaz; tek minerali, ender bulunan ve ekonomik değeri olmayan gallittir. Galyum sanayide, çinko blendi, demir piritleri, boksit ve germanitten bir yan ürün olarak özetlenir (Anonim d).

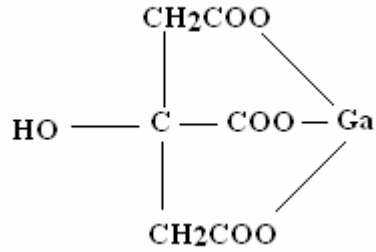
Kullanım alanları

- Galyum sitrat bileşiği nükleer tıpta hastalıkların tanısı için,
- Cam ve porselenlere ıslak görünüm vermek için,

- Yarı iletken ve transistör gibi cihazların üretiminde,

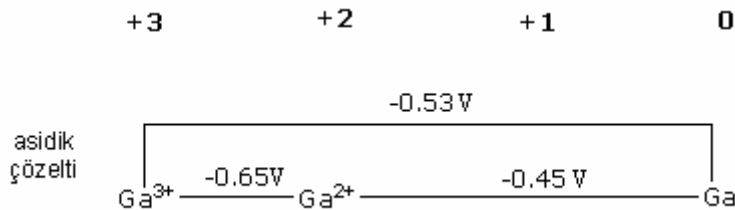
Galyum arsenit bileşiği elektriği ışığa çevirebilme özelliğinden dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Nükleer tıpta; intravenöz uygulama için %0,1 Sodyum klorid ve %2,6 sodyum sitrat dehidrat içeren steril galyum sitrat çözeltisi kullanılır. %0,1'den daha az ^{65}Zn içeren çözeltinin pH'ı 5,0- 8,0 arasında değişmektedir (Anonim 2002 g).



Şekil 2.2. Galyum sitratın açık formülü

Galyum-67, $^{64}\text{Zn} (\alpha, p) ^{67}\text{Ga}$, $^{68}\text{Zn} (p,2n) ^{67}\text{Ga}$, $^{66}\text{Zn} (d, n) ^{67}\text{Ga}$ olarak çeşitli nükleer reaktörlerde üretilir. Oksit formunda zenginleştirilmiş çinko izotopu veya saf doğal çinko hedefi tayin edilmiş zaman süresince sürekli bombardımanında bir siklotron içerisinde 20 MeV proton, 8 MeV deuteron veya 23 MeV α partikülleri ile ışınlanır. Daha sonra ışınlanmış hedef 7 N HCl (hidroklorik asit) de çözülür. Serbest taşıyıcı ^{67}Ga izopropil eter ile ekstrakte edilir. Daha sonra organik faz su banyosunda kurutmak için buharlaştırılır ve çökelti galyum klorid olması için HCl ile sulandırılır. Nükleer tıpta çok fazla kullanılan galyum sitrat hali ise sitrik asit ile karıştırılarak üretilir (Saha 1992).



Şekil 2.3. Galyumun indirgenme potansiyeli (Anonim e).

Çizelge 2.2. Galyumun özellikleri ve genel bilgileri (Anonim e).

Simgesi	Ga
Atom numarası	31
Atom ağırlığı	69,723 g/mol
Fiziksel Özellikleri	
Yoğunluğu	5,904 g/ml
Erime noktası	29,76°C (302.91K)
Kaynama noktası	2204°C (2477K)
Molar hacmi	11,80 ml/mol
Mineral sertliği	1,5
Özgül ısı	0,37 Jg ⁻¹ K ⁻¹
Isı iletkenliği	0,29 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaştırma Entalpisi	256 kJmol ⁻¹
Atomlaştırma Entalpisi	277 kJmol ⁻¹
Kimyasal Özellikler	
Elektronik konfigürasyonu	[Ar].3d ¹⁰ .4s ² .4p ¹
Kabuk yapısı	2.8.18.3
Elektronegatiflik	1,81 (Pauling birimine göre)
	2,42 (Sanderson elektronegativitesine göre)
Elektron ilgisi	28,9 kJ mol ⁻¹
Atomik yarıçap	130 pm (136 pm hesaplanan)
İyonlaşma enerjisi	
I. İyonlaşma Enerjisi	578,8 kJmol ⁻¹
II. İyonlaşma Enerjisi	1979,3 kJmol ⁻¹
III. İyonlaşma Enerjisi	2963 kJmol ⁻¹
VI. İyonlaşma Enerjisi	6180 kJmol ⁻¹
Oksidasyon sayısı	3
İzotopları	
İzotop	Yarılanma süresi
⁶⁴ Ga	2,63 dakika

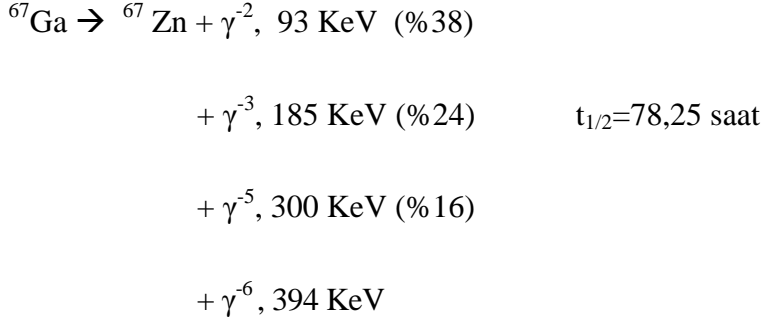
Çizelge 2.2. (devam)

⁶⁵ Ga	15,2 dakika
⁶⁶ Ga	9,5 saat
⁶⁷ Ga	78,25 saat.
⁶⁸ Ga	1,130 saat
⁶⁹ Ga	Kararlı
⁷⁰ Ga	21,1 dakika
⁷¹ Ga	Kararlı
⁷² Ga	14,10 saat
⁷³ Ga	74,87 saat
⁷⁴ Ga	8,1 dakika
⁸⁵ Ga	2,10 dakika

Doğal çinko hedefleri, yarılanma ömrü 78,25 saat olan ⁶⁷Ga'nin yanı sıra, yarı ömrü 9 saat olan ⁶⁶Ga safsızlığında oluşmasına neden olur. Bu da ⁶⁷Ga'nin kimyasal prosesinden önce tamamen ayrıştırılır. Zenginleştirilmiş çinko hedeflerinin miktarı ihmal edilecek kadar azdır (Saha 1992).

⁶⁷Ga'nin bozunma türü ve gama enerjisi; γ^{-2} , 93 KeV (%38) ; γ^{-3} , 185 KeV (%24); γ^{-5} , 300 KeV (%16); γ^{-6} , 394 KeV (%4) olup yarılanma süresi 78,25 saattir. ⁶⁷Ga'nin ayrıca spesifik gama ışın sabiti 1 cm'de 1,6 R/ saat/ mCi'dir. Kurşundaki yarı değer tabakası 2,04 mm'dir (Kowalsky and Perry 1987).

⁶⁷Ga-sitrat kompleksi, sodyum hidroksit ile pH 5'ten 8'e yükselttilerek ve ⁶⁷Ga klorid çözeltisine sodyum sitratın yeterli miktarı eklenerek oluşturulur. Yüksek pH'da galyum hidroksit ve galat sitrat kaybıyla meydana gelir. Preparat %0,9 benzil alkol ile kararlı hale getirilir (Saha 1992).



2.2. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, bir maddenin diğeri bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır. Taneciklerin bir yüzeye tutunmasına adsorbsiyon, adsorblanan maddeye ise adsorbat denir. Adsorbsiyon prosesi katı faz (adsorbent) ve adsorblanacak çözülmüş materyalleri içeren sıvı fazda (genellikle çözücü su) oluşmaktadır (Atkins 1998; Malkoç 2005).

Birbirleriyle etkileşen fazlara bağlı olarak genellikle adsorbsiyon sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı, katı-gaz olarak dörde ayrılır. Adsorbsiyon, moleküllerin arayüzeyde birikmesi olarak görülürken, absorpsiyonda ise madde katı faz içerisinde dağılmaktadır yani absorpsiyonda madde bir fazdan diğeri dağılarak transfer olmaktadır. Adsorbsiyon ve absorpsiyonun beraber olması durumunda olay “sorpsiyon” olarak isimlendirilir. (Kirk-Othmer 1963; Kirk-Othmer 1991; Dabrowski 2001; İnan 2004):

Adsorbsiyon sistemi, adsorbent ile arayüzey arasında bir dengedir. Yani katı yüzeyin kuvvet alanında kalan kısmı ile katının yüzey tabakası arasındaki etkileşimler söz konusudur.

Adsorbsiyon arayüzeyde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıyla ortaya çıkar. Adsorbsiyon özellikleri, adsorbentin ve adsorblananın cinsine ve miktarına bağlı olmasının yanısıra adsorblananın basıncına, adsorbsiyonun

gerçekleştiği ortamın özelliklerine (pH, sıcaklık, kimyasal bileşimi vb.), adsorbent yüzeyinin özelliklerine (yüzeyin kimyasal yapısı, yüzey alanı, gözenekliliği gözenek boyutu ve dağılımı vb.) bağlıdır (Kirk-Othmer 1963; Kirk-Othmer 1991; Dabrowski 2001; İnan 2004).

Adsorbsiyon, birçok uygulama alanına sahip olan bir prosestir. Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorbsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon sıkça kullanılmaktadır (Kahveciöglu vd. 2002, Malkoç 2005).

İçme suyu ve özellikle atık su arıtımında ve adsorbsiyon önemli rol oynar. Bu arıtma işlemi aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır.

1. Toksik bileşiklerin (fenol vb.) uzaklaştırılması,
2. Kötü koku ve tatların uzaklaştırılması,
3. Temizlik maddelerinin sudan uzaklaştırılması,
4. Özel organik maddelerin (Nitro ve kloro bileşikleri gibi) uzaklaştırılmasında,
5. Biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilen ve arıtılmadan tesisten çıkabilen insektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidlerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorbsiyon işleminin uygulanması,
6. Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
7. TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
8. Klor giderme amacı ile Deklorinasvon kullanılması (Malkoç 2005, Şengül ve Küçüköglu 1998).

2.2.1. Adsorbsiyon mekanizmaları

Adsorbsiyon işleminin meydana gelebilmesi için aşağıdaki sıralanan işlemlerin olması gerekmektedir.

- Serbest çözelti içerisinde adsorbatın taşınması ilk basamaktır. Adsorbatın,

adsorbentin bir taneciğinden diğer tanecik yüzeyine aktarılması olayıdır ki çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu yüzden fazla önem taşımaz (Kirk-Othmer 1991; Dabrowski 2001; İnan 2004).

- Adsorbe edilecek maddelerin adsorbentin yüzeyine ulaşması için sıvı film tabakası içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu adı verilmektedir (Malkoç 2005).
- Sıvı film tabakasını geçen adsorbat adsorbentin gözeneklerinin iç kısımlarına geçmesi gerekmektedir. Buna gözenek difüzyonu adı verilir(Malkoç 2005).
- Yüzey difüzyonu olarak adlandırılan bu basamakta gözenek kenarlarındaki konsantrasyon değişimi, çözelti girmeyen daha küçük gözenekler dikkate alındığında hız belirleyici olarak rol oynar (Kirk-Othmer 1991; Dabrowski 2001; İnan 2004).
- En son safhada ise, adsorbatın adsorbent üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanmasıyla adsorbsiyon son bulmaktadır (Karpuzcu 1984, Malkoç 2005).

Adsorbsiyon işleminde en etkin olan parametrelerden birisi aktif merkezlerdir. Adsorbsiyon, difüzyonla kütle aktarılmasına oranla çok hızlıdır. Burada öncelikle büyük moleküllü veya çok polar olan maddenin tutulması söz konusudur. Maddenin taşıdığı fonksiyonel grupların adsorblanmaya olan etkinlik sırası artan bir sırayla şöyledir:

→ -Cl, -H, -OCH₃, -NO₂, -N(CH₃)₂, -COCH₃, -OCOCH₃, -NH₂, -NHCOCH₃, -OH, -CONH₂, -COOH

Bu etkinliği değiştiren (artan ya da azaltan) bir başka olay, molekül içi hidrojen bağı yapabilme özelliğiyle de ilişkilidir. Her ne kadar molekül içi hidrojen bağı böyle bir etki getiriyorsa da bu özellik şelat yapma olasılığı varsa kaybolabilir. Örneğin, salisilik asit ve 2,6 di hidroksi benzoik asit bileşiklerinin her ikisi de molekül içi -H bağı yapar. Fakat ikinci bileşikte şelat halkası olduğundan adsorbsiyon birinciye nazaran daha zayıftır (Kirk-Othmer 1991; Dabrowski 2001; İnan 2004).

Kesikli ve sürekli adsorbsiyon sistemlerinde adsorbsiyon mekanizmasını, adsorbatın ve adsorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorbsiyon ortamının özellikleri, deneysel

parametrelerin (sıcaklık, akış debisi, karıştırma hızı vb.) etkilediği birçok çalışmalarda da vurgulanmıştır (Lounici *et al.* 1997; Dutta *et al.* 2001; Robinson *et al.* 2002; Aksu *et al.* 2002; Aksu 2002; Paul Chen *et al.* 2003; Sheng *et al.* 2004; Uguina *et al.* 2004; Aksu 2004; Malkoç 2005).

Adsorbentler ağır metalleri çekmekte ve farklı mekanizmalarla bağlanmaktadır. Denge kuruluncaya kadar bu işlem devam etmektedir (Volesky 1990; Malkoç 2005).

Adsorbsiyon temelde fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi olmak üzere üçe ayrılır. Fiziksel adsorbsiyonda moleküller arası çekim vardır adsorbsiyon ısısı da aktivasyon enerjisi de düşük olup, düşük ısılarda kararlıdır. Kimyasal adsorbsiyon adsorblanacak madde ile yüzey arasında kimyasal bağ oluşur bu da elektron alış verişine dayanır. Fiziksel adsorbsiyona oranla çok daha fazla adsorbsiyon enerjisi vardır ve yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Elektrostatik adsorbsiyonda Coulomb çekme kuvvetleri vardır daha genel ifadeyle iyon değişimi olarak bilinir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (İnan 2004).

Tüm bu adsorbsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorbsiyon işlemini tek bir adsorbsiyon çeşidi ile açıklamak zordur

Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon arasındaki farklar aşağıdaki sıralanmıştır.

1) Fiziksel adsorbsiyonda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Kimyasal adsorbsiyonda ise adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı vardır ve fiziksel adsorbsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.

2) Fiziksel adsorbsiyon tamamen tersinirken, kimyasal adsorbsiyon da kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmezdir. Fiziksel adsorbsiyonda adsorblanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması (desorpsiyon) sözkonusudur. Kimyasal adsorbsiyon da hemen hemen yok denecek kadar azdır. Özel koşullar oluşmadıkça desorpsiyon

gerçekleşmez.

- 3) Fiziksel adsorbsiyon da adsorbentin yüzeyinde adsorbat molekülleri belirli noktalarda sabit olmayıp, yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Ancak kimyasal adsorbsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar. Bu nedenle fiziksel adsorbsiyon da, katı haldeki adsorbentlerin yüzey alanlarının ölçülmesi mümkündür.
- 4) Fiziksel adsorbsiyonda, açığa çıkan adsorbsiyon ısı -25 kJ mol^{-1} altında iken bu değer kimyasal adsorbsiyonda -40 kJ mol^{-1} 'den yüksektir (Atkins 1998; Malkoç 2005).
- 5) Fiziksel adsorbsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorbsiyon tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorbsiyon yolu ile oluşabilmektedir.
- 6) Fiziksel adsorbsiyonun meydana gelebilmesi için yüksek bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorbsiyonda gerekmektedir.
- 7) Fiziksel adsorbsiyonun hızı, artan sıcaklık ile ters orantılı olup, sıcaklık arttıkça adsorbsiyon verimi hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorbsiyonda bunun tam tersi gerçekleşmektedir. Adsorbsiyon hızı ve verimi sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith 1981; Beyhan 2003; Malkoç 2005).
- 8) Fiziksel adsorbsiyonda sistemin entalpisi ekzotermiktir, bu durum kimyasal adsorbsiyonda ise ekzotermik te olabilir endotermik te olabilir. Kimyasal adsorbsiyonu fiziksel adsorbsiyondan ayırmak için başlıca ölçüt adsorbsiyon entalpisidir (Atkins 1998; Malkoç 2005; Demirbaş 2006).

Kendiliğinden yürüyen bir olayda serbest entalpi değişimi negatif olmalıdır. Adsorbsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Bu nedenle adsorbsiyonun hızı azalan sıcaklık ile genellikle artar. Fiziksel adsorbsiyon için entalpideki değişimlerin yoğuşma veya kristalizasyon reaksiyonları mertebesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorbsiyon prosesinde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilir

Fiziksel adsorbsiyonda elde edilen enerjinin harcandığı olaylar aşağıdadır:

- a) Metalin dehidratasyonunda ve adsorbentin yüzeyinde oksijenlenmiş kompleksler

ve/veya adsorbe edilen iyonik türlerde,

b) Adsorbe edilen türlerin desorpsiyonunda,

c) Değişen gözenek büyüklüğünde,

d) Adsorbata partikül içine difüzyonunun artan hızında (Ajmal *et al.* 1998; Malkoç 2005).

2.2.2. Adsorbentin genel özellikleri:

Adsorbsiyonda adsorbentin fiziksel özellikleri büyük önem taşır. Başlıca fiziksel özellikler arasında tane boyutu, özgül yüzey alanı, gözenek hacmi, hidrojen bağı yapabilirliği olarak sıralanabilir.

Tane boyutu: Tane boyutunun küçük olması yüzey alanını genişleteceği için adsorbsiyon verimini artıracakı düşünülse de, her adsorbsiyon için ideal bir tane boyutu vardır. Ayırma söz konusu olduğunda, küçük tanelerden oluşmuş katmanda çözelti hızı daha yavaş olacağı için ayırma yeterli değildir. Büyük taneciklerde ise çözelti akış hızı küçük taneciklere göre daha fazladır ve tanecikler arasında kalan çözeltinin içerisinde bulunan maddenin, yüzeyler ve gözenekler arası aktarılma süresinin kısadır. Yani adsorbe edilen maddenin, gözenek içi difüzyonu uzun zaman aldığından ayırma tam ve belirgin olmayıp yaygın bölgeler oluşur. En uygun tane boyutu için genel bir kural vermek zordur. Ortalama olarak 1,5-10,5 μm boyutunda olanların uygun olduğunun söylenmesine karşın, çok tanınmış Merck silicagelinde tane büyüklüğü 10-40 μm arasındadır. Kimyasal yapıları farklı olan adsorbentlerin, ayırmada kullanılan tane boyutları da farklıdır.

Özgül yüzey alanı (S): Gözenek kenarlarıyla, katının dış yüzeyinin toplamına özgül yüzey alanı denir ve m^2/g olarak ifade edilir. Adsorbent kapasitesinin yüzey alanı ile doğrudan ilişkisi vardır. Özgül yüzey alanının boyutu çözücü akış hızına ve ayırma özelliğine etki eder. Örneğin, silicagelde $S=500-600 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında olup bu değer altında ayırma iyi olmamakta, üstünde ise yüzey reaksiyonlarıyla madde değişime uğramaktadır.

Gözenek hacmi (V_p): Gözenek hacmi, ayrılma olayında adsorbsiyon ya da dağılma olaylarından hangisinin etkin olacağı konusunda bilgi veren bir faktördür. Adsorbentin gram ağırlığı başına bulunan boşlukların hacmidir ve cm^3/g olarak ifade edilir. Örneğin $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan daha büyük gözenek hacimli kizelgurla, ayırmada etkin olan olay daha çok dağılma, $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$ gözenek hacimli silicagelde ise adsorbsiyondur. Yine silicagelde $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'den küçük hacimlerde iyi bir ayrılma gözlenememektedir. Çünkü gözenek hacminin azalması, gözenek çapındaki küçülme ile ilgilidir.

Gözenek çapı (d_p) : Adsorbsiyon olayının en etkin bir şekilde olması için, adsorbentin ortalama gözenek çapının, adsorbatın molekül boyutlarının mertebesinde olması gereklidir. Örneğin, bu değer $\approx 60\text{Å}$ 'dur. Desorpsiyon olayının etkin olması istendiğinde bu özellik aranmaz. Gözenekler silindirik olarak düşünülürse d_p , S ve V_p arasında,

$$d_p = 4V_p / S \quad (1)$$

bağıntısı vardır.

Buna göre ortalama gözenek çapı S ile ters, V_p ile doğru orantılıdır.

Hidrojen bağı: Hemen hemen bütün kromatografik amaçlı kullanılan adsorbentler adsorbat veya çözelti ile - H - bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu özellik polyamidde, polimerdeki $=\text{CO}$ gruplarının adsorbat veya çözültideki - H -'ler ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkar. Sellüloz, silicagel ve diğer silikatlar yapılarında bulunan - OH -'lar nedeniyle bu niteliği doğal olarak taşırlar. Yine bu özellik Al ve Mg oksitlerde oksijenler ve bunlara bağlanan suyun yardımıyla kazanılır (İnan 2004; Dabrowski 2001; Kirk-Othmer 1963; Kirk-Othmer 1991).

2.2.3. Adsorbentlerin aktivitesi

Adsorpsiyon kromatografisinde kullanılan adsorbentler genelde oksitler, hidrate oksitler ve tuzlar şeklinde gruplandırılabilir. Adsorbatları polar veya polarize olabilenler olarak

ikiye ayırabiliriz. Adsorbatlar, adsorbent yüzeyine elektrostatik olarak tutulurlar. Kenar, köşe ya da yüzey kusuru olarak yer almış iyonlar aktif merkezleri oluşturur. Yüzeydeki elektriksel kuvvetlerin etkisiyle apolar bileşiklerde dipoller oluşabileceği gibi polar bileşiklerde var olan dipol momentler de büyür. Böylece adsorbatların adsorbent üzerinde tutulması, iyon dipol veya dipol-dipol kuvvetlerin etkisi ile gerçekleşir. Nadiren de olsa polarizasyon, tutulan maddede iyonizasyona neden olabilir. Adsorbent yüzeyindeki özellikler nedeniyle katalitik aktivite gösterebildiği gibi bazen de Al_2O_3 'de olduğu gibi bu aktivite nedeniyle madde polarlanabilir.

Adsorbentler, artan tutma gücüne göre şöyle sıralanabilir:

Sakkaroz, nişasta, magnezyum sitrat, talk, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgCO_3$, MgO , aktif silicagel, aktif Mg-silikat, aktif Al_2O_3 , aktif MgO , CaO , nötral Al_2O_3 , bazik Al_2O_3 , asidik Al_2O_3 , floridine (Fuller toprağı) ve aktif kömürdür (Kirk-Othmer 1963; Kirk-Othmer 1991; Dabrowski 2001; İnan 2004).

2.2.4. Adsorbsiyon izotermi

Bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanmış miktarının o maddenin gaz fazı veya çözeltildeki konsantrasyonu ile ilişkisini gösteren denkleme adsorbsiyon izotermi denir. Çözeltide kalan derişim C ile adsorblayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q arasındaki ilişkiler adsorbsiyon izotermi olarak tanınır. Adsorbsiyon izotermi matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için birçok yaklaşım mevcuttur (Malkoç 2005).

Adsorbent oranına göre izoterm çalışması

Sıcaklık sabit tutularak adsorbent yüzeyinde, adsorbe olan miktar ile adsorbsiyona katılmadan çıkan (adsorbe olmamış) miktarın ilişkilendirilmesine, adsorbsiyon izotermi denir. Denge eğrisi olarak da adlandırılır. Adsorbsiyon izotermi farklı şekillerde

gözlenebilir. Denge eğrisi çizildiğinde Şekil 2.4'te gösterilen başlıca beş karakteristik diyagram göze çarpar.

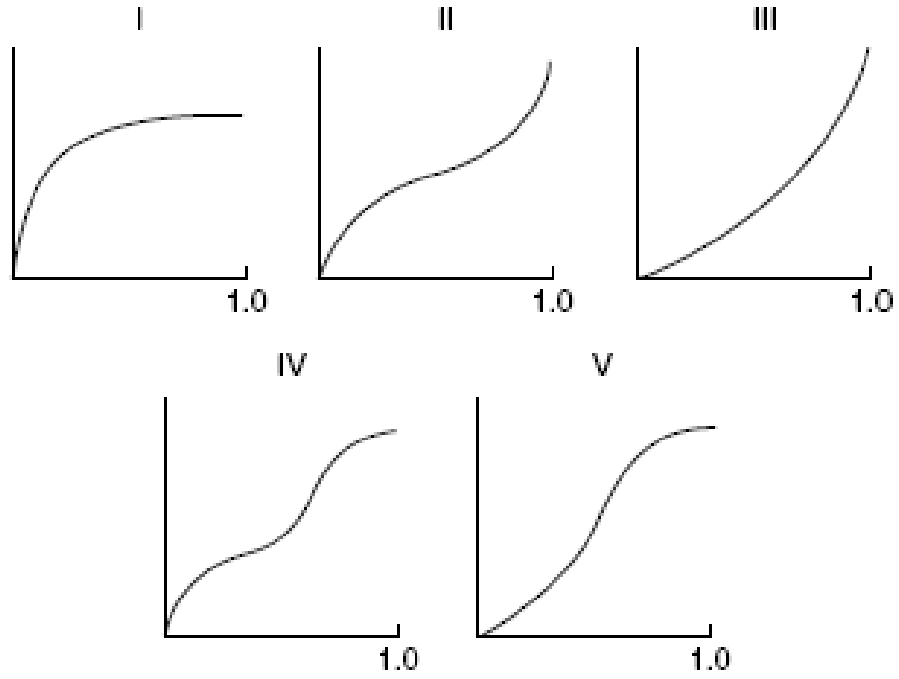
I. tip izotermle, genellikle Langmuir izoterm tipi uyuşur. Adsorbsiyonun bir kaç molekül tabaka ile sınırlı olduğu durumda gözlemlenen diyagramdır. Eğer kemisorpsiyon gerçekleşmişse yüzey merkezlerinin tümünün adsorbat tarafından kaplandığını gösterir. Fiziksel adsorbsiyon halinde ise I. tip izotermle mikroporoz katımlarla ulaşılır.

II. tip izotermle çoktabakalı fiziksel adsorbsiyonlarda ortaya çıkar. Diyagramda büküm noktaları göze çarpar. İzotermin büküm noktası genellikle ilk adsorblanmış tabakayı gösterir, relatif basıncın artmasıyla da ikinci ve daha sonra oluşacak diğer tabakalar, doyunluğa erene kadar devam eder. Bu izoterm çoğunlukla gözenekli olmayan veya mikroporoz katılarda görülür.

III. tip izotermle, adsorbsiyon ısılarının, adsorbentın sıvılaşıma ısısından daha düşük olmasıyla karakterize edilir. Böylece adsorbsiyon ilerledikçe ilave adsorbsiyon meydana gelir. Çünkü adsorblanmış tabaka ile adsorbat arasındaki etkileşme derecesi, adsorbat adsorbent etkileşmesinden daha büyüktür.

IV. tip izotermle de II. tipte olduğu gibi belirli büküm noktaları gözlenir ve ilk büküm noktası ilk tabakanın tamamlandığı anlamına gelir. Bu izoterm, gözenek yarıçapı yaklaşık 15-1000 Å olan gözenekli katılarda ortaya çıkar.

V. tip izotermle III. tip izotermle olduğu gibi adsorbent-adsorbat etkileşme potansiyelinin küçük olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Ancak V. tip izotermle ayrıca IV. tip izotermledeki gibi aynı aralıktaki gözenekle ilgili (Bansal and Goyal 2005; Erbil 2006).



Şekil 2.4. Adsorbsiyon izoterm tipleri

Adsorbsiyon izoterm eşitlikleri

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbentın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorblama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Yani adsorbsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Bunun yanında tüm adsorbsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka moleküle herhangi bir etkileşim içinde olmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorbsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorbsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorbsiyon adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorbsiyon enerjisi üniformdur. Adsorbsiyon entalpisi yüzey kaplamasından bağımsızdır. Adsorbsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorbsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorblanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Beyhan 2003).

Pratikte katı yüzeyleri hem geometri hem de kimyasal aktivite bakımından heterojendir. Ancak adsorblanacak ilk moleküller, ΔH 'ın negatif olacağı merkezleri tercih etme eğilimindedir. Bir tabakanın tamamlanmasına yaklaştıkça adsorbsiyon daha kolay olabilir (yani daha negatif ΔH). Çünkü iç etkileşmeler veya (kemisorpsiyonda) adsorblanmış tabakanın dipolar olması sistemin dışarıya daha fazla ısı vermesini sağlayabilir (Bansal and Goyal 2005). Langmuir izoterm modeli yüzey üzerinde tam olarak tektabakanın kaplanmasına tekebül eden maksimum adsorbsiyon kapasitesinin tahmini için seçilir (Jnr and Spiff 2004).

Langmuir izotermi, aşağıdaki formülle ifade edilir (Al-Haj Ali and El-Bishtawi 1997).

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m} C + \frac{1}{q_m b} \quad (2)$$

Eşitlikten q_m ve b değerleri hesaplanır.

Freundlich izotermi

Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorbsiyon alanları heterojendir, yani farklı türdeki adsorbsiyon alanlarından oluşmaktadır (Bansode *et al.* 2003). Aktif alanların heterojen enerji dağılımı ile adsorbent tarafından tek tabakalı (monolayer) adsorbsiyonu temel alan empirik bir modeldir. Tek tabakalı adsorbsiyonu temel alması bunun tek tabakalı olduğu anlamına gelmez, sadece bu tek tabakayı göz önüne alarak çok tabakalı olduğu hakkında fikir verir (Aksu *et al.* 2005). Metal

iyonlarının tutulumu çok tabakalı adsorbsiyon ile heterojen yüzey üzerinde meydana gelir. Çözelti adsorbatının miktarı konsantrasyondaki artış ile artar (Ramnani and Sabharwal 2005). Freundlich modeli adsorbent yüzeyi üzerinde adsorbatın adsorbsiyon şiddetini tahmin etmek için seçilir (Jnr and Spiff 2004).

Bu model aşağıdaki formülle gösterilmektedir (Bansode *et al.* 2003).

$$q = KC^{1/n} \quad (3)$$

$$\log \frac{X}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

K ve n sıcaklığa, adsorbente ve adsorbata bağlıdır (İnan 2004). Freundlich modeline uyması adsorbsiyonun çok tabakalı olabileceğini gösterir ve doğrunun lineer olması bunu kanıtlar. Sıcaklığın artması ile K düşerken n artar ve genelde n , 1'e ulaşır.

Burada daha genel olarak düşünülürse, bir bileşenin adsorbsiyonu üzerine pH ve bileşen iyonlarının etkilerinin görünmesine imkan sağlar ve bununla birlikte Freundlich eşitliğinin daha genel tipi pH ve bileşen iyonlarının konsantrasyonu değiştiği zaman kullanılabilir (Seader and Henley 1998).

En genel haliyle Freundlich eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_i = K \cdot C^{1/n} \cdot C_f^{1/m} \dots \quad (5)$$

Langmuir ve Freundlich izoterm esitlikleri seyreltik çözeltilere uygulanır (İnan 2004).

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi

Bu izoterm langmuir izotermine çok tabakalı adsorbsiyonuna müsade eden bir genişlemesidir. Bu izotermite ait denklem yani BET denklemi; adsorbatın herbir tabakası için adsorbsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşitlenmesiyle türetilmektedir. Multimoleküler adsorbsiyonda etki eden kuvvetler buharın yoğunlaşmasında etki eden

kuvvetlerle aynıdır. Adsorbent yüzeyi ile direkt temasta bulunan adsorbe olmuş moleküllerin ilk tabakası adsorbent ve adsorbent arasındaki etkileşimden meydana gelen adsorbsiyon kuvvetleri ile sınırlıdır. Bu nedenle ikinci ve daha sonraki tabakalardaki moleküller sıvı veya gaz fazındakilerle aynı özelliklere sahiptir (Bansal and Goyal 2005). İlk tabaka moleküller ikinci tabaka molekülleri için daha sonrakiler içinde bir önceki tabaka, potansiyel adsorbsiyon bölgesi olarak rol oynar. Adsorbsiyon enerjisi ilk tabakadan diğer tüm tabakalara hepsi için aynıdır. İlk tabakadaki moleküller katı yüzey moleküllerin etkilerinden dolayı farklı potansiyel enerjiye sahiptir:

$$U_1 = U_{ads.} = -U_{des.} \quad (6)$$

İkinci ve daha yüksek tabakalardaki moleküller sıvı kütlelerinde olduğu gibi aynı potansiyel enerjiye sahiptir:

$$U_2 = U_n = U_{siv.} = U_{buh.} \quad (7)$$

Tabakalar birbirleriyle enerjik olarak etkileşmezler. Yeni bir tabaka diğeri tamamen tamamlanmadan önce başlayabilir. Eşitlikte yoğunlaşma ve buharlaşma oranı her bir tabaka için aynıdır (Erbil 2006).

BET eşitliği gerçek izotermin ortaya çıkarılmasına yardım ettiği için adsorbsiyon çalışmalarında önemli rol oynar. Ayrıca adsorbent yüzeyinde tek tabaka oluşması için gerekli buhar ve gazın hacmi olan V_m için tatmin edici değerlerle birlikte ilk tabakadaki adsorbsiyon ortalama ısısı için uygun değerler verir.

BET izotermine uygunluk adsorbsiyonun çok tabakalı olduğunu göstermesinin yanı sıra aynı zamanda heteropoz yapıya sahip olabileceğini de gösterir.

BET izoterm modeli:

$$\frac{C}{(C_s - C)(q)} = \left(\frac{1}{Bq_m} \right) + \left(\frac{B-1}{Bq_m} \right) \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (8)$$

Eşitlikten q_m ve B değerleri hesaplanır (Oguz 2005).

Temkin izotermi

Freundlich izotermi, adsorbsiyon izotermi (q) yüzeydeki tutulum arttıkça normalde düşmesi nedeniyle Langmuir izoterminden çok daha geniş kabul görür. Bu etki yalnızca Freundlich izoterminde mümkündür; çünkü katı yüzeylerin heterojenliğini veren k terimini ve n 'yi içerir.

Adsorbsiyonun ısısında ne kadar çok düşüş olursa logaritmikten daha çok doğrusala yaklaşır ve bu da Temkin izotermine yol açar. Aslında izoterm, adsorbsiyon ısısının yüzey tutulumu ile lineer olarak düşen şartları içine alarak Langmuir adsorbsiyon izoterminden türetilir. Böyle bir etki yüzeyin, yüzey heterojenliğinden veya bir uniform yüzey üzerindeki itici güçlerden meydana gelebilir (Bansal and Goyal 2005). Temkin adsorbsiyon izotermi, adsorbatlar için adsorbentlerin adsorbsiyon potansiyelini değerlendirmek için seçilir (Jnr and Spiff 2004). Sıcaklığın artmasıyla B sabitinin değeri de artar ve bu da bize adsorbsiyonun endotermik olduğunu gösterir (Başar 2006).

Temkin izotermi aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$q = \frac{RT}{b} \ln(AC) \quad (9)$$

$$q = B \ln A + B \ln C$$

Burada:

$$\left(B = \frac{RT}{b} \right) \quad (10)$$

(Pearce *et al.* 2003; Akkaya and Özer 2005).

Halsey izotermi

Bu model yüzeyden nisbeten uzun mesafelerde çok tabakaların yoğunluğunu açıklama prosesidir. Halsey sabiti $\ln q$ 'ya karşı $\ln[\ln(1/C)]$ çizilmesinden tahmin edilir (Raj *et al.* 2003).

Halsey izotermi aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\ln q = [(1/n)\ln K] - (1/n)\ln[\ln(1/C)] \quad (11)$$

Bu eşitlik multi tabakalı adsorbsiyon için uygundur. Özellikle heteroporoz katılar bu eşitliğe uyabilir. Halsey eşitliğinin sabit n değeri artan sıcaklık ile azalır. n değerindeki azalma ile adsorbsiyon artar, bu da prosesin endotermik olduğunu gösterir (Karaca vd. 2006).

Henderson izotermi

Henderson izotermi aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\ln[-\ln(1-C)] = \ln K + n \ln q \quad (12)$$

Bu eşitlik tıpkı Halsey izoterminde olduğu gibi multi tabakalı adsorbsiyon için uygundur. Özellikle heteroporoz katılar bu eşitliğe uyabilir. Henderson eşitliğinin sabit n değeri artan sıcaklık ile azalır. n değerindeki azalma ile adsorbsiyon artar, bu da prosesin endotermik olduğunu gösterir (Başar 2006).

Dubinini-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinini-Radushkevich (D-R) izotermi adsorbsiyonun serbest enerjisi ve karakteristik gözenekliliğini tahmin etmek için genellikle seçilir (Jnr and Spiff 2004). D-R İzotermi, homojen adsorbsiyon bölgelerine gereksinim duymadığı için langmuir izoterminden daha geneldir (Ramnani and Sabhorwall 2005).

Bu izotermi matematiksel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir.

$$q = q_s \exp(-K_1 \varepsilon^2) \quad (13)$$

$$\ln q = \ln q_s - K_1 \varepsilon^2 \quad (14)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C) \quad (15)$$

$$E = (2K_1)^{-0.5} \quad (16)$$

İyonun bir molü katının yüzeyine çözelti içerisinde sınırsız transfer edildiği zaman, serbest enerji değişimi olarak tanımlanan E , yukarıdaki eşitlikte kullanılarak K değerinden hesaplanır (Malkoç 2006).

E 'nin büyüklüğü adsorbsiyon prosesinin tipini tahmin etmek için kullanılır (Oğuz 2005). E 'nin değeri 1-8 arasında ise fiziksel, 8-16 olduğunda kimyasal iyon değişimi ve 16 kJ/mol'den büyük ise kimyasal adsorbsiyon mevcuttur (Çabuk *et al.* 2006; Tahir and Rauf 2006; Sarı *et al.* 2007; Gübbük *et al.* 2008; Zheng *et al.* 2008).

Smith izotermi

Bu izoterm genelde heteropoz katılarda gözükmür ve çok tabakalı adsorbsiyon için uygundur. İzotermin genel eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q = W_b - W \ln(1 - C) \quad (17)$$

q ile $\ln(1-C)$ grafiğe geçirildiği zaman korelasyon katsayısının yüksek olması iddaa edildiği gibi heteropozluk ve çok tabakalılık açısından diğer izotermelere destek olması açısından önem taşır. Eğim ve kaymadan W ve W_b değerleri bulunur (Malkoç ve Nuhoğlu 2007).

2.2.5. Termodinamik parametrelerin hesaplanması

Adsorbsiyonun fiziksel veya kimyasal olup olmadığı hakkında fikir yürütebilmek için termodinamik parametrelere incelenmelidir. Böylece adsorbsiyonun ekzotermik veya endotermik karakterli olup olmadığı hakkında fikir yürütülebilir. Bunun yanısıra, ΔG değerine bakılarak, adsorbsiyonun kendiliğinden olup olmayacağına kararı verilebilir.

Adsorbsiyon katsayısı,

$$k = C_{\text{adsorbe olan}} / C_{\text{ads.olmayan}} \quad (18)$$

olarak hesaplanabilir. Buradan ΔG 'ler hesaplanır:

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (19)$$

Yine,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (20)$$

olduğu düşünülürse ΔG 'ye karşı T 'nin grafiği çizildiğinde ΔH ve ΔS hesaplanabilir (Malkoc ve Nuhoglu 2007).

2.2.6. Adsorbsiyonun aktivasyon enerjisi

Bir tepkimenin başlayabilmesi için, tepkimeye girecek taneciklerin sahip olmaları gereken en küçük enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Tepkime sıcaklığının değiştirilmesi, tepkime hız bağıntısında yer alan değerleri (derişim, bireysel dereceler ve hız sabiti) etkiler. Tepkime sıcaklığının 10°C artırılmasıyla, basit tepkimelerin hızı genelde 2-4 kat artar. Tepkime hızı ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi Svante Arrhenius 1889'da geliştirdiği bir denklemlerle ortaya koymuştur. Aşağıda da verilen bu denklem halen daha geçerliliğini korumaktadır:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

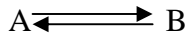
Farklı sıcaklıklarda tepkime hızları belirlendikten sonra $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği çizilerek eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanır (Saçak 2002).

2.2.7. Adsorbsiyon kinetiği

Adsorbsiyon kinetiklerinin modelleri adsorbentın uzaklaştırma oranı ile ilgilidir. Bu modeller adsorbsiyon ile geri kazanma proseslerinin planlanmasında önemlidir. Başlıca üç önemli reaksiyon hız modelinden bahsedilebilir. Bunlar aşağıdaki gibidir sınıflandırılabilir:

Geri dönüşümlü yalancı 1. mertebe reaksiyon hız modeli

Sıvıdan katıya metalin adsorbsiyonu, iki faz arasında kurulan denge ile tersine çevrilebilir reaksiyon olarak kabul edilir.



Bu model gerçeği yansıtırsa, reaksiyon için hız eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = -\frac{dC_t}{dt} = k_1 C_t - k_2 q_t = C_{t_o} \frac{dX_A}{dt} = k_1 (C_{t_o} - C_{t_o} X_A) - k_2 (q_o - C_{t_o} X_A) \quad (22)$$

Denge durumunda:

$$\frac{dq_t}{dt} = -\frac{dC_{t_o}}{dt} \quad (23)$$

$$X_{Ae} = \frac{K_c - (q_o / C_{t_o})}{K_c + 1} \quad (24)$$

$$K_C = \frac{q}{C} = \frac{q_o - Ct_o X_{Ae}}{Ct_o - Ct_o X_{Ae}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (25)$$

Denge değişimine dayanarak hız eşitliği:

$$\frac{dX_A}{dt} = (k_1 + k_2)(X_{Ae} - X_A) \quad (26)$$

Yukarıdaki eşitlik integre edilirse:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_C}\right)t \quad (27)$$

$$\ln[1 - U(t)] = -k_1' t \quad (21)$$

$$k_1' = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_C}\right) = k_1 + k_2 \quad (22)$$

$$U_{(t)} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{X_A}{X_{Ae}} \quad (28)$$

Zamana (t 'ye) karşı $\ln[1 - U(t)]$ grafiğe geçirilirse, k_1' ve k_1 , k_2 ve K_C değerleri bulunur. Lineer uygunluğun olması ve korelasyon katsayısının yüksek olması modelin adsorbsiyon mekanizmasına uygunluğunun bir göstergesidir (Ho and Meckay 1998; Ho and Ofomaja 2007; Vijayaraghavan *et al.* 2007; Malkoc and Nuhoglu 2007).

Yalancı 1. mertebe reaksiyon hız modeli

Lagergren yalancı birinci tip hız eşitliğini genellikle aşağıdaki eşitlik ile ifade etmiştir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q - q_t) \quad (29)$$

Yukarıdaki eşitlik sınır şartlarında integre edilirse:

$$\log(q - q_t) = \log q - \frac{k}{2,303} t \quad (30)$$

t 'ye karşı $\log(q - q_t)$ grafiğe geçirilirse, eğimden k bulunur ve korelasyon katsayısı lineer uygunluğun olup olmadığını gösterir (Ho and Meckay 1998; Ho and Ofomaja 2007; Vijayaraghavan *et al.* 2007; Malkoc and Nuhoglu 2007).

Yalancı 2.mertebe reaksiyon hız modeli

Yalancı ikinci tip model sorpsiyonun kinetiğini tanımlar. Katı fazın sorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Diğer modellere karşın yalancı ikinci derece reaksiyon modeli, adsorbsiyonun geniş alan üzerindeki davranışlarını ve hız kontrol adımı olan adsorbsiyon mekanizmasını tahmin eder. Yalancı ikinci derece reaksiyon modeli aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q - q_t)^2 \quad (31)$$

Eşitlik sınır şartlarında integre edilirse:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k q^2} + \frac{t}{q}} \quad (32)$$

Lineer formu,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q^2} + \frac{1}{q} t \quad (33)$$

Başlangıç sorpsiyon hızı,

$$h = k q^2 \quad (34)$$

O halde,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{q}}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q}t \quad (35)$$

t 'ye karşı t/q_t grafiğe geçirilirse, eğimden $1/q$ ve y eksenini kesim noktasından da h değeri bulunur. Deneysel ve hesaplanan q_t değerlerinin birbirine yakın olması ve lineer uygunluğun gözlenmesi yalancı ikinci mertebe reaksiyon modelinin adsorbsiyon mekanizmasına uygunluğunu gösterir (Ho and Meckay 1998; Ho and Ofomaja 2007; Vijayaraghavan *et al.* 2007; Malkoc and Nuhoglu 2007).

2.2.8. Adsorbsiyon mekanizmasının belirlenmesi

Mekanistik açıdan, deneysel verileri açıklamak için intra partiküler difüzyon ve external (dış) kütle transferi (tek tabakalı difüzyon) olarak tanımlanan, adsorbsiyon süresince gerekli basamakların tespiti için gereklidir.

Kütle transfer katsayısı β_L aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenebilir (Alkan *et al.* 2008).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+MK}\right) = \ln\left(\frac{MK}{1+MK}\right) - \left(\frac{1+MK}{MK}\right)\beta_L S_s t \quad (36)$$

Formülde kullanılan K sabiti Langmuir sabitidir.

Genellikle herhangi bir adsorbsiyon prosesinde peşpeşe birbirini izleyen üç ana geçiş basamağı vardır. Bunlar; film difüzyonu, intrapartiküler veya gözenek difüzyonu ve iç bölgelere sorpsiyondur. Adsorbsiyonda genellikle üç basamak arasında sonuncusunun hızlı olduğu düşünülerek hesaba katılmayıp ihmal edilebilir. Film difüzyonu veya gözenek difüzyonundan hangisi yavaş ise prosesi kontrol eden basamağın o olduğu söylenebilir (Ho *et al.* 1998). Weber ve Morris'e göre (Weber and Morris 1963), eğer tutulum oranını kontrol eden basamak intrapartiküler difüzyon ise adsorbe olan miktar (q_t) zamanın karekökü ile değişir. Böylece adsorbsiyonun oranı genellikle zamanın karekökünün bir fonksiyonu olarak adsorbent adsorbsiyon kapasitesi belirlenerek ölçülür. q_t ve $t^{0,5}$ grafiğe geçirilerek sorpsiyon prosesinin çözümlenmiş konveksiyon difüzyon ve küresel partiküller içerisinde difüzyon olarak meydana gelmiş olabileceği düşünülebilir. Weber ve Morris olarak bilinen eşitlik aşağıdaki gibidir (Alkan *et al.* 2008):

$$q_t = k_i \sqrt{t} + Z \quad (37)$$

Difüzyon katsayısı adsorbent yüzey özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Adsorbsiyon için difüzyon katsayısı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir (Kavitha and Namasivayam 2007; Wrang 2008):

$$f\left(\frac{q_t}{q_e}\right) = -\log\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)\right] = \frac{\pi^2 Dt}{2,3r_o^2} \quad (38)$$

Pseudo-second order modeli göz önüne alınarak hesaplanır (Alkan *et al.* 2008).

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot q_e} \quad (39)$$

Buradan yarılanma süresi yerine konularak hesaplanırsa,

$$t_{1/2} = \frac{0,030r_o^2}{D} \quad (40)$$

olduğu görülür.

İntrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler incelendiği zaman korelasyon katsayılarının yüksek olması adsorbsiyonun gözenek difüzyonu veya intrtrapartikler difüzyonla gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarır. Burada pH ve sıcaklık ile diffüzyon katsayısı değişebilir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorbentlerin özellikleri

Çay fabrikası atığı

Tarımsal ürünleri işleyen veya tarımsal aktivitede bulunan çeşitli işletmelerden her yıl önemli oranda ve değişik özelliklere sahip atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar çoğu zaman işletmelerin çalışma sahalarında büyük alanlar işgal ederek iş düzenini aksamasına bile yol açmaktadır. Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki devlete ait çay yaprağı işleyen fabrikalarda yılda yaklaşık 20 bin ton civarında çay atığı oluşmaktadır (Kacar 1987). Bölgedeki diğer özel kuruluşlarda düşünülürse bu miktar 30 bin tonun üzerine çıkmaktadır. Bu atıklar için henüz değerlendirme yönünden bir şey yapılmamaktadır.

Fabrika atığı çay, Doğu Karadeniz Bölgesi'ne ait Rize ilindeki Cumhuriyet Çay Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Hem baca hem de elek altı olmak üzere bu fabrikada iki tip atık oluşmaktadır. Bu araştırmada baca altı lifli çay fabrikası atığı (FTFW) kullanılmıştır.

Çay atığının bazı özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Deneylerden önce diğer çözülebilir safsızlıklardan ve renkli bileşiklerden arındırılmak için saf su ile rengi berraklaşana kadar birkaç kez yıkandı. Rengi giderilmiş ve temizlenmiş atık oda sıcaklığında bir kaç gün bekletilerek kurutuldu. Öğütücüde öğütülen atık daha sonra eleklerde tane boyutlarına göre ayrıldı.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan çay atığının bazı özellikleri

Yoğunluğu (g/cm ³)	0,119
Partikül boyutu (mm)	0,212-0,150
BET yüzey alanı (m ² /g)	0,702

Gül yağı fabrikası atığı

Dünyanın en önemli iki gül yağı üreticisi sırasıyla Türkiye ve Bulgaristan'dır. Bunları Fas, Bağımsız Devletler Topluluğu, Meksika, İran, Hindistan, Güney Afrika, Suudi Arabistan ve Mısır izlemektedir (Kürkçüoğlu 1988). Bu ülkelerin dışında Hindistan, Güney Afrika, S. Arabistan ve Mısır'da miktarları belli olmamakla beraber gül üretimi vardır. 1990 yılı verilerine göre dünyada toplam gül çiçeği üretimi 40 000 ton olup ülkelere dağılımı Çizelge 3.2'de verilmiştir (Kazaz 1997).

Çizelge 3.2. 1990 yılına ait gül üretiminde farklı ülkelerdeki üretim miktarları

Türkiye	22 000 ton
Bulgaristan	10 400 ton
Fas	3 600 ton
Meksika	1 800 ton
Bağımsız Devletler Topluluğu	1 800 ton
İran	450 ton

Türkiye'de, %62,4 ile en fazla üretim yapan şehirler Isparta, Afyon, Burdur ve Denizli'dir. Isparta'da gül çiçeği üretimi ortalama olarak 12 000 ton/yıl olmuştur.

Gül çiçeğinin işlenmesi esnasında, gül çiçeğinin yaklaşık 3 katı kadar su kullanılmaktadır. Gül yağı işleme proseslerinden çok fazla miktarda atıksu ile su muhtevası yüksek olan (%90) posa oluşmaktadır. Gül çiçeği miktarının yaklaşık iki katı kadar posa, iki katı kadar da atıksu üretilmektedir. Posa ve atıksu yılın toplam 45 günü boyunca oluşmaktadır (Özcan 1988). 1 kg gül yağı elde etmek için yaklaşık 3,5-4 ton gül çiçeği, 1 kg gül koncreti elde etmek için de yaklaşık 300-400 kg gül çiçeği

kullanılır (Kürkçüoğlu 1988).

Tesislerde oluşan gül posalarının depolandığı çukurlarda anaerobik ayrışma sonunda koku meydana gelmektedir. Gül posasındaki su muhtevasının fazla olması anaerobik şartların oluşmasına neden olmaktadır. Depolama çukurlarında gül posasının sezon boyunca (40-45 gün) su muhtevasının buharlaşma ve sızma yoluyla azalması için bekletilmesi esnasında çevreyi rahatsız edici kokular oluşmaktadır (Tosun vd. 2002).

Gül sanayiinden oluşan posanın boyutları hemen hemen homojen yapıdadır. Posa suya doygun halde olup su muhtevası %90 civarındadır. Benzer şekilde bu katı posanın organik madde muhtevası da %91 seviyesindedir. Gül posasının anaerobik olarak ayrıştırılması ile 0,28-0,26 L CH₄/g UKM metan oluşmaktadır. Oluşan gazın metan içeriği %72 olup atığın stabilizasyon süresi 15 gündür. Posanın su içeriği en son olarak bir pres vasıtası ile alınmaktadır. Gül posasının suyunu azalttıktan sonra aerobik kompostlaştırma yoluyla değerlendirmek de mümkün olabilmektedir. Elde edilecek ürün gül bahçelerinde, yeşil alanlarda kullanılabilir (Tosun vd. 2002).

Bu çalışmada kullanılan gül çiçeği posası 2006 Haziran ayında Sebat Ticaret Gül yağı Fabrikasından (Isparta) temin edilmiştir. Gül posasının bazı özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Deneylerden önce diğer çözülebilir safsızlıklardan ve renkli bileşiklerden arındırmak için saf su ile rengini atana kadar bir kaç kez yıkandı. Rengi giderilmiş ve temizlenmiş atık, oda sıcaklığında bir kaç gün bekletilerek kurutuldu. Öğütücüde öğütülen atık daha sonra eleklerde tane boyutlarına göre ayrıldı.

Çizelge 3.3. Deneyde kullanılan gül posasının bazı özellikleri

Yoğunluğu (g/cm ³)	0,076
Partikül boyutu (mm)	0,212-0,150
BET yüzey alanı (m ² /g)	0,923

Zeytinyağı fabrikası atığı (Prina)

Olea Europea Sativa (Haffg (Linne)) türüne giren çeşitli zeytin meyveleri normal iriliği aldığı ve yağ teşekkülünün maksimum seviyeye ulaştığı zaman toplanarak muhtelif fiziksel metodlarla yağın karasudan ayrılması ile zeytinyağı elde edilir. Zeytinyağı elde edilirken, zeytinyağı ile beraber yan ürün olarak da prina ve karasu oluşur. Prina zeytinyağı fabrikalarında zeytinin sıkılmasından sonra arta kalan zeytin küspesine verilen isimdir (Malkoç 2005).

Geleneksel hidrolik pres veya sürekli santrifüjleme işlemi uygulayan zeytinyağı fabrikalarından elde edilmesine bağlı olarak iki tip prina tipi mevcuttur. Bu iki tip prina sırasıyla %25-30 ve %45-55 nem içermeleri ile birbirinden ayrılmaktadır.

Diğer taraftan, zeytinden elde edilecek prina ve yağ miktarı her ne kadar yetiştirme tekniğine, zeytin çeşidine ve yağa işleme vb. durumlara bağlı ise de ortalama olarak 100 kg zeytinden 15-22 kg zeytinyağı ve 35-45 kg prina elde edilebilmektedir. Modern sürekli sistemlerden elde edilen prina klasik sistemlerden gelen prinaya oranla daha çok nem ve daha az yağ içerdiği için daha düşük ticari değer taşımaktadır. Yağlı prinayı teşkil eden temel bileşenlerin su, yağ ve katı maddeler (kabuk, meyve eti, çekirdek parçaları) olduğu, 100 kg zeytinden 40 kg'a kadar yağlı prina elde edildiği bilinmektedir. Zeytinden yağ çıkarıldıktan sonra elde edilen prinada kalan yağın daha sonra yeniden çözücü (hekzan) ekstraksiyonu ile bir miktar daha alındığı, elde edilen yağa "prina yağı", kalan prinaya da "yağsız prina" denilir. 100 kg prinadan ortalama 60-70 kg yağsız kuru prina elde edildiği ve enerji değeri 4000 kCal/kg olan prinanın yakacak olarak kullanılması gerektiği görülmektedir (Kurtulus 2004).

Bu çalışmada kullanılan prina Ege Bölgesi'nde Manisa ili çevresindeki zeytinyağı fabrikalarının atıklarından toplanmıştır. Prinanın bazı özellikleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Deneylerden önce diğer çözülebilir safsızlıklardan ve renkli bileşiklerden arındırmak için saf su ile bir kaç kez yıkandı. Rengi giderilmiş ve büyük oranda temizlenmiş atık, oda sıcaklığında bir kaç gün bekletilerek kurutuldu. Öğütücüde öğütülen atık daha sonra eleklerde tane boyutlarına göre ayrıldı.

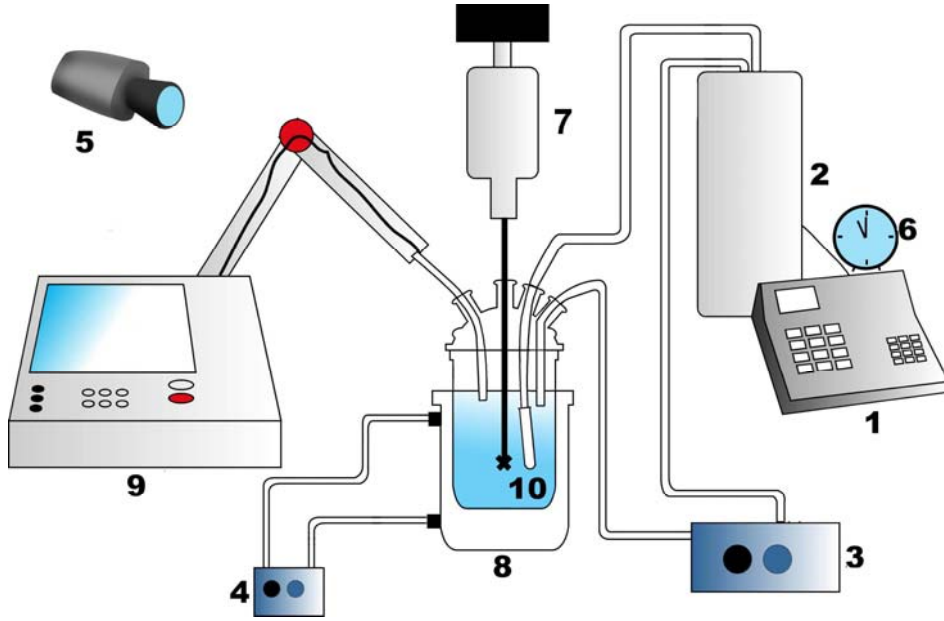
Çizelge 3.4. Deneyde kullanılan prinanın bazı özellikleri

Yoğunluğu (g/cm ³)	0,151
Partikül boyutu (mm)	0,212-0,150
BET yüzey alanı (m ² /g)	0,7902

3.2. Deney Sistemi

Deneylerde nükleer tıpta en çok kullanılan radyoaktif maddelerden ²⁰¹Tl ve ⁶⁷Ga adsorbe edilecek madde olarak seçildi. Bunların sadece radyoaktif halleri değil, kararlı hale geçtikten sonraki halleri de, sırasıyla metal atığı olan civa ve çinkoya dönüştüğü için artırılması ayrıca önem taşımaktadır.

Adsorbent olarak çay fabrikası atığı, gül posası ve prina kullanılmıştır. Adsorbsiyon çalışmalarında 1000 ml'lik ceketli bir reaktör içerisine 500 ml saf su konularak pH'ı ayarlanmıştır. Ceketli reaktör sıcaklık ayarı yapabilen bir sirkülatöre bağlanarak ortamın sıcaklığının istenen sıcaklıkta sabit kalması sağlanmıştır. Ceketli reaktörün üst kısmından bir karıştırıcı ile sürekli karıştırma yapılmıştır. Yine bu ortamda adsorbsiyonun ne kadar gerçekleştirildiğini izlemek için radyasyonu ölçen bir dozimetre kullanılmıştır. Bu dozimetre ceketli reaktörden sıvıyı bir hortumla alıp o hortum hacmindeki radyasyonu ölçerek tüm ortamdaki radyasyon hakkında fikir vermiştir. Dış ortamdan etkilenmemesi için bu doz kalibratörünün ağzından sadece hortumun geçeceği delikler açılarak kurşun bloklada örtülmüştür. Ceketli reaktördeki hortumun ucu da hiçbir şekilde radyoaktif maddeyi adsorbe etmeyecek ve katı adsorbentları geçirmeyecek uygun bir süzgeçle de kapatılmıştır. Tüm bu işlemleri yaparken ortamı izlemek ve kayıt altına almak için bir kamera kullanıldı. Bu şekilde hem yapılan tüm deneyler kayıt altına alındı, hem de farklı bir yerde görüntülere bakılarak deneysel verilerin okunması nedeniyle çalışana vereceği zarar mevcut şartlar içerisinde en aza indirilmeye çalışıldı. Deney sistemi Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



- | | | |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1. Radyoaktivite dozimetresi | 4. Sirkülasyon banyosu | 7. Mekanik karıştırıcı |
| 2. Radiyoaktivitenin ölçüldüğü kuyu | 5. Video Kamera | 8. Ceketli reaktör |
| 3. Pompa | 6. Saat | 9. pH metre |
| | | 10. Filtre |

Şekil 3.1. Deney sistemi

Çizelge 3.5. Deneysel parametreler ve bunların aralıkları

<i>pH</i>	<i>Adsorbent miktarı, g/L</i>	<i>Karıştırma hızı, rpm</i>	<i>Partikül boyutu, mm</i>	<i>Sıcaklık, °C</i>
2,0-10,0	1,0-15,0	300-720	0,15-0,71	10,0-40,0

3.2.1. Radyoaktif maddelerin adsorbsiyon öncesi hazırlanması

Radyoaktif madde olarak seçilen ^{201}Tl ve ^{67}Ga haftanın aynı günleri kullanılmak üzere önceden o haftaya ait fabrika bilgileri üretici firmadan alınarak hesaplamalar yapıldı. Birim kütledeki aktivite miktarına spesifik aktivite denir (Saha 1984 b). Çalışmalarda ^{201}Tl ve ^{67}Ga 'nin ortalama spesifik aktiviteleri sırasıyla 2782 GBq/mg, 370 MBq/ μg

olarak alınmıştır. Spesifik aktiviteleri göz önünde bulundurularak ve kalibrasyon tarihlerine bakılarak haftanın o gününde maddenin içeriği hakkında hesaplamalar yapıp miktar tespit edildi. Önceden pH'ı, sıcaklığı, karıştırma hızı ayarlanmış saf su içerisine adsorbent eklenek kararlı hale getirildi. Yine radyoaktif madde doz kalibratörü vasıtasıyla kullanılmak istenen miktar bir enjektör içine çekilip adsorbe edilecek reaktör içerisine eklendi. Enjektör içerisinde kalan ve adsorbsiyona katılmayan miktarda daha sonra ölçülerek toplam miktardan düşüldü.

Nükleer tıp merkezlerinde bir hastaya ortalama 5 000 μCi ^{201}Tl ve 8 000 μCi ^{67}Ga verilmekte, hasta bunun büyük bir kısmını aynı gün içerisinde idrar veya dışkı olarak merkezin tuvaletlerine bırakmaktadır. Deneylede hastanın idrar veya dışkısında seyrelterek bir seferde bırakacağı miktar, ortalama yarım litrede 800 μCi ^{201}Tl ve 500 μCi ^{67}Ga olacağı tahmin edildi ve bu miktar konsantrasyon miktarı olarak belirlendi.

Deneylede, hastalara verilen aktivite miktarı, kullanılan miktarlar olup bunların daha sonra idrarla atma oranları göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Daha yüksek oranlara çıkılması çalışma koşullarının ağırlığı, çalışana vereceği zararlar ve ürün teminindeki zorlukla birlikte, pahalı olması nedeniyle mümkün olmamıştır.

Ortamın sıcaklığı, PH'ı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve adsorbentın cinsine göre deneyler yapılmıştır. Bunlarla ilgili aralıklar Çizelge 3.5' de verilmiştir.

Bu parametrelerden biri incelenirken diğerleri sabit tutulmuştur. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda sabit değerler olarak pH için pH 7, sıcaklık için 20°C , tane boyutu için 0,150-0,212 mm ve karıştırma hızı için 600 rpm olarak belirlenmiştir. ^{67}Ga 'de ise pH, zeytinde pH 10, gül posası ve prina için pH 2, diğer parametreler tüm adsorbentlerde, sıcaklık için 20°C , tane boyutu için 0,150-0,212 mm ve karıştırma hızı için 600 rpm olarak belirlenmiştir.

3.2.2. Kullanılan analiz yöntemleri

Kullanılan adsorbentlerin zeta potansiyellerinin ölçülmesi

Bir partikülün yüzeyindeki elektriksel potansiyele zeta potansiyeli denir (Boonamnuayvitava *et al.* 2003). ²⁰¹Tl ve ⁶⁷Ga gideriminde yüzey yüklerinin etkisini incelenmesi için zeta potansiyel ölçümü çalışmaları yapılmıştır. Bu ölçümler, Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır.

Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Ölçümler 1 g adsorbent / 100 ml saf su konsantrasyonunda ve pH değerine bağlı olarak 5 dakikalık bir karıştırma süresinden sonra yapılmıştır. Tüm deneylerde pH ayarlayıcısı olarak ortamlarda H₂SO₄, alkali ortamlarda ise NaOH kullanılmıştır. pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Adsorbentin negatif yük yoğunluğunun fazla olması, metal iyonlarının pozitif yükleri ile adsorbsiyon için mevcut olan aktif bölgeler arasındaki etkileşimin büyük olması anlamındadır (Malkoç 2005).

Her üç adsorbentin de zeta potansiyeli Çizelge 3.6'da verilmiştir. Her üç adsorbentin zeta potansiyeli pH 10'a yaklaştıkça negatifliği artmaktadır. pH < 4'ten itibaren ise ortamın iyonik şiddetinden dolayı herhangi bir değer ölçülememiştir. Düşük pH'da çok sayıda H⁺ iyonları yüzeydeki negatif yüklü iyonlar ile etkileşerek yüzeyin negatif yükünün azaltır, yüksek pH'da ise ortamdaki OH⁻ iyonları yüzeydeki pozitif yüklerle etkileşime girerek ortamı nötralize etmesinin yanısıra yüzey yükünün negatif olmasına yol açar. Bu nedenle yüzey yükleri üzerinde ortamın pH'ı etkin şekilde rol oynar. Adsorbe edilecek maddenin yüküne göre asitlik ve bazlık durumunun ve bunların etkisi önemi oldukça fazladır (Bishnoi 2004; Tewari 2005; Malkoç 2006)

Çizelge 3.6. Farklı pH değerlerinde adsorbentlerin zeta potansiyel değerleri

pH		2	4	6	7	8	10
Zeta Potansiyeli	Çay atığı	-	-41,8	-43,8	-48,9	-56,4	-78,4
	Gül posası	-	-29,3	-30,7	-36,6	-62,8	-63,2
	Prina	-	-36,5	-38,6	-41,5	-54,1	-54,7

BET yöntemi ile adsorbentın yüzey alanının saptanması

Branauer, Emmet ve Teller, monomoleküler adsorbsiyon tabakası için türetilen Langmuir eşitliğini geliştirerek yeni bir izoterm eşitliği türetmişlerdir. Burada katı bir yüzey üzerinde multimoleküler adsorbsiyon tabakalarının oluştuğunu varsaymışlardır. Bu eşitliğe göre adsorbent yüzeyini kaplayan tek moleküler adsorbsiyon tabakasını oluşturmak için gerekli olan gazın hacmi bilindiğinde adsorbentın yüzey alanını hesaplamak mümkündür. Yüzeyi kaplayan tek moleküllü filmin yoğunluğu, aynı sıcaklıkta yüzeyde adsorblanan sıvının yoğunluğuna eşit ise adsorblanan her molekülün yüzeyde bir hacim kapladığı kabul edilmiştir (İnan 2004).

Toplam yüzeyi veren eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\dot{S} = \eta \dot{S}_o \quad (41)$$

$$\sigma = \frac{\eta}{M} \cdot \dot{S} \quad (42)$$

Katı yüzey üzerine adsorblanan gazın azot, argon ve karbondioksit olması halinde \dot{S}_o değerleri sırasıyla $16,2 \text{ \AA}^2$; $14,4 \text{ \AA}^2$; $17,0 \text{ \AA}^2$ dir (Daniels *et al.* 1962; Berkem ve Aykut 1977; İnan 2004).

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi organik kimyada çokça kullanılan bir tekniktir. Bu teknikle bir organik molekülde bulunan fonksiyonel grupları bulmak mümkündür. Üretilen bir IR ışık demetini organik moleküllere odaklandırıp, organik moleküller tarafından absorplanan veya yansıtılan ışık yoğunluğundan faydalanarak moleküllerin titreşim (salınım) durumunu algılanır ve moleküllerde bulunan yapısal elamanların tanımlanmasında kullanılır. FTIR spektrometresi fonksiyonel grupların tipik titreşimlerini algılayarak, başka hiçbir kimyasal deneyle algılanma şansı olmayan bu fonksiyonel grupların kimyasal yapıdaki varlığını belirler. Çalışma prensibi; aynı şiddete sahip geniş bir IR ışık bandının organik molekülden geçerken, organik moleküllerin bu banttaki enerjinin bir kısmını absorbe etmesi ve diğer kısmını yansıtırken aygıtta bu bantta meydana gelen düşüş ve çıkışların kaydedilmesi esasına dayanır. Bu bantta meydana gelen düşüş ve çıkışlar IR spektrumu olarak algılanır.

Elektromanyetik spektrumu infrared bölgesi, görünür spektrumun sonunda mikrodalga bölgesine kadar uzanır. Bu bölge dalga boyu 770 nm ile 1000 μm arasında olan veya diğer bir deyişle dalga sayısı 12900- 10 cm^{-1} arasında olan ışık demetini içerir.

IR bölgesi genelde üç alt bölgeye ayrılır; yakın- infrared bölgesi (12900- 400 cm^{-1}), orta infrared bölgesi (4000- 200 cm^{-1}), uzak infrared bölgesi (100- 10 cm^{-1}). İnfrared adsorbsiyon ölçümlerinde, en çok kullanılan spektral bölge orta infrared bölgesidir.

İnfrared (IR) spektroskopisi, infrared ışık demeti ile madde arasındaki etkileşimleri inceler. İnfrared enstrümantasyon, dispersive ve nondispersive olarak iki sınıfa ayrılır. Dispersive enstrümanlarda, kızıl ötesi- görünür dispersive spektrometrelerinde olduğu gibi prizma ya da grating kullanılır. Nondispersive spectrometrelerinde interferans filtreler, lazer kaynakları ya da Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresinde olduğu gibi interferometre kullanılır.

Fourier transform sistemlerinde infrared ışık demeti, Michelson interferometre kullanılarak analiz edilir. Michelson interferometre, hareket edebilen ve hareketsiz

duran iki düz ayna ve bir demet ayırıcıdan oluşur. İki ayna, aralarında dik açı oluşturacak pozisyonda yerleştirilmiştir (Robinson 1987; Willard *et al.* 1988; Ingle and Crouch 1988; İnan 2004; Malkoç 2007).

FTIR spektrumlarının belirlenmesi Perkin-Elmer One Model Spektrometresinde yapılmıştır.

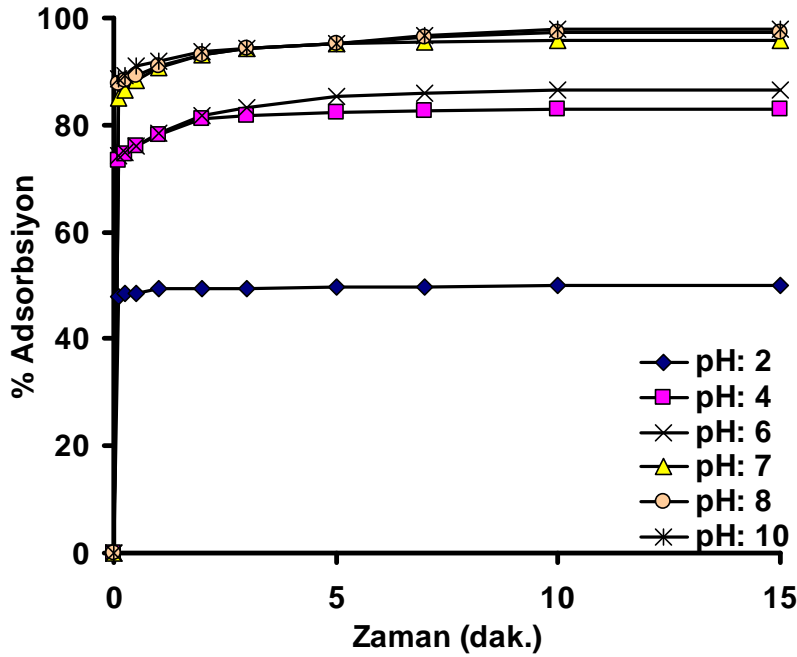
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Çay Fabrikası Atığının ^{201}Tl 'i Adsorbsiyonu

Nükleer tıpta çok fazla kullanılan ^{201}Tl 'i, çay fabrikası atığı kullanılarak sulu çözeltiden arındırılması yapıldı. 10. dakikada kararlı hale geldiği için değerler bu süre göz önüne alınarak hesaplandı ve değerlendirildi. Adsorbsiyona etki eden parametreler, belirli şartlar altında, cam reaktör içerisinde incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

4.1.1. ^{201}Tl 'in çay ile adsorbsiyonunda pH'nın etkisi

Atık çay ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda başlangıç pH değeri 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.1 'de verilmiştir:

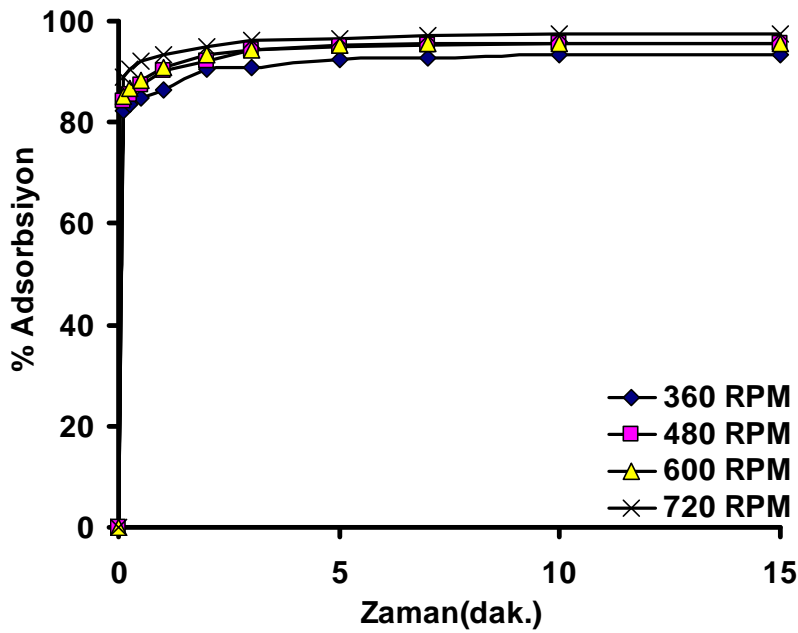


Şekil 4.1. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda pH'nın etkisi

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin pH= 10,0'da olduğu gözlenmiştir. Ancak pH= 7,0'dan itibaren sonuçlar birbirine çok yakın olup anlamlı bir değişim gözlenememiştir. pH= 10,0'da, ^{201}Tl 'in %97,8'i 10. dakikada tutulurken aynı şartlarda pH= 2,0'da ^{201}Tl 'in %49,4'ü tutulduğu Şekil 4.1'de görülmektedir. Çay atığının zeta potansiyeli pH 10'a gittikçe negatifliğinin arttığı Çizelge 3.6'da görülmektedir. pH 4'de zeta potansiyel değeri 41,8 iken pH 7'de -48,9 ve pH 10'da -78,4'e inmiştir. Bu da artı yüklü olan Tl'un bazik ortamda daha verimli tutulacağına göstergesidir. Zaten pH 10'a yaklaştıkça verimde o oranda artmaktadır.

4.1.2. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Bu çalışmada atık çay ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda karıştırma hızı olarak 360, 480, 600 ve 720 rpm hızları değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir:



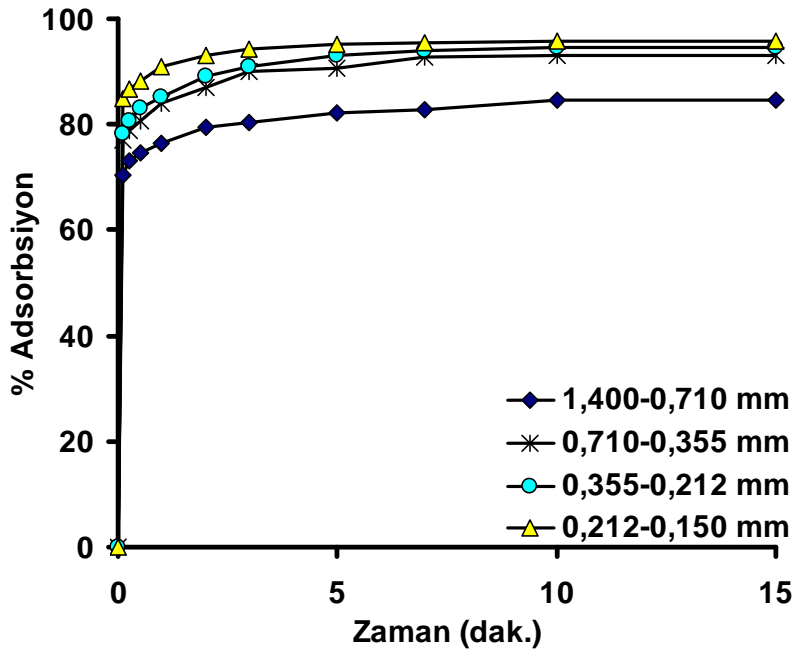
Şekil 4.2. ^{201}Tl 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin 720 rpm'de olduğu gözlenmiştir. 720 rpm'de ^{201}Tl 'in 10. dakika içerisinde %97,5'i tutulurken aynı şartlarda 320 rpm hızda ^{201}Tl 'in %93,4'ünün tutulduğu Şekil 4.2'de görülmektedir.

Karıştırma hızı artırıldıkça katı partiküllere, sıvı içerisindeki Tl iyonlarının ulaşması daha kolay olmaktadır. Bunun nedeni, karıştırma hızının artması ile katı yüzeyinde, direnç olarak ortaya çıkabilecek sıvı film tabakasının incelmeye düşünebilir.

4.1.3. ^{201}Tl 'in çay ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

Bu çalışmada ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda tane boyutu olarak 1,4-0,71 mm; 0,71-0,355 mm; 0,355-0,212 mm; 0,212-0,150 mm çay atığı değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı tane boyutlarında, ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi, Şekil 4.3'te verilmiştir:

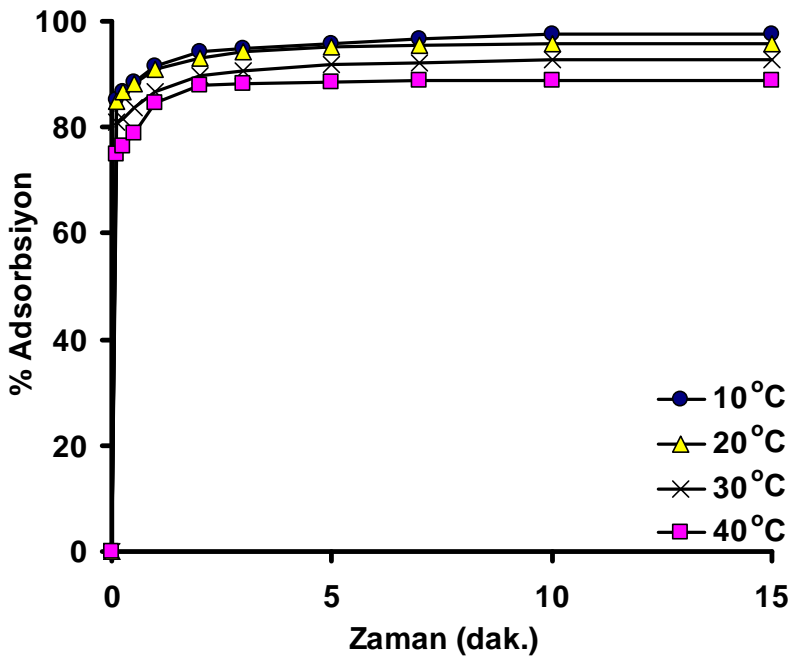


Şekil 4.3. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin 0,212-0,150 mm çay atığında olduğu gözlenmiştir. 0,150-0,212 mm atık çay içerisinde, ^{201}Tl 'in 10. dakika içerisinde %97,1'i tutulurken aynı şartlarda 1,4-0,71 mm atık çay içerisinde, ^{201}Tl 'in %84,5'inin tutulduğu Şekil 4.3'te görülmektedir. Yüzey alanı genişledikçe verimin artması beklenen bir sonuçtur.

4.1.4. ^{201}Tl 'in çay ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

Bu çalışmada ^{201}Tl 'in atık çay ile adsorbsiyonunda ortam sıcaklığı 10, 20, 30, 40°C'de incelenmiştir; farklı ortam sıcaklıklarında ^{201}Tl 'i atık çay ile giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. ^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme verimi, ortam sıcaklığının 10°C olduğunda gerçekleştiği gözlenmiştir. 10°C ortam sıcaklığında ^{201}Tl , 10. dakika içerisinde %97,5'i tutulurken, aynı şartlarda, ortam sıcaklığı 40°C olduğunda, ^{201}Tl 'in %88,7'sinin tutulduğu Şekil 4.4'te görülmektedir.

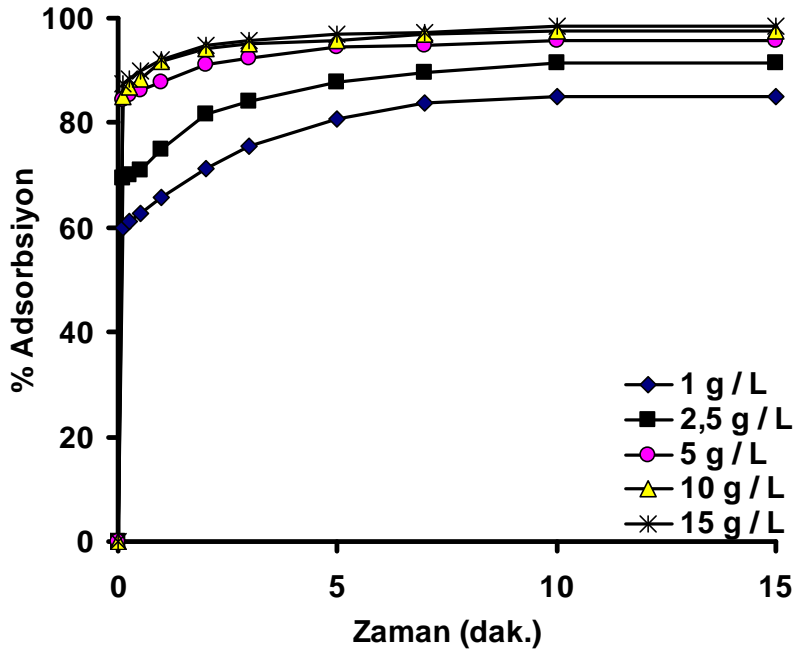


Şekil 4.4. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

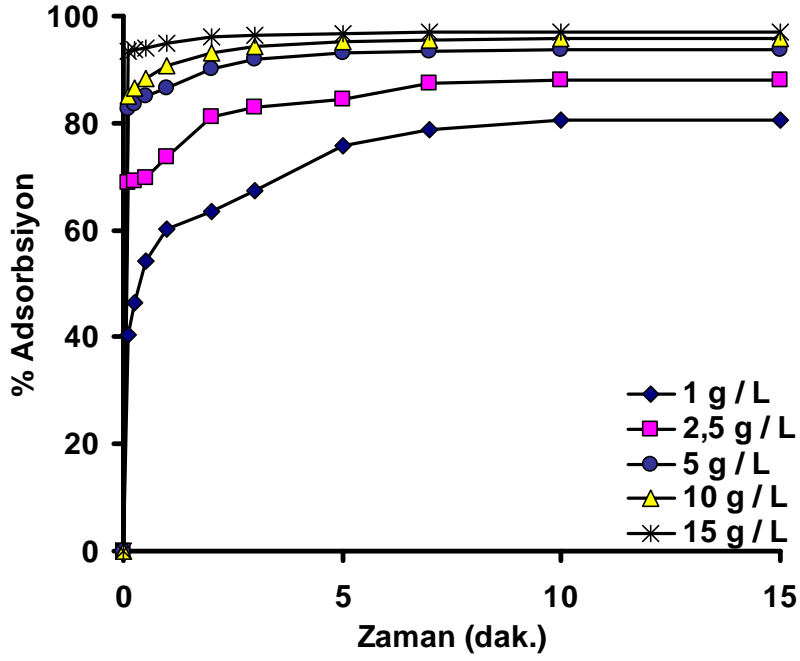
Sıcaklığın etkisi, diğer parametrelere göre daha belirgindir, sıcaklık arttıkça verimin düşmesi, adsorbsiyonun fiziksel ve ekzotermik karakterli olacağını düşündürmektedir.

4.1.5. ^{201}Tl 'in çay ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi

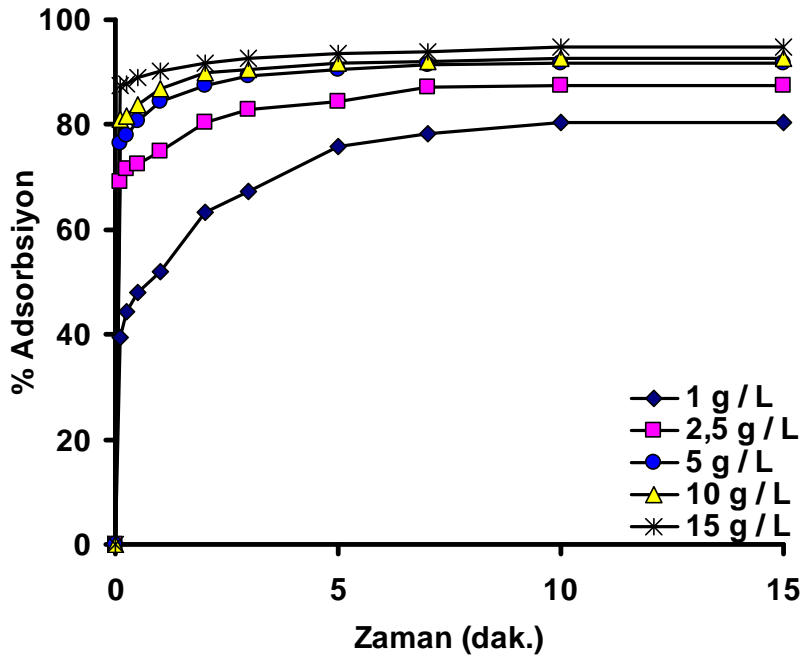
Bu çalışmada atık çay ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda adsorbent oranı olarak, 1 litre sıvıya karşılık 1; 2,5; 5; 10 ve 15 g katı/ sıvı atık çay değiştirilerek kullanılmış ve 10, 20, 30, 40°C'de adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbsiyon izotermelerini çıkarmak için adsorbe edilecek Tl'un oranını değiştirmek yerine, adsorbent olan çayın miktarı değiştirilerek, 4 farklı sıcaklıklarda adsorbent ve adsorbe edilecek madde arasındaki ilişki gözlemlenmiştir. Burada sabit şartlar olarak ortam sıvısının pH'ı 7,0; adsorbent tane boyutu 0,150-0,212 mm ve karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorbent oranı değerlerinde ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8'de verilmiştir. Bunlara ait 10. dakika verimleri, Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. 10. dakikadan itibaren, bir değişim gözlemlenmediği için tüm hesaplamalar, kararlı hale ulaşılan 10. dakikadaki değerler üzerinden yapılmıştır.



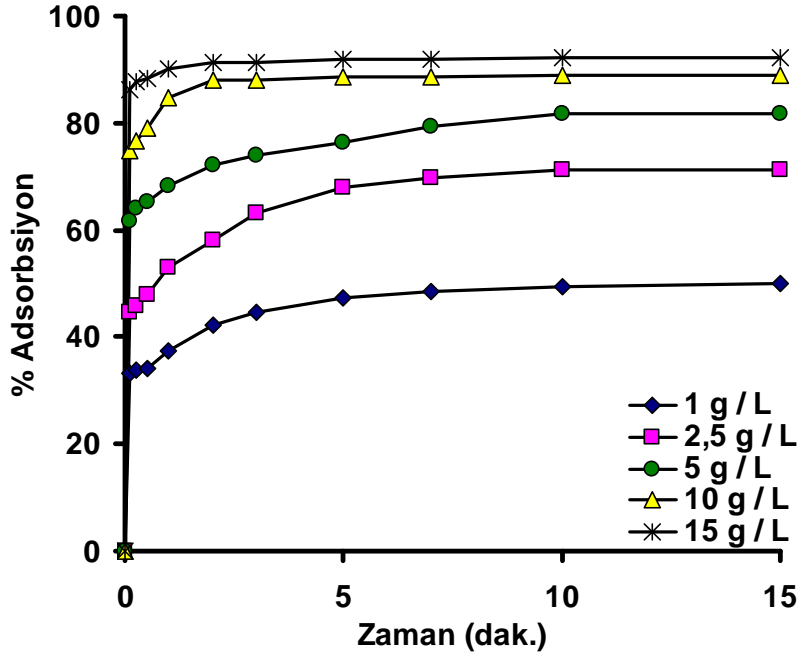
Şekil 4.5. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 10°C'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.6. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.7. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.8. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı/ sıvı çay atığı için dengedeki adsorbsiyon değerleri

Sıcaklık, $^\circ\text{C}$	Adsorbent miktarı, g/L	Adsorbsiyon verimi, % Ads.
10	1,0	85,1
	15,0	98,4
20	1,0	80,4
	15,0	97,0
30	1,0	80,3
	15,0	94,7
40	1,0	49,3
	15,0	92,3

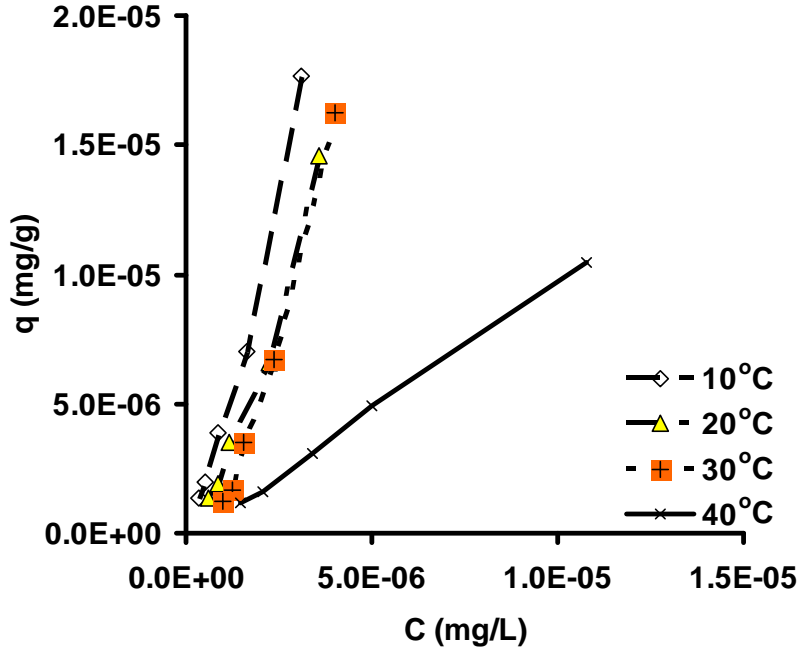
Bu değerlere bakıldığında adsorbent miktarı arttıkça adsorbsiyonun arttığı görülmektedir. 20°C 'de, 10. dakika sonunda 1 g katı/ sıvı çay atığı için adsorbsiyon oranı %80,4 iken 15 g katı/ sıvı çay atığı için oran, %97'ye çıkmaktadır. Artan

adsorbent oranıyla adsorbsiyonun artması, ^{201}Tl 'i adsorbe edecek aktif alanların artmasıyla izah edilebilir. Artan adsorbent oranı, sıcaklığın etkisi 10. dakikadaki denge değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu çizelgeye bakıldığında 1 g katı/ sıvı çay atığı 10°C 'de, %85,1 iken 40°C 'de, %49,3'tür. 15 g katı çay atığı/ sıvıda ise bu oranlar 10°C 'de %98,4 iken 40°C 'de %92,3 olarak değişmektedir. Tüm bu verilerden hareketle azalan sıcaklıkla adsorbsiyonun artması, fiziksel adsorbsiyonun olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

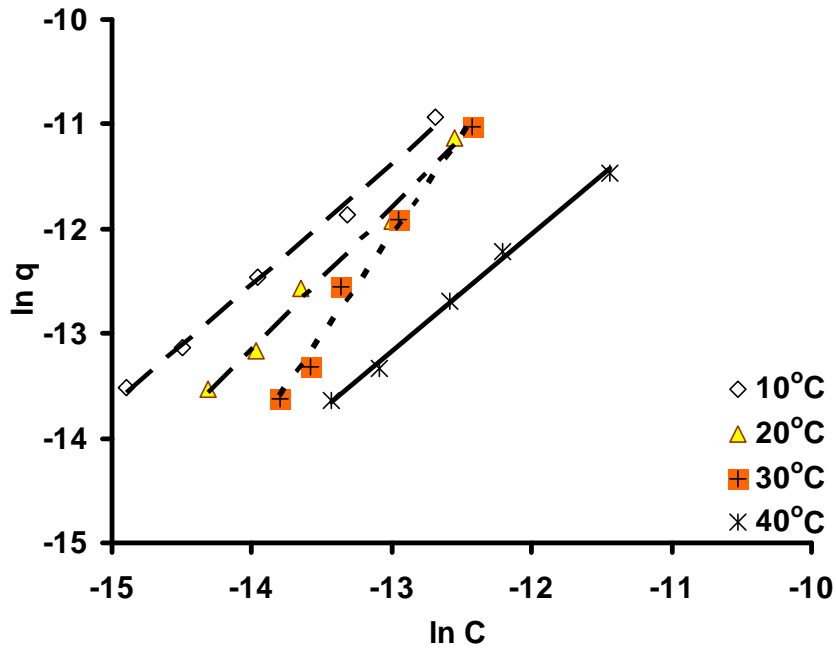
4.1.6. İzoterm çalışması

Adsorbsiyon izoterminin amacı sıcaklığı sabit tutarak, adsorbent yüzeyinde adsorbe olan miktar ile adsorbe olmayan miktarları ilişkilendirmektir. Adsorbe edilen radyoaktif madde ^{201}Tl olduğu ve bunun da radyasyon enerjisi yüksek olduğu için adsorbenti sabit tutup adsorbe edilecek maddeyi artırmak yerine adsorbentin miktarını artırıp adsorbe edilecek radyoaktif madde sabit tutularak izotermeler çıkarılmıştır. Böylece çevreye ve çalışanlara verilen zarar en aza indirilmeye çalışıldı. Zaten çalışılan değerlerin üzerine çıkmak tehlike teşkil ettiği için çalışmak ta mümkün değildir.

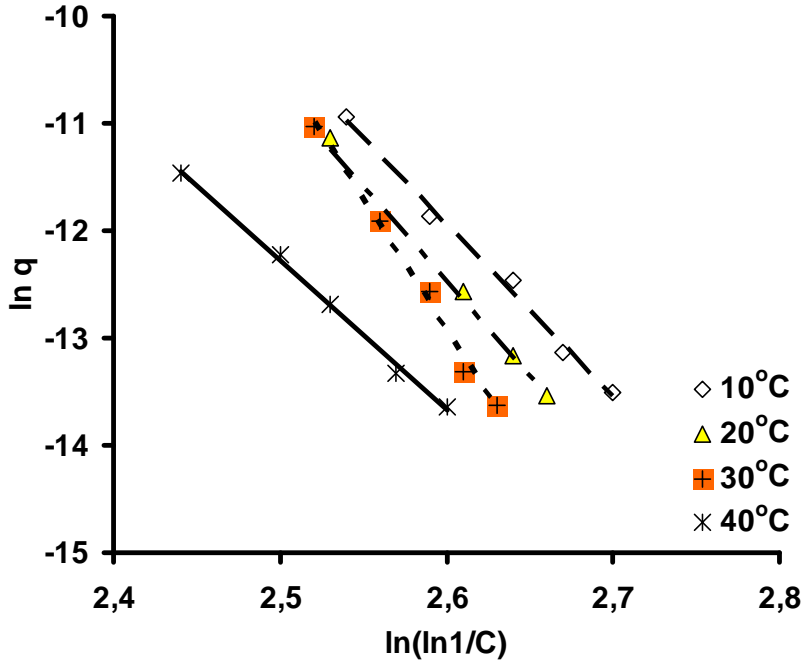
Adsorbsiyon izotermeleri büyük bir değişim sergiler. Elde edilen veriler grafiğe geçirildiğinde çok küçük de olsa büküm noktaları görülmektedir. Belirgin olarak II. Tip olarak gözükmesine de gerek büküm noktaları gerekse adsorbentin mikroporoz olması bu tip izotermeler örtüşmektedir. BET analiz sonucunun adsorbentin mikroporoz olduğunu göstermesi de savı desteklemektedir. Bu büküm noktaları genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tamamlanmasıyla ortaya çıkar ve konsantrasyonun artmasıyla iki veya daha çok tabaka, doygun adsorblanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir (Bansal and Goyal 2005; Erbil 2006). Aşağıda farklı izoterm modellerine göre çıkarılmış Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve bunlara ait değerlerin verildiği Çizelge 4.2 sunulmuştur.



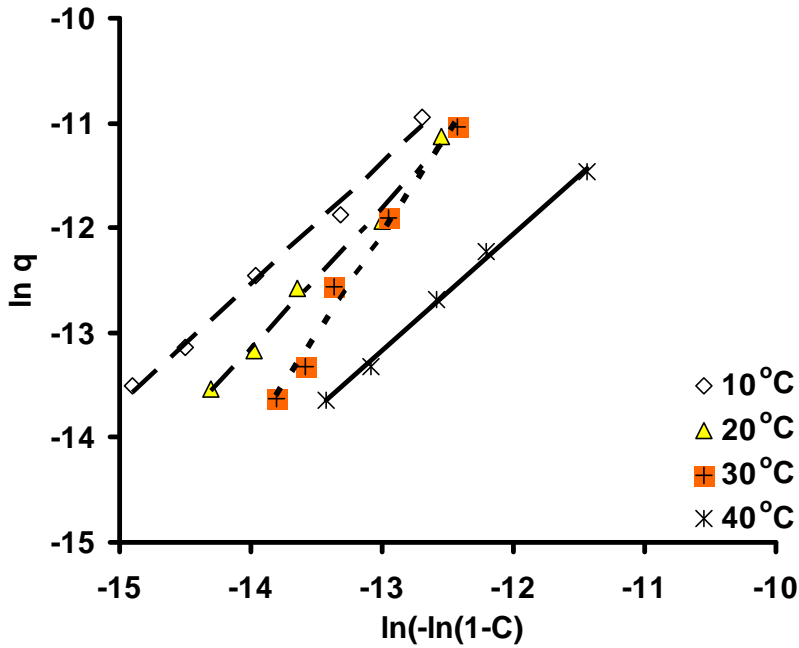
Şekil 4.9. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri



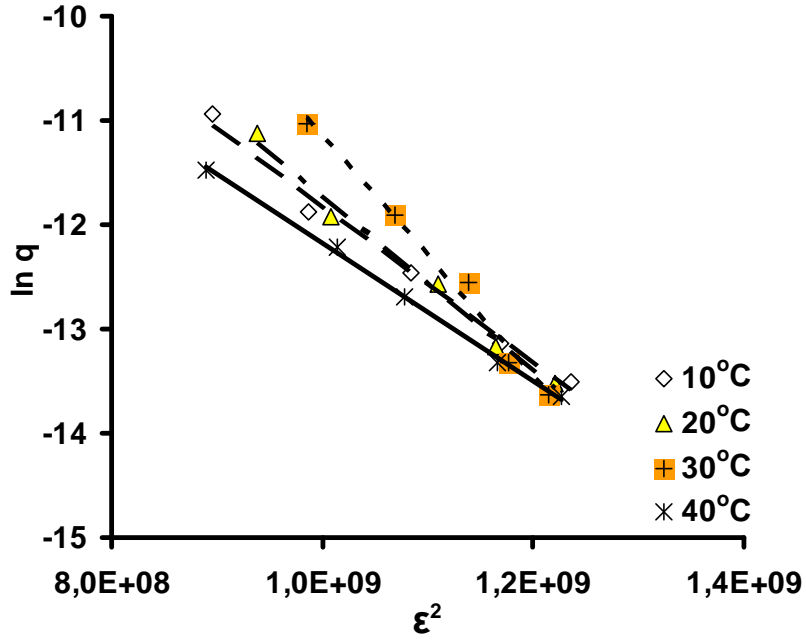
Şekil 4.10. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermeleri



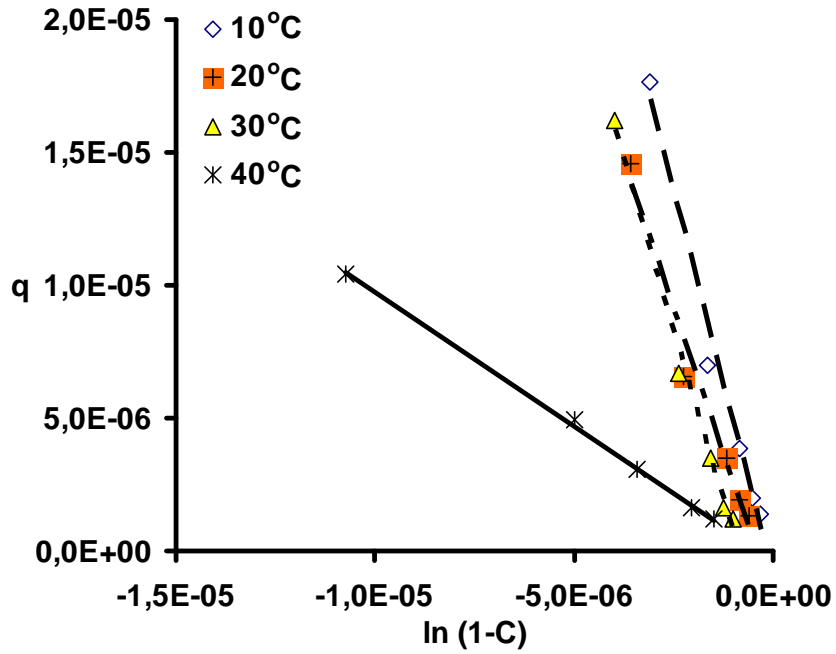
Şekil 4.11. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermeleri



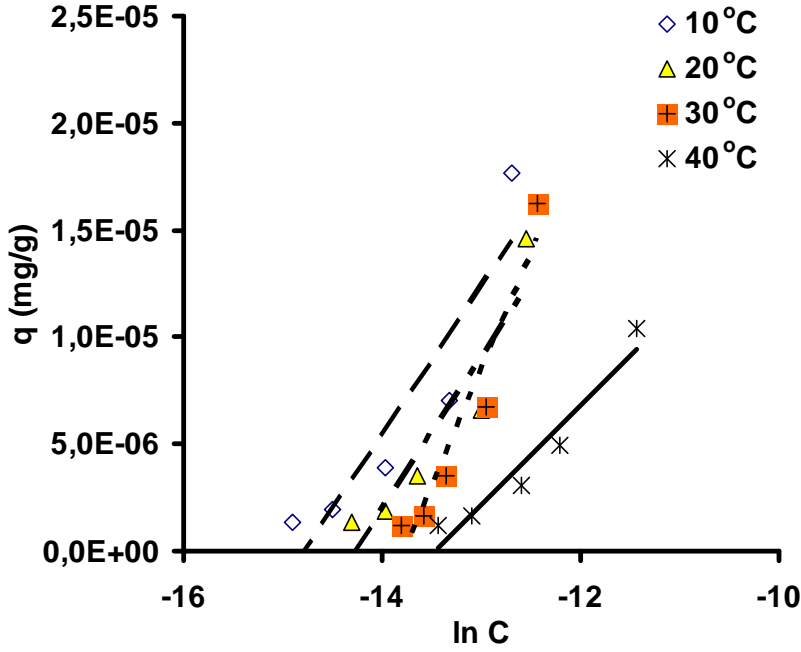
Şekil 4.12. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermeleri



Şekil 4.13. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermeleri



Şekil 4.14. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermeleri



Şekil 4.15. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi

Çizelge ve grafiklere bakıldığı zaman tüm sıcaklıklarda Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izotermine, 30 ve 40°C'lerde Temkin izotermine uyduğu, BET ve Langmuir izotermine ise uymadığı görülmektedir.

Freundlich izoterminde yüksek korelasyon katsayısı, adsorbsiyonun bu izoterme uyduğunu ve diğer adsorbsiyon izotermelerinin de desteklemesi bu adsorbsiyonun çok tabakalı olabileceğini göstermektedir. 10 ve 40°C sonuçlarına bakıldığı zaman n 'nin artması ve K 'nin azalması, bu izoterm ile örtüşmektedir. Halsey izotermi yüzeyden nisbeten uzun mesafelerde çok tabakaların yoğunluğunu açıklama prosesidir ve çok tabakalı adsorbsiyonu açıklamada kullanılır. Bu izoterm korelasyon katsayılarının yüksek olması adsorbsiyonun çok tabakalı olduğunu gösterir. n degerinin azalmasıyla yine adsorbsiyon artar ancak burada adsorbsiyonun termodinamiği incelendiğinde ekzotermik karakterli olma eğilimi diğer izotermelere bakma ihtiyacını hissettirmektedir. Sıcaklık artmasıyla n katsayısı önce düşüyor gibi gözükse de sonuç olarak 40°C'de yükselmesi bize bu adsorbsiyonun yine ekzotermik karakterli olup fiziksel adsorbsiyonun olabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 4.2. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık, °C	10	20	30	40
İzoterm modeli	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.
Freundlich	n=0,871 K=34,74 R ² =0,9936	n=0,721 K=268,27 R ² =0,9900	n=0,519 K=444631 R ² =0,9850	n=0,9 K=3,82 R ² =0,9965
Halsey	n=0,0625 K=6,38 R ² =0,9925	n=0,0567 K=6,63 R ² =0,9881	n=0,0411 K=7,91 R ² =0,9904	n=0,0717 K=5,05 R ² =0,9963
Henderson	n=0,871 K=0,0455 R ² =0,9936	n=0,747 K=0,0153 R ² =0,9900	n=0,519 K=0,00118 R ² =0,985	n=0,896 K=0,301 R ² =0,9965
D-R	K ₁ =7.10 ⁻⁹ q _s =0,0127 E=23904,6 R ² =0,9904	K ₁ =8.10 ⁻⁹ q _s =0,034 E=22360,6 R ² =0,9895	K ₁ =1.10 ⁻⁸ q _s =1,147 E=20000 R ² =0,9870	K ₁ =7.10 ⁻⁹ q _s =0,00382 E=23904,4 R ² =0,9976
Smith	W=5,9063 W _b =-1.10 ⁻⁶ R ² =0,9833	W =4,4022 W _b =-2.10 ⁻⁶ R ² =0,9729	W =5,113 W _b =-5.10 ⁻⁶ R ² =0,9909	W =1,0067 W _b =-3.10 ⁻⁷ R ² =0,9987
Temkin	A=1600320,2 B=7.10 ⁻⁶ R ² =0,8442	A=1600320,2 B=7.10 ⁻⁶ R ² =0,8716	A=4,8516.10 ⁸ B=1.10 ⁻⁵ R ² =0,9283	A=162754,8 B=5.10 ⁻⁶ R ² =0,9308

Henderson izoterminde de korelasyon katsayısının yüksek olması yine Halsey ve Freundlich izoterminde olduğu gibi çok tabakalı adsorbsiyonun olduğunu gösterir. Ayrıca adsorbentin heteroporoz olabileceğini düşündürür. D-R izoterminde korelasyon katsayısının yüksek olması, adsorbsiyonun enerjisi hakkında yorum yapılmasına olanak sağlar. E'nin, sıcaklık arttıkça düşmesi, ekzotermik karakterli olduğunu ancak 40°C'de

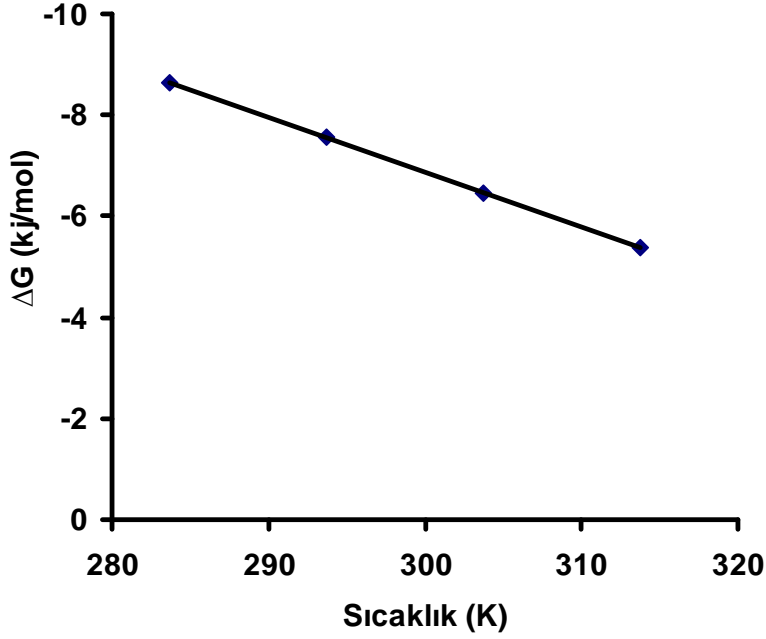
tekrar artışa geçmesi adsorbsiyonun fiziksel olabileceği ve bu sıcaklıktan itibaren tekrar bozulmaların olup desorpsiyona yol açacağını düşündürmektedir. Smith izoterminde korelasyon katsayısının yüksek olması bu izoterme uyduğunu ve çok tabakalı adsorbsiyonun ve heteropoz yapıya sahip olabileceğini diğer adsorbsiyon izotermeleriyle uyuşması açısından destekler. Temkin izoterminin korelasyon katsayısı 10 ve 20°C'de düşük olmasına rağmen 30 ve 40°C'de yüksek olması diğer izoterm sonuçlarıyla paralellik göstermesi nedeniyle anlamlı olabileceğini düşündürmektedir. *B* katsayısı sıcaklık arttıkça düşmektedir. Bu izotermin karakteristik özelliğine göre sıcaklığın artmasıyla *B* değerinin artması endotermik olduğunu gösterir. Sonuçlara bakıldığında düşüşün olması adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup fiziksel adsorbsiyonun da olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. BET izoterminde korelasyon katsayısı düşüktür. Bu da çalışmalarla herhangi bir aksi durum teşkil etmez. Yüzeyin heterojen yapıya sahip olduğu kuvvetle muhtemeldir. Langmuir izoterminde de korelasyon katsayısının düşük olması bu izotermle uyuşmadığını gösterir. Bu sonuç diğer izoterm ve araştırmalarla bir paralellik göstermektedir. Çünkü sonuçlara göre adsorbsiyon tek tabakalı değil, çok tabakalı ve heterojendir.

Tüm bu sonuçlara bakıldığında, adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon özelliği taşıdığı, ekzotermik karakterli, çok tabakalı ve yüzeyin heterojen yapıya sahip olduğu düşüncesi ortaya çıkar.

4.1.7. Termodinamik analiz

Şekil 4.16'da farklı sıcaklıklara karşılık gelen ΔG değerleri Çizelge 4.3'te verilmektedir. Bu proses için $\Delta H = -39,516$ kJ/mol ve $\Delta S = -0,1088$ kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Verilere bakıldığında ΔG 'nin eksi işaretli olması, adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini, ΔH 'in eksi işaretli olması, adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup, sıcaklık arttıkça desorpsiyon olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.16. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.3. ^{201}Tl 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri

Sıcaklık, K	383	393	403	413
$\Delta G, J/mol$	-8636	-7575	-6469,3	-5377,9

Artan sıcaklıkla adsorbsiyonun ters orantılı olarak etkilenmesi, desorpsiyonun gerçekleşeceğini düşündürmektedir. Tüm bunlara bakıldığında, adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon karakteri taşıdığı düşünülebilir.

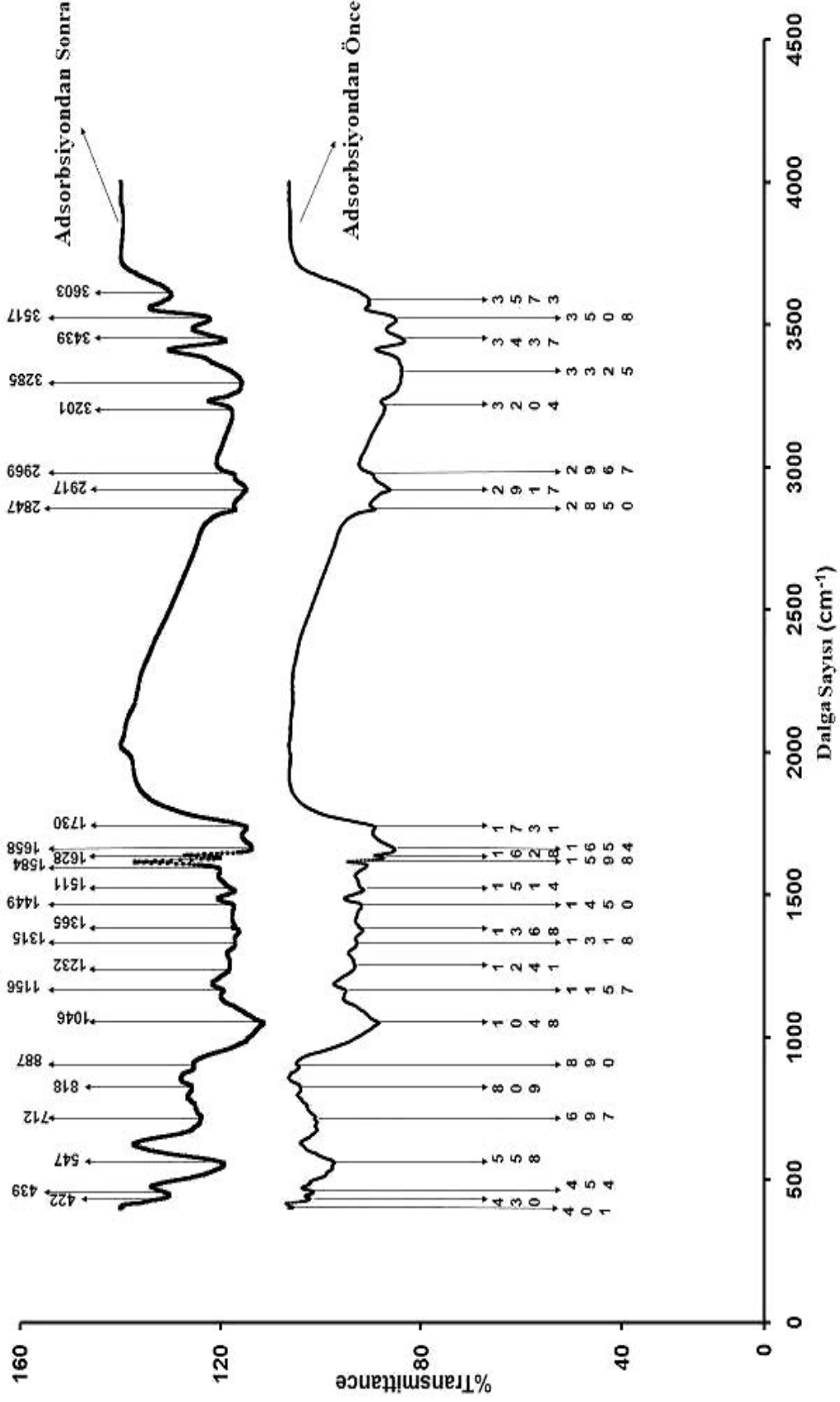
4.1.8. Çay fabrikası atığının FTIR analizi

Çay fabrikası atığı ile talyumun gideriminde rol alan fonksiyonel grupları belirlemek için atığın, adsorbsiyondan önce ve sonra, FTIR spektrumları alınmıştır. Adsorbsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artma veya azalmalar (özellikle

azalmalar) bu aktif grupların biyosorpsiyona katıldığıının işareti olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 4.17’de bio-sorbentin kompleks yapısını gösteren 26 adsorbsiyon bantı mevcuttur. Bunlar çay atığının kompleks adsorbsiyon bant karakteristikleridir. Çizelge 4.4’te, atık üzerindeki fonksiyonel gruplardan düşüş gösteren en önemli 15 bant en yüksekten düşüğe doğru sıralanmıştır. Bu bantlar, sırasıyla 3325, 3204, 2850, 1654, 1598, 1514, 1368, 1318, 1241, 1048, 890, 558, 454, 430 ve 401 cm^{-1} ’dir. Talyumun adsorbsiyon öncesi ve sonrası spektrum analizleri yapıldığında etkin gruplar, sırasıyla bağlı hidroksil (-OH) grupları, N-H gerilmesi, alifatik C-H grupları, C=O gerilmesi, sekonder amin grupları, CH_3 ’ün simetrik hareketi, $-\text{SO}_3$ gerilmesi, $-\text{C}-\text{O}$ gerilmesi, aromatik $-\text{CH}$ gerilmesi, $-\text{C}-\text{C}-$ ve amin gruplarıdır. Bu gruplar, adsorbsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile adsorbsiyon çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu farklı fonksiyon grupları ile $\text{Ti}-\text{Cl}$, etkileşerek adsorbe olur. $\text{pH}=7$ ’de 10 dakika içerisinde çay atığında TiCl ’ün %95,7’si adsorbe olmaktadır ve bu dakikadan sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu sonuçlarda göstermiştir ki metal iyonlarının adsorbentle bağlanması, çok hızlı gerçekleşmektedir. Çay atığının çok hızlı sorpsiyonu ve tutulması arıtma sistemleri için Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izotermine uyması ve korelasyon katsayılarınının 0.99’un üzerinde olması çay fabrikası atığının yer yer kısmen çok tabakalı ve heterojen yapıya sahip olabileceğini gösterir.

Tüm bu çalışmalar sonucunda, standart Gibbs serbest enerji değeri (ΔG), ΔH parametrelerinin değerleri negatif bulunmuş ve bunlar da adsorbsiyonun ekzotermik karakterli ve kendiliğinden olacağı kanaatini uyandırmıştır. Negatif ΔS değeri, çay atığında adsorbe olmuş talyumun kompleks bir şekilde adsorbe olduğunu ve düzenli olarak adsorben yüzüünde yığınlar oluşturmadığını heterojen bir yapıya neden olduğunu düşündürmektedir. Hızlı adsorbsiyon zamanı D-R izotermine E ’nin değerinin 16 kJ/mol ’dan büyük olması, partikül difüzyonu olarak baskın bir şekilde gerçekleştiğini ve adsorbsiyonun difüzyon kontrollü olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.17. Çay atığının ^{201}Tl i adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

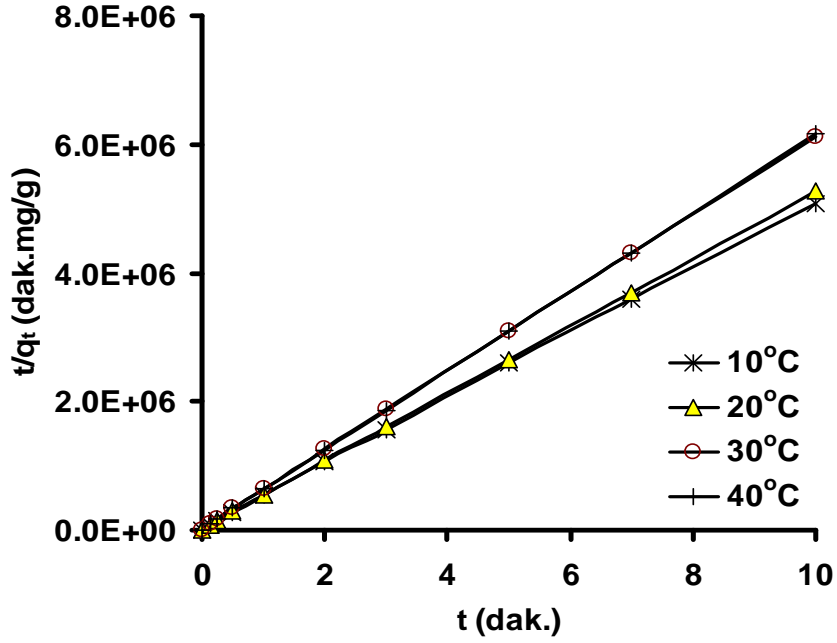
Çizelge 4.4. Çay atığının ^{201}Tl 'i adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri

<i>IR Pikleri</i>	<i>Frekans (cm^{-1})</i>			<i>Gruplar</i>
	<i>Ads.dan önce</i>	<i>Ads.dan sonra</i>	<i>Fark</i>	
1	3573	3603	+30	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
2	3508	3517	+9	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
3	3437	3439	+2	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
4	3325	3285	-40	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
5	3204	3201	-3	N-H gerilmesi
6	2967	2969	+2	Alifatik C-H grupları
7	2917	2917	0	Alifatik C-H grupları
8	2850	2847	-3	Alifatik C-H grupları
9	1731	1730	-1	C=O gerilmesi
10	1654	1658	-4	C=O gerilmesi
11	1628	1628	0	C=O gerilmesi
12	1598	1584	-14	Sekonder amin grupları
13	1514	1511	-3	Sekonder amin grupları
14	1450	1449	-1	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
15	1368	1365	-3	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
16	1318	1315	-3	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
17	1241	1232	-9	-SO ₃ gerilmesi
18	1157	1156	-1	Eter gruplarının C-O gerilmesi
19	1048	1046	-2	Eter gruplarının C-O gerilmesi
20	890	887	-3	Aromatik -CH gerilmesi
21	809	818	+9	Aromatik -CH gerilmesi
22	697	712	+15	-CN gerilmesi
23	558	547	-11	-C-C- grupları
24	454	439	-15	Amine grupları
25	430	422	-8	Amine grupları
26	401	Kayboldu	-	Amine grupları

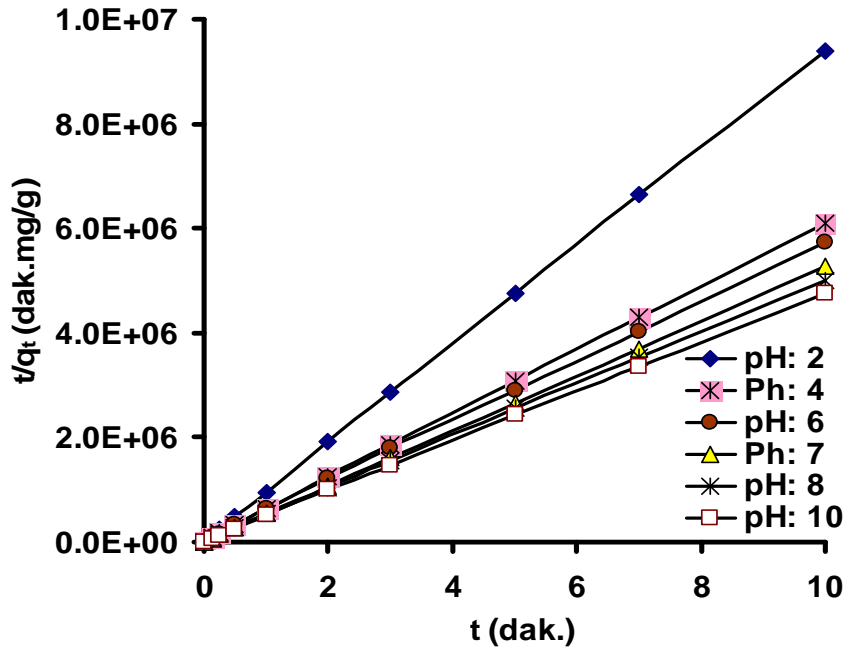
4.1.9. Çay atığında adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon kinetiği çalışması

Bölüm 2.2.7'de bahsedilen kinetik modeller denendi ve en fazla uyan modelin yalancı ikinci mertebe reaksiyon hız modeline uyduğu görüldü. Hesaplanan veriler Çizelge 4.5'te verildi. Bunların korelasyon katsayılarına bakıldığı zaman hepsinin 0,99'dan büyük olduğu görülmektedir. Yüksek korelasyon katsayıları bu çalışmada çay atığı üzerine adsorbe edilmiş ^{201}Tl 'in t ve t/q_t arasında oldukça yüksek anlamlı bir doğrusal ilişki olduğu görülmüştür. Ayrıca $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması yalancı ikinci mertebeden reaksiyona tam uyduğunun göstergesidir. Deneysel verilerle hesaplanan teorik değerler arasında ise çok az bir farkın olduğu Çizelge 4.5'te görülmektedir. Bu iki değer birbirine ne kadar yakın olursa seçilen modelin o derecede doğru olduğunun kanıtı olarak algılanmaktadır.

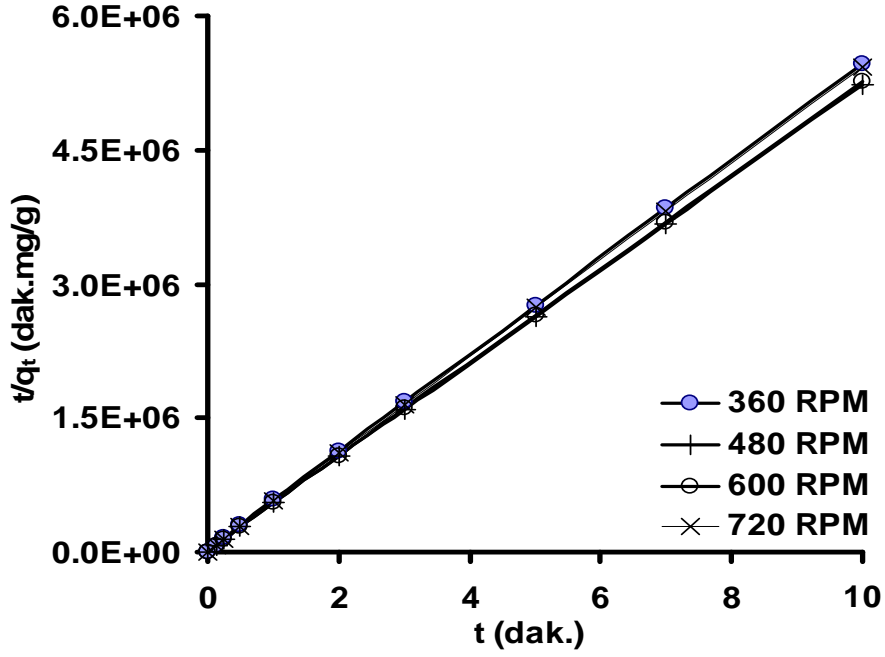
Adsorbsiyona etki eden parametrelerle ilgili yalancı ikinci mertebe reaksiyon hız modelinin uygulanarak elde edildiği grafikler Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21'de sunulmuştur. Bu parametrelere bakıldığı zaman adsorbsiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve en etkin parametrelerin pH, tane boyutu ve adsorbent oranı olduğu görüldü. Adsorbsiyon verimi sıcaklık ile düşse bile bu düşüşün çok fazla olmadığı gözlemlendi. Karıştırma hızının ise adsorbsiyona çok fazla etki etmediği tespit edildi. Tüm verilere bakıldığı zaman prosesi kontrol eden basamağın gözenek içinden difüzyon, yüzey sorpsiyonu veya sıvı film tabakasından difüzyon kontrollü olduğu tek başına söylenemez. Bu yüzden prosesi kontrol eden mekanizma, tüm bunların birleşik etkisini içerebilir.



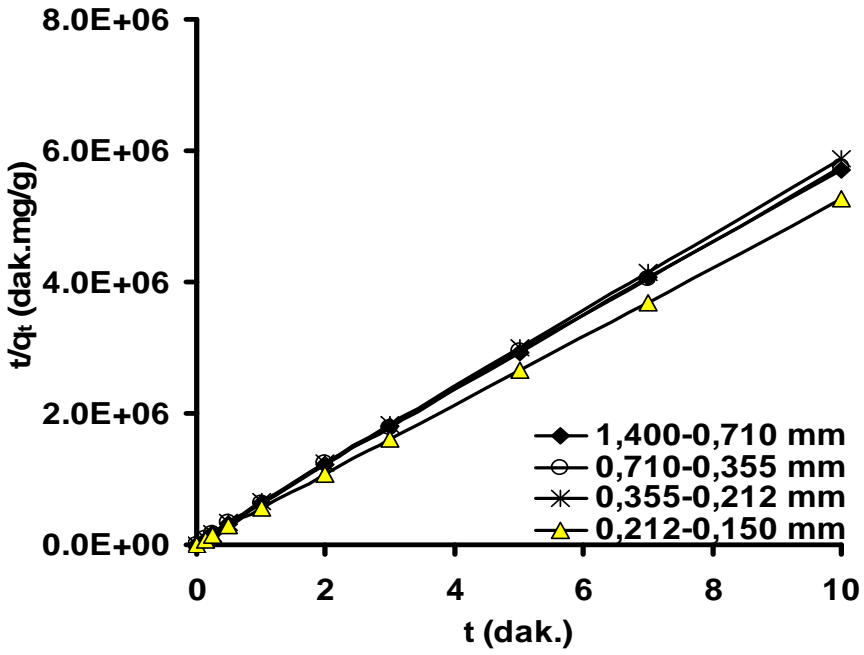
Şekil 4.18. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.19. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna pH'nin etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.20. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



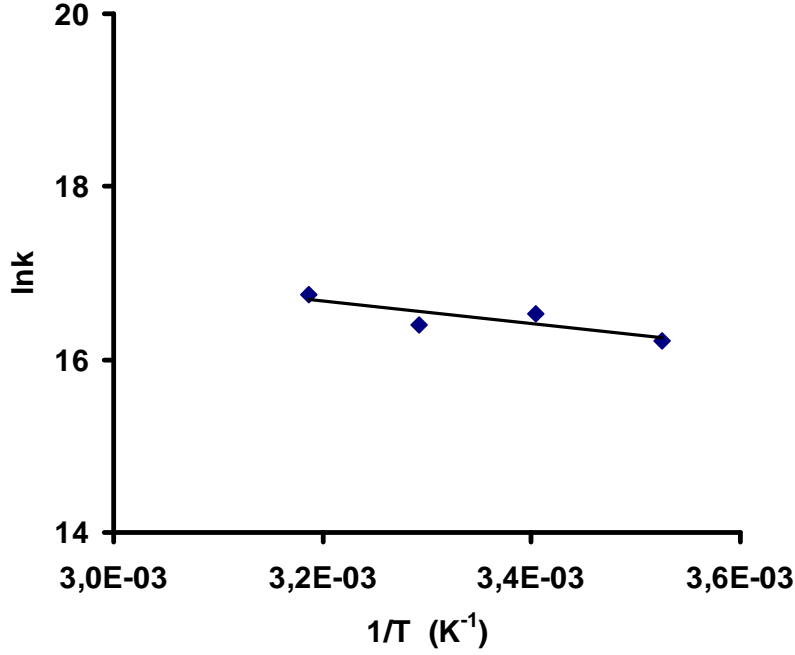
Şekil 4.21. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği

Çizelge 4.5. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ^{201}Tl 'in adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi

PARAMETRELER		$q_{e(den.)} \times 10^6$	k	$h \times 10^5$	R^2	$q_{e(teo.)} \times 10^6$
		(mg/g)	[mg/(g.dak.)]	[mg/(g.dak.)]		(mg/g)
Sıcaklık (°C)	10	1,9654	11025751	4,2622	0,9999**	1,9661
	20	1,8987	15118217	5,4755	1**	1,9031
	30	1,6359	13201282	3,5398	0,9999**	1,6375
	40	1,623	18801195	4,991	1**	1,6293
	2	1,0633	58562596	6,595	1**	1,0612
pH	4	1,6402	16307297	4,401	1**	1,6428
	6	1,7464	8702960	2,6665	0,9998**	1,7504
	7	1,8987	15118217	5,4755	1**	1,9031
	8	1,9978	10243115	4,0821	0,9999**	1,9963
	10	2,1042	9767689	4,3055	0,9998**	2,0995
	360	1,8325	11734110	3,952	0,9999**	1,8353
	480	1,9091	14306371	5,2388	1**	1,9136
Karıştırma Hızı (RPM)	600	1,8987	15118217	5,4755	1**	1,9031
	720	1,8431	18264898	6,2127	1**	1,8443
	1,400-0,710	1,76	7896222,4	2,4214	0,9997**	1,7511
	0,710-0,355	1,74	7510898,9	2,2842	0,9997**	1,7438
Tane Boyutu (mm)	0,355-0,212	1,7	8286388,4	2,4033	0,9998**	1,7030
	0,212-0,150	1,8987	15118217	5,4755	1**	1,9031

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)

Aktivasyon enerjisine bakılarak yine fiziksel adsorbsiyonun olup olmayacağı hakkında fikir yürütülebilir. Yukarıda hesaplanan k hız sabitleri alınarak Arrhenius eşitliğinde yerine konulursa Şekil 4.22'deki grafik elde edilir:



Şekil 4.22. Aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (43)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (44)$$

Şekil 4.22'den elde edilen verilerle, aktivasyon enerjisinin 10,823 kJ/mol olduğu görülür ki, bu kadar küçük aktivasyon enerjisi yine fiziksel adsorbsiyonu bir başka açıdan desteklemektedir. Karıştırma hızının etkisinin çok az olması adsorbatın gözenek içerisine transferinde herhangi bir direçle karşılaşmadığı, yani mekanizmanın difüzyon kontrollü olmayabileceğini, olsa bile mekanizmanın tek başına değerlendirilemeyeceği, yine tane boyutuyla adsorbsiyonun artması gözenek difüzyonunun etkin olabileceğini gösterir. Tüm bu veriler farklı mekanizmaların birleşimi olduğu düşüncesini desteklemektedir.

4.1.10. Çay atığında adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon mekanizması çalışması

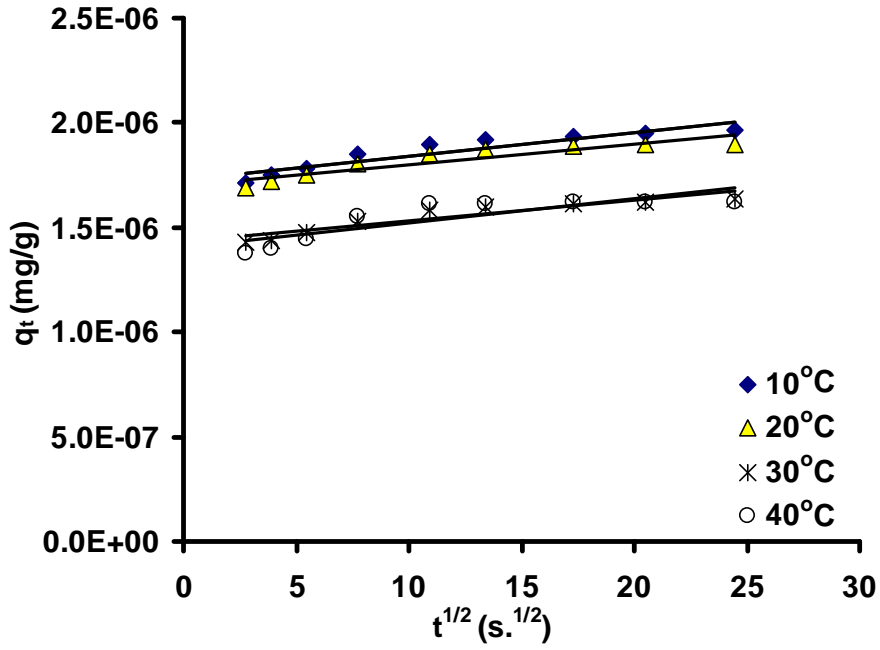
Bölüm 2.2.8'de verilen teorik bilgiler doğrultusunda, intrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler çizildi ve mekanizmanın buna uygun olduğu görüldü. Bunlarla ilgili elde edilen sonuçlar; Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

İntrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler incelendiği zaman yüksek korelasyon katsayısının yanısıra, $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması, $t^{1/2}$ ile q_t arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu göstermektedir. İntrapartiküler difüzyonun modeline uyması, adsorbsiyonun gözenek difüzyonunun gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.

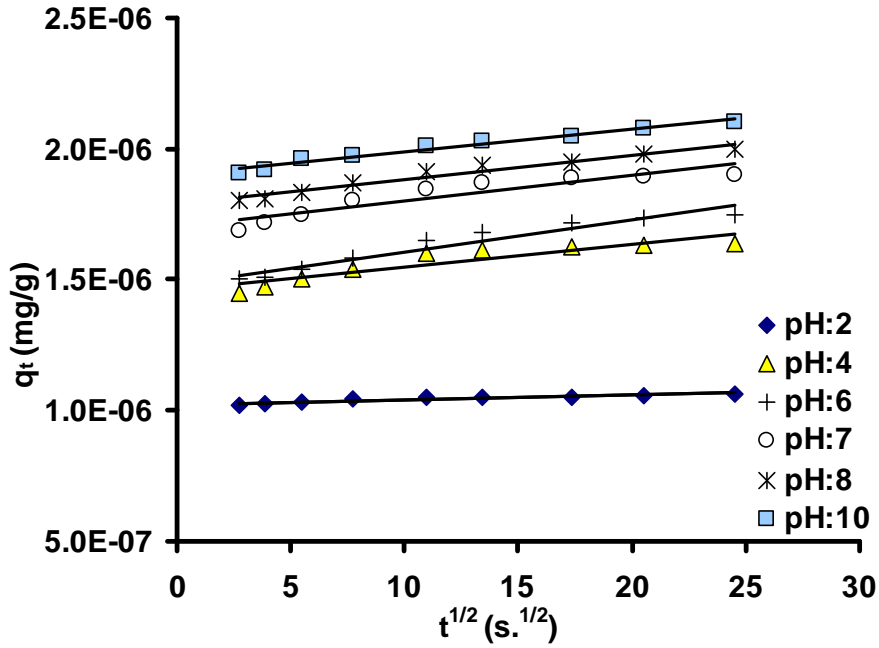
Çizelge 4.6. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ^{201}Tl 'in intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları

<i>Parametreler</i>		$t_{1/2}$ (s)	$k \times 10^8$ [mg(g·s ^{-0,5})]	$D \times 10^{11}$ (m ² /s)	R^2
Sıcaklık (°C)	10	2,77	1	8,8703	0,874**
	20	2,09	1	11,756	0,850**
	30	2,78	1	8,8383	0,870**
	40	1,97	1	12,472	0,726**
	2	0,96	0,2	25,488	0,845**
pH	4	2,24	0,9	10,969	0,849**
	6	3,95	1	6,2204	0,934**
	7	2,09	1	11,756	0,850**
	8	2,93	0,9	8,3859	0,956**
	10	2,92	0,9	8,4146	0,966**

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)



Şekil 4.23. Çay atığına adsorbe olan ²⁰¹Tl'in, adsorbsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik



Şekil 4.24. Çay atığına adsorbe olan ²⁰¹Tl'in, adsorbsiyon mekanizmasına pH'nın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik

4.2. Gül Yağı Fabrikası Atığının (Gül Posası) ^{201}Tl 'i Adsorbsiyonu

Nükleer tıpta çok fazla kullanılan ^{201}Tl 'in gül posası kullanılarak sulu çözeltilerden arındırılması yapıldı. 10. dakikada kararlı hale geldiği için değerler bu süre göz önüne alınarak hesaplandı ve değerlendirildi. Adsorbsiyona etki eden parametreler belirli şartlar altında cam reaktör içerisinde incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

4.2.1. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda pH'in etkisi

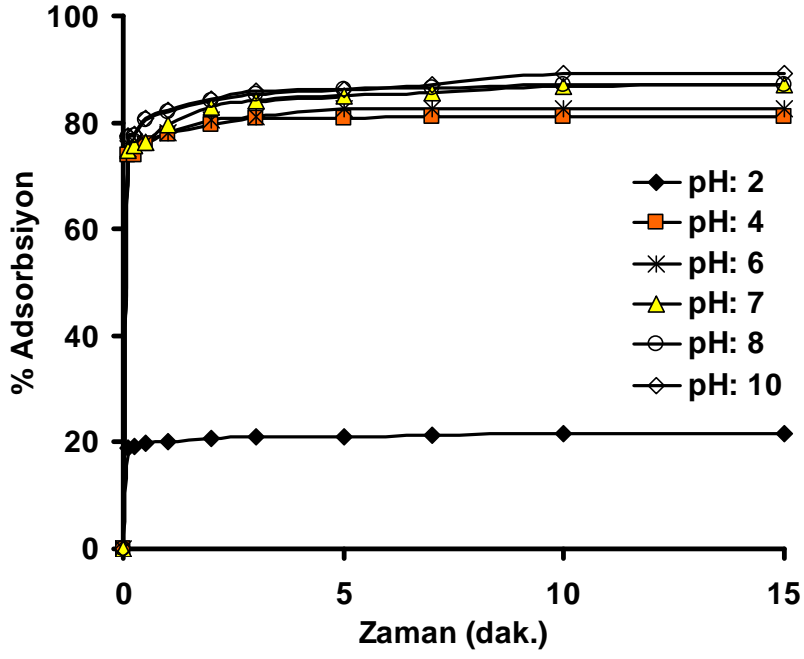
Gül posası ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda başlangıç pH değeri 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.25'te verilmiştir.

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin pH= 10,0'da olduğu gözlenmiştir. Ancak pH= 7,0'den itibaren sonuçlar birbirine çok yakın olup, anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. pH= 10,0'da ^{201}Tl 'in %89,1'i 10. dakikada tutulurken; aynı şartlarda pH= 2,0'de ^{201}Tl 'in %21,5'inin tutulduğu belirlenmiştir.

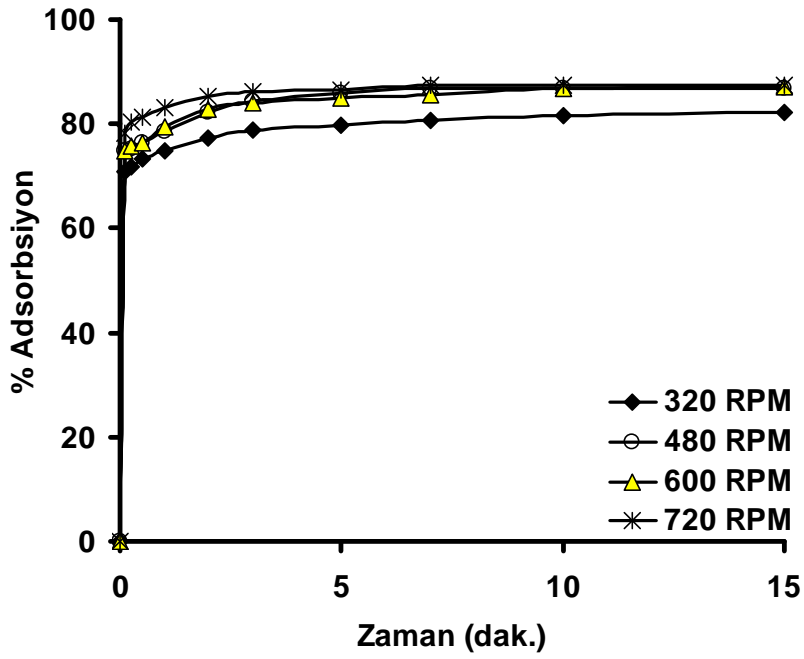
Gül posasının zeta potansiyeli pH 10'a gittikçe negatifliğinin arttığı Çizelge 3.6'da görülmektedir. pH 4'de zeta potansiyel değeri -29,3 iken pH 7'de -36,6 ve pH 10'da -63,3'e inmiştir. Bu da artı yüklü olan Tl'nin bazik ortamda daha verimli tutulacağına göstergesidir. Zaten pH 10'a yaklaştıkça verim de o oranda artmaktadır.

4.2.2. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Bu çalışmada gül posası ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda karıştırma hızı olarak 360, 480, 600 ve 720 rpm hızları değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.25. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda pH'ın etkisi

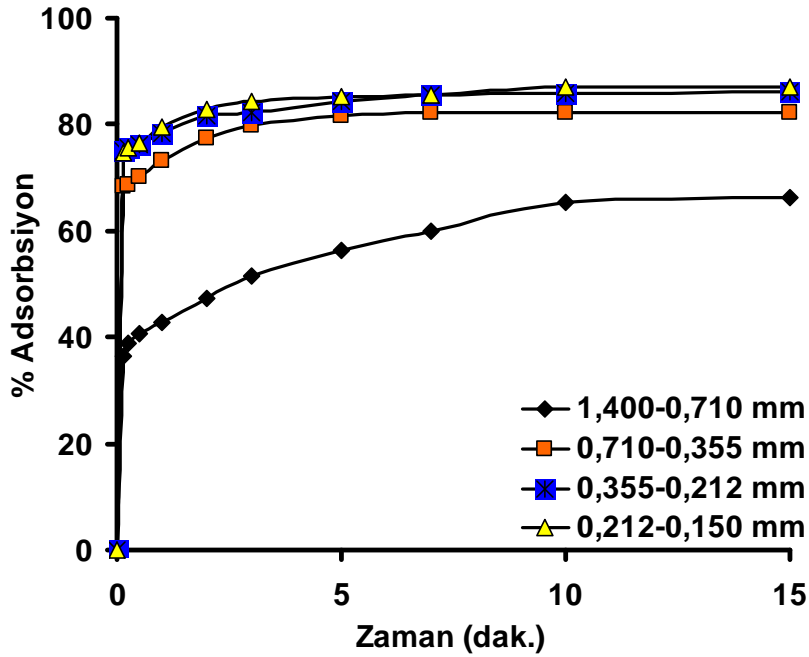


Şekil 4.26. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin 720 rpm'de olduğu gözlenmiştir. 720 rpm'de ^{201}Tl 'in 10. dakika sonunda %87,5'u tutulurken aynı şartlarda 320 rpm hızda ^{201}Tl 'in %81,6'sının tutulduğu Şekil 4.26'da görülmektedir. Karıştırma hızı artırıldıkça katı partiküllere, sıvı içerisindeki Tl iyonlarının ulaşması daha kolay olmaktadır. Bunun nedeni, karıştırma hızının artması ile katı yüzeyin etrafındaki sıvı film tabakasının incilmesi sonucu direncin azalması olarak düşünülebilir.

4.2.3. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

Bu çalışmada ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda gül posası tane boyutu olarak 1,4-0,71 mm; 0,71-0,355 mm; 0,355-0,212 mm; 0,212-0,150 mm kullanılmıştır. Farklı tane boyutlarında ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.27'de verilmiştir:



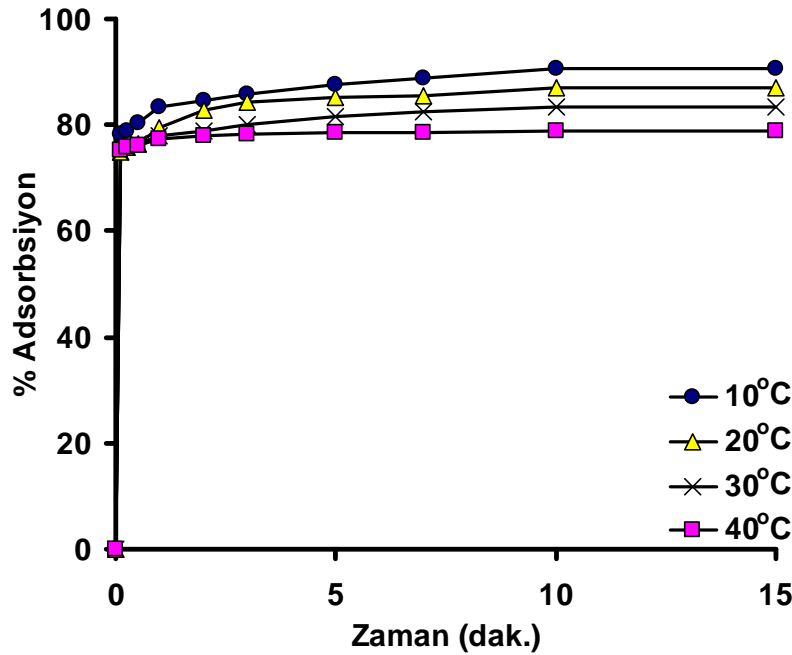
Şekil 4.27. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin 0,212-0,150 mm gül posasında olduğu gözlenmiştir. 0,150-0,212 mm gül posası içerisinde, ^{201}Tl 'in 10. dakikada %86,9'u tutulurken, aynı şartlarda 1,4-0,71 mm gül posası içerisinde ^{201}Tl 'in %65,5'inin tutulduğu Şekil 4.27'de görülmektedir. Yüzey alanı genişledikçe verimin artması, beklenen bir sonuçtur.

4.2.4. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

Bu çalışmada ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda ortam sıcaklığı 10, 20, 30, 40°C değerlerinde incelenmiştir. Farklı ortam sıcaklıklarında ^{201}Tl 'i gül posası ile giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.28'de verilmiştir.

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme verimi ortam sıcaklığının 10°C olduğunda gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.28. ^{201}Tl 'in gül posası adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

10°C ortam sıcaklığında, ²⁰¹Tl'in 10. dakikada %90,5'i tutulurken, aynı şartlarda ortam sıcaklığı 40°C olduğunda ²⁰¹Tl'in %78,8'inin tutulduğu Şekil 4.28'de görülmektedir. Sıcaklığın etkisi diğer parametrelere göre daha belirgindir. Sıcaklık arttıkça, verimin düşmesi, adsorbsiyonun fiziksel ve ekzotermik karakterli olacağını düşündürmektedir.

4.2.5. ²⁰¹Tl'in gül posası ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi

Çalışmada gül posası ile ²⁰¹Tl'in adsorbsiyonunda, adsorbent oranı olarak 1 litre sıvıya karşılık 1; 2,5; 5; 10 ve 15 g katı/ sıvı gül posası değiştirilerek kullanılmış ve 10, 20, 30, 40°C'de adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbsiyon izotermelerini çıkarmak için adsorbe edilecek Tl'un oranını değiştirmek yerine, adsorbent olan gül posası miktarı değiştirilerek 4 farklı sıcaklıklarda adsorbent ve adsorbe edilecek madde arasındaki ilişki gözlemlenmiştir. Burada sabit şartlar olarak, ortam sıvısının pH'ı 7,0; tane boyutu, 0,150-0,212 mm gül posası ve karıştırma hızı, 600 rpm olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorbent oranı değerlerinde, ²⁰¹Tl'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32'de verilmiştir. Bunlara ait 10. dakika verimleri, Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. 10. dakikadan itibaren bir değişim gözlemlenmediği için tüm hesaplamalar, kararlı hale ulaşılan 10. dakikadaki değerler üzerinden yapılmıştır.

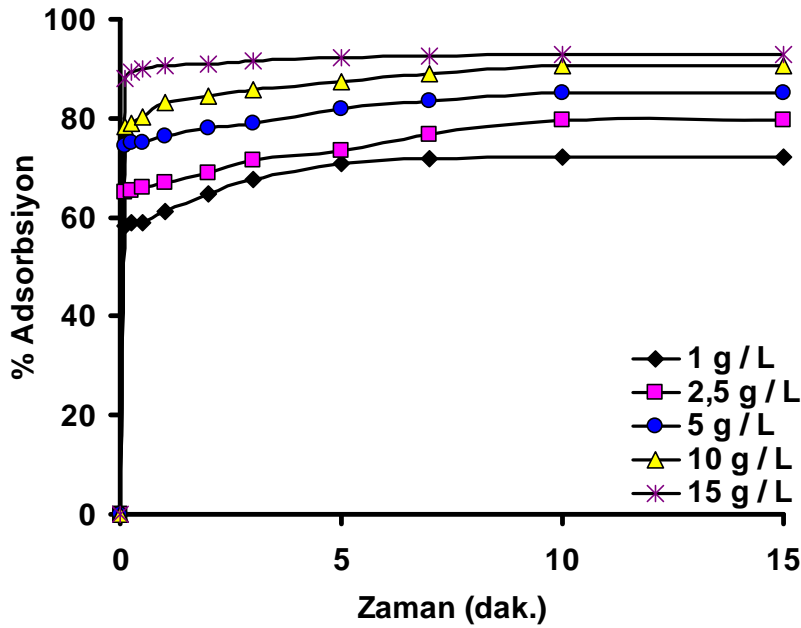
Bu değerlere bakıldığı zaman adsorbent miktarı arttıkça adsorbsiyonun arttığı görülmektedir. 20°C'de 10 dakika sonunda 1 g katı/ sıvı gül posası için adsorbsiyon oranı %56,7 iken; 15 g katı/ sıvı Gül posası için bu oran, %92,3'e çıkmaktadır. Artan adsorbent oranıyla adsorbsiyonun artması ²⁰¹Tl'i adsorbe edecek aktif alanların artmasıyla izah edilebilir.

Artan adsorbent oranı ve sıcaklığın etkisi, 10. dakikadaki denge değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu çizelgeye bakıldığı zaman 1 g katı/ sıvı gül posası 10°C'de %72,2 iken; 40°C'de, %42'dir. 15 g katı/ sıvı gül posasında ise bu oranlar; 10°C'de, %92,9 iken 40°C'de, %84,9 olarak değişmektedir.

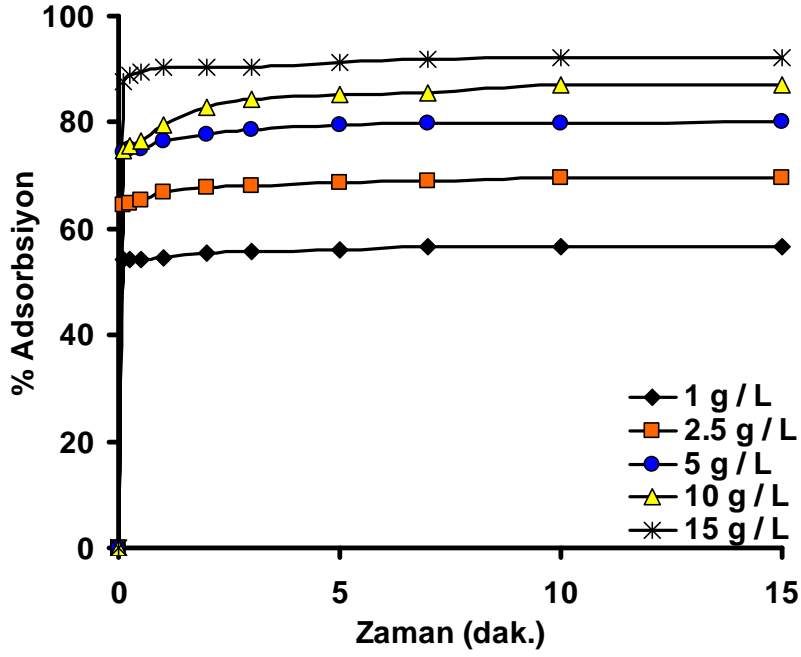
Tüm bu verilere bakıldığında azalan sıcaklıkla adsorbsiyonun artması, fiziksel adsorbsiyonun olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı/ sıvı gül posası için dengedeki adsorbsiyon değerleri

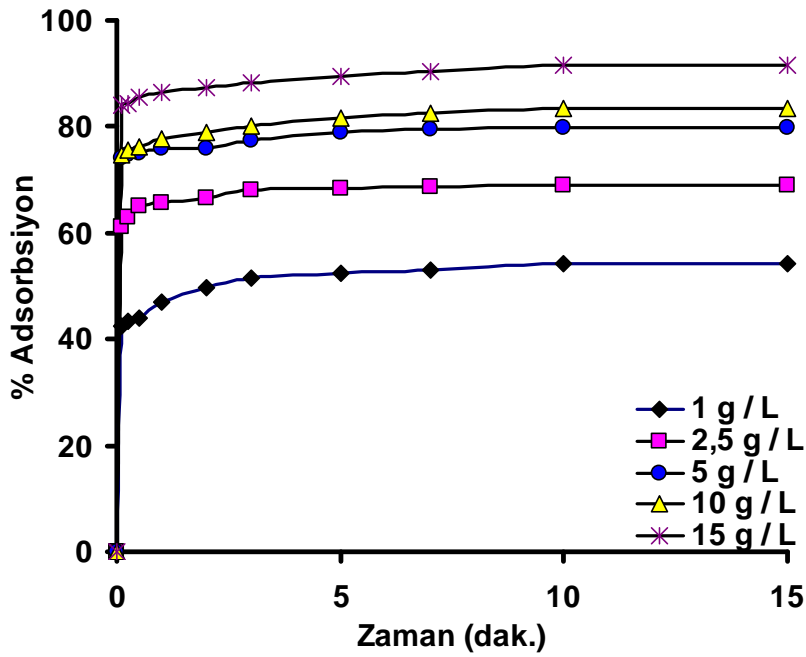
<i>Sıcaklık, °C</i>	<i>Adsorbent miktarı, g/L</i>	<i>Adsorbsiyon verimi, % Ads.</i>
10	1,0	72,2
	15,0	92,9
20	1,0	56,7
	15,0	92,3
30	1,0	54,1
	15,0	91,6
40	1,0	42
	15,0	84,9



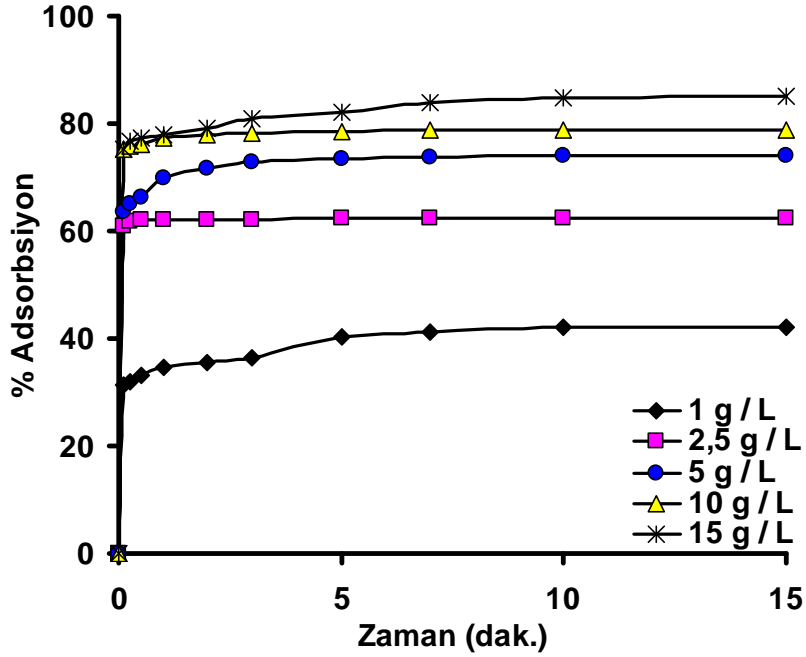
Şekil 4.29. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.30. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.31. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi

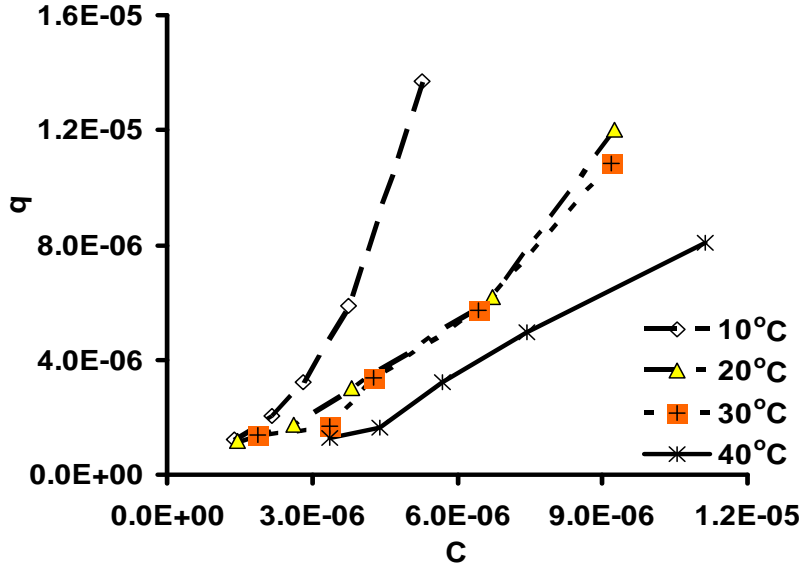


Şekil 4.32. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi

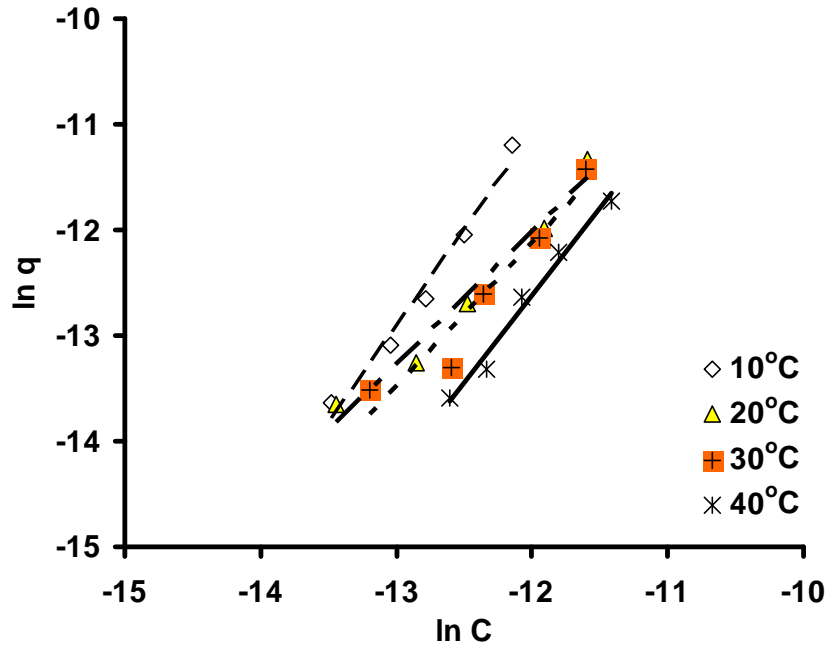
4.2.6. İzoterm çalışması

Eldeki veriler grafiğe geçirildiğinde belirgin büküm noktaları görülmektedir. Bu büküm noktaları ve BET analizinin sonuçlarına göre de izoterm II. tipe uymaktadır. Büküm noktaları genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tamamlanmasıyla ortaya çıkar ve konsantrasyonun artmasıyla iki veya daha çok tabaka, doyumluk adsorblanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir. Böylece adsorbsiyon ilerledikçe, ilave adsorbsiyon meydana gelir.

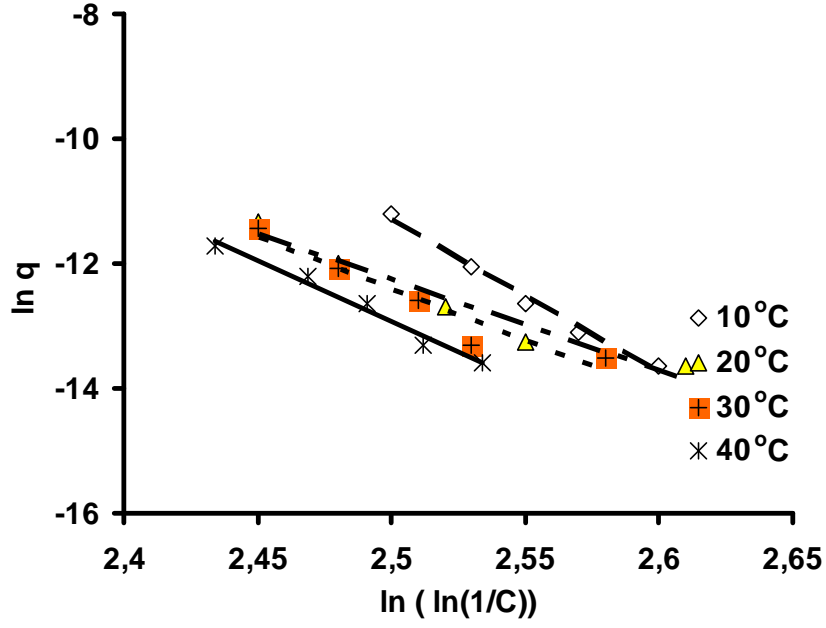
Aşağıda farklı izoterm modellerine göre çıkarılmış Şekil 4.33, Şekil 4.34, Şekil 4.35, Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve bunlara ait değerlerin verildiği Çizelge 4.8 sunulmuştur:



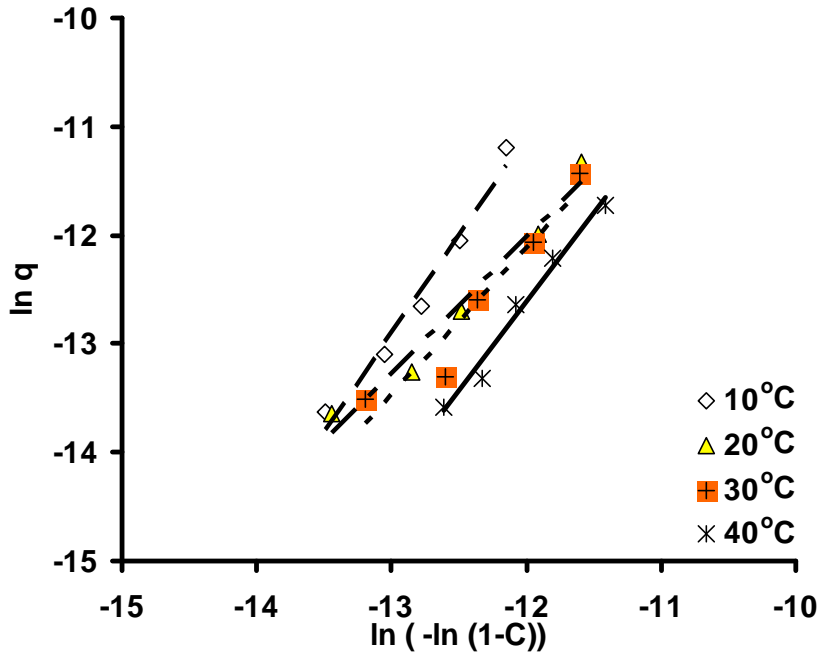
Şekil 4.33. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri



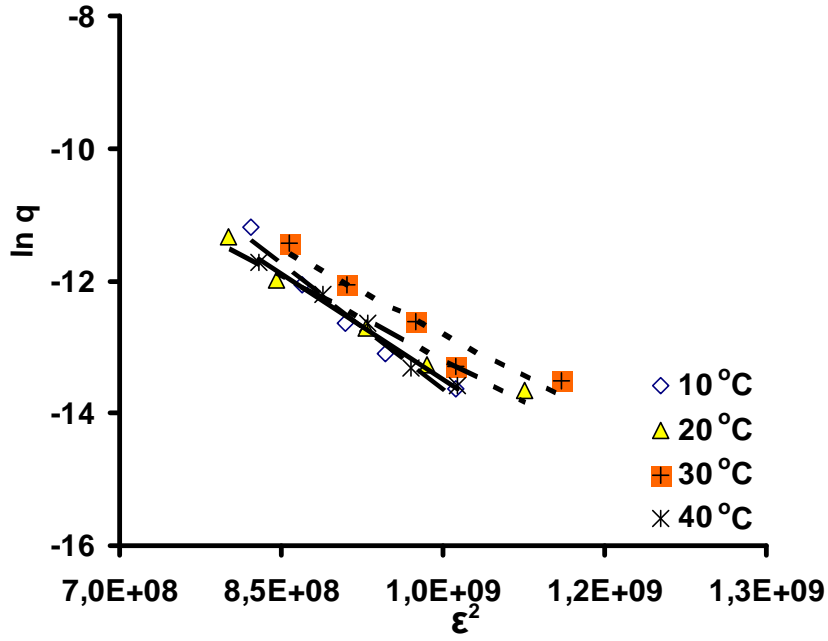
Şekil 4.34. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi



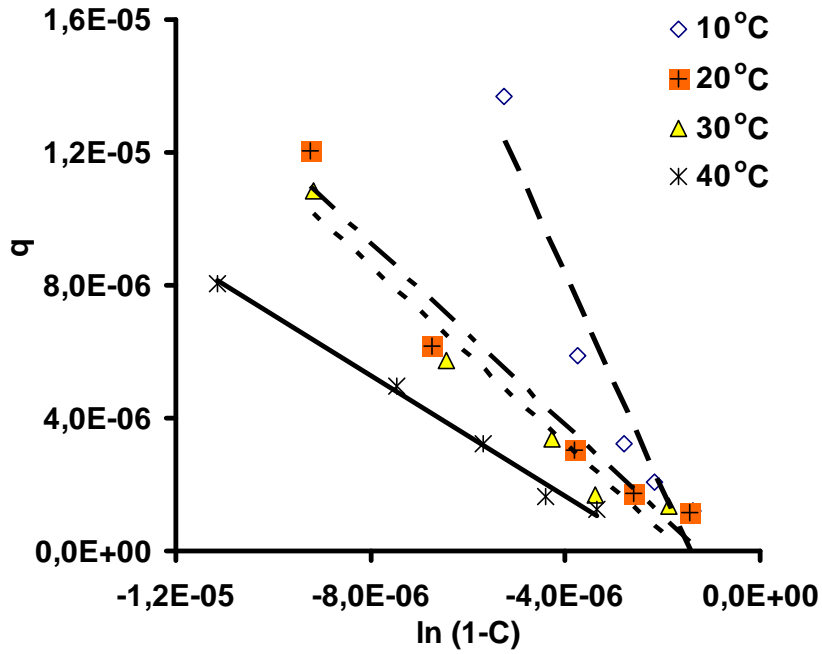
Şekil 4.35. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermeleri



Şekil 4.36. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermeleri



Şekil 4.37. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermeleri



Şekil 4.38. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermeleri

Çizelge ve grafiklere bakıldığı zaman tüm sıcaklıklarda Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izotermine, 40°C'de Temkin izotermine, 10°C'de ise BET ve Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir.

Freundlich izotermine yüksek korelasyon katsayısı sonuçları, adsorbsiyonun bu izoterme uyduğunu ve diğer adsorbsiyon izotermine de desteklemesi bu adsorbsiyonun çok tabakalı olabileceğini göstermektedir. 10 ve 40°C sonuçlarına bakıldığı zaman n 'nin artması ve K 'nin azalması, bu izoterm ile örtüşmektedir. Halsey izotermi yüzeyden nisbeten uzun mesafelerde çok tabakaların yoğunluğunu açıklama prosesidir ve çok tabakalı adsorbsiyonu açıklamada kullanılır. Bu izotermine korelasyon katsayılarının yüksek olması adsorbsiyonun çok tabakalı olduğunu gösterir. n değerinin azalmasıyla yine adsorbsiyon artar ancak burada adsorbsiyonun termodinamiği incelendiğinde ekzotermik karakterli olma eğilimi diğer izotermine bakma ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Sıcaklık artmasıyla n katsayısı önce düşüyor gibi gözükse de sonuç olarak 40°C'de yükselmesi bize bu adsorbsiyonun yine ekzotermik karakterli olup, fiziksel adsorbsiyonun olabileceğini düşündürmektedir. Henderson izotermine de korelasyon katsayısının yüksek olması yine Halsey ve Freundlich izotermine olduğu gibi çok tabakalı adsorbsiyonun olduğunu gösterir ayrıca adsorbent heteropoz olabileceğini düşündürür. D-R izotermine korelasyon katsayısının yüksek olması, adsorbsiyonun enerjisi hakkında yorum yapılmasına olanak sağlar. E 'nin sıcaklık arttıkça, yükselip sonra tekrar düşmesi, ekzotermik karakterli olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca E 'nin değerinin 8 kJ/mol⁻¹'den küçük olması fiziksel adsorbsiyonu desteklemektedir. Smith izotermine korelasyon katsayısının yüksek olması bu izoterme uyduğunu, çok tabakalı adsorbsiyonun gerçekleşebileceğini ve heteropoz yapıya sahip olabileceğini gösterir. Yine Temkin izotermine korelasyon katsayısı 10, 20 ve 30°C'de, düşük olmasına rağmen 40°C'de, yüksek olması diğer izoterm sonuçlarıyla paralellik göstermesi nedeniyle anlamlı olabileceğini düşündürmektedir. Sonuçta diğer izotermle uygunluğu açısından adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup, fiziksel adsorbsiyonunda olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

Çizelge 4.8. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda izoterm modelleri katsayıları ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık, °C	10	20	30	40
İzoterm modeli	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.
Freundlich	n=0,547 K=52470,2 R ² =0,9763	n=0,796 K=21,27 R ² =0,9703	n=0,734 K=67,45 R ² =0,9304	n=0,611 K=1133,9 R ² =0,977
Halsey	n=0,041 K=7,687 R ² =0,987	n=0,068 K=5,29 R ² =0,9486	n=0,0598 K=5,78 R ² =0,923	n=0,051 K=6,303 R ² =0,9753
Henderson	n=0,551 K=0,00279 R ² =0,9758	n=0,796 K=0,0879 R ² =0,9703	n=0,735 K=0,0453 R ² =0,9304	n=0,611 K=0,01364 R ² =0,977
D-R	K ₁ =-1.10 ⁻⁸ q _s =2,39 E=7071,1 R ² =0,9709	K ₁ =8.10 ⁻⁹ q _s =0,00846 E=7905,7 R ² =0,9628	K ₁ =9.10 ⁻⁹ q _s =0,0137 E=7453,7 R ² =0,9216	K ₁ =1.10 ⁻⁸ q _s =0,0613 E=7071,1 R ² =0,9795
Smith	W=3,2437 W _b =-5.10 ⁻⁸ R ² =0,9925	W=1,3717 W _b =-2.10 ⁻⁶ R ² =0,9507	W=1,336 W _b =-2.10 ⁻⁶ R ² =0,9577	W=0,9079 W _b =-2.10 ⁻⁶ R ² =0,9928
BET	q _m =-4,82.10 ⁻⁶ B=-142201,5 R ² =0,9885	q _m =- B=- R ² =0,7599	q _m =- B=- R ² =0,5065	q _m =- B=- R ² =0,744
Temkin	A=- B=- R ² =0,7916	A=- B=- R ² =0,8078	A=- B=- R ² =0,6373	A=117008,3 B=6.10 ⁻⁶ R ² =0,9583
Langmuir	q _m =-4,82.10 ⁻⁶ b=142201,5 R ² =0,9885	q _m =- b=- R ² =0,7599	q _m =- b=- R ² =0,5065	q _m =- b=- R ² =0,7438

BET izoterminde korelasyon katsayısı 20, 30 ve 40°C’de düşük, 10°C’de ise yüksektir. Bu da 10°C’de çok tabakalı adsorbsiyon oluşmasını destekler. Sıcaklık arttıkça bu izoterme uymaması izotermle ters düşüyor gibi gözüksede, heteropoz yapının olabileme ihtimali yüzünden 10°C’de adsorbentin tüm yüzeyinde adsorbsiyonun gerçekleşebileceğini, diğer sıcaklıklarda bu adsorbentin heteropoz yüzeyi nedeniyle molekül hareketliliğinde etkisiyle belirli bölgelerde çok tabakanın olup, yığın halinde fiziksel adsorbsiyonun oluşacağı yine bazı yerlerde hiç oluşmayacağını da düşündürür. Aslında Freundlich izotermde bunu desteklemektedir. Çünkü Freundlich izotermine uymasına rağmen n değerinin sıfırın altında çıkması bu kanıyı güçlendirmektedir. Langmuir izoterminde de korelasyon katsayısı 20, 30 ve 40°C’de düşük, 10°C’de ise yüksektir. Bu sonuç BET izotermindeki düşüncüyü güçlendirmektedir. Ayrıca bu izoterm kimyasal adsorbsiyonu desteklediği için BET ve diğer izotermdeki oluşan kanırları desteklemektedir.

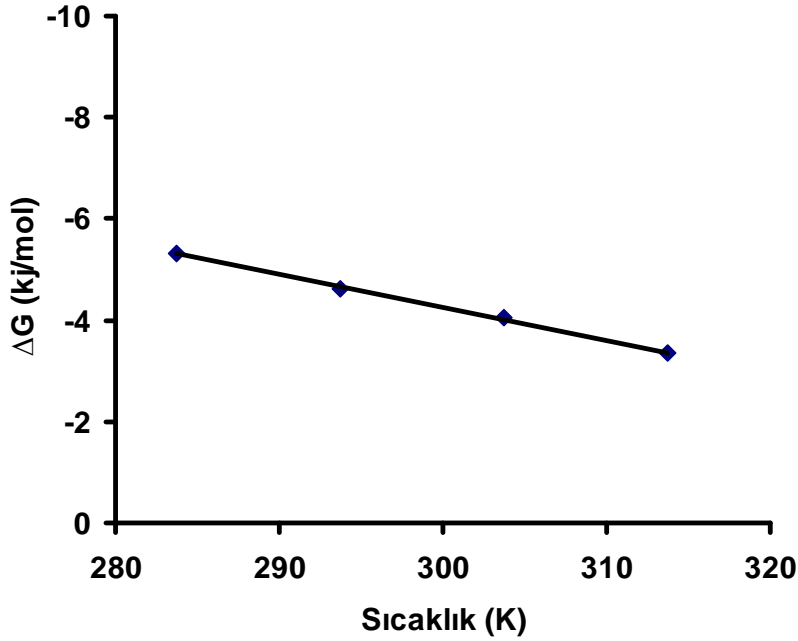
Tüm bu sonuçlara bakıldığında, adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon olduğu düşüncesini ortaya çıkar. Gerçekleşen adsorbsiyonun çok tabakalı, ekzotermik karakterli ve yüzeyin heterojen yapıya sahip olduğu görülür.

4.2.7. Termodinamik analiz

Şekil 4.39’da farklı sıcaklıklara karşılık gelen ΔG değerleri Çizelge 4.9’da verilmektedir. Bu proses için $\Delta H = -23,66$ kJ/mol ve $\Delta S = -0,064$ kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9. ²⁰¹Tl’in gül posası ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri

Sıcaklık, K	383	393	403	413
ΔG, J/mol	-5313,1	-4615,8	-4054,2	-3342,7



Şekil 4.39. ^{201}Tl 'in gül posası ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi

Verilere bakıldığında ΔG 'nin eksi işaretli olması adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini, yine ΔH 'in da eksi işaretli olması, sıcaklık arttıkça desorpsiyonun olabileceğini göstermektedir. Adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup, verilen sıcaklıkla adsorbsiyonun ters orantılı olarak etkilendiğini düşündürmektedir. Tüm bunlara bakıldığında, adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon karakteri taşıdığı düşünülebilir.

4.2.8. Gül posasının FTIR analizi

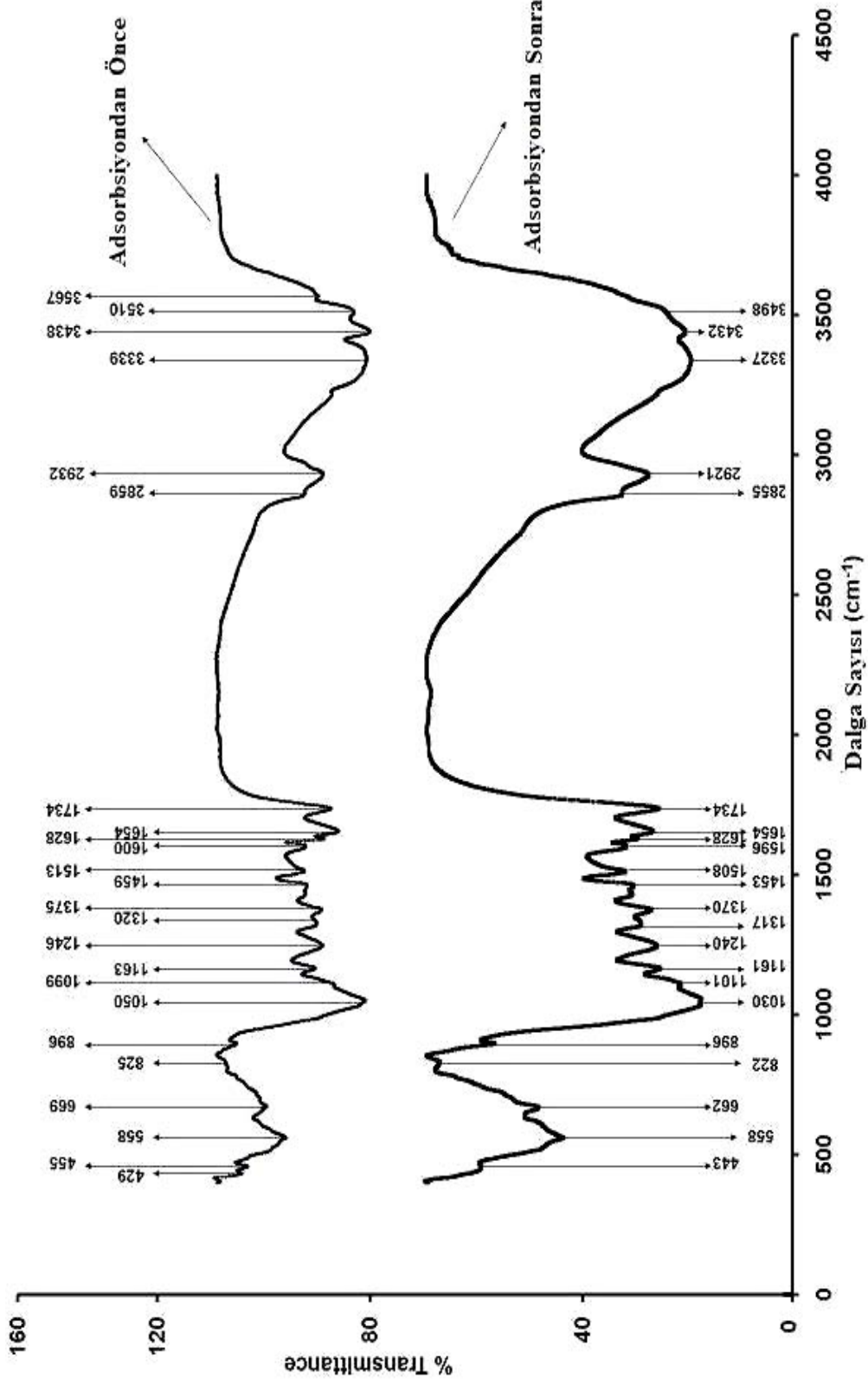
Gül posası ile talyumun gideriminde rol alan fonksiyonel gruplarını belirlemek için posanın, adsorbsiyondan önce ve sonra, FTIR spektrumları alınmıştır. Adsorbsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artma veya azalmalar (özellikle azalmalar) bu aktif grupların adsorbsiyona katıldığının işareti olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 4.40'da adsorbentin kompleks yapısını gösteren 24 adsorbsiyon bantı mevcuttur. Bunlar posanın kompleks adsorbsiyon bant karakteristikleridir. Çizelge

4.10'da posa üzerindeki fonksiyonel gruplardan düşüş gösteren en önemli 17 bant en yüksekten düşüğe doğru sıralanmıştır. Bu bantlar, sırasıyla 3567, 3510, 3438, 3339, 2932, 2859, 1600, 1513, 1459, 1375, 1320, 1246, 1050, 825, 669, 455 ve 429 cm^{-1} 'dir. Talyumun adsorbsiyon öncesi ve sonrası spektrum analizleri yapıldığında etkin gruplar, sırasıyla bağlı hidroksil (-OH) grupları, alifatik C-H grupları, C-H grupları, sekonder amin grupları, CH_3 'ün simetrik hareketi, $-\text{SO}_3$ gerilmesi, eter gruplarının $-\text{C}-\text{O}$ gerilmesi, aromatik $-\text{CH}$ gerilmesi, $-\text{CN}$ gerilmesi ve amin gruplarıdır. Bu gruplar adsorbsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile adsorbsiyon çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu farklı fonksiyon grupları ile $\text{Tl}-\text{Cl}$ etkileşerek adsorbe olmaktadır. $\text{pH}=7$ 'de 10 dakika içerisinde posada TlCl 'ün %86,9'u adsorbe olmaktadır ve bu dakikadan sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu sonuçlar da göstermiştir ki metal iyonlarının adsorbentle bağlanması çok hızlı gerçekleşmektedir. Gül posasının çok hızlı sorpsiyonu ve tutulması arıtma sistemleri için Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izoermine uyması ve korelasyon katsayılarının 0.97'nin üzerinde olması gül posasının yer yer kısmen çok tabakalı ve heterojen yapıya sahip olabileceğini gösterir.

Bu çalışmalar sonucunda, standart Gibbs serbest enerjisi değeri (ΔG), ΔH parametrelerinin değerleri negatif bulunmuş ve bunlar da adsorbsiyonun ekzotermik karakterli ve kendiliğinden olacağı kanaatini uyandırmıştır. Negatif ΔS değeri gül posasında adsorbe olmuş talyumun kompleks bir şekilde adsorbe olduğunu ve düzenli olarak adsorben yüzeyinde yığınlar oluşturmadığını yani heterojen bir yapıya neden olduğunu düşündürmektedir.

Tüm bunlara bakıldığında gül posasının üzerine talyum iyonlarının adsorbsiyon mekanizmasının kompleks yapıya sahip olduğu ve birden fazla mekanizmayı içerdiği düşünülebilir.



Şekil 4.40. Gül posasının ^{201}Tl 'i adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

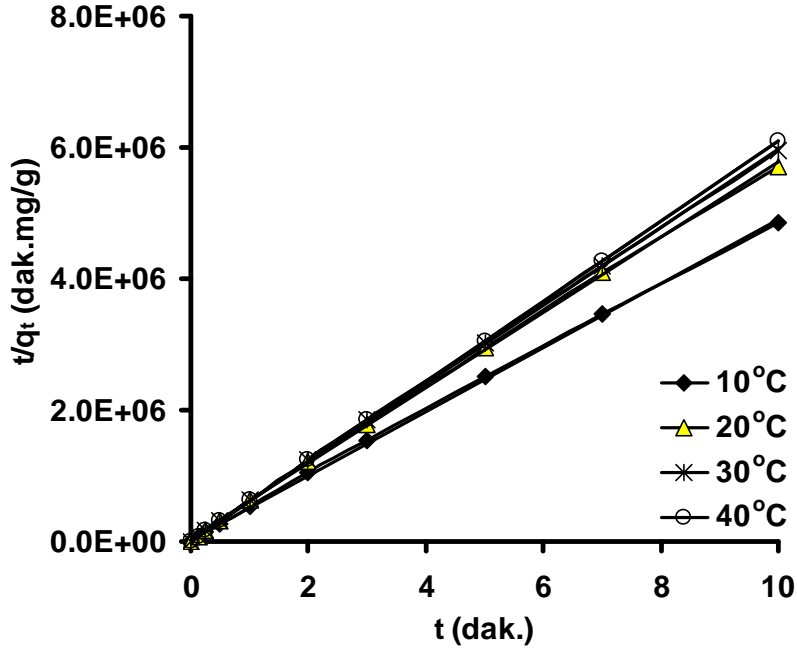
Çizelge 4.10. Gül posasının ^{201}Tl 'i adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri

<i>IR Pikleri</i>	<i>Frekans (cm^{-1})</i>		<i>Fark</i>	<i>Gruplar</i>
	<i>Ads.dan önce</i>	<i>Ads.dan sonra</i>		
1	3567	Kayboldu	-	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
2	3510	3498	-12	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
3	3438	3432	-6	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
4	3339	3327	-12	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
5	2932	2921	-11	Alifatik C-H grupları
6	2859	2855	-4	Alifatik C-H grupları
7	1734	1734	0	C=O gerilmesi
8	1654	1654	0	C=O gerilmesi
9	1628	1628	0	C=O gerilmesi
10	1600	1596	-4	Sekonder amine grupları
11	1513	1508	-5	Sekonder amine grupları
12	1459	1453	-6	CH_3 'ün simetrik hareketi
13	1375	1370	-5	CH_3 'ün simetrik hareketi
14	1320	1317	-3	CH_3 'ün simetrik hareketi
15	1246	1240	-6	$-\text{SO}_3$ gerilmesi
16	1163	1161	-2	Eter gruplarının C-O gerilmesi
17	1099	1101	+2	Eter gruplarının C-O gerilmesi
18	1050	1030	-30	Eter gruplarının C-O gerilmesi
19	896	896	0	Aromatik -CH gerilmesi
20	825	822	-3	Aromatik -CH gerilmesi
21	669	662	-7	-CN gerilmesi
22	558	558	0	-C-C- grupları
23	455	443	-12	Amine grupları
24	429	Kayboldu	-	Amine grupları

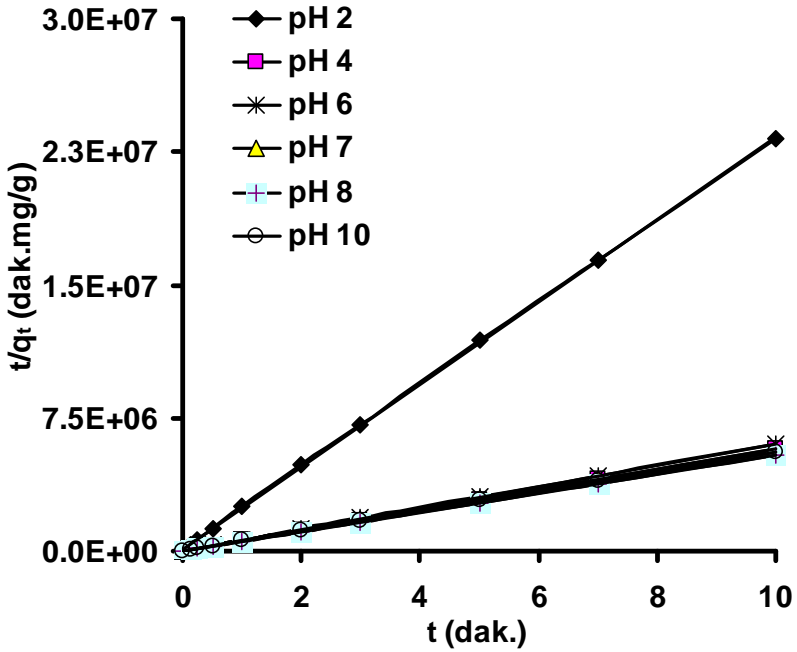
4.2.9. Gül posasında adsorbe olan ²⁰¹Tl'in adsorbsiyon kinetiği çalışması

Bölüm 2.2.7'de bahsedilen kinetik modeller denendi ve en fazla uyan modelin yalancı ikinci merteye reaksiyon hız modeli olduğu görüldü. Adsorbsiyona etki eden parametrelerle ilgili grafikler, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44'de verilmiştir. Bu parametrelere bakıldığı zaman adsorbsiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve en etkin parametrelerin pH, tane boyutu ve adsorbent oranı olduğu görüldü. Adsorbsiyon verimi sıcaklık ile düşse bile bu düşüşün çok fazla olmadığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının ise adsorbsiyona çok fazla etki etmediği tespit edildi. Tüm verilere bakıldığı zaman prosesi kontrol eden basamağın gözenek içinden difüzyon, yüzey adsorbsiyonu veya sıvı film tabasından difüzyon kontrollü olduğu tek başına söylenemez. Bu yüzden prosesi kontrol eden mekanizma, tüm bunların birleşiminden olabilir.

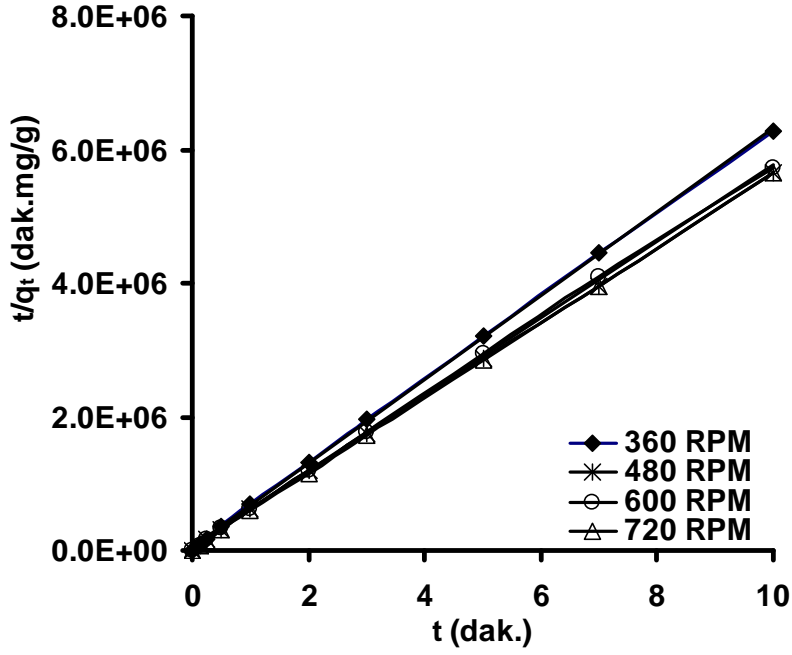
Yalancı ikinci mertebeden reaksiyon hızı modeline göre hesaplanan veriler Çizelge 4.11'de verildi. Bunların korelasyon katsayılarına bakıldığı zaman hepsinin 0,99'dan büyük olduğu görülmektedir. Yüksek korelasyon katsayıları bu çalışmada gül posası üzerine adsorbe edilmiş ²⁰¹Tl'in t ve t/q_i arasında oldukça yüksek anlamlı bir doğrusal ilişki olduğu görülmüştür. Ayrıca p<0,01 (anlamlılık düzeyi) olması yalancı ikinci mertebeden reaksiyona tam uyduğunun göstergesidir. Deneysel verilerle hesaplanan teorik değerler arasında ise çok az bir farkın olduğu Çizelge 4.11'de görülmektedir. Bu iki değer birbirine ne kadar yakın olursa seçilen modelin o derecede doğru olduğunun kanıtı olarak algılanmaktadır.



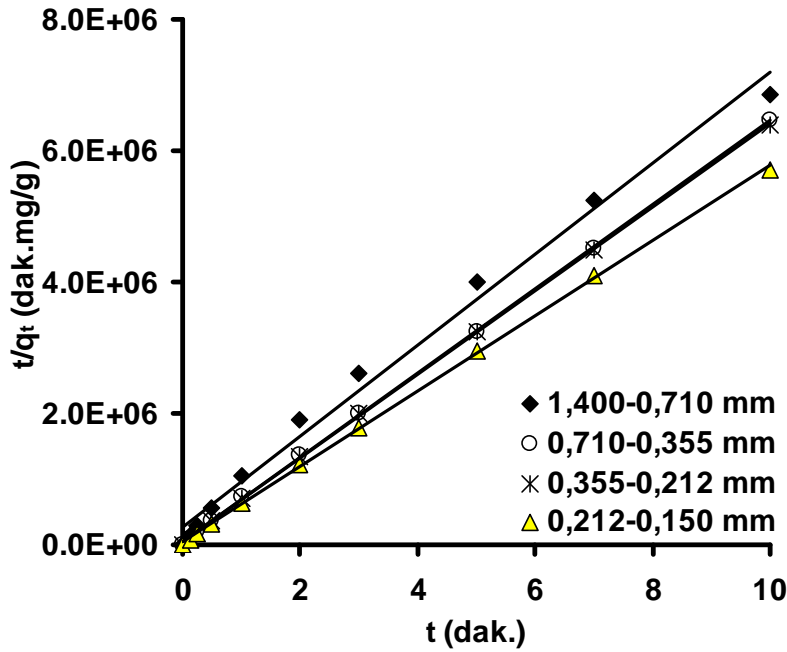
Şekil 4.41. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.42. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna pH'nin etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.43. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği



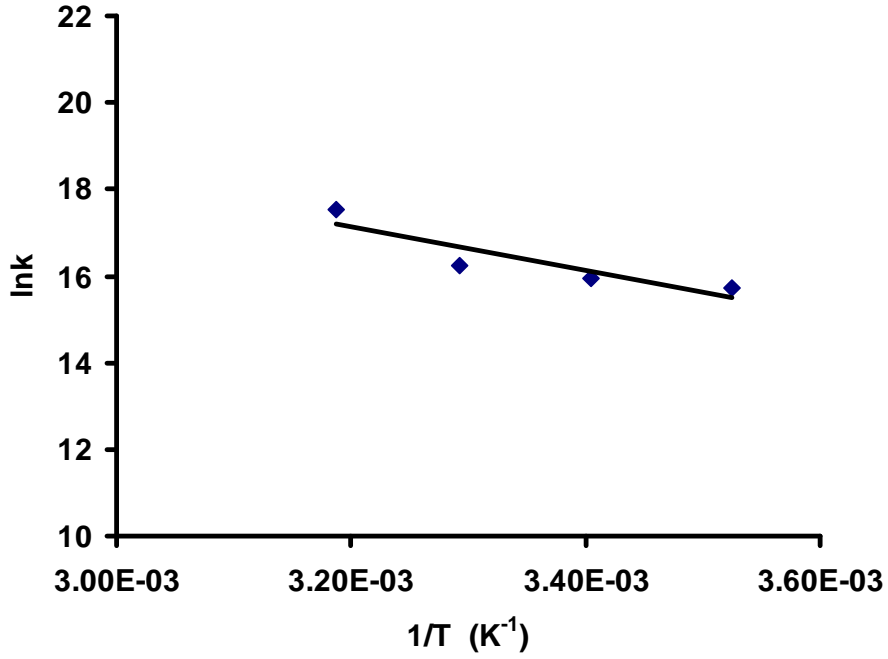
Şekil 4.44. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği

Çizelge 4.11. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ^{201}Tl 'in adsorbisyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi

PARAMETRELER		$q_{e(den.)} \times 10^6$ (mg/g)	k [mg/(g.dak.)]	$h \times 10^5$ [mg/(g.dak.)]	R^2	$q_{e(teo.)} \times 10^6$ (mg/g)
Sıcaklık (°C)	10	2,06	6745998,2	2,85	0,9996**	2,0554
	20	1,75	8562675,2	2,6	0,9997**	1,7425
	30	1,68	11121750	3,136	0,9998**	1,6792
	40	1,64	41261265,8	11,1	1**	1,6402
pH	2	4,3	36536000	0,9134	0,9999**	0,5
	4	1,72	25043895,6	7,477	1**	1,7279
	6	1,65	17647005,2	4,848	1**	1,6575
	7	1,75	8562675,2	2,6	0,9997**	1,7425
	8	1,85	13590116,9	4,661	1**	1,852
	10	1,8	9155971,9	2,9314	0,9997**	1,7893
	360	1,59	10541962,9	2,6673	0,9998**	1,5907
Karıştırma Hızı (RPM)	480	1,77	9014859,3	2,8377	0,9999**	1,7742
	600	1,75	8562675,2	2,6	0,9997**	1,7425
	720	1,77	16351227,7	5,15	1**	1,7747
	1,400-0,710	1,46	1858113,7	3,8535	0,9906**	1,44
Tane Boyutu (mm)	0,710-0,355	1,55	8865069,9	2,155	0,9999**	1,5591
	0,355-0,212	1,57	10028366,7	2,4704	0,9998**	1,57
	0,212-0,150	1,75	8562675,2	2,6	0,9997**	1,7425

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)

Aktivasyon enerjisine bakılarak yine fiziksel adsorbisyonun olup olmayacağı hakkında fikir yürütülebilir. Çizelge 4.11'deki k hız sabitleri alınarak Arrhenius eşitliğinde yerine konulursa Şekil 4.45'teki grafik elde edilir.



Şekil 4.45. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ²⁰¹Tl'in aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği

Bu grafikten aktivasyon enerjisinin 41,580 kJ/mol olduğu görülür ki bu kimyasal reaksiyon kontrollü olabileceğini düşündürse de sıcaklık düşüşü ile adsorbsiyon veriminin artması tek başına bunun etkin olamayacağı, karıştırma hızının etkisinin düşük olması adsorbatın gözenek içerisine transferinde herhangi bir direçle karşılaşmadığı, yani mekanizmanın difüzyon kontrollü olmayabileceğini, olsa bile mekanizmanın tek başına değerlendirilemeyeceği, tane boyutuyla adsorbsiyonun artması gözenek difüzyonunun etkin olabileceğini gösterebilir. Tüm bu verilere bakıldığında, adsorbsiyonu kontrol eden basamağın tüm söylenen basamakların tek başına etkin olmadığı ancak hepsinin birleşiminden müteşekkil bir mekanizmanın etkin olduğu düşünülebilir.

4.2.10. Gül posasında adsorbe olan ^{201}Tl 'in adsorbsiyon mekanizması çalışması

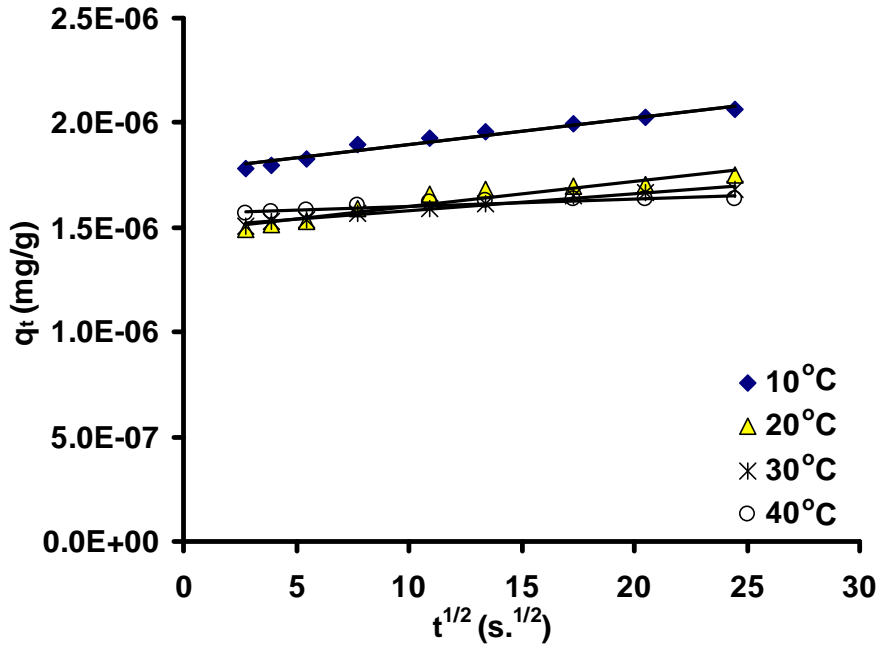
Bölüm 2.2.8'de verilen teorik bilgiler doğrultusunda, intrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler çizildi ve mekanizmanın buna uygun olduğu görüldü. Bunlarla ilgili elde edilen sonuçlar; Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir:

Çizelge 4.12. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ^{201}Tl 'in intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları

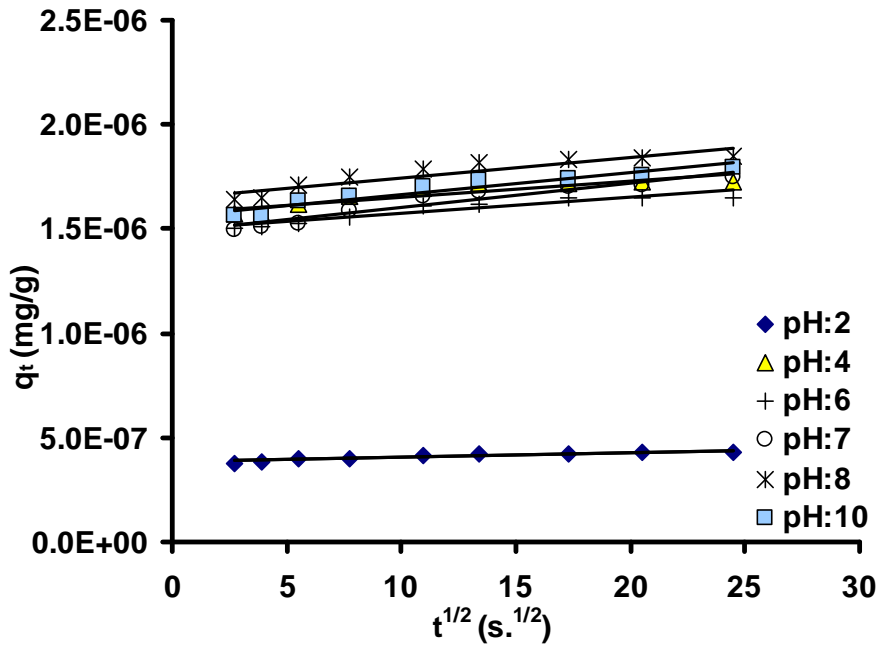
<i>Parametreler</i>		$t_{1/2}$ (s)	$K_i \times 10^8$ [mg(g·s ^{-0,5})]	$D \times 10^{11}$ (m ² /s)	R^2
Sıcaklık (°C)	10	4,32	1	5,691	0,9657**
	20	4,00	1	6,136	0,9187**
	30	3,21	0,8	7,652	0,9775**
	40	0,89	0,3	27,711	0,8642**
	2	0,38	0,2	64,336	0,8924**
pH	4	1,39	0,7	17,640	0,7962**
	6	2,06	0,8	11,924	0,8914**
	7	4,00	1	6,136	0,9187**
	8	0,24	1	102,958	0,8626**
	10	0,36	1	67,491	0,9202**

(**): p<0,01 düzeyinde anlamlı)

İntrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler incelendiği zaman yüksek korelasyon katsayısının yanısıra, p<0,01 (anlamlılık düzeyi) olması, $t^{1/2}$ ile q_t arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu göstermektedir. İntrapartiküler difüzyonun modeline uyması, adsorbsiyonun gözenek difüzyonunun gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4.46. Gül posasında adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik



Şekil 4.47. Gül posasında adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına pH'ın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik

Çizelge 4.12'deki verilere bakıldığı zaman sıcaklık ve pH arttıkça adsorbsiyon süresinin değişmesi, diğer analiz sonuçlarında desteklediği gibi, fiziksel adsorbsiyonun olduğu kanısını güçlendirmektedir. Difüzyon katsayısının artması, sıcaklık ile normaldir. Çünkü sıcaklık ile difüzyonun artacağı, adsorbe edilecek iyonun hareketliliğinin artışına neden olmasıyla temas yüzeyine tutunan iyonun fazlalığı, bu olayın oluşunu desteklemektedir. Burada yarılanma süresinin sıcaklık arttıkça düşmesi adsorbsiyonda adsorbe olma hızının hızlı ancak dengeye gelmesinin (10. dakikada) daha fazla zaman aldığına göstergesidir ki bu da normaldir ve olması gereken bir sonuçtur. Grafıklere baktığımızda adsorbsiyon çok kısa zamanda gerçekleştiği için bu düşünceyi destekleyen görüntü adsorbsiyonun çok hızlı gerçekleşmiş olmasından dolayı gözükmesi de hesaplamalar bunu bir başka açıdan desteklemektedir. Yine pH ile difüzyon katsayısının artması difüzyonun daha kolay gerçekleşeceğini gösterir ki, bu kanıyı da hem izotermeler hem zeta potansiyeli hem de yapılan çalışmadaki verimin artışı desteklemektedir. Burada yüzey yüklerinin negatifliliğinin artmasıyla iyonik gücün şiddetlenmesi difüzyonu artırmakta ve bunun sonucunda da adsorbsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Burada k_f sıcaklık ile düşmüş, pH ile de artmıştır. Bu değişimde yüzeyin her tarafında adsorbsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

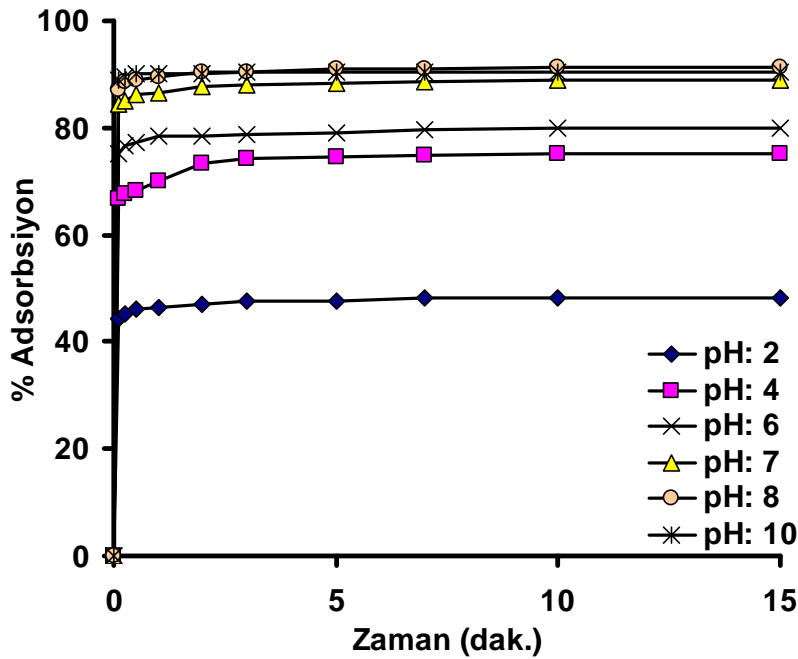
4.3. Zeytin Yağı Fabrikası Atığının (Prina) ^{201}Tl 'i Adsorbsiyonu

Nükleer tıpta kullanılan ^{201}Tl 'in prina kullanılarak sulu çözeltilerden arındırılması yapıldı. 10. dakikada kararlı hale geldiği için değerler bu süre göz önüne alınarak hesaplandı ve değerlendirildi. Adsorbsiyona etki eden parametreler belirli şartlar altında cam reaktör içerisinde incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

4.3.1. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi

Prina ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda başlangıç pH değeri 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.48'de verilmiştir.

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin pH= 10,0'da olduğu gözlenmiştir. Ancak pH= 7,0'den itibaren sonuçlar birbirine çok yakın olup, kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. pH= 10,0'da, ^{201}Tl 'in %90,5'i 10. dakikada tutulurken aynı şartlarda pH= 2,0'de, ^{201}Tl 'in %48,2'sinin tutulduğu Şekil 4.48'de görülmektedir. Prinanın zeta potansiyeli pH 10'a gittikçe negatifliğinin arttığı Çizelge 3.6'da görülmektedir. pH 4'de zeta potansiyel değeri -36,5 iken pH 7'de -41,5 ve pH 10'da -54,7'ye inmiştir. Bu da artı yüklü olan Tl'un bazik ortamda daha verimli tutulacağına göstergesidir. Zaten pH 10'a yaklaştıkça verim de o oranda artmaktadır.

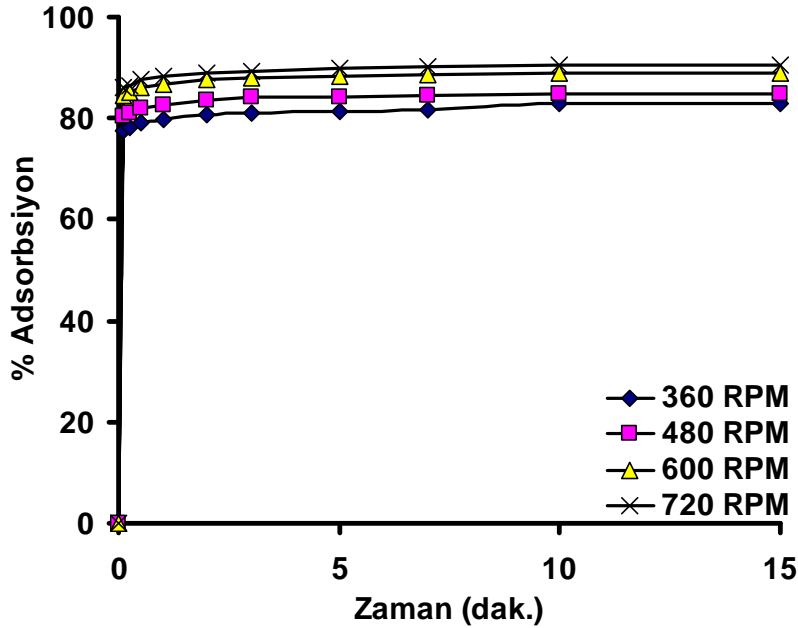


Şekil 4.48. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi

4.3.2. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Bu çalışmada prina ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda karıştırma hızı olarak 360, 480, 600 ve 720 rpm hızları değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.49'da verilmiştir.

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin 720 rpm'de olduğu gözlenmiştir. 720 rpm'de, ^{201}Tl 'in 10. dakika sonunda %90,4'ü tutulurken aynı şartlarda 320 rpm hızda, ^{201}Tl 'in %82,9'unun tutulduğu Şekil 4.49'da görülmektedir. Karıştırma hızı artırıldıkça katı partiküllere, sıvı içerisindeki Tl iyonlarının ulaşması daha kolay olmaktadır. Bunun nedeni, karıştırma hızının artmasının sıvı film tabakasını incelterek yüzeye iyonların ulaşmasını kolaylaştırmasıdır.

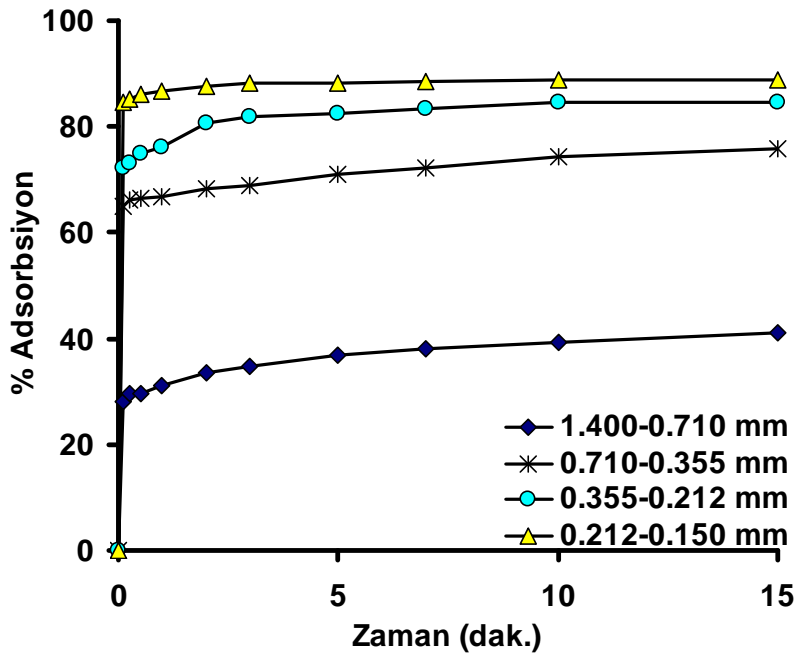


Şekil 4.49. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

4.3.3. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

Bu çalışmada ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda tane boyutu olarak 1,4-0,71 mm; 0,71-0,355 mm; 0,355-0,212 mm; 0,212-0,150 mm prina değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı tane boyutlarında ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.50'de verilmiştir.

^{201}Tl gideriminde en yüksek verimin prina boyutunun 0,212-0,150 mm'de olduğu gözlenmiştir. 0,212-0,150 mm prina içerisinde, ^{201}Tl 'in 10. dakikada %88,9'u tutulurken; aynı şartlarda 1,4-0,71 mm prina içerisinde, ^{201}Tl 'in %39,2'sinin tutulduğu Şekil 4.50'de görülmektedir. Yüzey alanı genişledikçe verimin artması, beklenen bir sonuçtur.

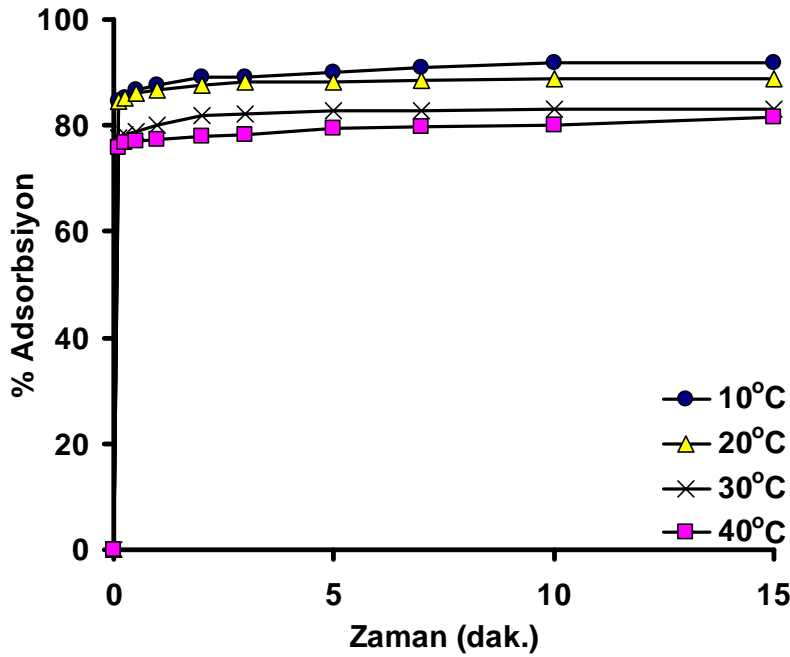


Şekil 4.50. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

4.3.4. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

Bu çalışmada ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda ortam sıcaklığı 10, 20, 30, 40°C'ye değiştirilerek incelenmiştir. Farklı ortam sıcaklıklarında ^{201}Tl 'i prina ile giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.51'de verilmiştir.

^{201}Tl gideriminde en yüksek giderme veriminin ortam sıcaklığının 10°C olduğunda gerçekleştiği gözlenmiştir. 10°C ortam sıcaklığında, ^{201}Tl 10. dakika içerisinde %91,8'i tutulurken; aynı şartlarda ortam sıcaklığı 40°C olduğunda ^{201}Tl 'in %80,1'inin tutulduğu Şekil 4.51'de görülmektedir. Sıcaklığın etkisi diğer parametrelere göre daha belirgindir. Sıcaklık arttıkça verimin düşmesi, adsorbsiyonun fiziksel ve ekzotermik karakterli olacağını düşündürmektedir.



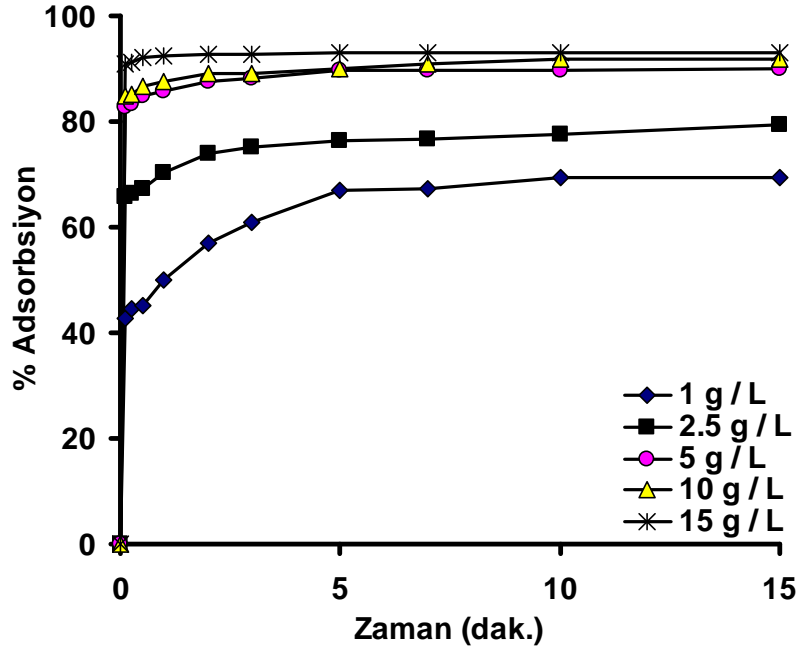
Şekil 4.51. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

4.3.5. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi

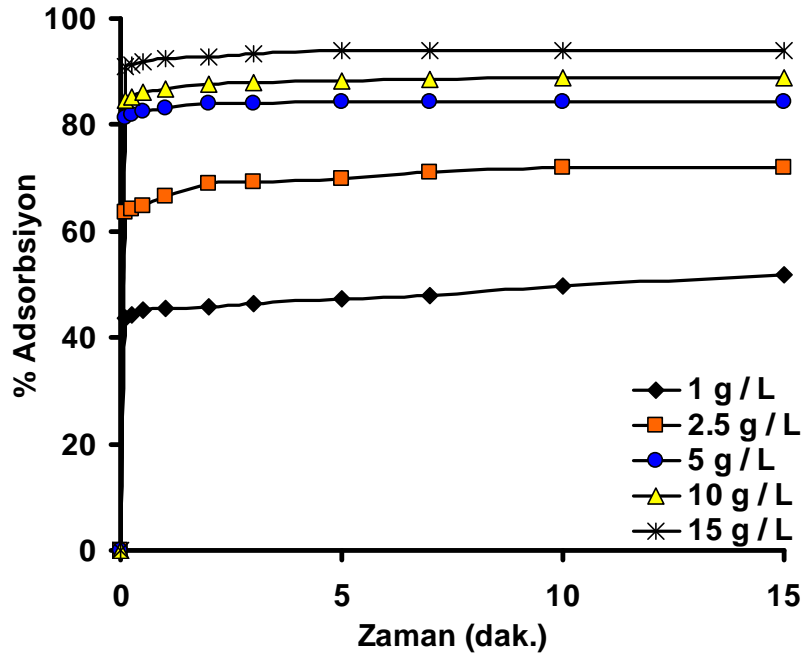
Çalışmada prina ile ^{201}Tl 'in adsorbsiyonunda, adsorbent oranı olarak 1 litre sıvıya karşılık 1; 2,5; 5; 10 ve 15 g katı/ sıvı prina değiştirilerek kullanılmış ve 10, 20, 30, 40°C'de adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbsiyon izotermelerini çıkarmak için adsorbe edilecek Tl'un oranını değiştirmek yerine, adsorbent olan prina miktarı değiştirilerek 4 farklı sıcaklıklarda adsorbent ve adsorbe edilecek madde arasındaki ilişki gözlemlenmiştir. Burada sabit şartlar olarak, ortam sıvısının pH'ı 7,0; tane boyutu, 0,212-0,150 mm prina ve karıştırma hızı, 600 rpm olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorbent oranı değerlerinde, ^{201}Tl 'i giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55'te verilmiştir. Bunlara ait 10. dakika verimleri, Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. 10. dakikadan itibaren bir değişim gözlemlenmediği için tüm hesaplamalar, kararlı hale ulaşılan 10. dakikadaki değerler üzerinden yapılmıştır.

Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı/ sıvı Prina için dengedeki adsorbsiyon değerleri

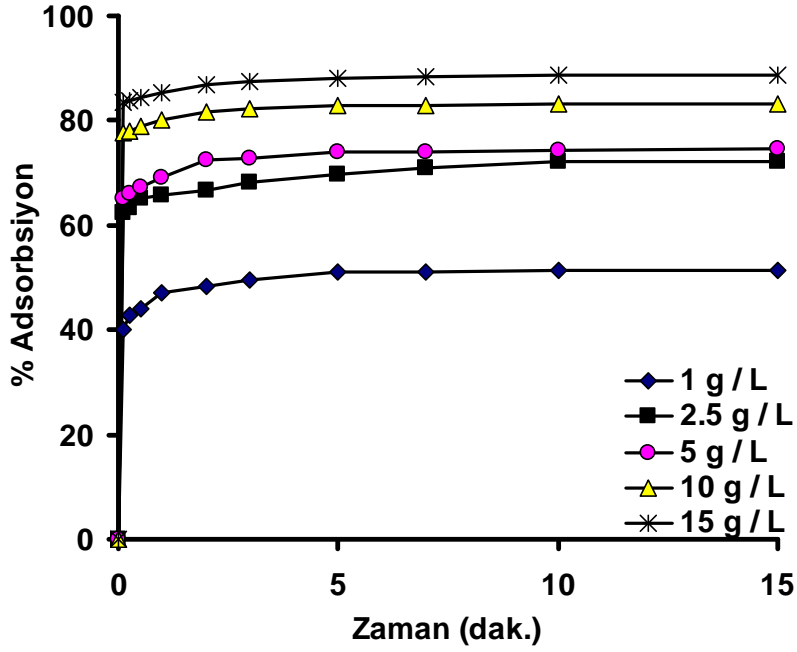
<i>Sıcaklık, °C</i>	<i>Adsorbent miktarı, g/L</i>	<i>Adsorbsiyon verimi, % Ads.</i>
10	1,0	69,3
	15,0	93,1
20	1,0	49,6
	15,0	94,1
30	1,0	51,3
	15,0	88,6
40	1,0	40
	15,0	81,8



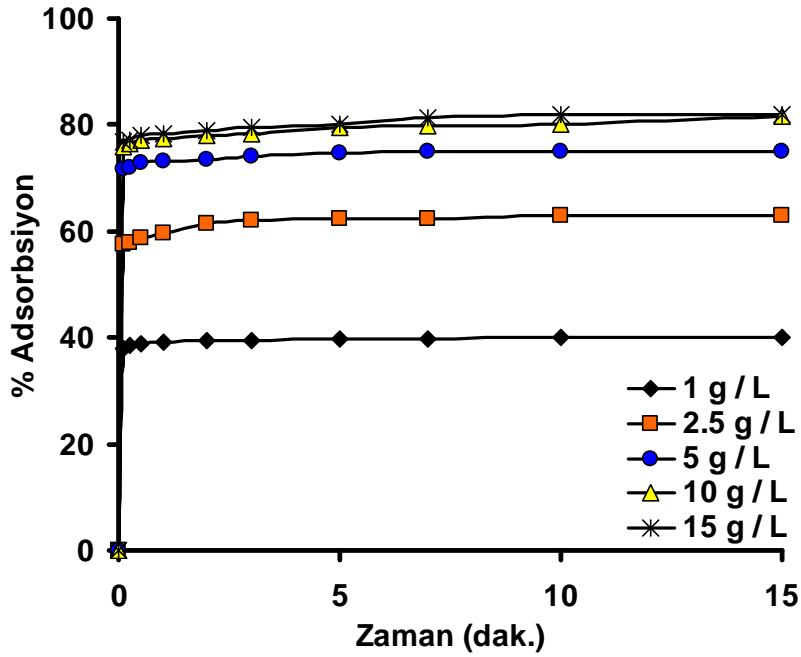
Şekil 4.52. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.53. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.54. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.55. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi

Bu değerlere bakıldığı zaman adsorbent miktarı arttıka adsorbsiyonun arttığı görülmektedir. 20°C’de 10. dakika sonunda 1 g katı/ sıvı prina için adsorbsiyon oranı, %49,6 iken; 15 g katı/ sıvı prina için bu oran, %94,1’e çıkmaktadır. Artan adsorbent oranıyla adsorbsiyonun artması, ²⁰¹Tl’i adsorbe edecek aktif alanların artmasıyla izah edilebilir.

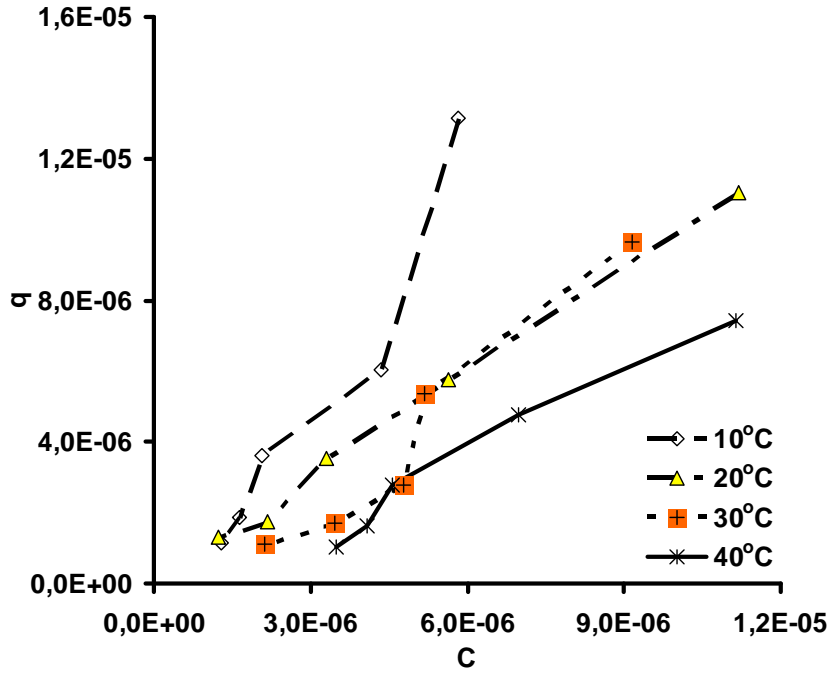
Artan adsorbent oranı ve sıcaklığın etkisi, 10. dakikadaki denge değerleri izelge 4.13’te verilmiştir. Bu izelgeye bakıldığı zaman 1 g katı/ sıvı prina, 10°C’de %69,3 iken; 40°C’de, %40’tır. 15 g katı prina/ sıvıda ise bu oranlar 10°C’de, %93,1 iken; 40°C’de, %81,8 olarak değişmektedir.

Tüm bu verilere bakıldığı zaman azalan sıcaklıkla adsorbsiyonun artması, fiziksel adsorbsiyonun olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

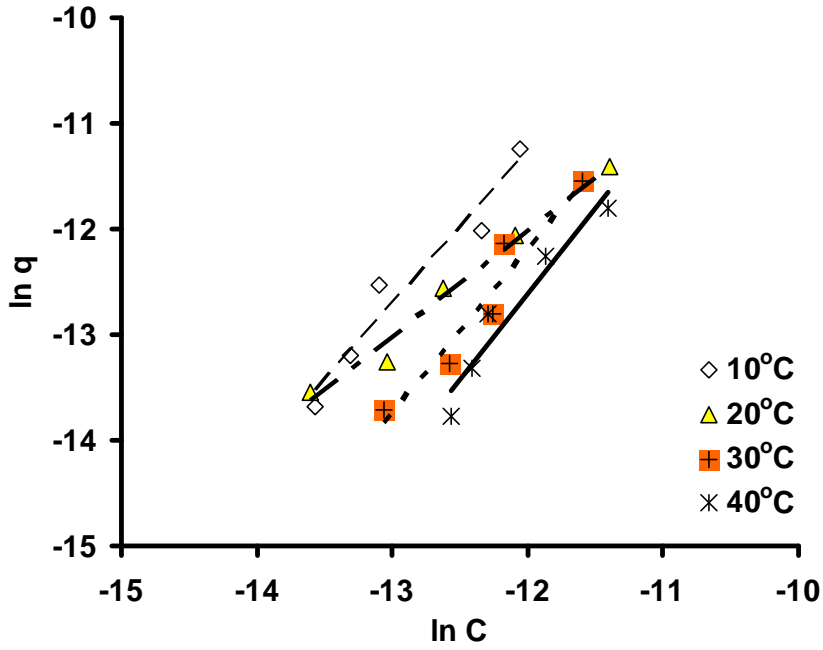
4.3.6. İzoterm alışması

Eldeki veriler grafiğe geçirildiğinde belirgin büküm noktaları görülmektedir. Yine çalışılan diğer asorbentlerde olduğu gibi büküm noktaları ve BET analizinin sonuçları II. Tip izoterme uyduğunu göstermektedir. Büküm noktaları genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tamamlanmasıyla ortaya çıkar ve konsantrasyonun artmasıyla iki veya daha çok tabaka, doygunluk adsorblanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir. Böylece adsorbsiyon ilerledikçe, ilave adsorbsiyon meydana gelir.

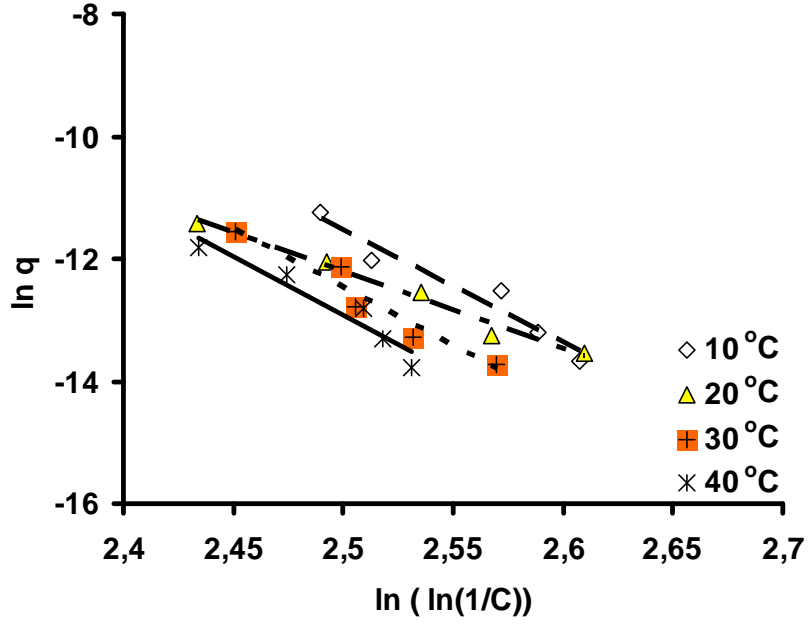
Aşağıda farklı izoterm modellerine göre çıkarılmış Şekil 4.56, Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.59, Şekil 4.60, Şekil 4.61, Şekil 4.62 ve bunlara ait değerlerin verildiği izelge 4.14 sunulmuştur:



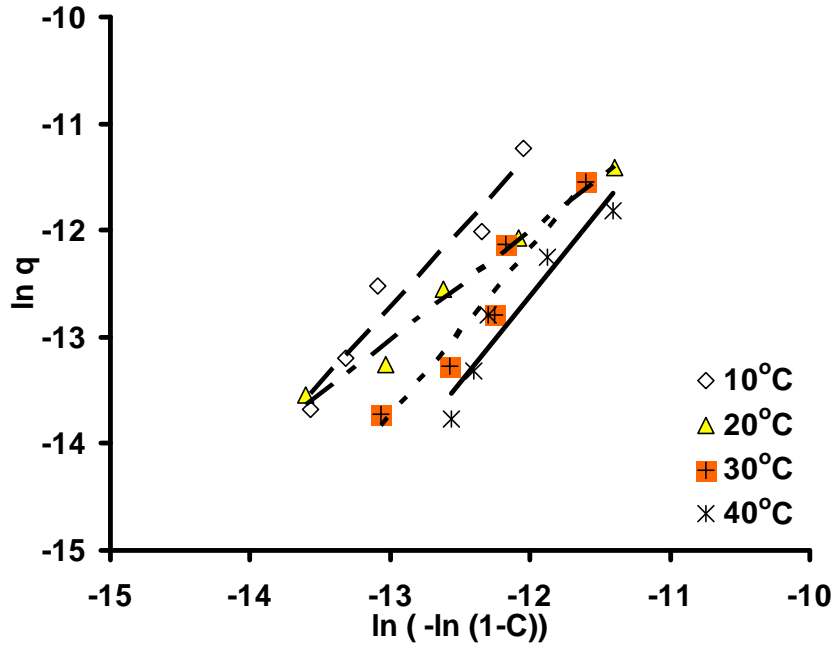
Şekil 4.56. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri



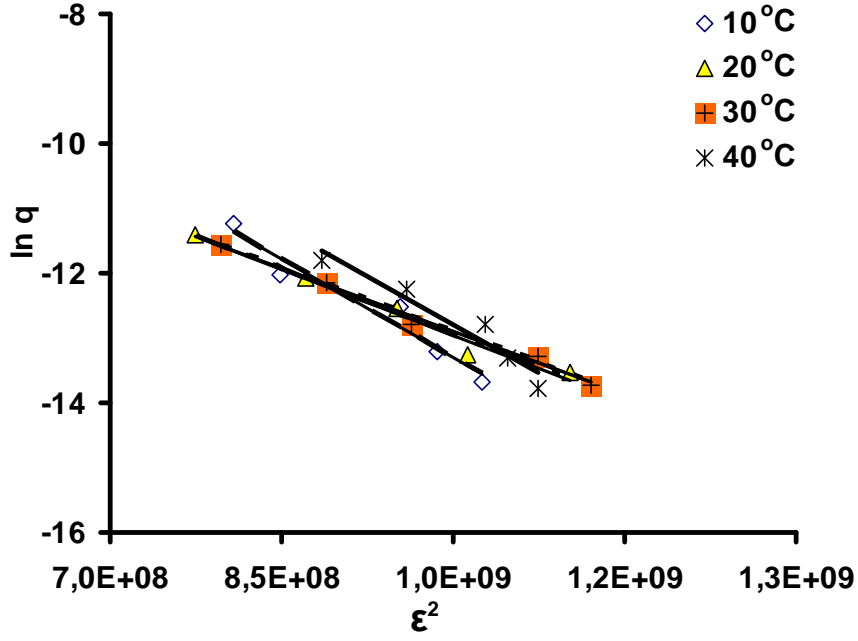
Şekil 4.57. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi



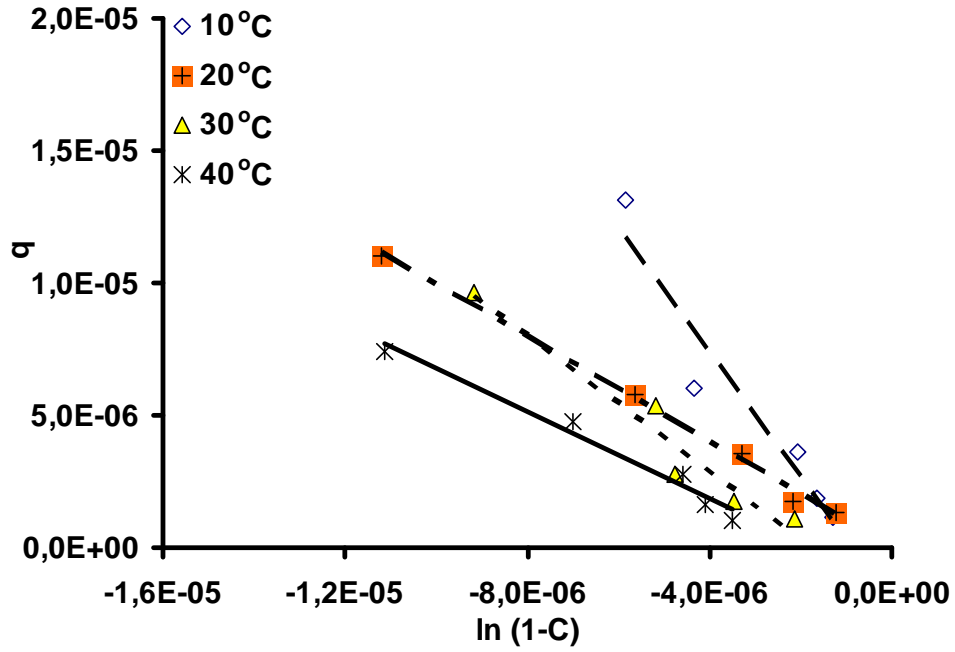
Şekil 4.58. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermeleri



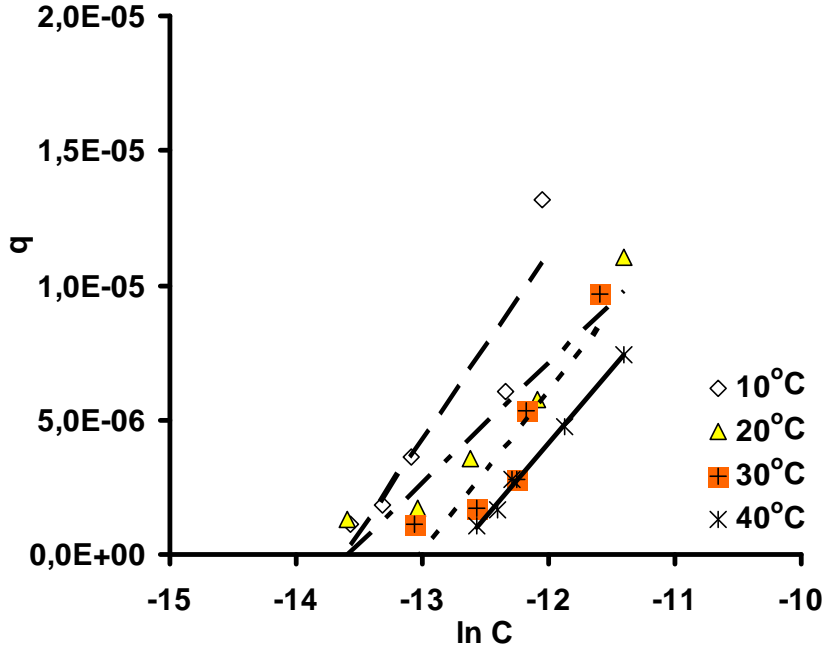
Şekil 4.59. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermeleri



Şekil 4.60. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermeleri



Şekil 4.61. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermeleri



Şekil 4.62. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi

Verilen çizelge ve grafiklere bakıldığı zaman tüm sıcaklıklarda Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izotermine, kısmen Temkin izotermine uyarken, BET ve Langmuir izotermine uymadığı görülmektedir.

Freundlich izoterminde yüksek korelasyon katsayısı, adsorbsiyonun bu izoterme uyduğunu ve diğer adsorbsiyon izotermine de desteklemesi bu adsorbsiyonun çok tabakalı olabileceğini göstermektedir. Halsey izotermine korelasyon katsayılarının yüksek olması, adsorbsiyonun çok tabakalı olduğunu gösterir. n değeri aşağı yukarı aynıdır ancak burada adsorbsiyonun termodinamiği incelendiğinde ekzotermik karakterli olup fiziksel adsorbsiyon eğilimi, diğer izotermine bakma ihtiyacını hissettirmektedir. Henderson izotermine de korelasyon katsayısının yüksek olması yine Halsey ve Freundlich izotermine olduğu gibi çok tabakalı adsorbsiyonun olduğunu gösterir. Ayrıca adsorbent heteroporoz olabileceğini de düşündürür. D-R izotermine korelasyon katsayısının yüksek olması, adsorbsiyonun enerjisi hakkında yorum yapılmasına olanak sağlar. E' 'nin, sıcaklık arttıkça yükselip sonra tekrar düşmesi ekzotermik karakterli olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca E' 'nin değerinin 8 kJ/mol

¹'den küçük olması fiziksel adsorbsiyonu desteklemektedir. Smith izoterminde korelasyon katsayısının yüksek olması, bu izoterme uyduğunu ve çok tabakalı adsorbsiyonun gerçekleşebileceğini yine heteropoz yapıya sahip olabileceğini, diğer adsorbsiyon izotermeleriyle uyusması açısından destekler. Temkin izoterminin korelasyon katsayısı 10 ve 30°C'de düşük olmasına rağmen 20 ve 40°C'de yüksek olması diğer izoterm sonuçlarıyla paralellik göstermesi nedeniyle anlamlı olabileceğini düşündürmektedir. Sonuçta diğer izotermle uygunluğu açısından adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup fiziksel adsorbsiyonunda olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. BET izoterminde korelasyon katsayısı düşüktür. Aslında yüzeyin heteropoz olması nedeniyle molekül hareketliliğinde etkisiyle belirli bölgelerde çok tabakanın olup, yığın halinde fiziksel adsorbsiyonun oluşacağı yine bazı yerlerde hiç oluşmayacağını da düşündürür. Aslında Freundlich izotermide bunu desteklemektedir. Çünkü Freundlich izotermine uymasına rağmen, n değerinin sıfırın altında çıkması bu kanıyı güçlendirmektedir. Langmuir izoterminde de korelasyon katsayısının düşük olması, bu izotermle uyuşmadığını gösterir. Bu sonuç, diğer izotermle ve araştırmalarla bir paralellik göstermektedir. Çünkü sonuçlara göre, adsorbsiyonun tek tabakalı değil çok tabakalıdır.

Tüm bu sonuçlara bakıldığında, adsorbsiyonun fiziksel, ekzotermik karakterli, çok tabakalı ve yüzeyin heterojen yapıya sahip olduğu görülmektedir.

4.3.7. Termodinamik analiz

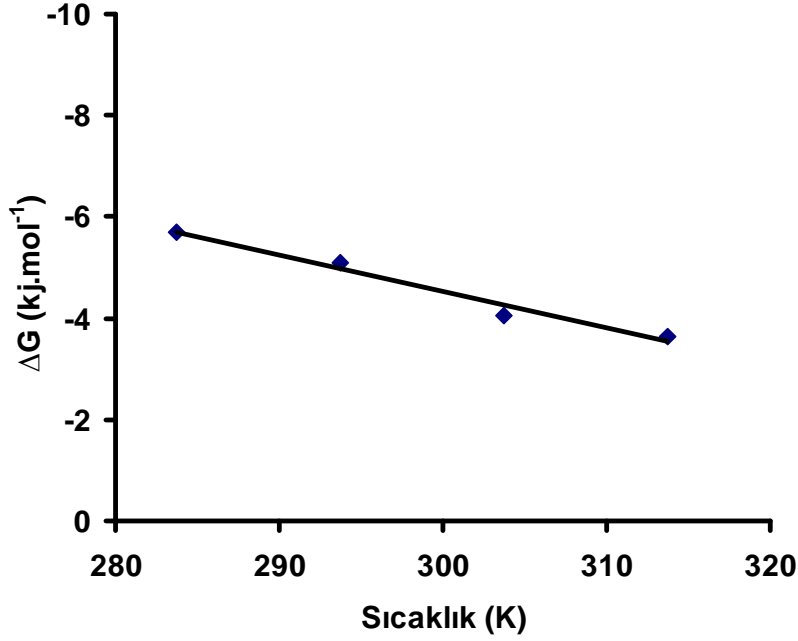
Şekil 4.63'te farklı sıcaklıklara karşılık gelen ΔG değerleri Çizelge 4.15'te verilmektedir. Bu proses için $\Delta H = -26,19$ kJ/mol ve $\Delta S = -0,072$ kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Verilere bakıldığında ΔG 'nin eksi işaretli olması, adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini, ΔH 'ın da eksi işaretli olması, sıcaklık arttıkça desorbsiyonun olabileceğini göstermektedir. Adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup, verilen

sıcaklıkla adsorbsiyonun ters hareket ettiğini düşündürmektedir. Tüm bunlara bakıldığında adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon karakteri taşıdığı düşünülebilir.

Çizelge 4.14. ^{201}Tl 'in prina ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık, °C	10	20	30	40
İzoterm modeli	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.
Freundlich	n=0,694 K=414,8 R ² =0,9462	n=1 K=1,12 R ² =0,9809	n=0,64 K=707,4 R ² =0,934	n=0,618 K=822 R ² =0,9222
Halsey	n=-0,0543 K=6,51 R ² =0,9445	n=0,0794 K=4,62 R ² =0,9812	n=0,0519 K=6,37 R ² =0,936	n=0,0521 K=6,22 R ² =0,916
Henderson	n=0,694 K=0,0153 R ² =0,9462	n=0,99 K=0,892 R ² =0,9809	n=0,64 K=0,015 R ² =0,934	n=0,621 K=0,0155 R ² =0,9222
D-R	K ₁ =-1.10 ⁻⁸ q _s =0,0421 E=7071,1 R ² =0,9478	K ₁ =7.10 ⁻⁹ q _s =0,00207 E=8451,5 R ² =0,979	K ₁ =7.10 ⁻⁹ q _s =0,00171 E=8451,5 R ² =0,9888	K ₁ =1.10 ⁻⁸ q _s =0,0556 E=7071,1 R ² =0,9281
Smith	W=2,3625 W _b =-2.10 ⁻⁶ R ² =0,9193	W =0,9913 W _b =9.10 ⁻⁹ R ² =0,9953	W =1,2825 W _b =-2.10 ⁻⁶ R ² =0,9434	W =0,8177 W _b =-1.10 ⁻⁶ R ² =0,9738
Temkin	A=383518,4 B=7.10 ⁻⁶ R ² =0,8528	A=3269017,4 B=4.10 ⁻⁶ R ² =0,9132	A=617437,6 B=6.10 ⁻⁶ R ² =0,8473	A=116618,9 B=6.10 ⁻⁶ R ² =0,9952



Şekil 4.63. ²⁰¹Tl'in prina ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.15. ²⁰¹Tl'in prina ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri

Sıcaklık, K	383	393	403	413
$\Delta G, J/mol$	-5701	-5085,6	-4038,8	-3641,9

4.3.8. Prinanın FTIR analizi

Prina ile talyumun gideriminde rol alan fonksiyonel gruplarını belirlemek için Prinanın adsorbsiyondan önce ve sonra, FTIR spektrumları alınmıştır. Adsorbsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artma veya azalmalar (özellikle azalmalar) bu aktif grupların adsorbsiyona katıldığına işaret olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 4.64'te, bio-sorbentin kompleks yapısını gösteren 25 adsorbsiyon bantı mevcuttur. Bunlar prinanın kompleks adsorbsiyon bant karakteristikleridir. Çizelge 4.16'da, prina üzerindeki fonksiyonel gruplardan düşüş gösteren veya tamamen kaybolan en önemli 22 bant en yüksekten düşüğe doğru sıralanmıştır. Bu bantlar; 3568,

3511, 3438, 3323, 3188, 1735, 1654, 1627, 1595, 1516, 1455, 1420, 1368, 1317, 1268, 1160, 1048, 893, 812, 779, 672 ve 456 cm^{-1} 'dir. Talyumun adsorbsiyon öncesi ve sonrası spektrum analizleri yapıldığında etkin gruplar, sırasıyla bağlı hidroksil (-OH) grupları, , -N-N gerilmesi, C=O gerilmesi, sekonder amin grupları, CH_3 'ün simetrik hareketi, $-\text{SO}_3$ gerilmesi, eter gruplarının -C-O gerilmesi, aromatik -CH gerilmesi, S=O gerilmesi, -CN gerilmesi, -C-C grupları ve amin grupları'dır. Bu gruplar adsorbsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile adsorbsiyon çok hızlı gerçekleşmektedir. pH=7'de 10 dakika içerisinde prinada TlCl 'ün %88,9'u adsorbe olmaktadır ve bu dakikadan sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu sonuçlarda göstermiştir ki metal iyonlarının adsorbentle bağlanması çok hızlı gerçekleşmektedir.

Prinanın çok hızlı sorpsiyonu ve tutulması arıtma sistemleri için Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izoermlerine uyması ve korelasyon katsayılarının 0,9'un üzerinde olması prinanın yer yer kısmen çok tabakalı ve heterojen yapıya sahip olabileceğini gösterir.

Tüm bu çalışmalar sonucunda, standart Gibbs serbest enerjisi değeri (ΔG), ΔH parametrelerinin değerleri negatif bulunmuş ve bunlar da adsorbsiyonun ekzotermik karakterli ve kendiliğinden olacağı kanaatini uyandırmıştır. Negatif ΔS değeri Prinada adsorbe olmuş talyumun kompleks bir şekilde adsorbe olduğunu, düzenli olarak adsorben yüzeyinde yığınlar oluşturmadığını ve heterojen bir yapıya neden olduğunu düşündürmektedir. Hızlı adsorbsiyon zamanı, D-R izoterminde E 'nin değerinin 8 kJ/mol 'den küçük olması, fiziksel adsorbsiyonu desteklemektedir.

Bu adsorbsiyon bantındaki 7 bantın tamamen sönmüş olması adsorbsiyonun bazı aktif gruplarla kimyasal adsorbsiyonunda gerçekleşmiş olabileceğininide düşündürmektedir. Tüm sonuçlar gözden geçirildiğinde fizikokimyasal bir adsorbsiyonun olduğu, adsorbsiyon mekanizmasının kompleks yapıya sahip olduğu ve birden fazla mekanizmayı içerdiği düşünülebilir.

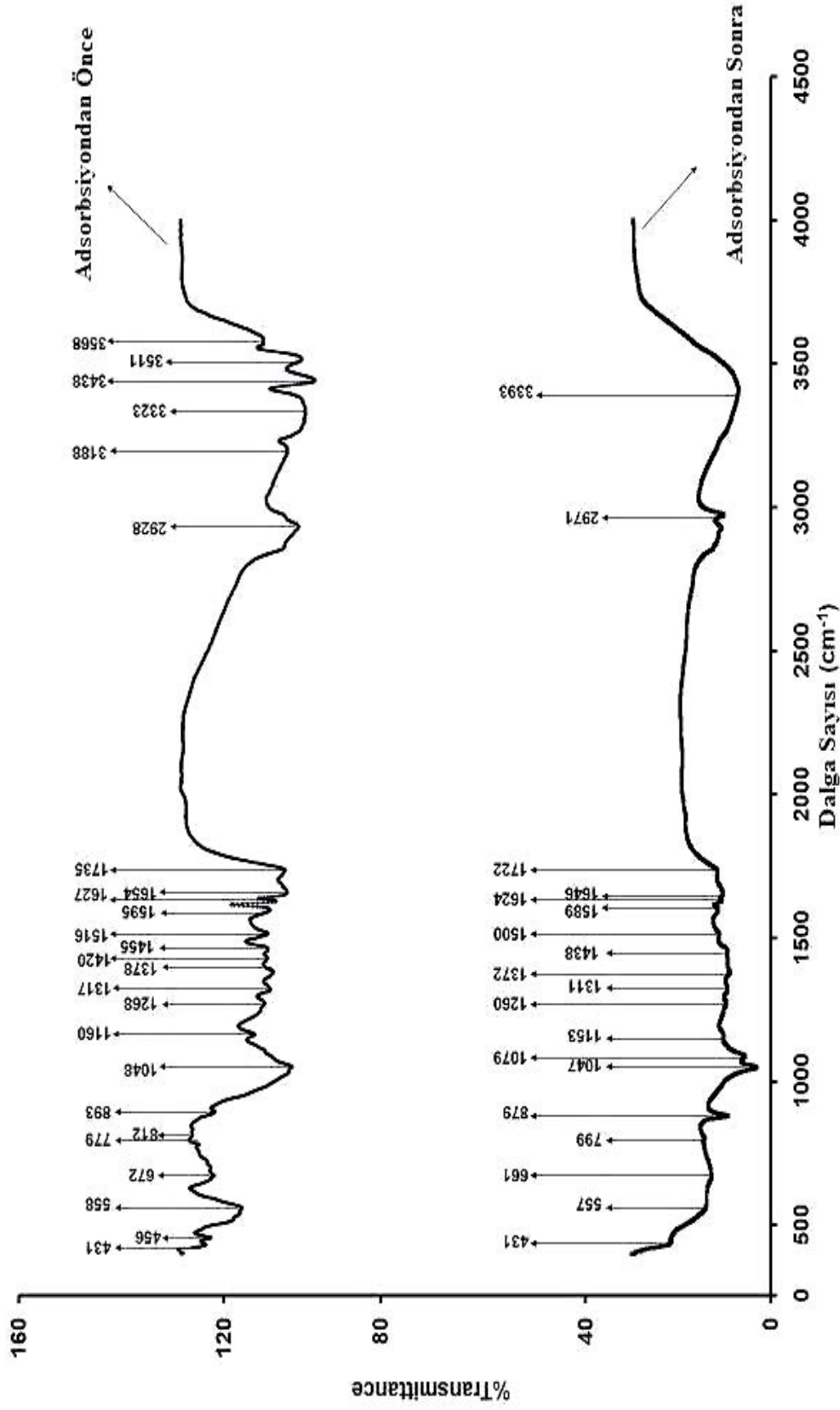
4.3.9. Prında adsorbe olan ²⁰¹Tl'in adsorbsiyon kinetiği alışması

Adsorbsiyona etki eden parametreler bölüm 2.2.7'de bahsedilen kinetik modellerde denendi ve en fazla uyan modelin yalancı ikinci mertebeye reaksiyon hız modeline uyduğu görüldü. Bu parametrelerle ilgili grafikler Şekil 4.65, Şekil 4.66, Şekil 4.67, Şekil 4.68'de verilmiştir. Sonuç olarak adsorbsiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve en etkin parametrelerin pH, tane boyutu ve adsorbent oranı olduğu görüldü. Adsorbsiyon verimi sıcaklık ile düşse bile bu dşsn çok fazla olmadığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının ise adsorbsiyona çok fazla etki etmediği tespit edildi. Tüm verilere bakıldığı zaman prosesi kontrol eden basamağın gözenek içinden difüzyon, yüzey adsorbsiyonu veya sıvı filim tabasından difüzyon kontrollü olduğu tek başına söylenemez. Bu yüzden prosesi kontrol eden mekanizma, tüm bunların birleşik etkisini içerebilir.

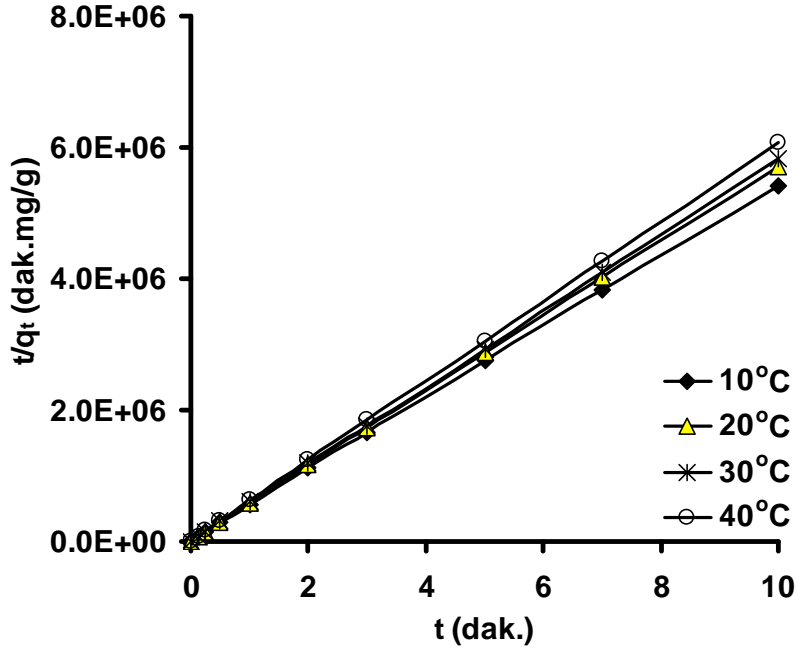
Yalancı ikinci mertebeden reaksiyon hızı modeline göre hesaplanan veriler izelge 4.17'de verildi. Bunların korelasyon katsayılarına bakıldığı zaman hepsinin 0,99'dan büyük olduğu görülmektedir. Yüksek korelasyon katsayıları bu çalışmada prına üzerine adsorbe edilmiş ²⁰¹Tl'in t ve t/q_t arasında oldukça yüksek anlamlı bir doğrusal ilişki olduğu görülmüştür. Ayrıca p<0,01 (anlamlılık düzeyi) olması yalancı ikinci mertebeden reaksiyona tam uyduğunun göstergesidir. Deneysel verilerle hesaplanan teorik değerler arasında ise çok az bir farkın olduğu izelge 4.17'de görülmektedir. Bu iki değerin birbirine yakınlığı oranında seçilen modelin aynı oranda doğru olduğunun bir başka kanıtı olarak ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.16. Prinanın ^{201}Tl 'i adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri

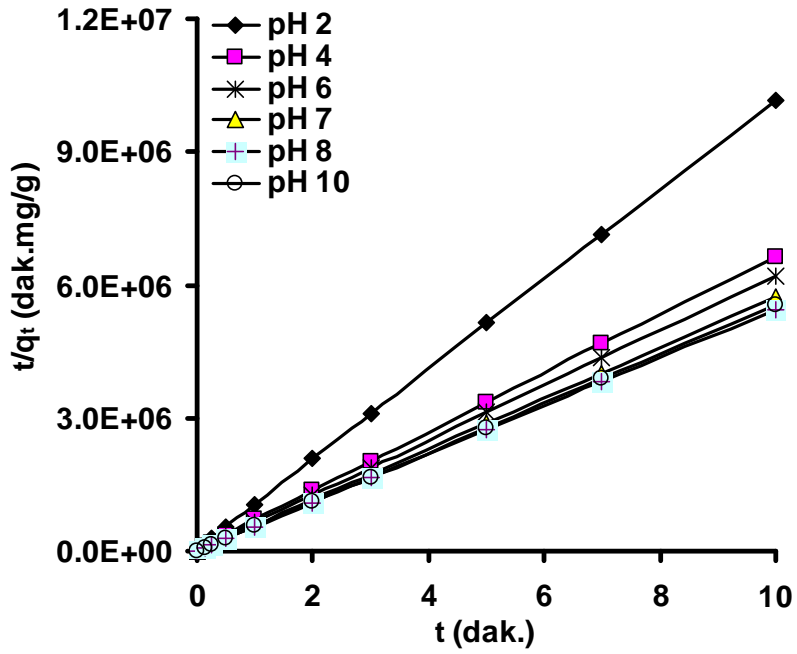
<i>IR Pikleri</i>	<i>Frekans (cm^{-1})</i>			<i>Gruplar</i>
	<i>Ads.dan önce</i>	<i>Ads.dan sonra</i>	<i>Fark</i>	
1	3568	Kayboldu	-	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
2	3511	Kayboldu	-	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
3	3438	3393	-45	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
4	3323	Kayboldu	-	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
5	3188	Kayboldu	-	N-H gerilmesi
6	2928	2971	+43	Alifatik C-H grupları
7	1735	1722	-13	C=O gerilmesi
8	1654	1646	-9	C=O gerilmesi
9	1627	1624	-3	C=O gerilmesi
10	1595	1589	-6	Sekonder amin grupları
11	1516	1500	-16	Sekonder amin grupları
12	1455	1438	-19	CH_3 'ün simetrik hareketi
13	1420	Kayboldu	-	CH_3 'ün simetrik hareketi
14	1378	1372	-6	CH_3 'ün simetrik hareketi
15	1317	1311	-6	CH_3 'ün simetrik hareketi
16	1268	1260	-8	$-\text{SO}_3$ gerilmesi
17	1160	1153	-7	Eter gruplarının C-O gerilmesi
18	1048	1047	-4	Eter gruplarının C-O gerilmesi
19	893	879	-14	Aromatik -CH gerilmesi
20	812	799	-13	Aromatik -CH gerilmesi
21	779	Kayboldu	-	S=O gerilimi
22	672	661	-11	-CN gerilmesi
23	558	557	-1	-C-C- grupları
24	456	Kayboldu	-	Amine grupları
25	431	431	0	Amine grupları



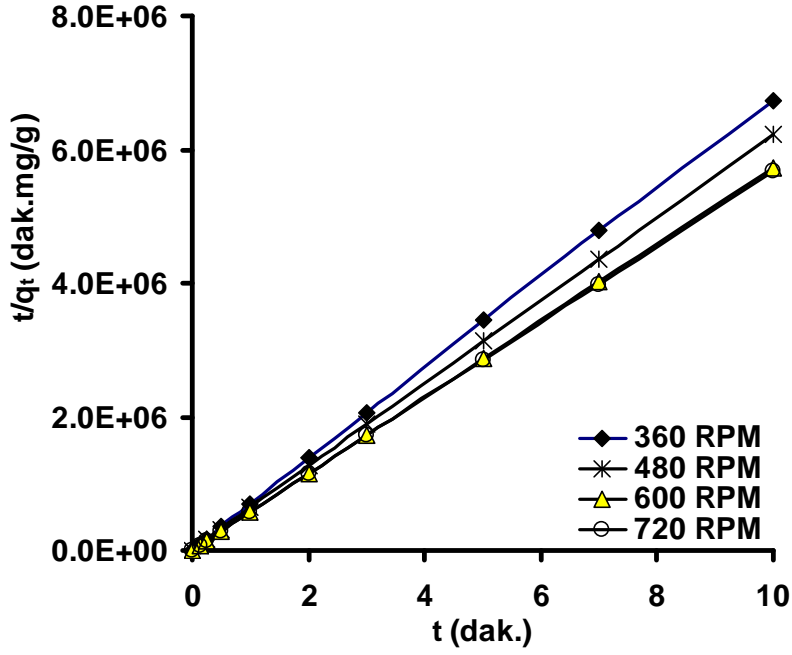
Şekil 4.64. Prininan ^{203}Tl 'i adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları



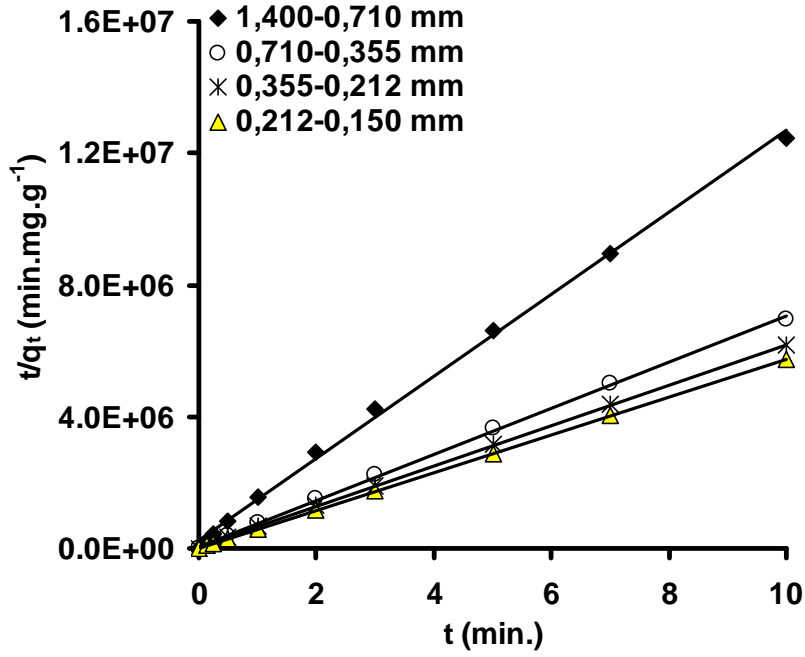
Şekil 4.65. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.66. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna pH'nin etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.67. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği



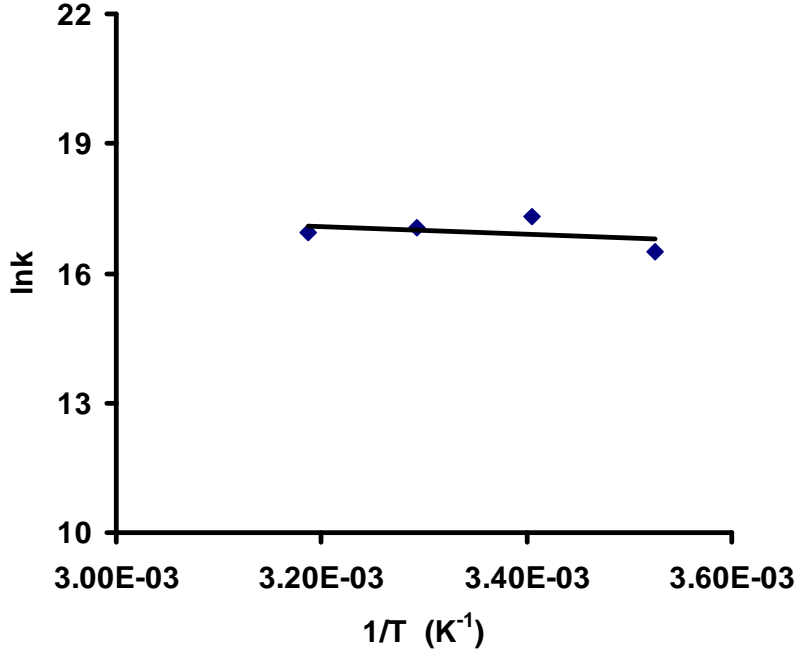
Şekil 4.68. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği

Çizelge 4.17. Prinada adsorbe olan radyoaktif ^{201}Tl 'in adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi

PARAMETRELER		$q_{e(den.)} \times 10^6$	k	$h \times 10^5$	R^2	$q_{e(teo.)} \times 10^6$
		(mg/g)	[mg/(g.dak.)]	[mg/(g.dak.)]		(mg/g)
Sıcaklık (°C)	10	1,84827	14761376	5,0195	0,9999**	1,8440
	20	1,74969	33248139	10,174	1**	1,7492
	30	1,71716	25157465	7,4294	1**	1,7184
	40	1,64679	22504381	6,1053	1**	1,6471
pH	2	9,83	35747000	3,5747	1**	1
	4	1,51	17664306	4,0194	1**	1,5084
	6	1,61	33287229	8,6355	1**	1,6106
	7	1,74969	33248139	1,0174	1**	1,7492
	8	1,84	43171833	1,4637	1**	1,8413
	10	1,8	150640000	4,8718	1**	1,7983
	360	1,48	22097739	4,8285	0,9999**	1,4781
	480	1,61	34518512	8,9182	1**	1,6073
Karıştırma Hızı (RPM)	600	1,74969	33248139	10,174	1**	1,7492
	720	1,76	31106866	9,6683	1**	1,7629
	1,400-0,710	0,803	4518500	0,45185	0,9983**	1
	0,710-0,355	1,44	8027847	1,6369	0,9992**	1,4279
Tane Boyutu (mm)	0,355-0,212	1,62	9840200,2	2,5943	0,9998**	1,6237
	0,212-0,150	1,74969	33248139	10,174	1	1,7492

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)

Aktivasyon enerjisine bakmak amacıyla Çizelge 4.17'deki k değerleri Arrhenius eşitliğinde yerine konulursa Şekil 4.69'daki grafik elde edilir. Bu grafikte aktivasyon enerjisinin; 7,7577 kJ/mol olduğu görülür ki bu kadar küçük aktivasyon enerjisi fiziksel adsorbsiyonu desteklemektedir. Karıştırma hızının etkisinin az da olsa etkisinin olması mekanizmanın difüzyon kontrollü olabileceğini, yine tane boyutuyla adsorbsiyonun artması gözenek difüzyonunun da etkin olabileceğini gösterir.



Şekil 4.69. Aktivasyon enerjisi için lnk ile 1/T'nin grafiği

Tüm bunlara bakıldığında adsorbisyona etki eden mekanizmanın farklı mekanizmaların birleşimi olduğu düşüncesini desteklemektedir. FTIR'daki sönmüş spektrumlar kimyasal adsorbisyon göstergesini desteklemekle beraber düşük aktivasyon enerjisi ve diğer sönmemiş ancak adsorbisyonda aktif rol oynamış spektrumlarla fizikokimyasal adsorbisyon olgusunu güçlendirmektedir.

4.3.10. Prinada adsorbe olan ²⁰¹Tl'in adsorbisyon mekanizması çalışması

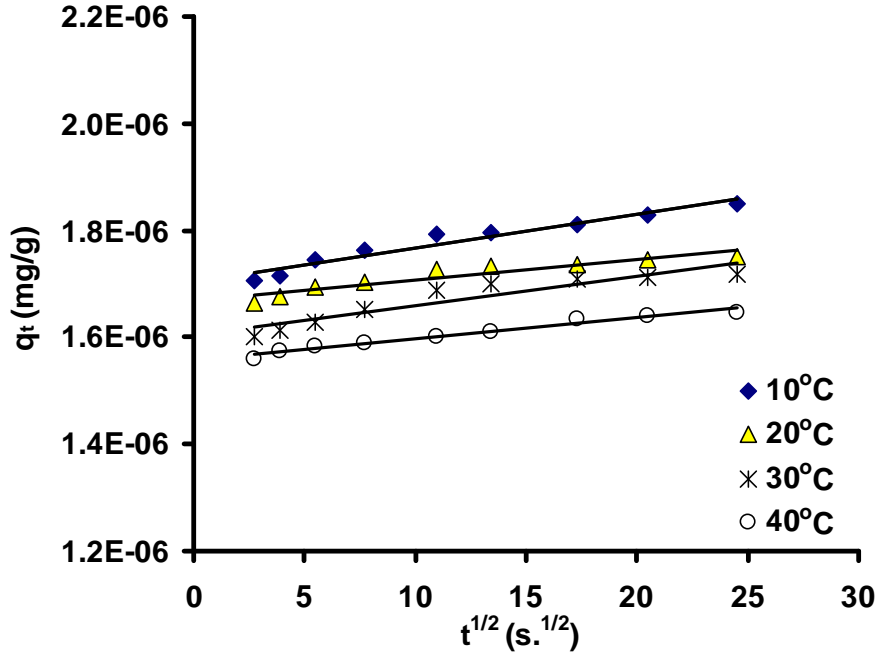
Bölüm 2.2.8'de verilen teorik bilgiler doğrultusunda, intrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler çizildi ve mekanizmanın buna uygun olduğu görüldü. Bunlarla ilgili elde edilen sonuçlar; Şekil 4.70, Şekil 4.71 ve Çizelge 4.18'de verilmiştir.

İntrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler incelendiği zaman yüksek korelasyon katsayısının yanısıra, $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması, $t^{1/2}$ ile q_t arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu göstermektedir. İntrapartiküler difüzyonun modeline uyması, adsorbisyonun, gözenek difüzyonunun gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.

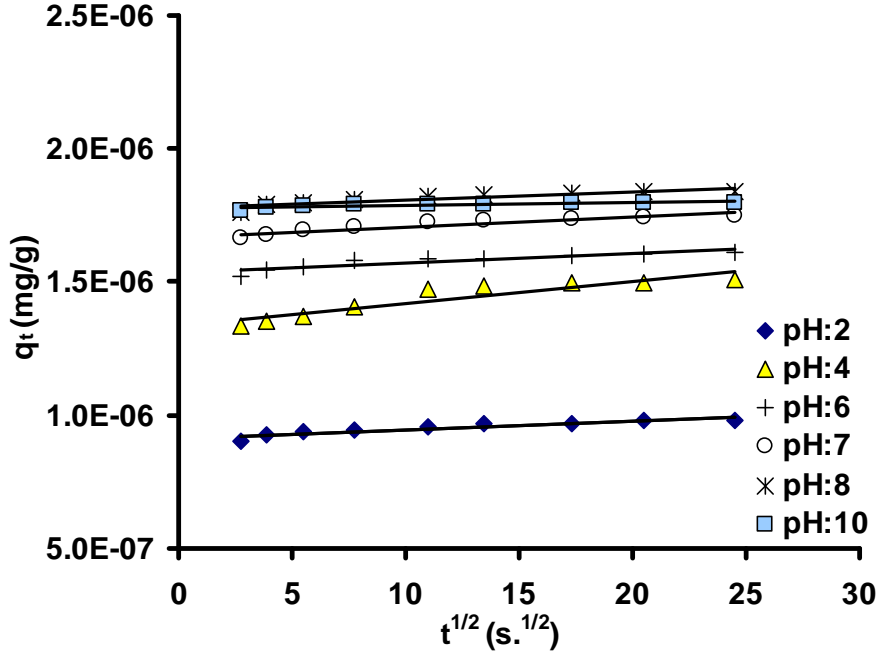
Çizelge 4.18. Prinada adsorbe olan radyoaktif ^{201}Tl 'in intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları

<i>Parametreler</i>		$t_{1/2}$ (s)	$K_i \times 10^8$ [mg(g·s ^{-0,5})]	$D \times 10^{10}$ (m ² /s)	R^2
Sıcaklık (°C)	10	2,2	5	1,117	0,9423**
	20	1,032	3	2,381	0,8713**
	30	1,39	4	1,7676	0,8721**
	40	1,62	3	1,517	0,9713**
	2	1,74	3	0,1412	0,849**
pH	4	1,2	6	2,05	0,8493**
	6	1,122	3	2,2	0,8194**
	7	1,032	3	2,381	0,8713**
	8	0,756	2	3,25	0,8178**
	10	0,2214	0,8	11,1	0,6986**

(**): p<0,01 düzeyinde anlamlı)



Şekil 4.70. Prinada adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denkleminde çizilmiş grafik



Şekil 4.71. Prinada adsorbe olan ^{201}Tl 'in, adsorbsiyon mekanizmasına pH'ın etkisinin incelendiği, intrapartiküler difüzyon denklemine göre çizilmiş grafik

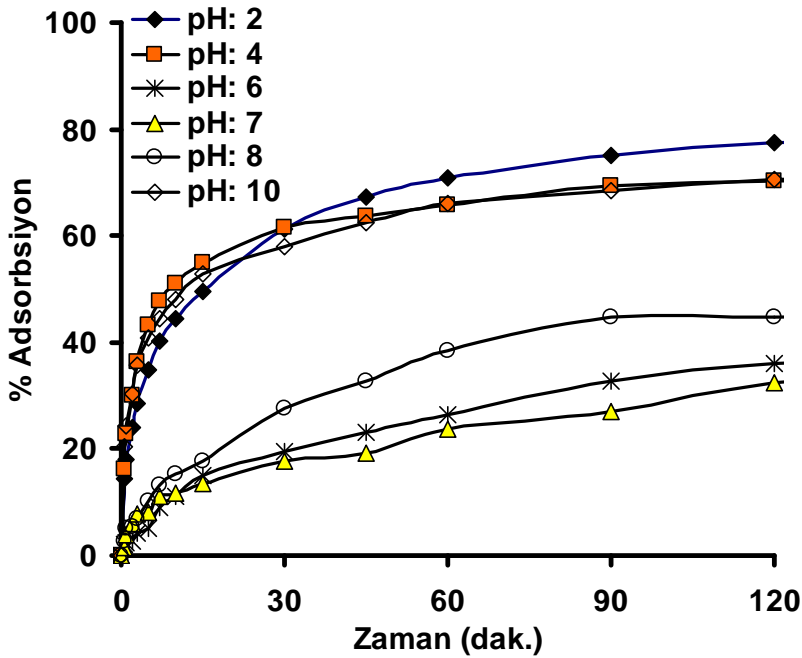
Bu verilere bakıldığı zaman sıcaklık ve pH arttıkça adsorbsiyon süresinin kısılması, diğer analiz sonuçlarında desteklediği gibi, fiziksel adsorbsiyonun olduğu kanısını güçlendirmektedir. Difüzyon katsayısının artması, sıcaklık ile normaldir. Çünkü sıcaklık ile difüzyonun artacağı, adsorbe edilecek iyonun hareketliliğinin artışına neden olmasıyla temas yüzeyine tutunan iyonun fazlalığı, bu olayın oluşunu desteklemektedir. Burada 40°C 'de difüzyon katsayısında bir miktar düşüş görülmesi ve adsorbsiyon süresinin tekrar çok az miktarda da olsa artıyor gözükmesi bu sıcaklıktan itibaren desorpsiyonunda gerçekleşme ihtimalinin olacağı düşüncesini ortaya çıkarmaktadır. Yine pH ile difüzyon katsayısının artması difüzyonun daha kolay gerçekleşeceğini gösterirki bu kanıyı da hem izotermeler hem zeta potansiyeli hem de yapılan çalışmadaki verimin artışı desteklemektedir. Burada yüzey yüklerinin negatifliliğinin artmasıyla iyonik gücün şiddetlenmesi difüzyonu artırmakta ve bunun sonucunda da adsorbsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Burada K_i çok fazla değişim göstermemektedir. Bu da yüzeyin her tarafında gözenek difüzyonu veya intrapartiküler difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

4.4. Çay Fabrikası Atığının ^{67}Ga 'yi Adsorbsiyonu

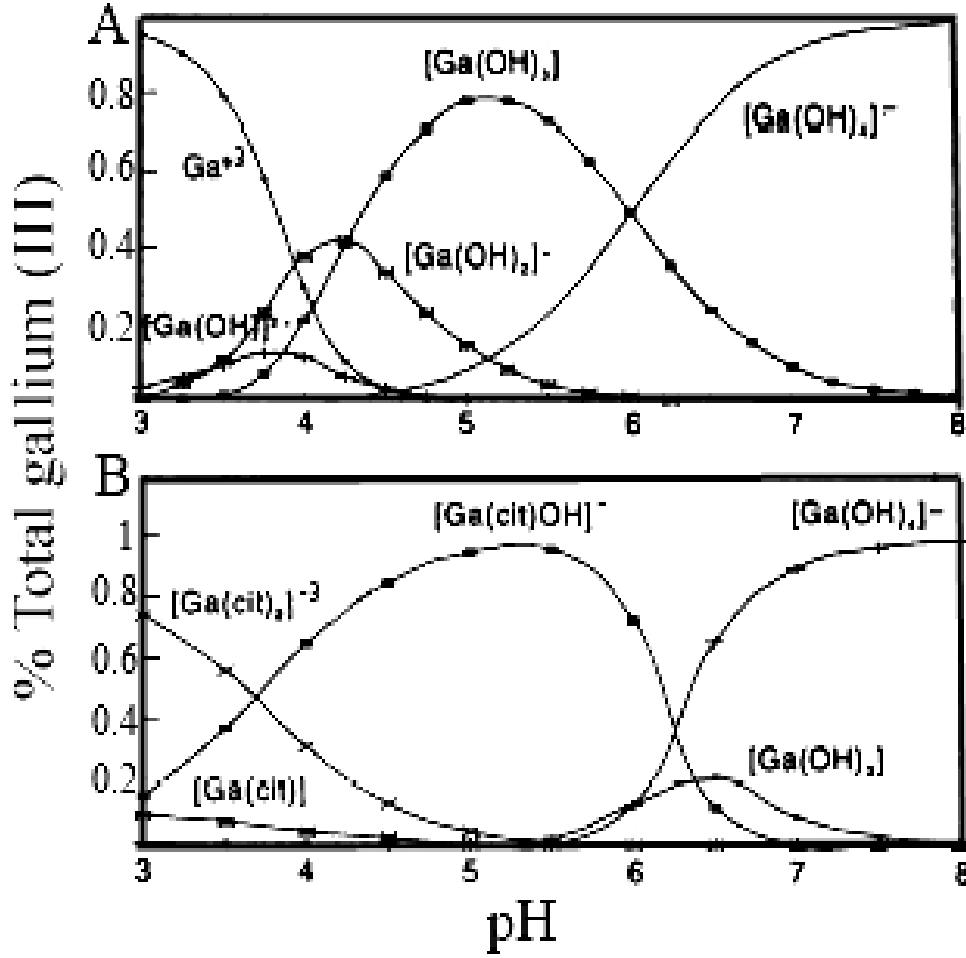
Nükleer tıpta kullanılan ^{67}Ga 'yi çay fabrikası atığı kullanılarak sulu çözeltiden arındırılması yapıldı. 120. dakikada kararlı hale yaklaşan değerler, bu dakika göz önüne alınarak hesaplandı ve değerlendirildi. Daha sonraki saatlerde alınabilir olan değerler, çalışma şartları ve adsorbe edilen maddenin radyoaktif olması nedeniyle alınmadı. Adsorbsiyona etki eden parametreler, belirli şartlar altında, cam reaktör içerisinde incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

4.4.1. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi

Çay atığı ile ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda başlangıç pH değeri 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.72'de verilmiştir:



Şekil 4.72. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi



Şekil 4.73. Galyum ve galyum sitratin pH ile değişimi (Graham 1996)

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin pH= 2,0; pH= 4,0 ve pH= 10,0'da olduğu gözlenmiştir. pH= 2,0'de, ^{67}Ga 'nin %77,4'ü 120. dakikada tutulurken aynı şartlarda pH=4,0'de 70,4'ü ve pH= 10,0'da ^{67}Ga 'nin %70,6'sının tutulduğu Şekil 4.72'de görülmektedir. Burada diğer pH değerlerinde tutulum gözlenememiştir.

pH ile galyum sitratin değişime uğradığı Şekil 4.73-B'de görülmektedir. Galyum sitrat pH=2,0'den pH=10,0'a doğru gittikçe, $Ga(OH)_4$ ve $Ga(OH)_3$ 'e dönüştüğü Şekil 4.73-B'de görülmektedir. pH=5,5 olduğunda, $Ga(sit.)OH$, maksimuma ulaşır. FTIR spektrumlarına bakıldığında, etkin gruplar arasında OH^- grubunun olması, galyum sitratin pH=2'de tutulmasına yardımcı olacağını düşündürür. pH 2 ve pH 10'da tutulup, asitliğin nötr olduğu veya buna yaklaştığı durumlarda tutulum olmamasının nedeni,

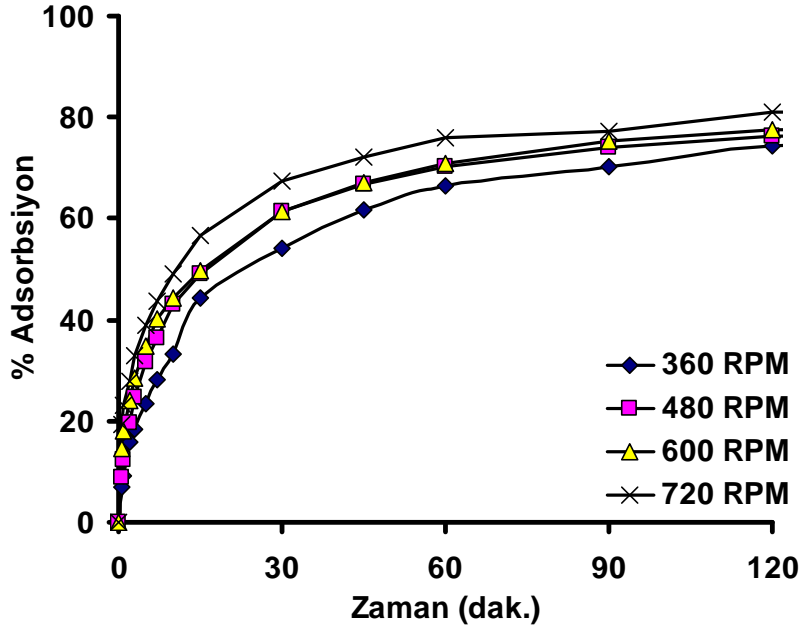
galyumun çok aktif olup, OH⁻ ile çok hızlı reaksiyona girmesi şeklinde düşünülebilir. Nötr durumda, OH⁻ ile H⁺ iyonları birbirini dengelediğinden tutulumun olmaması normal gözükmemektedir. Ayrıca serbest Ga⁺³ iyonları en fazla pH 2'de olup, diğer pH değerlerinde bileşik halinde olduğu Şekil 4.73-A'da görülmektedir. Bunun da adsorbent ile temasında aktif gruplar ile etkileşeceği ve adsorbsiyona etki edeceği düşünülmektedir. FTIR spektrumlarından da anlaşıldığı gibi çay fabrikası atığı oldukça karmaşık yapıya sahiptir. pH 10'da bu karmaşık yapının adsorbsiyon da etken olmasına karşın çay atığının çökerek süzgece yapışması adsorbsiyon sonuçlarını olumsuz yönde etkileyebileceği için deneylerin pH 2'de yapılmasına kararı verildi.

4.4.2. ⁶⁷Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Bu çalışmada çay atığı ile ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyonunda karıştırma hızı olarak 360, 480, 600 ve 720 rpm hızları değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ⁶⁷Ga'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.74'te verilmiştir.

⁶⁷Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin 720 rpm'de olduğu gözlenmiştir. 720 rpm'de, ⁶⁷Ga'nin 120. dakika sonunda %80,9'u tutulurken aynı şartlarda 320 rpm hızda, ⁶⁷Ga'nin %74,3'ünün tutulduğu Şekil 4.74'te görülmektedir. Karıştırma hızı artırıldıkça katı partiküllere, sıvı içerisindeki Ga iyonlarının ulaşması daha kolay olmaktadır. Bunun nedeni, karıştırma hızının artması ile katı yüzeyinde, direnç olarak ortaya çıkabilecek sıvı film tabakasının incelmeye düşünebilir. Ancak sonuçlar arasında çok fazla değişim gözlenmemektedir.

Partiküllerin 600 rpm'de çökmeden, homojen olarak dağılması sağlandığı ve yüksek hızlarda da ekonomikliğin olumsuz yönde etkilenmeyeceği düşünüldüğü için deneyler, bu karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

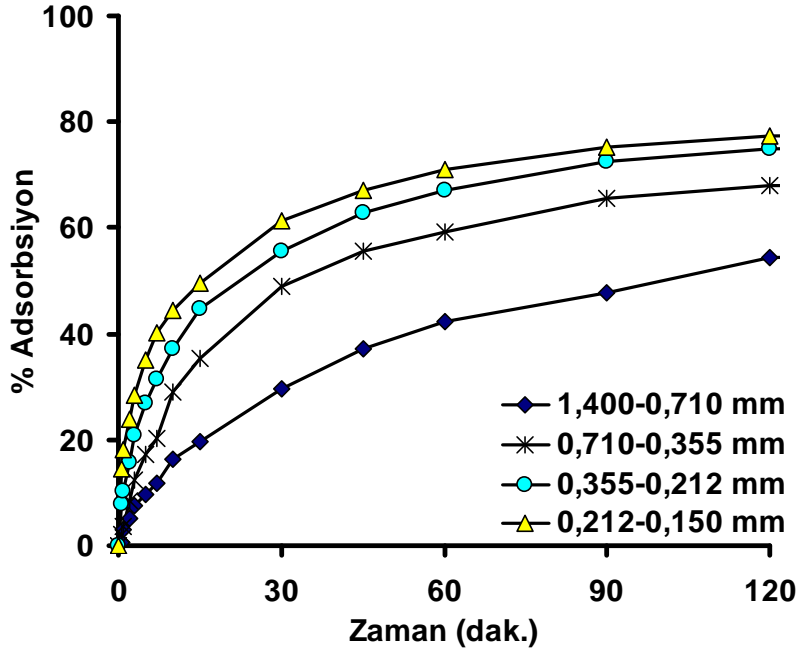


Şekil 4.74. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

4.4.3. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

Bu çalışmada ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda tane boyutu olarak 1,4-0,71 mm; 0,71-0,355 mm; 0,355-0,212 mm; 0,212-0,150 mm çay atığı değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı tane boyutlarında, ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi, Şekil 4.75'te verilmiştir.

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin 0,212-0,150 mm çay atığında olduğu gözlenmiştir. 0,212-0,150 mm çay atığı içerisinde, ^{67}Ga 'nin 120. dakika içerisinde %77,4'ü tutulurken aynı şartlarda 1,4-0,71 mm çay atığı içerisinde, ^{67}Ga 'nin %54,3'ünün tutulduğu Şekil 4.75'te görülmektedir. Yüzey alanı genişledikçe verimin artması, beklenen bir sonuçtur.



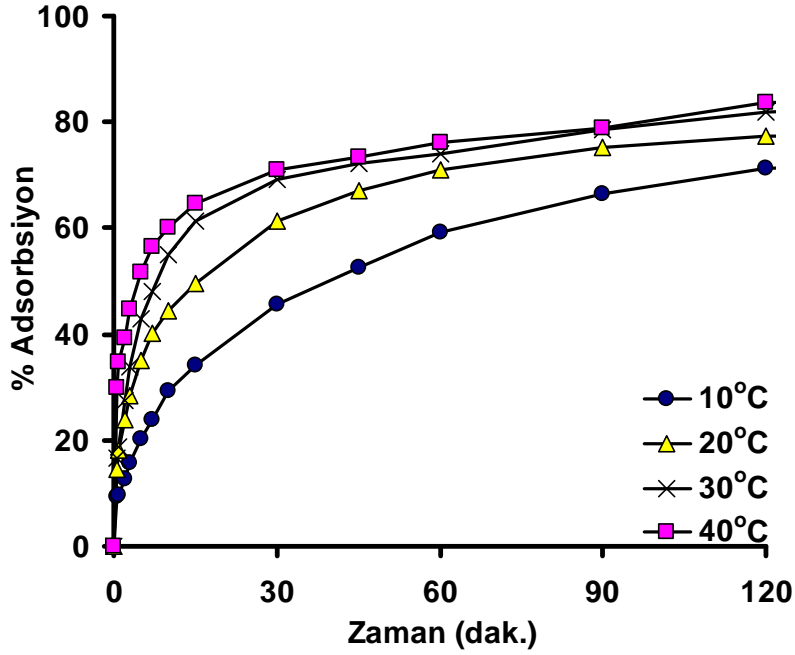
Şekil 4.75. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

4.4.4. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

Bu çalışmada ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda ortam sıcaklığı 10, 20, 30, 40°C'de incelenmiştir; farklı ortam sıcaklıklarında ^{67}Ga 'yi çay atığı ile giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.76'da verilmiştir.

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme verimi, ortam sıcaklığının 40°C olduğunda gerçekleştiği gözlenmiştir. 40°C ortam sıcaklığında ^{67}Ga , 120. dakika içerisinde %83,8'i tutulurken, aynı şartlarda, ortam sıcaklığı 10°C olduğunda, ^{67}Ga 'nin %71,2'sinin tutulduğu Şekil 4.76'da görülmektedir.

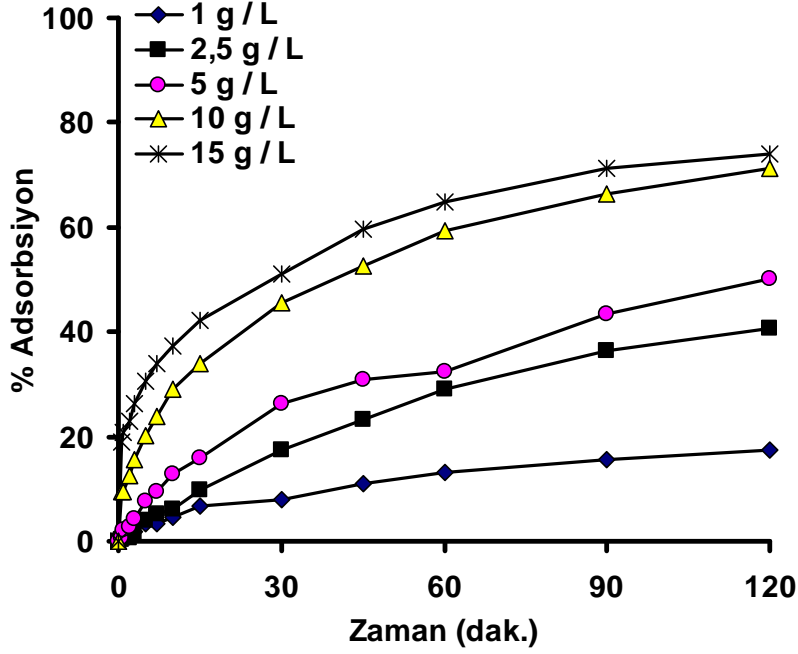
Sıcaklığın etkisi, en etkin parametrelerden birisidir; sıcaklık arttıkça verimin artması, adsorbsiyonun kimyasal ve endotermik karakterli olacağını düşündürmektedir.



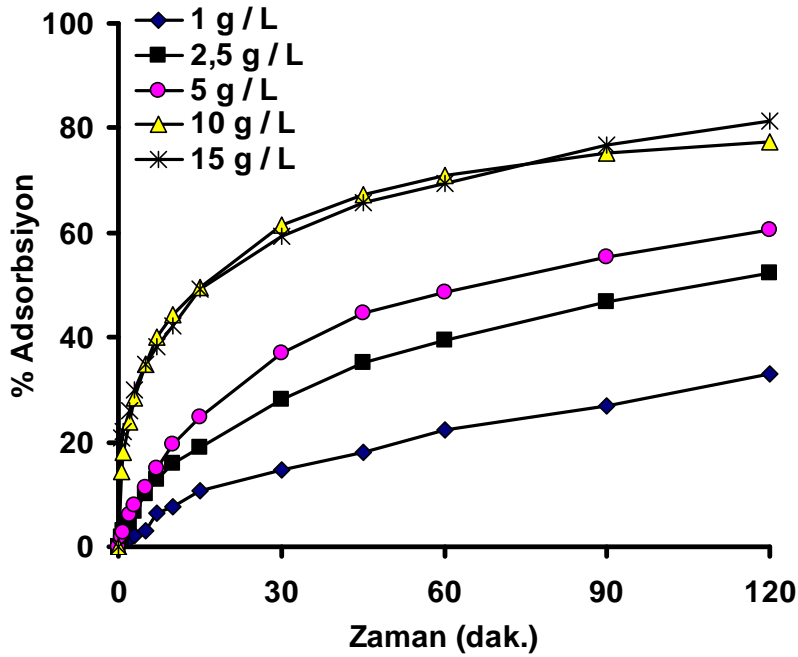
Şekil 4.76. ^{67}Ga 'nin çay atığı adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

4.4.5. ^{67}Ga 'in çay atığı ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi

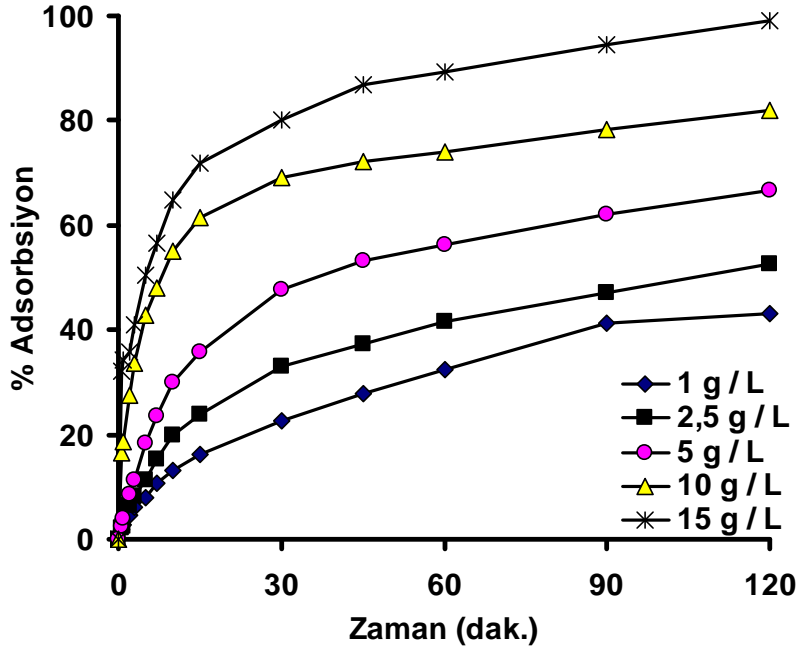
Bu çalışmada, çay atığı ile ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda adsorbent oranı olarak, 1 litre sıvıya karşılık 1; 2,5; 5; 10 ve 15 g katı çay atığı/ sıvı değiştirilerek kullanılmış ve 10, 20, 30, 40°C'de adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbsiyon izotermelerini çıkarmak için adsorbe edilecek Ga'nın oranını değiştirmek yerine, adsorbent olan çay atığı miktarı değiştirilerek, 4 farklı sıcaklıklarda adsorbent ve adsorbe edilecek madde arasındaki ilişki gözlemlenmiştir. Burada sabit şartlar olarak ortam sıvısının pH'ı 2,0; tane boyutu, 0,212-0,150 mm çay atığı ve karıştırma hızı, 600 rpm olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorbent oranı değerlerinde ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi, Şekil 4.77, Şekil 4.78, Şekil 4.79 ve Şekil 4.80'de verilmiştir. Bunlara ait 120. dakika verimleri, Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. 120. dakikadan itibaren, anlamlı bir değişim gözlemlenmediği ve çalışma ortamının ve kullanılan maddenin tehlikeli olması nedeniyle tüm hesaplamalar, kararlı hale yaklaşılan 120. dakikadaki değerler üzerinden yapılmıştır.



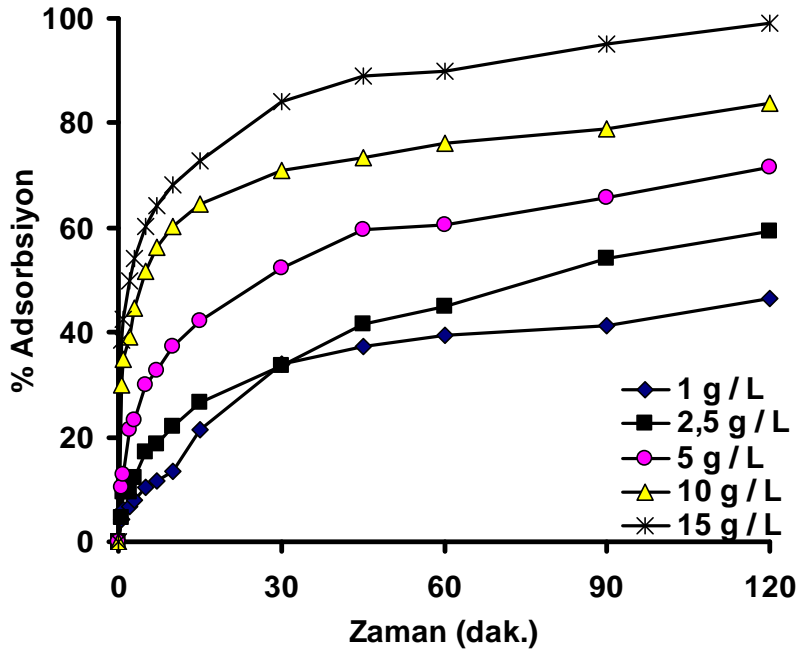
Şekil 4.77. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.78. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.79. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.80. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı çay atığı/ sıvı için dengedeki adsorbsiyon değerleri

<i>Sıcaklık, °C</i>	<i>Adsorbent miktarı, g/L</i>	<i>Adsorbsiyon verimi, % Ads.</i>
10	1,0	17,3
	15,0	74
20	1,0	33,1
	15,0	81,2
30	1,0	43
	15,0	99
40	1,0	46,6
	15,0	99,1

Bu değerlere bakıldığında adsorbent miktarı arttıkça adsorbsiyonun arttığı görülmektedir. 20°C’de, 120. dakika sonunda 1 g katı çay atığı/ sıvı için adsorbsiyon oranı %33,1 iken; aynı şartlarda 15 g katı çay atığı/ sıvı için oran, %81,2’ye çıkmaktadır. Artan adsorbent oranıyla adsorbsiyonun artması, ⁶⁷Ga’yi adsorbe edecek aktif alanların artmasıyla izah edilebilir.

Artan adsorbent oranı, sıcaklığın etkisinde 120. dakikadaki denge değerleri Çizelge 4.19’da verilmiştir. Bu çizelgeye bakıldığında ve zaman 1 g katı çay atığı/ sıvı, 10°C’de, %17,3 iken 40°C’de, %46,6’dır. 15 g katı çay atığı/ sıvıda ise bu oranlar 10°C’de %74 iken 40 °C’de %99,1 olarak değişmektedir.

Tüm bu verilerden hareketle, artan sıcaklıkla adsorbsiyonun artması, kimyasal adsorbsiyonun olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

4.4.6. İzoterm çalışması

Eldeki veriler grafiğe döküldüğünde belirgin büküm noktaları görülmektedir. Bu büküm noktalarına bakıldığında 10 ve 20°C’de II. Tip izoterme, 30 ve 40°C’de ise IV. tip izoterme uyduğu görülmektedir. II. Tip izotermde büküm noktaları, genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tamamlanmasıyla ortaya çıkar ve konsantrasyonun artmasıyla iki veya daha çok tabaka, doygunluk adsorblanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir. Böylece adsorbsiyon ilerledikçe, ilave adsorbsiyon meydana gelir. II. Tip izotermere çoğunlukla gözenekli olmayan veya mikroporoz katılarda rastlanılır. İzotermin büküm noktası, genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tanımlanmasıyla ortaya çıkar ve relatif basıncın artmasıyla ikinci veya daha çok tabaka; doygunlukta adsorblanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir. II. tipte olduğu gibi IV. tipte de yine ilk büküm noktası, ilk tabakanın tamamlandığı anlamına gelir. Burada sıcaklık ile adsorbsiyon izoterm türünün değişmesi, herhangi bir anormallik olduğu anlamına gelmediği gibi tüm sıcaklıklarda da aynı davranışı göstermesi beklenmez. Genel olarak kemisorpsiyon gerçekleştiğinde adsorbentte yapısal değişimlerin olması beklenir.

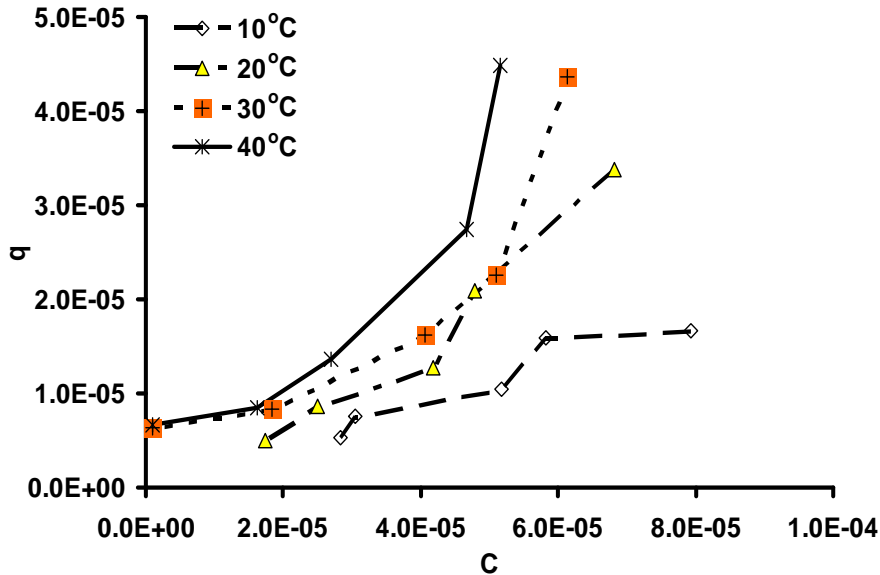
Aşağıda farklı izoterm modellerine göre çıkarılmış Şekil 4.81, Şekil 4.82, Şekil 4.83, Şekil 4.84, Şekil 4.85, Şekil 4.86, Şekil 4.87 ve bunlara ait değerlerin verildiği Çizelge 4.20 sunulmuştur.

Verilen çizelge ve grafiklere bakıldığında sıcaklıkların tümünde, izotermere uyulduğu söylenemez; özellikle 10 ve 20°C’de bazı izotermere uygunluk varken; 30 ve 40°C’de herhangi bir uyum görülmemektedir. 10 ve 20°C’de Freundlich, Halsey, Henderson, Smith izotermine uygunluk, çok tabakalı adsorbsiyon olacağını göstermekle birlikte sıcaklık ile adsorbsiyonun artması ve termodinamik incelemeler sonucunda kemisorpsiyonun gerçekleşmiş olabileceğine dair göstergelerin bulunması, akla kimyasal ve fiziksel sorpsiyonun birlikte gerçekleşmiş olabileceği ihtimalini getirmektedir. Bu izotermier fiziksel adsorbsiyonda daha yaygın görülmekle birlikte deneylerdeki, özellikle, sıcaklığın etkisinin ve bunun yanında diğer parametreler incelendiğinde tek basına fiziksel veya kimyasal olduğunu

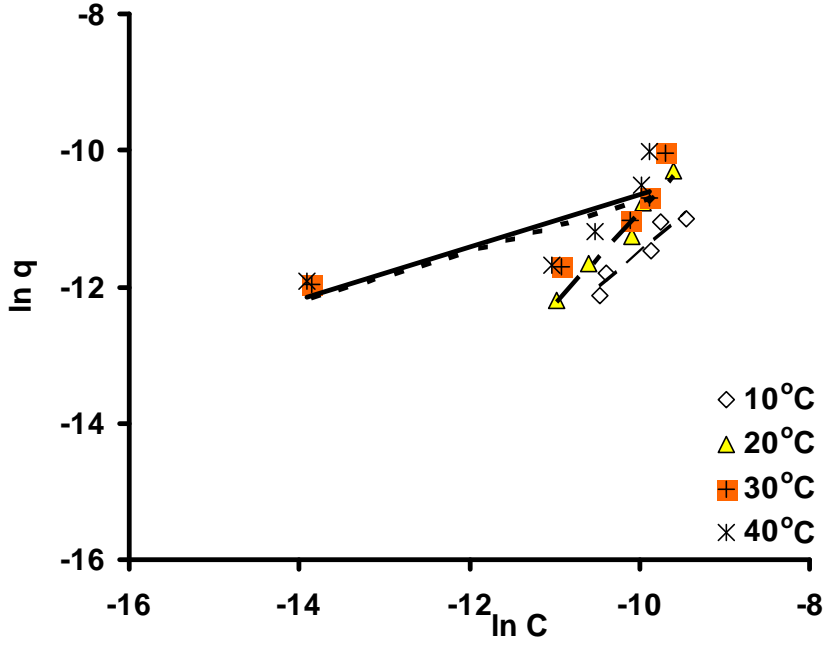
söylemek güçtür. Ancak bu parametreler doğrultusunda adsorbentin heteropoz bir yapıya sahip olabileceği söylenebilir. 10, 20, 30°C’de D-R izotermde korelasyon katsayısının yüksek olması adsorbsiyonun enerjisi hakkında yorum yapılmasına olanak sağlar. Sıcaklık arttıkça E’nin yükselmesi, adsorbsiyonun endotermik karakterli olabileceğini düşündürmektedir.

Temkin izotermine korelasyon katsayısı 10 ve 20°C’de yüksek olması, diğer izoterm sonuçlarıyla paralellik göstermesi nedeniyle anlamlı olabileceğini düşündürmektedir. Sonuçta diğer izotermle uygunluğu açısından, adsorbsiyonun endotermik karakterli olup, kimyasal adsorbsiyonunda olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. Langmuir izotermine korelasyon katsayısının düşük olması, bu izotermle uyumadığını gösterir. Çıkan sonuç, diğer izotermle ve araştırmalarla paralellik göstermektedir. Çünkü bu sonuçlara göre adsorbsiyon tek tabakalı değil çok tabakalı ve heterojendir.

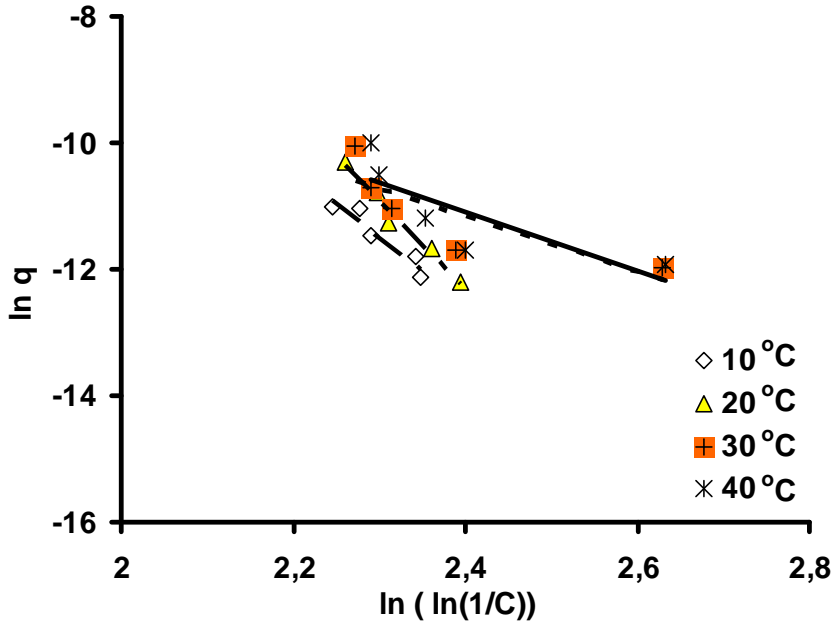
Sonuçlar adsorbsiyonun çok tabakalı olduğu, endotermik karakter taşıdığı, yüzeyin uniform olmadığı ve heterojen yapıya sahip olduğu kanısını uyandırmaktadır.



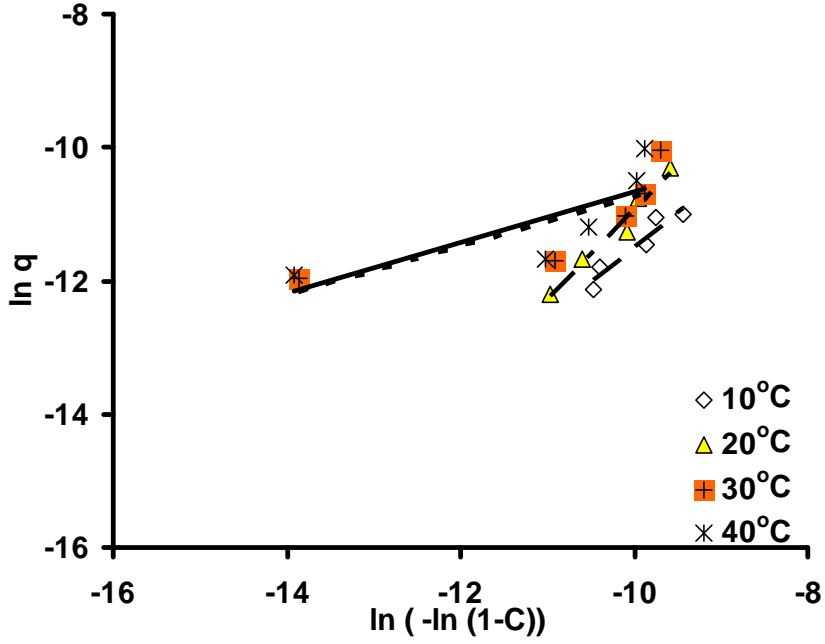
Şekil 4.81. ⁶⁷Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri



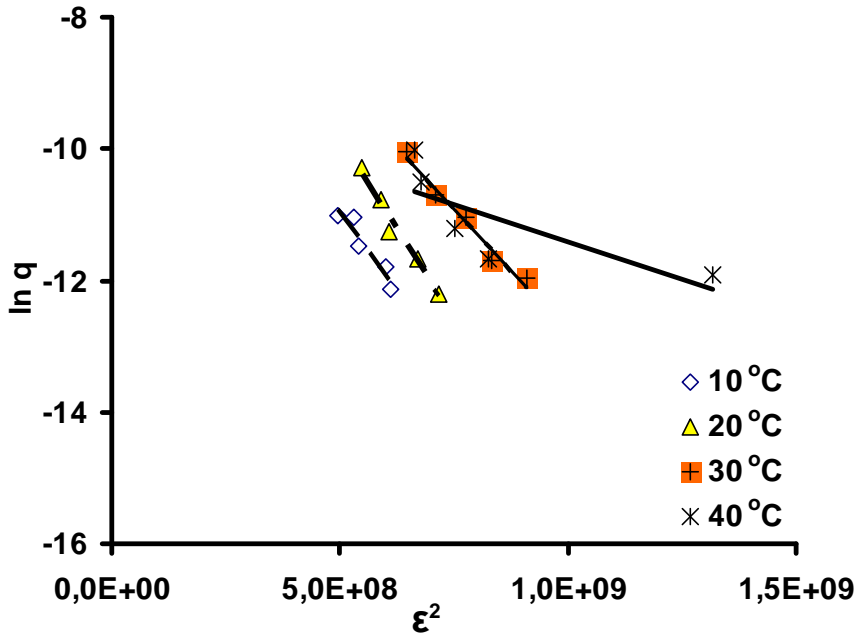
Şekil 4.82. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermeleri



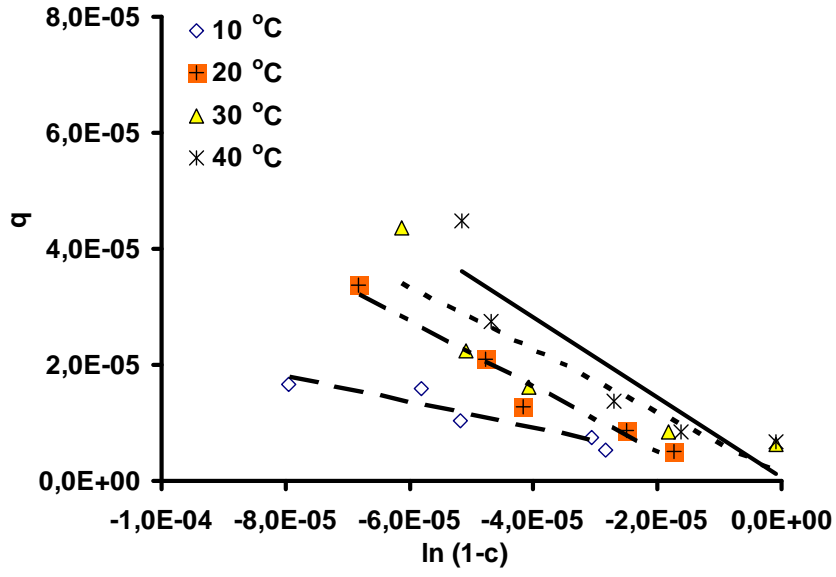
Şekil 4.83. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermeleri



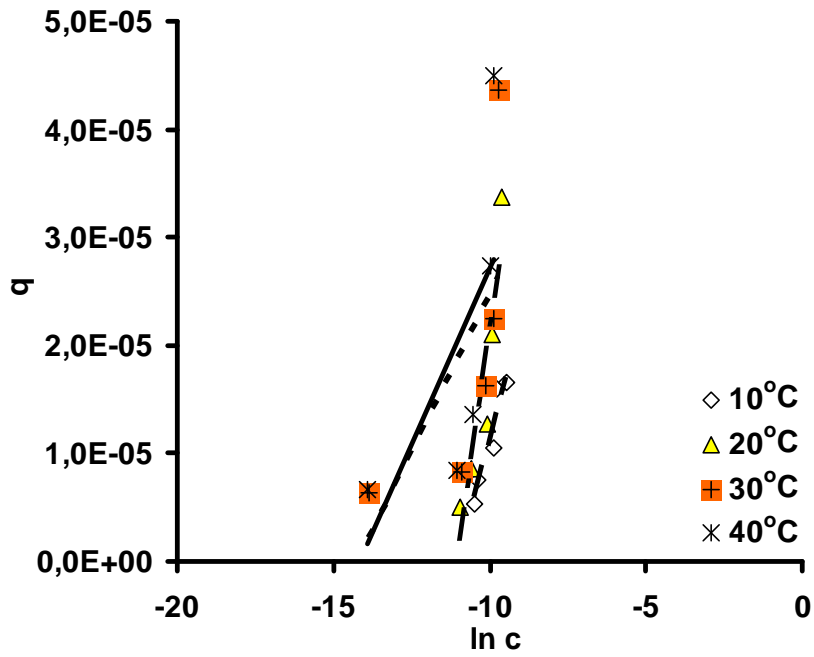
Şekil 4.84. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermeleri



Şekil 4.85. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermeleri



Şekil 4.86. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermeleri



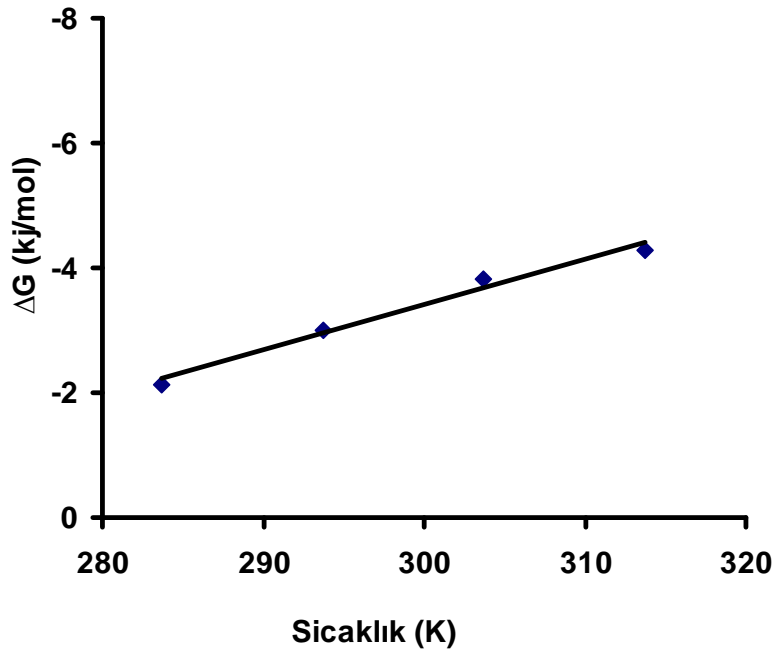
Şekil 4.87. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermeleri

Çizelge 4.20. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık, °C	10	20	30	40
İzoterm Modelleri	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.
Freundlich	n=0,953 K=0,363 R ² =0,9041	n=0,739 K=13,72 R ² =0,969	n=2,742 K=0,000813 R ² =0,6554	n=2,62 K=0,00107 R ² =0,628
Halsey	n=0,096 K=3,32 R ² =0,9009	n=0,0714 K=4,564 R ² =0,9716	n=0,228 K=0,8634 R ² =0,6892	n=0,2147 K=1,02 R ² =0,6652
Henderson	n=0,953 K=2,629 R ² =0,9041	n=0,739 K=0,145 R ² =0,9696	n=2,742 K=2,967.10 ⁸ R ² =0,6554	n=0,262 K=6,105.10 ⁷ R ² =0,628
D-R	K ₁ =9.10 ⁻⁹ q _s =0,00196 E=7453,56 R ² =0,907	K ₁ =1.10 ⁻⁸ q _s =0,01294 E=7071,1 R ² =0,9657	K ₁ =7.10 ⁻⁹ q _s =0,00485 E=8451,54 R ² =0,9685	K ₁ =2.10 ⁻⁹ q _s =0,000108 E=15811,4 R ² =0,5928
Smith	W=0,2209 W _b =2.10 ⁻⁷ R ² =0,876	W =0,5598 W _b =-6.10 ⁻⁶ R ² =0,9521	W =0,5388 W _b =9.10 ⁻⁷ R ² =0,7762	W =0,6915 W _b =5.10 ⁻⁷ R ² =0,8256
Temkin	A=22026,5 B=1.10 ⁻⁵ R ² =0,9004	A=22026,5 B=2.10 ⁻⁵ R ² =0,8561	A=617437,6 B=6.10 ⁻⁶ R ² =0,44	A=383518,4 B=7.10 ⁻⁶ R ² =0,4558

4.4.7. Termodinamik analiz

Şekil 4.88'deki, farklı sıcaklıklara karşılık gelen ΔG değerleri, Çizelge 4.21'de verilmektedir. Bu proses, $\Delta H = +18,422$ kJ/mol ve $\Delta S = +0,0728$ kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.88. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.21. ^{67}Ga 'nin çay atığı ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklardaki ΔG değerleri

Sıcaklık, K	283	293	303	313
ΔG J/mol	-2135,1	-3006,3	-3829,1	-4286,6

Yukarıdaki verilerden hareketle ΔG 'nin eksi işaretli olması, adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini, diğer yandan ΔH 'ın artı işaretli olması, adsorbsiyonun endotermik karakterli olup, yükselen sıcaklıkla birlikte veriminin artacağını düşündürmektedir. Bu da kimyasal adsorbsiyonu desteklemektedir. Ancak

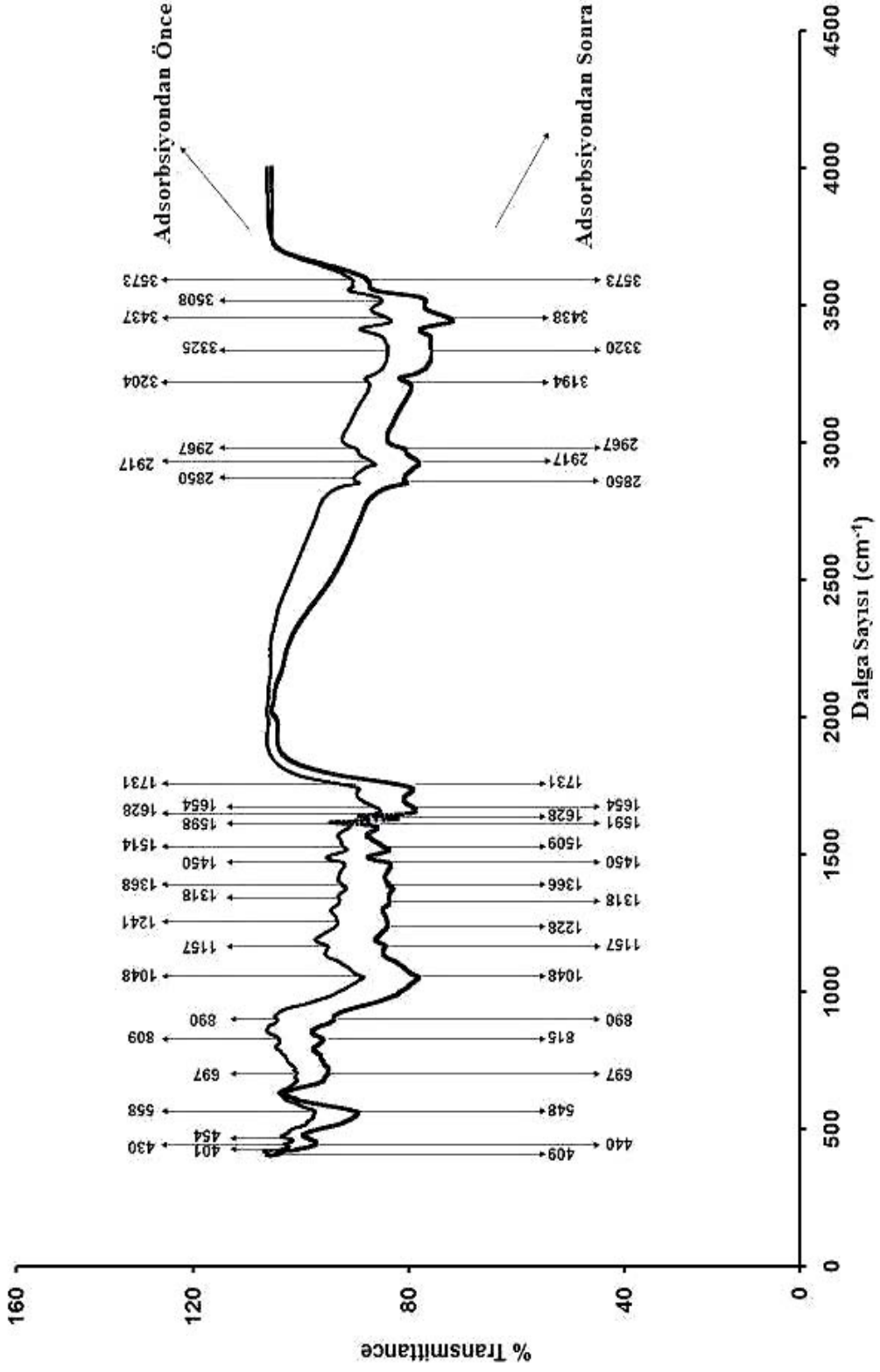
enerjisinin 40 kJ/mol'den düşük olması adsorbsiyonun sadece kimyasal değil aynı zamanda fiziksel olduğu, bunun da her iki adsorbsiyonun gerçekleştiği kompleks bir yapının göstergesi olduğu düşünülmektedir (Debnath and Ghosh 2008).

4.4.8. Çay fabrikası atığının FTIR analizi

Çay fabrikası atığı ile galyumun gideriminde rol alan fonksiyonel grupları belirlemek için atığın, adsorbsiyondan önce ve sonra, FTIR spektrumları alınmıştır. Adsorbsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artış veya azalışlar (özellikle azalmalar) bu aktif grupların biyosorpsiyona katıldığına işaretleri olarak algılanmıştır. Bunlar içerisinde en şiddetli olanlar ise kaybolan gruplardır.

Şekil 4.89'da adsorbentin kompleks yapısını gösteren 26 adsorbsiyon bantı mevcuttur. Bunlar çay atığının kompleks adsorbsiyon bant karakteristikleridir. Çizelge 4.22'de çay atığı üzerindeki fonksiyonel gruplardan düşme gösteren en önemli 9 bant, en yüksekten düşüğe doğru sıralanmıştır. Bu bantlar; 3325, 3204, 1598, 1514, 1241, 558, 454, 430, ve 401 cm^{-1} 'dir. Galyumun adsorbsiyon öncesi ve sonrası spektrum analizleri yapıldığında etkin gruplar sırasıyla; bağlı -OH grupları, N-H gerilmesi, sekonder amin grup, SO_3 gerilme, -C-C- ve amin gruplardır. Bu gruplar, adsorbsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile adsorbsiyon çok hızlı gerçekleşmektedir. pH=2'de 120. dakika içerisinde, çay atığında, galyumun %77,4'ü adsorbe olmaktadır. Ancak bu dakikadan sonraki değişimler fazla olmadığı için dengeye geldiği kabulü yapılarak işlem durdurulmuştur. Bu sonuçlar da göstermiştir ki metal iyonlarının adsorbentle bağlanması, iyi bir şekilde gerçekleşmektedir.

Çay atığının standart Gibbs serbest enerjisi değerine (ΔG) ve ΔH parametrelerinin değerlerine bakılmış; sonuç olarak adsorbsiyonun endotermik karakterli ve kendiliğinden olacağı kanaatini uyandırmıştır. Adsorbsiyon izotermine bakıldığında da 10 ve 20°C'de Freundlich, Halsey, Henderson, Smith izotermine uygunluk göstermesi, çok tabakalı adsorbsiyon olacağını göstermektedir.



Şekil 4.89. Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

Çizelge 4.22. ⁶⁷Ga'nin çay atığı ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri

<i>IR Pikleri</i>	<i>Frekans (cm⁻¹)</i>		<i>Fark</i>	<i>Gruplar</i>
	<i>Ads.dan önce</i>	<i>Ads.dan sonra</i>		
1	3573	3577	+4	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
2	3508	3507	-1	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
3	3437	3438	+1	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
4	3325	3320	-5	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
5	3204	3194	-10	N-H gerilmesi
6	2967	2967	0	Alifatik C-H grupları
7	2917	2917	0	Alifatik C-H grupları
8	2850	2850	0	Alifatik C-H grupları
9	1731	1731	0	C=O gerilmesi
10	1654	1654	0	C=O gerilmesi
11	1628	1628	0	C=O gerilmesi
12	1598	1591	-7	Sekonder amine grupları
13	1514	1509	-5	Sekonder amine grupları
14	1450	1450	0	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
15	1368	1366	-2	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
16	1318	1318	0	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
17	1241	1228	-13	-SO ₃ gerilmesi
18	1157	1157	0	Eter gruplarının C-O gerilmesi
19	1048	1048	0	Eter gruplarının C-O gerilmesi
20	890	890	0	Aromatik -CH gerilmesi
21	809	818	+9	Aromatik -CH gerilmesi
22	697	712	+15	-CN gerilmesi
23	558	547	-11	-C-C- grupları
24	454	440	-14	Amine grupları
25	430	409	-21	Amine grupları
26	401	Kayboldu	-	Amine grupları

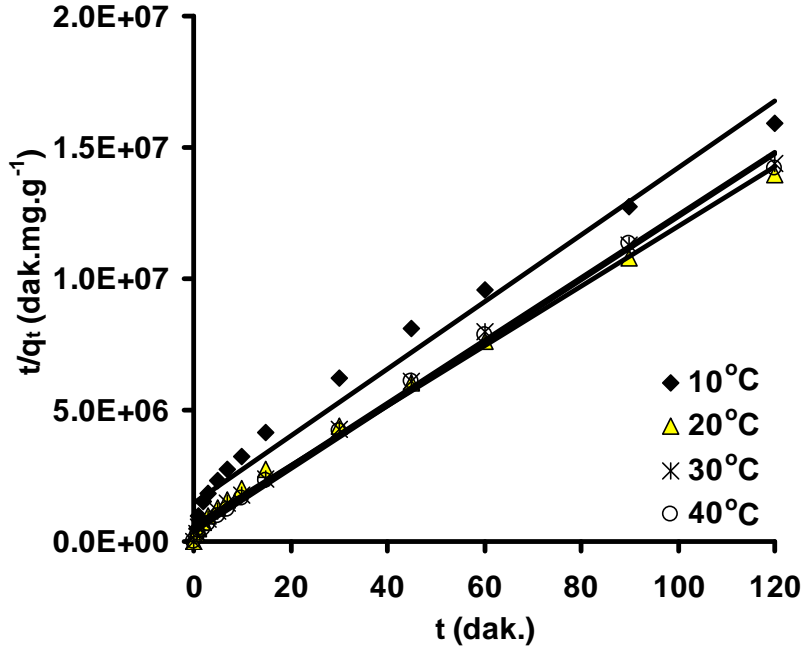
D-R izotermindeki E değerinin 10 ve 20°C’de 8 kJ/mol’den küçük olması, fiziksel adsorbsiyonu gösterse de hem termodinamik hem de 30 ve 40°C’deki E değerlerinin yüksek olması adsorbsiyonun fizikokimyasal adsorbsiyon olduğu kanaatini uyandırmaktadır.

Tüm bunlara bakıldığında, çay fabrikası atığının üzerine galyum iyonlarının adsorbsiyon mekanizmasının kompleks yapıya sahip olduğu ve birden fazla mekanizmayı içerdiği düşünülebilir. Adsorbsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorbsiyon özellikleri taşıdığı için fizikokimyasal olduğu düşünülebilir.

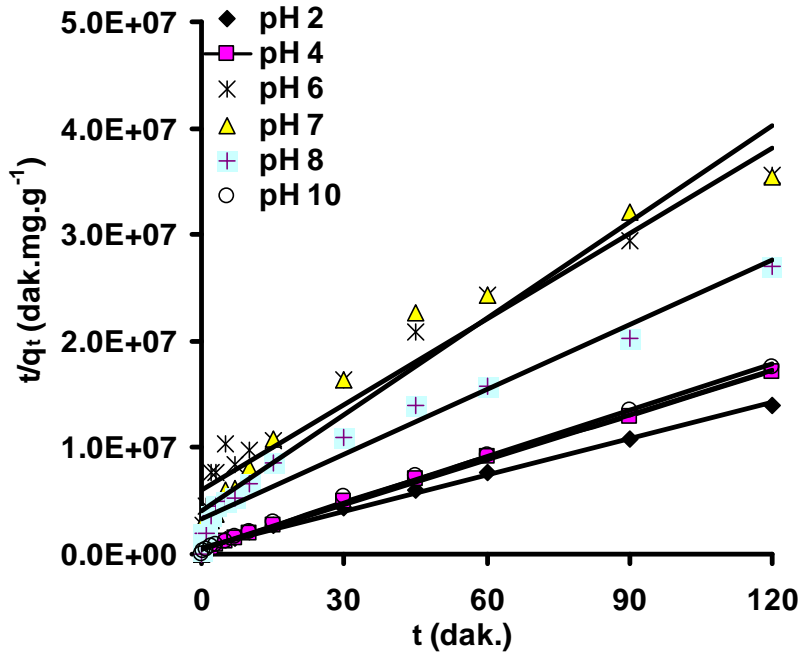
4.4.9. ay atığında adsorbe olan ^{67}Ga ’nin adsorbsiyon kinetiği alışması

Adsorbsiyona etki eden parametreler bölüm 2.2.7’de bahsedilen kinetik modellerde denendi ve en fazla uyan modelin yalancı ikinci mertebe reaksiyon hız modeline uyduğu görüldü. Bu parametrelerle ilgili grafikler grafikler Şekil 4.90, Şekil 4.91, Şekil 4.92 ve Şekil 4.93’te verilmiştir. Bu parametrelere bakıldığında adsorbsiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve en etkin parametrelerin pH, tane boyutu ve adsorbent oranı olduğu görülür. Adsorbsiyon verimi, sıcaklık ile artmıştır. Karıştırma hızının ise adsorbsiyona çok fazla etki etmediği tespit edilmiştir.

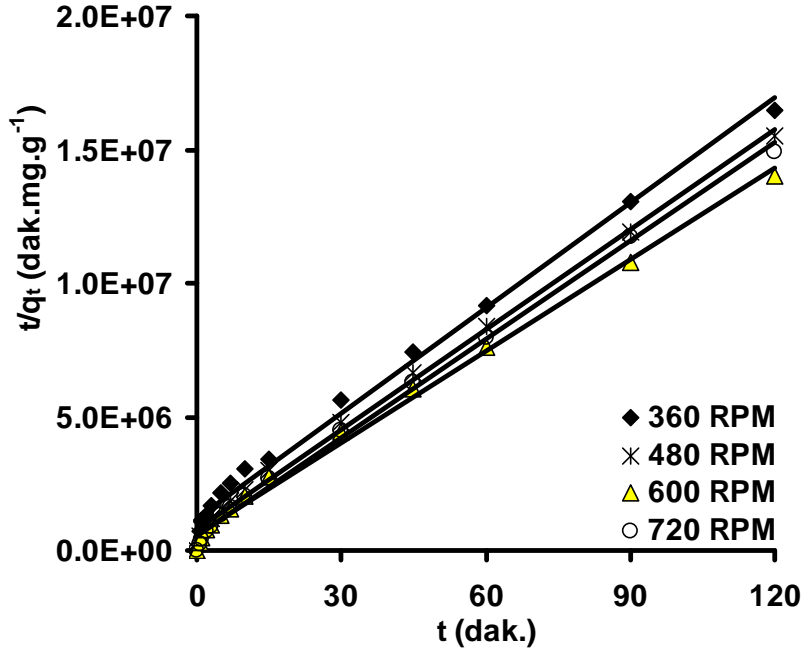
Yalancı ikinci mertebeden reaksiyon hızı modeline göre hesaplanan izelge 4.23’te verildi. Bunların korelasyon katsayılarına bakıldığında zaman hepsinin 0,90’dan büyük olduğu görülmektedir. Yüksek korelasyon katsayıları bu çalışmada çay atığı üzerine adsorbe edilmiş ^{67}Ga ’nin t ve t/q_t arasında oldukça yüksek anlamlı bir doğrusal ilişki olduğu grlmştir. Ayrıca $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması yalancı ikinci mertebeden reaksiyona tam uyduğunun göstergesidir. Deneysel verilerle hesaplanan teorik değerler arasında ise çok az bir fark olduğu izelge 4.23’te görülmektedir.



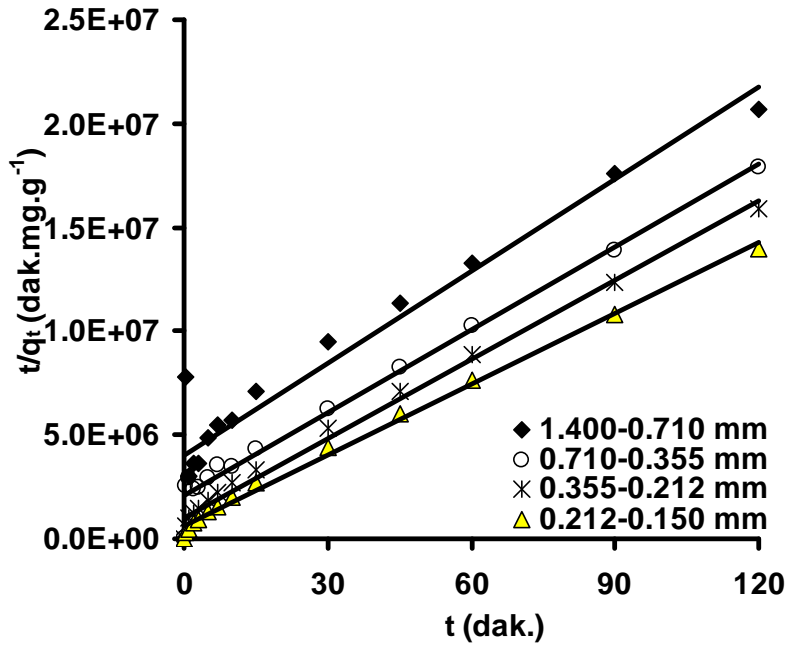
Şekil 4.90. ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.91. ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyonuna pH'nın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.92. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği



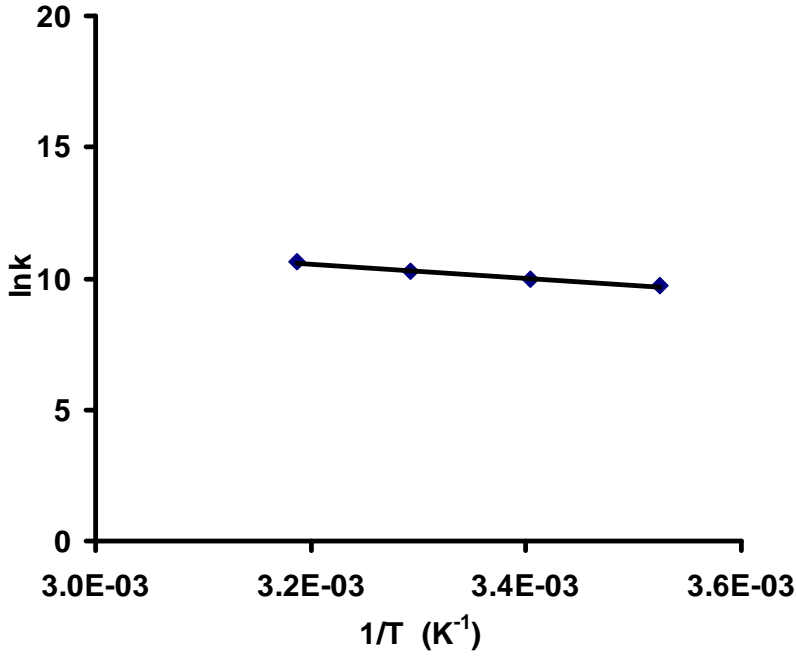
Şekil 4.93. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği

Kimyasal adsorbsiyon olup olmadığına bakmak için Çizelge 4.23'teki k hız sabitleri alınarak Arrhenius eşitliğinde yerine konulursa Şekil 4.94'teki grafik elde edilir. Bu grafikten aktivasyon enerjisinin 23 kJ/mol olduğu görülmektedir. Yüksek aktivasyon enerjisi kimyasal adsorbsiyonu desteklemektedir. Karıştırma hızının etkinliğinin az olması, mekanizmanın difüzyon kontrollü olabileceğini; aynı zamanda tane boyutuyla adsorbsiyonun artması, gözenek difüzyonunun da etkin olabileceğini gösterir.

Çizelge 4.23. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ^{67}Ga 'nin adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi

PARAMETRELER		$q_{e(\text{den.})} \times 10^6$ (mg/g)	k [mg/(g.dak.)]	$h \times 10^6$ [mg/(g.dak.)]	R^2	$q_{e(\text{teo.})} \times 10^6$ (mg/g)
Sıcaklık (°C)	10	7,547	16266,4	1	0,9767**	7,8407
	20	8,576	20732,6	1,5974	0,9951**	8,7777
	30	8,331	28597,2	2,0129	0,9972**	8,3899
	40	8,43	41318,1	2,8702	0,9969**	8,3347
	2	8,576	20732,6	1,5974	0,9951**	8,7777
pH	4	7,026	45943,8	2,3192	0,9984**	7,1049
	6	3,372	11954,3	0,1666	0,9374**	3,7339
	7	3,38	22693,4	0,25	0,947**	3,3191
	8	4,444	13598	0,3333	0,9632**	4,9511
	10	6,848	42040,3	1,9957	0,9972**	6,89
Karıştırma Hızı (RPM)	360	7,296	17158,6	1	0,9906**	7,6341
	480	7,752	19412,7	1,2531	0,9958**	8,0345
	600	8,576	20732,6	1,5974	0,9951**	8,7777
	720	8,041	27446,9	1,8239	0,9966**	8,152
	1,400-0,710	5,799	5465,1	0,25	0,9183**	6,7635
Tane Boyutu (mm)	0,710-0,355	6,705	8814,9	0,5	0,9837**	7,5314
	0,355-0,212	7,54	16096	1	0,9924**	7,882
	0,212-0,150	8,576	20732,6	1,5974	0,9951**	8,7777

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)



Şekil 4.94. Aktivasyon enerjisi için lnk ile 1/T'nin grafiği

4.4.10. Çay atığında adsorbe olan ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyon mekanizması çalışması

Bölüm 2.2.8'de verilen teorik bilgiler doğrultusunda, intrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler çizildi ve mekanizmanın buna uygun olduğu görüldü. Bunlarla ilgili elde edilen sonuçlar; Şekil 4.95, Şekil 4.96 ve Çizelge 4.24'te verilmiştir.

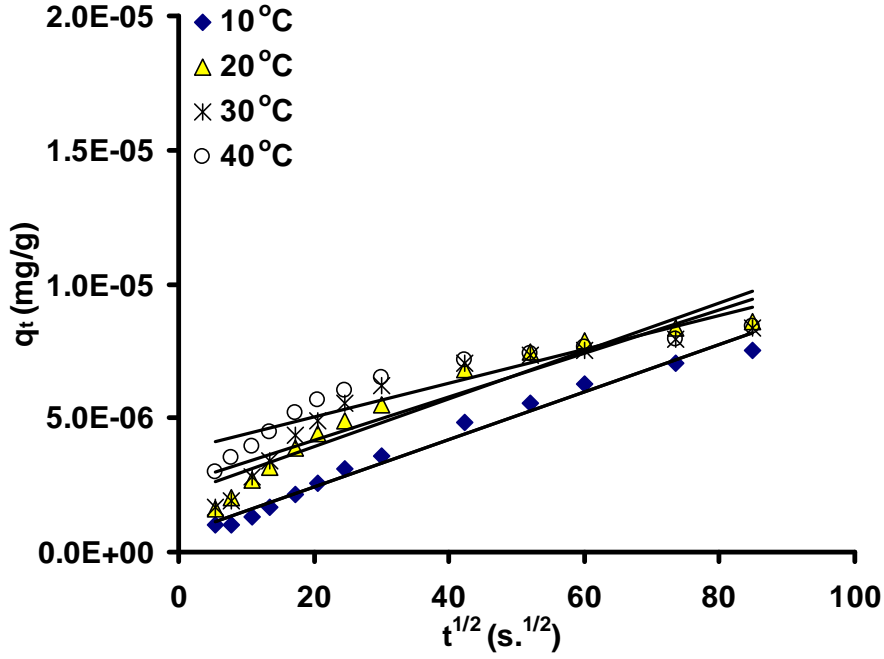
İntrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler incelendiği zaman yüksek korelasyon katsayısının yanısıra, $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması, $t^{1/2}$ ile q_t arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu göstermektedir. İntrapartiküler difüzyonun modeline uyması, adsorbsiyonun, gözenek difüzyonunun gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmaktadır. Bu verilere bakıldığı zaman sıcaklık arttıkça adsorbsiyon süresinin kısılması, diğer analiz sonuçlarının da desteklediği gibi, fizikokimyasal adsorbsiyonun olduğu kanısını güçlendirmektedir. Difüzyon katsayısının artması sıcaklık ile normaldir; çünkü sıcaklık arttıkça adsorbe edilecek metalin hareketliliğinin de artıp yüzey ile daha fazla ve hızlı bir şekilde temasa geçeceği, bununla difüzyonu artıracığı söylenebilir. Yine pH ile difüzyon katsayısının değişmesi, pH 2, pH 4, pH 10'da artması difüzyonun daha kolay gerçekleşeceğini

gösterir ki hem izotermeler hem zeta potansiyeli hem de yapılan çalışmadaki verimin bu pH değerlerinde artış göstermesi, bu kanıyı desteklemektedir. Burada yüzey yüklerinin değişmesi ve özellikle galyum sitratın pH değerlerinde değişip Ga iyonlarının serbest kalması nedeniyle iyonik gücün şiddetlenmesi, difüzyonu artırmakta, dolayısıyla da adsorbsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Burada k_i çok aşırı değişim göstermemektedir. Bu da yüzeyin her tarafında, gözenek difüzyonu veya intrapartiküler difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

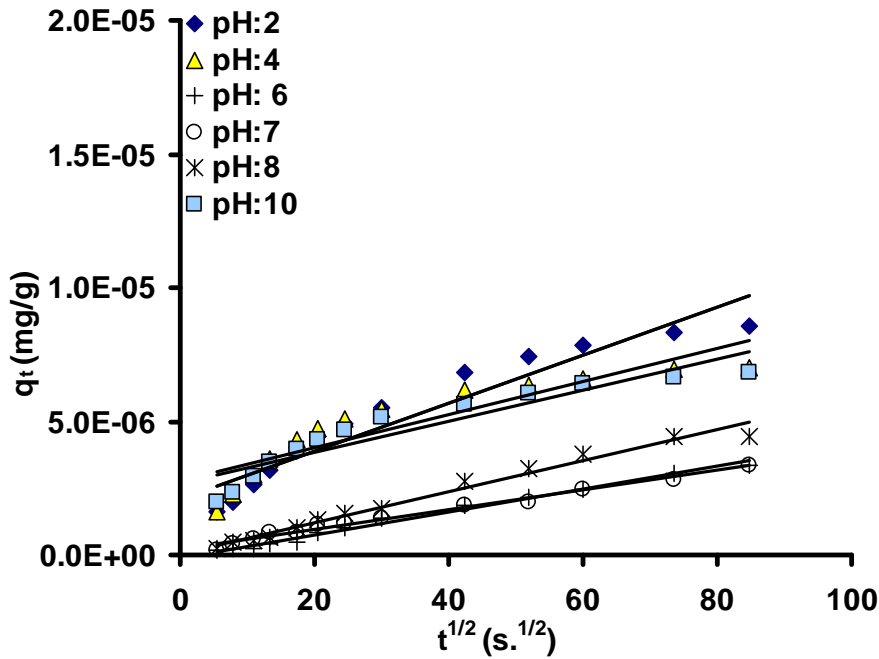
Çizelge 4.24. Çay atığında adsorbe olan radyoaktif ^{67}Ga 'nin intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları

<i>Parametreler</i>		$t_{1/2}$ (<i>dak.</i>)	$K_i \times 10^8$ [$\text{mg}(\text{g} \cdot \text{s}^{-0,5})$]	$D \times 10^{13}$ (m^2/s)	R^2
Sıcaklık (°C)	10	7,9	9	5,19	0,982**
	20	5,5	9	7,45	0,9194**
	30	4,2	8	9,75	0,8465**
	40	2,9	6	14,12	0,866**
	2	5,5	9	5,19	0,9194**
pH	4	3,1	6	13,21	0,8102**
	6	22,4	4	1,83	0,9906**
	7	13,3	4	3,08	0,9846**
	8	14,9	6	2,75	0,9815**
	10	3,5	6	11,70	0,8785**

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)



Şekil 4.95. Çay atığında adsorbe olan ^{67}Ga 'nin sıcaklık ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği



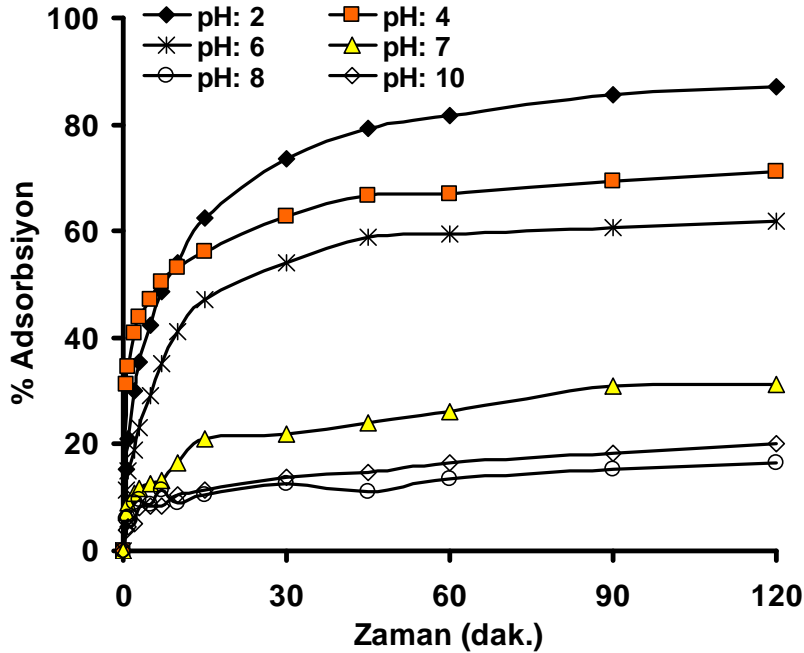
Şekil 4.96. Çay atığında adsorbe olan ^{67}Ga 'nin pH ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği

4.5. Gül Yağı Fabrikası Atığının ^{67}Ga 'yi Adsorbsiyonu

Nükleer tıpta kullanılan ^{67}Ga 'yi gül posası kullanılarak sulu çözeltilerden arındırılması yapıldı. 120. dakikada kararlı hale yaklaştığı için değerler, bu dakika göz önüne alınarak hesaplandı ve değerlendirildi. Daha sonraki saatlerdeki değerler, çalışma şartları ve adsorbe edilen maddenin radyoaktif olması nedeniyle alınmadı. Adsorbsiyona etki eden parametreler, belirli şartlar altında, cam reaktör içerisinde incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

4.5.1. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi

Gül posası ile ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda başlangıç pH değeri 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.97'de verilmiştir:



Şekil 4.97. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi

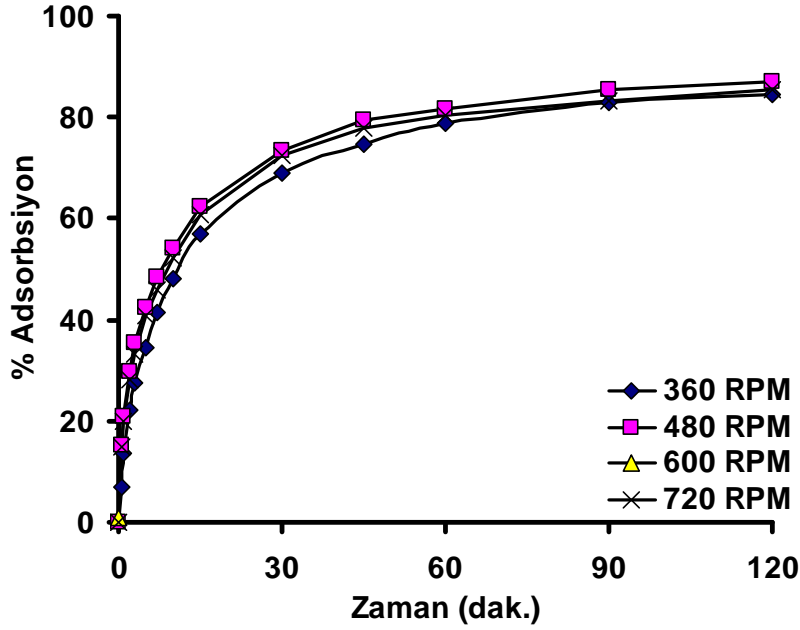
^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme verimi, pH= 2,0; pH= 4,0 ve pH= 6,0 olarak gözlenmiştir. pH= 2,0'de ^{67}Ga 'nin %87,1'i 120. dakikada tutulurken aynı şartlarda pH=4,0'de 71,3'ü ve pH= 6,0'da ^{67}Ga 'nin %62'sinin tutulduğu Şekil 4.97'de görülmektedir. Burada diğer pH değerlerinde tutulum gözlenememiştir. Şekil 4.73'te görüldüğü gibi; pH ile galyum sitrat değişime uğramaktadır. Galyum sitrat, pH=2.0'dan pH=10.0'a doğru gittikçe, $\text{Ga}(\text{OH})_4$ ve $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 'e dönüştüğü görülmektedir. FTIR spektrumlarına bakıldığında, etkin gruplar arasında, OH^- grubunun olması, galyum sitratın pH=2'de tutulmasına yardımcı olacağını düşündürür. pH 2 ve pH 4'de tutulup, asitliğin nötr olduğu veya buna yaklaştığı durumlarda tutulumun olmamasının nedeni, galyumun çok aktif olup, OH^- ile çok hızlı reaksiyona girmesi şeklinde düşünülebilir. Nötr durumda OH^- ile H^+ iyonları birbirini dengelediğinden, tutulumun olmaması normal görülmektedir.

Ga 'nin indirgenme potansiyelinin, pH arttıkça, düşmesinin yanısıra zeta potansiyelinin artması, tutulumun verimini dengelemektedir. Ayrıca pH 2'de yapılan FTIR analizinde, OH^- iyon grubunun baskın bir şekilde var olması, indirgenme potansiyelinin artmasıyla birlikte düşünülürse pH 2'de daha sağlıklı ve etkin sonuçların alınacağı düşünülmüş, deneylerin bu ortamda yapılmasına karar verilmiştir.

4.5.2. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Bu çalışmada gül posası ile ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda karıştırma hızı olarak 360, 480, 600 ve 720 rpm hızları değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.98'de verilmiştir.

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin, 720 rpm'de olduğu gözlenmiştir. 720 rpm'de ve 120. dakika sonunda ^{67}Ga 'nin %94,4'ü tutulurken, 120. dakika ve 320 rpm hızda ^{67}Ga 'nin %84,4'ünün tutulduğu, Şekil 4.98'de görülmektedir. Karıştırma hızı artırıldıkça katı partiküllere, sıvı içerisindeki Ga iyonlarının ulaşması, daha kolay olmaktadır. Bunun nedeni, karıştırma hızının artması ile katı yüzeyinde direnç olarak ortaya çıkabilecek sıvı film tabakasının incelmeye düşünebilir.



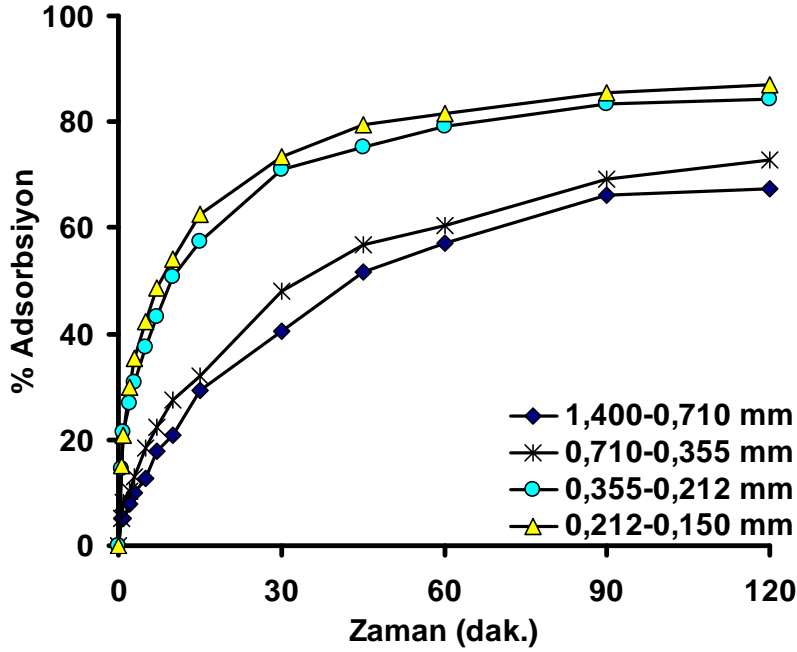
Şekil 4.98. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızında adsorbsiyon sonuçları arasında çok fazla da değişim gözlenmemektedir. Partiküllerin, 600 rpm'de çökmeden homojen olarak dağılmasının sağlanacağı ve yüksek hızlarda da ekonomikliğin olumsuz yönde etkileneceği düşünüldüğü için deneyler bu karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

4.5.3. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

Bu çalışmada ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda tane boyutu olarak 1,4-0,71 mm; 0,71-0,355 mm; 0,355-0,212 mm; 0,212-0,150 mm gül posası değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı tane boyutlarında ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi, Şekil 4.99'da verilmiştir.

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin 0,212-0,150 mm gül posasında olduğu gözlenmiştir. 0,212-0,150 mm gül posası içerisinde ^{67}Ga 'nin 120.dakika içerisinde %87,1'i tutulurken aynı şartlarda 1,4-0,71 mm gül posası içerisinde ^{67}Ga 'nin %67,5'unun tutulduğu Şekil 4.99'da görülmektedir.



Şekil 4.99. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

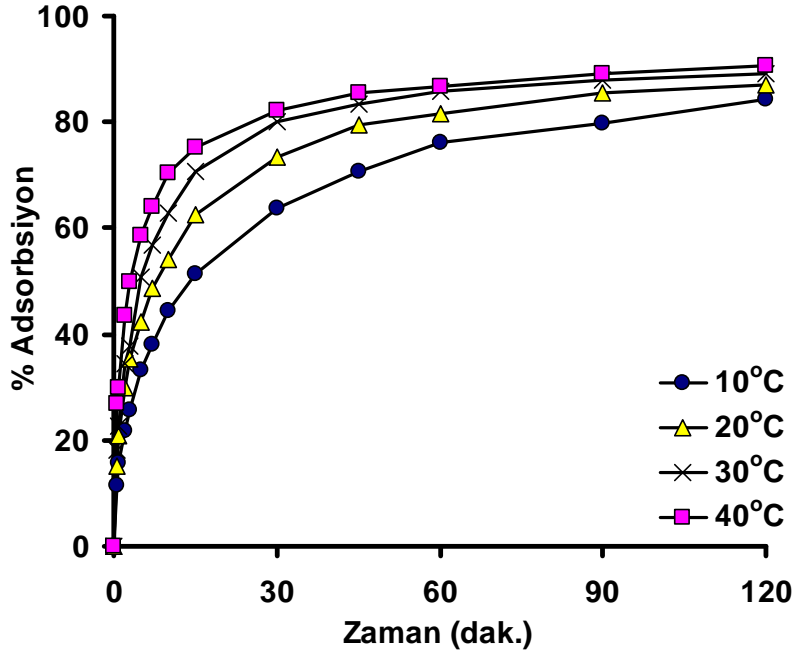
Adsorbentin yüzey alanı genişledikçe verimin artması, beklenen bir sonuçtur.

4.5.4. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

Bu çalışmada ^{67}Ga 'nin gül posası kullanılarak adsorbsiyonunda ortam sıcaklığı 10, 20, 30, 40°C'ye değiştirilerek incelenmiştir. Farklı ortam sıcaklıklarında ^{67}Ga 'yi gül posası ile giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.100'de verilmiştir.

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin, ortam sıcaklığının 40°C olduğunda gerçekleştiği gözlenmiştir. 40°C ortam sıcaklığında, 120. dakika içerisinde ^{67}Ga 'nin %90,6'sı tutulurken aynı şartlarda ortam sıcaklığı 10°C olduğunda ^{67}Ga 'nin %84,3'ünün tutulduğu Şekil 4.100'de görülmektedir.

Adsorbsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin olduğu görülmektedir; sıcaklık arttıkça verimin artması, bu adsorbsiyonun kimyasal ve endotermik karakterli olacağını düşündürmektedir.



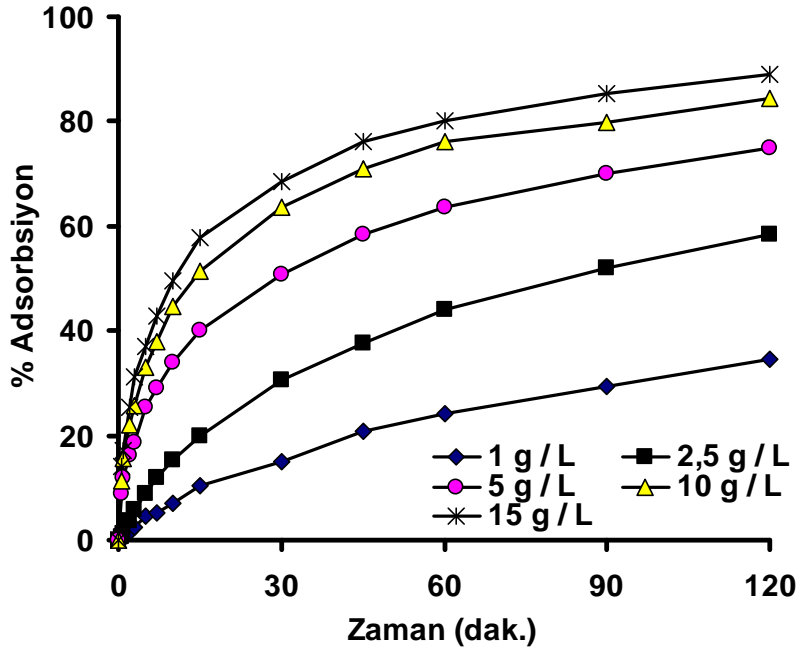
Şekil 4.100. ^{67}Ga 'nin gül posası adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

4.5.5. ^{67}Ga 'in gül posası ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi

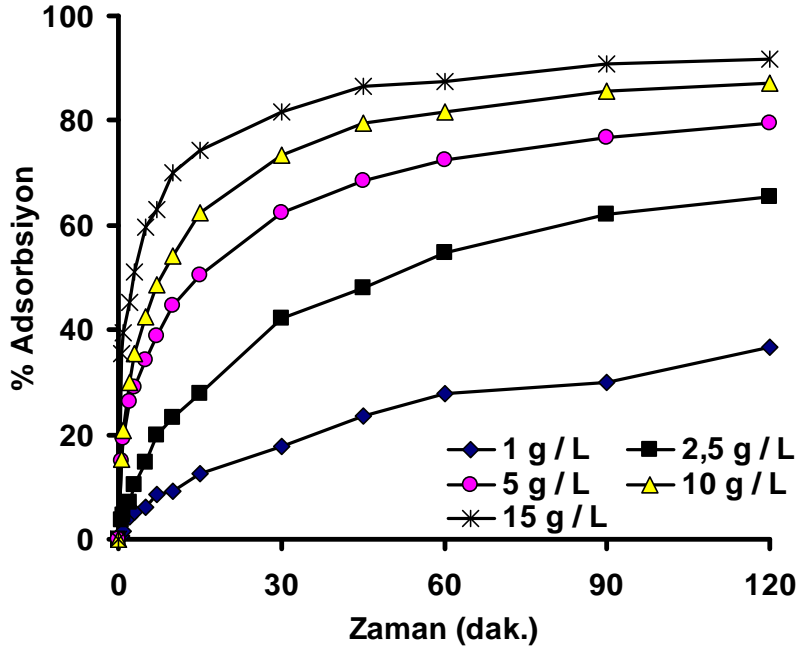
Bu çalışmada gül posası ile ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda, adsorbent oranı olarak, 1 litre sıvıya karşılık 1; 2,5; 5; 10 ve 15 g katı gül posası/ sıvı değiştirilerek kullanılmış ve 10, 20, 30, 40°C'de adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbsiyon izotermlerini çıkarmak için adsorbe edilecek Ga'nın oranını değiştirmek yerine adsorbent olan gül posası miktarı değiştirilerek 4 farklı sıcaklıklarda adsorbent ve adsorbe edilecek madde arasındaki ilişki gözlemlenmiştir. Burada sabit şartlar olarak ortam sıvısının pH'ı 2,0; tane boyutu 0,212-0,150 mm gül posası ve karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorbent oranı değerlerinde ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.101, Şekil 4.102, Şekil 4.103 ve Şekil 4.104'te verilmiştir. Bunlara ait 120. dakika verimleri, Çizelge 4.25'te gösterilmiştir. 120. dakikadan itibaren anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Çalışma ortamının ve kullanılan maddenin tehlikeli olması nedeniyle tüm hesaplamalar, kararlı hale yaklaşılan 120. dakikadaki değerler üzerinden yapılmıştır.

Çizelge 4.25. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı gül posası/ sıvı için dengedeki adsorbsiyon değerleri

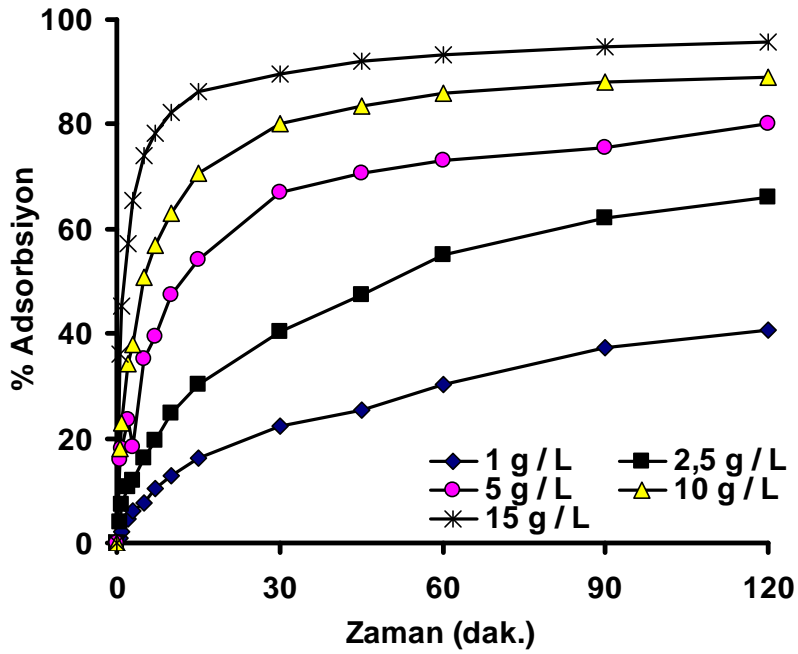
<i>Sıcaklık, °C</i>	<i>Adsorbent miktarı, g/L</i>	<i>Adsorbsiyon verimi, % Ads.</i>
10	1,0	34,5
	15,0	89
20	1,0	36,8
	15,0	91,8
30	1,0	40,8
	15,0	95,7
40	1,0	50,2
	15,0	99,6



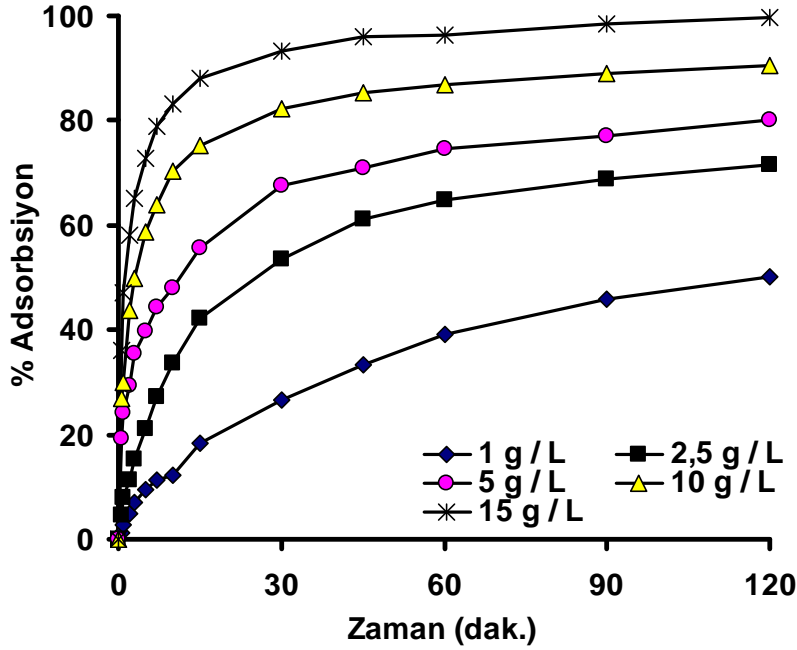
Şekil 4.101. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.102. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.103. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.104. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi

Bu değerlere bakıldığında adsorbent miktarı arttıkça adsorbsiyonun arttığı görülmektedir. 20°C ve 120. dakika sonunda 1 g katı gül posası/ sıvı için adsorbsiyon oranı, %36,8 iken, 15 g katı gül posası/ sıvı için bu oran, %91,8'e çıkmaktadır. Artan adsorbent oranıyla adsorbsiyonun artması, ^{67}Ga 'yi adsorbe edecek aktif alanların artmasıyla izah edilebilir.

Artan adsorbent oranı ve sıcaklığın etkisi 120. dakikadaki denge değerleri Çizelge 4.25'te verilmiştir. Bu çizelgeye bakıldığı zaman 1 g katı gül posası/ sıvı 10°C 'de %34,5 iken, 40°C 'de %50,2'dir. 15 g katı gül posası/ sıvıda ise bu oranlar, 10°C 'de %89 iken, 40°C 'de %99,6 olarak değişmektedir.

Tüm bu verilere bakıldığı zaman artan sıcaklıkla adsorbsiyonun artması, kimyasal adsorbsiyonun olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

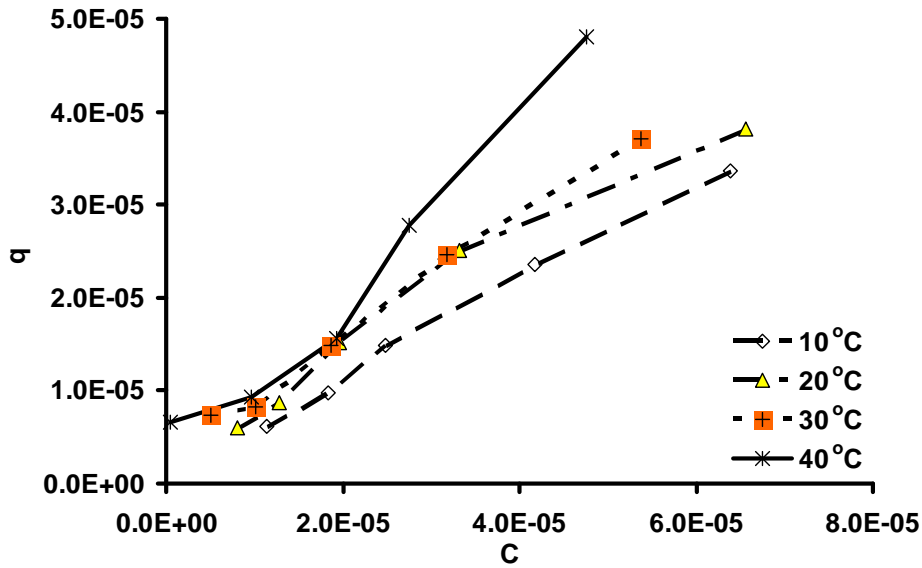
4.5.6. İzoterm çalışması

Eldeki verileri grafiğe geçirildiğinde belirgin büküm noktaları görülmektedir. Bu büküm noktalarına bakıldığında, IV. tip izoterme uyduğu görülmektedir. IV. tipte ilk büküm noktası, ilk tabakanın tamamlandığı anlamına gelir.

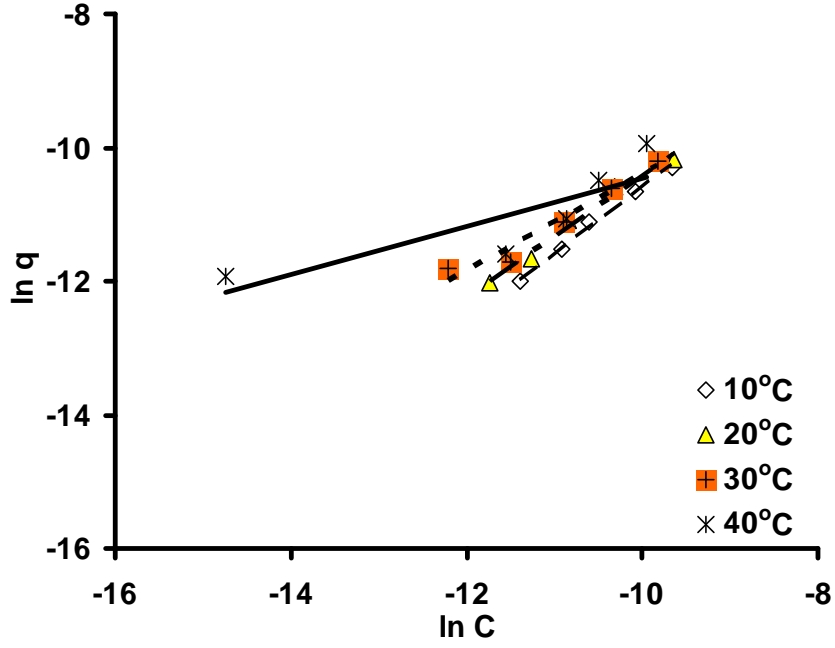
Aşağıda farklı izoterm modellerine göre çıkarılmış Şekil 4.105, Şekil 4.106, Şekil 4.107, Şekil 4.108, Şekil 4.109, Şekil 4.110, Şekil 4.111 ve bunlara ait değerlerin verildiği Çizelge 4.26 sunulmuştur. Bunlar incelendiği zaman adsorbsiyonun; Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izotermiyle birlikte kısmen Temkin izotermine uyduğu, BET ve Langmuir izotermine ise uymadığı görülmektedir. Freundlich izotermine yüksek korelasyon katsayısının bu izoterme uyduğu ve diğer adsorbsiyon izotermelerinin de desteklemesi, bu adsorbsiyonun çok tabakalı olabileceğini göstermektedir. n 'nin 1'in üzerinde olması, açıkça çok tabakalı adsorbsiyon olduğunu gösterirken, K 'nin azalması da bu izoterme tam olarak uyduğunu göstergesidir. Halsey izotermi, yüzeyden nisbeten, uzun mesafelerde çok tabakaların yoğunluğunu açıklama prosesidir ve çok tabakalı adsorbsiyonu açıklamada kullanılır. Bu izotermine korelasyon katsayılarının yüksek olması, adsorbsiyonun çok tabakalı olduğunu gösterir. K değerinin azalıp n değerinin artması, bize adsorbsiyonun ekzotermik veya endotermik olduğu hakkında tam bir fikir vermese de, özellikle çok tabakalı adsorbsiyonun gerçekleştiği yönündeki fikri destekleyen diğer izotermi desteklemesi açısından önem taşımaktadır. Henderson izotermine de korelasyon katsayısının yüksek olması, yine Halsey ve Freundlich izotermine olduğu gibi, çok tabakalı adsorbsiyonun olduğunu gösterir. Ayrıca adsorbentin heteropoz olabileceğini düşündürür. D-R izotermine korelasyon katsayısının yüksek olması, adsorbsiyonun enerjisi hakkında yorum yapılmasına olanak sağlar. E 'nin sıcaklık arttıkça artması, endotermik karakterli olabileceğini düşündürmektedir. Smith izotermine, korelasyon katsayısının yüksek olması, bu izoterme uyduğunu ve çok tabakalı adsorbsiyonun ve heteropoz yapıya sahip olabileceğini diğer adsorbsiyon izotermeleriyle uyumu açısından destekler. Temkin izotermine korelasyon katsayısının 10 ve 20°C'de yüksek olması, diğer izoterm sonuçlarıyla paralellik göstermesi nedeniyle, anlamlı

olabileceğini düşündürmektedir. B katsayısı, sıcaklık arttıkça düşmektedir. Bu izotermin karakteristik özelliğine göre sıcaklık artışına paralel olarak B değerinin artması, endotermik olduğunu gösterir. Sonuçlara bakıldığında düşüşün olması adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup fiziksel adsorbsiyonunda olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. Zaten tüm verilere bakıldığı zaman fizikokimyasal bir adsorbsiyonun gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Sadece bu izoterm değil Halsey ve Henderson izotermelerinin de sonuçları incelendiğinde bu savın kuvvetli bir düşünce olduğu görülmektedir. BET izoterminde korelasyon katsayısı düşüktür. Bu nedenle ilgili veriler değerlendirilmemiştir. Langmuir izoterminde korelasyon katsayısının düşük olması bu izotermle uyuşmadığını gösterir. Bu sonuç diğer izotermeler ve araştırmalarla bir paralellik göstermektedir. Çünkü sonuçlara göre adsorbsiyon tek tabakalı değil çok tabakalı ve heterojendir.

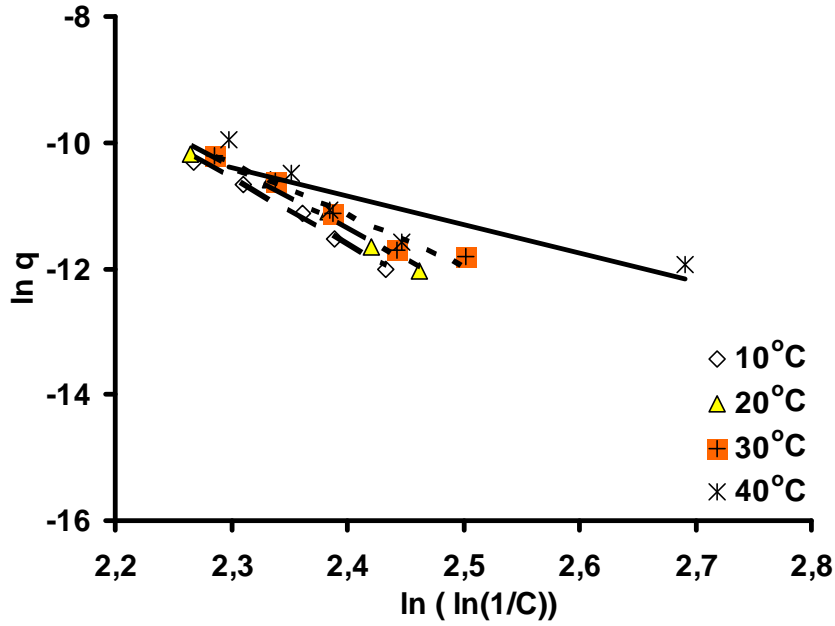
Tüm bu sonuçlara bakıldığında adsorbsiyonun, fizikokimyasal adsorbsiyon olduğu düşüncesini ortaya çıkmaktadır. Yine adsorbsiyonun çok tabakalı ve heterojen yapıya sahip olduğu görülmektedir.



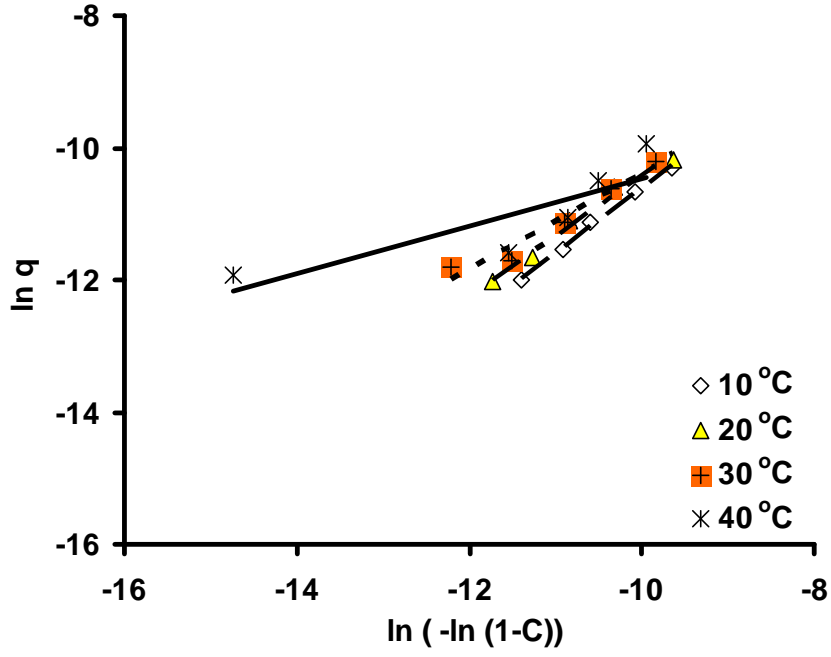
Şekil 4.105. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki denge eğrileri



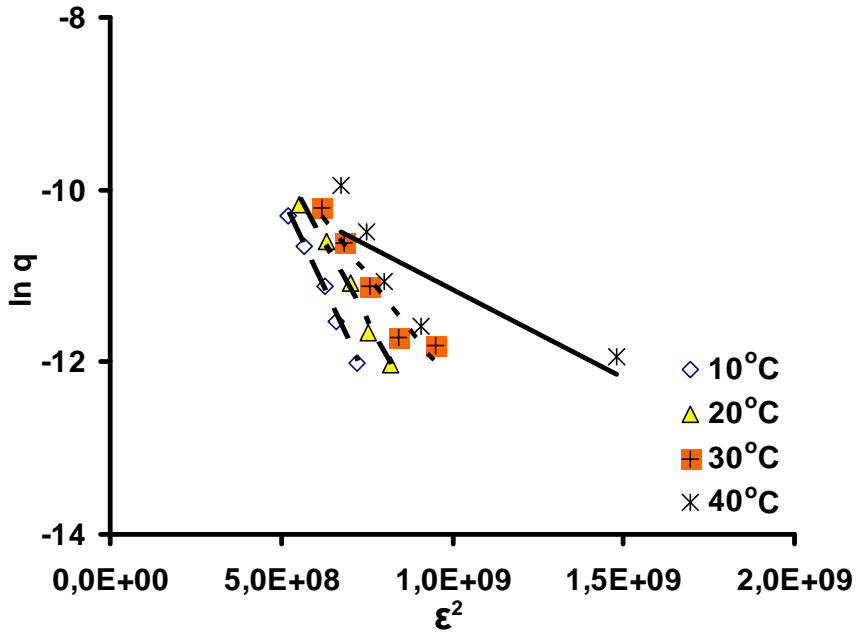
Şekil 4.106. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi



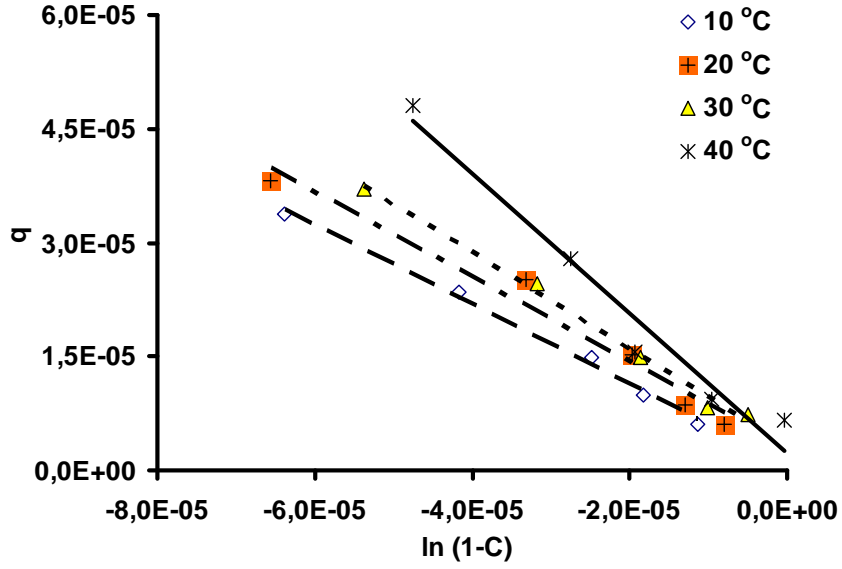
Şekil 4.107. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermi



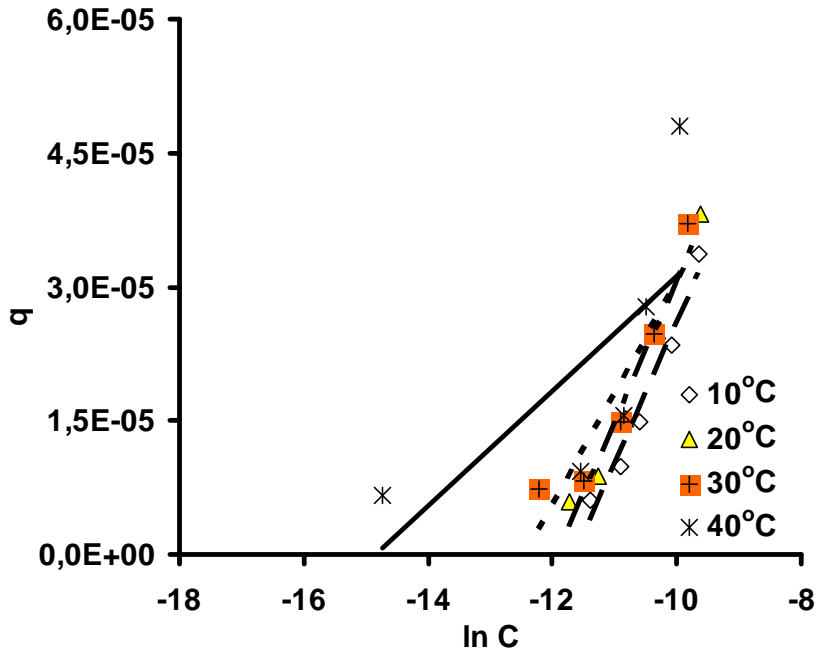
Şekil 4.108. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermi



Şekil 4.109. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermi



Şekil 4.110. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermeleri



Şekil 4.111. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermeleri

Çizelge 4.26. ⁶⁷Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık, °C	10	20	30	40
İzoterm modelleri	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.
Freundlich	n=1,004 K=0,531 R ² =0,9946	n=1,092 K=0,284 R ² =0,9839	n=1,384 K=0,0421 R ² =0,9511	n=2,782 K=0,00105 R ² =0,715
Halsey	n=0,0959 K=3,62 R ² =0,9912	n=0,103 K=3,42 R ² =0,9777	n=0,125 K=2,722 R ² =0,9608	n=0,219 K=1,028 R ² =0,7576
Henderson	n=1,004 K=1,89 R ² =0,9946	n=1,092 K=3,954 R ² =0,9839	n=1,384 K=80,17 R ² =0,9511	n=2,782 K=1,9444.10 ⁸ R ² =0,715
D-R	K ₁ =9.10 ⁻⁹ q _s =0,00288 E=7453,6 R ² =0,9966	K ₁ =7.10 ⁻⁹ q _s =0,00221 E=8451,5 R ² =0,9883	K ₁ =5.10 ⁻⁹ q _s =0,00078 E=10000 R ² =0,9392	K ₁ =2.10 ⁻⁹ q _s =0,00011 E=15811,4 R ² =0,674
Smith	W=0,525 W _b =8.10 ⁻⁷ R ² =0,9942	W =0,5615 W _b =3.10 ⁻⁶ R ² =0,9701	W =0,636 W _b =3.10 ⁻⁶ R ² =0,9926	W =0,9199 W _b =2.10 ⁻⁶ R ² =0,9633
Temkin	A=22026,5 B=2.10 ⁻⁵ R ² =0,9667	A=22026,5 B=2.10 ⁻⁵ R ² =0,9717	A=4,8516.10 ⁸ B=1.10 ⁻⁵ R ² =0,8819	A=1,731.10 ⁷ B=6.10 ⁻⁶ R ² =0,5206

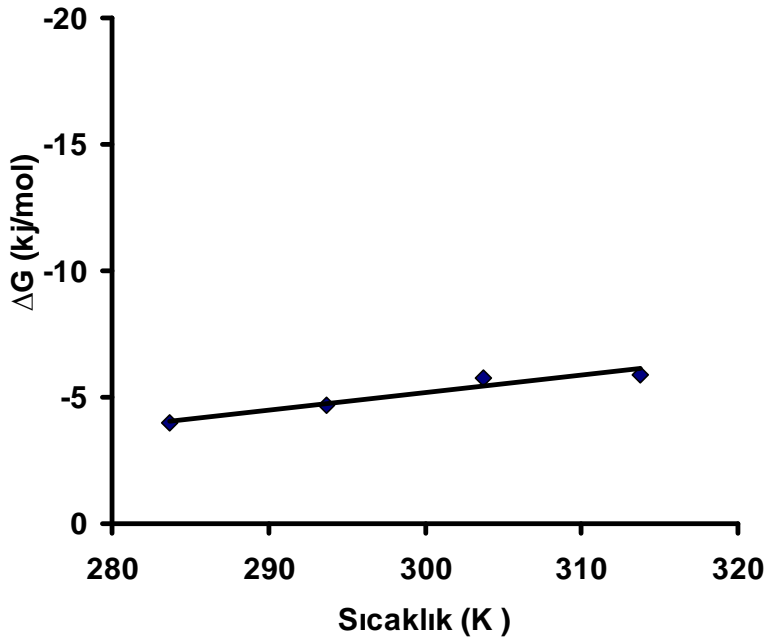
4.5.7. Termodinamik analiz

Şekil 4.112'de farklı sıcaklıklara karşılık gelen ΔG değerleri, Çizelge 4.27'de verilmektedir. Bu proses için $\Delta H= +15,559$ kJ/mol ve $\Delta S= +0,0691$ kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.27. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda ΔG değerleri

Sıcaklık, K	283	293	303	313
ΔG , J/mol	-3963	-4674,4	-5746	-5908

Verilere bakıldığında ΔG 'nin eksi işaretli olması, adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceği kanısını uyandırmaktadır. ΔH 'in da artı işaretli olması adsorbsiyonun endotermik karakterli olup, sıcaklık arttıkça adsorbsiyon veriminin artacağını düşündürmektedir. Bu da kimyasal adsorbsiyonu desteklemektedir. Ancak enerjisinin 40 kJ/mol'den düşük olması adsorbsiyonun sadece kimyasal değil aynı zamanda fiziksel olduğu, bunun da her iki adsorbsiyonun gerçekleştiği kompleks bir yapının göstergesi olduğu düşünülmektedir (Debnath and Ghosh 2008). Tüm bunlara bakıldığında adsorbsiyonun fizikokimyasal adsorbsiyon karakteri taşıdığı söylenebilir.



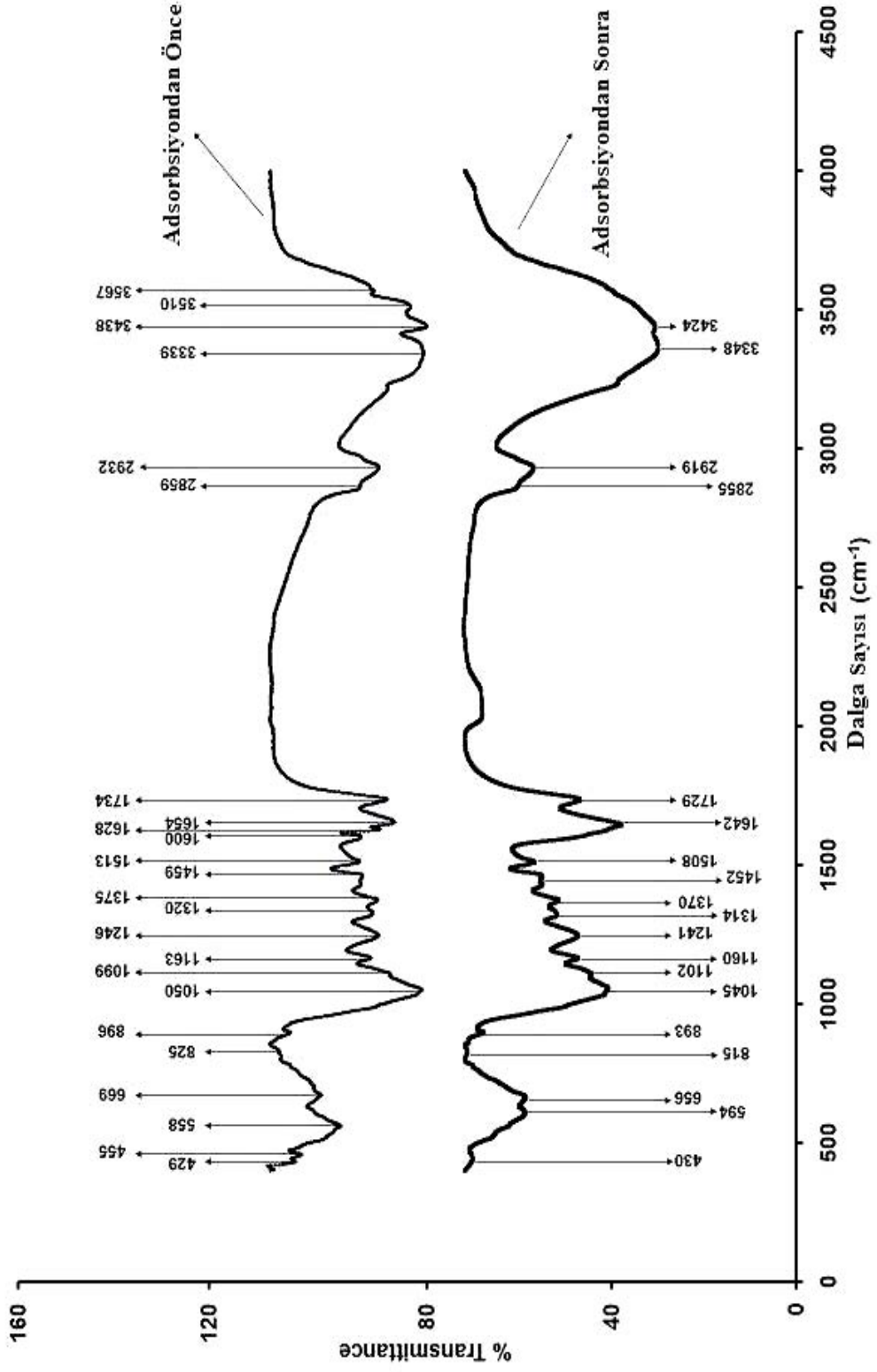
Şekil 4.112. ^{67}Ga 'nin gül posası ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi

4.5.8. Gül posasının FTIR analizi

Gül posası ile galyumun gideriminde rol alan fonksiyonel grupları belirlemek için atığın, adsorbsiyondan önce ve sonra FTIR spektrumları alınmıştır. Adsorbsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artma veya azalmalar (özellikle azalmalar) bu aktif grupların adsorbsiyona katıldığına işaretleri olarak değerlendirilmiştir. Bunlar içerisinde en şiddetli olanlar ise kaybolan gruplardır.

Şekil 4.113'te adsorbentin kompleks yapısını gösteren 24 adsorbsiyon bantı mevcuttur. Bunlar gül posasının kompleks adsorbsiyon bant karakteristikleridir. Çizelge 4.28'de atık üzerindeki fonksiyonel gruplardan düşüş gösteren 21 bant mevcuttur. Bu da neredeyse tüm bantların adsorbsiyona katıldığını göstermektedir. Bunlar içerisinde sadece 3 bantın adsorbsiyona katılmadığı söylenebilir. Galyumun adsorbsiyon öncesi ve sonrası spektrum analizleri yapıldığında etkin gruplar sırasıyla; bağlı hidroksil (-OH) grupları, alifatik C-H grupları, C=O gerilmesi, sekonder amine grupları, CH₃'ün simetrik hareketi, -SO₃ gerilmesi, eter gruplarının C-O gerilmesi, aromatik -CH gerilmesi, -CN gerilmesi ve amin gruplarıdır. Bu gruplar adsorbsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile adsorbsiyon çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu farklı fonksiyon grupları ile galyum etkileşerek kompleks oluşturabilir. pH=2'de 120. dakika içerisinde gül posasında galyumun %87,1'i adsorbe olmaktadır ve bu dakikadan sonraki değişimler fazla olmadığı için dengeye geldiği kabulü yapılarak işlem durdurulmuştur. Bu sonuçlarda göstermiştir ki metal iyonlarının adsorbentle bağlanması çok iyi bir şekilde gerçekleşmektedir.

Gül posasının standart Gibbs serbest enerjisi değeri (ΔG), ΔH parametrelerinin değerlerine bakılmış adsorbsiyonun endotermik karakterli ve kendiliğinden olacağı kanaatini uyandırmıştır. Adsorbsiyon izotermine bakıldığında da Freundlich, Halsey, Henderson, D-R ve Smith izotermiyle birlikte kısmen Temkin izotermine uyması, Langmuir izotermine ise uymaması çok tabakalı adsorbsiyon olacağını göstermektedir. Ayrıca D-R izotermindeki E değerinin 16 kJ/mol'den küçük çıkması, termodinamik incelemelerin sonuçları da göz önüne alındığında, adsorbsiyonun fizikokimyasal karakter taşıdığı kanısını uyandırmaktadır.



Şekil 4. 113. ⁶⁷Ga'nin gül posası ile adsorbsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

Çizelge 4.28. ⁶⁷Ga'nin gül posası ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri

<i>IR Pikleri</i>	<i>Frekans (cm⁻¹)</i>		<i>Fark</i>	<i>Gruplar</i>
	<i>Ads.dan önce</i>	<i>Ads.dan sonra</i>		
1	3567	Kayboldu	-	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
2	3510	Kayboldu	-	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
3	3438	3424	-14	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
4	3339	3348	+9	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
5	2932	2919	-13	Alifatik C–H grupları
6	2859	2855	-4	Alifatik C–H grupları
7	1734	1729	-5	C=O gerilmesi
8	1654	1642	-12	C=O gerilmesi
9	1628	Kayboldu	-	C=O gerilmesi
10	1600	Kayboldu	-	Sekonder amine grupları
11	1513	1508	-5	Sekonder amine grupları
12	1459	1452	-7	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
13	1375	1370	-5	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
14	1320	1314	-6	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
15	1246	1241	-5	–SO ₃ gerilmesi
16	1163	1160	-3	Eter gruplarının C-O gerilmesi
17	1099	1102	+3	Eter gruplarının C-O gerilmesi
18	1050	1045	-5	Eter gruplarının C-O gerilmesi
19	896	893	-3	Aromatik –CH gerilmesi
20	825	815	-10	Aromatik –CH gerilmesi
21	669	656	-13	–CN gerilmesi
22	558	594	+36	–C–C– grupları
23	455	430	-25	Amine grupları
24	429	Kayboldu	-	Amine grupları

4.5.9. Gül posasında adsorbe olan ^{67}Ga 'nin adsorbsiyon kinetiği çalışması

Bölüm 2.2.7'de bahsedilen kinetik modeller denendi ve en fazla uyan modelin yalancı ikinci merteye reaksiyon hız modeline uyduğu görüldü. Hesaplanan veriler Çizelge 4.29'da verildi:

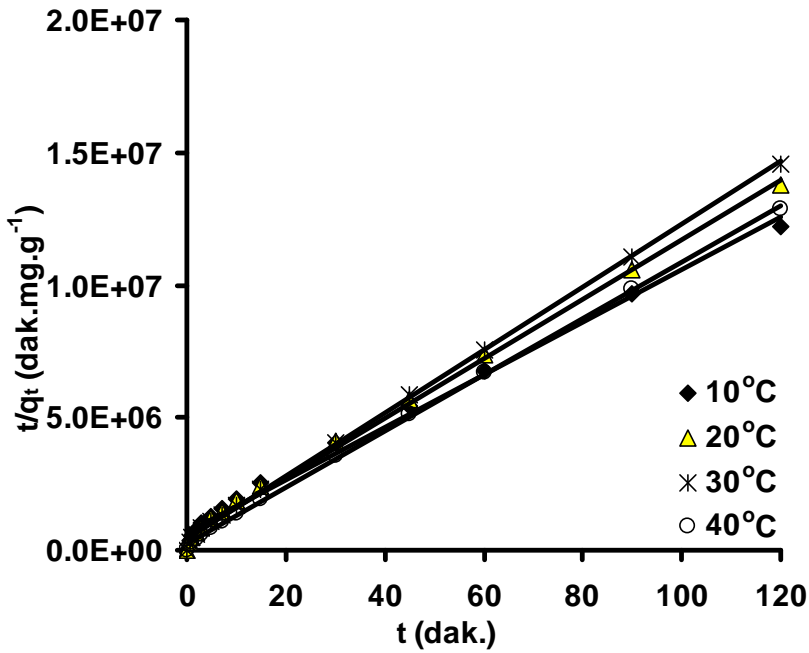
Çizelge 4.29. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ^{67}Ga 'nin adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi

PARAMETRELER		$q_{e(den.)} \times 10^6$	k	$h \times 10^6$	R^2	$q_{e(teo.)} \times 10^6$
		(mg/g)	[mg/(g.dak.)]	[mg/(g.dak.)]		(mg/g)
Sıcaklık (°C)	10	9,829	14338,9	1,4563	0,993**	10,078
	20	8,693	24857,8	1,9728	0,997**	8,9087
	30	8,233	35292,7	2,4984	0,999**	8,4138
	40	9,314	44673,1	3,9477	0,999**	9,4005
pH	2	8,693	24857,8	1,9728	0,997**	8,9087
	4	7,7586	58036,4	3,3451	0,999**	7,5920
	6	5,878	38567,9	1,4130	0,998**	6,0530
	7	3,145	49125,5	0,5	0,984**	3,1903
	8	1,551	148941,4	0,3333	0,981**	1,4960
	10	1,946	67542,2	0,25	0,978**	1,9239
	360	8,828	16840,2	1,4292	0,996**	9,2125
Karıştırma Hızı (RPM)	480	8,687	23751,6	1,8836	0,998**	8,9053
	600	8,693	24857,8	1,9728	0,997**	8,9087
	720	9,836	24763,7	2,5276	0,998**	10,103
	1,400-0,710	6,332	6552,7	0,3333	0,960**	7,1323
Tane Boyutu (mm)	0,710-0,355	7,367	7970,5	0,5	0,976**	7,9203
	0,355-0,212	8,457	22347	1,7018	0,996**	8,7266
	0,212-0,150	8,693	24857,8	1,9728	0,997**	8,9087

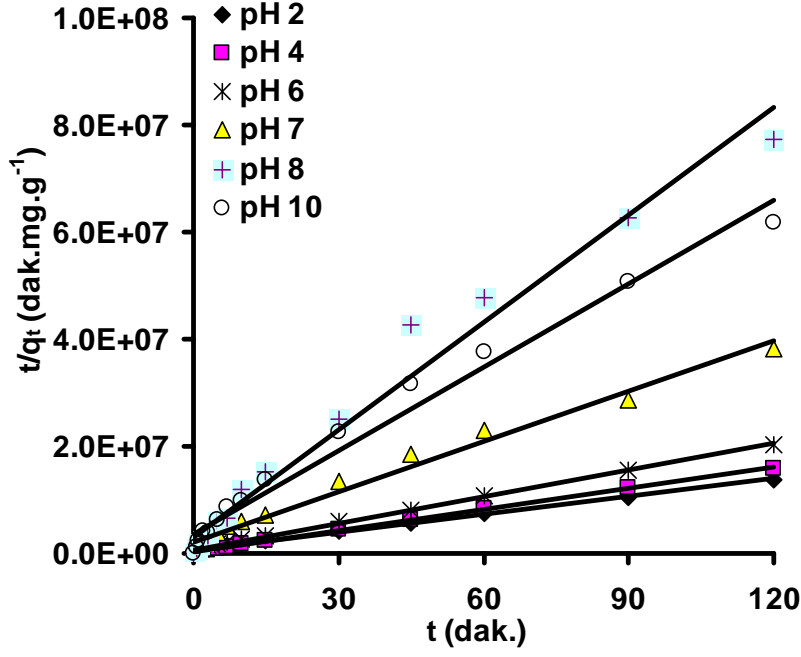
(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)

Bunların korelasyon katsayılarına bakıldığı zaman hepsinin 0,96'dan büyük olduğu görülmektedir. Yüksek korelasyon katsayıları bu çalışmada gül posası üzerine adsorbe edilmiş ^{67}Ga 'nin t ve t/q_t arasında oldukça yüksek anlamlı bir doğrusal ilişki olduğu görülmüştür. Ayrıca $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması yalancı ikinci mertebeden reaksiyona tam uyduğunun göstergesidir. Deneysel verilerle hesaplanan teorik değerler arasında az bir farkın olduğu, Çizelge 4.29'da görülmektedir. Bu iki değer birbirine yakınlığı oranında seçilen modelin o derece doğru olması, ortaya çıkan bir başka kanıttır.

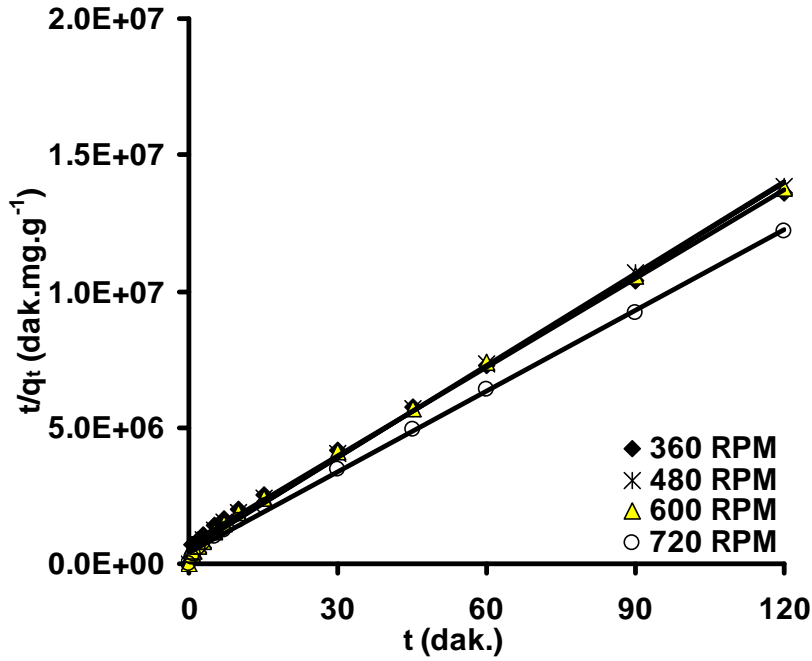
Adsorbisyona etki eden parametrelerle ilgili grafikler Şekil 4.114, Şekil 4.115, Şekil 4.116 ve Şekil 4.117'de verilmiştir. Bu parametrelere bakıldığı zaman adsorbisyonun çok hızlı gerçekleştiği ve karıştırma hızının dışında diğer parametrelerin etkin olduğu görüldü.



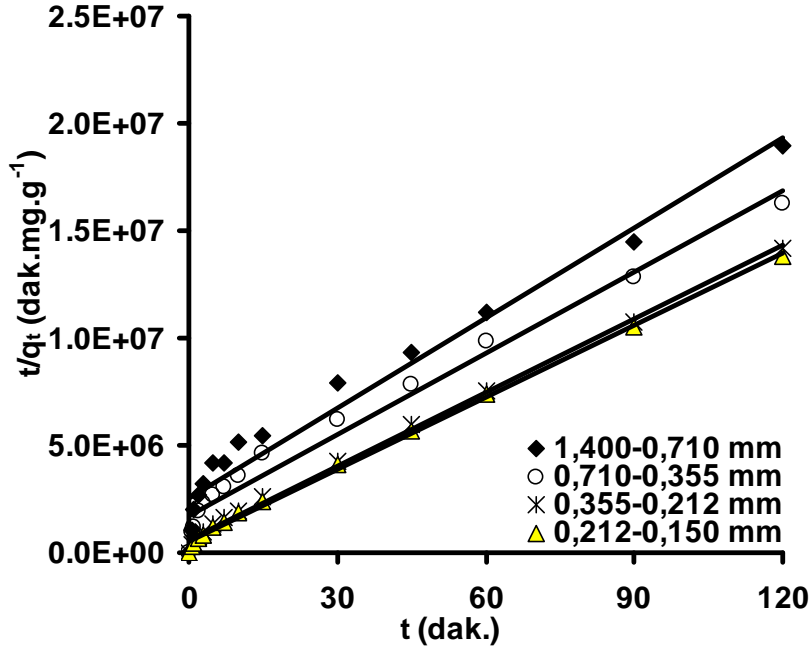
Şekil 4.114. ^{67}Ga 'nin adsorbisyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeye hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.115. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna pH'nin etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



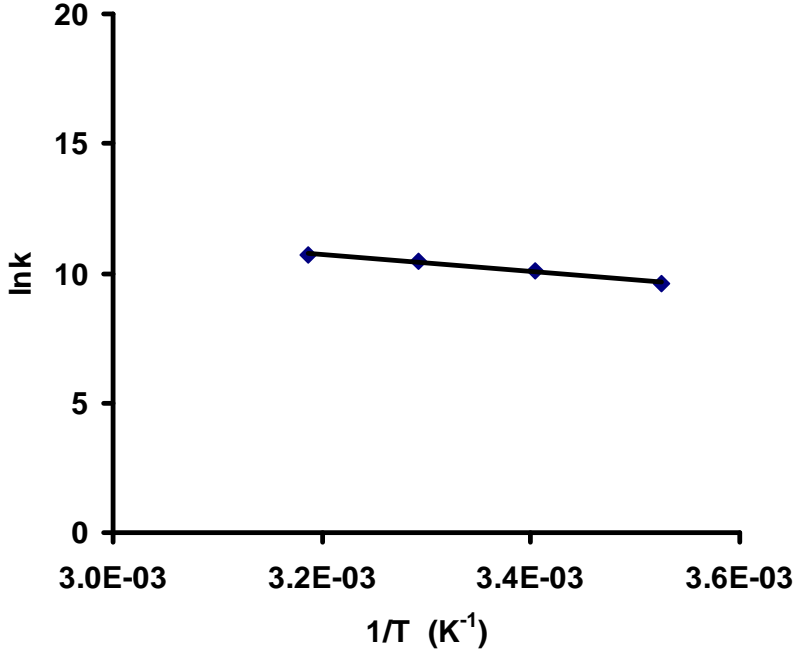
Şekil 4.116. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.117. ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği

Kimyasal adsorbsiyonun olup olmayacağı hakkında fikir yürütmek için Çizelge 4.29'da hesaplanan k hız sabitleri alınarak Arrhenius eşitliğinde yerine konulursa ortaya Şekil 4.118'deki grafik elde edilir.

Bu grafikten aktivasyon enerjisinin 27,962 kJ/mol olduğu görülmektedir. Yüksek aktivasyon enerjisi kimyasal adsorbsiyonu desteklemektedir. Karıştırma hızının etkisinin fazla olmaması mekanizmanın difüzyon kontrollü olmayabileceğini, yine tane boyutuyla adsorbsiyonun artması, gözenek difüzyonunun etkin olabileceğini gösterir. Tüm bu veriler farklı mekanizmaların birleşimi olduğu düşüncesini desteklemektedir.



Şekil 4.118. Aktivasyon enerjisi için lnk ile $1/T$ 'nin grafiği

4.5.10. Gül posasında adsorbe olan ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyon mekanizması çalışması

Bölüm 2.2.8'de verilen teorik bilgiler doğrultusunda, intrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler çizildi ve mekanizmanın buna uygun olduğu görüldü. Bunlarla ilgili elde edilen sonuçlar; Şekil 4.119, Şekil 4.120 ve Çizelge 4.30'da verilmiştir.

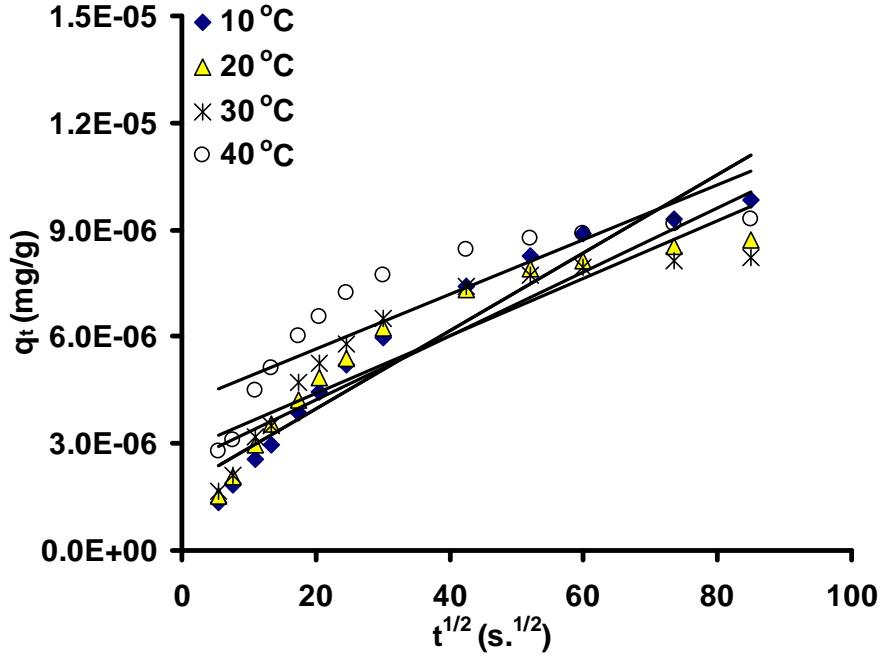
İntrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler incelendiği zaman yüksek korelasyon katsayısının yanısıra, $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması, $t^{1/2}$ ile q_t arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu göstermektedir. İntrapartiküler difüzyonun modeline uyması, adsorbsiyonun, gözenek difüzyonunun gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmaktadır. Bu verilere bakıldığı zaman sıcaklık arttıkça adsorbsiyon süresinin kısılması, diğer analiz sonuçlarında desteklediği gibi, fizikokimyasal adsorbsiyonun olduğu kanısını güçlendirmektedir. Difüzyon katsayısının sıcaklık ile artması normaldir, çünkü sıcaklık ile difüzyonun artacağı, adsorbe edilecek metalin hareketliliğinin artışına neden olmasıyla temas yüzeyine tutunan maddenin fazlalığı bu olayın oluşunu desteklemektedir. Yine pH ile adsorbsiyon süresi ve difüzyon katsayısının değişmesi yani pH 7 ve pH 8'de düşüş göstermesi, difüzyonun daha

kolay gerçekleşeceğini gösterir ki bu kanıyı da hem izotermeler hem zeta potansiyeli hem de yapılan çalışmadaki verimin bu pH değerlerinde düşüş göstermesi desteklemektedir. Burada yüzey yüklerinin değişmesi ve özellikle galyum sitratın pH değerlerinde değişip sitrat halinin artması nedeniyle iyonik gücün düşmesi, difüzyonu düşürmekte ve bunun sonucunda da adsorbsiyon veriminin düştüğü görülmektedir. Burada k_i sıcaklık ve pH ile düşüş göstermektedir. Bu da incelenen diğer parametrelerle uyum içerisindedir. Sıcaklık ve pH ile k_i 'nin düşmesiyle birlikte difüzyon katsayısının yükselme eğiliminde olması gözenek difüzyonunun sıcaklık ile azalacağına bir göstergesi olarak algılanabilir.

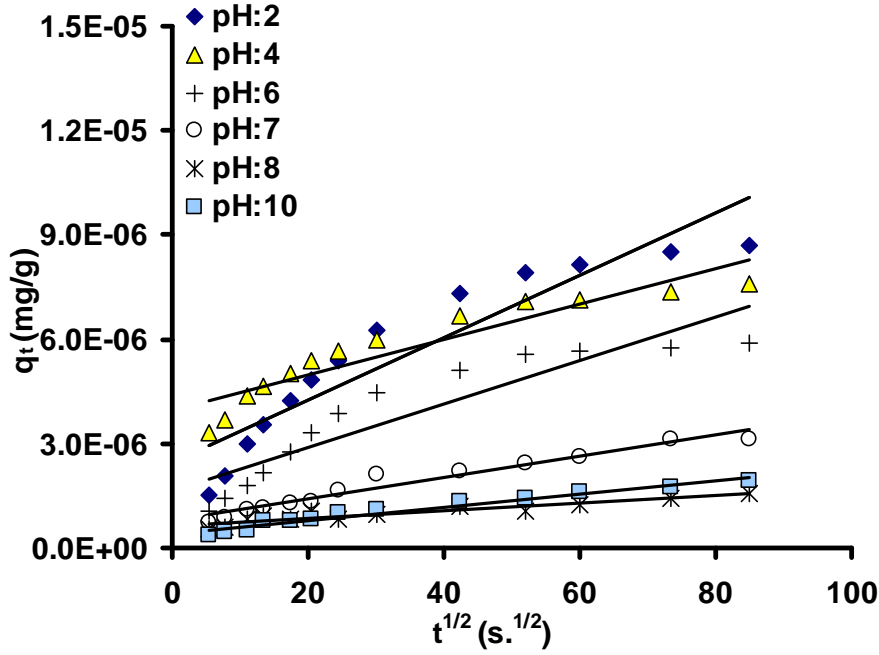
Çizelge 4.30. Gül posasında adsorbe olan radyoaktif ^{67}Ga 'nin intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitleri ve difüzyon katsayıları

<i>Parametreler</i>		$t_{1/2}$ (<i>dak.</i>)	$K_i \times 10^8$ [$\text{mg}(\text{g} \cdot \text{s}^{-0,5})$]	$D \times 10^{13}$ (m^2/s)	R^2
Sıcaklık (°C)	10	6.92	10	5,918	0,9316**
	20	4.52	9	9,069	0,8745**
	30	3.37	8	12,160	0,8089**
	40	2.38	8	17,206	0,7746**
	2	4.52	9	9,069	0,8745**
pH	4	2.27	5	18,044	0,8735**
	6	4.28	6	9,560	0,8467**
	7	6.38	3	6,418	0,9581**
	8	4.49	1	9,125	0,8688**
	10	7.70	2	5,321	0,9616**

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)



Şekil 4.119. Gül posasında adsorbe olan ^{67}Ga 'nin sıcaklık ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği



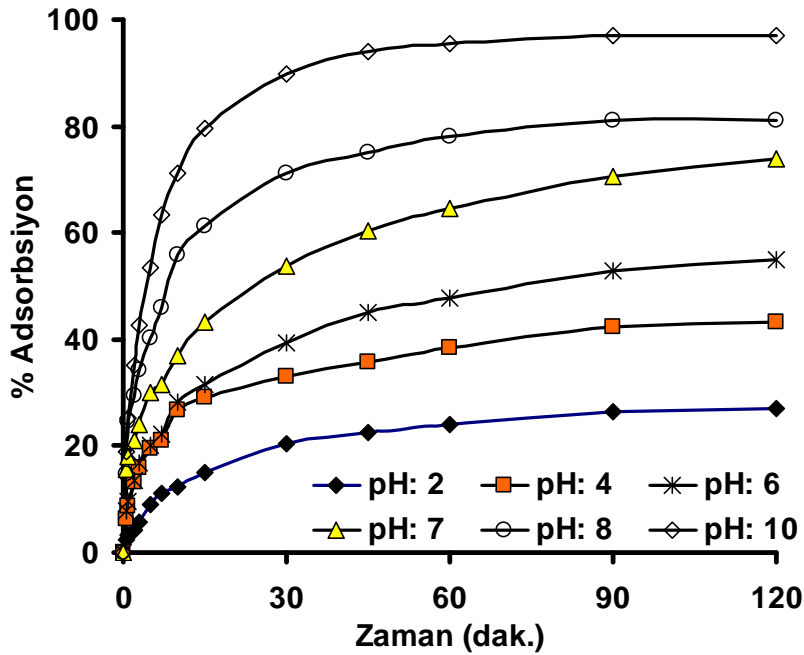
Şekil 4.120. Gül posasında adsorbe olan ^{67}Ga 'nin pH ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği

4.6. Zeytinyağı Fabrikası Atığının (Prina) ^{67}Ga 'yi Adsorbsiyonu

Nükleer tıpta kullanılan ^{67}Ga 'nin prina kullanılarak sulu çözeltilerden arındırılması yapıldı. 120. dakikada kararlı hale yaklaştığı için değerler bu dakika göz önüne alınarak hesaplandı ve değerlendirildi. Daha sonraki saatlerde değerler, çalışma şartları ve adsorbe edilen maddenin radyoaktif olması nedeni ile ilerletilip ölçümler alınmadı. Adsorbsiyona etki eden parametreler belirli şartlar altında cam reaktör içerisinde incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

4.6.1. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi

Prina ile ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda başlangıç pH değeri 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.121'de verilmiştir:

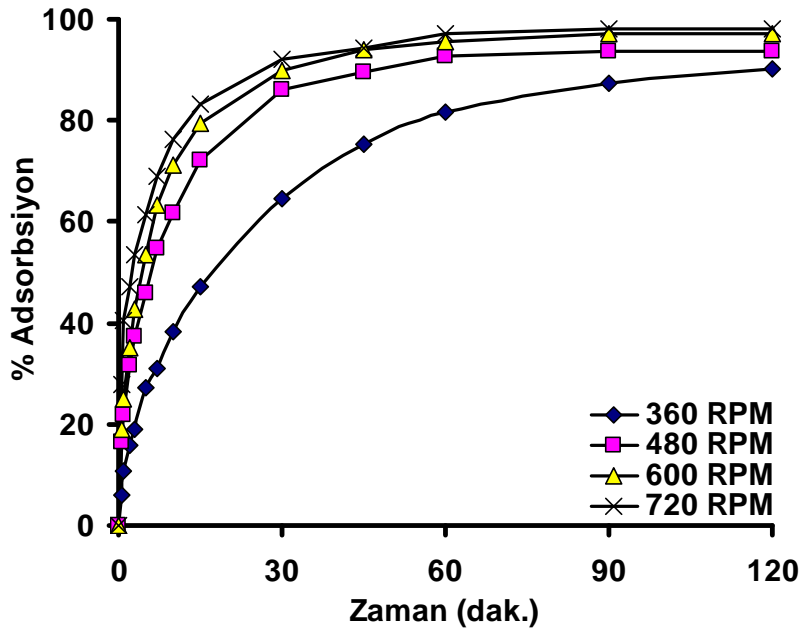


Şekil 4.121. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda pH'nin etkisi

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin pH= 10,0'da olduğu gözlenmiştir. pH= 10,0'da ^{67}Ga 'nin %97'si 120. dakikada tutulurken; aynı şartlarda pH=2,0'da %27'sinin tutulduğu Şekil 4.121'de görülmektedir. pH arttıkça tutulumun da arttığı görülmüştür. pH 10'da galyum ile negatif yüklü olan prinanın adsorbsiyonu normal görülmektedir. Prinanın zeta potansiyeline bakıldığında pH 10'a gittikçe negatifliğinin arttığı görülmektedir. Bununla ilgili değerler Çizelge 3.6'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında da artı yüklü olan Ga'nın bazik ortamda daha verimli tutulduğu görülmektedir.

4.6.2. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Bu çalışmada prina ile ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda karıştırma hızı olarak 360, 480, 600 ve 720 rpm hızları değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.122'te verilmiştir:

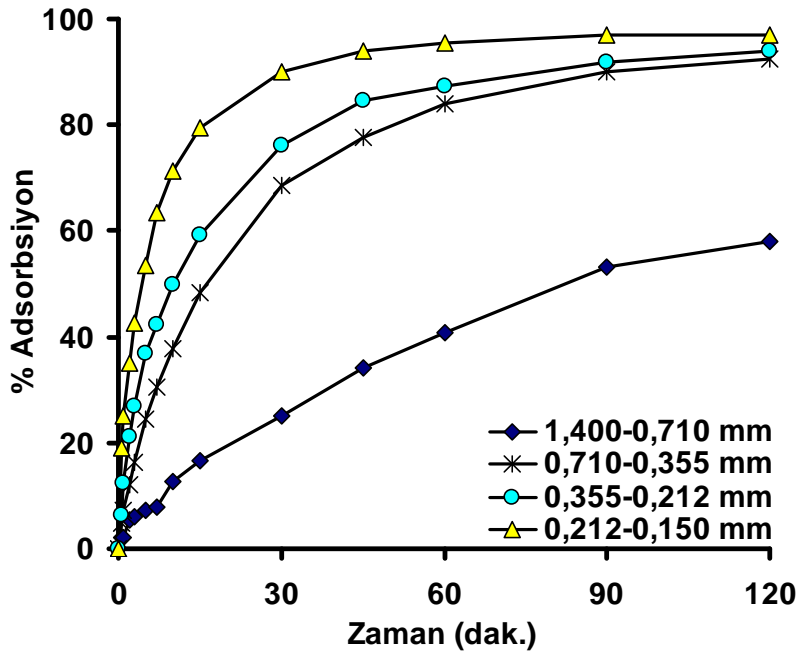


Şekil 4.122. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkisi

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin 720 rpm'de olduğu gözlenmiştir. 720 rpm'de, ^{67}Ga 'nin 120. dakika sonunda %98'i tutulurken; aynı şartlarda 320 rpm hızda ^{67}Ga 'nin %90,3'ünün tutulduğu Şekil 4.122'de görülmektedir. Karıştırma hızı artırıldıkça katı partiküllere, sıvı içerisindeki Ga iyonlarının ulaşması daha kolay olmaktadır. Bunun nedeni, karıştırma hızının artması ile katı yüzeyinde direnç olarak ortaya çıkabilecek sıvı film tabakasının incelmeye düşünebilir. Ancak sonuçlar arasında çok fazla değişim gözlenmemektedir. Partiküllerin 600 rpm'de çökmeden, homojen olarak dağılması sağlandığı ve yüksek hızlarda da ekonomikliğin olumsuz yönde etkileneceği düşünüldüğü için deneyler, bu karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

4.6.3. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

Bu çalışmada ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonunda tane boyutu olarak 1,4-0,71 mm; 0,71-0,355 mm; 0,355-0,212 mm; 0,212-0,150 mm prina değiştirilerek kullanılmıştır. Farklı tane boyutlarında ^{67}Ga 'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.123'te verilmiştir:



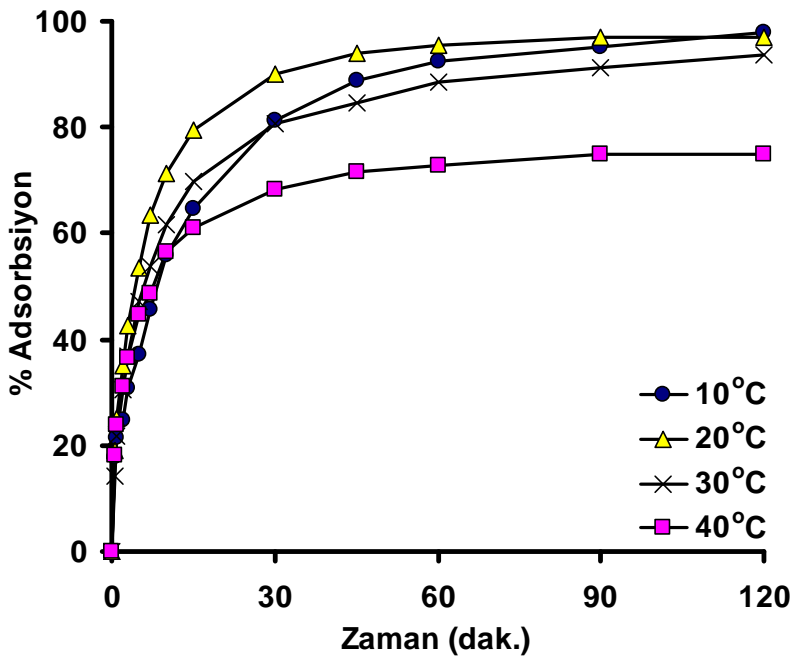
Şekil 4.123. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda tane boyutunun etkisi

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme veriminin 0,212-0,150 mm prina da olduğu gözlenmiştir. 0,212-0,150 mm prina içerisinde, ^{67}Ga 'nin 120. dakikada %97'si tutulurken; aynı şartlarda 1,4-0,71 mm prina içerisinde ^{67}Ga 'nin %57,9'unun tutulduğu Şekil 4.123'te görülmektedir. Yüzey alanı genişledikçe verimin artması, beklenen bir sonuçtur.

4.6.4. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

Bu çalışmada ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda ortam sıcaklığı 10, 20, 30, 40°C'ye değiştirilerek incelenmiştir. Farklı ortam sıcaklıklarında ^{67}Ga 'yi prina ile giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.124'da verilmiştir.

^{67}Ga gideriminde en yüksek giderme verimi, ortam sıcaklığının 10°C olduğunda gerçekleştiği gözlenmiştir. 10°C ortam sıcaklığında, ^{67}Ga 'nin 120. dakika içerisinde %98'i tutulurken; aynı şartlarda ortam sıcaklığı 40°C olduğunda ^{67}Ga 'nin %75'inin tutulduğu Şekil 4.124'da görülmektedir.



Şekil 4.124. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisi olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça verimin azalması, adsorbsiyonun fiziksel ve ekzotermik karakterli olacağını düşündürmektedir.

4.6.5. ⁶⁷Ga'nin prina ile adsorbsiyonunda adsorbent oranının etkisi

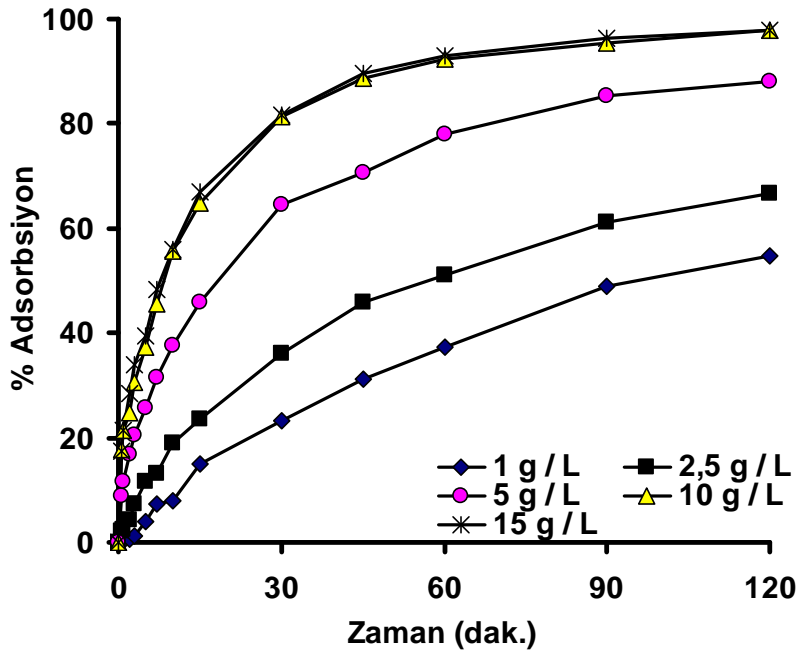
Prina ile ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyonunda, adsorbent oranı olarak 1 litre sıvıya karşılık 1; 2,5; 5; 10 ve 15 g katı prina/ sıvı değiştirilerek kullanılmış ve 10, 20, 30, 40°C'de adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbsiyon izotermelerini çıkarmak için adsorbe edilecek Ga'nın oranını değiştirmek yerine; adsorbent olan prina miktarı değiştirilerek 4 farklı sıcaklıklarda adsorbent ve adsorbe edilecek madde arasındaki ilişki gözlemlenmiştir. Burada sabit şartlar olarak ortam sıvısının pH'ı 10,0; tane boyutu, 0,212-0,150 mm prina ve karıştırma hızı, 600 rpm olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorbent oranı değerlerinde, ⁶⁷Ga'yi giderme veriminin zamanla değişimi Şekil 4.125, Şekil 4.126, Şekil 4.127 ve Şekil 4.128'de verilmiştir. Bunlara ait 120. dakika verimleri, Çizelge 4.31'de gösterilmiştir. 120. dakikadan itibaren anlamlı bir değişim gözlemlenmediği ve çalışma ortamının ve kullanılan maddenin tehlikeli olması nedeniyle tüm hesaplamalar, kararlı hale yaklaşılacak 120. dakikadaki değerler üzerinden yapılmıştır.

Bu değerlere bakıldığı zaman adsorbent miktarı arttıkça adsorbsiyonun arttığı görülmektedir. 20°C'de 120. dakika sonunda 1 g katı prina/ sıvı için adsorbsiyon oranı, %54 iken; 15 g katı prina/ sıvı için bu oran, %98'e çıkmaktadır. Artan adsorbent oranıyla adsorbsiyonun artması, ⁶⁷Ga'yi adsorbe edecek aktif alanların artmasıyla izah edilebilir. Artan adsorbent oranı ve sıcaklığın etkisi, 120. dakikadaki denge değerleri Çizelge 4.31'de verilmiştir. Bu çizelgeye bakıldığı zaman 1 g katı prina/ sıvı, 10°C'de %54,7 iken; 40°C'de, %10,8'dir. 15 g katı prina/ sıvıda ise bu oranlar 10°C'de, %98 iken; 40°C'de, %82 olarak değişmektedir.

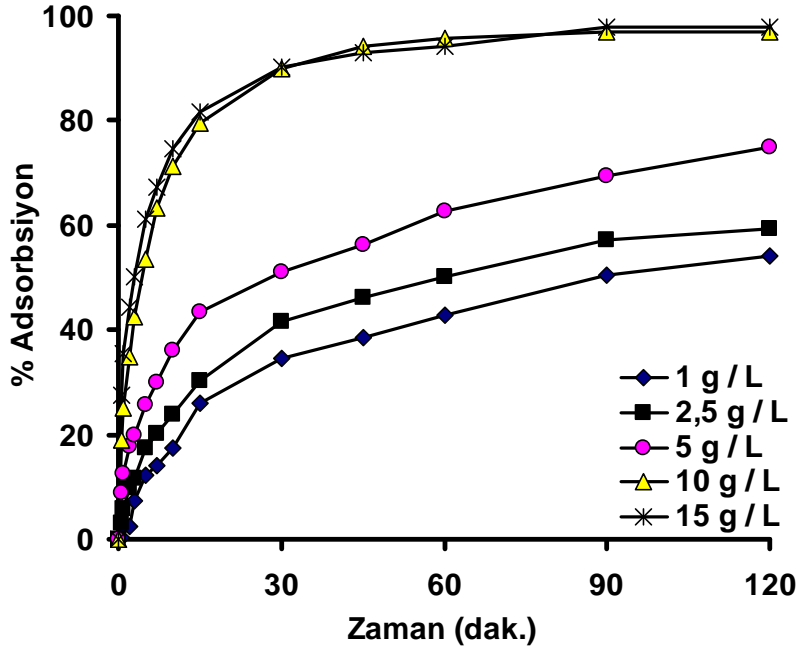
Tüm bu verilere bakıldığı zaman artan sıcaklıkla adsorbsiyonun azalması, fiziksel adsorbsiyonun olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

Çizelge 4.31. Farklı sıcaklıklarda 1 ve 15 g katı prina/ sıvı için dengedeki adsorbsiyon değerleri

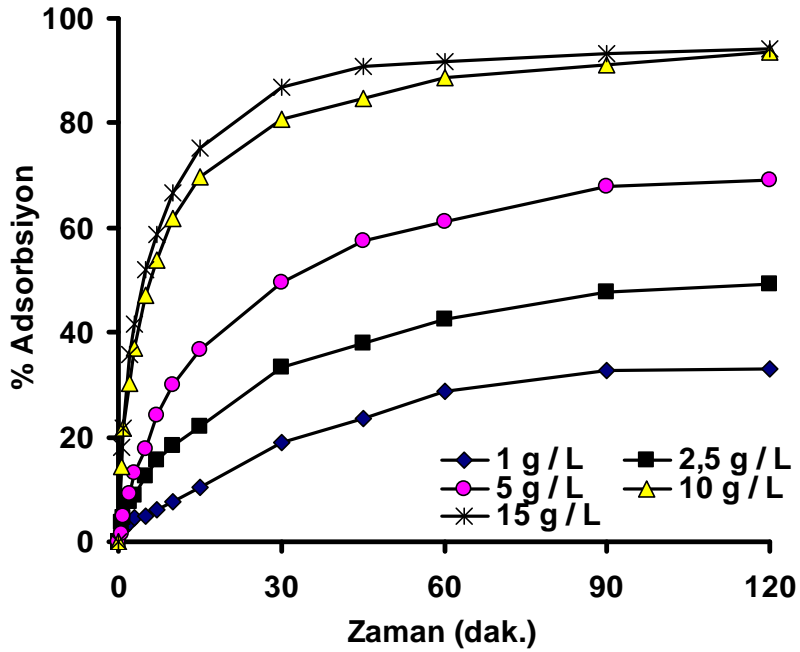
<i>Sıcaklık, °C</i>	<i>Adsorbent miktarı, g/L</i>	<i>Adsorbsiyon verimi, % Ads.</i>
10	1,0	54,7
	15,0	98
20	1,0	54
	15,0	98
30	1,0	33
	15,0	94,1
40	1,0	10,8
	15,0	82



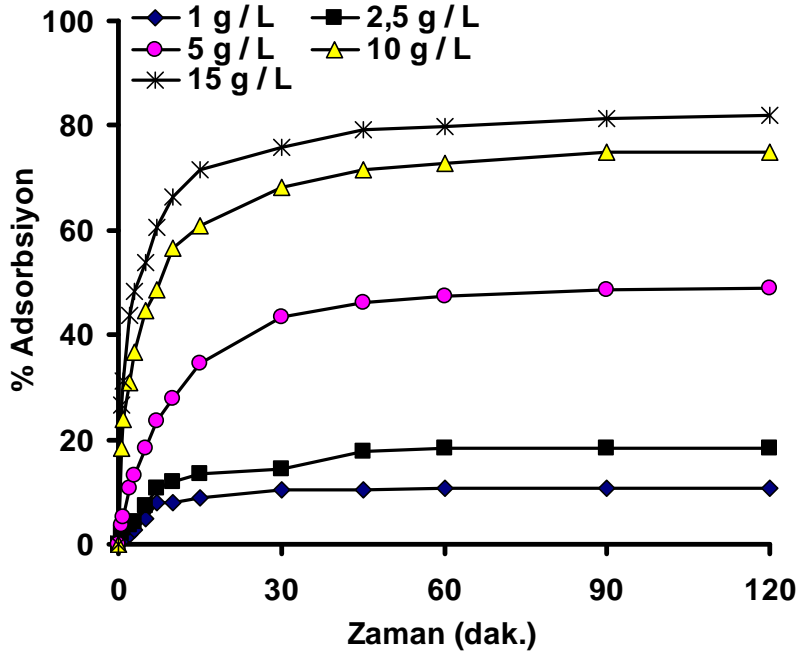
Şekil 4.125. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda 10°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.126. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda 20°C 'de adsorbent oranının etkisi



Şekil 4.127. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda 30°C 'de adsorbent oranının etkisi

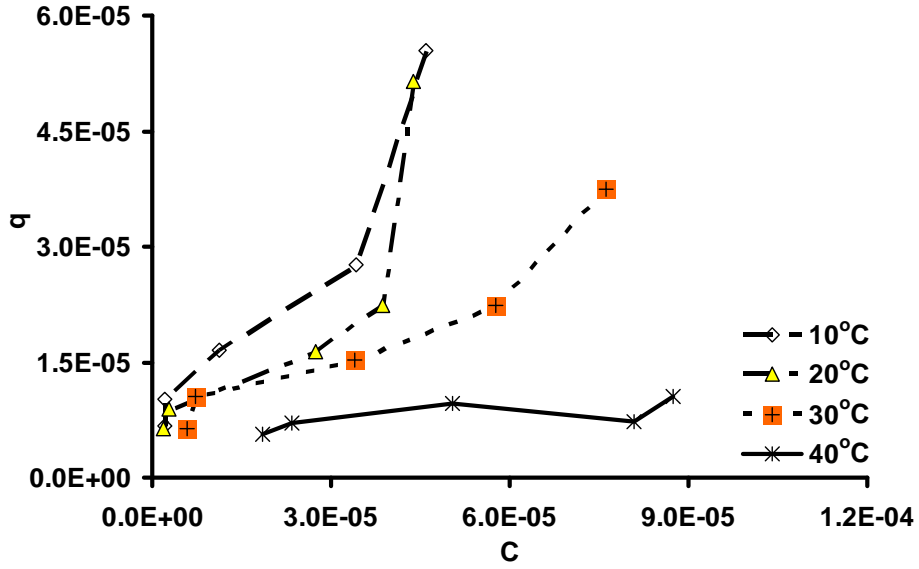


Şekil 4.128. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda 40°C 'de adsorbent oranının etkisi

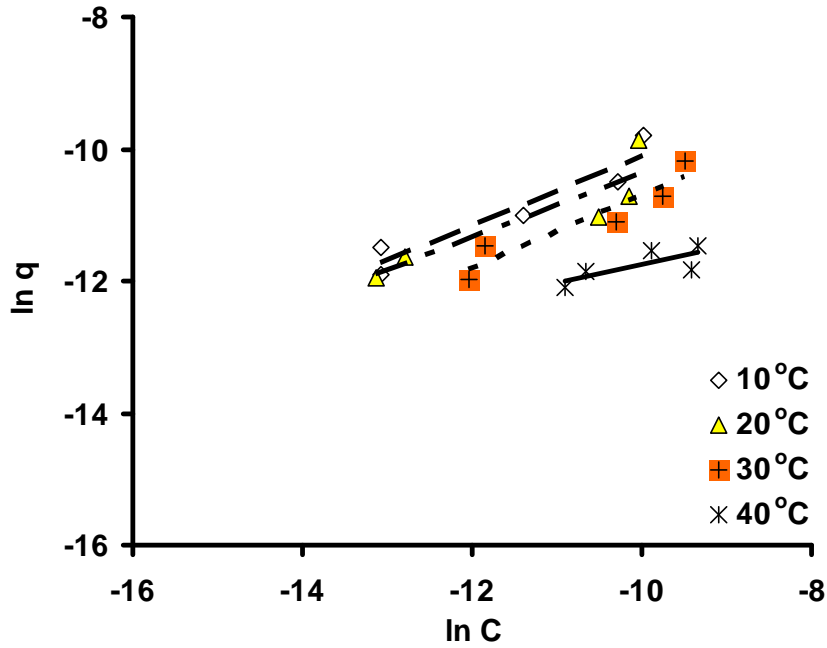
4.6.6. İzoterm çalışması

Eldeki veriler grafiğe geçirildiğinde belirgin büküm noktaları görülmektedir. Bu büküm noktalarına bakıldığında 10, 20 ve 30°C 'de II. Tip izoterme, 40°C 'de ise IV. tip izoterme uyduğu görülmektedir. II. Tip izotermde büküm noktaları, genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tamamlanmasıyla ortaya çıkar. Konsantrasyonun artmasıyla iki veya daha çok tabaka, doygunluk adsorblanmış tabakaların sayısı, sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir. Böylece adsorbsiyon ilerledikçe, ilave adsorbsiyon meydana gelir. II. Tip izotermelere, çoğunlukla gözenekli olmayan veya mikroporoz katılarda rastlanır. İzoterm büküm noktası genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tanımlanmasıyla ortaya çıkar. II. tip de olduğu gibi IV. tipte de ilk büküm noktası, ilk tabakanın tamamlandığı anlamına gelir. Burada sıcaklık ile adsorbsiyon izoterm türünün değişmesi, herhangi bir anormallik olduğu anlamına gelmediği gibi tüm sıcaklıklarda da aynı davranışı göstermesi beklenmez.

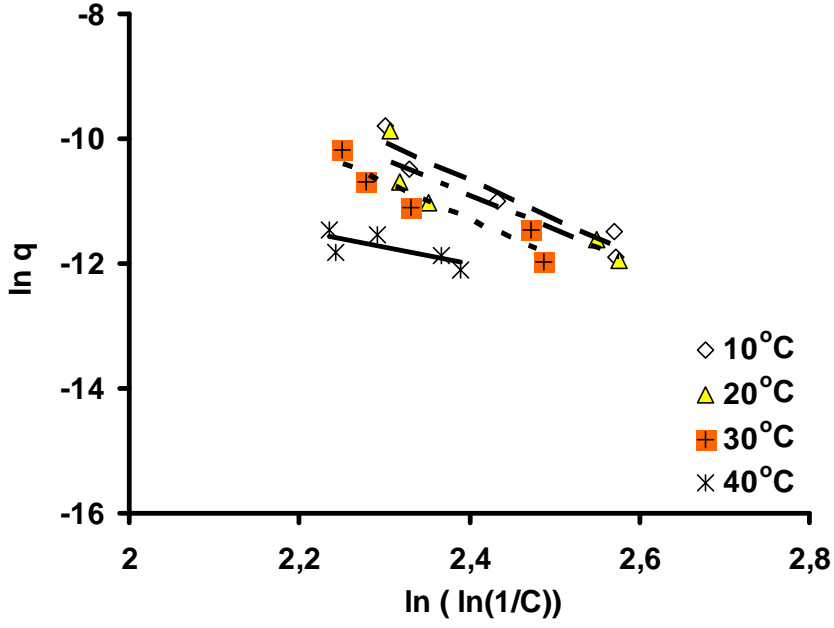
Aşağıda farklı izoterm modellerine göre çıkarılmış Şekil 4.129, Şekil 4.130, Şekil 4.131, Şekil 4.132, Şekil 4.133, Şekil 4.134, Şekil 4.135 ve bunlara ait değerlerin verildiği Çizelge 4.32 sunulmuştur:



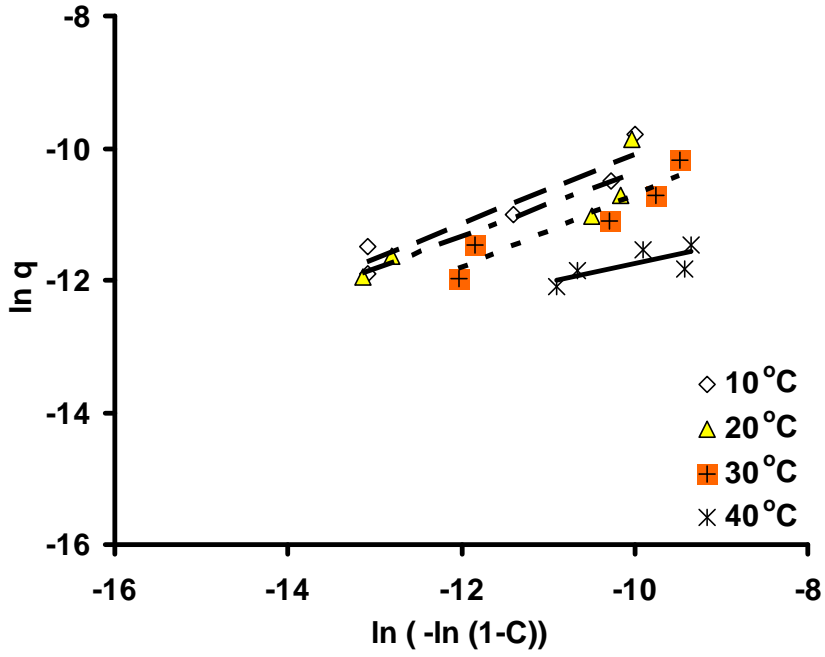
Şekil 4.129. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunu için farklı sıcaklıklarda ki denge eğrileri



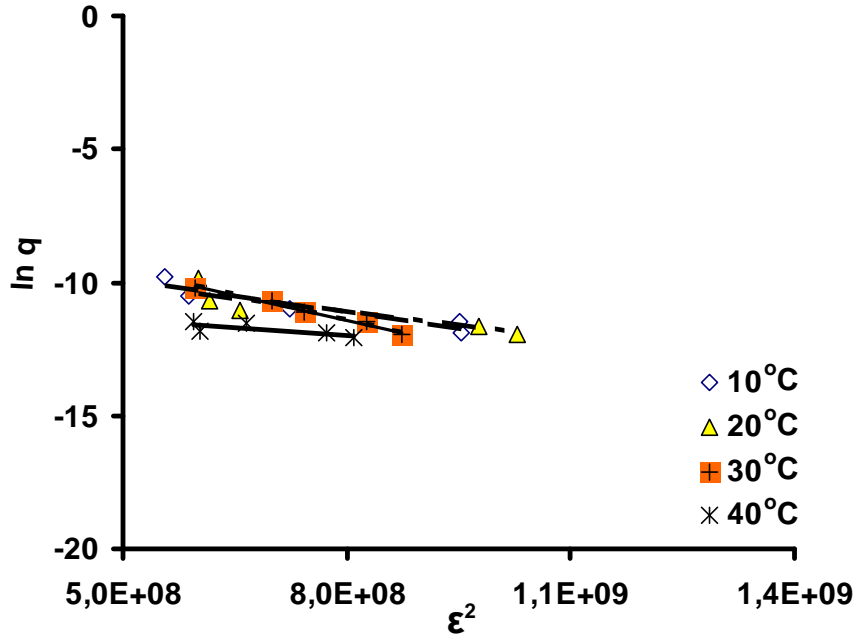
Şekil 4.130. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi



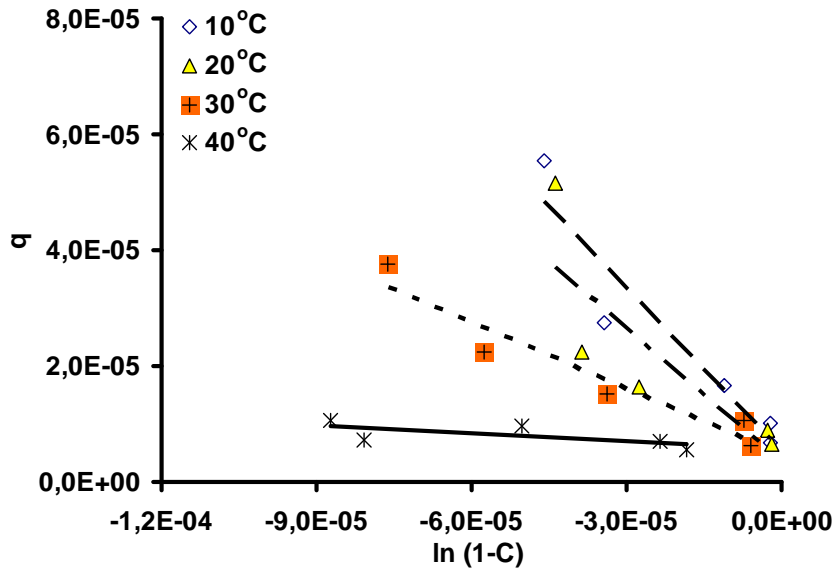
Şekil 4.131. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Halsey izotermeleri



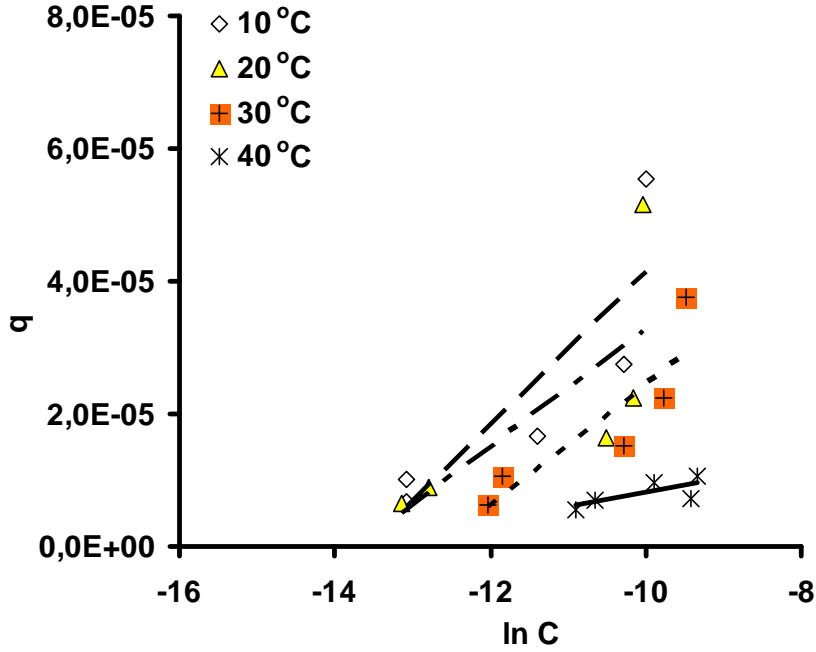
Şekil 4.132. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Henderson izotermeleri



Şekil 4.133. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki D-R izotermeleri



Şekil 4.134. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Smith izotermeleri



Şekil 4.135. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi

Çizelge ve grafiklere bakıldığı zaman tüm sıcaklıklarda herhangi bir izoterme tam olarak uymadığı; yalnızca 10°C 'de, bazen de 30°C 'de uyduğu görülmektedir.

Freundlich izoterminde yalnızca 10°C 'de bir uyum olmasına rağmen bu sıcaklıktaki verilere bakarak bir fikir yürütülebilir. Burada n 'nin 1'in üzerinde çıkması ve K 'nin küçük değere sahip olması, çok tabakalı adsorbsiyonun olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir. Tüm değerlere bakıldığı zaman diğer sıcaklıklarda korelasyon katsayısı küçük olmasına rağmen n artmakta, K ise azalmaktadır. Bu da Freundlich izoterminin savunduğu fikirlerle örtüşmekte, adsorbsiyonun heteropoz yapıya sahip olup çok tabakalı adsorbsiyona müsade edebileceğini düşündürmektedir. Halsey, Henderson ve Smith izotermi de 10 ve 30°C 'de yüksek korelasyon katsayısı, çok tabakalı adsorbsiyonun olduğunu gösterir. Ayrıca adsorbentin heteropoz olabileceğini düşündürür.

Çizelge 4.32. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda izoterm modellerinin model katsayıları ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık, °C	10	20	30	40
İzoterm modelleri	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.	Sabitler ve korelasyon kat.
Freundlich	n=1,89 K=0,00817 R ² =0,9039	n=2,07 K=0,00386 R ² =0,8084	n=1,84 K=0,00518 R ² =0,8892	n=3,63 K=0,000125 R ² =0,5804
Halsey	n=0,163 K=1,94 R ² =0,9131	n=0,1784 K=1,57 R ² =0,8160	n=0,17 K=1,62 R ² =0,8968	n=0,362 K=0,142 R ² =0,5715
Henderson	n=1,89 K=8690,5 R ² =0,9039	n=2,07 K=96946,8 R ² =0,8084	n=1,84 K=15572,7 R ² =0,8892	n=3,63 K=1,4547.10 ¹⁴ R ² =0,5804
D-R	K ₁ =4.10 ⁻⁹ q _s =3,836.10 ⁻⁴ E=11180,3 R ² =0,8936	K ₁ =3.10 ⁻⁹ q _s =2,4047.10 ⁻⁴ E=12910 R ² =0,8011	K ₁ =6.10 ⁻⁹ q _s =1,6358.10 ⁻⁴ E=9128,7 R ² =0,9816	K ₁ =2.10 ⁻⁹ q _s =3,1516.10 ⁻⁵ E=15811,4 R ² =0,5892
Smith	W=0,9327 W _b =6.10 ⁻⁶ R ² =0,8982	W =0,7658 W _b =4.10 ⁻⁶ R ² =0,6938	W =0,3802 W _b =5.10 ⁻⁶ R ² =0,9204	W =0,0441 W _b =6.10 ⁻⁶ R ² =0,4717
Temkin	A=4,85.10 ⁸ B=1.10 ⁻⁵ R ² =0,7399	A=66910,5 B=9.10 ⁻⁶ R ² =0,5513	A=66910,5 B=9.10 ⁻⁶ R ² =0,7697	A=148,4 B=2.10 ⁻⁶ R ² =0,552

D-R izoterminde 10 ve 30°C'de korelasyon katsayısının yüksek olması, adsorbsiyonun enerjisi hakkında yorum yapılmasına olanak sağlayabilir. E 'nin, sıcaklık arttıkça düşmesi, ekzotermik karakterli olduğunu; ancak 40°C'de tekrar artışa geçmesi, adsorbsiyonun fiziksel olabileceği ve bu sıcaklıktan itibaren tekrar bozulmaların olup, desorpsiyona yol açacağını düşündürmektedir. Ayrıca E 'nin değerinin 16 kJ/mol⁻¹'den küçük olması, fiziksel adsorbsiyonu desteklemektedir. Temkin izoterminin korelasyon

katsayısının düşük olmasına rağmen diğer izotermle paralellik göstermesi nedeniyle anlamlı olabileceğini düşündürmektedir. Korelasyon katsayıları her ne kadar düşük olsa da kaba bir fikir vermesi açısından bakıldığında B katsayısı, sıcaklık arttıkça düşmektedir. Bu izotermin karakteristik özelliğine göre sıcaklığın artmasıyla B değerinin artması, endotermik olduğunu gösterir. Sonuçlara bakıldığında düşüşün olması adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup fiziksel adsorbsiyonun da olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. Langmuir izotermde de korelasyon katsayısının düşük olması, bu izotermle uyuşmadığını gösterir. Bu sonuç, diğer izoterm ve araştırmalarla paralellik göstermektedir. Çünkü sonuçlara göre adsorbsiyon tek tabakalı değil, çok tabakalı ve heterojendir.

Tüm bu sonuçlara bakıldığında, adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon olduğu düşüncesini ortaya çıkarır. Gerçekleşen adsorbsiyonun çok tabakalı, ekzotermik karakterli ve yüzeyin heterojen yapıya sahip olduğu görülmektedir.

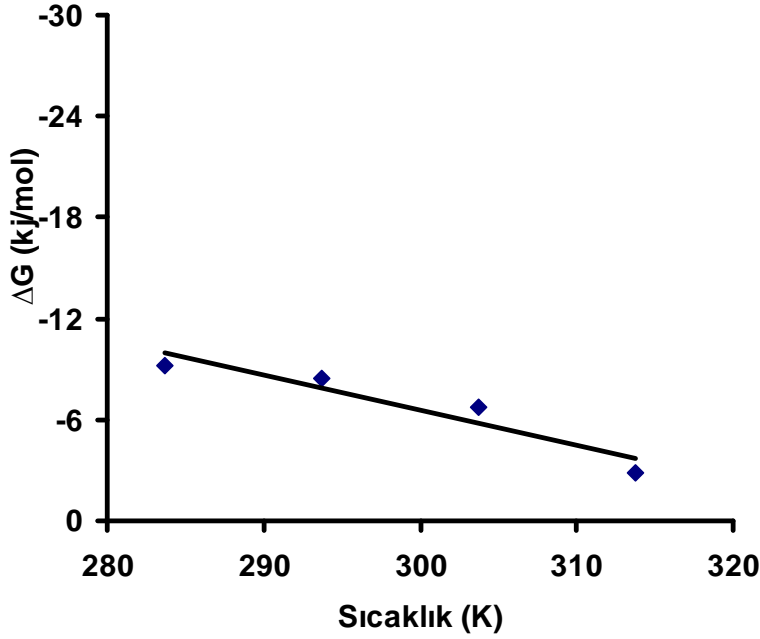
4.6.7. Termodinamik analiz

Şekil 4.136'da farklı sıcaklıklara karşılık gelen ΔG değerleri, Çizelge 4.33'te verilmektedir. Bu proses için $\Delta H = -68,542$ kJ/mol ve $\Delta S = -0,2066$ kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Verilere bakıldığında ΔG 'nin eksi işaretli olması, adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini; ΔH 'in da eksi işaretli olması, sıcaklık arttıkça desorpsiyonun olabileceğini göstermektedir. Adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup, verilen sıcaklıkla adsorbsiyonun ters orantılı etkilendiği düşündürmektedir. Tüm bunlara bakıldığında, adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon karakteri taşıdığı düşünülebilir.

Çizelge 4.33. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda ΔG değerleri

Sıcaklık, K	283	293	303	313
ΔG , J/mol	-9181	-8489	-6775	-2866

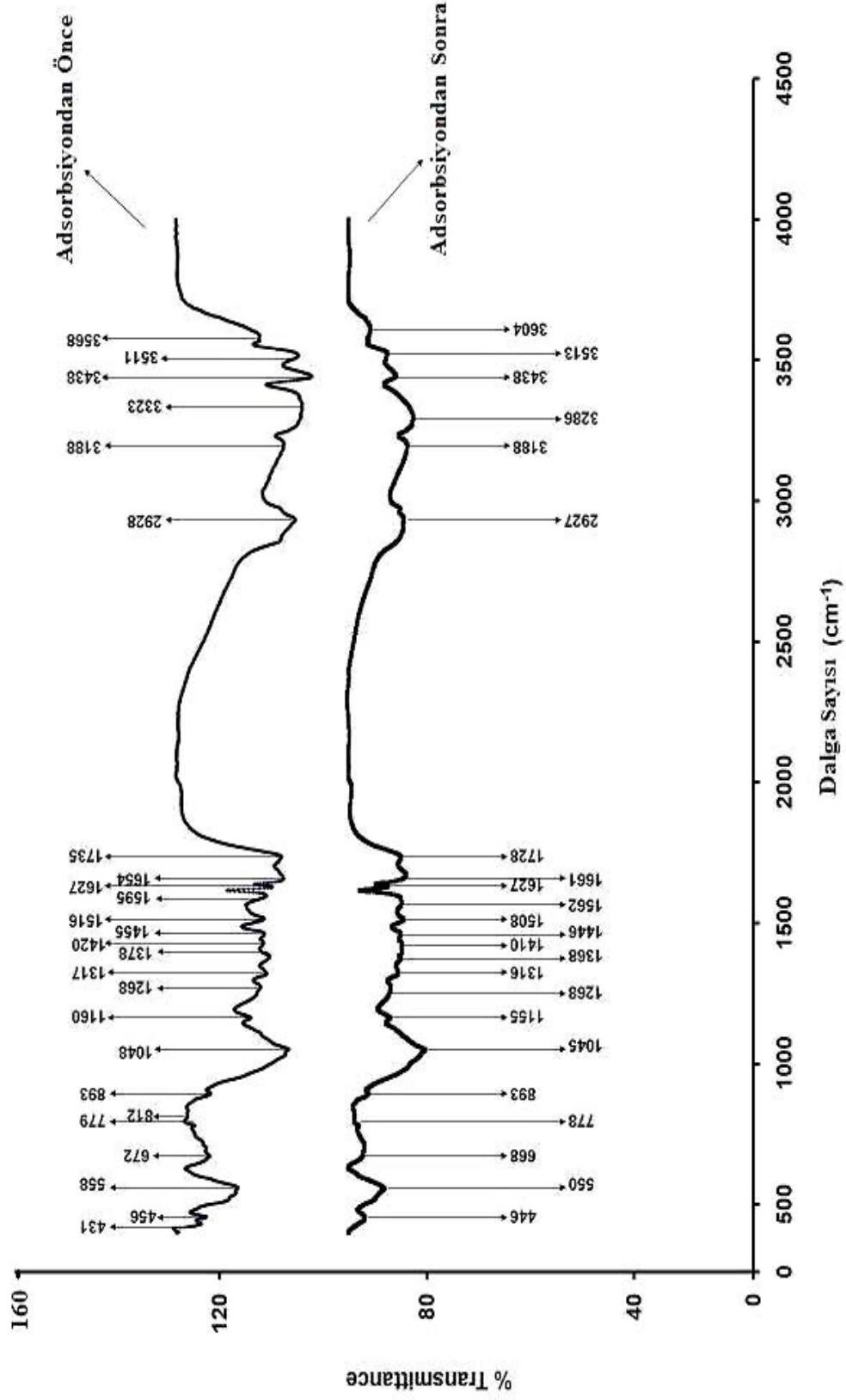


Şekil 4.136. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda ΔG 'nin sıcaklıkla değişimi

4.6.8. Prinanın FTIR analizi

Prina ile galyumun gideriminde rol alan fonksiyonel gruplarını belirlemek için atığın, adsorbsiyondan önce ve sonra, FTIR spektrumları alınmıştır. Adsorbsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artma veya azalmalar (özellikle azalmalar) bu aktif grupların adsorbsiyona katıldığına işaret olarak algılanmıştır. Bunlar içerisinde en şiddetli olanlar ise kaybolan gruplardır.

Şekil 4.137'de, bio-sorbentin kompleks yapısını gösteren 25 adsorbsiyon bantı mevcuttur. Bunlar, prinanın kompleks adsorbsiyon bant karakteristikleridir. Çizelge 4.34'te, atık üzerindeki fonksiyonel gruplardan düşüş gösteren 15 bant mevcuttur. Bunlar, sırasıyla 3568, 3323, 1735, 1595, 1516, 1455, 1420, 1378, 1268, 1160, 1048, 672, 558, 456 ve 431'dir.



Şekil 4. 137.67Ga'nin prina ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

Çizelge 4.34. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrum özellikleri

<i>IR Pikleri</i>	<i>Frekans (cm^{-1})</i>		<i>Fark</i>	<i>Gruplar</i>
	<i>Ads.dan önce</i>	<i>Ads.dan sonra</i>		
1	3568	3604	-4	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
2	3511	3513	+2	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
3	3438	3438	0	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
4	3323	3286	-37	Bağlı hidroksil (-OH) grupları
5	3188	3188	0	N-H gerilmesi
6	2928	2927	-1	Alifatik C-H grupları
7	1735	1728	-7	C=O gerilmesi
8	1654	1661	+7	C=O gerilmesi
9	1627	1627	0	C=O gerilmesi
10	1595	1562	-33	Sekonder amine grupları
11	1516	1508	-8	Sekonder amine grupları
12	1455	1446	-9	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
13	1420	1410	-10	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
14	1378	1368	-10	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
15	1317	1316	-1	CH ₃ 'ün simetrik hareketi
16	1268	1260	-8	-SO ₃ gerilmesi
17	1160	1155	-5	Eter gruplarının C-O gerilmesi
18	1048	1045	-3	Eter gruplarının C-O gerilmesi
19	893	893	0	Aromatik -CH gerilmesi
20	812	812	0	Aromatik -CH gerilmesi
21	779	778	-1	S=O gerilimi
22	672	668	-4	-CN gerilmesi
23	558	550	-8	-C-C- grupları
24	456	446	-10	Amine grupları
25	431	Kayboldu	-	Amine grupları

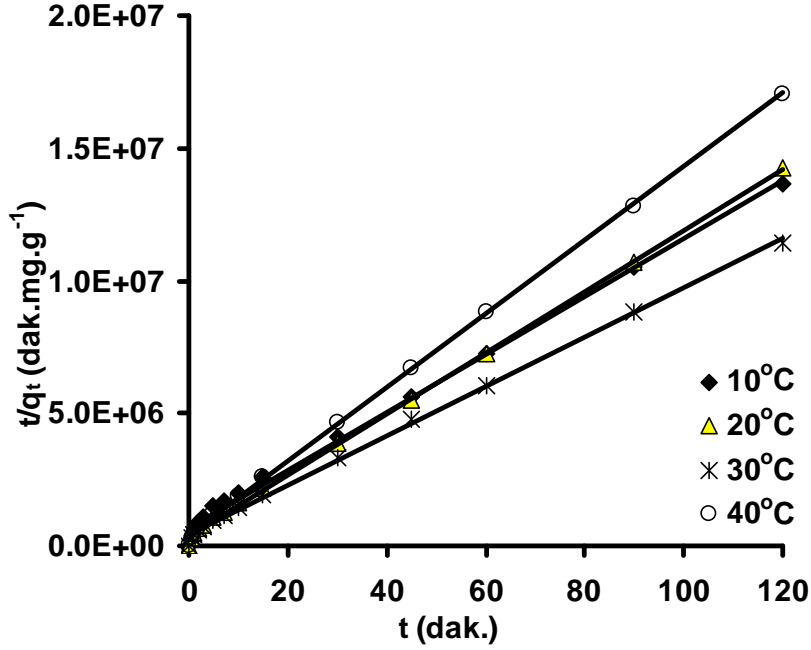
Galyumun adsorbsiyon öncesi ve sonrası spektrum analizleri yapıldığında etkin gruplar, sırasıyla bağlı hidroksil (-OH) grupları, C=O gerilmesi, sekonder amine grupları, CH₃'ün simetrik hareketi, -SO₃ gerilmesi, eter gruplarının C-O gerilmesi, -CN gerilmesi, -C-C- grupları ve amin gruplarıdır. Bu gruplar, adsorbsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile adsorbsiyon, çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu farklı fonksiyon grupları ile galyum, etkileşerek kompleks oluşturabilir. pH=10,0'da 120. dakika içerisinde prinada galyumun %93'ü adsorbe olmaktadır ve bu dakikadan sonraki değişimler fazla olmadığı için dengeye geldiği kabulü yapılarak işlem durdurulmuştur. Bu sonuçlarda göstermiştir ki metal iyonlarının adsorbentle bağlanması, çok iyi bir şekilde gerçekleşmektedir.

Prinanın standart Gibbs serbest enerji değeri (ΔG), ΔH parametrelerinin değerleri negatif bulunmuş ve bunlar da adsorbsiyonun ekzotermik karakterli ve kendiliğinden olacağı kanaatini uyandırmıştır. Negatif ΔS değeri, Prinada adsorbe olmuş galyumun kompleks bir şekilde adsorbe olduğunu, düzenli olarak adsorben yüzeyinde yığınlar oluşturmadığını ve heterojen bir yapıya neden olduğunu düşündürmektedir. Hızlı adsorbsiyon zamanı ve D-R izotermdeki E 'nin değerinin 8 kJ/mol'den büyük olması, fizikokimyasal adsorbsiyonu desteklemektedir.

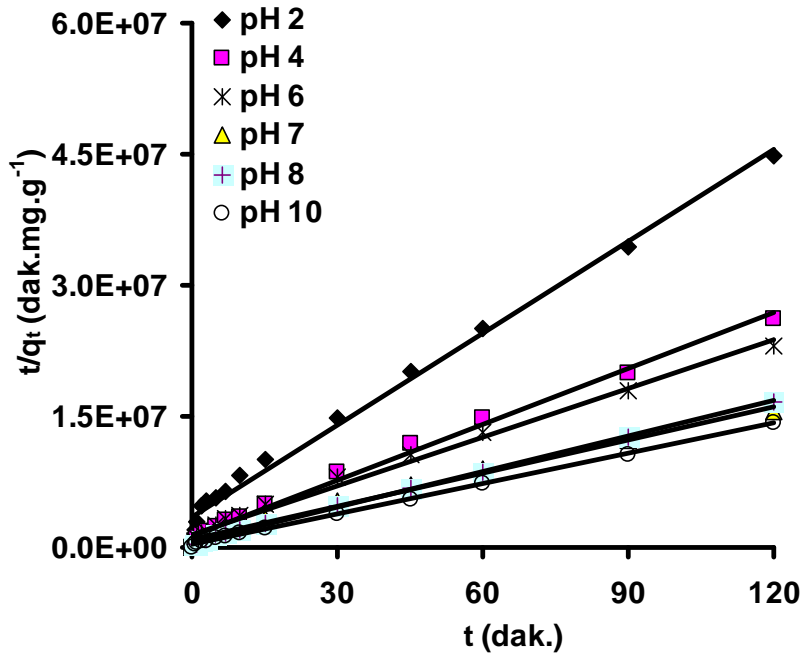
4.6.9. Prinada adsorbe olan ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyon kinetiği çalışması

Bölüm 2.2.7'de bahsedilen kinetik modeller denendi ve en fazla uyan modelin yalancı ikinci mertebeye reaksiyon hız modeline uyduğu görüldü. Adsorbsiyona etki eden parametrelerle ilgili grafikler, Şekil 4.138, Şekil 4.139, Şekil 4.140 ve Şekil 4.141'de verilmiştir. Hesaplanan veriler, Çizelge 4.35'te verilmiştir. Bunların korelasyon katsayılarına bakıldığı zaman hepsinin 0,9'dan büyük olduğu görülmektedir. Yüksek korelasyon katsayıları bu çalışmada prinada üzerine adsorbe edilmiş ⁶⁷Ga'nin t ve t/q_t arasında oldukça yüksek anlamlı bir doğrusal ilişki olduğu görülmüştür. Ayrıca p<0,01 (anlamlılık düzeyi) olması yalancı ikinci mertebeden reaksiyona tam uyduğunun göstergesidir. Deneysel verilerle hesaplanan teorik değerler arasında az bir farkın

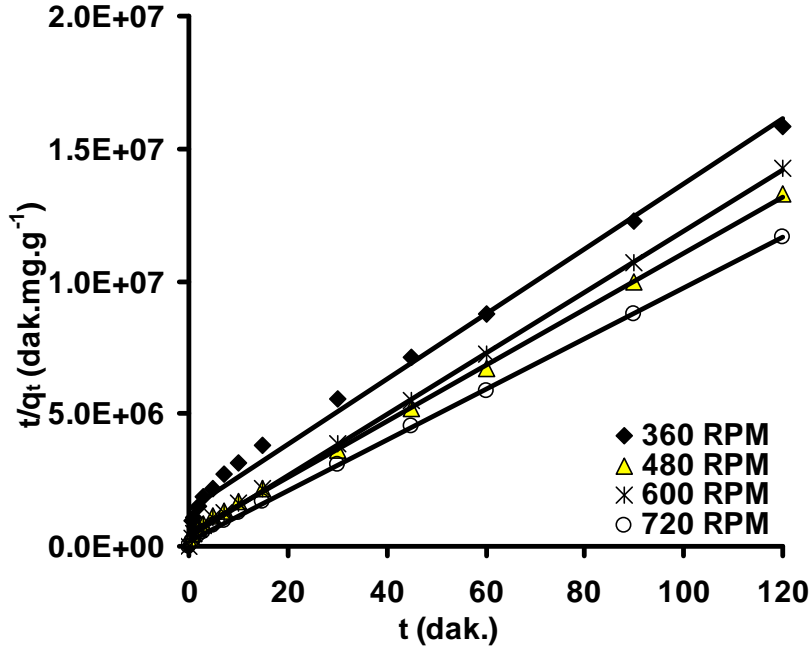
olduğu, Çizelge 4.35'te görülmektedir. Bu iki değerin birbirine yakınlığı oranında seçilen modelin o derece doğru olması, ortaya çıkan bir başka kanıttır.



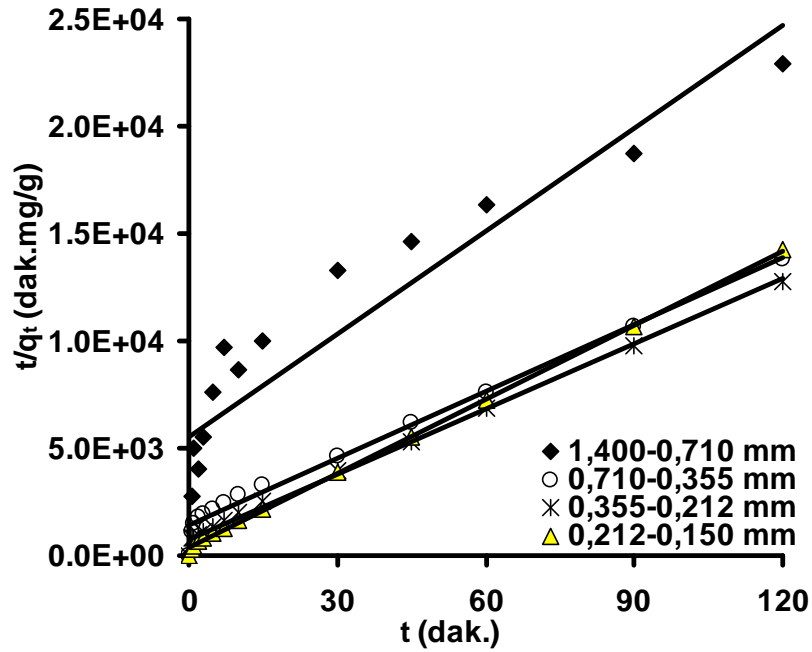
Şekil 4.138. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.139. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna pH'nin etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonu grafiği



Şekil 4.140. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği



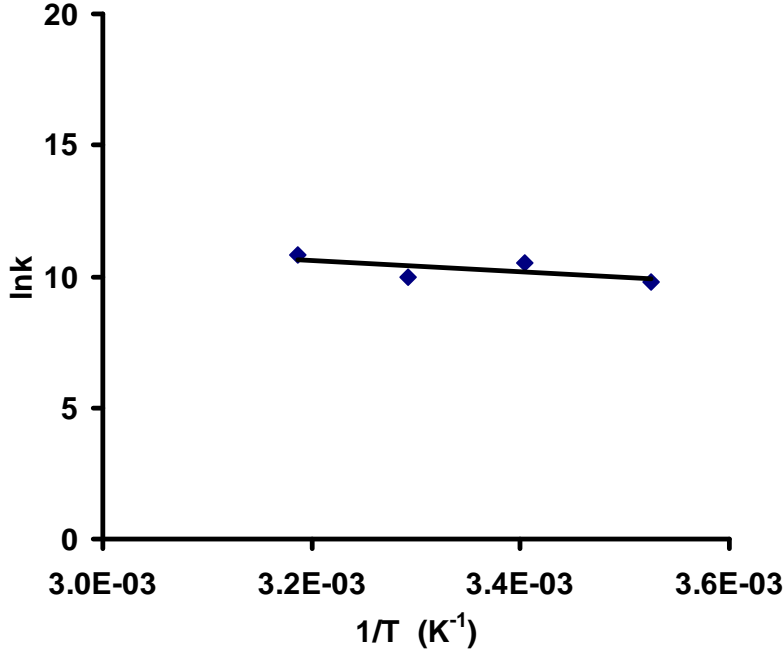
Şekil 4.141. ^{67}Ga 'nin adsorbsiyonuna adsorbent tane boyutunun etkisinin incelendiği, yalancı ikinci mertebeli hız reaksiyonu grafiği

Çizelge 4.35. Prinada adsorbe olan radyoaktif ^{67}Ga 'nin adsorbsiyon kinetiği çalışmasının farklı parametrelerdeki değerler çizelgesi

PARAMETRELER		$q_{e(\text{den.})} \times 10^6$ (mg/g)	k [mg/(g.dak.)]	$h \times 10^6$ [mg/(g.dak.)]	R^2	$q_{e(\text{teo.})} \times 10^6$ (mg/g)
Sıcaklık (°C)	10	8,8	18174,6	1,5171	0,996**	9,1364
	20	8,42	36558,5	2,7523	0,999**	8,6767
	30	10,483	21639	2,4844	0,998**	10,715
	40	7,035	49056,6	2,5345	0,999**	7,1879
pH	2	2,673	41058,4	0,3334	0,990**	2,8493
	4	4,577	45690,3	1	0,994**	4,6783
	6	5,225	34484,9	1	0,989**	5,385
	7	7,73	18313,7	1,1368	0,989**	7,879
	8	7,177	34656,2	1,8926	0,998**	7,390
	10	8,42	36558,5	2,7523	0,999**	8,6767
Karıştırma Hızı (RPM)	360	7,567	15116,2	1	0,988**	8,1335
	480	9,033	23710,4	2,1099	0,999**	9,4334
	600	8,42	36558,5	2,7523	0,999**	8,6767
	720	10,27	43416,2	4,7566	0,999**	10,467
	1,400-0,710	5,234	5123	0,2	0,859**	6,2482
Tane Boyutu (mm)	0,710-0,355	8,686	10849,3	1	0,987**	9,6006
	0,355-0,212	9,39	13344,8	1,3098	0,996**	9,9071
	0,212-0,150	8,42	36558,5	2,7523	0,999**	8,6767

(**): $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı)

Fiziksel adsorbsiyonun olup olamayacağı hakkında fikir yürütebilmek Çizelge 4.35'teki k hız sabitleri alınarak, Arhenius eşitliğinde yerine konulursa Şekil 4.142'deki grafik elde edilir.



Şekil 4.142. Aktivasyon enerjisi için $\ln k$ ile $1/T$ 'nin grafiği

Bu grafikten aktivasyon enerjisinin 18,105 kJ/mol olduğu görülmektedir. Nisbeten düşük aktivasyon enerjisi fiziksel adsorbsiyonu bir başka açıdan desteklemektedir. Karıştırma hızının (az da olsa) etkisinin olması, mekanizmanın difüzyon kontrollü olabileceğini ve tane boyutuyla adsorbsiyonun artması, gözenek difüzyonunun da etkin olabileceğini gösterir. Tüm bu veriler, farklı mekanizmaların birleşimi olduğu düşüncesini desteklemektedir.

4.6.10. Prinada adsorbe olan ⁶⁷Ga'nin adsorbsiyon mekanizması çalışması

Bölüm 2.2.8'de verilen teorik bilgiler doğrultusunda, intrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler çizildi ve mekanizmanın buna uygun olduğu görüldü. Bunlarla ilgili elde edilen sonuçlar; Şekil 4.143, Şekil 4.144 ve Çizelge 4.36'da verilmiştir.

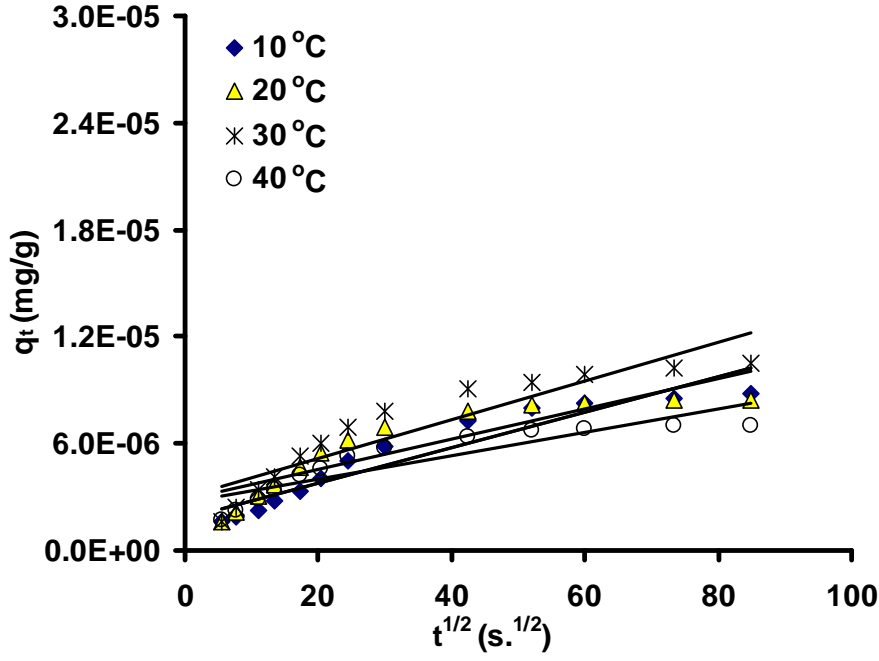
İntrapartiküler difüzyonla ilgili grafikler incelendiği zaman yüksek korelasyon katsayısının yanısıra, $p < 0,01$ (anlamlılık düzeyi) olması, $t^{1/2}$ ile q_t arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu göstermektedir. İntrapartiküler difüzyonun modeline uyması,

adsorbsiyonun, gözenek difüzyonunun gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmaktadır. Bu verilere bakıldığı zaman sıcaklık ve pH arttıkça adsorbsiyon süresinin kısalması, diğer analiz sonuçlarında desteklediği gibi, fiziksel adsorbsiyonun olduğu kanısını güçlendirmektedir. Difüzyon katsayısının, artması sıcaklık ile normaldir. Çünkü sıcaklık ile difüzyonun artacağı, adsorbe edilecek metalin hareketliliğinin artmasına neden olmasıyla temas yüzeyine tutunan maddenin fazlalığı, bu olayın oluşunu desteklemektedir. Yine pH ile difüzyon katsayısının artması, difüzyonun daha kolay gerçekleşeceğini gösterir ki bu kanıyı da yapılan çalışmadaki adsorbsiyon veriminin pH ile artması desteklemektedir. Burada yüzey yüklerinin negatifliğinin artmasıyla iyonik gücün şiddetlenmesi, difüzyonu artırmakta ve bunun sonucunda da adsorbsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Burada k_i sıcaklık ile azalmakta; pH ile de artmaktadır. Yine adsorbsiyonun da sıcaklığın artmasıyla azalması ve pH ile de artması, bu kanıyı desteklemektedir. Tüm bunlara bakıldığında yüzeyin her tarafında gözenek difüzyonu veya intrapartiküler difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

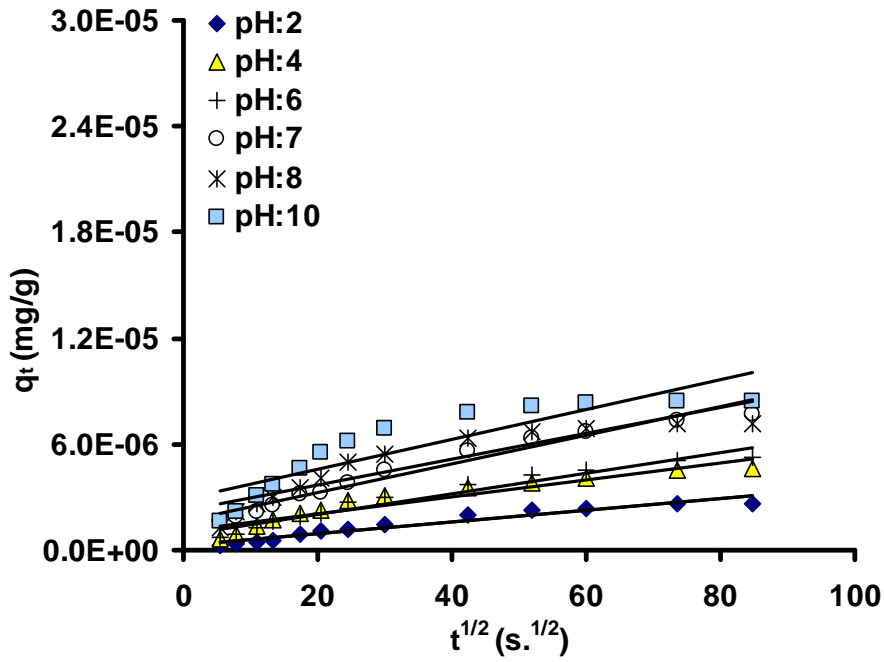
Çizelge 4.36. ^{67}Ga 'nin prina ile adsorbsiyonunda intrapartiküler difüzyonla ilgili sabitler ve difüzyon katsayıları

<i>Parametreler</i>		$t_{1/2}$ (dak)	$K_i \times 10^8$ [mg(g·s ^{-0,5})]	$D \times 10^{13}$ (m ² /s)	R^2
Sıcaklık (°C)	10	6,25	10	6,550	0,904**
	20	3,25	8	12,606	0,788**
	30	4,41	10	9,289	0,845**
	40	2,90	6	14,133	0,802**
	2	9,11	3	4,494	0,937**
pH	4	5,90	5	8,564	0,903**
	6	8,10	6	7,379	0,954**
	7	7,07	8	5,797	0,965**
	8	4,03	7	10,186	0,852**
	10	3,24	8	12,606	0,788**

(**): p<0,01 düzeyinde anlamlı)



Şekil 4.143. Prinada adsorbe olan ^{67}Ga 'nin sıcaklık ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği



Şekil 4.144. Prinada adsorbe olan ^{67}Ga 'nin pH ile ilişkili adsorbsiyon mekanizması çalışmasının grafiği

5. SONUÇ

Bu çalışmada, sıvı atıklardan radyoaktif metallerin adsorbent kullanılarak adsorbsiyonu incelendi. Adsorbent olarak çay fabrikası atığı, gül yağı fabrikası atığı ve zeytinyağı fabrikası atığı kullanıldı ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

- Kullanılan adsorbentler çok başarılı sonuçlar vermiştir. ^{201}Tl 'in adsorbsiyonu ilk 10. dakikada, ^{67}Ga ise 120. dakikada dengeye ulaşmış olup, adsorbsiyon oranları çok yüksek çıkmıştır.
- En etkin parametrelerin pH, sıcaklık, tane boyutu ve adsorbent oranı olduğu görüldü. Adsorbsiyon verimi, ^{201}Tl için her üç adsorbentte de sıcaklık ile düştüğü gözlemlenmiştir. ^{67}Ga 'de ise çay fabrikası atığı ve gül posasında verim, sıcaklık ile artmış; prinada ise azaldığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının ise tüm adsorbentlerde ve adsorbe edilecek metallere, adsorbsiyona çok fazla etki etmediği tespit edilmiştir.
- ^{201}Tl 'de her üç adsorbent için ideal adsorbsiyon şartlarının 600 rpm karıştırma hızı, 0.150-0.212 mm tane boyutu, 20°C ' ortam sıcaklığı, pH:7 ortamın pH'ı ve 10 gr/L katı/sıvı oranı olarak belirlenmiş ve maksimum sonuçlara ulaşılmıştır. Düşük karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı, ekonomik nedenler sebebiyle tercih edilebilir. ^{67}Ga 'de ise çay fabrikası atığı ve gül posasında ideal adsorbsiyon şartlarının 600 rpm karıştırma hızı, 0.150-0.212 mm tane boyutu, 20°C ortam sıcaklığı, pH:2 ortamın pH'ı ve 10 gr/L katı/sıvı oranı olarak belirlenmiş ve maksimum sonuçlara ulaşılmıştır. Prinada sadece pH 10'da ve diğer şartlar aynı kalmak koşuluyla maksimuma ulaşılmış; bu optimum şartlar, ekonomikliği nedeniyle en ideal şart olarak belirlenmiştir.
- İdeal adsorbsiyon şartlarında başlangıç, radyoaktif konsantrasyon olarak ortalama ^{201}Tl için 800 μCi , ^{67}Ga için ise 500 μCi seçilmiş; ^{201}Tl , %90'ın; ^{67}Ga , %80'in üzerinde adsorbsiyonu gerçekleştirilmiştir.
- Adsorbsiyon ^{201}Tl 'de her üç adsorbentler ve ^{67}Ga 'de sadece prinada için ekzotermik olup fiziksel karakter taşıdığı yine ^{67}Ga 'de çay fabrikası atığı ve gül posasında endotermik olup fizikokimyasal karakter taşıdığı düşünülmektedir.

Çalışmaların hepsinde adsorbsiyonun çok tabakalı, heterojen yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir.

- ^{201}Tl 'de adsorbsiyonun Freundlich, Halsey, Handerson, D-R ve Smith izotermine tam olarak, kısmen Temkin izotermine uyduğu; BET ve Langmuir izotermine ise uymadığı görülmüştür. ^{67}Ga 'de ise izotermine tüm sıcaklıklarda tam uyum sağlamadığı; ancak genel hatlarıyla adsorbent karakteri hakkında fikir verdiği görülmüştür.
- ^{201}Tl 'de üç adsorbentte ve ^{67}Ga 'de ise prinada ΔG 'nin eksi olması, adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini gösterir. Yine ΔH 'ında eksi işaretli olması, adsorbsiyonun ekzotermik karakterli olup, artan sıcaklık ile adsorbsiyonun ters hareket edip, desorpsiyonun meydana geleceğini düşündürür. ^{67}Ga 'nin çay atığı ve gül posası ile adsorbsiyonunda, ΔG 'nin eksi işaretli olması, adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini gösterirken; ΔH 'ın artı işaretli olması, adsorbsiyonun endotermik ve fizikokimyasal karakterli olacağını, sıcaklık arttıkça da verimin artacağını gösterir.
- Tüm adsorbentler için FTIR spektrumları incelenmiş, fizikokimyasal bir adsorbsiyonun gerçekleştiği mekanizmaların kompleks yapıya sahip olduğu ve birden fazla mekanizmayı içerdiği görülmüştür.
- Her üç adsorbent için de adsorbsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe hız reaksiyonuna uyduğu görülmüştür.
- Her üç adsorbent içinde adsorbsiyon mekaniğinin, gözenek difüzyonu veya intrapartiküler difüzyona uyduğu ve adsorbsiyonun bu difüzyon şekliyle gerçekleştiği görülmüştür.

ÖNERİLER

T.C.Basbakanlığınca 15.01.2000/23934 nolu Özel İşlemler Gerektirmeyen Radyoaktif Atıklara İlişkin Yönetmeliğin 6 ile 9'uncu maddeleri ve Radyoaktif Atıklarının Çevreye Verilmesi İçin Yetkilendirme ve Sınırlama ile ilgili Üçüncü Bölümün 10. maddesiyle beraber Ek 2.'ye göre ^{201}Tl 'in yıllık çevreye verilmesi gereken dozun, ^{201}Tl için 4 μCi ve ^{67}Ga için ise 1 μCi olduğu hükme bağlanmış olup, işletmelerin bu kurala uyması, sıkıca takip altına alınmıştır. Türkiye'deki nükleer tıp

merkezlerinin haftalık ortalama ^{201}Tl kullanma oranlarının 15 000 ila 100 000 mikro Ci ve ^{67}Ga için 8 000-24 000 μCi olduğu düşünülürse, gerek hastaya verildikten sonra hastanın işletmede idrar veya çeşitli yollarla bıraktığı, gerekse kullanılmayan radyoaktif maddelerin artık olarak kalması, işletmede bir haftalık atığın bile çevreye verilmesi için ^{201}Tl için en az 8 ila 10 hafta, ^{67}Ga için ise 10-22 hafta beklenmesi zorunluluğunu doğurmaktadır. Oysaki bu tür işletmelerin her hafta atıklarının biriktiği düşünülürse, bu atıkları bertaraf etmek için mevcut kursun tanklarda bekletme yönteminin hem pahalı hem de hantal olması yüzünden, tam olarak yönetmeliğe uyulmasında güçlükler çıkaracağı aşikardır. Kaldı ki ^{201}Tl 'in ^{201}Hg 'ye ve ^{67}Ga 'nin ^{67}Zn 'ye dönüşmesi nedeniyle bu halde, zehirleyici ve kirletici etkilerinden dolayı, çevreye bırakılmayacakları açıkça görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ışığında aşağıdaki hususlar vurgulanabilir:

- Adsorbsiyonla radyoaktif maddelerin arıtılması çevreyi radyasyon etkisinden ve bunların sebep olduğu zararlardan koruyacağı kanısına ulaşılmıştır.
- Bu radyoaktif metallerin kararlı halleri de zararlı metal olduğu için bunların zehirli etkilerinden de korunulması sağlanmıştır.
- Adsorbentler kullanılarak çevreye bırakılan veya kursun tanklarda bekletilen bu ağır metal ve radyoaktif hallerinin bertaraf edilmesi, ekonomik olarak çok uygun olduğu görülmektedir. Yaklaşık 1,5 kg adsorbent kullanılarak 1 m³ sıvı atık içerisindeki ^{201}Tl 'in %90'ının ve ^{67}Ga 'nin %80'ninin adsorbe edileceği açıkça görülmektedir.
- Diğer radyoaktif maddeler içinde bu adsorbentler incelenip, hepsi için optimum şartlar ortaya konabilir.
- Zaten kendisinin atık olduğu bu adsorbentler sayesinde, hem bunların çevreye verdiği zarardan hem de adsorbe ettiği zararlı atıklardan çevreyi bertaraf etmesi ve her iki atığın da daha sonra uygun işlemlerle geri kazanımı sayesinde, ekonomiye çok büyük katkılar sağlayacağı kanısına ulaşılmıştır. Özellikle adsorbentlerin organik kökenli olması adsorbe ettikleri metallerden ayrıştırmasını kolaylaştırmaktadır. Mesela yakma işlemiyle organik atıklar ile metal atıkları ayrıştırılabilir. Bu şekilde de atık hacminin iyice küçülmesi sağlanabilir. Ayrıştırma konusu daha etkin ve pratiğe uygun teknikleriyle araştırılabilir.

- Adsorbentlerin ^{201}Tl 'i, çok etkin bir şekilde adsorbe etmesi, özellikle Tl ve Hg zehirlenmelerinde alternatif bir temizleyici olabileceği ve hastanelerde kullanılan, mevcut zor bulunabilen adsorbentlerin (özellikle aktif kömür) yerine kolay bulunan bu adsorbentlerin alabileceği düşünülebilir. Özellikle fare zehirlerinde kullanılan Tl, kırsal kesimde, çocukların zehirlenmelerine yol açmakta ve en yakın sağlık kuruluşuna gelene kadar geri dönülmez hasarlara yol açmaktadır. Eğer adsorbentlerin bu konuda etkin olduğu gözlemlenirse hasta, yakın bir sağlık kuruluşuna gelene kadar kolay elde edilebilen bu adsorbentler sayesinde hayata döndürülebilir. Bunların etkisinin incelenmesi önerilebilir.
- Radyasyonla uğraşan araştırma merkezleri veya kuruluşlar için bu konuda daha etkin ve kuruluş kapasitelerine göre projeler üretilebilir.

KAYNAKLAR

- Abraam, A. and Bleaney, B., 1970. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press-Oxford, 456.
- Ajmal, M., Khan, A. H., Ahmad, S. and Ahmad, A., 1998. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. *Water Research*, 32 (10), 3085-3091.
- Akkaya, G., Ozer, A., 2005. Adsorption of acid red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Process Biochemistry*, 40 (11), 3559-3568.
- Aksu, Z., 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch adsorption of nickel (II) ions onto *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38, 89-99.
- Aksu, Z., 2004. Application of adsorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40 (3-4), 997- 1026.
- Aksu, Z., Gönen, F. and Demircan, Z., 2002. Adsorption of chromium(VI) ions by Mowital B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochemistry*, 38, 175-186.
- Aksu, Z., İsoğlu, A., 2005. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40, 3031-3044.
- Akyıl, S., 1996. Uranyumun Ayrılmasında Kompozit İyon Değiştiricilerin Geliştirilmesi ve Çeşitli Uygulama Alanlarının incelenmesi. Doktora, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.
- Al-Haj Ali, A., El- Bishawi, R., 1997. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 69, 27-34.
- Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Demirbaş, Ö., Turan, P., 2008. Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 139,, 213-223.
- Anonim a. [www. http://tr.wikipedia.org/wiki/Talyum](http://tr.wikipedia.org/wiki/Talyum).
- Anonim b. <http://www.kimyaevi.org/elementler/talyum/talyum.asp>
- Anonim c. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Galyum>
- Anonim d. [http:// www. teknolojikarastirmalar. com/ e- egitim/ Periyodik/ PERIODIC/ PERIODIC/ Ga. html](http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/Periyodik/PERIODIC/PERIODIC/Ga.html)
- Anonim e. <http://www.kimyaevi.org/elementler/galyum/galyum.asp>
- Anonim f. http://www.monrol.com.tr/t1_201es.shtml
- Anonim, 2002 g. Amersham Plc. Gallium Citrate inject Ph.Eur., Code GJS 2P-Product Summary, United Kingdom.
- Atherton, N. M., 1973. Electron Spin Resonance Theory and Applications. Jhon-Wiley and Sons, New York.
- Atkins, P. W., 1998. Physical Chemistry, Oxford Universty Pres, Sixth Edition, 849.
- Baldwin DR, Marshall W J., 1999. Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation, (Review Article), *Annals of Clinical Biochemistry*, 36, 267-300.

- Bansal, C. R., Goyal, M., 2005. Adsorbtion Energetics, Model and Isotherm Equations. Activated Carbon Adsorbtion, Taylor and Francis Group, United States of America, 67-141.
- Bansal, C. R., Goyal, M., 2005. Adsorbtion Isotherm Equations, BET Isotherm Equation. Activated Carbon Adsorbtion, Taylor and Francis Group, United States of America, 85-93.
- Bansode, R. R., Losso, J. N., Marshall, W. E., Rao, R. M. and Portier, R. J., 2003. Adsorbtion of metals ions by pecan shell- based granual actived carbons. Bioresource Technology, 89, 115-119.
- Basar, A, C., 2006. Applicability of The Various Adsorbtions Models of Three Dyes Adsorbtion onto Actived Carbon Prepared Waste Apricot. Journal of Hazardous Materials, B 135, 232-241.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1977. Fizikokimya. İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul, 1113.
- Beyhan, M., 2003. Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması. Doktora, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bishnoi, N., Bajaj, M., Sharma, N., Gupta, A., 2004. Adsorbtion of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. Bioresource Technology, 91, 305–307.
- Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthaponichakoon, W. and Jarudilokkul, S., 2004. Removal of heavy metal by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay, Seperation and Purification Technology, 35 (1), 11-12.
- Carrington, A., 1974. Microwave Spectroscopy of Free Radicals. Academic Press, London- New York.
- Charles B. Sampson, 1999. Textbook of Radiopharmacy Theory and Practice. Third Edition. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Section III, 125-244.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S., Tabak, Ö., 2006. Adsorbtion Characteristics of *Bacillus* sp. ATS-2 Immobilized in Silicagel for Removal of Pb(II). Journal of Hazardous Material, 136, 317-323.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorbtion from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135- 224.
- Daniels, F., Mathews, J. H., Williams, J. W., Bender, P., Alberty, R. A., 1962. Experimental Physical Chemistry. McGraw- Hill Book Company Inc., New York, 625.
- Dean, J.G., Bosqui, F. L., Lanoutte, K. H., 1972. Removing heavy metals from waste waters. Environmental Science & Technology, 6, 518-524.
- Debnath , S., Ghosh, U., C., 2008.Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorbtion from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide. Journal of Chemical Thermodynamics, 40, 67–77.
- Demirbaş, Ö., 2006. Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri. Doktora, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Dutta, S., Basu, J. K., Ghar, R. N., 2001. Studies on adsorbtion of p- nitrophenol on charred saw- dust. Seperation and Purification Technology, 21, 227-235.

- Erbil, H. Y., 2006. Solid Surfaces, B.E.T. multi-layer adsorbtion isotherm. Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces. Blackwell Publishing, Gebze Institute of Technology Turkey, 300-302.
- Fathi Habashi ,1997. Handbook of Extractive Metallurgy. Volume III. WILEY-VCH. Germany.
- Fathi Habashi. 1997. Handbook of Extractive Metallurgy. VolumeII. WILEY - VCH. Germany.
- Görpe, A.ve Cantez, S., 1992. Temel Fizik. Pratik Nükleer Tıp. İstanbul Tıp Fakültesi Vakfı, İstanbul, 1-42.
- Graham, E., Jackson and Michael J. Byrne, 1996. Metal Ion Speciation in Blood Plasma: Gallium-67-Citrate and MRJ Contrast Agents. The Journal of Nuclear Medicine, 37 (2), 379-386.
- Gübbük, I., H., Güp, R., Ersöz, M., 2008. Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized Schiff base derivative. Journal of Colloid and Interface Science, 320, 376–382.
- Ho, Y. S., Mckay, G., 1998, Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, Vol:70, No:2, 115-124.
- Ho, Y. S., Ofomaja, A. E., 2007. Kinetic studies of copper ion adsorbtion on palm kernel fibre. Journal of Hazardous Material, B 137, 1796-1802.
- Horne, R. A., 1958. The ion-exchange resin adsorbtion of thallium(I) and (III). Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, (6), 4, 338-343.
- Ingle, J. D. and Crouch, S. R., 1988. Spectrochemical Analysis. Prentice Hall Inc., New Jersey, 590.
- International Atomic Energy Agency., 2003. Predisposal Management of Low and Intermadiate Lewel Radioactive Waste, Austria, p.59.
- İnan, S., 2004. Stronsiyumun Adsorbsiyonu İçin Hidrate ZirkonyumDioksit Tozlarının Hazırlanması. Y. Lisans, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.
- Jnr, H. M., Spiff, A. I. 2005. Equilibrium Sorption Study Of Al^{+3} , Co^{+2} and Ag^{+} in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) Waste Biomass. Acta Chimica Slovenica. 52. 174-181.
- Kaçar, B., 1987. Çayın Biyokimyası ve İşlenme Teknolojisi. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Yayını, DSİ Matbaası, Ankara, No: 6, s. 329.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. Ve Timur, S., 2002. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, İTÜ, İstanbul.
- Karabulut, B., 1998. Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO^{2+} ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR İncelemesi. Doktora, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkıldız, M., 2006. Adsorbitive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. Journal of Hazardous Material, B 128, 273-279.
- Karpuzcu, M., 1984. Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Kartal G., Kahvecioğlu Ö., Güven A., Timur S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-II, Metalurji Dergisi, 137, 46-51.
- Kavitha, D., Namasivayam, C., 2007. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorbtion by coir pith carbon. Bioresource Technology, 98, 14–21.

- Kazaz, S., 1997. Hasat zamanı ve Hasat Sonrasının Bekleme sürelerinin yağ gülünde (*Rosa damascena* Mill.) yağ miktarı ve kalitesine etkileri üzerine bir araştırma. Y.Lisans tezi, SDÜ, Fen Bil. Ens., Isparta.
- Kirk- Othmer, 1963. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc., 1, USA, 990.
- Kirk- Othmer, 1991. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc., 1, USA, 1039.
- Koshima, H., 1986. Adsorbtion of Iron(III), Gold(III), Gallium(III), Thallium(III) and Antimony(V) on Amberlite XAD and Chelex 100 Resins from Hydrochloric Acid Solution. Analytical Sciences, (2), 225-260.
- Kowalsky, R., J.,Perry, J., R., 1987. Radiopharmaceuticals in Nuclear Medicine Practice. Appleton & Lange, California, 381-384.
- Kurtuluş, E., 2004. Prina kurutulması ve prinanın yakıt olarak kullanılmasının araştırılması. Y. Lisans tezi, Ege Ün., Fen Bil. Ens., Makina Müh. Anabilim Dalı, İzmir.
- Kürkçuoğlu, M., 1988. Türk Gül yağının Üretimi ve Özelliklerinin Tespiti. Y.Lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fak., Eskişehir.
- Kütahyalı, C., 2002. Mangal Kömüründen Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uranyumun Selektif Adsorbsiyonunun ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi. Doktora, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı. İzmir.
- Lounici, H., Addour, L., Belhocine, D., Grib, H., Nicolas, S., Bariou, B., Mameri, N., 1997. Study of a new technique for fluoride removal from water. Desalination, 114, 241- 251.
- Luef, E., Theodor, P., Christian, P. K., 1991. Adsorbtion of zinc by fungal mycelial wastes. Applied Microbiology and Biotechnology, 34, 688-692.
- Malkoc, E., 2006. Ni(II) Removal from Aqueous Solutions Using Cone Biomass of *Thuja Orientalis*. Journal of Hazardous Materials, B 137, 899-908.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2007. Potantial of Tea Factory Waste for Chromium(VI) Removal from Aqueous Solutions: Thermodynamic and Kinetic Studies. Separation and Purification Technology, 54, 291-298.
- Malkoç, E., 2005. Farklı Adsorbent Türleri İle Sulardan Ağır Metallerin Giderimi. Doktora, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y., 2007. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorbtion of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. Chemical Engineering and Processing, 46, 1020-1029.
- Marinin, D. V.and Brown, G. N., 2000,Studies of sorbent/ion-exchange materials fort he removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwasters, Waste Management, 205, 545-553.
- McLean, R. J. C., Campbell, A. M., Khu, P. T., Persaud, A. T., Bickerton, L. E., Chemin, D., 1994. Repea ted use of *Bacillus subtilis* cell walls for copper binding. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 10, 472- 474.
- Medine, E. İ., 2003. Hasta İyonunun I-131'in Amberlit Anyon Değişirici Reçine ile Tutulması. Y. Lisans, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.

- Oguz, E. 2005. Adsorbtion Characteristic and The Kinetics of The Cr(VI) on The Thuja Orientalis. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 252, 121-128.
- Oguz, E., Keskinler, B. 2005. Determination of Adsorbtion Capacity and Thermodynamic Parameters of The PAC Used for Bomaplex Red CR-L Dye Removal. Collaids and Surfaces A; Physicochem Eng.Aspects, 268,124-130.
- Özcan, Ö., 1998. Isparta İli ve Çevresinde Gül Tarımı ve Türkiye Ekonomisine Katkısı. Y. Lisans tezi, Marmara Ün., Sosyal Bil. Ens., İstanbul.
- Pake, G. E., and Estel, T. L., 1973. The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance. W. A. Benjamin Inc. Advance Book Program, London.
- Paul Chen, J., Yoon, J. T., and Yiacoumi, S., 2003. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns, 41, 1635-1644.
- Pearce ,C. I., Lloyd, J. R., Guthrie, J. T., 2003. The removal of colour from textile wasterwater using whole bacteriel cells: a review. Dyes Pigments, 58, 179-196
- Peter, J. A. L., Viraraghavan, A. L., 2007. Removal of thallium from aqueous solutions by modified Aspergillus niger biomass. Bioresource Technology, (99), 3, 618-625.
- Poole, JR., 1967. Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental techniques, Jhon-Wiley and Sons, New York.
- Raj, B., Raj, A. E., Madan, P., Siddaramaiah, 2003. Modelling of Moisture Sorption Isotherms of Poly(vinyl alcohol) / Starch Films. Journal of Applied Polymer Science, 89, 3874–3881.
- Ramnani, S. P., Sabharwal, S., 2006. Adsorbtion Behavior of Cr(VI) onto Radiation Crosslinked Chitosan and Its Possible Application for The Treatment of Wastewater Containing Cr(VI). Reacyive & Functional Polymers. 1-8.
- Roach, T. L. and Himmelblau, D. M., 1961. The adsorbtion of calcium, strontium and thallium ions from molten salts by silica and alumina. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, (17), 3-4, 373-381.
- Robinson, J. W., 1987. Undergraduate Industrial Analysis. Marcel Dekker Publishing Company, New York and Basel, 640.
- Robinson, T., Chandran, B., Sathya Naidu, G., Nigam, P., 2002. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static- batch mode and in a continuous flow, packed- bed, reactor. Bioresource Technology, 85, 43- 49.
- Saçak, M., 2002. Kimyasal Kinetik, Gazi Kitabevi, Ankara, 31-41.
- Saha, G., B., 1984 a. Fundamentals of Nuclear Pharmacy. Springer- Verlag, New York, Second Edution, Chapter3, 38-39.
- Saha, G., B., 1984 b. Fundamentals of Nuclear Pharmacy. Springer- Verlag, New York, Second Edution, Chapter3, 50-51.
- Saha, G., B., 1992. Fundamentals of Nuclear Pharmacy. Springer- Verlag, New York, Third Edution, 4, 48-49.
- Sarı, A., Tuzen, M., Uluözlü, Ö., D., Soylak, M., 2007. Adsorbtion of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution bylichen (*Cladonia furcata*) biomass. Biochemical Engineering Journal, 37, 151–158.

- Seader, J. D., and Henley, E. J., 1998. Separation Process Principles. John Wiley&Sons, Inc. United States of America, pp. 798-799.
- Sheng, P. X., Ting, Y. P., Chen, J. P. and Hong, L., 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of adsorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 131- 141.
- Sinha, P. K., Lal, K. B. and Ahmed, J., 1997. Removal of Radioiodine From Liquid Effluents, Pergamon, Waste Management, Vol. 17, 33-37.
- Smith, J. M., 1981. Chemical Engineering Kinetics. Mc- Graw- Hill International Book London.
- Şengül, F., Küçükgül, Y. E., 1998. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Mühendislik ve Mimarlık Fak. Yayın Bürosu, İzmir, 162-165.
- Tahir, S., S., Rauf, N., 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63, 1842–1848.
- Taner, S. T., Demirel, Z. ve Üst, Z., 2003. Medikal Alanda Ortaya Çıkan Cr-51 Atıkları için Kullanılabilecek Biyolojik Kökenli Bir Adsorbent Teklifi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, (EBİLDEM), Bornova, İzmir.
- Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B. K., 2005. Study on adsorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochemical Engineering Journal*, 23, 185–192.
- Tosun, İ., Gönüllü, M.T., Arslankaya, E., 2002. Gül yağı Sanayi Proses Atıkları Özelliklerinin Belirlenmesi. 1.Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu, Atatürk Üniversitesi, Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü, 1, 864-873, Erzurum.
- Uguina, M. A., Sotelo, J. L., Delgado, J. A., Gomez, J. M., Celemin, J. I., 2005. Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto silicalite fixed- bed adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 42, (1), 91-99.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, R. J., Palannivelu, K., Velan, M., 2004. Copper Removal from Aqueous Solution by Marina Green Alga *Ultra Reticulata*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 7, (1), 61–71.
- Volesky, B. (Ed.), 1990. Adsorption and Adsorbents. Adsorption of Heavy Metals. CRP Pres, Boca Raton FL, Florida, 3-43.
- Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995. Adsorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, 11, (3), 235-250.
- Volesky, B. May-Philips, H. A., 1995. Adsorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 42, 797-806.
- Weber, W. J., Morris, J. C., Sanit, J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Eng. Div., ASCE* 89, (SA2), 31-59.
- Weil, J. A., Bolton, J. R. and Wertz, J. E., 1993. Electron Paramagnetic Resonance, Canada.
- Wertz, J. E. and Bolton, J. R., 1972. Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications, Mc-Graw-Hill, New York.
- Willard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A., Settle, F. A., 1988. Instrumental Methods of Analysis. Wadsworth Publishing Company, California, 895.

- Wrank, B. E., Hu, Y. Y., Xie, L., Peng, K., 2008. Adsorbtion behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresource Technology*, 99, 794-800.
- Zhang, L., Huang, T., Zhang, M., Guo, X., Yuan, Z., 2008. Studies on the capabilty and behaviour of adsorbtion of thallium on nano- Al_2O_3 . *Journal of Hazardous Materials*, 157, (2-3), 352-357.
- Zheng, H., Wang, Y., Zheng, Y., Zhang, H., Liang, S., Long, M., 2008. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cr-bentonite. *Chemical Engineering Journal*, 143, 117–123.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Erzurum'da doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1991 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdi ve buradan mezun oldu. 1996 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitime başladı, 2000 yılında öğrenimini bitirdi ve 2001 yılında aynı Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine girmeye hak kazandı.

Halen Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Nükleer Tıp Anabilim Dalında uzman olarak çalışıp doktora eğitimine devam etmektedir.