

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL ADSORBANLARLA (MISIR KOÇANI, ÇAM KOZALAĞI,
PİRİNA, KİREÇ) ARSENİK GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melis EREKİCİ

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Analitik Kimya

MANİSA 2009

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL ADSORBANLARLA (MISIR KOÇANI, ÇAM KOZALAĞI,
PİRİNA, KİREÇ) ARSENİK GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melis EREKİCİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22.07.2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 17.08.2009

Tez Danışmanı : Öğr. Gör. Dr. Şerif TARGAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ali ÇELİK

Yrd. Doç. Dr. İbrahim KULA

MANİSA 2009

| İÇİNDEKİLER | SAYFA NO |
|---|-----------------|
| İÇİNDEKİLER | I |
| SEMBOL LİSTESİ | IV |
| ŞEKİL LİSTESİ | V |
| TABLO LİSTESİ | VII |
| KISALTMALAR LİSTESİ | IX |
| TEŞEKKÜR | X |
| ÖZET | XI |
| ABSTRACT | XII |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. ARSENİK | 2 |
| 2.1. Genel Bilgiler | 2 |
| 2.2. Kullanım Alanları | 2 |
| 2.3. Arsenik Zehirlenmesi ve Yol Açtığı Hastalıklar | 3 |
| 2.4. Bazı Önemli Organik ve İnorganik Arsenik Bileşikleri | 4 |
| 2.5. Arsenik Kimyası | 6 |
| 2.6. Arsenik Giderim Yöntemleri | 9 |
| 2.7. Literatürde Arsenik Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar | 10 |
| 3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ | 11 |
| 3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri | 12 |
| 3.1.1. Işık Kaynakları | 12 |
| 3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları | 12 |
| 3.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları | 13 |
| 3.1.1.3. Sürekli Işık Kaynakları | 13 |
| 3.1.2. Atomlaştırıcılar | 13 |
| 3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar | 13 |
| 3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar (Elektrotermal) | 16 |
| 3.1.3. Monokromatörler | 18 |
| 3.1.4. Dedektörler | 19 |
| 3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Girişimler | 19 |
| 3.2.1. Kimyasal Girişimler | 19 |
| 3.2.2. Fiziksel Girişimler | 20 |
| 3.2.3. İyonlaşma Girişimi | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.4. Zemin Girişimi | 22 |
| 3.2.5. Spektral Girişimler | 22 |
| 4. ADSORPSİYON | 23 |
| 4.1. Adsorpsiyon Türleri | 23 |
| 4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon | 23 |
| 4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon | 24 |
| 4.1.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması | 24 |
| 4.1.4. İyonik Adsorpsiyon | 26 |
| 4.2. Adsorplama Prosesine Etki Eden Faktörler | 26 |
| 4.2.1. Yüzey Alanı | 26 |
| 4.2.2. Adsorplanan Maddenin Yapısı | 26 |
| 4.2.3. pH | 27 |
| 4.2.4. Sıcaklık | 27 |
| 4.3. Adsorpsiyon İzotermi | 28 |
| 4.3.1. Freundlich İzotermi | 30 |
| 4.3.2. Langmuir İzotermi | 31 |
| 4.3.3. BET İzotermi | 32 |
| 5. ADSORBANLAR | 33 |
| 5.1. Pirina | 33 |
| 5.2. Mısır Koçanı | 35 |
| 5.3. Çam Kozalağı | 35 |
| 5.4. Sönmemiş Kireç | 36 |
| 6. DENEYSEL KISIM | 38 |
| 6.1. Amaç | 38 |
| 6.2. Metod | 38 |
| 6.3. Kullanılan Cihazlar | 38 |
| 6.4. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler | 38 |
| 6.4.1. Kullanılan Çözücülerin Hazırlanması | 39 |
| 6.4.1.1. Stok As(III) Çözeltisi | 39 |
| 6.4.1.2. Ara Stok As(III) Çözeltisi | 39 |
| 6.4.1.3. Standart As(III) Çözeltisi | 39 |
| 6.4.1.4. CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻ Tamponu | 40 |
| 6.4.1.4.1. Sodyum Asetat Trihidrat Çözeltisi | 40 |
| 6.4.1.4.2. Asetik Asit Çözeltisi | 40 |

| | |
|--|----|
| 6.4.1.5. $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ Tamponu | 40 |
| 6.4.1.5.1. Potasyum Dihidrojen Fostat Çözeltisi | 40 |
| 6.4.1.5.2. Sodyum Hidroksit Çözeltisi | 40 |
| 6.4.1.6. CO_3^{2-} / HCO_3^- Tamponu | 41 |
| 6.4.1.6.1. Sodyum Karbonat Çözeltisi | 41 |
| 6.4.1.6.2. Sodyum Bikarbonat Çözeltisi | 41 |
| 6.4.1.7. Demir (III) Klorür Çözeltisi | 41 |
| 6.4.1.8. Sodyum Sülfür Çözeltisi | 41 |
| 6.4.1.9. Kalsiyum Oksit Çözeltisi | 42 |
| 6.4.1.10. Magnezyum Sülfat Çözeltisi | 42 |
| 6.5. Deneysel Kısım | 42 |
| 6.5.1. Adsorbanların Hazırlanması | 42 |
| 6.5.2. Deney Yapılışı | 43 |
| 7. SONUÇLAR | 44 |
| 7.1. As(III) Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar | 44 |
| 7.2. As(III) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi | 45 |
| 7.3. As(III) Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi | 55 |
| 7.4. As(III) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi | 59 |
| 7.5. Adsorpsiyona As(III) Derişiminin Etkisi | 67 |
| 7.6. Langmuir ve Freundlich İzotermelerinin Hesaplanması | 68 |
| 7.7. pH ve İletkenlik Ölçümleri | 71 |
| 7.8. Kireç (CaO)' in Analiz Raporu | 72 |
| 8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 73 |
| 9. KAYNAKLAR | 76 |
| ÖZGEÇMİŞ | 79 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|-------------|---|
| % | : Yüzde |
| ΔG | : Gibbs Serbest Enerjisi |
| ΔH | : Entalpi |
| ΔS | : Entropi |
| μg | : Mikrogram |
| As | : Arsenik |
| Ba | : Baryum |
| C | : Konsantrasyon |
| Ca | : Kalsiyum |
| cm^3 | : Santimetreküp |
| E_a | : Aktivasyon Enerjisi |
| Fe | : Demir |
| K | : Potasyum |
| K_d | : Dağılma Katsayısı |
| Kj | : Kilojul |
| L | : Litre |
| M | : Molarite |
| mA | : Miliamper |
| Mg | : Magnezyum |
| Mg | : Miligram |
| mg/g | : Bir gram adsorbanın adsorpladığı mg madde miktarı |
| mL | : Mililitre |
| Mm | : Milimetre |
| N | : Normalite |
| Na | : Sodyum |
| Nm | : Nanometre |
| $^{\circ}C$ | : Santigrat Derece |
| R | : İdeal Gaz Sabiti |
| S | : Kükürt |
| Si | : Silisyum |

ŞEKİL LİSTESİ**SAYFA NO**

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Üç Değerlikli Arsenik Türlerinin Dağılım Kesirleri | 7 |
| Şekil 2.2. Beş Değerlikli Arsenik Türlerinin pH İle Değişen Bulunma Kesirleri | 8 |
| Şekil 3.1. Alevde Meydana Gelen Olayların Şematik Olarak Gösterilmesi | 15 |
| Şekil 3.2. Massmann Tipi Grafit Fırın | 17 |
| Şekil 4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Potansiyel Enerji Eğrileri | 25 |
| Şekil 4.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin 6 Karakteristik Tipi | 28 |
| Şekil 5.1. Pirinanın Kullanımı | 34 |
| Şekil 6.5.1. As(III) Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği | 43 |
| Şekil 7.2.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 46 |
| Şekil 7.2.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 47 |
| Şekil 7.2.3. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 48 |
| Şekil 7.2.4. 1M NaOH ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 49 |
| Şekil 7.2.5. 0,2M FeCl ₃ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 50 |
| Şekil 7.2.6. 0,5M Na ₂ S ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 51 |
| Şekil 7.2.7. 0,5M CaO ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 52 |
| Şekil 7.2.8. 0,25M MgSO ₄ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 53 |
| Şekil 7.2.9. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi | 54 |
| Şekil 7.3.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'a Bağlı Değişimi | 56 |
| Şekil 7.3.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'a Bağlı Değişimi | 57 |
| Şekil 7.3.4. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'a Bağlı Değişimi | 58 |
| Şekil 7.4.1. Mısır Koçanı Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi | 60 |
| Şekil 7.4.2. Pirina Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı | 61 |

| | |
|---|----|
| Değişimi | |
| Şekil 7.4.3. Kozalak Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi | 62 |
| Şekil 7.4.4. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi | 63 |
| Şekil 7.4.5. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As (III) Adsorpsiyonu İçin $\ln K'$ ya Karşı $1/T$ Grafiği | 65 |
| Şekil 7.5.1. Sönmemiş Kireç (CaO)'in Adsorplama Performansının As(III) Derişimine Bağlı Değişimi | 68 |
| Şekil 7.6.2. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir Grafiği | 70 |
| Şekil 7.6.2. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonu Adsorpsiyonu İçin Freundlich Grafiği | 70 |

TABLO LİSTESİ**SAYFA NO**

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1. Arsenik Elementinin Özellikleri | 2 |
| Tablo 2.2. Bazı Önemli Organik Ve İnorganik Arsenik Bileşikleri | 5 |
| Tablo 2.3. Temel Arsenik Uzaklaştırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması | 9 |
| Tablo 3.1. Bazı Alev Türlerinin Sıcaklıkları Ve Yanma Hızları | 14 |
| Tablo 3.2. Alev Ve Grafit Fırının Karşılaştırılması | 18 |
| Tablo 3.3. Bazı Elementlerin Serbest Bırakma Ve Kompleks Reaktifleri | 20 |
| Tablo 5.1. Zeytinin Yapısı | 33 |
| Tablo 5.2. Söndürülmemiş Kirecin Özellikleri | 36 |
| Tablo 7.2.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 46 |
| Tablo 7.2.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 47 |
| Tablo 7.2.3. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 48 |
| Tablo 7.2.4. 1M NaOH ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 49 |
| Tablo 7.2.5. 0,2M FeCl ₃ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 50 |
| Tablo 7.2.6. 0,5M Na ₂ S ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 51 |
| Tablo 7.2.7. 0,5M CaO ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 52 |
| Tablo 7.2.8. 0,25M MgSO ₄ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 53 |
| Tablo 7.2.9. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi | 54 |
| Tablo 7.3.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi | 56 |
| Tablo 7.3.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi | 57 |
| Tablo 7.3.4. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi | 58 |
| Tablo 7.3.5. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi | 58 |
| Tablo 7.4.1. Mısır Koçanı Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun | 60 |

| | |
|--|----|
| Sıcaklığa Bağlı Değişimi | |
| Tablo 7.4.2. Pirina Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi | 61 |
| Tablo 7.4.3. Çam Kozalağı Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi | 62 |
| Tablo 7.4.4. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi | 63 |
| Tablo 7.4.5. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) Adsorpsiyonu İçin Sıcaklığa Bağlı K_d Dağılıma Katsayısı Verileri | 65 |
| Tablo 7.5.1. Sönmemiş Kireç (CaO)'in Adsorplama Performansına As(III) Derişiminin Etkisi | 67 |
| Tablo 7.6.1. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As(III) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi | 69 |
| Tablo 7.7.1. Sönmemiş Kireç (CaO)' in Saf Su İle Muamelesi Sonucu Bulunan pH Ve İletkenlik Değerleri | 71 |
| Tablo 7.7.1. Sönmemiş Kireç (CaO)' in As(III) Çözeltisi İle Muamelesi Sonucu Bulunan pH Ve İletkenlik Değerleri | 71 |
| Tablo 7.8.1. Sönmemiş Kirece Ait Molekül Ağırlığı ve Çözünürlük Değerleri | 72 |
| Tablo 7.8.2. Sönmemiş Kirece Ait Kimyasal Analiz Değerleri | 72 |
| Tablo 7.8.3. Sönmemiş Kirece Ait Fiziksel Karakterizasyon Değerleri | 72 |

KISALTMALAR

| | |
|-----|-------------------------------------|
| AAS | : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi |
| Cm | : Santimetre |
| IR | : İnfrared Spektroskopisi |
| MLD | : Minimal Letal Doz |
| Ppb | : ng/mL |
| UV | : Ultraviyole |
| WHO | : Dünya Sağlık Örgütü |

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca her türlü desteği ve imkânı sağlayan, değerli bilgi ve önerilerinden faydalandığım danıőman hocam Öğr. Gör. Dr. Şerif TARGAN' a, her konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ali ÇELİK' e, Doç. Dr. Kenan DOST' a ve bölümümüzdeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tezimin deneysel aőamasının oluőturulmasında yardımcı olan, bilgi ve önerilerinden faydalandığım Öğr. Gör. Dr. Mesut YAVUZ' a, her konuda destek veren Arő. Gör. Dr. Nüket TİRTOM' a, kirecin analiz raporunu temin etmemi sağlayan Kimtaő Kireç San. ve Tic. A.Ő. çalıőanlarından Satıő ve Pazarlama Müdürü Tuna HUNTÜRK' e, çalışma arkadaşlarım Gökçe GÜLBAŐ' a ve Recep ÖZTÜRK' e, tüm bölüm hocalarım ve bölüm arkadaşlarıma ve her türlü maddi ve manevi imkânı sağlayan aileme sonsuz teőekkürler ederim.

Bu çalışma Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından 2008–048 nolu projeyle desteklenmiőtir.

ÖZET

Arsenik bilindiği gibi, arsenik içeren minerallerin çözünmeleri ve antropojenik faaliyetler sonucu doğal sulara karışan bir su kirleticisidir. Yeraltı içme sularında bulunan yüksek konsantrasyondaki arsenik insan sağlığını tehdit etmektedir. Arsenik bileşikleri çeşitli endüstriyel amaçla kullanılmaktadır. Oluşan atıkların çeşitli alıcı ortamlara verilmesi sonucu önemli kirlilik problemi oluşur ve besin zinciri yoluyla alınarak vücutta, saçta, ciltte, tırnaklarda ve iç organlarda birikir[3]. Sonuç olarak akciğer, cilt, mesane, böbrek kanseri, cilt pigmentasyonu gibi birçok sağlık sorununa neden olmaktadır. Bu nedenle 50 ppb olan içme suyu limiti WHO ve US-EPA tarafından 10 ppb düşürülmüştür.

Bu çalışmada çevremizde bulunan ve atık olarak adlandırılan doğal materyaller ve kireç (CaO) kullanımı ile sulardan As (III) giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla adsorban olarak mısır koçanı, çam kozalağı, pirina ve sönmemiş kireç (CaO) kullanılmıştır. Adsorbsiyon denemeleri kesikli yöntem kullanılarak yapılmış ve adsorbsiyon performansına etki eden temas süresi, pH, sıcaklık, As(III) derişimi parametreleri çalışılmıştır. Adsorbsiyon sonrası çözeltide adsorblanmadan kalan As(III) derişimi N₂O-asetilen alevinde 193,7 nm dalga boyunda AAS ile ölçülmüştür.

Mısır koçanı, çam kozalağı ve pirinanın As(III) iyonları adsorpsiyonuna ilişkin önemli bir sonuç görülememiştir. Ancak kireç (CaO)' in adsorpsiyon kapasitesi 1 saat, 20 °C ve pH 12.3' de 36.54 mg As(III) / g kireç (CaO) olarak bulunmuştur.

Kireç (CaO) üzerine As (III) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. As(III) iyonunun kireç (CaO) ile olan adsorpsiyonunun Langmuir modeline daha çok uyduğu görülmüştür. Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli adsorbat derişiminde yüzeyin doyunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir.

Anahtar Kelimeler: Adsorbsiyon, As(III), Mısır Koçanı, Çam Kozalağı, Pirina, Kireç

ABSTRACT

Arsenic, as known is a water pollutant due to the dissolution of arsenic containing minerals in natural water. High concentrations of arsenic in subterranean waters threatens human health. Arsenic compounds used in several industries. Resultant wastes which are drained to receiver medium causes serious pollution problems and collected in hair, nails, and inner organs via food chain. Finally this causes lots of health problems like lung, skin, kidney, bladder cancers or skin pigmentation. This is why the 50 ppb drinking water limit is decreased to 10 ppb by WHO and US-EPA.

In this work, the aim is the removal of As(III) by natural materials named as waste and lime (CaO). Towards this aim corncobi pine cones, olive pomas and lime (CaO) is used as absorbants. Adsorption trials applied as intermittent way and the contact time, pH, temperature, As(III) concentration parameters are worked. As(III) concentration which residued in the solution without absorbed is measured with AAS in N₂O acetilen flame.

Corncoobs, pine cones and olive pomas didn't show any noticeable result at the adsorption of As (III). However the adsorption capacity of lime (CaO) is measured as 36,54 mg As(III) / g lime (CaO) in 1 hour, 20 °C and 12.3 pH.

For ion adsorption of As(III) on lime (CaO) Langmuir and Freundlich isotherms lines were plotted. The adsorption of As(III) ion with lime (CaO) fits better on Langmuir model. Langmuir model is a theoretic model which assumes that definite number of active centers permits single plane adsorption and surface is fully saturated at a definite adsorbed concentration on adsorbant surface.

Key words: Adsorption, As(III), Corncob, Pine cone, Olive Pomas, Lime

1.GİRİŞ

Arsenik bilindiği gibi, arsenik içeren minerallerin çözünmeleri ve antropojenik faaliyetler sonucu doğal sulara karışan bir su kirleticisidir[1]. Mobilitesi yüksek olan arseniğin, yeraltı ve yerüstü sularında yüksek oranda bulunması su, hava ve toprak arasındaki transfer kolaylığı düşünüldüğünde tehlikelidir[2].

Jeolojik olarak yaklaşık 245 farklı mineralin bileşiminde yer almaktadır. Yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005'ini oluşturur. Sayısız arsenik bileşiklerinin geniş kullanımının sonucu olarak, tatlı sularda ve deniz sularında, sedimentlerde, toprakta, bitkilerde, deniz organizmalarında fazla miktarda bulunmaktadır[3].

Yeraltı sularındaki arsenik seviyesi, volkanik kayalar ve sülfürlü minerallerin depolandığı yerler hariç, ortalama 1–2 µg/L 'dir. İçilebilecek bir suda toplam arsenik derişimi 8–50 µg/L aralığındadır. Deniz suyundaki arsenik derişimi 2 µg/L civarındadır. Toprakta arsenik derişimi, genellikle 1–40 µg/g' dir. Nehirlerde ve toprakta arsenik, As(III) ve As(V) olarak bulunur. Her iki inorganik tür kimyasal ve/veya mikrobiyolojik olarak yükseltgenebilir veya indirgenebilir[4].

İnorganik arsenik türleri, organik arsenik türlerinden daha toksiktir. Doğal sulardaki arseniğin toksisitesi yalnızca onun kimyasal formuna değil, doğal olarak derişimine de bağlıdır. Jeolojik alanlar yüksek derişimde arsenik türleri içerebilir. İçme sularında da bölgelere bağlı olarak arsenik konsantrasyonu değişebilmektedir.

Dünya sağlık örgütü(WHO) içme sularında As için sınır düzeyini 10µg/L olarak belirlemiştir[5]. İnsan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle yukarıda belirtilen limit düzeyinin üzerinde As içeren içme sularının kullanılabilmesi için As giderimi şarttır.

2.ARSENİK

2.1. Genel Bilgiler

Toksik etkisi kanıtlanmış bir element olan arsenik, azot(VA) grubuna dahil bir metaloiddir. Doğada -3, 0, +3 ve +5 değerlikli formları mevcutsa da, sulu ortamda arsenit (+3) ve arsenat (+5) formları yaygındır[6].

Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri İ.Ö. 4.y.y. dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.y.y.'da tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini tas kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir. Arsenik bakır, kursun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir. Arseniğin buharı renksizdir. Ani soğutulduğu zaman şeffaf bal mumu yumuşaklığında, yoğunluğu $1,97 \text{ g/cm}^3$ olan plastik yapıda kristallerden ibaret sarı arsenik elde edilir. Sarı arsenik CS_2 'de çözünür, su buharı ile uçucu olup şiddetli indirgendir[7].

| | |
|--------------------------|----------------------|
| Atom Numarası | 33 |
| Atom Kütlesi | 74,92 |
| Özgül Kütlesi | $5,7 \text{ g/cm}^3$ |
| Yükseltgenme Basamakları | -3, 0, +3, +5 |

Tablo 2.1. Arsenik Elementinin Özellikleri [8].

2.2. Kullanım Alanları

- Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Daha çok tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşuna element halinde arsenik katılmaktadır.
- Tunç kaplamacılığında, fişekçilikte ve bazı alaşımların yüksek sıcaklıklara direncini artırmakta arsenikten yararlanır.
- As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır.

- Paris yeşili olarak bilinen bakır asetoarsenit uzun yıllar böcek öldürücü olarak kullanılmıştır.
- Kurşun arsenat [$Pb_3(AsO_4)_2$] ve kalsiyum arsenat [$Ca_3(AsO_4)_2$] da özellikle tütün ve pamuk tarımında insektisit olarak kullanılmıştır.
- Çinko ve krom arsenatlar ahşapların korunmasında kullanılmaktadır.
- Arsenik bileşikleri özellikle cilde, göze, solunum yollarına iritan etki gösterdiğinden savaş gazı olarak kullanılmıştır.
- Penisilin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için ilaçlarda da kullanılmıştır.
- Geçmişte arsenikle zehirlenmeler intihar ve kasıtlı ölümlerde kullanılırdı. Renksiz, kokusuz As_2O_3 'ün yiyecek ve içeceklerde fark edilmemesi ve zehirlenme belirtilerinin kolera, anemi gibi hastalıklara benzerliği nedeniyle zehirlenme etkeni olarak kullanılmıştır[9].
- Yağlı boya sanayinde,
- Seramikçilik ve ağaç koruyucu olarak,
- Sülfirik asit üretiminde[10,11].

2.3.Arsenik Zehirlenmesi ve Yol Açtığı Hastalıklar

Arseniğin üç değerli bileşikleri beş değerli olanlardan daha toksiktir. Üç değerli arseniğin 70 kg'lık bir insan için minimal letal dozu (MLD) 100-200 mg'dır. Duyarlı kişilerde 1 mg arsenik bile zehirlenme yapabilir[10,12].

İnsanlar tarafından yüksek dozda alınan arsenik (70-180 mg/kişi) öldürücü nitelikte olabilir. Zehirlenmede ilk önce ateş, anoreksi, karaciğer büyümesi gibi semptomlar görülür. Akut olaylarda ağız kuruluğu, ishal, yutkunma güçlüğü, kusma, abdominal ağrı, kan basıncında düşme, göz kapağı ödemi şiddetli karın ağrısı, bacaklarda kasılma ve felç görülebilir[13,15]. Baş ağrısı, şuur kaybı, görme sinirinde dejenerasyon; merkezi sinir sistemine bağlı diğer belirtilerdir.

Kronik zehirlenme belirtileri iştahsızlık, genel zafiyet, kusma, dişetlerinde kanama, dişetlerinde siyah çizgi, dermatit, şiddetli deri döküntüsü, el ve ayak tırnaklarında açık lekeler en belirgin özelliklerdir[15]. Kronik olaylarda, karaciğer tahribatı karakteristiktir. Başlangıçta sarılık görülür. Sonraki aşamalarda ise siroz oluşur. Arsenik içeren sularla oluşan kronik zehirlenmelerde ve mesleki maruziyetlerde değişik deri lezyonları görülür. Son 20 yılda yapılan çalışmalar, mesleki maruziyetler sonucu oluşan deri kanserinde artış olduğunu göstermiştir [14,11]. İnsanlarda gıdalarla alınan arseniğin deri kanseri solunum yolu ile alınan arseniğin ise akciğer kanseri oluşumunda rol aldığı belirlenmiştir[13].

Arseniğin biyolojik olarak izlenmesi, akut ya da kronik arsenik zehirlenmesinin tanımlanması için gereklidir. Arsenik baslıca idrarla atılır. İdrardaki toplam arsenik konsantrasyonu genellikle yakın zamanda arsenik zehirlenmesinin bir göstergesidir. İnorganik arseniğin insanlardaki yarı ömrü dört gündür. Absorbe olan organik ve inorganik arseniğin kandaki yarılanma ömrü çok kısa olduğundan kan, oral arsenik zehirlenmesinde kimyasal analizler için uygun bir biyolojik materyal değildir. Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgelerdir. İnorganik arsenik zehirlenmesinin ölçülmesinde daha çok saç kullanılmaktadır[9].

2.4.Bazı Önemli Organik ve İnorganik Arsenik Bileşikleri

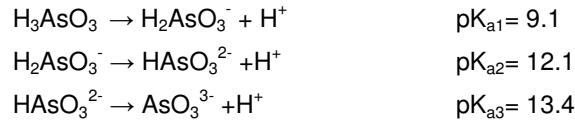
İnorganik arsenik hem As(III) hem de As(V) türlerini kapsayan bir terimdir[16]. İnorganik arsenik türleri arsenat ve arsenit, organik türlerinden bazıları ise metillenmiş türleri olan monometil arsonik asit ve dimetil arsinik asittir. Tablo 2.2 'de bazı önemli arsenik bileşikleri ve pKa değerleri verilmiştir[17].

| Analit | Kısaltma | Molekül Yapısı | pKa |
|---------------------------|-------------------------------|---|-----------------------|
| Arsenit | As (III) | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 9.23 |
| Arsenat | As(V) | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 2.25 6.77 11.60 |
| Monometil Arsonik Asit | MMA | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 3.6 8.2 |
| Dimetil Arsinik Asit | DMA | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1.3 6.2 |
| Arseno Betain | AsB | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 2.18 |
| Arsenocholine | AsC | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | - |
| Trimetil Arsin Oksit | TMAO | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 3.6 |
| Tetrametil Arsonyum İyonu | TMA _s ⁺ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | - |

Tablo 2.2. Bazı Önemli Organik Ve İnorganik Arsenik Bileşikleri

2.5. Arsenik Kimyası

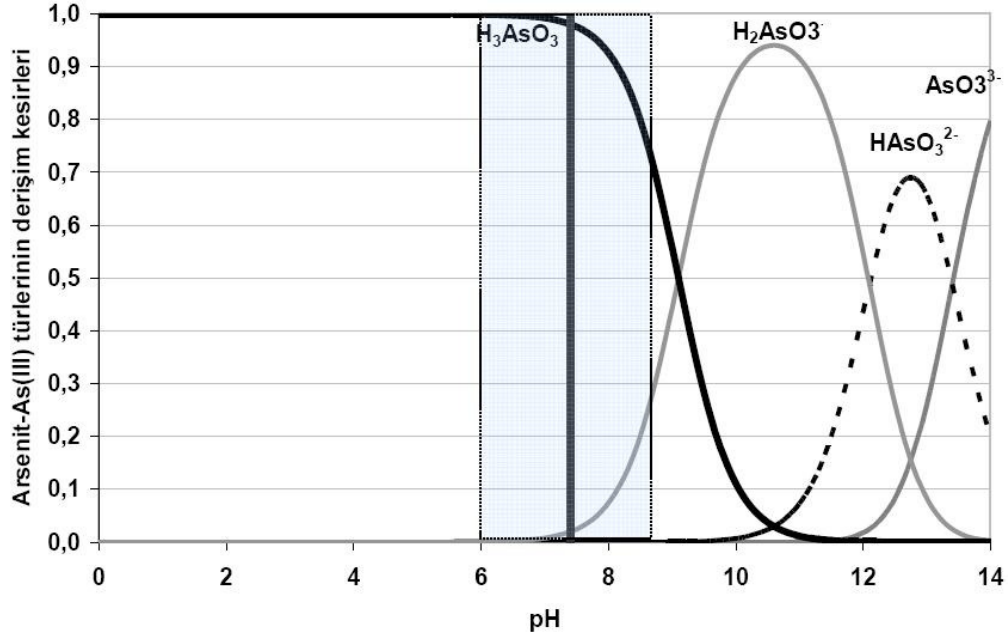
Doğal sularda daha çok inorganik sınıftan bileşiklere rastlanır. İnorganik arsenik, çeşitli koşullar altında -3, 0, +3 ve +5 gibi birçok yükseltgenme basamağına sahiptir. Buna rağmen sulu ortamda As0 metali (metalloid) oldukça nadir bulunur. İnorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli eksi yüklü anyonlar şeklinde bulunur. Artı üçdeğerlikli arseniğin, eksi üç değerlikli arsenit olarak bilinen anyonuna (AsO_3^{3-}) dayalı asitlik türlerine (HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3 , H_3AsO_3) ilişkin denklemler ve asitlik sabitleri (pKa değerleri) aşağıda sunulmuştur [18].



Bu değerler kullanılarak suyun çeşitli pH değerlerindeki türlerin dağılımına ilişkin kesirler aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır ve pH'a karşı değişim grafiği Şekil 2.1 'de sunulmuştur.

$$\delta_{\text{H}_n\text{B}} = \frac{\beta_{\text{H}_n} [\text{H}^+]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_{\text{H}_n} [\text{H}^+]^n}$$

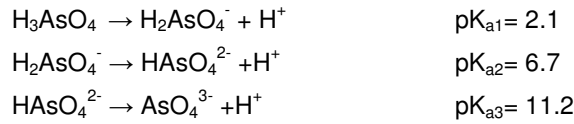
Burada, δ , ele alınan türün derişim kesri, n, protonlanma düzeyi, N, en çok protonlanma düzeyi, β ise asitlik sabitliğı olarak ifade edilmektedir [19].



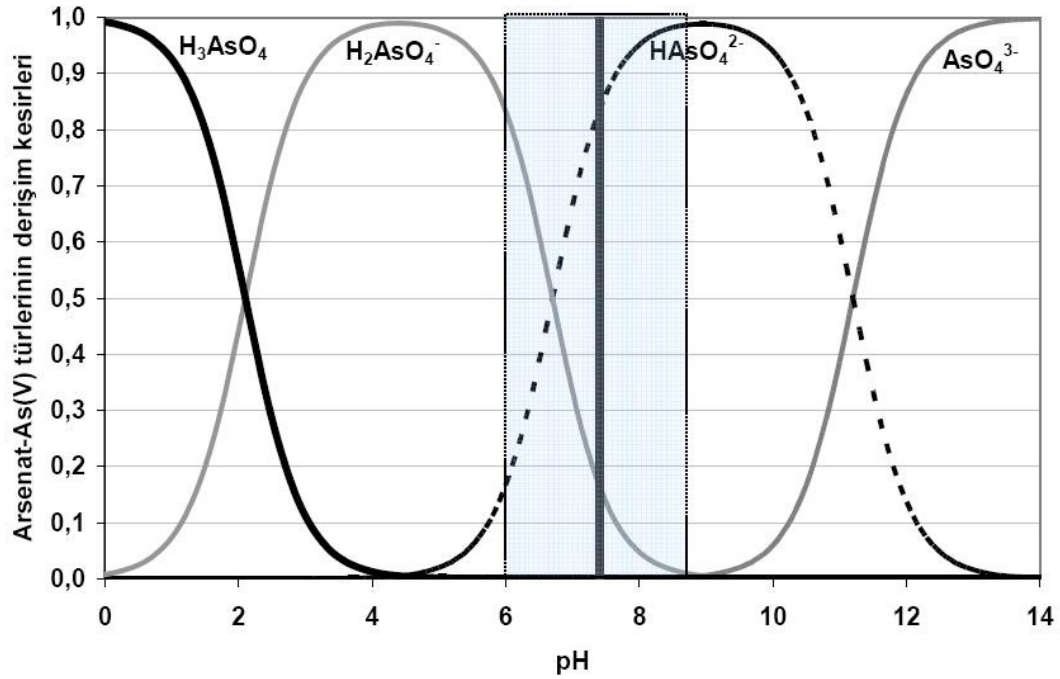
Şekil 2.1. Üç Değerlikli Arsenik Türlerinin Dağılım Kesirleri

Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 değerleri arasında toplam derişim arsenit türleri arasında, yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik $H_2AsO_3^-$ türleri tarafından paylaşılır. Suyun pH'ı 6 değerinde ortamda tamamen H_3AsO_3 türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça $H_2AsO_3^-$ türü de ortaya çıkmaya başlar. pH 9 değerinde ise, ortamda %70 oranında H_3AsO_3 , % 30 oranında ise $H_2AsO_3^-$ bulunmaktadır.

Artı beş değerlikli arseniğin, yine eksi üç değerlikli arsenat (AsO_4^{3-}) iyonunun değişik asitlik düzeyi türleri olan $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 anyonları için asitlik sabitleri ise aşağıda verildiği gibidir [18].



Suyun değişen pH değerlerine karşılık arsenik (V) türlerinin dağılımı benzer şekilde hesaplanarak, Şekil 2.2 'de grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 2.2. Beş Değerlikli Arsenik Türlerinin pH İle Değişen Bulunma Kesirleri

Beş değerlikli arsenik, üç değerlikli arseniğinin aksine, suyun pH aralığı olan 6 ile 9 arasında anyonik türler ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) halinde bulunur. İkinci asitlik sabitine ($pK_{a2}=6.7$) eşit pH değerinde ise tek değerlikli $H_2AsO_4^-$ ve iki değerlikli $HAsO_4^{2-}$ anyon türlerinin dağılımları birbirine eşittir.

pH değerinin 7.4 olan sudaki türlerin dağılımı, $H_2AsO_4^-$ için %20 oluyorken, $HAsO_4^{2-}$ için %80 olmaktadır.

Aynı pH değerine sahip suda bulunmalarına rağmen, arseniğin artı üç ve beş değerlikli türlerinin dağılımının anlamlı farklılığı, arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde, türleştirmenin önemini ortaya koymaktadır[20].

2.6. Arsenik Giderim Yöntemleri

Farklı türlerinin gösterdiği farklı yüzey özellikleri ve çözünürlük değişimlerine bağlı olarak birçok ayırma yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar başlıca, yükseltgenme çöktürme, birlikte çöktürme, tutunma (sorption) ve iyon değiştirme ile membran teknolojileridir. Geliştirilen bu yöntemler Tablo 2.3 'de karşılaştırılmıştır[21].

| YÖNTEM | | AVANTAJLARI | DEZAVANTAJLARI |
|-----------------------------|----------------------------|---|--|
| Yükseltgenme Çöktürme | Hava ile yükseltgenme | Basit, düşük maliyet, organik ve inorganik yapılar yükseltgenebilir | As (V) uzaklaştırılmasında etkilidir |
| | Kimyasal ile yükseltgenme | Basit, hızlı, az kalıntı | pH ve yükseltgenmenin hassas takibi |
| Koagulasyon Filtrasyon | Alum koagulasyon | Uzun ömürlü, düşük yatırım maliyeti, basit işletim, geniş pH aralığında çalışma imkanı | Toksik atıklar, düşük verim, ön yükseltgenme gerekliliği |
| | Demir koagulasyon | Alüm koagulasyona göre daha verimli | Orta derecede verim, sedimentasyon ve filtrasyon gerekliliği |
| | Kireçle yumuşatma | Ticari kimyasallarlar mevcut | pH ayarlaması |
| Sorption ve İyon değişim | Etkin alümina | Yaygın ticari ürünleri mevcut | Beş rejenerasyon adımı sonrasında yenisi ile değiştirilmeli |
| | Demir temelli tutucular | Ucuz, rejenerasyon gerektirmez, hem As (III) hem de As (V) uzaklaştırılmasında etkilidir. | Standart değildir. toksik atık oluşturabilir. |
| | İyon değiştirici reçineler | Özel geliştirilen ürünlerle As seçiciliği yüksek | Yüksek yatırım maliyeti, rejenerasyon ihtiyacı |
| Membran | Nanofiltrasyon | Yüksek uzaklaştırma verimi | Yüksek yatırım ve işletim maliyeti |
| | Ters ozmoz | Toksik atık oluşturmaz | Yüksek yatırım ve işletim maliyeti |
| | Electrodiyaliz | As dışındaki kirleticileri de uzaklaştırabilir. | Toksik atık oluşturur |

Tablo 2.3. Temel Arsenik Uzaklaştırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması

2.7 Literatürde Arsenik Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

- Salim ve arkadaşları silika seramik kullanılarak batch sistem ile As (III) giderimini çalışmışlardır. Buna göre 90 g silika seramiğin 25 °C de pH 7.5 da 3 saat içinde litresinde 0.5 mg arsenik (III) bulunan bir çözeltiden toplam arseniğin %96' sının giderebildiğini saptamışlardır[22].
- Fe₂O₃ ve Al₂O₃ kullanılarak içme sularındaki As (V) giderilmesi ile ilgili yapılan başka bir çalışmada düşük pH 'da (<7) 20-60 dk temas süresi içinde As(V) in %95 in üzerinde giderilebildiği gözlenmiştir. Fe₂O₃ ve Al₂O₃ kullanılarak max As(V) in adsorbe edildiği pH 6 olduğu ve pH 6'daki As (V) adsorbsiyonunun ise Fe₂O₃ ve Al₂O₃ için sırasıyla 0.66 mg/g ve 0.17 mg/g olduğu bulunmuştur[23].
- Yapılan diğer bir çalışmada sulu ortamdaki As(V) ve As(III) ün adsorbsiyonunu incelemek amacıyla portakal suyu üretimi sırasında ortaya çıkan portakal atığı kullanılmıştır. Atık önce Zr (IV) ile yüklenmiştir. Zirkonyumun portakal atığı üzerine sabitlenmesi ile atık, arsenik giderimi için iyi bir adsorban haline gelmiştir. Arsenit pH 9-10 civarında adsorblanırken, arsenat pH 2-6 arasında adsorblanmıştır. Zr (IV) yüklü portakal atığının max adsorbsiyon kapasiteleri ölçülmüş ve arsenik V ve III için sırasıyla 88 ve 130 mg/g olarak bulunmuştur[24].
- Gua ve arkadaşları tarafından sideritin adsorban olarak denendiği diğer bir çalışmada yeraltı sularındaki As (III) ve As (V) in giderimi için en uygun şartlar belirlenmiştir. Buna göre kapasite As (V) ve As (III) için sırasıyla 0,520 ve 1,040 mg/g olarak bulunmuştur[25].
- Aliminyum emdirilerek aktiflenmiş alumla, batch sistem kullanılarak sulardan As(V) in giderimi için çalışmalar yapılmış. Farklı pH 'lerde alum emdirilmiş aktif alüminanın etkinliğinin aktif alüminadan daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Adsorbsiyon izoterm deneyleri 1-25 mg/L aralığında As (V) in adsorbsiyonuna uyduğu belirlenmiştir[26].
- Yapılan başka bir çalışmada doğal olarak meydana gelen Fe(OH)₃ ile birlikte çökme sonucu sulardan arsenik giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda elle karıştırma ve çökme bitene kadar arsenik gideriminin duyarlılığı ölçülmüştür. Çökmeden 24 saat sonra arsenik gideriminin %88 oranında olduğu belirlenmiştir. Yeterli düzeyde demir varlığında (1.2 mg/L) 3 gün içinde örnek kabının çalkalanması ile demir-arsenik kompleksi çöktürülmüş Bangladesh standartlarındaki arsenik konsantrasyonu 0.10 mg/L'den 0.05 mg/L'ye düşürülmüştür[27].

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskop denir. Söz konusu madde çekirdek, atom veya molekül olabilir. Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki radyasyondan (UV ışınlarından radyo dalgalarına kadar) ancak bazıları absorplar. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Maddelerin bu özelliğinden yararlanarak yapısını, konsantrasyonunu vs. tayin edebiliriz. Element miktarını saptamak amacıyla yaygın olarak kullanılan bu yöntemle 70 kadar elementin 10^{-3} - 10^{-4} mg/g duyarlılık ile tayini yapılabilmektedir.

XVIII. yy 'ın başlarında genellikle kristal ve sıvıların ışık absorpsiyonunun araştırılmasına dayanan çalışmalar sonucu Lambert-Beer ilkesi açıklanmıştır. Bu ilkenin matematiksel ifadesi;

$$A = \log I_0 / I = k.C.d$$

A= Absorbans
I₀= Ortama gelen ışık şiddeti
I= Ortamdan çıkan ışığın şiddeti
k= Absorpsiyon katsayısı
C= konsantrasyon
d= ışığın geçtiği ortamın uzunluğu

Bu cihazda en önemli yeri olan alev ve ark sıcaklığında başlıca şu olaylar meydana gelmektedir;

- Yüksek sıcaklıkta örnek kurur,
- Kurumuş örnek içerisindeki tuzlar gaz molekülleri haline dönüşürler,
- Gaz halindeki tuz molekülleri ayrışarak serbest element atomları verirler,
- Alev içindeki serbest element atomlarından bir kısmı uyarılma sıcaklığına kadar ısınır,

- Gaz halinde uyarılmış olan atomlarla alevde bulunan başka atomlar arasında çeşitli reaksiyonlar olur ve gaz halinde yeni moleküller türer. Böylece ortamda bulunan adsorpsiyon yapacak gaz halindeki atom sayısı azalır[28].

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) için cihazlar, ışık kaynağı, numune tutucu, dalga boyu seçicisi, dedektör, sinyal işleyicisi ve göstergelerden oluşur[29].

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

3.1.1. Işık Kaynakları

AAS'de ışık kaynakları numunedeki atomların absorplayacağı ışınları yayan cihazlardır. Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışık kaynaklarına ait emisyon hatlarının, atomun absorpsiyon hattına eşit veya daha dar olması istenir. Çünkü, geniş emisyon hatlı kaynak kullanılması halinde ölçülen absorbans değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır.

AAS de kullanılan başlıca ışık kaynakları oyuk katot lambaları (çok ve tek elementli), yüksek ışımali oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve sürekli değişim kaynaklarıdır.

Bu kaynaklardan en yaygın kullanılanları oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır[30].

3.1.1.1.Oyuk Katot Lambaları

Bu tür ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk ve silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ile katot arasında 100-400 V 'luk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyon ve elektronlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımı yayırlar. Oyuk katot lambaları, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için o elemente özgü oyuk katot lambasını spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

3.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Bu tür lambalar; As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (≤ 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır.

3.1.1.3. Sürekli Işık Kaynakları

Sürekli ışık kaynakları sınıfında hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları yer alır. Çok iyi kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yaptıklarından, analiz yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırır. Fakat atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Sürekli ışık kaynağının yaydığı geniş dalga boyu aralığındaki ışımının atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülmeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanılmaları uygun değildir[31].

3.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların en önemli işlevi, örnekteki molekül veya iyonların temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik absorpsiyon olayında en kritik işlemdir. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır ve tayin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğru orantılıdır[31].

Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılırlar[30].

3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

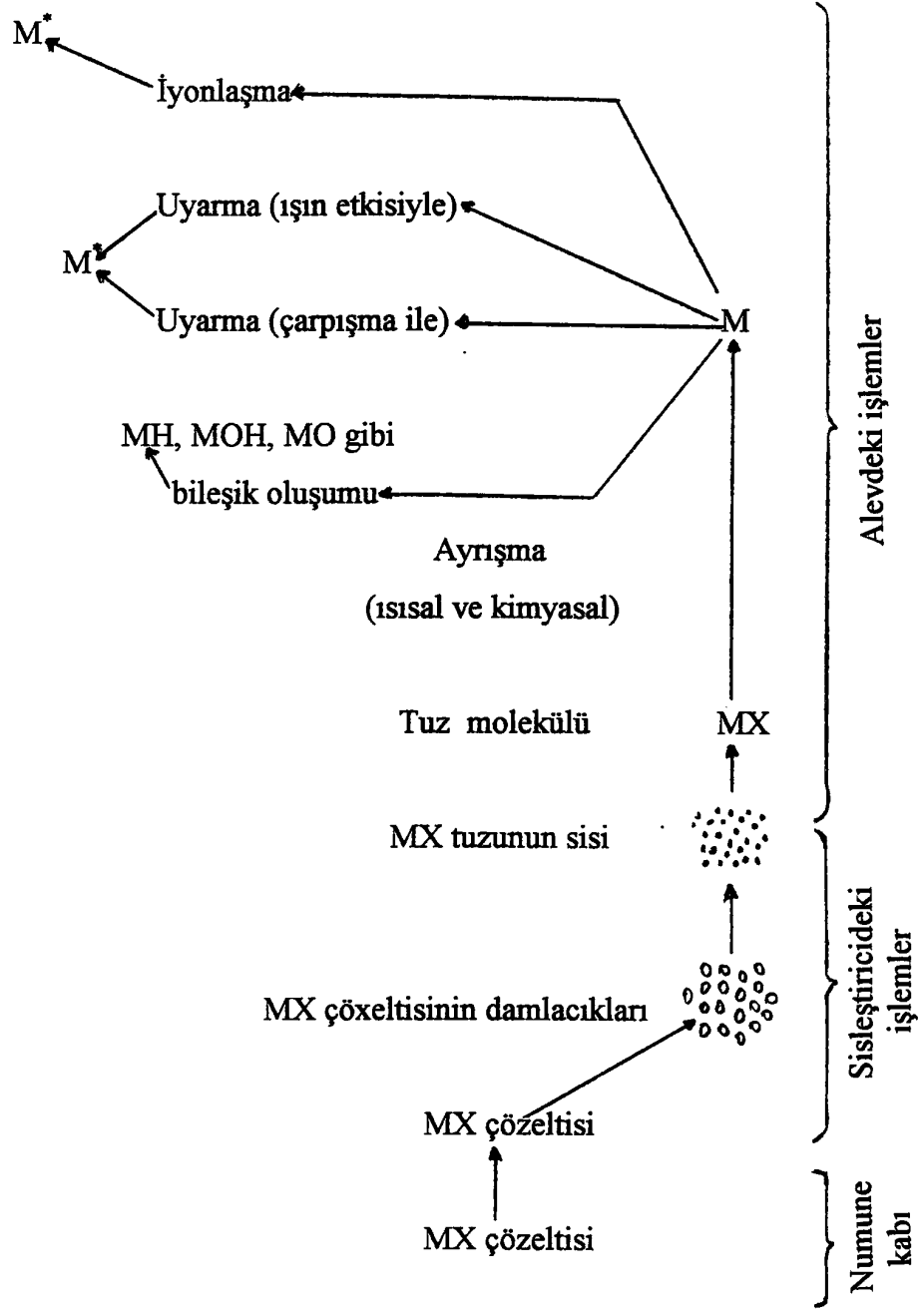
Numuneyi atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genellikle yakıcı gaz olarak hava, O_2 ve N_2O , yanıcı gaz olarak da H_2 , C_2H_2 , doğal gaz veya bütan gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin sıcaklıkları ve yanma hızları Tablo 3.1' de görülmektedir.

| Gaz karışımı | | Yanma hızı (cm/s) | Alev sıcaklığı (°C) |
|-------------------------------|-----------|------------------------|--------------------------|
| Yakıcı | Yanıcı | | |
| Hava | Doğal gaz | 55 | 1840 |
| Hava | Metan | 70 | 1875 |
| Hava | Propan | 80 | 1930 |
| Hava | Hidrojen | 440 | 2045 |
| Hava | Asetilen | 160 | 2300 |
| N ₂ O ₂ | Asetilen | 180 | 2750 |
| Oksijen | Hidrojen | 1150 | 2660 |
| Oksijen | Siyanojen | 140 | 4500 |
| Oksijen | Asetilen | 2480 | 3100 |

Tablo 3.1. Bazı Alev Türlerinin Sıcaklıkları Ve Yanma Hızları

Bu sistemlerde numune çözeltisi, aleve havalı bir sisleştirci ile püskürtülür ve çözeltinin aleve ulaşmasıyla atomlaşma olayı başlar. Önce çözücü buharlaşarak çözelti damlacıkları kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır[32].

Katı tanecikler alevin sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişimlere uğrarlar. Organik maddeler yanar, inorganik maddeler ise birbirleri ile veya alevdeki gazlarla reaksiyon verirler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra, oluşan gaz molekülleri sıcaklık etkisiyle atomlarına ayrılır. Bu ayrışma olayı bir denge reaksiyonu olup buna paralel yürüyen birçok reaksiyonda söz konusu olduğundan, alevdeki olaylar çok karmaşıktır. Alevde meydana gelen bu olaylar Şekil 3.1 'de şematik olarak gösterilmiştir[30].



Şekil 3.1. Alevde Meydana Gelen Olayların Şematik Olarak Gösterilmesi

Alev oluşumunda çeşitli gazlar kullanılabilir. Alev başlıkları da bu gaz karışımlarına bağlı olarak değişebilir. Değişik alev başlıkları kullanmadaki amaç, alev başlığı içinde alevin yayılma hızının, gazların akış hızından daha hızlı olmasını sağlamaktır[31].

AAS' de en çok kullanılan alev hava / C₂H₂ alevidir. Bu karışım pek çok element için uygun bir çevre oluşturur ve atomlaşma için yeterli sıcaklığı sağlar. Bazı durumlarda, ortaya çıkabilecek iyonlaşmalara (alkali metaller) dikkat edilmelidir. Bu alev, geniş bir spektral aralıkta geçirendir ve sadece 230 nm' nin altında absorpsiyon yaptığı görülür. Ayrıca emisyonu da çok düşüktür ve bu sebeple pek çok element için idealdir. Genel olarak, bu alev, stokiyometrik veya düşük oranda yükseltgen olarak çalıştırılır. Bununla beraber alev gazlarının oranı değiştirilerek de gerektiği gibi kullanılabilir. Hava / C₂H₂ alevinin dezavantajı, sıcaklığın oksit bağlarının parçalanmasını veya alevde bu tür bağların oluşmasını önlemede yetersiz olmasıdır. Bu nedenle, kontrolü zor olan çok sayıda girişimin ortaya çıktığı yakıtça zengin hava / C₂H₂ alevinde Mo, Sn ve özellikle Cr' un tayini problemlidir. Yaklaşık 30 kadar element çok kararlı oksit oluşturmaları sebebiyle hava / C₂H₂ alevi kullanılarak tayin edilemez.

Alevdeki en önemli gelişme Willis tarafından N₂O / C₂H₂ alevinin bulunmasıdır. Bu sıcak alev, hava / C₂H₂ alevinde zorluklar çıkaran bütün metaller için istenilen kimyasal, termal ve optik çevreyi sağlar. Pek çok araştırmacı yaptıkları çalışmalarda bu alevin girişimsiz olduğunu bulmuştur. Bununla beraber N₂O / C₂H₂ alevi iki dezavantaja sahiptir. Birincisi pek çok element bu sıcak alevde az ya da çok olmak üzere iyonlaşır ve bu sebeple indirgen özellik gösterir. İkincisi ise alev bağıllı olarak kuvvetli emisyonu sahiptir. İyonlaşma girişimi, daha kolay iyonlaşan maddelerin ilavesiyle bastırılabilirse de, emisyon ara sırada olsa, gerçek zorlukların ortaya çıkmasına sebep olabilir. Her şeye rağmen, kararlı oksit oluşturan elementlerin analizinde N₂O / C₂H₂ alevinin üstünlüğü kesindir[30].

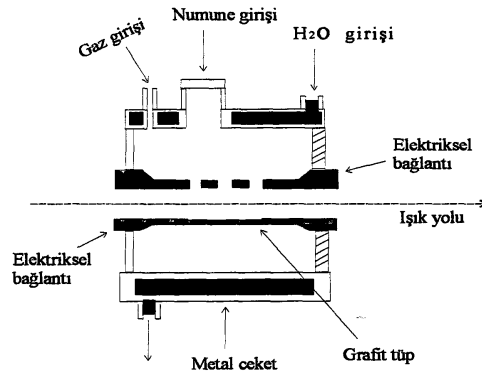
3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar (Elektrotermal)

AAS' de rutin analizlerde numunenin atomlaştırılmasında çoğunlukla alev kullanılır. Duyarlılık ve gözlenebilir sınırların daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılma zorluğunu ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamalar, alev yerine elektrotermal atomlaştırıcıların gelişmesine sebep olmuştur. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılan grafit fırınlar ve flamanlar, numune kayıkcıkları ve metal flamanları şeklindeki atomlaştırıcılardır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı alev nazaran daha zor ve pahalıdır. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar, numunenin konulacağı küçük bir deliğin bulunduğu

20–30 mm uzunluğunda ve 5–10 mm çapında karbon veya grafitten yapılmış tüplerdir. Bunlara grafit fırınlar denir ve uçlarından uygulanan yüksek elektrik akımı ile (birkaç yüz amper) çok hızlı bir şekilde ısıtılırlar. Böylece atomlaşma için gerekli sıcaklık sağlanmış olur.

Grafit fırın, ilk kez bir Rus bilim adamı olan B.V.L. 'un tarafından geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Tüp, ortası delik grafit bir silindir olup içi tantalyum kaplıdır. Numune, ayrı bir grafit elektrot üzerine yerleştirilip kurutulduktan sonra elektrotla birlikte fırının deliğine getirilir ve fırının iki ucundan güç uygulanarak numunenin atomlaştırılması sağlanır. Daha sonra bu tasarım birçok kimse tarafından da geliştirilmiştir. Bunların içinde en çok kullanılanı Massmann tipi grafit fırınlardır. En önemli farkı, numunenin bir mikropipet vasıtasıyla fırının içerisine konulmasıdır.



Şekil 3.2. Massmann Tipi Grafit Fırın

Grafit fırınlarda oksidasyonu önlemek ya da en aza indirmek için yüzeyden sürekli inert bir gaz geçirilir. Genelde argon ve azot gazları kullanılır. Argon reaksiyon vermemesi ve UV ışınını absorplamaması nedeniyle daha çok tercih edilir. Alevsiz atomlaştırıcıların en önemli özelliği kısmen kapalı bir ortam olmasından dolayı atomların daha uzun süre ortamda kalmalarıdır. Böylece hassasiyet artmış olur.

Çok az numune kullanılması, alev püskürtülmesi zor olan viskoz sıvıların kolayca analiz edilebilmesi, sinyal/gürültü oranının büyük olması, atomik buharın analitik hacim içindeki alıkonma süresinin büyük olmasından dolayı, elektrotermal atomlaştırıcı AAS' nin duyarlılığı alev göre 10^4-10^5 kat daha fazladır. Bunların yanı sıra, pahalı olmaları, kesinliğin alev göre iyi olmaması yani tekrarlanan analizlerde aynı neticenin elde edilmemesi ve girişimlerin daha fazla

olması dezavantajlarıdır. Kesinliğin iyi olmamasının sebeplerinden birisi numunenin atomlaştırıcıya verilmesidir. Her seferinde aynı miktarı sağlamak zordur. Diğer bir neden ise numune miktarının az ve sıcaklığın sabit olmamasıdır. Elektrikle çalıştığı için optimizasyonu zordur.

Alev ile grafit fırının karşılaştırılmasının bir özeti Tablo 3.2 ' de verilmiştir.

| Alev | Grafit Fırın |
|---|--|
| Sürekli atomlaşma | Geçici atomlaşma |
| Gerekli numune miktarı en az 200 µL | Gerekli numune miktarı 1µL |
| Numunenin %5 - %20' si kullanılır | Toplam kütle kullanılır |
| Katılar için kısmen uygun | Katılar için kısmen uygun |
| Numune alev gazıyla seyreltilir | Numune seyreltilmesi minimum |
| Numune gazlarla ısıtılır | Numune grafit fırın duvarları ile ısıtılır |
| Kesinlik iyi | Duyarlılık iyi |
| | Girişimler daha fazla |
| Sıcaklık verilen gaz türü ve karışımı için sabittir | Sıcaklık ayarlanabilir ve programlanabilir |
| | Analiz süresi aleve göre daha uzun |
| Alev şartlarının optimizasyonu bağıl olarak kolaydır. | Optimizasyon zordur |
| | Pahalı bir sistem |

Tablo 3.2. Alev Ve Grafit Fırının Karşılaştırılması [30]

3.1.3. Monokromatörler

Spektrofotometrelerde numuneye gelen veya geçen ışığın spektral hatlarına veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlardır. Tüm aletlerde monokromatörlerin görevleri ve çalışmaları aynıdır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına (odaklama düzlemi) sahiptirler. AAS' de kullanılan monokromatörün başlıca görevi, çalışılan elementin analiz hattını, ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Deneyler 0,2 nm' lik bant genişliğinin pratikte bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir. AAS' de monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır.

3.1.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), ard arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot (emisyon katodu) ve en sonda bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir. Katot Cs-Sb alaşımı gibi kolay iyonlaşan bir materyal ile kaplanmıştır. Monokromatörden gelen bir foton, fotokatot yüzeyine çarptığında bir elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda doğru çekilir ve uygulanan gerilimle orantılı bir kinetik enerji ile ona çarpar. Bunun sonucunda birinci dinot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarptıklarında çok daha fazla sayıda elektron fırlatılır ve bu işlem böylece sürer gider. Bütün bu işlem 5 ns civarında gerçekleşir ve sonunda 1 mA lik akımı oluşur. Dedektöre yazıcı bağlanabildiği gibi bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişimde okunabilir[33].

3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayinler standartlar ile karşılaştırma şeklinde yapıldığında, numune ve standartların atomlaşma ortamında farklı davranmaları girişim olarak tanımlanır. Girişimler, kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır.

Fiziksel ve kimyasal girişimler, birim hacimde oluşan temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

3.2.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, analiz elementinin tam olarak atomlaşma verimini değiştiren herhangi bir bileşik oluşumu ile ortaya çıkar. Analiz elementinin zor çözünen veya güç atomlaşan kararlı bir tuzunun oluşumu, atomlaşma verimini azaltır. Bazı durumlarda da element daha uçucu bileşiklere dönüşebilir.

Birçok kimyasal girişim, alev ve grafit fırınının sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevreyi değiştirerek yok edilebilir. Kimyasal girişimleri gidermek için uygulanan yöntemler şöyledir;

1. Standart çözeltilere de girişim yapan iyonlardan eklenir, yani numune ve standart matriksi birbirine benzetilir.
2. Çözeltiye, girişim yapan iyonlarla daha sağlam bir yapı oluşturan maddeler ilave edilerek, analiz elementinin serbest kalması sağlanır.
3. Tayin edilecek element ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme metodu uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan, alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez[33].

| Analit | Girişen Element / İyon | Reaktif / Tip |
|----------------|--|--------------------------------|
| Mg, Ca | Al, Si, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ | La/R |
| Na, Mg, K | Al, Fe, | Ba/R |
| Sr | Al, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ | Nd, Sm, Y, Pr/R |
| Mg, Ca, Sr, Ba | Al, Fe, Th, Lantanitler, Si, B, Cr, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ | Gliserol, HClO ₄ /S |
| Na, Cr | Al, | NH ₄ Cl/S |
| Mo | Sr, Ca, Ba, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , | NH ₄ Cl/S |
| Ca | PO ₄ ³⁻ | Manitol, Etilen, Glikol/S |
| Mg, Ca | Se, Te, Al, Si, NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ | EDTA/S |

Tablo 3.3. Bazı Elementlerin Serbest Bırakma Ve Kompleks Reaktifleri [34]

3.2.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler numune ve standart çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk ve çözücü türü gibi farklı fiziksel özellik göstermeleri sonucu ortaya çıkar. Çünkü bu özellik farkı alevde sisleştirme verimliliğini ve sıcaklığı etkiler. Örneğin; bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz ilave edilerek arttırılırsa, daha az numune emilir ve damlacıklar büyür. Bu durumda başlığın karıştırma bölmesinde daha çok çözelti yoğunlaşır ve aleve ulanan numune miktarı azalır. Bu girişimin, %1'lik tuz derişiminden sonra önemli olmaya başlar. Protein ve şeker gibi organik makro moleküllerin etkisi saf inorganik tuzlardan daha büyüktür.

Fiziksel girişimler alevli sistemlerde püskürtme sırasında, grafit fırınlarda ise numunenin enjekte edilmesi sırasında ortaya çıkar. Fakat bu girişimler grafit fırınlarda daha az görülür.

Fiziksel girişimler numune ve standart çözeltilerin fiziksel özelliklerini birbirine benzetilerek (seyreltme vs.) azaltılabilir. Ya da analiz elementi ekstraksiyon, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standartlarınkine benzeyen bir ortama alınabilir ve tamamen fiziksel girişimlerden kurtarılır. Standart ekleme metodu da bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından birisidir.

Fiziksel girişimlerde kimyasal girişimler gibi atomlaşma verimini etkiler. Atom sayısı azaldığından, çoğunlukla bir negatif etki söz konusudur.

3.2.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa ve iyonlaşma girişimine bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali gerekenden küçük olur.

İyonlaşma girişimini önlemek için iki yöntem vardır. Birinci yöntemde, söz konusu element daha düşük sıcaklıklara atomlaşır. Bu yöntem alkali elementler için uygundur. Çünkü bu elementler hava/C₂H₂ alevinde iyonlaşabildiği halde, daha soğuk olan hava/H₂ alevinde hemen hemen hiç iyonlaşmazlar. Fakat bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma da azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkar.

İkinci yöntemde ise, ortama iyonlaşma enerjisi analiz elementinden daha düşük olan bir element ilave edilir. Atomlaştırıcıda bu elementin iyonlaşması sonucu elektron yoğunluğu artırılarak denge sola kaydırılır.



Bu amaçla numuneye ve standart çözeltilere aşırı miktarda kolaylıkla iyonlaşabilen K ve Cs gibi elementler eklenir.

3.2.4. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyonla analizlerde en önemli hata kaynaklarından birisi de ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olacaktır.

AAS ile analiz yapıldığında zemin girişimi mutlaka düzeltilmelidir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmekte kullanılan bütün yöntemlerde toplam absorbans değerleri ölçülür ve zemin girişiminden doğan absorbans bundan çıkarılır.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması metodu, Zeeman metodu ve Smith-Hieftje metodudur. Ticari aletlerde daha çok sürekli kaynak ve Zeeman teknikleri kullanılmaktadır.

3.2.5. Spektral Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde iki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi analiz elementinin absorpsiyon hattının numunedeki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İkinci sebep ise çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa, birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda, beklenenden fazla sinyal gözlenir. Bunu önlemek için, ya girişim yapan element ortamdan uzaklaştırılır ya da analiz elementinin başka bir hattı kullanılır[33].

4.ADSORPSİYON

Bir sulu fazın temasta bulunduğu çözültiden gerek kendisine ait ve gerekse yabancı olan iyonları bağlamasına adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon işlemi için en uygun maddeler, gözenekli yapıya sahip yani yüzeyi çok büyük olan maddelerdir. Odun kömürü, silika jel ve alümina en etkin adsorpsiyon araçlarıdır. Sabit basınç altında tutulan bir gaz veya buhar ısıtılarak yüzeyi temizlenmiş bir katı ile temas ettirilirse, gaz veya buharın hacminin küçüldüğü görülür. Eğer aynı işlem sabit hacim altında yapılırsa gaz veya buharın basıncının düştüğü gözlenir. Öyleyse gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu tutulma iki türlü olasıdır. Birincisi gaz veya buhar moleküllerinin katı içinde homojen olarak çözünmesi, ikincisi ise katı yüzeyinde tutunmasıdır. Birinci olguya adsorpsiyon, ikinciye ise adsorpsiyon adı verilir. Her iki olguda birlikte varsa sorpsiyon deyimini kullanılır. 3 tür adsorpsiyon vardır: Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur.

4.1.Adsorpsiyon Türleri

4.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmış şekli olan fizosorpsiyonda adsorblyıcı ile adsorblanan madde arasında dispersiyon veya dipolar etkileşme türünden bir Van der Waals etkileşmesi vardır. Van der Waals etkileşmeleri uzun mesafelidirler, zayıftırlar ve örgü titreşimleri halinde adsorbe edilerek termal hareket biçiminde değerlendirilebilirler.

Fiziksel adsorpsiyon entalpisi, ısı kapasitesi bilinen bir numunenin sıcaklığındaki yükselme kaydedilmek suretiyle ölçülebilir. Tipik entalpi değerleri -20 kJ/mol aralığındadır. Bu küçük entalpi değişimi bağ kırılmasına yol açmaya yeterli değildir ve dolayısıyla fiziksel olarak adsorbe olmuş bir molekül tarafından rahatsız edilmiş olsa dahi kendi kimliğini korur. Adsorblanan molekül arasında genellikle Van der Waals kuvvetleri oluşacağından, fiziksel adsorpsiyona çoğunlukla adsorblanan maddenin çok tabakalı bir yapı oluşturması durumunda rastlanır.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta ve hızlı meydana gelir, olay dönüşümlüdür. Bu nedenle, gaz basıncı veya derişimi düşürülerek adsorblanan moleküller kolaylıkla yerlerinden oynanabilirler. Gazların fiziksel adsorpsiyonunda kondenzasyona benzer kuvvetler

oluşur. Aynı moleküllere ilişkin adsorbsiyon ısısı genellikle kondenzasyon ısısına yakın bir değer alır.

4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kemisorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon olayında yüzeye bağlanan tanecikler genellikle bir kovalent bağ oluşturmak suretiyle alı konurlar ve adsorblanan madde ile olan koordinasyon sayısını maksimum kılacak merkezler bulma eğilimine girerler. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi -200kJ/mol civarındadır.

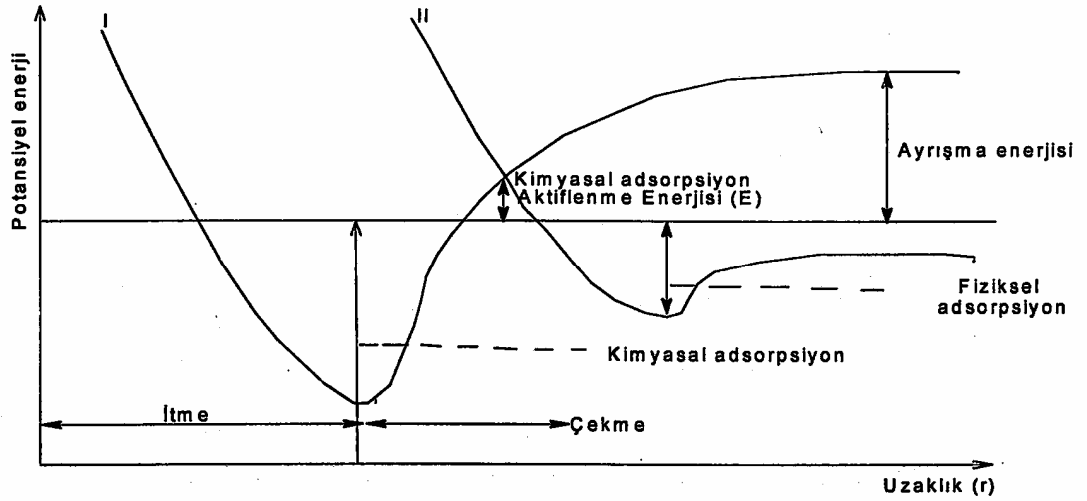
Özel haller dışında kimyasal adsorbsiyonun ekzotermik olması beklenir. Kimyasal adsorbsiyonda spesifik kimyasal bağlar yüzeydeki gelişigüzel alanlarda meydana gelir. Adsorblanan moleküller, komsu alanları işgal etme eğiliminde değildirlir ve yüzey tamamen örtüldüğünde adsorpsiyon tamamlanır. Fiziksel adsorbsiyonda ise bağlar daha zayıftır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir. Adsorblanan moleküller bir diğerine bağlanabileceği için, ilk tabaka tamamlanmadan ikinci bir tabaka oluşturmaya başlar. Bütün yüzey alanları bağ yapmaya devam eder [35, 36].

4.1.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

- Fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılabilir.
- Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.
- Fiziksel adsorpsiyonda adsorplayıcı - adsorplanan ikilisinin türü önemli değildir, ama kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı - adsorplanan arasında kimyasal bir ilgi olmalıdır.
- Fiziksel adsorpsiyon hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktifleşme enerjisi belirler.
- Sıcaklık artarsa fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek veya çok moleküllü olabilir.

- Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Bu kimyasal desorpsiyon daha zordur ve orada bir kimyasal ürün olabilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark şekil 4.1 de potansiyel enerji eğrisiyle gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Potansiyel Enerji Eğrileri

Şekil 4.1 de adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I- eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II- eğrisi de fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan, diğerine, enerjide bir değişme olmadan geçebilir. Eğer fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşı gelir. Her iki adsorpsiyon olayı gerçekleşiyorsa önce fiziksel adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Burada su sonuç çıkarılabilir; gaz önce fiziksel olarak adsorplanıp, sonra da katı ile kimyasal bağ etkileşimine girerek kimyasal olarak adsorplanmaktadır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmenin en iyi yolu adsorplanan moleküllerinin IR spektrumunun incelenmesinden anlaşılabilir. Gazın fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltisindeki IR spektrumu ile, katı yüzeyinde adsorpsiyonu sonucunda verdiği IR spektrumları karşılaştırılır. λ 'da değişiklik yoksa fiziksel adsorpsiyon, başka dalga boyunda pik varsa kimyasal adsorpsiyondur.

4.1.4. İyonik Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorblanan yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır, iyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorblanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorbsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorbsiyon işlemini tek bir adsorbsiyon çeşidi ile açıklamak zordur [37, 38].

4.2. Adsorplama Prosesine Etki Eden Faktörler

4.2.1. Yüzey Alanı

Adsorplama bir yüzey olayı olup adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplamada kullanılan alanın toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir. Adsorbanın birim ağırlığına karşı adsorplanan madde miktarı, katı maddenin porozitesine bağlı olarak artar. Yüzey alanının partikül şekline göre aktif alan değişmektedir. Örnek olarak 1 m³ küresel materyal, 4,8 m² aktif alana sahip olmaktadır. Partikül boyutuna bağlı olarak, eğer cm³'lük materyal 0,1 cm boyutundaki küçük parçalara ayrılırsa 600 cm², 0,001 cm'lik parçalara ayrılırsa 600 m²'lik yüzey alanına sahip olacaktır.

4.2.2. Adsorplanan Maddenin Yapısı

Çözeltiden herhangi bir adsorplama olayında, adsorplamanın ani bir olay olduğu ve çözünen madde çözünürlüğünün adsorplama dengesini büyük oranda kontrol ettiği bilinmektedir. Adsorplama olayında çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Adsorpsiyonla çözeltiden uzaklaştırılan çözünmüş maddenin kimyasal karakteri hakkında Lundelius (1920) kuralıyla önceden bilgi sahibi olabiliriz.

Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çözünürlük kabiliyeti ve çözünen-çözücü bağ kuvvetlerinin artması ile adsorplama derecesi düşer. Lundelius kuralına uyan ve sistemin birçok örneklerinde ifade edilebilen çeşitli açıklamalar vardır. Bu yüzden birçok adsorplama olaylarının yarı kantitatif durumlarında sadece Lundelius kuralı uygulanır.

4.2.3. pH

Adsorplanan çözünenin pH'si, birkaç nedenle adsorplama hızını etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplama prosesi çözünenin pH'si tarafından engellenmektedir. Bu nedenle asidik ve bazik bileşenlerin iyonlaşma oranları, dolayısıyla çözünenin iyonizasyon derecelerini kontrol ettiğinden pH çözüntide meydana gelen adsorpsiyon olayını etkilemektedir.

4.2.4. Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle genellikle adsorplama dereceleri artar. Adsorplama prosesindeki entalpinin değişmesi, adsorplama olayının ekzotermik bir reaksiyon olmasından veya kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Böylece sıcaklıktaki küçük değişiklikler önemli derecede adsorplama proses değişikliklerine sebep olmazlar. Adsorplama hızının sıcaklığa bağlılığı, aktivasyon enerjisi (E_a) ile ifade edilir. Adsorpsiyon tipi, Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi ile belirlenmektedir. Bununla birlikte enerji parametreleri (ΔE_a , ΔH ve ΔS), su ve atık su arıtma sistemlerindeki adsorplama prosesine etki eden ve göz önüne alınması gereken önemli parametrelerdir. Bu parametreler aşağıdaki bağıntılarla belirlenir.

$$\Delta H \text{ (Standart Entalpi Değişimi); } \ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

bağıntısıyla,

$$\Delta G \text{ (Standart Enerji Değişimi); } \Delta G = - R T \ln K$$

bağıntısıyla;

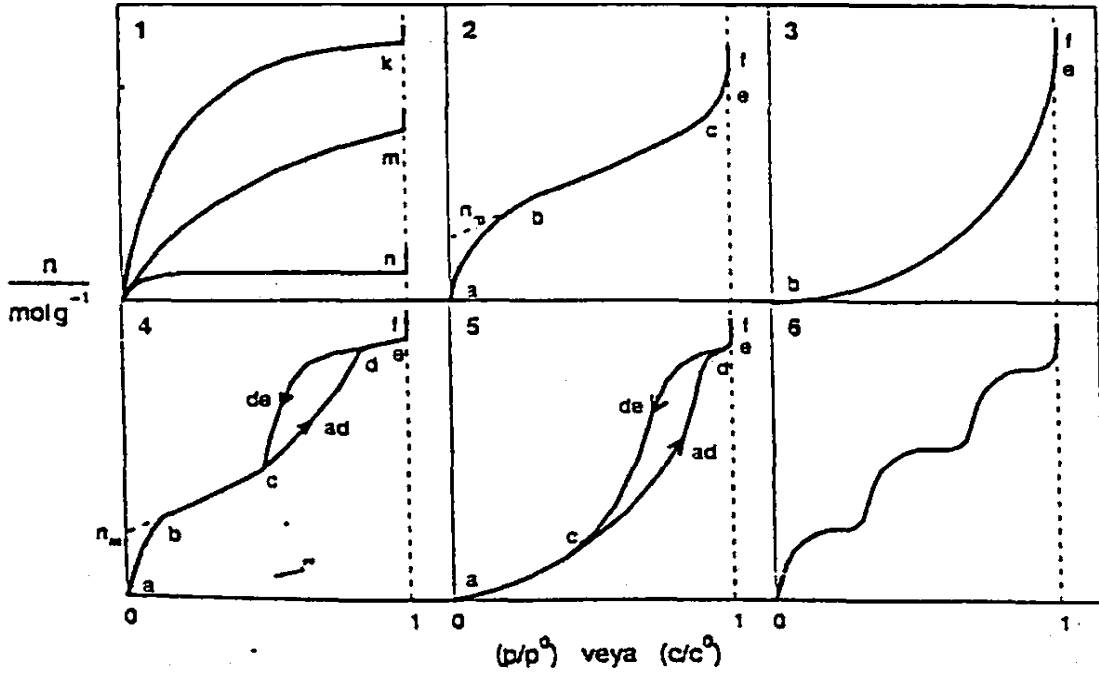
$$\Delta S \text{ (Entropi Değişimi); } \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

bağıntısıyla bulunur [39].

4.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermeleri denir.

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.2 de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözültüler için de geçerlidir. Şekilde verilen p/p° bağıl denge basıncını, c/c° ise bağıl denge derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Burada p° doymun buharın basıncını, c° ise doymun çözültinin derişimini yani çözünürlüğü vermektedir. Aynı izotermeler p/p° yerine p denge basıncını ve c/c° yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^\circ=1$ ya da $c/c^\circ=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktaadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış olur.



Şekil 4.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin 6 Karakteristik Tipi

1) Monomoleküler yani tek tabaka olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilere benzemektedir. Mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomerik olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorblama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomerik olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında sekil olarak birbirine benzemektedir. Çözeltilerin adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak çıkmaktadır.

2) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır, izotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır.

3) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidisinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

4) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histeresi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir, izotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve cd parçası boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadırlar. Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmektedir.

5) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir, izotermin ac parçası boyunca tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplanma ve cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

6) Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzerler[35].

Adsorpsiyon kapasitesi için kütle dengesi aşağıda verildiği şekilde yazılır.

$$q = \frac{(C_o - C_e) V}{m}$$

burada C_o ve C_e , başlangıç ve denge konsantrasyonları(mg/l); V , deney hacmi (l) ve m , adsorbent miktarı (g) dır. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Bundan dolayı adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat (adsorbe olan madde) için denge şartlarını göstermekte ve adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonu olmaktadır. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir, küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Uygulamada en çok karşılaşılan izotermi Freundlich, Langmuir ve BET(Brunauer, Emmett, Teller) izotermidir.

4.3.1. Freundlich İzotermi

1906'da Freundlich tarafından ortaya konan ilk adsorpsiyon izoterm denklemdir. Bu ampirik model çok tabakalı adsorpsiyon gibi heterojen yüzeylerde ideal olmayan adsorpsiyona uygulanabilmekte ve aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir;

$$q_e = k_F C_e^{1/n_e}$$

Denklem sıklıkla, eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak, lineer formda kullanılır.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Eşitlikte yer alan k_f ve n , izoterm sabitleridir.

4.3.2. Langmuir İzotermi

1918'de Langmuir tarafından geliştirilmiş teorik denge izotermi, adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu ve her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapabileceğini, dolayısıyla meydana gelen tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını kabul eder. Yanı sıra tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit çekim uygular ve adsorbe olan molekül bitişik alandaki molekül ile etkileşimde olmaz. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izotermi katı yüzeyler üzerindeki aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklar. Model, deneysel çalışmaların geniş değişimlerine uygunluk göstermekte ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmektedir;

$$q = \frac{aC}{1 + bC}$$

q = bir gram adsorban tarafından adsorplanan gram miktarı,

a ve b = sabitler,

C = denge konsantrasyonudur.

Yukarıdaki denklem lineer biçimde yazıldığı zaman, şu hale gelmektedir.

$$\frac{C}{q} = (1/a) + (b/a)C$$

Apsise C, ordinata da C/q değerleri konularak çizilen grafiğin bir doğru sergilemesi, adsorplamanın Langmuir denklemine uyumluluğunu göstermektedir. Doğrunun eğimi b/a' yı, ordinatı kestiği nokta ise 1/a' yı verir.

4.3.3. BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller ise, birden fazla molekül tabakalı adsorpsiyonlara uygulanabilen bir denklem geliştirmişlerdir. Bunlar birinci tabakanın dışındaki diğer tabakaların adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondasyon ısısına eşit olduğunu kabul ederek,

$$\frac{C}{a(C_0-C)} = \frac{1}{a' h} + \frac{(h-1)C}{a' h C_0}$$

denklemini elde etmişlerdir. Burada, adsorpsiyon verileri BET denkleminle uyum sağladığı zaman, elde edilen doğrunun eğiminden faydalanılarak tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon ısısını hesaplamak mümkündür [40].

5. ADSORBANLAR

5.1. Pirina

Pirina, zeytinyağı üretiminden arta kalan zeytin çekirdeği ve posasından oluşan bir katı atıktır. Zeytinyağı üretim teknolojisine göre %2-12 arasında yağ içeren ve “ham pirina” olarak adlandırılan bu madde, pirina fabrikalarında çözücü ekstraksiyonu ile yağı alındıktan sonra “yağsız pirina” olarak adlandırılmaktadır. Pirina üretimi zeytinyağı üretim sürecinin devamı niteliğinde olduğundan üretilen pirina miktarı ve niteliği, zeytin ve zeytinyağı rekoltesi ile zeytinyağı üretim sürecinin rekoltesine bağlıdır [41]

Üretimi çok eski çağlardan beri yapılmakta olan zeytin, tüketiminin gerek salamuralık ve gerekse yağlık olması nedeniyle çok rağbet görmüş olan bir meyve türüdür. Özellikle Akdeniz ülkeleri tarafından üretimi yapılmaktadır [42].

Zeytin meyvesi üç ayrı kısımdan oluşmaktadır. 1. Etili kısım 2. Çekirdeğin sert kısmı 3. Çekirdeğin yumuşak kısmı. Bu kısımlar zeytin ağırlığının sırasıyla %75–80, %13–23 ve %2-3'ünü meydana getirmektedir. Bunların kimyasal içeriği aşağıdaki tabloda verilmiştir.

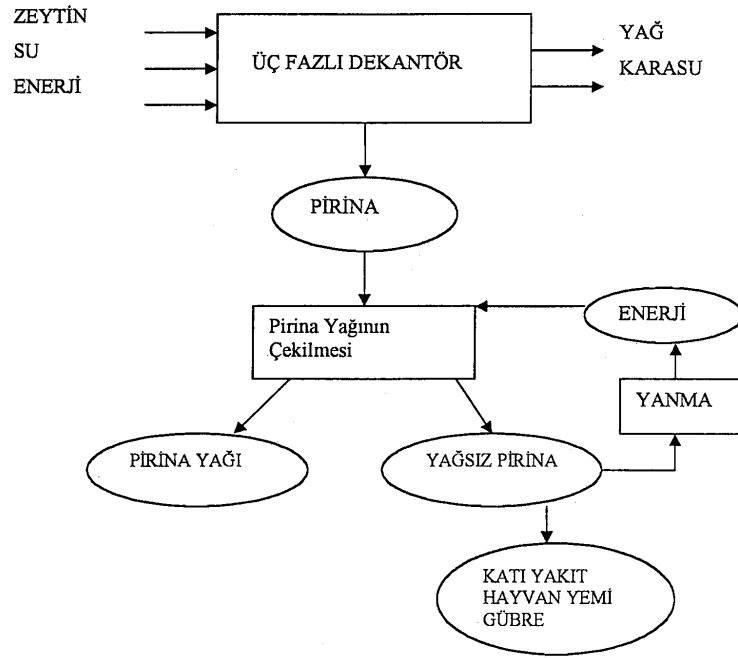
| Parametre | Etili Kısım | Çekirdek (sert kısım) | Çekirdek (iç yumuşak kısım) |
|-------------------|-------------|-----------------------|-----------------------------|
| Su | 50-60 | 9,3 | 30 |
| Yağ | 15-30 | 0,7 | 27,3 |
| Azot | 2-5 | 3,4 | 10,2 |
| Şeker | 3-7,5 | 41 | 26,6 |
| Selüloz | 3-6 | 38 | 1,9 |
| Mineraller | 1-2 | 4,1 | 1,5 |
| Aromatik Maddeler | 2-2,25 | 0,1 | 0,5-1 |
| Diğer | - | 3,4 | 2,4 |

Tablo 5.1. Zeytinin Yapısı (Değerler ağırlık yüzdesi olarak verilmiştir.) [43]

Zeytinden yüzyıllar boyu yağ üretmek amacıyla yararlanılmıştır. Zeytinyağından ise sadece yemeklik değil, endüstride sabun yapımında ve eczacılıkta da faydalanılmaktadır. Zeytinden yağ çıkarıldıktan sonra geriye kalan küspe “pirina” ise kimyasal yolla pirina yağı denilen bir yağın üretiminde kullanılmaktadır. Arta kalan posa ise yakacak olarak ve yaktıktan sonra elde edilen kül de zeytinliklere gübre olarak dökülmektedir [44].

Ülkemiz, yıllık ortalama 267.720 ton pirina ile oldukça büyük bir hammadde kapasitesine sahiptir. Pirinanın yakılması düşük kükürt (% 0,05-0,1) ve kül (% 2-3) içerikli olmasından dolayı, çevre kirliliği açısından avantajlıdır. Yalnız nem oranının yüksek olması (ham pirinada yaklaşık %45, işlenmiş pirinada yaklaşık %25) yanma verimini düşürmektedir[45].

Pirina yağı çıkarmak için hezandan yararlanılmaktadır. Yağı alınan pirina ise yakılarak ekstraksiyon bölgesinde nemli pirinanın kurutulması işleminde enerji olarak kullanılmaktadır. Yağsız pirina; katı yakıt olarak seramik üretim fırınlarına, çimento fırınlarına ve diğer ısınma alanlarına hammadde olarak verilmekte, ayrıca gübre olarak ve hayvan yemi olarak satılmaktadır.



Şekil 5.1. Pirinanın Kullanımı [43]

5.2. Mısır Koçanı

Mısır buğdaygiller familyasındandır. Bir yıllık otsu bir bitki olup yetiştiği bölgeye göre boyu 1,5 - 3 metre arasında olabilir. Yaprakları uca doğru gittikçe sivrilerek, uzun ince bir mızrak şeklindedir. Yaprakların kenarları bütün, dalgalı, ortasından grimsi beyaz büyük bir ana damar ve ona paralel olarak bir düzine sağlı, sollu yan damarlar uzanır. Çiçekleri erkek ve dişi çiçekleri ayrı ayrı durur, fakat aynı bitkidedir. Dişi çiçekleri koçandan çıkan püsküllerdir. Meyvesine kısaca mısır koçanı denir ve bu koçan üzerinde 100 – 200 adet mısır tohumu dizilmiştir [46].

Dünya mısır ürününün yaklaşık yarısı Kuzey Amerika'nın orta batı kesiminde yetiştirilmektedir. İtalya, Avrupa'nın doğu bölümleri, Hindistan, Çin, Mısır, Güney Afrika, Orta Amerika ve Brezilya'da da mısır geniş bir alanda yetiştirilmektedir. Mısır için Türkiye'nin de iklimi oldukça uygundur. Türkiye'de ise mısır tarımının yarısından çoğu Karadeniz ve Marmara bölgelerinde yapılır. Bu iki bölgeyi Ege ve Akdeniz bölgeleri izlemektedir [47].

Mısır koçanları mısır değirmenlerinin düşük maliyetli yüksek hacimli zirai yan ürünüdür. Birçok fonksiyonel guruplara sahip olan bazı polimerik materyaller (selüloz, hemiselüloz, lignin) ihtiva ederler. Selüloz ve hemiselüloz mısır koçanlarında yüksek miktarda bulunmaktadır [48].

Mısır koçanı kâğıt, karton, mürekkep ve gübre yapımında kullanıldığı ifade edilmektedir[47].

5.3. Çam Kozalağı

Çok çeşitli yüksekliklerde yetişen 10–20 m yüksekliğinde, kışın yapraklarını dökmeyen, genellikle ormanlar teşkil eden iğne yapraklı ağaçlar, açık tohumlu bitkilerin kozalaklılar sınıfındandır. Çamların 90 kadar türü vardır[49].

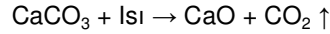
Çam ağaçlarının Dünyadaki en geniş yayılışı Türkiye'dedir. Doğu Akdeniz, Irak, Musul'un kuzeyi, Suriye, Yunanistan, Lübnan ile Sakız, Sisam, Rodos, Girit ve Kıbrıs adalarında yetişmektedir. Esas olarak Akdeniz ve Ege Bölgelerinde geniş ormanlar kurmakla birlikte, Batı ve Orta Karadeniz Bölgesi'nde de lokal yayılış göstermektedir [50].

Çam ağacı kozalakları ormancılık sektöründe yan ürün olarak büyük miktarlarda üretilmektedir. Basitçe içeriği lignin, selüloz ve tanendir[51].

Çam tohumları kozalakların içinde taşınır. Çam kozalakları tüm yıl boyunca dünyanın her yerinde, özellikle kereste ve kâğıt amaçlı çam ekimlerinde üretilmektedir. Toplanırlar, tohumların kozalaktan saliverilmesi için kurutulurlar. Bazı fidanlıklarda kozalaklar ufalanıp saman haline getirilirler ya da bazı elişleri için satılırlar[52].

5.4. Sönmemiş Kireç

Kireç antik çağlardan beri bilinen ve çok yönlü kullanımı olan bir maddedir. Kireç üretiminin hammaddesi kireçtaşıdır[53]. Kireç, kireçtaşının fırınlarda 900 °C civarındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilmektedir.

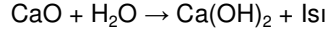


Kireç üretiminde, kireçtaşı, irice bloklar halinde özel fırınlarda 900–1000 °C sıcaklıkta kızdırılarak (kalsine edilerek), sönmemiş kirece (CaO) dönüştürülmektedir[54]. Sönmemiş kireç suya karşı oldukça aktiftir ve özellikleri Tablo 5.2' de ayrıntılı olarak verilmiştir[55]. Ticari olarak kireç olarak anılan ürün sönmemiş kireç (CaO) ve sönmüş kireç (Ca(OH)₂) şeklinde üretilmektedir.

| Sönmemiş Kalker Kireci (KK - 80) (TS 30) | | | |
|---|-----------|---|------------|
| Tane Boyutu | 0 – 10 mm | Tane Boyutu | 10 – 60 mm |
| Kimyasal Analiz Değerleri | % | Kimyasal Analiz Değerleri | % |
| Aktif CaO | 85 – 90 | Aktif CaO | 83 – 87 |
| CaO | 89 – 93 | CaO | 89 – 91 |
| MgO | 1 – 2 | MgO | 1 – 2 |
| CaO + MgO | 90 – 94 | CaO + MgO | 90 – 93 |
| R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) | max 1 | R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) | max 1 |
| Çözünmeyen Madde + SiO ₂ | max 2 | Çözünmeyen Madde + SiO ₂ | max 1,6 |
| Kızdırma Kaybı | max 3 | Kızdırma Kaybı | max 7 |
| S | Max. 0,5 | S | max. 0,5 |

Tablo 5.2. Söndürülmemiş Kirecin Özellikleri[55].

Reaksiyon ürünü kalsiyum oksit veya diğer ismi ile sönmemiş kireç (CaO) bu haliyle kullanıldığı gibi, suyla reaksiyona sokularak sönmüş toz kireç (Ca(OH)₂) şeklinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.



CaO suyla karıştırılarak söndürülünce Ca(OH)₂ ortaya çıkmaktadır; bu sönmüş kireçtir ve kireç olarak kullanılmaktadır. Sönmemiş kireç suyla reaksiyona girdiğinde ısı açığa çıkmakta ve önceleri çok hızlı yükselen sıcaklık sönmenin sonlarına doğru sabitleşmektedir. Bu ısı, kireç taneciklerinde büyük termal iç gerilimlere neden olarak sönmemiş kirecin tozlaşınca kadar parçalanmasına yol açmaktadır. Sönme işlemi devam ederken su buharı oluşmakta ve hafif bir ses meydana gelmektedir. Sönme olayı CaO'nun pişme biçimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir[55].

Sönme reaksiyonunun sonucuna göre 56 birim tamamen CaO'ya dönüşmüş sönmemiş kireçten 74 birim sönmüş kireç Ca(OH)₂ oluşmakta ve dönüşüm sonucunda CaO'nun ağırlığı ise %32 artmaktadır. Başka bir deyişle 100 kg CaO'ya 32 litre su ilave ederek 132 kg Ca(OH)₂ elde edilmektedir. Uygulamada buharlaşma ve suyun tam reaksiyona girememesi nedeni ile daha fazla su verilmesi gerekmektedir[56].

Kirecin kullanımı, çok eski zamanlardan beri öncelikli olarak inşaat sektöründe; ardından ise kimya sektöründe (dezenfektan olarak) olmuştur. 20. yüzyılın başında hızla gelişen kimya ve demir çelik endüstrisi ile çok büyük miktarlarda kireç kullanılmaya başlanmıştır. Birçok kimyasal prosesin (nötralizasyon, absorpsiyon, kostikleştirme gibi) ana girdisi olması, kimyasallarla çabuk reaksiyona girerek istenmeyen maddeleri bünyeden uzaklaştırması, pahalı kimyasalların geri kazanılmasındaki rolü, organik canlılar için besi maddesi olması, ucuzluğu ve kolay bulunması gibi nedenler bu malzemenin yaygın biçimde kullanılmasında önemli rol oynamaktadır. Kireç, portland çimento ve beton yapımında hammadde bileşeni, inşaat harç ve sıvalarında bağlayıcı, demir-çelik endüstrisinde safsızlaştırıcı, gaz beton endüstrisinde bağlayıcı, çevre denetiminde arıtma kimyasalı, asitli toprakların rehabilitasyonunda pH dengeleyicisi, çeşitli kimyasal maddelerin elde edilmesinde ara reaksiyon kimyasalı veya nihai ürün bileşeni, yol zemin inşaatlarında ve asfalt yapımında aşınmaya karşı katkı maddesi olarak pek çok alanda kullanılmaktadır[57, 58, 59].

6.DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Amaç

Bu çalışmada çevremizde bulunan ve atık olarak adlandırılan doğal materyaller ve sönmemiş kireç (CaO) kullanımı ile sulardan As (III) giderimi amaçlanmıştır.

Bu amaçla adsorban olarak, çam kozalağı, pirina, sönmemiş kireç (CaO) doğrudan, mısır koçanı ise hem doğrudan hem de çeşitli modifikasyon işlemlerine tabii tutularak kullanılmıştır.

6.2. Metod

Adsorbsiyon işlemleri kesikli (Batch) yöntem kullanılarak yapılmıştır. Adsorbsiyon sonrası çözeltide adsorblanmadan kalan As(III) derişimi N₂O-asetilen alevinde 193,7 nm dalga boyunda AAS ile ölçülmüştür.

6.3. Kullanılan Cihazlar

Tüm arsenik tayinleri için Varian marka 220 FS model Atomik Adsorbsiyon Cihazı kullanılmıştır. Tüm çözelti pH' leri Hanna Instruments marka pH metre ile ölçülmüştür. İletkenlik ölçümleri ise Hanna Instruments marka EC 215 model kondüktometre cihazı ile yapılmıştır. Adsorbanları partikül büyüklüklerine göre ayırmak için Retuch marka AS 200 model mikro elek kullanılmıştır. Kurutma işlemleri için Nüve EN 400 marka etüv kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde yapılmış olup tespit edilen süre için karıştırma amacıyla Labart marka SH-5 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Sıcaklık parametresi için Nüve marka BM 101 model su banyosu kullanılmıştır.

6.4. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler

Stok As(III), As₂O₃' den hazırlanmış olup hazırlanmasında NaOH ve HCl kullanılmıştır. pH çalışmaları için CH₃COONa.3H₂O, CH₃COOH, KH₂PO₄, Na₂CO₃, NaHCO₃ kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan tüm reaktifler analitik reaktif kalitesinde olup kullanılan su bidistiledir.

Adsorban olarak mısır koçanı, çam kozalağı, pirina ve sönmemiş kireç (CaO) kullanılmıştır. Tüm adsorbanlar parçalanıp öğütüldükten sonra mısır koçanı ve pirina mesh elekten geçirilerek 2 mm büyüklüğünde numuneler hazırlanmıştır. Yağını almak amacıyla mısır koçanı ve pirina hekzanla muamele edilerek süzülüp kurutulmuştur. Sönmemiş kireç (CaO), çam kozalağı ve pirina hiçbir modifikasyon işlemi yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. Mısır koçanı ise doğrudan ve çeşitli modifikasyon işlemlerine tabii tutularak kullanılmıştır.

6.4.1. Kullanılan Çözücülerin Hazırlanması

6.4.1.1. Stok As(III) Çözeltisi

1000 mg/L As(III) çözeltisi hazırlamak için $0,6601 \pm 0,02$ g As_2O_3 alınarak üzerine çözününceye kadar %10'luk NaOH ilave edildikten sonra der. HCl çözeltisi ile asitlendirilip 500 mL' lik balon jøjeye alınarak üzerine saf su ile tamamlanmıştır.

6.4.1.2. Ara Stok As(III) Çözeltisi

Ara stok 100 mg/L As(III) çözeltisi, 1000 mg/L stok As(III) çözeltisinden 50 mL alınarak 500 mL' lik balon jøjede saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

6.4.1.3. Standart As(III) Çözeltileri

30, 40, 50 ve 60 mg/L As (III) standartları hazırlamak için sırasıyla 30, 40, 50 ve 60 mL ara stok 100 mg/L As(III) çözeltisinden alınıp 100 mL' lik balon jøjede saf su ile tamamlanmıştır. pH çalışmalarında kullanılan standart As(III) çözeltileri ise ilgili tampon çözelti ile 100 mL' e tamamlanmıştır.

6.4.1.4. CH₃COOH / CH₃COO⁻ Tamponu

6.4.1.4.1. Sodyum Asetat Trihidrat Çözeltisi

0,1M CH₃COONa.3H₂O çözeltisi hazırlamak için 13,608 ± 0,02 g CH₃COONa.3H₂O tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 1L'lik balon jöjeye aktarılarak üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

6.4.1.4.2. Asetik Asit Çözeltisi

0,1M CH₃COOH çözeltisi hazırlamak için %99,5' luk CH₃COOH çözeltisinden 5,75 mL alınarak 1L' lik balon jöjede üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

pH' si 4, iyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde CH₃COOH / CH₃COO⁻ tamponunun hazırlanmak için 166 mL 0,1M CH₃COONa.3H₂O + 834 mL 0,1M CH₃COOH alınarak pH'ın 4 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

6.4.1.5. H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻ Tamponu

6.4.1.5.1. Potasyum Dihidrojen Fosfat Çözeltisi

1M KH₂PO₄ çözeltisi hazırlamak için 13,6040 ± 0,0002 g KH₂PO₄ tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

6.4.1.5.2. Sodyum Hidroksit Çözeltisi

1M NaOH çözeltisi hazırlamak için 4,00 ± 0,02 g NaOH tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

pH' si 7 olacak şekilde H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻ tamponu hazırlamak için; 100 mL 1M KH₂PO₄ çözeltisi pH metre ile kontrol edilerek 1M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Hazırlanan bu

çözeltiden 100 mL alınıp 1L' lik balon jode üzeri saf su ile tamamlanarak (10 kat seyreltilerek) iyonik şiddeti 0.1M ve pH' si 7 olacak şekilde $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ tamponu hazırlanmıştır.

6.4.1.6. CO_3^{2-} / HCO_3^- Tamponu

6.4.1.6.1. Sodyum Karbonat Çözeltisi

0,1M Na_2CO_3 çözeltisi hazırlamak için $10,599 \pm 0,002$ g Na_2CO_3 tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 1L' lik balon joyeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

6.4.1.6.2. Sodyum Bikarbonat Çözeltisi

0,1M $NaHCO_3$ çözeltisi hazırlamak için $8,40 \pm 0,02$ g $NaHCO_3$ tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 1L' lik balon joyeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

pH' si 9, iyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde CO_3^{2-} / HCO_3^- tamponu hazırlamak için 100 mL 0,1M Na_2CO_3 + 900 mL 0,1M $NaHCO_3$ alınmıştır. pH'ın 9 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH' si 10.8, iyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde CO_3^{2-} / HCO_3^- tamponu hazırlamak için 879 mL 0,1M Na_2CO_3 + 121 mL 0,1M $NaHCO_3$ alınmıştır. pH'ın 10.8 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

6.4.1.7. Demir (III) Klorür Çözeltisi

0,5M $FeCl_3$ çözeltisi hazırlamak için $135,15 \pm 0,02$ g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 1L' lik balon joyeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

6.4.1.8. Sodyum Sülfür Çözeltisi

0,5M Na_2S çözeltisi hazırlamak için $6,48 \pm 0,02$ g %35'lik Na_2S tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon joyeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

6.4.1.9. Kalsiyum Oksit Çözeltisi

0,5M CaO çözeltisi hazırlamak için $7,01 \pm 0,02$ g CaO tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 250 mL' lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

6.4.1.10. Magnezyum Sülfat Çözeltisi

0,25M MgSO₄ çözeltisi hazırlamak için $15,40 \pm 0,02$ g MgSO₄ 7H₂O tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 250 mL' lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

6.5. Deneysel Kısım

6.5.1. Adsorbanların Hazırlanması

Arsenik giderimi ile ilgili literatürler taranarak uygun adsorbanlar belirlendi. Arsenik gideriminde adsorban olarak kullanılacak mısır koçanı, çam kozalağı, pirina ve sönmemiş kireç (CaO) temin edildi. Adsorbanlar önce öğütüldü sonra boyutlarına göre ayrıldı.

Adsorban olarak kullanılan çam kozalağı, pirina ve sönmemiş kireç (CaO) hiçbir modifikasyon işlemi yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. Mısır koçanı ise doğrudan ve aşağıdaki modifikasyon işlemlerine tabii tutularak kullanılmıştır.

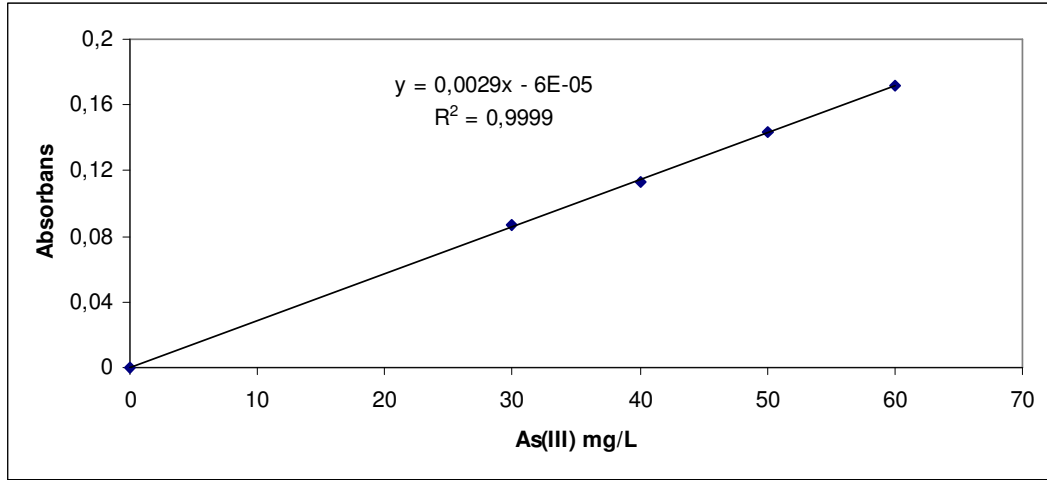
- 500 mL 1M NaOH + 50,00 g mısır koçanı ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.
- 500 mL 0,2M FeCl₃ + 50,00 g mısır koçanı ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.
- 500 mL 0,5M Na₂S + 50,00 g mısır koçanı ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.
- 500 mL 0,5M CaO + 50,00 g mısır koçanı ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

- 500 mL 0,25M MgSO₄.7H₂O (İngiliz tuzu) + 50,00 g mısır koçanı 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzöldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

6.5.2. Deney Yapılışı

Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 25 mL hacimde 50 mg/L'lik standart As(III) çözeltisi 0,5000 g ± 0,0002 g sönmemiş kireç (CaO), çam kozalağı, 2 mm mısır koçanı ve 2 mm pirina ile ayrı ayrı 100 mL' lik beherlerde magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden temas süresi, pH, sıcaklık, As(III) çözeltisi derişimi gibi parametreler denenmiştir.

Belirlenen süre sonunda çözelti dekante edilerek adsorbandan ayrılmıştır ve çözeltide adsorplanmadan kalan As(III) iyonları derişimi AAS ile N₂O/asetilen alevi kullanılarak ölçölmüştür. Tüm denemeler iki paralel numune ile yapılmış olup ortalamalar kullanılmıştır.



Şekil 6.5.1. As(III) Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

7.SONUÇLAR

7.1. As(III) Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar

Bulunan sonuçlardan As(III) iyonlarının sönmemiş kireç (CaO), mısır koçanı, çam kozalağı ve pirinadaki adsorpsiyonuna ilişkin K_d dağılım katsayısı hesaplanmıştır. Bu değerler aşağıdaki eşitliklerle bulunmuştur. Maksimum % adsorpsiyon değerleri optimum çalışma koşullarını vermektedir.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$

ve

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

Burada:

C_i : Başlangıçtaki As(III) miktarı (mg)

C_e : Çözeltide kalan As(III) miktarı (mg)

V: Çözelti hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g) 'dir.

7.2. As(III) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Öncelikle adsorpsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresi belirlenmiştir.

Bu amaçla hazırlanan 50 mg/L standart As(III) çözeltisinden 50 mL alınarak 0,50 g \pm (0,02) 2mm boyutunda doğrudan kullanılan mısır koçanı, 2mm boyutunda pirina ve çam kozalağı ile ayrı ayrı 0.5, 1, 2, 4, 8, 12 ve 24 saat süreler boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak temas ettirilmiştir.

Modifiye edilmiş mısır koçanlarının her birinden ise 0,50 (\pm 0,02) g tartılarak üzerine 10 mg/L standart As(III) çözeltisinden 25 mL ilave edilip 0.5, 1, 2 ve 4 saat süreler boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak temas ettirilmiştir.

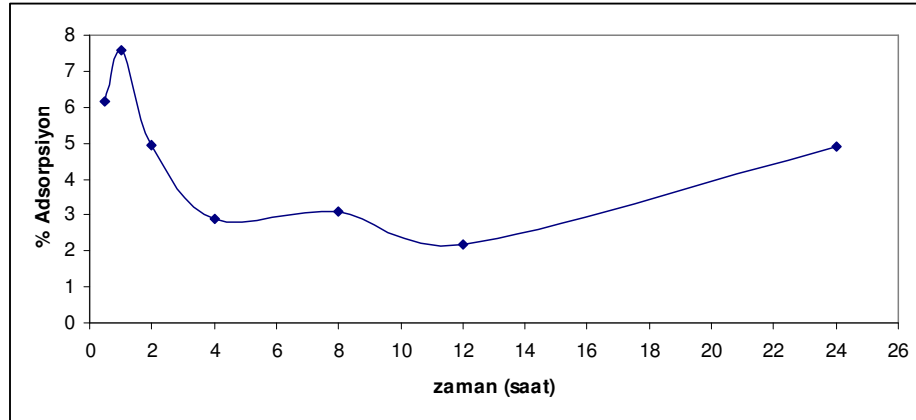
Sönmemiş kireç (CaO)' den ise 0,50 (\pm 0,02) g tartılarak üzerine 50 mg/L standart As(III) çözeltisinden 25 mL ilave edilip 0.5, 1, 2, 4, 8, 12 ve 24 saat süreler boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak temas ettirilmiştir.

Karıştırma işlemlerinin her biri 100 mL'lik beherlerde, manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlı olacak şekilde 0.5, 1, 2, 4, 8, 12 ve 24 saat süreler boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası çözeltiler dekantasyon ile adsorbandan ayrılmıştır. Her bir örnek için iki paralel çalışılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır. Her bir adsorbana aynı işlem uygulandıktan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan As(III) derişimi AAS ile N₂O/asetilen alevi kullanılarak ölçülmüştür. Bulunan değerlerden her bir adsorban için optimum temas süresi belirlenmiştir.

Doğrudan kullanılan mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.1. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.1. de görülmektedir.

Tablo 7.2.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorbsiyon |
|---------------------|---|---------------------------------------|---------------|
| 0,5 | 2,347 | 0,154 | 6,14 |
| 1 | 2,311 | 0,189 | 7,57 |
| 2 | 2,376 | 0,124 | 4,96 |
| 4 | 2,427 | 0,073 | 2,91 |
| 8 | 2,422 | 0,078 | 3,11 |
| 12 | 2,446 | 0,055 | 2,18 |
| 24 | 2,377 | 0,123 | 4,91 |

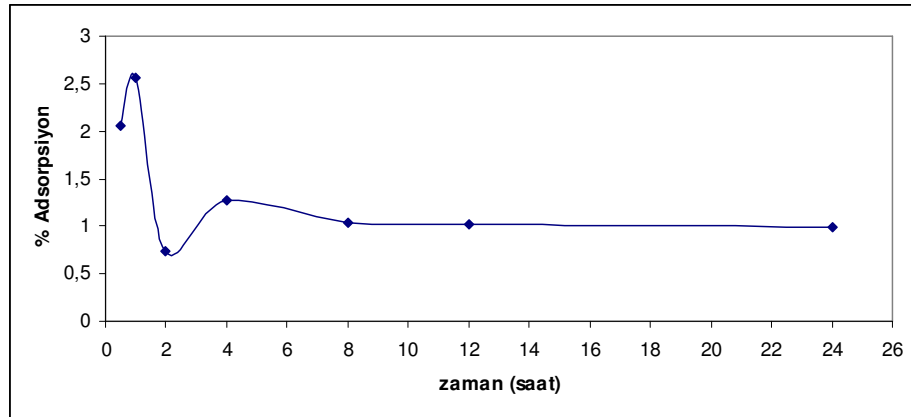


Şekil 7.2.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

Pirinanın As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.2. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.2. de görülmektedir.

Tablo 7.2.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorbsiyon |
|---------------------|---|---------------------------------------|---------------|
| 0,5 | 2,449 | 0,051 | 2,05 |
| 1 | 2,436 | 0,064 | 2,56 |
| 2 | 2,482 | 0,019 | 0,74 |
| 4 | 2,468 | 0,032 | 1,27 |
| 8 | 2,474 | 0,026 | 1,04 |
| 12 | 2,475 | 0,026 | 1,02 |
| 24 | 2,475 | 0,025 | 0,99 |

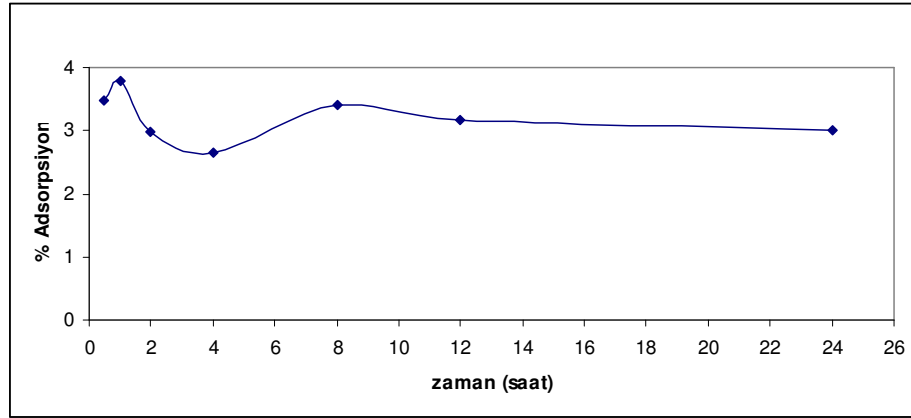


Şekil 7.2.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

Çam kozalağının As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.3. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.3. de görülmektedir.

Tablo 7.2.3. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorbsiyon |
|---------------------|---|---------------------------------------|---------------|
| 0,5 | 2,413 | 0,087 | 3,48 |
| 1 | 2,405 | 0,095 | 3,79 |
| 2 | 2,425 | 0,075 | 2,99 |
| 4 | 2,434 | 0,066 | 2,65 |
| 8 | 2,415 | 0,085 | 3,42 |
| 12 | 2,421 | 0,079 | 3,17 |
| 24 | 2,425 | 0,075 | 3,01 |

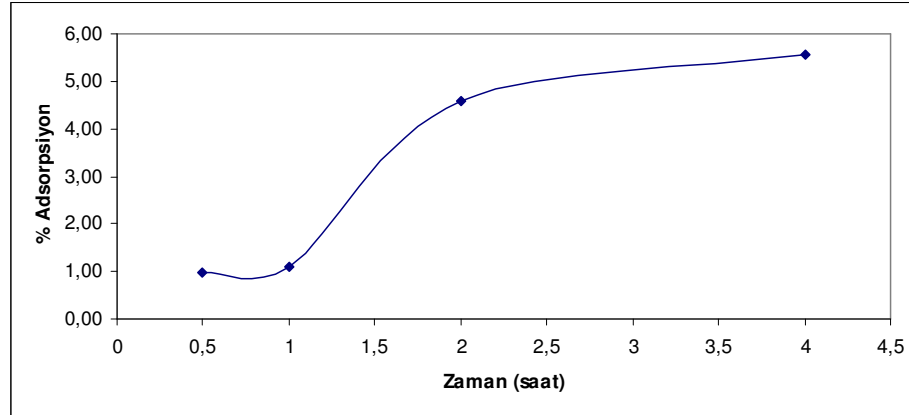


Şekil 7.2.3. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

1M NaOH ile muamele edilmiş mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.4. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.4. de görülmektedir.

Tablo 7.2.4. 1M NaOH ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan As(III) miktarı (mg/25ml) %RSD (± %6,6) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorbsiyon |
|---------------------|---|---------------------------------------|---------------|
| 0,5 | 0,272 | 0,003 | 1,09 |
| 1 | 0,272 | 0,003 | 1,09 |
| 2 | 0,262 | 0,013 | 4,68 |
| 4 | 0,260 | 0,016 | 5,64 |

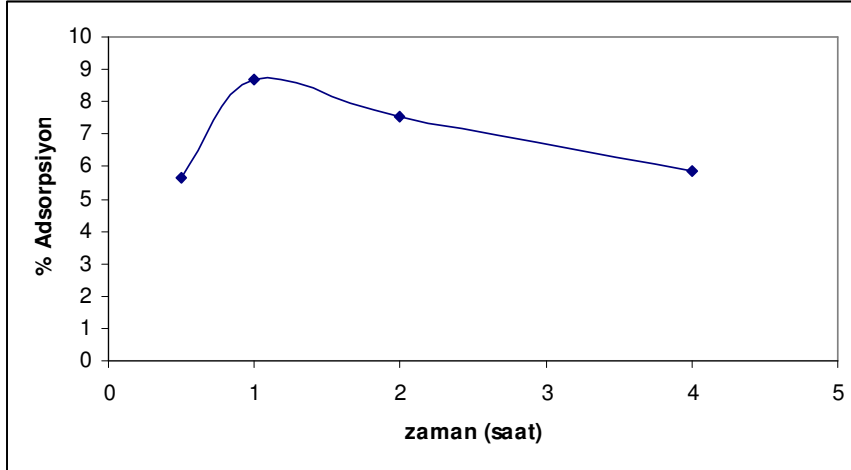


Şekil 7.2.4. 1M NaOH ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

0,2M FeCl₃ ile muamele edilmiş mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.5. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.5. de görülmektedir.

Tablo 7.2.5. 0,2M FeCl₃ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan As(III) miktarı (mg/25ml) %RSD (± %2.3) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorbsiyon |
|---------------------|---|---------------------------------------|---------------|
| 0,5 | 0,259 | 0,016 | 5,73 |
| 1 | 0,251 | 0,024 | 8,77 |
| 2 | 0,254 | 0,021 | 7,64 |
| 4 | 0,259 | 0,016 | 5,95 |

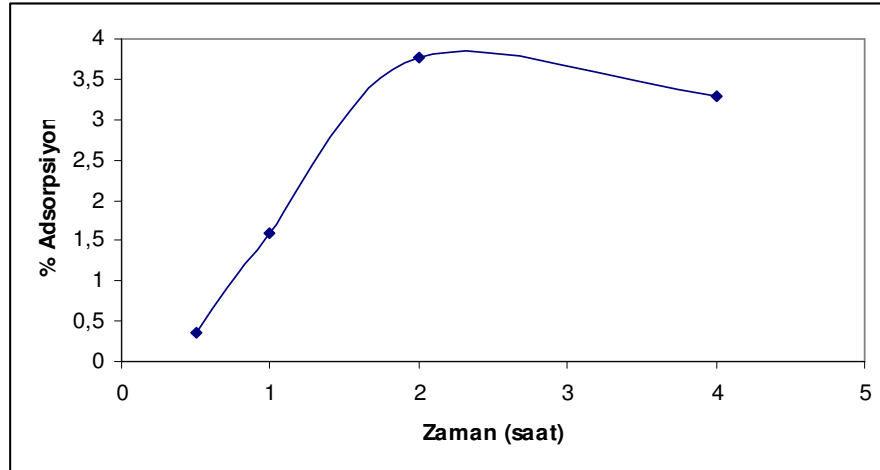


Şekil 7.2.5. 0,2M FeCl₃ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

0,5M Na₂S ile muamele edilmiş mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.6. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.6. de görülmektedir.

Tablo 7.2.6. 0,5M Na₂S ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan As(III) miktarı (mg/25ml) %RSD (± %7,2) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorbsiyon |
|---------------------|---|---------------------------------------|---------------|
| 0,5 | 0,272 | 0,001 | 0,45 |
| 1 | 0,270 | 0,005 | 1,68 |
| 2 | 0,264 | 0,011 | 3,86 |
| 4 | 0,266 | 0,009 | 3,36 |

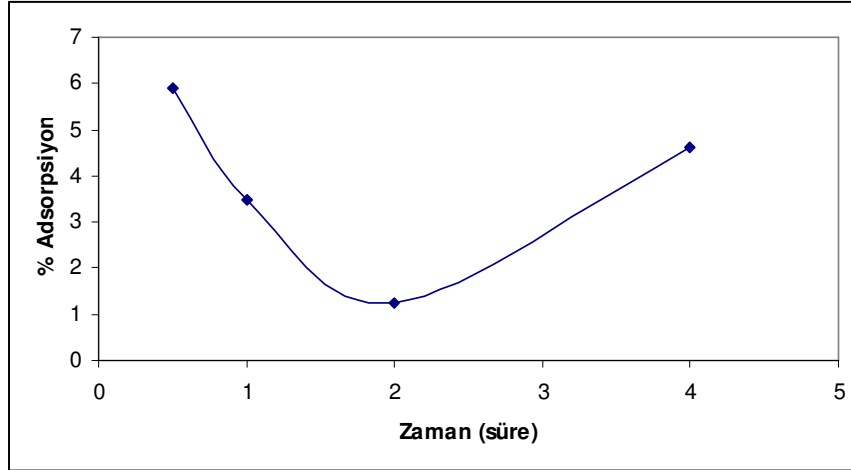


Şekil 7.2.6. 0,5M Na₂S ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

0,5M CaO ile muamele edilmiş mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.7. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.7. de görülmektedir

Tablo 7.2.7. 0,5M CaO ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25ml) %RSD (\pm %5,7) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorbsiyon |
|---------------------|--|---------------------------------------|---------------|
| 0,5 | 0,259 | 0,017 | 6,00 |
| 1 | 0,265 | 0,010 | 3,59 |
| 2 | 0,271 | 0,004 | 1,32 |
| 4 | 0,262 | 0,013 | 4,68 |

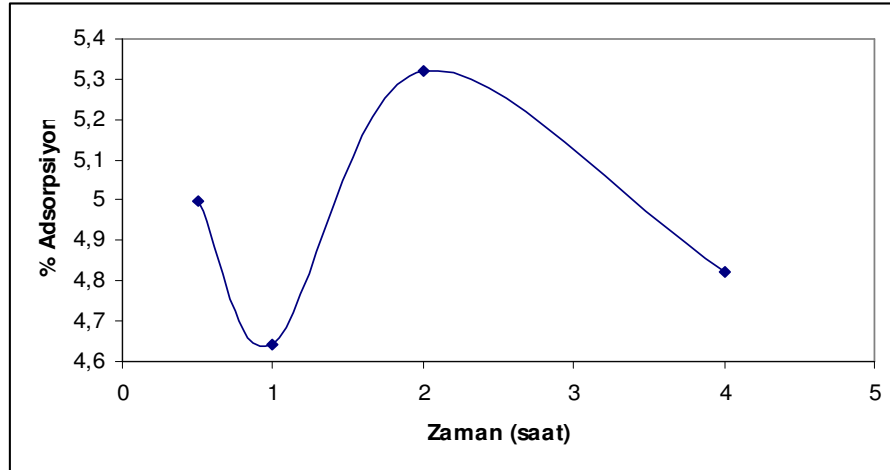


Şekil 7.2.7. 0,5M CaO ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

0,25M MgSO₄ ile muamele edilmiş mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.8. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.8. de görülmektedir

Tablo 7.2.8. 0,25M MgSO₄ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan As(III) miktarı (mg/25ml) %RSD (± %4,5) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg /g) | % Adsorbsiyon değeri |
|---------------------|---|-------------------------------------|----------------------|
| 0,5 | 0,261 | 0,014 | 5,09 |
| 1 | 0,262 | 0,013 | 4,73 |
| 2 | 0,260 | 0,015 | 5,41 |
| 4 | 0,262 | 0,014 | 4,91 |

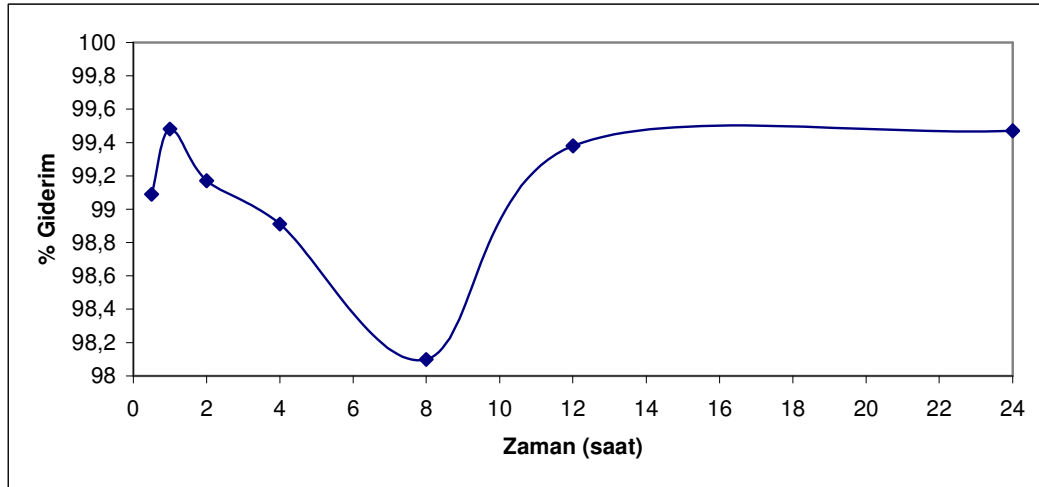


Şekil 7.2.8. 0,25M MgSO₄ ile Muamele Edilmiş Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

Sönmemiş kireç (CaO)'in As(III) iyonlarını çeşitli sürelerde adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.2.9. de verilmiş olup sonuçlarla ilgili değişimler ise Şekil 7.2.9. de görülmektedir

Tablo 7.2.9. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına Temas Süresinin Etkisi

| Temas Süresi (saat) | Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan As(III) miktarı (mg/25ml) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Giderim |
|---------------------|---|---------------------------------------|-----------|
| 0,5 | 0,011 | 1,239 | 99,09 |
| 1 | 0,007 | 1,244 | 99,48 |
| 2 | 0,010 | 1,240 | 99,17 |
| 4 | 0,014 | 1,236 | 98,91 |
| 8 | 0,024 | 1,226 | 98,10 |
| 12 | 0,008 | 1,242 | 99,38 |
| 24 | 0,007 | 1,243 | 99,47 |



Şekil 7.2.9. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi

7.3. As(III) Adsorpsiyonuna pH'in Etkisi

Optimum pH'ı belirlemek için pH 4.0 – 7.0 – 9.0 ve 10.8 lik tampon ortamında ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) 50 mg/L As(III) standartları hazırlanmıştır.

Hazırlanan 50 mg/L standart As(III) çözeltisinden 50 mL alınarak $0,50 \text{ g} \pm (0,02)$ 2mm boyutunda doğrudan kullanılan mısır koçanı, 2mm boyutunda pirina ve çam kozalağı oda sıcaklığında karıştırılarak her bir adsorban için optimum süre olan 1 saat boyunca temas ettirilmiştir.

Sönmemiş kireç (CaO)'den ise $0,50 \text{ g} \pm (0,02)$ tartılıp üzerine 50 mg/L standart As(III) çözeltisinden 50 mL ilave edilerek çözeltinin pH'si pH metre ile ölçülmüştür. Ölçüm sonunda bulunan pH 12.3 de optimum süre olan 1 saat boyunca temas ettirilmiştir.

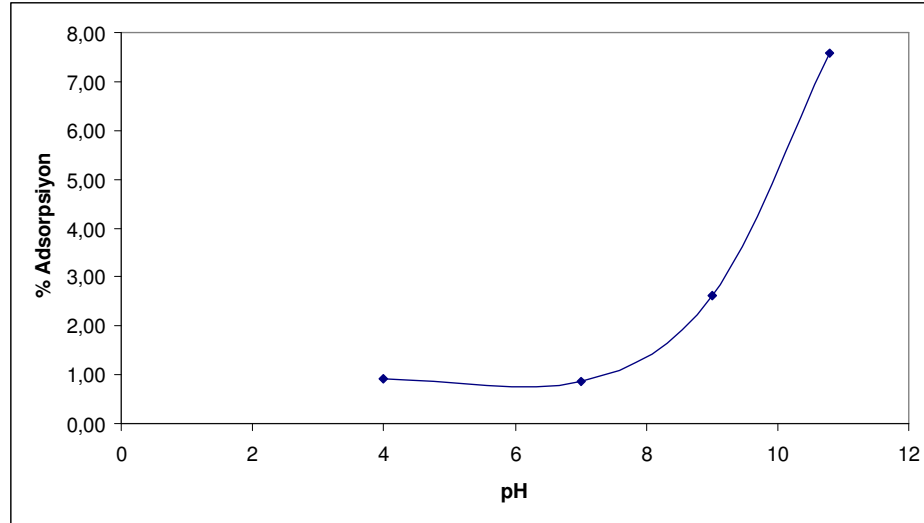
Karıştırma işlemlerinin her biri 100 mL'lik beherlerde, manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlı olacak şekilde optimum süre olan 1 saat boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası çözeltiler dekantasyon ile adsorbandan ayrılmıştır.

Her bir örnek için iki paralel çalışılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır. Her bir adsorbana aynı işlem uygulandıktan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan As(III) derişimi AAS ile N_2O /asetilen alevi kullanılarak ölçülmüştür. Bulunan değerlerden her bir adsorban için optimum pH belirlenmiştir.

Doğrudan kullanılan mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli pH' larda adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.3.1 de verilmiş olup ilgili değişimler ise Şekil 7.3.1 de görülmektedir.

Tablo 7.3.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi

| pH | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide Kalan As(III) miktarı (mg/50ml) %RSD (\pm %2,8) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorpsiyon |
|------|---|--|---------------|
| 4 | 2,522 | 0,023 | 0,91 |
| 7 | 2,618 | 0,023 | 0,87 |
| 9 | 2,435 | 0,066 | 2,62 |
| 10,8 | 2,311 | 0,189 | 7,57 |

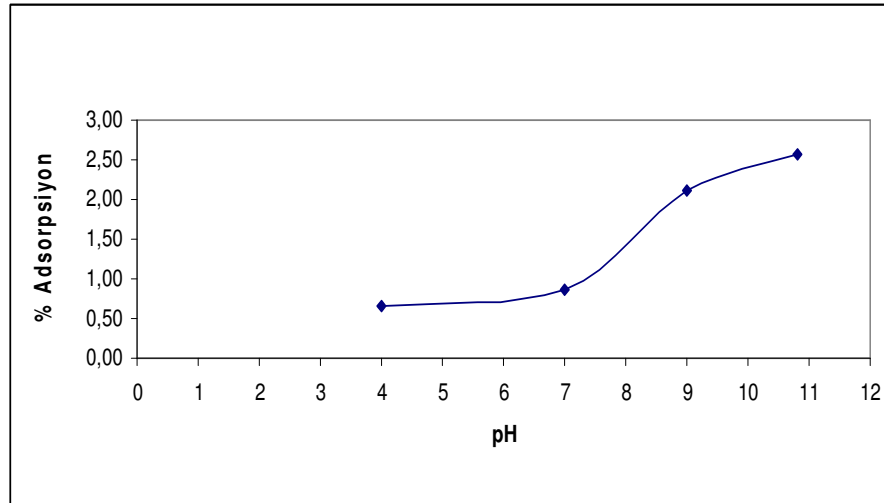


Şekil 7.3.1. Doğrudan Kullanılan Mısır Koçanının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'a Bağlı Değişimi

Pirinanın As(III) iyonlarını çeşitli pH' larda adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.3.2 de verilmiş olup ilgili değişimler ise Şekil 7.3.2 de görülmektedir.

Tablo 7.3.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi

| pH | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) %RSD (\pm %2,9) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorpsiyon |
|------|---|---------------------------------------|---------------|
| 4 | 2,529 | 0,017 | 0,66 |
| 7 | 2,618 | 0,023 | 0,87 |
| 9 | 2,447 | 0,053 | 2,12 |
| 10,8 | 2,436 | 0,064 | 2,56 |

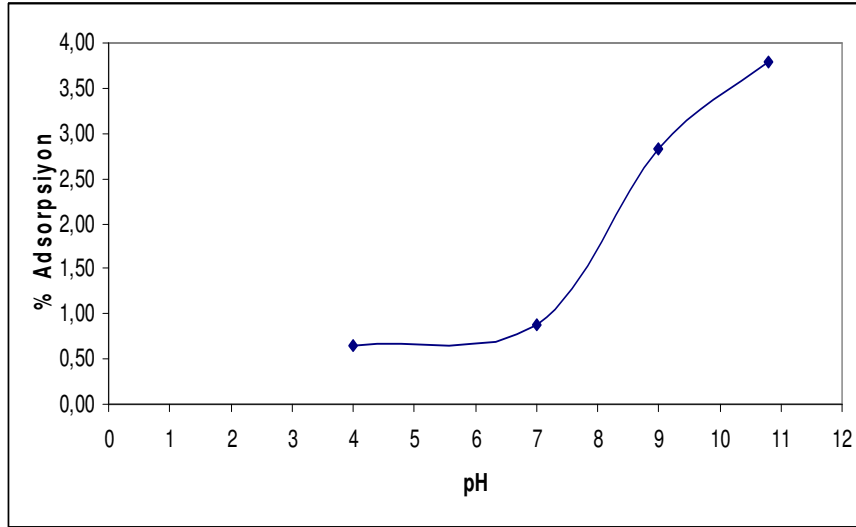


Şekil 7.3.2. Pirinanın As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'a Bağlı Değişimi

Çam kozalağının As(III) iyonlarını çeşitli pH' larda adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.3.4 de verilmiş olup ilgili değişimler ise Şekil 7.3.4 de görülmektedir.

Tablo 7.3.4. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi

| pH | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) %RSD (± %2,94) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorpsiyon |
|------|---|--|---------------|
| 4 | 2,529 | 0,017 | 0,66 |
| 7 | 2,618 | 0,023 | 0,87 |
| 9 | 2,430 | 0,071 | 2,82 |
| 10,8 | 2,405 | 0,095 | 3,79 |



Şekil 7.3.4. Çam Kozalağının As(III) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'a Bağlı Değişimi

Tablo 7.3.5. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) İyonlarını Adsorplama Performansına pH Etkisi

| pH | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide Kalan As(III) miktarı (mg/25ml) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Giderim |
|------|--|--|-----------|
| 12,3 | 0,007 | 1,244 | 99,48 |

7.4. As(III) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

2mm boyutunda mısır koçanı, 2mm boyutunda pirina, kozalak ve sönmemiş kireç (CaO) uygun sıcaklığın belirlenmesi amacıyla adsorban olarak denenmiştir.

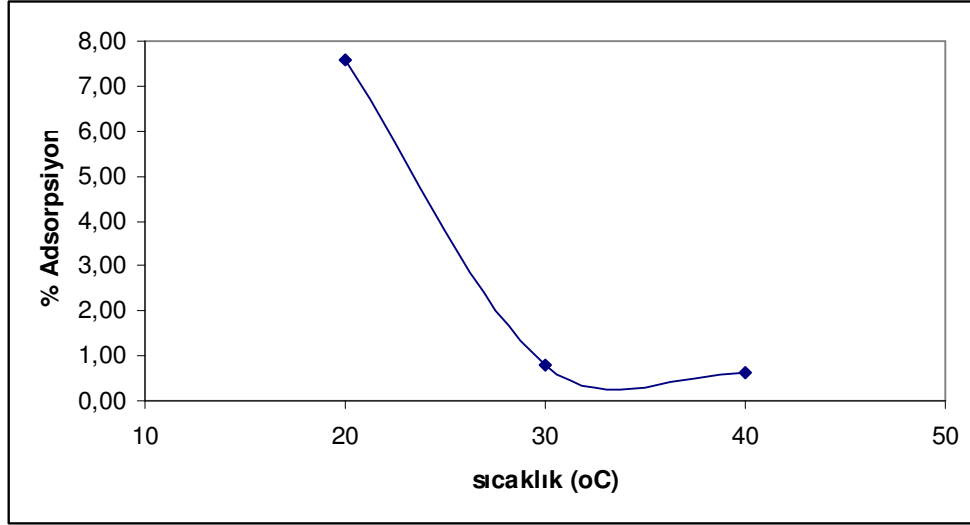
Bu amaçla her bir adsorban için 0.50 (±0.02)g alınıp üzerine mısır koçanı, pirina ve çam kozalağı için 50 mL, sönmemiş kireç (CaO) için ise 25 mg/L As(III) çözeltisi eklendikten sonra sırasıyla 20, 30, 40 °C de daha önce belirlenen optimum temas süre (1 saat) manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm 'ye ayarlı olarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Karıştırma işlemi sonrası çözeltiler dekante edilerek adsorban materyalden ayrılmış ve çözeltide kalan As(III) miktarı N₂O-Asetilen alevinde AAS ile ölçülmüştür. Daha sonra başlangıçtaki arsenik iyonu miktarı ile karıştırma sonrasında kalan arsenik iyonu miktarı arasındaki farktan; adsorblanan As(III) miktarları, her bir adsorbat derişimindeki % adsorbsiyon değerleri ve adsorban materyalinin adsorblama kapasiteleri (mg As(III) /0.5 g adsorban) bulunmuştur.

Doğrudan kullanılan mısır koçanının As(III) iyonlarını çeşitli sıcaklıklarda adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.4.1 de verilmiş olup ilgili değişimler ise Şekil 7.4.1 de görülmektedir.

Tablo 7.4.1. Mısır Koçanı Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

| Sıcaklık °C | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) %RSD (\pm %1,4) | Adsorplanan As(III) miktarı (mg/0.5 g) | % Adsorpsiyon |
|-------------|---|--|---------------|
| 20 | 2,311 | 0,189 | 7,57 |
| 30 | 2,480 | 0,020 | 0,80 |
| 40 | 2,534 | 0,016 | 0,64 |

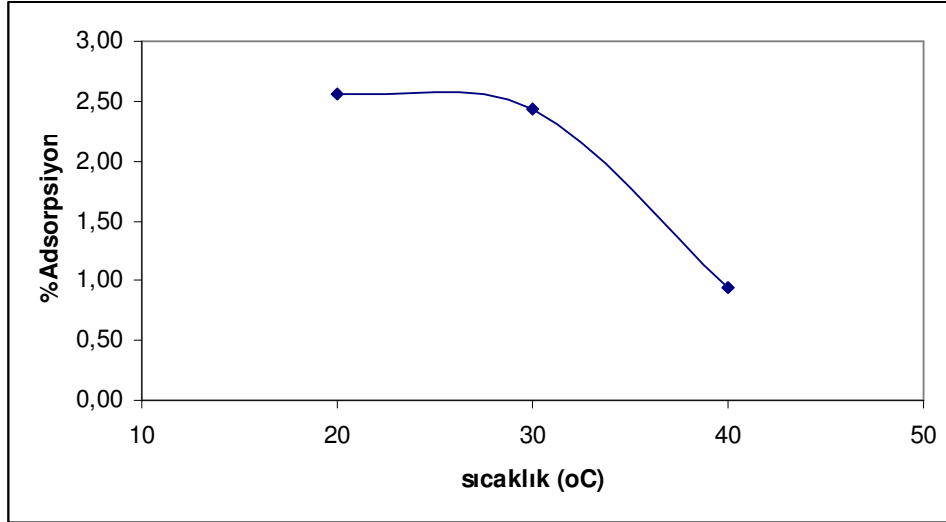


Şekil 7.4.1. Mısır Koçanı Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

Pirinanın As(III) iyonlarını çeşitli sıcaklıklarda adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.4.2 de verilmiş olup ilgili değişimler ise Şekil 7.4.2 de görülmektedir.

Tablo 7.4.2. Pirina Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

| Sıcaklık °C | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) %RSD (\pm %1,0) | Adsorplanan As(III) miktarı (mg/0.5 g) | % Adsorpsiyon |
|-------------|---|--|---------------|
| 20 | 2,436 | 0,064 | 2,56 |
| 30 | 2,439 | 0,061 | 2,43 |
| 40 | 2,526 | 0,024 | 0,96 |

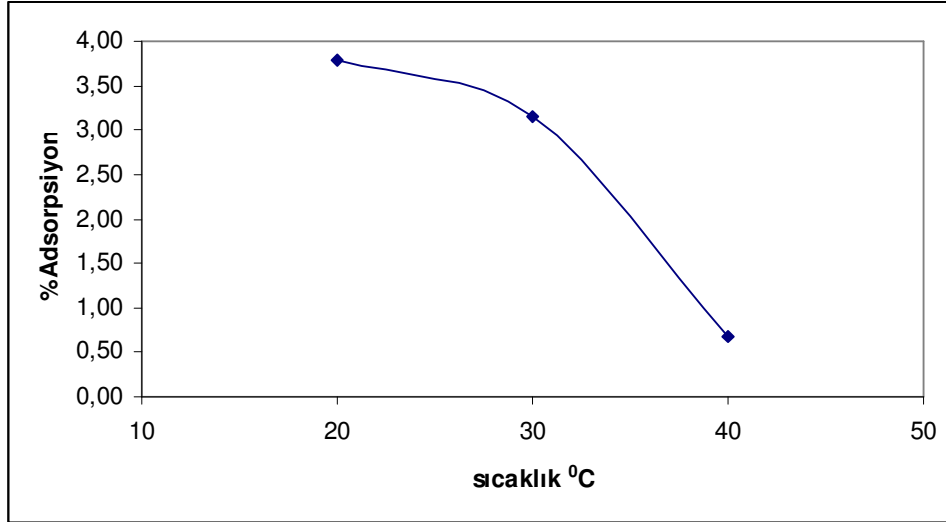


Şekil 7.4.2. Pirina Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

Çam kozalağının As(III) iyonlarını çeşitli sıcaklıklarda adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.4.3 de verilmiş olup ilgili değişimler ise Şekil 7.4.3 de görülmektedir.

Tablo 7.4.3. Çam Kozalağı Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

| Sıcaklık °C | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltilerde kalan As(III) miktarı (mg/50ml) %RSD (± %1,3) | Adsorplanan As(III) miktarı (mg/0.5 g) | % Adsorpsiyon |
|-------------|--|--|---------------|
| 20 | 2,405 | 0,095 | 3,79 |
| 30 | 2,421 | 0,079 | 3,16 |
| 40 | 2,533 | 0,017 | 0,69 |

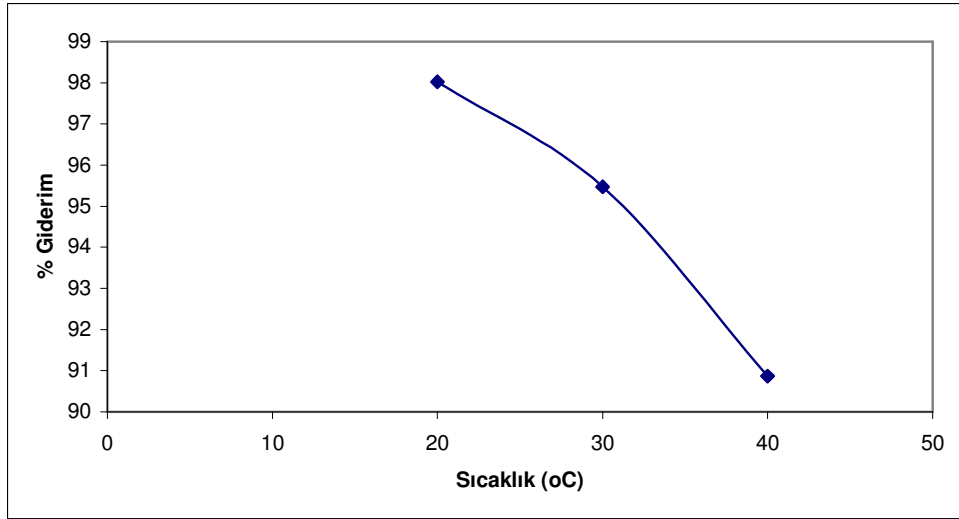


Şekil 7.4.3. Çam Kozalağı Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

Sönmemiş kireç (CaO)'in As(III) iyonlarını çeşitli sıcaklıklarda adsorpsiyonuna ilişkin bulunan değerler Tablo 7.4.4 de verilmiş olup ilgili değişimler ise Şekil 7.4.4 de görülmektedir.

Tablo 7.4.4. Sönmemiş kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

| Sıcaklık °C | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/50ml) | Adsorplanan As(III) miktarı (mg/0.5 g) | % Giderim |
|-------------|--|--|-----------|
| 20 | 0,025 | 1,225 | 98,02 |
| 30 | 0,057 | 1,193 | 95,47 |
| 40 | 0,114 | 1,136 | 90,87 |



Şekil 7.4.4. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi oldukça önemlidir. Çünkü adsorpsiyon sırasında adsorban ile As(III)' ün yüzeye bağlanmasından meydana gelen entalpi ısı oluşmakta ve bu da bize yüzeye bağlanmanın türü (Fiziksel veya Kimyasal adsorpsiyon) hakkında bilgi vermektedir. Şekil 7.4.4 de görüldüğü gibi sönmemiş kireç (CaO) için maksimum adsorpsiyon 20 °C de görülürken, mısır koçanı, çam kozalağı ve pirina için her üç sıcaklıkta da dikkate değer bir adsorpsiyon gözlenmemiştir.

Sönmemiş kireç (CaO)' in As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı K_d dağılım katsayısı aşağıdaki eşitlikle bulunmuştur.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$

Burada:

C_i : Başlangıçtaki As(III) miktarı (mg)

C_e : Çözeltide kalan As(III) miktarı (mg)

V: Çözelti hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g) 'dır.

Sönmemiş kireç (CaO)'in As(III) adsorpsiyon performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon entalpisi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklemler yardımıyla bulunabilir.

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

Denkleminde eşitliğin her iki tarafı $-RT$ 'ye bölünürse aşağıdaki denklem elde edilir .

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}$$

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

In K_d 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse grafiğin eğiminden ΔS ve ΔH bulunabilir. Bulunan değerler $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denkleminde yerine konursa buradan da ΔG adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

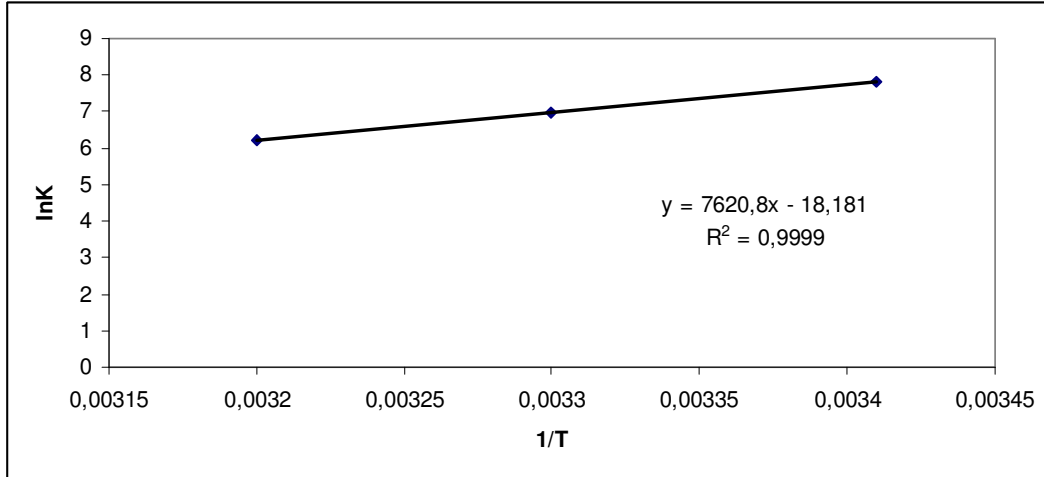
K_d : adsorpsiyon dağıma katsayısı (mL/g)

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

T : sıcaklık (K)

Tablo 7.4.5. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As(III) Adsorpsiyonu İçin Sıcaklığa Bağlı K_d Dağılma Katsayısı Verileri

| Sıcaklık ($^{\circ}$ C) | 1/T (K) | Kd | In K |
|--------------------------|---------|----------|------|
| 20 | 0,0034 | 2475,252 | 7,81 |
| 30 | 0,0033 | 1054,240 | 6,96 |
| 40 | 0,0032 | 497,765 | 6,21 |



şekil 7.4.5. Sönmemiş Kireç (CaO)'in As (III) Adsorpsiyonu İçin lnK' ya Karşı $1/T$ Grafiği

Sönmemiş kireç (CaO)' in As(III) adsorpsiyon entalpisi (ΔH) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$K_1 = 20$ °C deki adsorpsiyon dağılma katsayısı (mL/g)

$K_2 = 40$ °C deki adsorpsiyon dağılma katsayısı (mL/g)

$R =$ İdeal gaz sabiti (8,314 Jmol/K)

$T_1 =$ Sıcaklık (K)

$T_2 =$ Sıcaklık (K)

$$\ln \frac{2475,252}{497,765} = - \frac{\Delta H}{8,314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{313} \right)$$

$$\Delta H = - 61149,984 \text{ J mol}^{-1} = - 61,149 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sönmemiş kireç (CaO)' in As(III) adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\ln 2475,252 = \frac{\Delta S}{8,314} - \frac{- 61149,984}{8,314 * 293}$$

$$\Delta S = - 143,737 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Sönmemiş kireç (CaO)' in As(III) adsorpsiyona ait Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\Delta G = - 61149,984 - [293 * (-143,737)]$$

$$\Delta G = - 19035,043 \text{ J mol}^{-1}$$

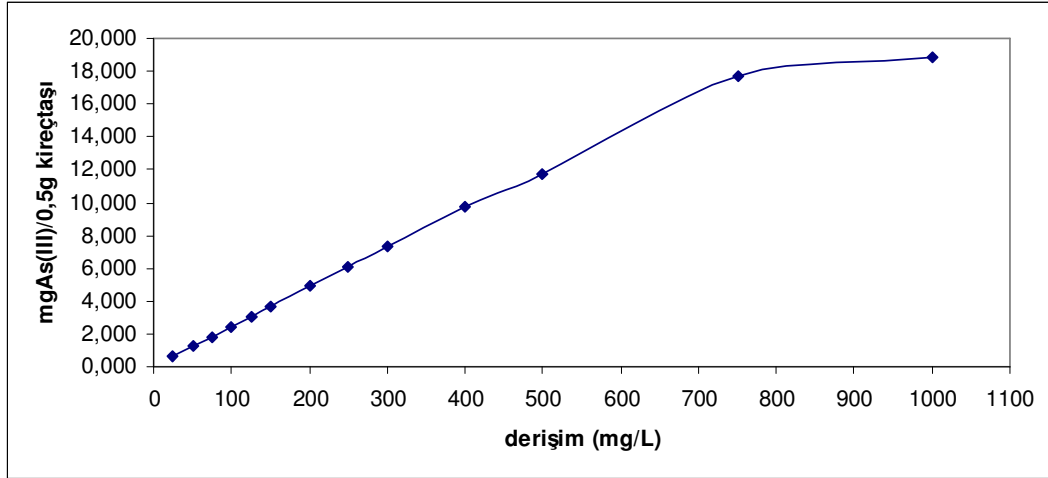
7.5. Adsorpsiyona As(III) Derişiminin Etkisi

25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 750, 1000 mg/L As(III) çözeltileri kullanılarak derişimin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Farklı derişimlerdeki 25 mL As(III) çözeltileri 0,50 g ± (0,02) sönmemiş kireç (CaO) ile optimum süre (1 saat) boyunca karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemlerinin her biri 100 mL'lik beherlerde, manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlı olacak şekilde optimum süre (1 saat) boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası çözeltiler dekantasyon ile adsorbandan ayrılmıştır. Her bir örnek için iki paralel çalışılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır. Her bir adsorbana aynı işlem uygulandıktan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan As(III) derişimi AAS ile N₂O/asetilen alevi kullanılarak ölçülmüştür. Bulunan değerler Tablo 7.5.1 de verilmiş olup sonuçlarla ilgili derişimler ise Şekil 7.5.1 de görülmektedir.

Tablo 7.5.1. Sönmemiş Kireç (CaO)'in Adsorplama Performansına As(III) Derişiminin Etkisi

| Derişim (mg/L) | Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25ml) | Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,5g) | % Adsorpsiyon |
|----------------|--|---------------------------------------|---------------|
| 25 | 0,024 | 0,601 | 96,12 |
| 50 | 0,025 | 1,225 | 98,02 |
| 75 | 0,047 | 1,818 | 97,48 |
| 100 | 0,045 | 2,455 | 98,19 |
| 125 | 0,055 | 3,070 | 98,24 |
| 150 | 0,053 | 3,797 | 98,58 |
| 200 | 0,063 | 4,947 | 98,73 |
| 250 | 0,184 | 6,066 | 97,05 |
| 300 | 0,213 | 7,287 | 97,16 |
| 400 | 0,259 | 9,741 | 97,41 |
| 500 | 0,726 | 11,774 | 94,19 |
| 750 | 1,013 | 17,738 | 94,60 |
| 1000 | 6,199 | 18,801 | 75,21 |



Şekil 7.5.1. Sönmemiş Kireç (CaO)'in Adsorplama Performansının As(III) Derişimine Bağlı Değişimi

7.6. Langmuir ve Freundlich İzotermelerinin Hesaplanması

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış şekli şöyledir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{bQ^0}$$

C_e ' ye karşı C_e/q_e grafiği çizilir ve bu grafikten Q^0 ve b adsorbsiyon sabitleri bulunur.

Freundlich modeli heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Bu modelin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir.

Genel olarak Freundlich modeli kirlenici derişimi arttikça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirlenici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir.

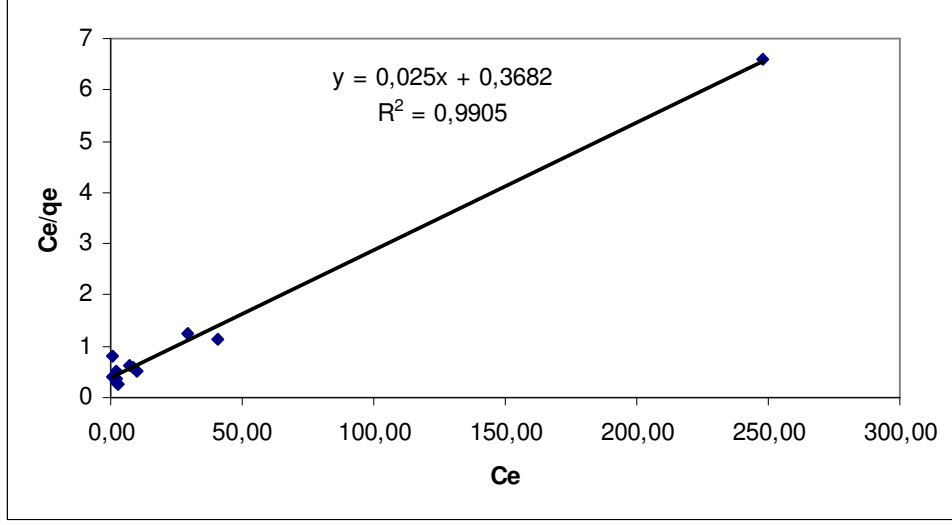
C_e : Dengede, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan kirlenici derişimi (mg/L).

q_e : Dengede, birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı kirlenici miktarı (mg/g).

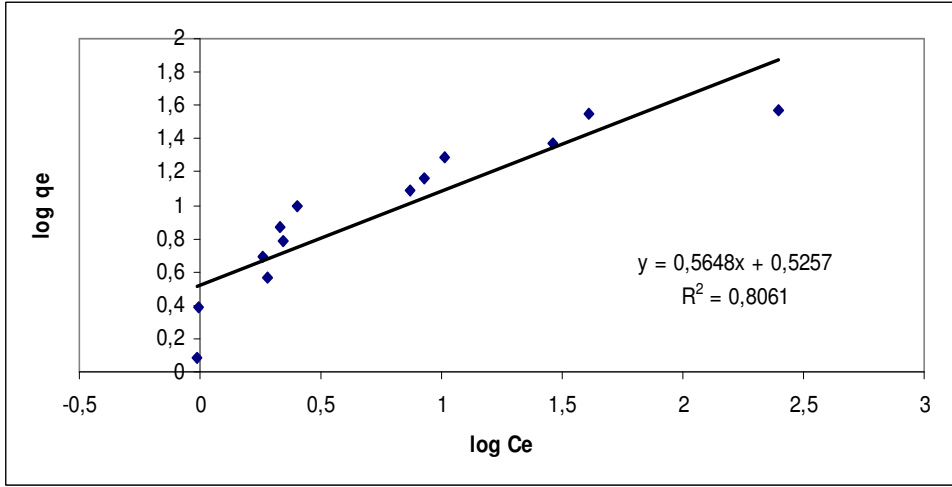
Sönmemiş kireç (CaO) üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilip sabit değerler hesaplanmıştır. Bulunan veriler Tablo 7.6.1 de buna ait değişimler ise Şekil 7.6.2 ve Şekil 7.6.3 de görölmektedir.

Tablo 7.6.1. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As(III) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

| C_e (mg/L) | q_e (mg/g) | C_e/q_e | $\log C_e$ | $\log q_e$ |
|--------------|--------------|-----------|------------|------------|
| 0,97 | 1,2015 | 0,807324 | -0,01323 | 0,079724 |
| 0,99 | 2,4505 | 0,403999 | -0,00436 | 0,389255 |
| 1,89 | 3,6555 | 0,517029 | 0,276462 | 0,562947 |
| 1,81 | 4,9095 | 0,368673 | 0,257679 | 0,691037 |
| 2,20 | 6,1400 | 0,358306 | 0,342423 | 0,788168 |
| 2,14 | 7,3934 | 0,288777 | 0,329398 | 0,868835 |
| 2,54 | 9,8733 | 0,256754 | 0,403978 | 0,994460 |
| 7,37 | 12,1315 | 0,607509 | 0,867467 | 1,083915 |
| 8,54 | 14,5733 | 0,585662 | 0,931204 | 1,163556 |
| 10,35 | 19,4828 | 0,530983 | 1,014730 | 1,289650 |
| 29,04 | 23,5483 | 1,233000 | 1,462922 | 1,371959 |
| 40,50 | 35,4750 | 1,141649 | 1,607455 | 1,549922 |
| 247,95 | 37,6028 | 6,593800 | 2,394355 | 1,575220 |



Şekil 7.6.2. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir Grafiği



Şekil 7.6.2. Sönmemiş Kireç (CaO) Üzerine As (III) İyonu Adsorpsiyonu İçin Freundlich Grafiği

7.7. pH ve İletkenlik Ölçümleri

Sönmemiş kireç (CaO) optimum süre boyunca saf su ve 50 mg/L As(III) çözeltisi ile muamele edilerek başlangıç ve optimum süre sonundaki pH ve iletkenlikleri ölçülmüştür.

Bu amaçla sönmemiş kireç (CaO)' den 0.5000 (±0.0002)g alınıp ayrı ayrı 25 mL saf su ve 25 mL 50 mg/L As(III) çözeltisi eklendikten sonra 30°C de daha önce belirlenen optimum temas süre (1 saat) manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm 'ye ayarlı olarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 1 saatlik sürenin başında ve sonunda pH ve iletkenlik ölçümleri pH metre ve kondüktometre cihazları ile ölçülmüştür. Bulunan değerler Tablo 7.6.1 ve 7.6.2 de görülmektedir.

Tablo 7.7.1. Sönmemiş Kireç (CaO)' in Saf Su İle Muamelesi Sonucu Bulunan pH Ve İletkenlik Değerleri

| Temas Süresi (saat) | pH | İletkenlik (ms) |
|-----------------------------|-------|-----------------|
| Başlangıç | 12.06 | 7.12 |
| Optimum süre (1 saat) sonra | 12.31 | 7.54 |

Tablo 7.7.1. Sönmemiş Kireç (CaO)' in As(III) Çözeltisi İle Muamelesi Sonucu Bulunan pH Ve İletkenlik Değerleri

| Temas Süresi (saat) | pH | İletkenlik (ms) |
|-----------------------------|-------|-----------------|
| Başlangıç | 11.21 | 6.48 |
| Optimum süre (1 saat) sonra | 12.28 | 9.98 |

7.8. Sönmemiş Kireç (CaO) in Analiz Raporu

Adsorban olarak kullanılan sönmemiş kireç (CaO) Öztüre Kireççilik A. Ş.' nin Torbalı kireç ocaklarından temin edilmiştir. Öztüre Kireççilik A. Ş.' nin kullanılan kirece ait analiz raporları Tablo 7.8.1, Tablo 7.8.2 ve Tablo 7.8.3 de görülmektedir.

Tablo 7.8.1. Sönmemiş Kirece Ait Molekül Ağırlığı ve Çözünürlük Değerleri

| | |
|-------------------|-------------|
| Moleküler Ağırlık | 56,08 g/mol |
| Çözünürlük | 1,64 g/l |

Tablo 7.8.2. Sönmemiş Kirece Ait Kimyasal Analiz Değerleri

| | | |
|--------------------------------|------------------------|---------|
| CaO Toplam | @ | 93,14 % |
| CaO Aktif | TS EN 459-2 | 90,30 % |
| H ₂ O Nem | TS EN 459-2 | 0,10 % |
| CO ₂ | PF 1000 °C – PF 600 °C | 1,65 % |
| MgO | TS EN 459-2 | 1,80 % |
| SiO ₂ | TS EN 459-2 | 0,24 % |
| Al ₂ O ₃ | LAB | 0,18 % |
| Fe ₂ O ₃ | LAB | 0,22 % |
| S | TS EN 459-2 | 0,21 % |
| CaCO ₃ | TS EN 459-2 | 3,75 % |

Tablo 7.8.3. Sönmemiş Kirece Ait Fiziksel Karakterizasyon Değerleri

| | | |
|----------------------------|------------|----------------|
| Yığın Yoğunluğu | ISO 787-11 | 1,1 / 0,9 g/ml |
| Reaktivite T ₆₀ | TSE | 1' 20" min |

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada çevremizde bulunan ve atık olarak adlandırılan doğal materyaller ve sönmemiş kireç (CaO) kullanımı ile sulardan As (III) giderimi hedeflenmiştir. Adsorban olarak sönmemiş kireç (CaO), çam kozalağı, pirina doğrudan, mısır koçanı ise hem doğrudan hem de çeşitli modifikasyon işlemlerine tabii tutularak kullanılmıştır. Bu amaçla kesikli sistem ile As(III) iyonları standart çözeltileri 0,50 g adsorbanla karıştırılmıştır. Adsorbsiyon performansına etki eden temas süresi, pH, sıcaklık ve derişim parametreleri incelenmiştir.

Öncelikle adsorbsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresi belirlenmiştir. Buna göre sönmemiş kireç (CaO), çam kozalağı, pirina, doğrudan ve çeşitli modifikasyon işlemlerine tabii tutulan mısır koçanlarının hepsi için optimum süre 1 saat bulunmuştur. Çam kozalağı, pirina, doğrudan ve çeşitli modifikasyon işlemlerine tabii tutulan mısır koçanlarının As(III) iyonları adsorpsiyonuna ilişkin önemli bir sonuç görülememiştir. Ancak sönmemiş kireç (CaO)' in 1 saat sürede maksimum kapasiteyle % 99,48 As(III) giderdiği saptanmıştır.

Sönmemiş kireç (CaO), çam kozalağı, pirina ve doğrudan kullanılan mısır koçanının As(III) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiştir. Çam kozalağı, pirina ve doğrudan kullanılan mısır koçanının As(III) iyonları adsorpsiyonuna ilişkin önemli bir sonuç görülememiştir. Sönmemiş kireç (CaO)' in ise As(III) iyonlarını pH 12,3 de % 99,48 oranında giderdiği görülmüştür. Adsorban olarak sönmemiş kireç kullanıldığında pH ayarlamasının oldukça güç olması ve pH 12,3 de As(III) gideriminin oldukça iyi olmasından dolayı sönmemiş kireç (CaO) için pH parametresi incelenmemiştir.

Arseniğin sudaki kararlı türü, oksijenli eksi yüklü anyonlar biçimindedir. Artı üç değerlikli arsenit (AsO_3^{3-}), asitlenme derecesine bağlı olarak HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_3 türlerinde bulunur. Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 değerleri arasında toplam derişim arsenit türleri arasında, yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik H_2AsO_3^- türleri tarafından paylaşılır. Suyun pH'ı 6 değerinde ortamda tamamen H_3AsO_3 türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça H_2AsO_3^- türü de ortaya çıkmaya başlar. pH 9 değerinde ise, ortamda %70 oranında H_3AsO_3 , % 30 oranında ise H_2AsO_3^- bulunmaktadır. pH 12,3 civarında ise HAsO_3^{2-} ve H_2AsO_3^- türleri baskın olmaktadır [18]. Yüksek pH lerde maksimum adsorpsiyon gözlenmesi bu pH lerde As(III) ün anyonik formlarda (HAsO_3^{2-} ve H_2AsO_3^-) olması nedeniyle bu yapıların adsorbsiyonunun istemli olması ile açıklanabilir.

Sıcaklık parametresi incelendiğinde çam kozalağı, pirina ve doğrudan kullanılan mısır koçanının As(III) iyonları adsorpsiyonuna ilişkin önemli bir sonuç görülememiştir. Sönmemiş kireç (CaO)'in As(III) iyonu gideriminde ise sıcaklık artıka azaldığı gözlenmiştir. Optimum sıcaklığın ise 20 °C olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda % adsorpsiyonun azalması ve kısa sürede olması adsorpsiyon olayının fiziksel olduğunu göstermektedir.

Sönmemiş kireç (CaO)'in As(III) giderimine ilişkin performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon entalpisi (ΔH), adsorpsiyon entropisi (ΔS) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG) hesaplanmıştır. Bulunan değerler sırasıyla - 61149,984 J mol⁻¹, - 143,737 J K⁻¹ mol⁻¹ ve - 19035,043 J mol⁻¹ dir. Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyine doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

ΔH ' nin -20 kJ mol⁻¹ civarında olması etkileşimler sonundaki tutulmaların fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ mol⁻¹ civarında olması ise etkileşimler sonundaki tutulmaların kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Sönmemiş kireç (CaO)'in As(III) adsorpsiyona ilişkin bulunan ΔH değerinin - 61,149 kJ mol⁻¹ olması, yüksek sıcaklıklarda % adsorpsiyonun azalması ve kısa sürede olması adsorpsiyon olayının fiziksel bağlanma şeklinde olduğunu düşündürmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olan adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir [38].

Kullanılan sönmemiş kireç (CaO)' in adsorpsiyon kapasitesi belirlenen optimum koşullarda As(III) iyonlarının farklı derişimleri için denenmiştir. Bulunan sonuçlar Tablo 7.5.1 de görülmektedir.

Bu veriler kullanılarak sönmemiş kireç (CaO)' in As(III) iyonu adsorpsiyon izotermine ait veriler Tablo 7.6.1 de oluşturulmuş ve ilgili eğriler Şekil 7.6.2 ve Şekil 7.6.3 de çizilmiştir. Oluşturulan eğrilerden sönmemiş kireç (CaO) tarafından adsorplanan As (III) iyonlarının Langmuir izotermine ($R^2=0,9905$) uygunluk göstermektedir. Langmuir modeli, adsorban

yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli adsorbat derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir.

Sönmemiş kireç (CaO)' in giderim kapasitesi; 1 saat, 20 °C ve pH 12.3 de yaklaşık olarak 36.54 mg As(III) / g kireç (CaO) olarak bulunmuştur. Sönmemiş kireç (CaO)'in su ile reaksiyonu sonucu Ca(OH)₂ oluşmaktadır ve Ca(OH)₂' in çökmesi sırasında As(III) iyonlarını giderdiği düşünülmektedir. Bu kapasitenin literatürde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu söylenebilir. Mahuli S. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da Ca(OH)₂' in As(III) gideriminde kaolin, alümina ve silisten daha etkili olduğu söylenmektedir[60].

9. KAYNAKLAR:

1. Edwards, M., S. Patel, L. McNeill, H. Chen, M. Frey, A.D. Eaton, R.C. Antweiler, and H.E. Taylor. "Considerations in As Analysis and Speciation." J. AWWA (March): 103–113, 1998.
2. Fujimoto, M., The removal of arsenic from drinking water by carbon adsorption, Michigan State University, MSc. Thesis, Michigan, 2001.
3. Burguera, M. and Burguera, J. L., Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples, Talanta, 44, 1581-1604, 1997.
4. Burguera, M. and Burguera, J. L., Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples, Talanta, 44, 1581-1604, 1997.
5. Neff, J. F., Ecotoxicology of Arsenic in The Marine Environment , Environ. Toxicol. Chem.,16, 917,1997
6. Bissen, M.,and Fritz H.F., Arsenic-a reviewpart I: occurrence, toxicity, speciation, mobility, Acta Hydrochim. Hydrobiol., 31, 9-18, 2003.
7. Akdeniz, İ., Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Spesiyasyonu (Türlemesi), Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 76 s., Elazığ, 2002.
8. Kashi, B., Robert, P. H., Satish G. , "A Treatment Process for Removal of Mixed Inorganic and Organic Arsenic Species from Groundwater" , Environmental Progress, 18-4, 2001.
9. Yagmur, F. ve Hancı, İ. H., Arsenik, STED, 11(7), 250-251, 2002.
10. Erkan, C., İş Sağlığı ve Meslek Hastalıkları. Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Yayınları No: 441, 1984.
11. Mertz, W., Trace elements in human and animal nutrition. 5th Ed. Vol. II. Academic press, Inc, USA, 1986.
12. Nishida, H., Miyai, M., Distribution function of heavy metals in river sediment. Bull. Environ. Toxicol. 32, 212-219, 1984.
13. Cheville, N.F.,Celi pathology. The Iowa State University, Ames, Iowa, USA, 1983.
14. Klassen, C.D., Amdur, M.O., Doull, J.,Toxicology. 3th Ed. Macmillan Publishing Company, Nevyork, USA, 1986.
15. Smith, P.H.,Hopenhayn-Rich, C.,Bates, M.N., Goeden,H.M., Hertz-Piccio, I., Duggan, J.M.,Wood, R.,Cancer risks for arsenicin drinking water.Envron. Health Pers.97: 256–267, 1992.
16. Hung, D. Q., Nekrassova, O. and Compton, R. G., Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Water: A Review, Talanta, 64, 269-277, 2004.
17. Sun, B., Macka, M. and Haddad P. R., Speciation of Arsenic and Selenium by Capillary Electrophoresis, Journal of Chromatography A, 1039, 201-208, 2004.
18. Mohan D., Pittman C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, 2007.

19. Kotrly, S., Sucha L., "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", John Wiley&Sons, Tokyo, 1985.
20. EPA, Analytical Methods Support Dokument for Arsenic in Drinking Water, 815-R-00-010, 1999.
21. EPA, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, 816-R-03-014, 2003.
22. Salim Md. ,Munekage Y. ,Naing K.M. et al..., Arsenic (III) Removal from Contaminated Water using Silica Ceramic: A Batch Adsorption Study, Journal of Applied Sciences 7 (16): 2314-2320, 2007
23. Jeong Y. ,Fan M. ,Singh S. et al..., Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (V) adsorbents, Chemical Engineering and Processing:Process Intensification 46 (10): 1030-1039, 2007
24. Biswas B.K. , Inoue J. , Inoue K. et al..., Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel, Journal of Hazardous Materials 154 (1-3): 1066-1074, 2008.
25. Guo H. , Stüben D. , Berner Z., Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent, Journal of Colloid and Interface Science 315, 47–53, 2007
26. Tripathy S.S. and Raichur A.M. , Enhanced adsorption capacity of activated alumina by impregnation with alum for removal of As(V) from water, Chemical Engineering Journal 138 (1-3): 179-186, 2008
27. Q. L; Gao, Nai-Yun; Lin, Y.C; Xu, Bin; Le, Lin-sheng, Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solutions Using Iron-Oxide-Coated Modified Activated Carbon, Water Environment Research 79 (8): 931-936(6), 2007
28. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, H.Ü. Yayınları, Ankara, 1993
29. Skoog, Holler, Nieman, Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
30. Thomson, K.C. and Reynolds, R.J., Atomic Absorption, Fluorescence and Flame Emission Spectroscopy, 2nd ed., Charles Griffin and Company, England, 1978
31. Alkamade, C.Th.J. And Milatz, J.M.V., J.Opt, Soc, Am., 45, 583, 1955
32. Welz, B., Atomic Absorption Spectrometry, 2nd ed., Federal Republic of Germany, Weinheim, 1985.
33. Akman, S., Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Fakültesi, Beytepe, Ankara, 1980.
34. Şeren, G., " Bazı Eser Elementlerin Bentonit Üzerinde Zenginleştirerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayini", Trakya Üni. , Doktora Tezi, Edirne, 2000.

35. Yörükogulları, E. ; Dogal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniv. Yay. Eskisehir, 1997.
36. Yadava, K, Tyagi, B, Singh, V.;" Effect Of Temperature On The Removal Of Lead(Ii) By Adsorption On China-Clay And Wollastonite", Journal Of Chemical Technology And Biotechnology, 51: (1), 47-60, 1991.
37. Zhou, X. D., Kot, S. C.; "Heavy Metal Ion Adsorption On Sediments Of The Weiho And Hanjiang Rivers, China, Journal Of Environmental Hydrology, Volume 3, Number 2, 1995.
38. Sarıkaya, Y.; Fizikokimya Ders Kitabı, Gazi Kitapevi, Ankara, 1997.
39. Doyum, S.; Pirininin Pb(II) ve Cd(II) İyonlarını Adsorbsiyon Performansının İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
40. Banat, F.A., Al-Bashir,B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O., Adsorption of Phenol by Bentonite. Environmental Pollution. Vol.107, 391-398, 2000.
41. Bayram A., Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak pirina: üretimi, özellikleri, değerlendirilmesi, YEKSEM'2001, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 18-20 Ocak, İzmir, 106-112 (2001).
42. Özkara, M.M. Ve Özyılmaz, H., İzmir-Kemalpaşa koşullarında zeytinin su tüketimi, T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Menemen Araştırma Enstitüsü Yayınları,(1989).
43. Oktay, Z., Akdeniz, R.C., Hepbaşlı, A., 2002, "Ülkemizde Pirina Kapasitesi ve Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilme Olanakları", 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli-Edremit.
44. Sezer, Ö. ve Kırmanlı, A.N., Zeytinyağı pazar araştırması, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, İstanbul, 139 (1999).
45. İlten, N., Alkan M. ve Demirbaş, Ö., Pirininin yakıt olarak değerlendirilmesi, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 159-167 (2000).
46. Wood on sorption of copper ion. Journal of Natural Fibers. 3(1), 43-58, 2006.
47. <http://www.nuveforum.net/1648-bugdaygiller-poaceae-familyasi/56101-misir-bugdaydan-sonra-uretilen-tahil-kullanim-alanlari/>
48. <http://www.yemex.com/bitki/misir.html>
49. <http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/%C3%87cam>
50. <http://www.agaclar.net/forum/showthread.php?t=2489>
51. Argun, M.E., 2007. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. Ph.D. Thesis, Selcuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Konya.
52. J.D. McSweeney, R.M. Rowell, Min Soo-Hong. Effect of Citric acid modification of Apsen
53. Oates, J.A.H., 1998; "Lime and Limestone Chemistry and Technology", Production and Uses, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 169.

54. Kılıç, Ö. and Anıl, M., 2006; "The Effects of Limestone Characteristic Properties and Calcination Temperature to the Lime Quality", Asian Journal of Chemistry, **18**, (1), 655-666
55. TS 30, 1993; "Kireçler-Söndürülmemiş-Yapılarda Kullanılan", TSE, Ankara.
56. Song, H. S. ve Kim, C. H., 1990; "The Effect of Surface Carbonation on the Hydration of the CaO", Cement and Concrete Research, **20**, 815-823.
57. Çiçek, T., 1999; "Kireç ve Kullanımı", 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 184-194.
58. Anıl, M., Kılıç, Ö. ve Güvenç, S., 2001; "İnşaat ve Sanayi Hammaddesi Olarak Kireç", TMMOB Maden Mühendisleri Odası Adana Bölge Şubesi Bülteni, **2**, 4-9.
59. Kılıç, Ö., 2005; "Klasik Eberhart Tipi Kireç Fırınları ile Paralel Akışlı Maerz Fırınlardaki Kalsinasyon Parametrelerinin Karşılaştırılması ve Çukurova Bölgesi Kireçtaşları Üzerine Uygulamalar", Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, 171, Adana.
60. Mahuli S, Agnihotri R, Chauk S, GhoshDastidar A, Fan LS, 1997, "Comparison of Ca(OH)₂ with three other mineral sorbents (kaolinite,alumina, and silica) reveals that calcium hydroxide is the most effective in capturing arsenic.", Environmental Science & Technology, 31, 11, 3226-3231.

ÖZGEÇMİŞ

AD SOYAD : MELİS EREKİCİ

DOĞUM YERİ : İZMİR

DOĞUM TARİHİ : 20.09.1985

ADRES : 1734 Sokak No: 34 Daire: 14 Karşıyaka / İZMİR

TELEFON : 0537 859 44 93 – 0505 686 31 87

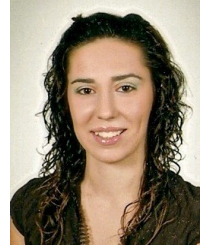
MAİL : meliserekici@hotmail.com

EĞİTİM DURUMU : Aydoğdu İlköğretim Okulu

Karşıyaka Ortaokulu

Emlak Bank Süleyman Demirel Lisesi Süper Bölümü

Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü



1992–1997

1997–2000

2000–2003

2003–2007