

170467

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNANIN Pb(II) VE Cd(II) İYONLARINI ADSORPSİYON
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

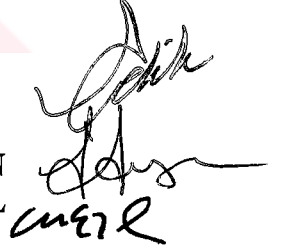
SABRİYE DOYURUM

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06.01.2005

Tezin Savunulduğu Tarih : 26.01.2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali ÇELİK

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Şule AYCAN
: Prof.Dr. Meral ERAL**



MANİSA 2005

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO:

SEMBOL LİSTESİ	I
ŞEKİL LİSTESİ	III
TABLO LİSTESİ	V
KISALTMALAR LİSTESİ	VI
TEŞEKKÜR	VII
ÖZET	VIII
ABSTRACT	IX
1. GİRİŞ	1
1.1 Ağır Metaller	3
1.1.1 Ağır Metallerin Etkileri	5
1.2 Su Kirliliği ve Etkileri	5
1.2.1 Tanımı	5
1.2.2. Su Kirliliği Kaynakları	6
1.2.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği	6
2. KURŞUN	8
2.1. Doğada Bulunuşu	8
2.2. Eldesi	8
2.3. Genel Özellikleri	8
2.4 Bileşikleri	10
2.5. Kullanım Alanları	11
2.6. Alındığı Kaynaklar	11
2.7. Kurşun Zehirlenmesi ve Yol Açtığı Hastalıklar	13
3. KADMIYUM	15
3.1 Doğada Bulunuşu	15
3.2. Elde Edilmesi	15
3.3. Genel Özellikleri	15
3.4. Bileşikleri	16
3.5. Kullanım Alanları	16
3.6. Alındığı Kaynaklar	16
3.7 Kadmiyum Zehirlenmesi ve Yol Açtığı Hastalıklar	17
3.8. Kadmiyum ve Kurşun Ölçüm Metotları	18
3.8.1 Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi	18
3.8.1.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı	18
3.8.1.2 Numune Verme	20
3.8.1.3. Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması	21

3.8.1.4. Plazma Kaynaklı Spektrometreler	22
3.8.1.5. Plazma Çalışma Koşulları	23
3.8.1.6 Girişimler	25
4. ADSORPSİYON	27
4.1. Adsorpsiyon ile İlgili Kavramalar	27
4.2. Adsorpsiyon Türleri	28
4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	28
4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	28
4.2.3. İyonik Adsorpsiyon	29
4.3. Adsorplama Prosesine Etki Eden Faktörler	30
4.3.1. Yüzey Alanı	30
4.3.2. Adsorplanan Maddenin Yapısı	30
4.3.3. pH	31
4.3.4. Sıcaklık	31
4.4. Adsorpsiyon İzotermi	32
4.4.1. Langmuir Modeli	35
4.4.2. Freundlich Modeli	35
5. YÜZEY ADSORPSİYONUNUN TANINMASINDA KULLANILAN BİR YÖNTEM	37
5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu	37
5.1.1. SEM de Örnek Hazırlama	37
5.1.2. SEM de Örnek İnceleme	37
5.1.3. SEM de Yüksek Enerjili Elektronların Saptanması	38
6. PİRİNA	40
6.1. Pirinanın Kullanım Yerleri	41
7. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	43
8. MATERYAL ve YÖNTEM	46
8.1. Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) Adsorpsiyonu	46
8.1.1. Kullanılan Maddeler ve Çözeltiler	46
8.1.2. Kullanılan Cihazlar	46
8.2. Deneysel Bölüm	46
8.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	46
8.2.1.1. Stok Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) Çözeltisi	46
8.2.1.2. Ara Stok Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) Çözeltisi	47
8.2.1.3. Standart Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) Çözeltisi	47
8.2.1.4. Asetik Asit-Asetat Tamponu	47
8.2.1.5. Hidroklorik Asit Çözeltisinin Hazırlanması	47
8.2.1.6. Nitrik Asit Çözeltisinin Hazırlanması	47

8.2.2. Deneyin Yapılışı	48
9. SONUÇLAR	49
9.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar	49
9.1.1. Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi	49
9.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi	51
9.1.3. Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi	52
9.1.4. Değişen Pb ⁺² Derişimlerinin Adsorplama Performansına Etkisi	53
9.1.5. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna İlişkin İzotermilerin Oluşturulması	55
9.1.6. Desorpsiyonun İncelenmesi	59
9.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar	61
9.2.1. Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi	61
9.2.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi	62
9.2.3. Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi	64
9.2.4. Değişen Cd ⁺² Derişimlerinin Adsorplama Performansına Etkisi	65
9.2.5. Cd(II) İyonu Adsorpsiyonuna İlişkin İzotermilerin Oluşturulması	66
9.2.6. Desorpsiyonun İncelenmesi	68
9.3. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası SEM Fotoğrafları	70
10. TARTIŞMA	75
11. KAYNAKLAR	78

SEMBOL LİSTESİ

Ag	: Gümüş
A	: Alüminyum
A°	: Angstrom
Ba	: Baryum
Cd	: Kadmiyum
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Co	: Kobalt
Ca	: Kalsiyum
°C	: Santigrat Derecesi
cm ³	: Santimetre küp
eV	: Elektron volt
g	: Gram
Hg	: Civa
J	: Joule
k cal	: Kilokalori
kJ	: Kilojoule
K	: Kelvin
kW	: Kilovat
kg	: Kilogram
M	: Molar
Mn	: Mangan
ml	: Mililitre
mg	: Miligram
ms	: Milisaniye
MHz	: Megahertz
m ³	: Metreküp
m ²	: Metrekare
Ni	: Nikel

nm	: Nanometre
Pb	: Kurşun
Sn	: Kalay
Ti	: Titanyum
V	: Volt
Zn	: Çinko
%	: Yüzde
µg	: Mikrogram
λ	: Dalga Boyu



ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO:

1.1. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Dağılımları	4
2.1. Kurşunun Vücuda girmesi, Dağılması, Depolanması ve Atılması	13
3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma	19
3.2..Plazma Kaynağına Numunenin Enjeksiyonu İçin Tipik bir Sisleştirici	20
3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağındaki Sıcaklıklar	21
3.4. Tipik bir ICP UV/Görünür Bölge Spektrumu	23
4.1. Adsorpsiyon İzotermelerinin 6 Karakteristik Tipi	32
5.1. Yüksek Enerjili Elektronların Madde ile Etkileşimi	38
5.2. SEM'in Genel Şeması	38
6.1. Ekmek Fırınlarda Yakılmak Üzere Kalıplanmış ve Güneş Altında Kurutulmaya Bırakılmış Pirina	42
8.2.2.1. Pb(II) ve Cd(II) Standartlarına İlişkin Kalibrasyon Eğrisi	48
9.1.1.1. Pirinanın Pb(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi (3,94mg/50mL Pb(II), 1,00 g Adsorban, 20 °C)	50
9.1.2.1. Pirinanın Pb(II) Adsorpsiyon Performansının pH'ye Bağımlı Değişimi (5,00mg/50mL Pb(II),1,00 g Adsorban, Süre 30 dk, 20 °C)	52
9.1.3.1. Pirinanın Pb(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklıkla Değişimi (5,00mg/50mL Pb(II),1,00 g Adsorban, Süre 30 dk pH 6,00)	53
9.1.4.1. Pirinanın (1,00 g) Pb(II) iyonlarını Adsorplama Performansına Pb(II) Derişiminin Etkisi (pH 6,00, Süre 30 dk, 1,00 g Adsorban, 30 °C)	54
9.1.5.1. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir Grafiği	56
9.1.5.2 Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu için Freundlich Grafiği	57
9.1.5.3 Pirinanın Pb(II) Adsorpsiyonu için Sıcaklığa Karşı $\ln K_d$ Grafiği	58
9.1.6.1. Farklı Asit ve Derişimlerinde Pb(II) 'nin % Desorpsiyonuna İlişkin Eğri	60
9.2.1.1 Pirinanın Cd(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi (5,00mg/50mL Cd(II), 1,00 g Adsorban, 20 °C)	62
9.2.2.1 Pirinanın Cd(II) Adsorpsiyon Performansının pH'ye Bağımlı Değişimi (5,00mg/50mL Cd(II),1,00 g Adsorban, Süre 30 dk, 20 °C))	63
9.2.3.1 Pirinanın Cd(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklıkla Değişimi (5,00mg/50mL Cd(II),1,00 g Adsorban, Süre 30 dk pH 3,50)	64
9.2.4.1. Pirinanın (1.00 g) Cd(II) İyonlarını Adsorplama Performansına Cd(II) Derişiminin Etkisi (pH 3,50, Süre 30 dk,1,00 g Adsorban, 35 °C)	66
9.2.5.1. Cd (II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir Grafiği	67
9.2.5.2 Cd(II) İyonu Adsorpsiyonu için Freundlich Grafiği	67

9.2.5.3 Pirinanın Cd(II) İyonu Adsorpsiyonu için Sıcaklığa Karşı $\ln K_d$ Grafiği	68
9.2.6.1. Farklı Asit ve Derişimlerinde Cd(II) 'nin % Desorpsiyonuna İlişkin Eğri	69
9.3.1.1. Adsorpsiyon Öncesi Pirinanın Tek Partikül İçin 3500 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafları	70
9.3.1.2. Adsorpsiyon Öncesi Pirinanın 750 X Büyütmeli Yüzey SEM Görüntüleri	71
9.3.2.1. Pb(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirinanın 3500 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafları	72
9.3.2.2. Pb(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirinanın 2000 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafı	73
9.3.3.1. Cd(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirinanın 3500 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafı	74
9.3.3.2. Cd(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirinanın 2000 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafı	74



TABLO LİSTESİ**SAYFA NO:**

1.1 Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri	3
1.2. Su örneklerinde Bazı Ağır Metallerin Konsantrasyonları	7
2. 1. Kurşunun Genel Özellikleri	9
2.2. Günlük Kurşun Boşaltım Miktarları	11
2.3. Çocuklarda ve Yetişkinlerde Yiyecek, İçecek , İçme Suyu ve Havadan Kurşun Emilimi ve Absorpsiyonu	12
3.1. Kadmiyumun Genel Özellikleri	15
6.1. Pirininin Özellikleri	42
9.1.1.1 Pirininin (1,00 g) Pb(II) iyonlarını (3,94mg/50mL) Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi	50
9.1.2.1.Pirininin (1,00 g) Pb(II) iyonlarını (5,00mg/50mL) Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi	51
9.1.3.1 Pirininin (1,00 g) Pb(II) iyonlarını (5,00mg/50mL) Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi	52
9.1.4.1. Pirininin (1,00 g) Pb(II) İyonlarını Adsorplama Performansına Pb(II) Derişiminin Etkisi	54
9.1.5.1.Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Verileri	56
9.1.6.1 Farklı Asit Derişimlerinde Desorbe Olan Pb(II) Miktarları	59
9.2.1.1 Pirininin (1,00 g) Cd(II) iyonlarını (5,00mg/50mL) Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi	61
9.2.2.1. Pirininin (1,00 g) Cd(II) iyonlarını (5,00mg/50mL)Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi	63
9.2.3.1 Pirininin (1,00 g) Cd(II) İyonlarını (5,00mg/50ml) Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi	64
9.2.4.1. Pirininin (1,00 g) Cd(II) İyonlarını Adsorplama Performansına Cd(II) Derişiminin Etkisi	65
9.2.5.1.Cd (II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Verileri	66
9.2.6.1 Farklı Asit Derişimlerinde Desorbe Olan Cd(II) Miktarları	69

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
AFS	: Atomik Flouresans Spektroskopisi
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
IDMS	: İzotop Seyreltme Kütle Spektroskopisi
UV-VIS	: Ultraviyole –Görünür Alan Spektroskopisi
XRF	: X-Işını Fluoresans Spektroskopisi
OES	:Optik Emisyon Spektroskopisi



TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca bana her türlü desteği ve imkanı sağlayarak, değerli bilgi ve önerilerinden faydalandığım ve kendisinden çok şey öğrendiğim danışman hocam Prof. Dr. Ali ÇELİK'e, her konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yard.Doç.Dr Kenan DOST ve Yard.Doç.Dr Ümran HIÇSÖNMEZ'e ve bölümümüzdeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

ICP ölçümlerinin yapılmasında çok büyük yardımı olan Doç.Dr. Hüseyin TEL ve Doç.Dr. Yüksel ALTAŞ'a, SEM fotoğraflarının çekilmesinde büyük payı olan Arş.Gör.Dnt. Esra ÇELİK'e ve Prof.Dr. B.Hakan ŞEN'e ,aynı laboratuarda çalıştığım ve her konuda yardım ve desteğini gördüğüm arkadaşım Özge TOKUL'a, laboratuvar malzemeleri konusunda yardımları olan Seda ÇINAR, Pelin SÖZEN ve Y.Emre GÖRDÜ'ye, her zaman yanımda olan Sermet Buğra YUŞAN'a ve maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkürler.

ÖZET

Bu çalışmada zeytinyağı fabrikası atığı olan pirinanın, toksik etki gösteren Pb(II) ve Cd(II) kirliliklerinin giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Pirina genellikle yakacak, gübre ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Pirina bünyesinde polifenoller, lignin ve selüloz yapısında organik maddelere bulundurması nedeniyle adsorban olarak kullanılabilirdiği düşünülmüştür. Zeytinyağı fabrikasından alınan pirina hegzan ile ekstrakte edildikten sonra adsorban olarak denenmiştir. Adsorpsiyon performansına etki eden zaman, pH, sıcaklık ve adsorplanan Pb (II) ve Cd (II) iyonları için konsantrasyon parametreleri kesikli (batch) yöntem ile incelenmiştir.

Optimum adsorpsiyon yaptığı koşullar tespit edildikten sonra, söz konusu iyonların adsorban yüzeyinde elüsyonu incelenmiştir.

Pirina tarafından adsorplanan ve desorplanan Pb(II) ve Cd(II) miktarları ICP-OES yöntemiyle ölçülmüştür. Pb (II) için optimum koşullar; karıştırma süresi 30 dk, pH 6,00, sıcaklık 30 °C ve % 80,62'lik Pb(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi 18,14 mg Pb(II) /g pirina, Cd (II) için karıştırma süresi 30 dk, pH 4,50, sıcaklık 35 °C ve % 45,25'lik Cd(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi 9,05 mg Cd(II) /g pirina olarak bulunmuştur.

Pb(II)'nin 0,5 M HNO₃ de maksimum desorpsiyonu % 95,92, Cd(II) için 0,2 M HNO₃ de maksimum desorpsiyonu % 53,97 olarak bulunmuştur.

Adsorbanın yüzeyindeki değişiklikler adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, adsorpsiyon, pirina, kurşun, kadmiyum.

ABSTRACT

In this study, the usability of olive cake which is a waste from olive factory was researched to remove the toxic Pb(II) and Cd(II) pollution.

Olive cake is usually used as heating, fertilizer and feeding material. Its structure contains organic compounds like lignosulfonat, polyphenols and cellulose, therefore it is thought that it can be used as an adsorbent. The olive cake obtained from an olive oil factory was experimented as an adsorbent after extracted with hexane. The effect of the contact time, pH, temperature and concentration of adsorbate on adsorption performance of olive cake for Pb(II) and Cd(II) ions was examined by batch method. After establishing the optimum conditions, elution of the Pb(II) and Cd(II) from the adsorbent surface was also examined.

The amounts of Pb(II) and Cd(II) in both batch samples obtained from adsorption and elution were determined by ICP-OES technique. The optimum adsorption conditions for Pb(II) were as 30 minutes contact time, pH 6,00, 35 °C temperature and for % 80,62 Pb(II) adsorption 18,14 mg Pb/g olive cake and for Cd(II) were 30 minutes contact time, pH 4,50, 35 °C temperature and for % 45,25 Cd(II) adsorption 9,05 mg Cd/g olive cake.

Maximum desorption from the adsorbent surface was % 95,92 in 0.5 M HNO₃ for Pb(II) and % 53,97 in 0.2 M HCl for Cd(II).

The adsorbent surfaces were pictured before and after adsorption to find out any possible variation on the surface by the adsorption.

Key Words: Heavy metal, adsorption, olive cake, lead, cadmium

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği insanların her türlü aktiviteleri sonucu havada, suda ve toprakta oluşan, olumsuz gelişmeleri ile ekolojik dengenin bozulmasına neden olan ve aynı aktiviteler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede oluşturduğu istenmeyen bir sonuçtur [1].

Sanayinin gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de beraberinde getirmiştir [2]. Günümüzde içme ve kullanma suları içinde ağır metaller en önemli kirlilikler arasındadır ve halk sağlığı için büyük tehlike oluşturmaktadır [3]. Endüstride kullanılan su, sucul kirliliğin kaynaklarından birisidir. Daha önce de söylediğimiz gibi ağır metaller, sucul kirliliğin içinde nispeten daha önemli bir yer tutmaktadır. Ağır metal kirliliği, metal kaplama, maden işlemleri, tabakhaneler, klor alkali, radyatör üretimi, eritme, alaşım endüstrileri ve pil üretimi gibi birçok endüstrinin sulu atıkları içinde yer alır [4].

Suyun yaşam için vazgeçilmez oluşu, hayatın her alanında ve sürekli olarak kullanılıyor olması su kaynaklarının korunmasının, içme ve kullanma için gerekli su kalitesinin önemini ortaya koymaktadır. Sularda bulunabilecek her türlü madde, belirli bir konsantrasyonun üzerinde sağlık için zararlıdır. Bu sebeple sularda bulunan kirlenmelerin giderilmesi gerekir [2].

Ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması geleneksel olarak kimyasal çöktürme ile gerçekleşmektedir. Bununla birlikte membran filtrasyonu, iyon değiştirme, ters osmoz, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemleri de kullanılır [3,5]. Adsorpsiyon, atık sulardan ve su stoklarından eser metallerin taşınması için ekonomik, uygulanabilir alternatif bir metot olarak gösterilmektedir [3]. Adsorpsiyon, sıvı ortama ilave edilen bir katı adsorplayıcı madde yardımıyla istenilmeyen türlerin katı yüzeyine adsorplanarak ortamdaki uzaklaştırılmasıdır [6].

Aktif karbon en çok kullanılan adsorban olmakla birlikte nispeten pahalıdır. Daha ucuz adsorbanları elde etmek için, lignoselülozik maddeler üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca yer fıstığı kabuğu, soğan kabuğu, pirina, hurma çekirdeği, modifiye edilmiş selülozik maddeler ağaç kabuğu, mısır koçanı ve yetişen bitkiler (tütün ve domates kök dokusu) gibi tarımsal atıklar sudan ağır metalleri taşımak için kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan adsorbanlara ek olarak elma kalıntıları, yün ve fındık kabukları da verilebilir [3,5,7].

Bazı kimyasal modifikasyonlar bu maddelerin adsorban davranışını geliştirebilir. Modifikasyon reaksiyonları, adsorban kararlılığını ve/veya adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için çapraz bağlama işlevini geliştirir. Örneğin şeker kamışında formik ligninin fonksiyonelize edilmesi gibi [3].

Pirina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli kısımdan oluşan, %3-6 oranında zeytinyağı ve % 40-65 oranında nem içeren katı bir atıktır. Eski Roma zamanlarında yabancı otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen günümüzde kullanım alanı oldukça geniştir. Yakıt, gübre, büyükbaş hayvanlar için yem olarak,

hatta bitümlle karıştırıldığında yol yapımında katkı malzemesi olarak değerdendirilebilen pirinanın en yaygın kullanım alanı sahip olduğu enerji içeriği nedeniyle “yakıt amaçlı” kullanımınıdır [8].

Bu çalışmada bir zeytinyağı fabrikası atığı olan ancak birçok değerdendirme alanı bulan pirinanın, değişik endüstriyel kuruluşlardan alıcı ortama bırakılan kurşun (Pb^{+2}) ve kadmiyum (Cd^{+2}) ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.



1.1. Ağır Metaller

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 dan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar.

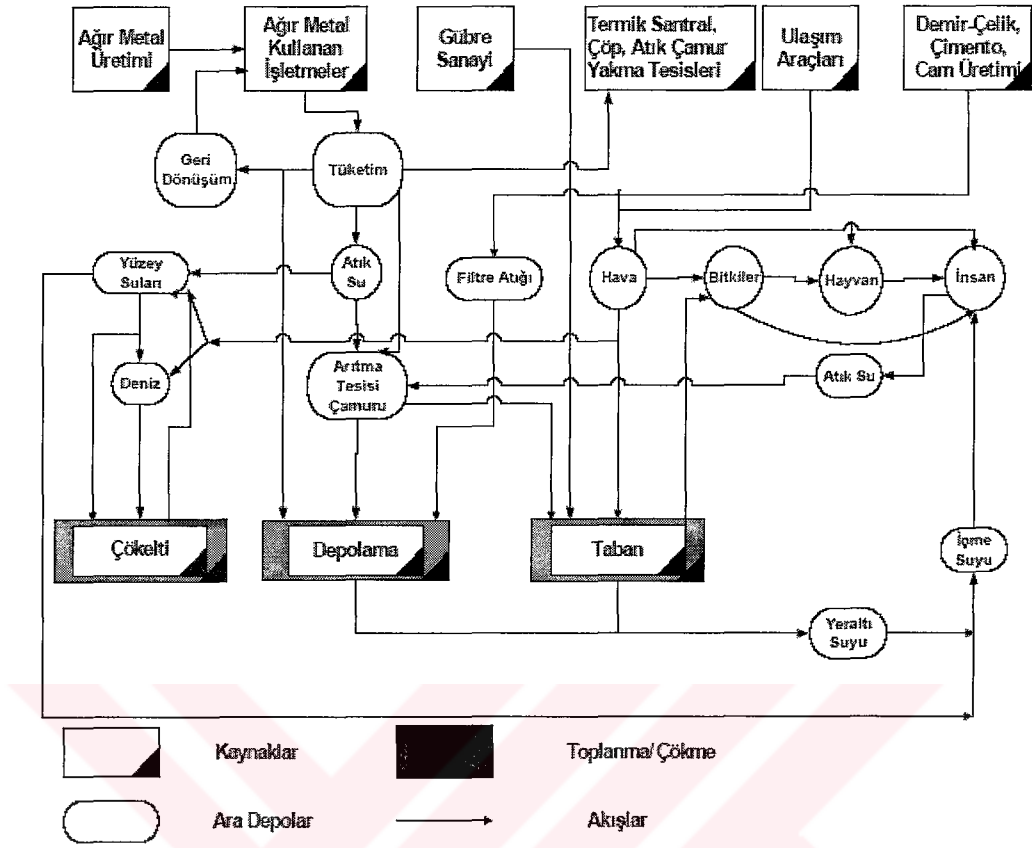
Ağır metallerin ekolojik sistemde dağılımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye dağılımı görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevrede birikimi önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton civa 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selen (9 kat), kadmiyum (8 kat), civa, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat)) daha fazladır [9,10].

Ağır metallerin çevreye dağılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Tablo 1.1 de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Tablo 1.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri [9]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin doğaya dağılımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 1.1 de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal dağılımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Dağılımları [9,11]

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümüle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sulara rastlanılan konsantrasyonlardan çok daha yüksek oranda ağır metal konsantrasyon değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülyasyon sınırına ulaşılır.

1.1.1. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katılmaları nedeniyle düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve bir çok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır [12]. Ayrıca sağlığımıza yararlı olan metallere ek olarak demir ve çinko verilebilir. Demir kansızlığı önler, çinko ise 100'den fazla enzim reaksiyonunda görev alır [13].

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır [11]. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir.

Yaşadığımız ortama hava, su, yiyecekler, insanlar tarafından üretilen sayısız kimyasal maddeler ve ürünler vasıtasıyla karışan ağır metaller nefes alma, yutma, ciltten emilme yollarıyla vücudumuza girerler. Eğer ağır metallerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından büyükse, zaman içinde vücudumuzda birikim yaparlar [13].

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır.

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel ifadenin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Özellikle düzenli olarak tüketilmesi nedeniyle içme suları ve yiyeceklerin içerebileceği ağır metal konsantrasyon sınır değerleri belirlenmiş olup; yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur.

1.2. Su Kirliliği ve Etkileri

1.2.1. Tanımı

Yerkürede katı, sıvı ve gaz halinde bulunan su, güneşin sağladığı enerji ile devamlı döngü içindedir. İnsanlar yaşamsal ve diğer aktiviteleri için gerekli olan suyu bu döngüden alırlar, kullandıktan sonra aynı döngüye iade ederler. Bu süreçler sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek su kirliliğine neden olurlar. **Su kirliliği**, sularda insan etkisi sonucu ortaya çıkan ve kullanımlarını kısıtlayan veya

tamamen engelleyen ve ekolojik dengeleri bozan kalite değişimleri şeklinde tanımlanabilir. Bu olay, evsel ve endüstriyel atıkların arıtılmaksızın su ortamlarına boşaltılmaları, tarımda üretimi artırma ve koruma amacıyla kullanılan gübre ve ilaçların sucul ortama taşınmaları sonucu oluşur.

1.2.2. Su Kirliliği Kaynakları

Su kirliliği kapsamında kirleticilerin kaynakları, etkileri ve kimyasal yapıları çok değişkendir. Bu yüzden, su kirleticilerinin sınıflamasını yapmak oldukça zordur. Bununla beraber genelde evsel atıklarından, endüstriden, tarımsal aktivitelerden, taşımacılıktan ve nükleer santrallerden kaynaklanan bu kirleticiler yapılarına göre onbir grupta toplanabilirler [1].

1. Organik maddeler
2. Besleyici tuzlar
3. Mikroorganizmalar
4. Anorganik maddeler
5. Askıda katı maddeler
6. Deterjanlar
7. Pestisitler
8. Ağır metaller
9. Radyoaktivite
10. Yağlar-Petrol ürünleri
11. Atık ısı

1.2.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği

Yaygın bir kirlenme nedeni oluşturan metaller çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları , canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar [14].

Çeşitli sanayi kuruluşlarının atık sularında bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek miktarlarda metaller bulunabilir. Bunlar alıcı ortamdaki canlılar üzerinde konsantrasyonları ile orantılı olarak toksik etki yaparlar. Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu Cu, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Zn gibi elementler oluşturur [1].

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür bileşikleri oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede

zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olmasından dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir [9,10].

Ağır metal kirliliği içeren atık sular, genellikle Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) değeri düşük ve asidik sulardır. Metal içeren atık suların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte; içme suyu elde edilmesi durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır.

Metal sanayi atık suları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte atıklardır. Bu nedenle endüstriyel atık suların alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir [15].

Tablo 1.2. Su Örneklerinde Bazı Ağır Metallerin Konsantrasyonları ($\mu\text{g L}^{-1}$) [16]

Metal	Deniz suyu	Nehir suyu	Yağmur suyu	Musluk suyu
Cd	–	0.1-20	–	< 2
Cr	–	0.5-100	–	< 4
Co	–	1-50	–	< 5
Cu	5	1-300	0.1-150	15-25
Fe	50	1-5000	1-300	30-100
Pb	–	0.2-150	0.02-50	3-10
Mn	5	0.3-3000	0.3-30	5-20
Hg	0.03	0.1-0.2	–	–
Ni	0.1	1-150	0.1-100	< 15
Ag	0.3	0.1-30	–	< 3
Zn	5	2-1200	0.2-150	

2. KURŞUN

2.1. Doğada Bulunuşu

Kurşun çok defa maden yataklarında , çinko ile birleşmiş halde veya iyice karışmış olarak bulunur ve bazen de bir tanesi daha fazla olmak şartıyla yan yana serbest halde bulunur [17].

Kurşun , doğada serbest halde bulunmaz , daha çok sülfürleri halinde bulunur. Bunun yanında,karbonatlı,sülfatlı mineralleri de vardır [18].

Kurşunun en bol bulunan mineralleri Galen (Galena) PbS (86,4 % Pb) ve Seruzit (Cerussite) $PbCO_3$ (77,5 % Pb) dir. Anglezit (Anglesite) $PbSO_4$ ve Piromorfit (Pyromorphite) $9PbO_3 \cdot P_2O_5$. $PbCl_2$ de kurşun ihtiva ederler. Küçük miktarlarda rastlanan filizler arasında,krokosit (krom sarısı) $PbCrO_4$ ve wulfenit $PbMnO_4$ te bulunmaktadır [17].

2.2. Eldesi

Kurşun birkaç yolla elde edilmektedir. Bunların arasında en önemlisi, az kurşunlu filizlere bile uygulanabilen, kavurma ve indirgeme yöntemidir [18].

- a) Eski yöntem-Ayrıştırma Yöntemi
- b) Kavurma-Reaksiyon Yöntemi
- c) Kavurma ve İndirgeme Yöntemi

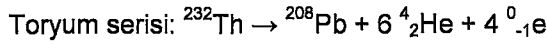
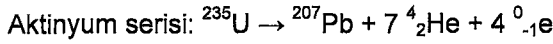
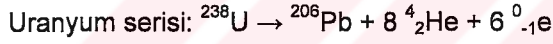
2.3. Genel Özellikleri

Kurşun, düşük erime noktasına sahip olma özelliğinden dolayı, endüstride birçok önemli işlerde kullanılır. Kurşun, bilinen bütün metallerin en yumuşağı ve en ağıridir. Taze halde kesilmiş olan bir kurşun metalinin tipik metal cilasını andıran mavimsi-gri parlak bir rengi vardır. Kurşun, dövülebilen ve basınç altında boru, çubuk ve tel şekline kolaylıkla sokulabilen bir metaldir. Havada bırakıldığında parlak yüzeyi bulunan taze kurşun metali çok kısa bir zamanda kararır, fakat bu kararır kurşun metalinin korozyondan etkilenmesi anlamına gelmez. Zira bu metal, normal şartlarda korozyondan en az etkilenen elementtir [18].

Tablo 2.1. Kurşunun Genel Özellikleri [19]

Sembol	Pb
Atom no	82
Doğal izotoplar	204/1.48 206/23.6 207/22.6 208/52.3
Atomik kütle	207.2
Valens elektronları	6s ² 6p ⁶
Erime / kaynama, °C	328 / 1750
Yoğunluk, g/cm ³	11.35
Atomik r, A°	1.75
Pauling EN	1.9
İyonlaşma enerjisi, kcal/mol	171
Elektron ilgisi, kJ/mol	-101

Kurşun, en çok bulunan ağır metallere biridir. Çünkü üç farklı radyoaktif serinin sonucu oluşur. Uranyum 238, uranyum 235 ve toryum 232'den başlayarak α ve β ışınları sonucu 3 farklı kurşun izotopu oluşur.



Bu serilerin yarı ömrü sırasıyla 4.5, 0.71 ve 13.9 milyar yıl olup meteorların, ayın, yeryüzünün yaşını saptamada kullanılan kurşun isokron yönteminin temelini oluşturur. Verilen bir örnekteki kurşun 206, 207 ve 208 miktarı yukarıdaki bir yada birden fazla seriden oluşan Pb ile başlangıçta bulunan kurşun miktarına bağlıdır. Doğada bulunan dördüncü kurşun izotopu, ^{204}Pb bir bozunma ürünü olmadığından örnekteki orijinal kurşun miktarının ölçümüne yardımcı olur. Uranyum içeren örneklerde; $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$ ve $^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U}$ oranları ile örneğin yaşı saptanır. Bu yöntemler kullanılarak ay ve dünyanın yaşı 4.6 milyar yıl olarak saptanmıştır.

İzotopik bileşimler, kurşun kirliliğinin kaynaklarını saptamak için bir izleyici olarak da kullanılabilir. Örneğin; benzine vuruntuyu önlemek için katılan kurşun tetraetil' den oluşan bileşikler (genellikle bromürler ve bazı klorürler), kurşun kirliliğinin birincil kaynağıdır [18].

2.4. Bileşikleri

Kurşun-2-asetat ($Pb(CH_3COOH)_2$) basma boyacılığında ve hekimlikte ; Kurşun (II) oksit ve hidroksit (PbO ve $Pb(OH)_2$) yağlıboya yapımında, akümülatör ve kauçuk endüstrisinde; Kurşun (IV) oksit (PbO_2) akümülatörlerde; Kırmızı kurşun oksit (Minium) (Pb_3O_4) seramik endüstrisinde ve yağlı boya halinde demirin korunmasında; Kurşun karbonat (üstübeç) ($PbCO_3$) yağlıboya sanayinde; Kurşun Kromat ($PbCrO_4$) tekstil sanayinde kullanılan en önemli kurşun bileşikleridir [17,20,21,22].

Tetraetil Kurşun $Pb(C_2H_5)_4$

Bu madde, kurşun hidrürün tetraetil türevidir. Renksiz, ağır ve yağimsı bir likit olup suda çözünmez, fakat organik solventlerin çoğunda çözünür. Düşük baskı altında bozunmaksızın destille edilebilir, fakat yüksek sıcaklıkta hava ile patlayıcı karışımlar teşkil eder. Donma noktası (yaklaşık olarak) $-135^\circ C$ ve kaynama noktası $195^\circ C$ (bozunmaksızın) civarındadır.

Patlayıcı motorlarda kullanılan benzin, buhar halinde ve hava ile karışmış iken, pistonun sıkıştırılması esnasında ve istenilen andan önce patlar ki, bu da motorda Detonasyon denilen vuruntulara sebep olur. Buna mani olmak için, patlamayı geciktiren, ters yönde tesir eden bir katalizöre, başka bir sözle bir inhibitöre ihtiyaç vardır. Bu özelliğe sahip olan en önemli bileşiklerden biri tetraetil kurşun olup, bu amaçla bugün büyük ölçüde elde edilir ve benzinin oktan'ının ayarlanmasında kullanılır [17].

Tetrametil Kurşun $Pb(CH_3)_4$

$Pb(CH_3)_4$, yakıtların oktan derecesini arttırmak için kullanılan ve tetraetil kurşuna benzeyen bir maddedir. Tetrametil kurşun (TMK), tetraetil kurşundan (TEK) daha uçucu olduğu için, süper yakıtlara katılan bir katkı maddesidir [23].

2.5. Kullanım Alanları

Kurşun 20. y.y.'da yüksek oranlarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kurşun oksidin hafif tatlımsı bir tadının olması çocukların bu boya maddelerinin döküntülerini yemelerine ve dolayısıyla özellikle kurşuna karşı hassasiyetleri daha fazla olan küçük çocuklarda ciddi problemlere sebep olmuştur. Almanya ve diğer gelişmiş ülkelerde 1971' de boya maddelerindeki kurşun kullanımı ve 1979' da ise yemek saklama kutularındaki kurşun kullanımını sınırlayıcı yasalar çıkarılmıştır. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımli kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler, kağıt karton ve selüloz sanayi, organik kimyasallar ,petrokimya, alkaliler,klor,inorganik kimyasallar, kimyasal gübreler, petrol rafinerileri, demir-çelik dökümhaneleri, demir-çelik dışındaki metal sanayi, elektrik sigortaları, otomatik yangın söndürücüler, buhar kazan vanaları, kristal cam ürünleri alanlardır [24].

2.6. Alındığı Kaynaklar

Kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurulur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlarda, kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddelerde kurşun bulundurulur. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan "Kal" işlemi illegal olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına neden olmaktadır [12,26]. Kurşunun alınımlı kaynaklarına ek olarak döküm demir, porselen veya çelikten yapılmış küvetler, piller, konserve gıdalar, kimyasal gübreler, toz, saç boyaları, lastik oyuncaklar verilebilir [13].

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir.

Tablo 2.2. Günlük Kurşun Boşaltım Miktarları [23]

Boşaltım yolu	Gün başına boşaltılan µg Pb	%
İdrar	36	76
Gastrointestinal ifrazat	8	16
Epitel yapılar ve ter	1	8

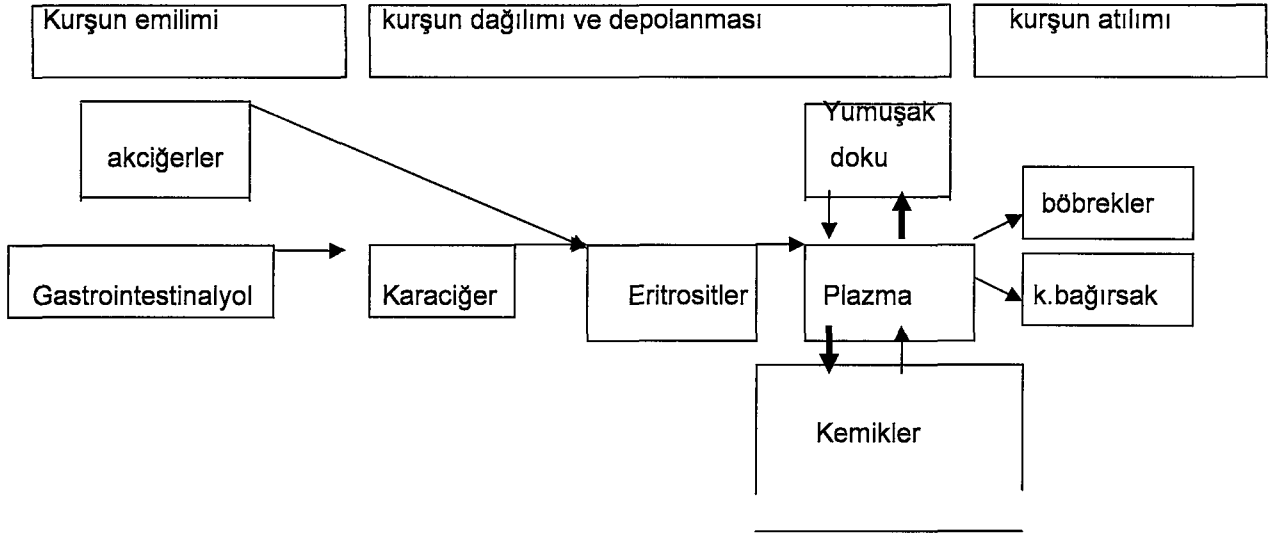
Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300-400 mg'ı geçmemektedir. Buna rağmen çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir [12,25].

Tablo 2.3. Çocuklarda ve Yetişkinlerde Yiyecek, İçecek , İçme Suyu ve Havadan Kurşun Emilimi ve Absorpsiyonu [26]

Populasyon kaynağı	Emilmiş kurşun ($\mu\text{g/gün}$)	Absorplanmış kurşun ($\mu\text{g/gün}$)
Çocuklar: Yiyecek ve içecekler	50	25
İçme suyu ($10\mu\text{g/L};1\text{L/gün}$)	10	5
Hava ($0.5\mu\text{g/m}^3;5\text{m}^3/\text{gün}$)	2.5	1
Ev ve yol tozları ($1000\mu\text{g/g};100\text{mg/gün}$)	100	50
Kurşun çözülmüş içme suyu ($100\mu\text{g/L};1\text{L/gün}$)	100	50
Yetişkinler: Yiyecek ve içecekler	100	10
İçme suyu ($10\mu\text{g/L};2\text{L/gün}$)	20	2
Hava ($0.5\mu\text{g/m}^3;15\text{m}^3/\text{gün}$)	7.5	3
Kurşun çözülmüş içme suyu ($100\mu\text{g/L};2\text{L/gün}$)	200	20
Sigara içme	10	4
Şarap tüketimi ($100\mu\text{g/L};0.25\text{L/gün}$)	25	3

Kurşun vücutta %80-85 kemik tarafından tutulurken, %5-10 'u kanda ve gerisi yumuşak dokuda birikir.

Vücutta, toplam kurşun birikiminin %2 'si kandedir; kandaki kurşunun bünyeden atılım hızı çok yavaştır. Genç yaşta insanlarda yumuşak dokularda birikir; kana geçtiği zaman, böbrek, pankreas, dalak, akciğer, kıkırdak ve kaslara dağılır. Yaşlılardaysa, kurşunun %90'ı kemiklerde birikir. Kurşunun kemiklerde depolanması ve kemikten kana geçmesi, kalsiyumun metabolizmasına çok benzer. Kişiyne kalsiyum verildiği zaman, kan ve yumuşak dokularda bulunan kurşun kemiklere geçer ; buna karşın kalsiyum kemiklerden çekilmesine neden olan paratiroid hormonu, iyodürler v.b faktörler, kurşunun kana geçerek atılmasını hızlandırır. Anorganik kurşun serum proteinine bağlanır ve kanda dolaşır, tetraetil kurşunsa karaciğerde çok zehirli olan trietil kurşuna dönüşür [23].



Şekil 2.1 Kurşunun Vücuda Girmesi, Dağılması, Depolanması ve Atılması

2.7. Kurşun zehirlenmesi ve yol açtığı hastalıklar

Zehirlenme belirtileri şunlardır: Karın ağrısı, kansızlık, iştahsızlık, anksiyete, kemik ağrısı, beyinde hasar, kafa karışıklığı, konsantre olamama, kabızlık, yorgunluk, baş ağrısı, hazımsızlık, adale koordinasyonunun kaybı, çabuk sinirlenme, el titremeleri, adale ağrıları, hamilelerde düşüktür [13].

Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte yada dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü, öğrenme problemleri, hiperaktivite sendromları, zeka gerilemesi problemleri tespit edilmiştir.

Diğer taraftan kurşun nörotoksik (beyin hücre öldürücü) özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır.

Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımları ile sperm sayısı

ve morfolojisi de sınırlanır. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun, 2. sınıf kansorejen gruptadır [13,27].

Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler [$(Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$), $(PbCO_3)$, (PbS)] oluşturur, bu nedenle beslenme zincirinde yer alan bitkilerden kurşun alınımı söz konusu değildir [9,28]. Besin zincirinde kurşun yayılımı genellikle midye türü kalsiyumlu kabuklular üzerinden ve kalsiyuma bağlı olarak gerçekleşir [27].



3. KADMİYUM (Cd)

3.1. Doğada Bulunuşu

Kadmiyum tabiatta Kadmiyum blend (CdS) ve Kadmiyum karbonat (CdCO₃) halinde ve çinko filizlerinin yanında bulunur. Çinko elde edilmişinde yan ürün olarak ele geçer. Çok saf kadmiyum elektroliz yoluyla elde edilir [29].

3.2. Elde Edilmesi

Kadmiyum şu kaynaklardan elde edilir [17].

- Çinko üretimi sırasında
- Bakır ve kurşun eritilmesi sırasında
- Elektrolitik olarak
- Litopon artıklarından

3.3. Genel Özellikleri

Kadmiyum, gümüş gibi parlayan yumuşak bir metaldir. Yoğunluğu 8,64 g/cm³, erime noktası 320,9 °C ve kaynama noktası 767,3 °C olup buharları tek atomludur. Havada dayanıklı, ancak sıcakta dayanıksız olup CdO vermek üzere yükseltgenir. Yükseltgen olmayan asitlerde zor, seyreltik nitrat asitte ise kolay çözünür. Cd⁺²/Cd sistemi -0,40 V voltluk bir potansiyel verir [29]. Kadmiyum en çok elektrolitik kaplama için kullanılır yatak metal ve lehim elde edilmesinde de önemli miktarlarda kullanılır.

Tablo 3.1. Kadmiyumun Genel Özellikleri [17]

Sembol	Cd
Atom no	48
Atomik kütle	112,41
Valens elektronları	4d ¹⁰ 5s ²
Erime / kaynama, °C	320,9 / 767,3
Yoğunluk, g/cm ³	8,65
Atomik r, A°	1.54
İyonlaşma enerjisi, kcal/mol	207

3.4. Bileşikleri

Kadmiyum klorür ($CdCl_2$) fotoğrafçılıkta, galvanoplastide, pamuk boyamacılığında; Kadmiyum bromür ($CdBr_2$) fotoğrafçılık ve hat işlerinde; Kadmiyum iyodür (CdI_2) morfin, papaverin gibi alkaloidlerin tanınmasında; Kadmiyum siyanür $Cd(CN)_2$ galvanoplastide; Kadmiyum nitrat $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ porselen işlerinde kullanılan en önemli kadmiyum bileşikleridir [17].

3.5. Kullanım Alanları

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum empürüte olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar.

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000 – 30,000 tondur ve bunun 4,000 –13,000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar.

3.6. Alındığı Kaynaklar

İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır [28]. Ayrıca, hava kirliliği, sanat çalışmaları malzemeleri, kadmiyumlu topraklarda yetişen bazı meyve ve sebzeler ile böbrek, karaciğer, tavuk gibi et ürünleri, böcek öldürücüler, karayollarındaki tozlar, boyalar, fosfatlı gübreler, güç üretimi yapan fabrikalar ve madencilik önemli kadmiyum alınan kaynaklar arasındadır [30].

Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda da benzer strüktürel ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd 'un vücut içindeki oranları Cd zehirlenmesi Zn yetersizliğiyle arttığından çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir. Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en

yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd ⁺² halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50' li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta yada kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alınması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

3.7. Kadmiyum zehirlenmesi ve yol açtığı hastalıklar

Kadmiyum vücutta %20 'lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m³ havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır [30].

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş , terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yükleme söz konusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük moleküllü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar ve etki kuşlarda dahil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi, kuru ve kepekli cilt, nefes darlığı, saç dökülmesi, kalp hastalığı, baskılanmış bağışıklık sistemi, eklem ağrıları, böbrek taşları veya hasarı, karaciğer yetmezliği veya hasarı, iştah kaybı, akciğer kanseri, sırt ve bacaklarda ağrı, sararmış dişler de önemli etkilerdir [13,30,31]. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1993) kadmiyum 1 . sınıf kansorejendir [25].

3.8. Kadmiyum ve Kurşun Ölçüm Metotları

Kadmiyum ve kurşun ölçüm metotları olarak AAS, ICP-OES, UV-VIS, AFS, XRF, Alev fotometre, Kolorimetre, IDMS ve elektrokimyasal yöntemler kullanılır. Biz çalışmalarımızda ICP-OES yöntemini kullandığımız için aşağıda bu ölçüm metodu ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

3.8.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

Plazma önemli derişimde katyon ve elektron içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Emisyon analizlerinde sık sık kullanılan argon plazmada, numuneden gelen bazı katyonlar az miktarda bulunsa bile, argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir. Bir plazmanın argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar daha fazla iyonlaşma ile plazma halinin sürdürülebilmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Bu sıcaklık 10000 K kadar büyük olabilir [33]. Plazmanın elde edilmesine göre üç tip yüksek sıcaklık plazması vardır.

- 1- Argon plazma içine yerleştirilen elektronlar arasında birkaç amperlik akımı sağlayabilecek güçte bir doğru akım elektrik üreticidir. Buna Doğru Akım Plazması denir. (DCP)
- 2- İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) : Argonun aktığı bölgede güçlü radyo frekans üreticidir.
- 3- Mikrodalga ile indüklenmiş plazma (MIP) : Argonun aktığı bölgede güçlü mikro dalga üreticidir.

ICP kaynağı duyarlık ve girişimlerin azlığı açısından diğerlerinden üstündür. DCP ise basitlik ve daha düşük cihaz fiyatı nedeniyle üstün kabul edilmektedir [34].

MIP daha düşük sıcaklığa (4000-5000 °C) sahip olup özellikle gaz fazında analit ölçümlerinde, örneğin uçucu hidrür oluşturarak ICP 'ye göre daha duyarlıdır [32].

3.8.1.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı

Şekil 3.1. 'de hamlaç adı verilen tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağı gösterilmektedir. Hamlaç, argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Hamlacın tasarımına bağlı olarak toplam argon tüketim hızı 5-20 L/dk. 'dır. En geniş boru çapı genellikle 2,5 cm 'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz 'de 0,5-2 kW güç oluşturabilen bir radyo frekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve

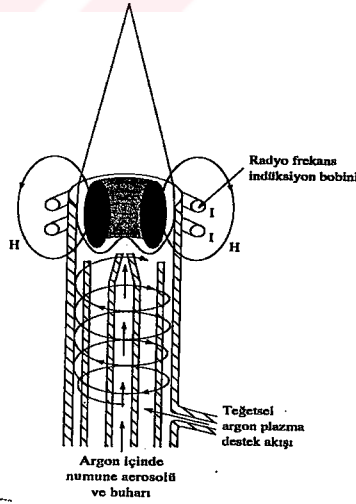
elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan (şekilde H ile gösterilmiş) manyetik alan salınımları ile etkileşir. Bu etkileşim kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur; iyon ve elektronların bu harekete karşı direnci sonucunda, bir ohmik ısı oluşur.

Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. İzolasyon borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır.

Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün iç duvarlarını soğutur. Böylece kuvars tüpü eritmesi önlenir. En içteki argon (yaklaşık 1 L/ dk) ilk örneğin plazmaya taşınmasını sağlar. Ortadaki tüpe argon gönderilmesi (yaklaşık 1 L/dk) bir başka opsiyondur, daha çok organik çözücülerle çalışılırken kullanılır.

Plazma oluştuktan sonra, aerosol gaz akışı plazmanın merkezine girer ve torroidal bir yapı oluşturur. Örnek çözeltisi sisi uzun ve dar merkez kanalı boyunca geçer. Örnek 5000 –10000 °C sıcaklık etkisinde kalır [32].

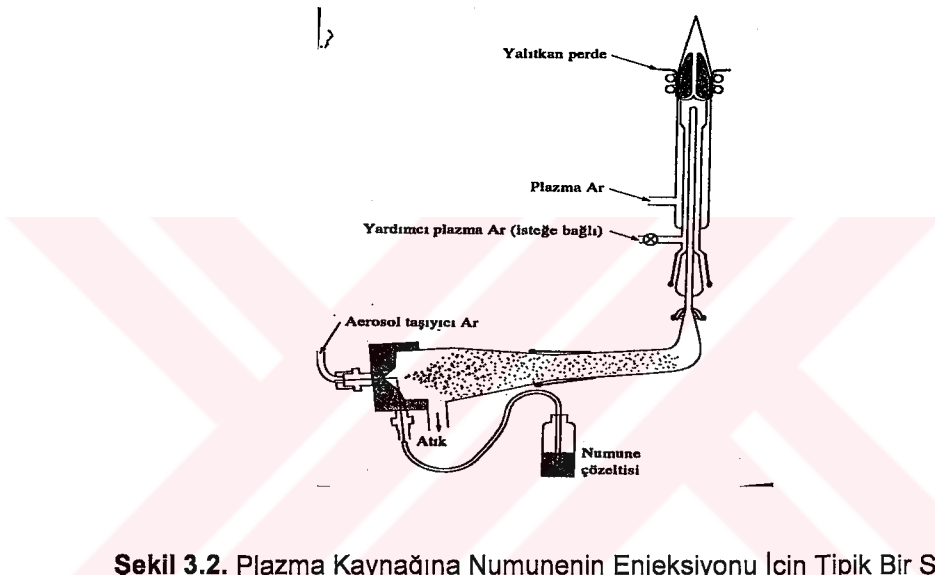
Bazı üreticiler tarafından önerilen hamlaç tasarımındaki yeniliklerde, hamlacın spektrometre sistemi ile yatay olarak düzenlenerek 90° döndürüldüğü görülür. Plazma merkezinden yayılan ışın analiz için kullanılır. Bu düzenlemenin gözlenebilme sınırı 4-10 kat kadar iyileştirdiği rapor edilmektedir. Tipik bir hamlaç içinde argon akış hızının maliyeti önemli ölçüde arttırdığına dikkat edilmelidir [33].



Şekil 3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma [33]

3.8.1.2. Numune Verme

En içteki kuvars borudan 0,3-1,5 L/dk 'lık argon akışıyla hamlaç içine numuneler taşınır. Bir ICP yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır. Burada numune bir argon akışıyla çapraz akışlı sisleştirici içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aeresoller, ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır [33]. Şekil 3.2. 'de plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirici verilmiştir.



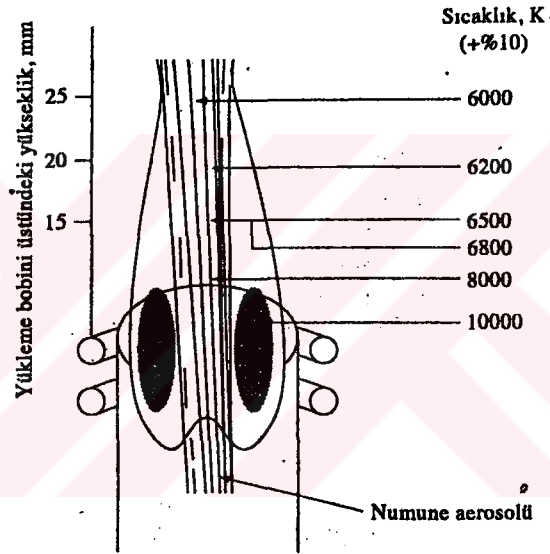
Şekil 3.2. Plazma Kaynağına Numunenin Enjeksiyonu İçin Tipik Bir Sisleştirici [33]

Plazmaya sıvı ve katı numuneleri vermek için diğer bir yöntem elektrotermal buharlaştırmadır. Plazma uygulamalarında fırın, numunenin atomlaşmasından çok yalnızca numune girişi için kullanılır. Sonra buhar plazma hamlacına bir argon akışı ile taşınır. Gözlenen sinyal, elektrotermal atomik absorpsiyonda elde edilen piklere benzer geçişli bir piktir. Bir plazma hamlaç ile eşleşmiş elektrotermal buharlaştırmada çok az miktarda numunelerle çalışılabilir ve geniş, doğrusal bir çalışma aralığında düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilir. Girişimler önlenebilir ve ICP ile çoklu element tayini mümkün olabilir.

Katılar için lazer aşındırma buharlaştırma cihazları da bazı ICP cihaz yapımcısı firmalar tarafından pazarlanmaktadır. Bu tip numune verme sistemlerinde, elektrik arkı veya bir lazer demetiyle numunenin etkileşmesi ile oluşan tanecikli madde ve buhar karışımı, daha sonra atomlaşma ve uyarmanın olduğu hamlaç içine bir argon akışı ile taşınır [33].

3.8.1.3. Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması

Şekil 3.3.'de plazmanın çeşitli kısımlarındaki sıcaklıklar gösterilmektedir. Numune atomları zamanla gözlenen noktaya ulaşır. Burada atomlar 4000-8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yönteminde kullanılan (asetilen – nitröz oksit) en sıcak alevlerde görüldenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma ve iyonlaşma olur dolayısıyla çok daha az kimyasal girişim sonucu ile karşılaşılır.



Şekil 3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağındaki Sıcaklıklar [33]

Plazma kaynaklarının üstünlüklerini şöyle sıralayabiliriz: metal ve ametal tayinlerine uygulanabilir, aynı çalışma koşulunda bir seri elementin yüksek duyarlılıkla tayinleri yapılabilir. Çok sayıda elementi aynı anda ölçebilir, kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı çok geniştir ve örneğin yapısının sonuçlar üzerine etkisi (matriks etkisi) daha azdır. Atomlaşmanın oksit oluşumunu önleyerek, analitin ömrünü arttıran kimyasal olarak inert bir ortamda oluşturulmasıdır. Ayrıca ark, kıvılcım ve alevli kaynakların üstüne, plazmanın sıcaklığının, plazmanın her bölgesinde aynı olmasıdır, bunun sonucunda self-absorpsiyon ve self-dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz.

3.8.1.4. Plazma Kaynaklı Spektrometreler

Plazma Emisyon spektroskopisi için ideal bir cihazın en önemli özellikleri şunlardır.

- 1- Yüksek ayırma gücü ($0,01 \text{ nm}$ veya $\lambda/\Delta\lambda > 100000$)
- 2- Hızlı sinyal elde edilmesi ve geri kazanım
- 3- Düşük kaçak ışık
- 4- Geniş dinamik aralık ($> 10^6$)
- 5- Doğru ve kesin dalga boyu belirlenmesi ve seçimi
- 6- Kesin şiddet okumaları ($500 \times$ gözlenebilme sınırında $< \% 1 \text{ BSS}$)
- 7- Çevresel değişkenlere karşı yüksek kararlılık
- 8- Kolay zemin düzeltmeleri
- 9- Bilgisayar kontrollü işletimi, veri toplama, işleme v.b.

Plazma emisyon spektrometreleri bir düzine veya daha fazla cihaz üreticisi tarafından piyasaya sürülmüştür. Bunların tasarımları, performans özellikleri ve dalga boyu aralıkları oldukça değişir. Çoğunda 170 nm 'den 800 nm 'ye tüm ultraviyole/ görünür bölge spektrumu elde edilir. Ultraviyole bölgeyi $150\text{-}160 \text{ nm}$ 'ye genişleten vakumlu birkaç cihaz yapılmıştır. Bu kısa dalga boyu bölgesi önemlidir. Çünkü fosfor, kükürt ve karbon gibi elementler bu bölgede emisyon çizgisine sahiptir.

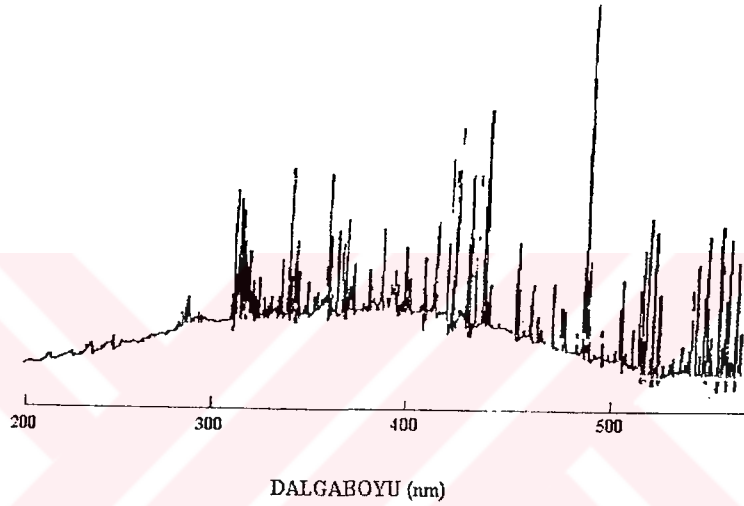
Emisyon spektroskopide cihazlar üç temel tiptedir. Sequential , Simultane Çok Kanallı ve Fourier Dönüşümlü .

Günümüzde, Fourier dönüşümlü cihazlar geniş ölçüde kullanılmamaktadır [33]. Daha çok Sequential ve Simultane Spektrometreler kullanılmaktadır. Her ikisinde de ICP'den yayımlanan ışınlar bir giriş yarığından geçerek grating monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kırılarak dalga boylarına ayrılır. Bir çok alette monokromatör çevrilerek dalga boyları sıra ile çıkış yarığından geçirilip fotokatlandırıcı dedektöre düşürülür. Bu dalga boyu taraması yapan aletler Sequential türdür, nitel ve nicel analize uygundur. Bu tür aletlerde hızlı ölçüm yapılmak istendiğinde ilgilenilen elementin seçilen dalga boyları bilgisayardan işaretlenir ve spektrum taranırken istenmeyen dalga boyu bölgesi hızlı geçilir. Sequential aletler her element için optimize edilebildiğinden daha duyar ölçümler yapılabilir, ancak bir anda bir element ölçtüğü için daha yavaştır ve bu nedenle argon gazı tüketimi daha fazladır.

Buna karşılık çok kanallı cihazlar, çok sayıda elementin (bazen 50 veya 60 kadar) emisyon çizgisi şiddetlerini aynı anda veya hemen hemen aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır [35]. Bu tür polikromatik simultane aletlerin kuruluş maliyeti daha fazla olmakla beraber çok sayıda elementi aynı anda okuduğu için argon tüketimi ve dolayısıyla işletme

maliyeti daha düşüktür. Ancak çok sayıda elementin ölçümü için ortalama optimizasyon yapıldığından duyarlık daha düşüktür.

ICP yüksek sıcaklık sağladığından elementlerin çok sayıda çizgisi uyarılabilir. Bu nedenle ICP spektrumlarında çizgiler birbirine çok yakındır. Bu çizgilerin çakışıklığını önlemek için monokromatörün spektral bant genişliği 0,04 nm veya daha az olmalıdır. Ayrıca analitik ölçüm çizgisinde zemin yayımı ölçülerek düzeltilebilmelidir. Aletin kontrolü ve verilerin değerlendirilmesi uygun bir bilgisayar ve yazılım kullanarak yapılmaktadır [32].



Şekil 3.4. Tipik Bir ICP UV / Görünür Bölge Spektrumu [33]

3.8.1.5. Plazma Çalışma Koşulları

ICP Emisyon spektrometrisinde bir elementin belirtme başarısını başlıca üç plazma koşulu, rf gücü, taşıyıcı gaz hızı ve plazma gözlem bölgesi belirler. Şanslı olarak belirlenen bir optimal koşulda çok sayıda elementin yüksek duyarlıkta tayini yapılabilmektedir. Bir element için optimal plazma koşullarını elde ederken yöntemlerden birinde element sinyalinin zemin sinyaline oranının (S/Z) en yüksek olduğu koşullar araştırılır. Bunu yaparken S/Z oranının en büyük olduğu koşullarda sinyalin gürültüye oranının da (S/G) en yüksek olacağı kabul edilmektedir, böylece en düşük belirtme sınırına ulaşılır. Bu yaklaşım gürültünün ana nedenin plazma olduğu ve zemin gürültüsü standart sapmasının zemin sinyali ile orantılı olduğu durumlarda geçerlidir.

Argon plazmasının UV/görünür bölgesinde sürekli yayım üzerine binmiş çok sayıda argon yayım çizgisi (Şekil 3.4.) ve ayrıca H,OH,NH,NO,C ve CN yayımları gözlenir . 320 nm' nin altındaki bölge, zemin yayımının daha düşük olması ve bir çok elementin iyonik ve atomik çizgilerini içermesi nedeni ile analiz için daha uygundur.

a) Gözlem Bölgesi

Dikey plazmalarda indüksiyon bobininin 0-7 mm üstünde plazma sıcaklığı daha yüksek ve argon sürekli zemin yayımı şiddetlidir. Bu bölge zeminin yüksek olması ve analitin bu bölgede gazlaşıp uyarılacak kadar fazla kalmaması nedeni ile analit yayımını izlemeye çok elverişli değildir. Plazmanın daha üst bölgelerine çıkıldığında sıcaklık azalır ve plazmaya hava girmesi ve kimyasal tepkime oluşma olasılığı artar. Bu nedenle ortalama bir durum olarak plazmanın 14-20 mm yüksekliği ölçümler için uygundur. Bu yükseklikte analit milisaniye süresince bulunmaktadır. Uygun yükseklik plazmaya yüksek derişimde itriyum çözültisi püskürtüp gözle ayarlanabilir. Bu deney aynı zamanda kaynak değişkenlerini ayarlama ve sorunları gidermek içinde kullanılabilir.

b) RF Enerjisi

RF enerjisi artırıldığında plazma sıcaklığı ve buna bağlı zemin yayımı ve ayrıca plazma hacmi ve parlaklığı artar. Çoğu elementin yayım şiddeti sıcaklıkla artar ancak optimal RF enerjisi daha çok zemin yayımının şiddetine göre seçilir. Sulu çözültelerde 1-1,5 kW'lık gücü çok kullanılan değerlerdir.

c) Nebülizör Argon Hızı

Ortadaki argon taşıyıcı gazı örnek çözültisini püskürtme odacığına püskürtüp küçük aerosol taneciklerini plazmaya taşımaya yarar. Uygun argon hızında örnek sisi plazmaya girer ve orta eksendeki ince kanal boyunca ilerler. Bu gazın hızı çok arttırıldığında plazmanın soğuması ve analitin plazmada daha kısa süre kalması nedeni ile ölçüm duyarlığı azalır. Gazın hızı çok düşürüldüğünde ise aerosol damlacıklarının hızı plazmaya girecek kadar yüksek olmadığı için tanecikler plazmanın dış bölgesinden geçerler. Taşıyıcı gaz hızı 1 L/dk düzeyindedir. ICP'de nebülizör olayı (Ventüri etkisi) yerine peristaltik pompa

ile çözelti çekiş hızını kontrol etmek standart hale gelmiştir. Böylece örnek viskozitesi ve çözünmüş katı derişimindeki değışikliklerin çekiş hızına etkisi azaltılmıştır. Çözelti çekiş hızı genellikle 0,5-2 L/dk ve çekilen çözeltinin plazmaya ulaşma verimi % 1-3 arasındadır.

d) Performans Değerleri

Bir ICP aletinin performansı belirtme sınırı, tayin sınırı, kısa ve uzun dönem tekrarlanabilirliği, analitik çalışma derişim aralığı, kullanabildiği dalga boyu aralığı, ayırma gücü ve analiz hızı gibi parametrelerce belirlenir.

Bağılı standart sapma (% S) ile gösterilen tekrarlanabilirlik değerleri, belirtme sınırının yaklaşık 100 katı analit derişimi için , kısa sürede % 0,5-2,0 arasında değışir. Alet ölçüm parametreleri ve laboratuvar ortamı (sıcaklık ve nem) iyi kontrol edildiğinde uzun süre tekrarlanabilirlik değerleri % 5 düzeyindedir.

ICP'de analitik olarak 160-800 nm arasında çalışılabilir. 190 nm altında çalışabilmek için vakumda veya içinden argon geçirilen aletlerle çalışmak gerekir. Aletin ayarı yapılırken örnek ve standartların plazmaya taşınma verimi ve plazma uyarma koşullarını sabit tutmak amacıyla asit derişimleri örnek ve standartlarla benzer olmalıdır.

Çok element içeren standart çözeltileri hazırlarken bazı noktaları göz önüne almak gerekir. Standartlardaki element kombinasyonunu seçerken spektral girişimin olmamasına, çözelti koşullarının uygunluğuna, analizde gerekli parametrelere ve alevin software uygunluğuna dikkat etmek gerekir. Mümkünse hidroklorik ve sülfürik asit, klorür ve sülfat tuzları kullanılmamalıdır. Çünkü Ag, Ba ve Pb gibi elementler az çözünen tuzlar oluştururlar [32].

3.8.1.6. Girişimler

ICP emisyon spektroskopisinde girişimler Nebülizasyon Girişimleri, örnek ve standartların viskozite, yüzey gerilimi, yoğunlukları farklı olduğunda gözlenir. Birim zamanda plazmaya ulaşan çözelti miktarı farklılaştığı için ayar doğru olmaz. Özellikle örnek ve standartlar aynı çözücülerle hazırlanmalı ve asit cins ve derişimleri yakın olmalıdır. Bu tür girişimlerin varlığı standart katma yöntemi ile ölçüm yaparak anlaşılır.

ICP spektroskopisinde, alevli atomik spektroskopisinde kararlı bileşik oluşumu nedeni ile gözlenen birçok kimyasal girişimin gözlenmemesi veya önemsiz düzeyde kalması önemli bir üstünlüktür.

Matrikste bulunan elementlerin spektral veya spektral olmayan girişimleri olabilir. Uygun düzeltmelerin yapılabilmesi için bu girişimlerin belirlenmesi gerekir. Özellikle belirtme sınırına yakın derişimlerin ölçülmesinde girişimler daha ciddi sorunlar çıkarır. Spektral girişimler analit dışındaki maddelerin yayımlarının dedektöre ulaşarak analit sinyali dalga boyundaki ışın şiddetini arttırdığı durumdur. Spektral girişimler doğrudan yayım çizgilerinin çakışması ile (Örn: Ti 228,618 nm çizgisinin, Co 228,616 nm çizgisine), kuvvetli bir çizginin genişleyen kanatlarının çakışması ile (Örn: Ca 393,366 nm çizgisinin Al 396,152 nm çizgisine), iyon-atom kombinasyonundan oluşan sürekli yayımın çakışmasıyla (Örn: Al). Moleküler bant yayımı çakışmasıyla (Örn: OH bandının 309,271 nm'deki Al çizgisiyle çakışması) ve saçılan ışınların çakışmasıyla oluşur. Direk çizgi çakışması analitin bir başka çizgisi seçilerek önlenir.

Plazma zemin yayımı girişimi analitin bir başka dalga boyu çizgisi seçilerek önlenir ve zemin düzeltmesi yapılarak azaltılır. Çalışma dalga boyu bölgesinde dalga boyu taraması girişimin şekil ve kaynağını anlamamızı sağlar. Dalga boyu taraması stok çözeltinin saflık derecesini anlamamıza da katkıda bulunur. Spektral girişim miktarı ölçülmeli ve ayar işleminde düzeltilmelidir. Standart referans maddelerin veya aynı düzeyde girişimleri bulunduran çözeltilerin analizleri düzeltme işleminin yeterli olup olmadığı konusunda bilgi verir [32].

4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyon ile ilgili kavramlar

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katının yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay absorpsiyon, ikinci olay ise adsorpsiyon olarak adlandırılır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir.

Gaz veya buharın tutulduğu katıya adsorplayıcı (veya adsorban), katının yüzeyine tutunan gaz veya buharda adsorplanan olarak adlandırılır [36].

Sabit basınç ve sıcaklıkta olay kendiliğinden olduğunda, adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima (-) işaretlidir. Diğer taraftan gaz yada sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğinde ise adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS 'de daima eksi işaretli olmalıdır. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin sürekli (-) olması;

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (4.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'ın daima (-) işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin (-) işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

Adsorplanan gazın basıncı adsorplanan maddenin denge buhar basıncına yakın bir değerde ise bu durumda çok fazla adsorpsiyon meydana gelir, bu durumda meydana gelen adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu bakımdan adsorpsiyon iki şekilde ele alınır. Adsorplanan madde adsorban üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna tek moleküllü veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon yada çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir [37].

4.2. Adsorpsiyon Türleri

4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmış şekli olan fizosorpsiyonda adsorplayıcı ile adsorplanan 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 dolayısı ile fiziksel olarak adsorbe olmuş bir molekül tarafından rahatsız edilmiş olsa dahi kendi kimliğini korur. Adsorplanan molekül arasında genellikle Van der Waals kuvvetleri oluşacağından, fiziksel adsorpsiyona çoğunlukla adsorplanan 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 adsorplanan moleküller kolaylıkla yerlerinden oynatılabilirler. Gazların fiziksel adsorpsiyonunda kondenzasyona benzer kuvvetler oluşur. Aynı moleküllere ilişkin adsorpsiyon ısısı genellikle kondenzasyon ısısına yakın bir değer alır.

4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kemisorpsiyon yada kimyasal adsorpsiyon olayında yüzeye bağlanan tanecikler genellikle bir kovalent bağ oluşturmak suretiyle alı konurlar ve adsorplanan madde ile olan koordinasyon sayısını maksimum kılacak merkezler bulma eğilimine girerler. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi, fiziksel adsorpsiyon entalpisinden çok büyüktür ve tipik değerler $20-200\text{kJmol}^{-1}$ aralığındadır.

Özel haller dışında kimyasal adsorpsiyonun ekzotermik olması beklenir. Kimyasal adsorpsiyonda spesifik kimyasal bağlar yüzeydeki gelişigüzel alanlarda meydana gelir. Adsorplanan moleküller, komşu alanları işgal etme eğiliminde değildirler ve yüzey tamamen örtüldüğünde adsorpsiyon tamamlanır. Fiziksel adsorpsiyonda ise bağlar daha zayıftır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir. Adsorplanan moleküller bir diğerine bağlanabileceği için, ilk tabaka tamamlanmadan ikinci bir tabaka oluşturmaya başlar. Bütün yüzey alanları bağ yapmaya devam eder [38].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.
2. Adsorpsiyon ısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.
3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek molekül bii biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek molekül veya çok molekül tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir [36].

Sonuç olarak, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırabilmek için deneysel veriler elde edilerek, adsorpsiyon entalpisinden yararlanılmaktadır.

4.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorblanan yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur [39].

4.3. Adsorplama Prosesine Etki Eden Faktörler

4.3.1. Yüzey Alanı

Adsorplama bir yüzey olayı olup adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplama da 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 m^3 küresel materyal, 4.8 m^2 aktif alana sahip olmaktadır. Partikül boyutuna bağlı olarak, eğer cm^3 'lük materyal 0.1 cm boyutundaki küçük parçalara ayrılırsa 600 cm^2 , 0.001 cm 'lik parçalara ayrılırsa 600 m^2 'lik yüzey alanına sahip olacaktır.

Yüzey reaksiyonunun sürekliliği, kullanılabilir yüzey alanı ile değişeceğinden, adsorpsiyon hızı adsorban partikül yarıçaplarının azalmasına bağlı olarak monotonik artış gösterecektir. Eğer uzaklaştırma mekanizması poröz olmayan bir adsorbanın dış yüzeyi üzerindeki adsorpsiyondan biri ise adsorpsiyon hızı, verilen adsorpsiyon kulesinden dolayı çapa bağlı olarak değişecektir. Adsorbanın yarıçapı küçüldükçe adsorplanan madde miktarı artacaktır.

İç partikül transportunun adsorplama hızını kontrol ettiği durumlarda, değişme, çap etkisi yerine diğer güçlerin etkisiyle olmaktadır. Poröz olmayan adsorbanın adsorplama kapasitesi, partikül çapıyla ters orantılı olarak değişecektir ve çok yüksek poroziteli adsorbanlar da partikül çapından nispeten bağımsız olacaktır. Aktif karbon gibi poröz maddelerin kırılarak küçük parçalara bölünmesi halinde, partiküllerin adsorplama kabiliyetleri artmış olacaktır.

Belirli boyuttaki partiküllerin hem adsorplama dereceleri ve hem de adsorplama hızları istenen doz üstündeki adsorban dozları ile lineer olarak değişmesine rağmen çözelti fazında kalan çözünmüş madde konsantrasyonlarında büyük farklılıklar bulunacaktır. Çözünen maddenin kalan konsantrasyonlarındaki büyük farklılıklar nedeniyle hem adsorplama hızında ve hem de adsorplama kapasitesinde ikinci bir değişikliklerle karşılaşılacaktır.

4.3.2. 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 çözüldüğüden uzaklaştırılan çözünmüş maddenin kimyasal karakteri hakkında Lundelius (1920) kuralıyla önceden bilgi sahibi olabiliriz.

Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünmüş 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.

4.3.3. pH

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

4.3.4. 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, Arhenius 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.

$$\Delta H(\text{Standart Entalpi Değişimi}); \log \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \quad (4.2)$$

bağıntısıyla,

$$\Delta G(\text{Serbest Enerji Değişimi}); \Delta G = -RT \ln k \quad (4.3)$$

bağıntısıyla,

$$\Delta S(\text{Entropi Değişimi}); \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

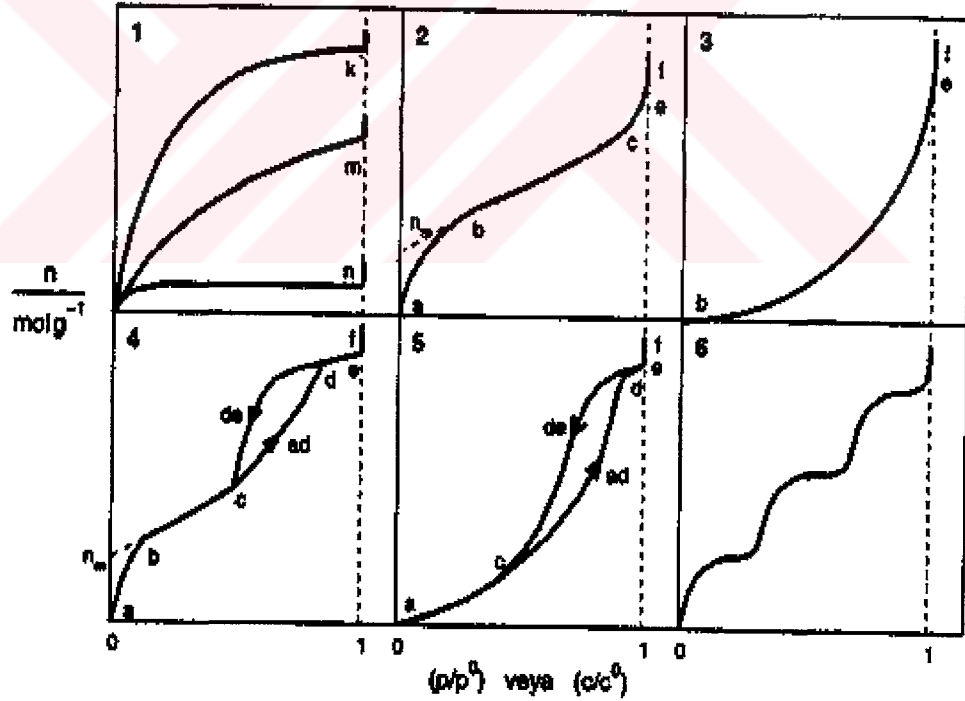
bağıntısıyla bulunur [38].

4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

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

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.1.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^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Burada p^0 doygun buharın basıncını, c^0 ise doygun çözültinin derişimini yani çözünürlüğü vermektedir. Aynı izotermeler p/p^0 yerine p denge basıncını ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir.

Şekildeki $p/p^0=1$ yada $c/c^0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış olur.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon İzotermelerinin 6 Karakteristik Tipi

1- Monomoleküler yani tek tabaka olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine 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, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomerik olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şekil 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. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı yada 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 gidişinden 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 histerезisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir. İzotermin 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 mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadırlar. Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca tek tabakalı yada 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.

Gaz fazından ve çözeltilerden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları denel yoldan belirlenerek sıra ile,

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(p) \text{ yada } n/\text{mol g}^{-1} = f(p/p^0)$$

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ yada } n/\text{mol g}^{-1} = f(c/c^0)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki p denge basıncını, p^0 adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, p/p^0 değeri 0 ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözültiden adsorpsiyon sırasındaki denge derişimini, c^0 ise aynı çözültinin doygunluk derişimini göstermektedir. Gaz adsorpsiyonundan p izotermi çizilebildiği halde buhar adsorpsiyonunda n - p izotermi yanında n - p/p^0 izotermi de çizilebilmektedir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Denel verilerden yola çıkılarak $n/\text{mol g}^{-1} = f(T)$ adsorpsiyon izobarı kolaylıkla çizilebilir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında hacim de sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izokoru denir. Denel verilerden yola çıkılarak adsorpsiyon izokorları kolaylıkla çizilebilir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $n_m/\text{mol g}^{-1}$ yada $V_m/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak verilir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a_M olduğuna göre tek tabakanın dolayısıyla bir gram katının sahip olduğu yüzey alanı,

$$A = (V_m/22400)L \cdot a_M = n_m L \cdot a_M \quad (4.5)$$

eşitliğinden bulunur. Bulunan değerlere özgül yüzey alanı denir. Adsorplayıcının örtülü yüzey kesri,

$$\theta = n/n_m = V/V_m$$

olarak tanımlandığından çıplak yüzey kesri ($1 - \theta$) olur. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında $\theta = 1$ olacaktır. Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin σ çarpışma çapına eşit varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının kalınlığı ise

$$t = (n/n_m) \cdot \sigma \quad (4.6)$$

eşitliğinden bulunur [37].

4.4.1. Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Langmuir modeli şu denklemlerle ifade edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^o} C_e + \frac{1}{bQ^o} \quad (4.7)$$

Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 4.8'de gösterildiği gibidir ve $1/q_{den}$ 'ye karşı $1/C_{den}$ grafiğinden Q^o ve b adsorpsiyon sabitleri saptanabilir.

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{bQ^o} \frac{1}{C_{den}} \quad (4.8)$$

4.4.2. Freundlich Modeli

İzotermal adsorpsiyonu ifade eden diğer bir model de Freundlich tarafından geliştirilmiştir. Bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Bu eşitlik genel olarak

$$q_{den} = K_F C_{den}^{\frac{1}{n}} \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemdaki q_{den} ve C_{den} Langmuir modelindeki q_{den} ve C_{den} 'ye eşdeğer olup, K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir. Freundlich modelinin Eşitlik 4.10'da verilen doğrusallaştırılmış şekli kullanılarak adsorpsiyon sabitleri bulunabilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (4.10)$$

Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Her iki modelde de çalışılan derişim aralığına bağı olarak deneysel denge değerlerinin değerlendirilmesinde kullanılır [40].



5. YÜZEY ADSORPSİYONUNUN TANIMLANMASINDA KULLANILAN BİR YÖNTEM

5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM: Scanning Elektron Microscopy)

Taramalı elektron mikroskobunun 1930'lu yıllarda yüzey görüntülerinin elde edilmesinde kullanılabilir olduğu bulundu. Görüntünün kalitesi özel koşullar altında nm'nin altındaki değerleri saptama günümüze kadar sürekli artmıştır. Auger spektroskopisiyle SEM'in birleşmesi yüzey türünün kimyası hakkında yüksek ayırma gücü bilgileri elde etmemizi sağlamıştır [41]. Yüzey bilimi alanında yapılan çalışmalarda SEM'in önemi büyüktür. Yüzey reaksiyonlarının izlenmesinde görüntüleyici bir tekniktir. Bu reaksiyonların karakterizasyonun anlaşılmasında SEM kullanılır.

Termoioniklerden veya alanlı-emisyon tabancasından elektronlar tarafından taramalı mikroskopta 1 ile 100 keV arasında hızlandırılmış elektron demeti örnek üzerindeki küçük noktalardan bir mercekle sistemiyle toplanır. Bu noktalar $10^{-10} - 10^{-12}$ A akımıyla 1-10 nm tipindedir. Katot ışını tüpündeki elektron demetinin şiddeti sinyal dedektörünün kuvvetiyle belirlenir. Değişik sinyaller kullanılabilir fakat en yaygın olan ikincil elektron sinyali ve ters yayılmış elektron sinyalidir [42,43].

Elektron demeti örnek içine birkaç nm girebilir. Bunlar etkileşmiş hacimden alınan demetler ile kullanılan analitiksel tekniklerle bilgi elde edilir. Bununla beraber ikincil elektron görüntüleri etkileştiği yüzeyin türü hakkında çok detaylı bilgi verir.

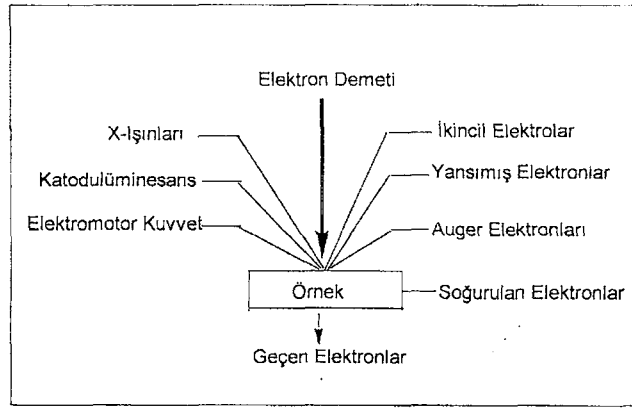
5.1.1. SEM de örnek Hazırlama

1. Örnekler boyutlandırılır.
2. Nem ve hidrokarbonlardan arındırılır.
3. Kaplanır.

Kaplama işlemi amaca göre altın veya karbon kaplama şeklinde olur.

5.1.2. SEM de Örnek İnceleme

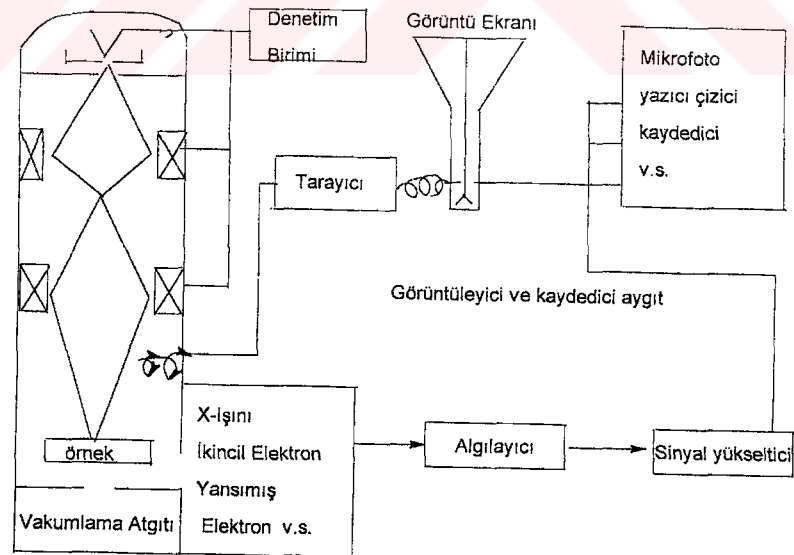
Çok iyi bir şekilde hazırlanan örnekler, analiz için elektron mikroskobunun numune odacığına konur. Gerekli ayarlar yapılarak görüntü elde edilir. Bu ikincil elektron görüntüsü (Secondary Electron Image) yada yansıtılmış elektron görüntüsü (Backscattered Electron Image) olabilir (Şekil 5.1). Örnek kontrol paneli düğmeleri kullanılarak taranır. Gözenek yüzeyleri inceleniyorsa istenilen görüntü büyütülebilir [42].



Şekil 5.1. Yüksek Enerjili Elektronların (20eV) Madde ile Etkileşimi [42]

5.1.3. SEM de Yüksek Enerjili Elektronların Saptanması

SEM görüntüleri yüksek enerjili (backscattered) elektronlar kullanılmasıyla elde edilmiştir. Bu backscattered elektronlar örnek ve demet arasındaki lokal açıya bağlı olarak tarama elektron görüntüsüyle backscattered elektron görüntüleriyle karşılaştırılmış düşük ayırma gücünde büyük morfolojiksel zıtlık verir. Resolasyon, enerjinin filtreden geçirilmesiyle birkaç nm derinlikten çıkan esnek scatted elektronları kullanılmasıyla artabilir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. SEM 'in Genel Şeması [44]

Elektron kaynağından çıkan elektronlar, kolon boyunca demetlenir, yoğunlaştırılır ve odaklanır. Odaklanan demet tarayıcılar ile örnek yüzeyinde gezdirilir. Tarama işlemi görüntü ekranı ile paralel biçimde eş zamanlı olarak gerçekleştirilir. Elektron demetinin üzerinde oluşturduğu fiziksel olaylar sonucu algılayıcılara gelen bilgiler değerlendirilir (kincil elektronlar yansıtılmış elektronlar, X-ışınları vs.) [44].



6. PİRİNA

Pirina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli kısımdan oluşan, %3-6 oranında zeytinyağı ve %40-65 oranında nem içeren katı atıktır. Eski Roma zamanlarında yabani otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen günümüzde kullanım alanı oldukça geniştir. Yakıt, gübre, büyükbaş hayvanlar için yem olarak, hatta bitümlerle karıştırıldığında yol yapımında katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen pirinanın en yaygın kullanım alanı sahip olduğu enerji içeriği nedeniyle "yakıt amaçlı" kullanımındadır. Zeytin ağaçlarının tipine, toprağın yapısına, iklim ve topraktaki besleyicilere, yağ üretim teknolojisine de bağlı olmak üzere pirinanın içeriği dolayısıyla ısı değeri değişse de yakıt amaçlı olarak kullanılmasından büyük avantajlar sağlanır. Bunlar ;

ENERJİ AÇISINDAN

- Üretilen birim enerji başına düşen yakıt maliyetinin birincil yakıtlara göre düşük olması,
- Depolanmadan kaynaklanan bir sorun olmaması yani birkaç sene önceki pirinanın dahi kullanılabilmesi,
- Kül içeriğinin (yaklaşık %1.5) düşük olması,

ÇEVRE AÇISINDAN

- Atığın tamamen değerlendirilerek ekolojik dengenin korunması,
- Yanma sonucu oluşan emisyonların fosil yakıtlara göre daha az olması,
- 800'den fazla küçük ve orta ölçekte yağ sıkma işletmesinin olmasından kaynaklanan katı atık miktarı ve depolama problemlerinin yaşanmaması,

Dezavantajları ise şu şekilde özetlenebilir ;

- Üretimin yapıldığı yerlerde kullanılması gerekliliği (nakliye masraflarının enerji üretim maliyetine olumsuz etkisi),
- Üretimin mevsimlik olması (zeytin hasadı Kasım-Mart ayları arasında gerçekleşir) [45]

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

Diğer taraftan, zeytinden elde edilecek pirina ve yağ miktarı her ne kadar yetiştirme tekniğine, zeytin çeşidine ve yağa işleme vb durumlara bağlı ise de, ortalama olarak 100 kg zeytinden 15-22 kg zeytinyağı ve 35-45 kg pirina elde edilebilmektedir. Modern sürekli

sistemlerden elde edilen pirina klasik sistemlerden gelen pirinaya oranla daha çok nem ve daha az yağ içerdiği için daha düşük ticari değer taşımaktadır. Yağlı pirinayı teşkil eden temel bileşenlerin su, yağ ve katı maddeler (kabuk, meyve eti, çekirdek parçaları) olduğu, 100 kg zeytinden 40 kg'a kadar yağlı pirina elde edildiği bilinmektedir. Zeytinden yağ çıkarıldıktan sonra elde edilen pirinada kalan yağın daha sonra yeniden çözgen ekstraksiyonu ile (hegzan) yolu ile bir miktar daha alındığı, elde edilen yağa "pirina yağı", kalan pirinaya da "yağsız pirina" denildiği bilinmektedir. 100 kg pirinadan ortalama 60-70 kg yağsız kuru pirina elde edildiği ve enerji değeri 4000 kcal/kg olan pirinanın yakacak olarak kullanılması gerektiği görülmektedir [46].

6.1. Pirinanın Kullanım Yerleri

Pirina tek başına kullanılabileceği gibi düşük kalorili linyit kömürü gibi diğer yakıtlarla birlikte yakılabilir. Yıllık, yaklaşık 1 milyon ton zeytin, zeytinyağı üretimine girmekte ve yaklaşık 450.000 ton pirina bu işlemde sonra elde edilmektedir. Pirinanın ısı değeri yaklaşık 2987-5019 kcal/kg'dır. Odun ve yıkanmış kömürün ısı değerleri sırasıyla 4063 ve 5497 kcal/kg'dır. Pirinanın kükürt oranı kütlece % 0.05-0.1 değerindedir.

Günümüzde pirinanın kullanım yerleri; ekstraksiyon fabrikalarında, zeytinyağı üretim bölgelerinde zeytinyağı fabrikalarında sıcak su kazanlarında, pirina yağı fabrikalarında sistem için gerekli sıcak su ve buhar imalinde, kireç ocaklarında, merkezi kalorifer sistemlerinde ve sanayi kuruluşlarında buhar, kızgın yağ kazanlarında yakıt olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de pirina üretiminin zeytin üretimine bağlı olarak yıldan yıla değişmesine rağmen bu değerler ortalama 200-250 bin ton/yıl olduğu bilinmektedir [46].

Pirinanın enerji amaçlı kullanımı ile ilgili örneklere bakıldığında bu çalışmaların daha çok yakma tekniğini içerdiği gözlenir. Partikül büyüklüğü taraması yapılarak ya "tutuşturucu" özelliğinden yararlanılmak üzere kömürle birlikte yakılmış yada ekmek fırınlarında, küçük seramik ve tuğla işletmelerinde direkt olarak yakılmıştır. %0'dan %90'a kadar değişen aralıkta pirina-şist karışımları hazırlayarak şistleri tutuşturmanın ekonomik boyutunu araştıran Alkamis ve Kablan'a göre bu oran %30'dan sonra başlamaktadır. Karışımda pirina içeriği arttıkça karışımın hem ısı değeri artmakta hem de tam yanma sağlanmaktadır [45].

Aşağıdaki tablo 6.1'de pirinanın özellikleri ve ısı değerleri verilmiştir. Şekil 6.1' de ise genellikle kalıplanarak güneşte kurutulduktan sonra yakacak olarak kullanılan pirina örnekleri gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Pirinanın Özellikleri [8]

Özellikleri	%	Isıl değeri	kcal/kg
Nem içeriği	44.78	Çekirdek	4674
Yağ içeriği	12.5	Etili kısım	5302
Kül içeriği	1.55	Prina	5000

**Şekil 6.1.** Ekmek Fırınlarında Yakılmak Üzere Kalıplanmış ve Güneş Altında Kurutulmaya Bırakılmış Pirina [8]

7. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dakiky, Khamis, Manassra ve Mer'eb (2002), yün, pirina, talaş, çam yaprakları, badem kabukları, kaktüs ve mangal kömürü gibi ucuz adsorbanları kullanarak krom(VI) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. pH 2,00 de krom(VI) HCrO_4^- formunda bulunur. Yüksek pH 'lere çıkıldığında örneğin pH 5,00 'de Cr(III) iyonunun Cr(VI) iyonuna göre çok daha fazla adsorplandığı ifade edilmektedir. Litrede 8 g adsorban içeren 100 mg/L Cr(VI)'nin (30 °C, pH 2,00 ve 2 saat karıştırma süresi sonunda) yün için % 68,7 ve badem kabukları için ise % 19,8 oranında adsorplandığını belirlemişlerdir. Litrede 16 g yün bulunduran bir çözeltide % 81,3 Cr(VI) adsorpsiyonu saptamışlardır. Yünün yapısında protein tabanlı hayvansal lifler ile birçok karboksil gruplarının bulunması , diğer adsorbanlar da ise selüloz tabanlı bitkisel lifler ile birçok hidroksil gruplarının bulunmasının Cr(VI) 'nin tutulmasında büyük rol oynadığı ifade edilmektedir [5].

Çelik, Ant ve Topoyan (2003), pirinanın Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucu pH 3,50-6,00 aralığında Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'nin etkisi olmadığını ve 1,02 mg/20ml Cr(VI) içeren bir çözeltide 0,7 g pirinanın mevcut Cr(VI) 'nin % 93,22 'sini adsorpladığını saptamışlardır [47].

Demirbaş (2004), sulu çözeltilerdeki kurşun ve kadmiyumun, lignin üzerinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu amaçla kayın ve kavak ağaçlarını alkali gliserin delignifikasyon işlemine tabi tutularak lignini elde etmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) iyonu için 8,2-9,0 mg/g, Cd(II) iyonu için ise 6,7-7,5 mg/g olarak bulmuştur. Araştırmacı her iki metal adsorpsiyonunun da Langmuir modeline uyduğunu ifade etmektedir. Mevcut Pb(II)'nin (2 saatlik karıştırma süresi sonunda ve 330 K de) % 95,8 ; Cd(II) iyonunun ise (10 saatlik karıştırma süresi sonunda ve 290 K de) %95'nin tutulduğu belirtilmektedir. Her iki metal için de adsorpsiyonun sıcaklık ile artışı adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu ayrıca her iki metalin adsorpsiyonunun pH ile arttığını ve Pb(II) için maksimum adsorpsiyonun pH 5,00 de olduğunu ifade etmektedir [48].

Peterlene ve Edgardo (1999), şeker kamışı küspesinden elde edilen karboksimetillenmiş lignin üzerinde Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Batch tekniğini kullanarak adsorpsiyona sıcaklık, pH ve iyonik şiddetin etkilerini araştırmışlardır. Genellikle Pb(II) adsorpsiyon prosesinin Langmuir modeline, Cd(II)'nin ise özellikle 30 °C nin üstündeki sıcaklıklarda Freundlich modeline uyduğunu saptamışlardır. Pb(II) için sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığını ve tek bir katyon içeren çözeltilerde sıcaklığın önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir. İki farklı iyon içeren çözeltilerde ise iyonik şiddetin önemli bir faktör olduğu ve artan iyonik şiddet ile adsorpsiyonun azaldığını belirtmişlerdir. Burada pH'nin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bu davranışa, modifiye edilmiş lignindeki karboksilat gruplarının iyonlaşma derecesindeki artışın neden olduğu düşünülmüştür.

Her iki iyonu bir arada bulunduran çözeltilerde ve özel koşullar altında (pH : 6,00, 30 °C ve 0.1 mol dm⁻³ iyonik şiddet) Pb(II) iyonunun, Cd(II) iyonundan seçimli olarak adsorplandığını bulmuşlardır [3].

Lee, Jung ve arkadaşları (1998), elma kalıntılarını adsorban olarak kullanarak Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. pH 6,00-9,50 arasında bakırın % 91,2, kurşunun % 95,3 ve kadmiyumun ise % 91,0 oranında adsorplandığını bulmuşlardır [7].

Kadirveli, Thamaraiselvi ve Namasivayam (2001), lifli karbon kullanarak Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Cu(II) toksik ağır metallerinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Liffendirilmiş karbon ile endüstriyel atık sularından toksik ağır metallerin adsorpsiyonunu pH'ye bağımlı incelenmiş, pH'nin artışıyla (pH 2-6 'ya kadar) adsorpsiyon %'sinin arttığını saptamışlardır. pH deneylerinde Cu(II) için pH 5,00, Pb(II) için 4,00, Ni(II) ve Hg(II) için 3,50 ve Cd(II) için ise 4,00 de adsorpsiyonun maksimum olduğunu gözlemişlerdir [4].

Yabe ve Oliveira (2003), kum, silika, kömür ve alümina gibi adsorbanlar kullanarak endüstriyel atıklarda metal giderimini incelemişlerdir. Litrede 4 gram alümina ile Cr(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının % 80' nin üzerinde, diğer metaller Ca(II), Mg(II) ve Mn(II) iyonlarının ise % 20-30 oranında giderilebildiğini bulmuşlardır [49].

Çelik, Sezer ve Dost (2004), Cr(VI) adsorpsiyonu için kağıt endüstrisi atıklarını adsorban olarak denemişlerdir. Batch yöntemini kullanarak 0,5 g atık ligninin (pH 3,00 de 7 saat karıştırma süresi); 25 mg/l Cr(VI) içeren bir çözeltide bu iyonun % 85-95 oranında tutulduğunu belirlemişlerdir [50].

Feng, Lin ve arkadaşları (2004), Pb ve Hg adsorpsiyonu için pirinç kabukları külünü adsorban olarak kullanmışlar ve Pb(II)'nin Hg(II)'ye göre daha yüksek oranda adsorpladığını, adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk gösterdiğini de belirtmişlerdir [51].

Raghuwanski, Deshmukh ve Dashi (2003), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için polimerize portakal kabuğu ve muz kabuğu kullanmışlardır. Muz kabuklarının Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını portakal kabuklarına göre , portakal kabuklarının ise Cu(II) iyonlarını muz kabuklarına göre daha çok adsorpladığını bulmuşlardır [52].

Sabadell ve Krack (1975), çeşitli ağaç türleri ile Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir [53].

Srivastava, Singh ve Sharma (1994), kağıt endüstrisi atık maddesi olan siyah likörden ekstrakte edilen lignin üzerinde Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kurşun adsorpsiyonunun, çinko adsorpsiyonundan daha büyük olduğu bulunmuştur. Ligninin 30 °C de Pb(II) için adsorpsiyon kapasitesi 1587 mg/g , Zn(II) için 73.21 mg/g olarak bulmuşlardır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunun artan sıcaklık ile arttığı saptamışlardır. Ligninin bu yüksek adsorpsiyon kapasitesinin, yapısındaki polihidroksifenol ve yüzeydeki diğer

fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı ifade etmişlerdir. İki metal iyonunun adsorpsiyonu, çinko için pH 5,00-7,00, kurşun için pH 4,00-6,00 optimum koşul olarak belirlenmiştir [54].

Orhan ve Büyükgüngör (1993), atık çay, Türk kahvesi, atık kahve, fındık ve ceviz kabuğunu adsorban olarak kullanarak atık sulardaki Cr(VI), Cd(II) ve Al(III) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Örneğin , Al(III)'ün adsorpsiyonunu, atık çay, Türk kahvesi, atık kahve, fındık ve ceviz kabuğu için sırasıyla % 98, 99, 96, 99.5 ve 96 olarak bulmuşlardır [55].

Lalvani, Wiltowski, Murphy (1997),kağıt ve kağıt endüstrisinden elde edilen lignin ile sulu çözeltiden Zn(II), Pb(II), Cr(III) ve Cr(VI) 'nın giderilmesini zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Adsorpsiyonda ligninde var olan fenollerin katyonların adsorpsiyonunda rol oynadığını belirtmektedirler. Lignin yüksek molekül ağırlıklı, yüksek fenolik bileşik içerikli, çok sayıda H bağı içeren aromatik halka ve metoksi grupları içeren bir polimerdir. Yapıda bulunan fonksiyonel grupların ağır metal iyonları için katyon değişim alanı oluşturmaktadır. Araştırmacılar Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun sıcaklıkla arttığını ancak artan sıcaklıkla kurşun adsorpsiyonundaki artmanın, çinko adsorpsiyonu için olan artmadan daha büyük olduğunu bulmuşlardır [56].

Bilgin ve Baklaya (2003), 200 mg/L Pb(II) içeren atık sudan 10 g yün ile bu iyonun (30 dk da) %48'nin giderilebildiğini bulmuşlardır [57].

Diğer araştırmalardan farklı olarak bu çalışmada zeytinyağı fabrikası atığı olan pirinanın Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

8. MATERYAL ve YÖNTEM

8.1. KURŞUN(II) ve KADMİYUM(II) ADSORPSİYONU

8.1.1. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler

Standart kurşun (II) çözeltisi kurşun nitrat'tan ($Pb(NO_3)_2$) ve standart kadmiyum (II) çözeltisi kadmiyum klorür dihidrat'tan ($CdCl_2 \cdot 2H_2O$) hazırlanmıştır. Kullanılan $Pb(NO_3)_2$ ve ($CdCl_2 \cdot 2H_2O$) Merck mavi bant kalitesinde olup, analitik safliktadır. Tampon hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve glasiyel asetik asit (%99 w/w CH_3COOH) Merck siyah bant, desorpsiyon işleminde kullanılan hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO_3) ise Merck mavi bant kalitesindedir. Adsorban olarak Bornova'da yer alan Belevi zeytinyağı fabrikasından alınan pirina kullanılmıştır. Pirina örnekleri hegzan ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilerek yağından arındırılmış olan pirina örnekleri bidistile su ile sarı rengi atıncaya yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Daha sonra pirina örnekleri değirmende öğütülmüş ve elek analizi sonucunda 212-132 mikron tanecik boyutunda numuneler elde edilmiştir.

8.1.2. Kullanılan Cihazlar

Kurşun ve kadmiyum tayinleri için Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2000 DV marka ICP-AES cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde yapılmış olup tespit edilen süre için karıştırma amacıyla Heidolph MR 3001 marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ayırma işleminde ise Hettich EBA 20 marka santrifüj kullanılmıştır. Pirinanın SEM fotoğrafları Jeol Jsm 5200 Scanning Mikrope aleti çekilmiştir.

8.2. Deneyel Bölüm

8.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

8.2.1.1. Stok Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) Çözeltisi

7,992 g \pm 0,01g kurşun (II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$) 1 litrelik ölçülü bir balon jodede önce az ultra deiyonize suda çözülür, işaret çizgisine kadar seyreltilir ve iyice karıştırılır. Böylece 5000 mg/L lik stok Pb (II) çözeltisi hazırlanmış olur.

9,756 g \pm 0,01 g kadmiyum (II) klorür dihidrat ($CdCl_2 \cdot 2H_2O$) 1 litrelik ölçülü bir balon jodede önce az ultra deiyonize suda çözülür, işaret çizgisine kadar seyreltilir ve iyice karıştırılır. Böylece 5000 mg/L' lik stok Cd (II) çözeltisi hazırlanmış olur.

8.2.1.2. Ara Stok Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) Çözeltisi

100 mL stok Pb (II) çözeltisi 500 mL'lik ölçülü bir balon jodede işaret çizgisine kadar seyreltilir ve iyice karıştırılır. Böylece 1000 mg/L' lik Pb (II) çözeltisi hazırlanmış olur.

100 mL stok Cd (II) çözeltisi 500 mL ölçülü bir balon jodede işaret çizgisine kadar seyreltilir ve iyice karıştırılır. Böylece 1000 mg/L' lik Cd (II) çözeltisi hazırlanmış olur.

8.2.1.3. Standart Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) Çözeltisi

100 mL ara stok Pb (II) çözeltisi 1 litrelik ölçülü bir balon jodede işaret çizgisine kadar seyreltilir ve iyice karıştırılır. Böylece 100 mg/L' lik Pb (II) çözeltisi hazırlanmış olur.

100 mL ara stok Cd (II) çözeltisi 1 litrelik ölçülü bir balon jodede işaret çizgisine kadar seyreltilir ve iyice karıştırılır. Böylece 100 mg/L' lik Cd (II) çözeltisi hazırlanmış olur.

8.2.1.4. Asetik Asit / Asetat Tamponu

Değişik pH'lerde asetat tamponu hazırlamak için 0,1 M CH_3COOH çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözelti bir behere konulmuş ve beherin içine pH-metreye bağlı kombine cam elektrot daldırılmıştır. Beherin içine 1 M NaOH çözeltisi damlatılarak istenilen pH' lerde tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

8.2.1.5. Hidroklorik Asit Çözeltisi

0,1 M, 0,2 M, 0,5 M ve 1,0 M hidroklorik asit çözeltileri hazırlamak için derişik HCl çözeltisinden (37% (w/w), $d=1,19$ g/ml) sırasıyla 2,07 ml, 4,14 ml, 10,36 ml ve 20,73 ml asit çözeltisi alınıp, 250 ml balon jodede işaret çizgisine kadar seyreltilir ve karıştırılır.

8.2.1.6. Nitrik Asit Çözeltisi

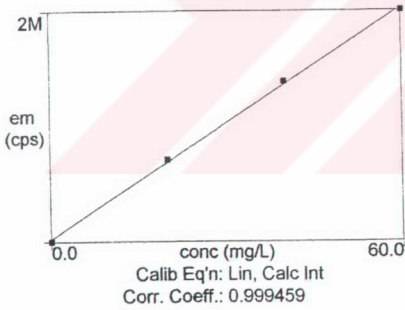
0,1 M, 0,2 M, 0,5 M ve 1 M nitrik asit çözeltileri hazırlamak için derişik HNO_3 çözeltisinden (% 65 (w/w), $d=1,42$ g/ml) sırasıyla 1,7 ml, 3,41 ml, 8,53 ml ve 17,06 ml asit çözeltisi alınıp, 250 ml balon jodede işaret çizgisine kadar seyreltilir ve karıştırılır.

8.2.2. Deneyin Yapılışı (Prosedür)

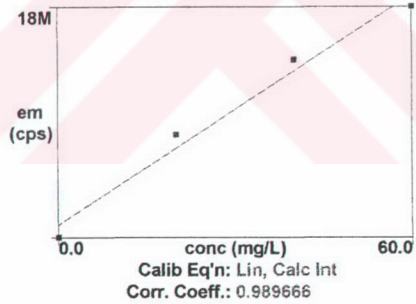
Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla belirlenen derişimde 50 mL hacimde Pb (II) çözeltisi $1,00 \pm 0,01$ g pirina ile bir beherde karıştırılmıştır. Adsorpsiyon performansına etki eden süre, Pb (II) derişimi, pH ve sıcaklık gibi parametreler denenmiştir. Belirlenen süre sonunda pirinadan santrifüj ile ayrılan ve çözeltide adsorplanmadan kalan Pb (II) derişimi ICP-OES ile 220,353 nm de ölçülmüştür. Kalibrasyon grafiği 20, 40, 60 mg/L lik Pb (II) standartları kullanarak oluşturulmuştur (Şekil 8.2.2.1). Aynı işlemler Cd(II) iyonuna da uygulanmış ve çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimi ICP-OES ile 228,802 nm de ölçülmüştür. Kalibrasyon grafiği yine 20,40,60 mg/L'lik standartlar kullanarak oluşturulmuştur (Şekil 8.2.2.1).

Farklı derişimlerde HCl ve HNO₃ asit çözeltileri kullanarak desorpsiyon parametresi incelenmiştir. Tüm denemeler en az iki paralel numune ile yapılmış olup ortalamalar kullanılmıştır.

Pb 220.353



Cd 228.802



Şekil 8.2.2.1. Pb(II) ve Cd(II) Standartlarına İlişkin Kalibrasyon Eğrisi

9. SONUÇLAR

9.1. KURŞUN(II) ADSORPSİYONUNA İLİŞKİN SONUÇLAR

Kesikli (batch) yöntem kullanılarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası Pb(II) tayini ICP-OES yöntemi ile yapılmıştır. Pirininin Pb(II) adsorplama performansı; zaman, derişim, sıcaklık ve pH değişkenlerine karşı incelenmiştir.

Bulunan sonuçlardan Pb(II)'nin pirinadaki adsorpsiyonuna ilişkin Kd dağılıma katsayısı hesaplanmıştır. Maksimum Kd ve % adsorpsiyon değerleri optimum çalışma koşullarını vermektedir. Bu değerler aşağıdaki eşitliklerle bulunur.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (9.1)$$

ve

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (9.2)$$

Burada;

C_i = Başlangıçtaki Pb(II) miktarı (mg),

C_e = Çözeltide kalan Pb(II) miktarı (mg),

V = Çözelti hacmi (mL),

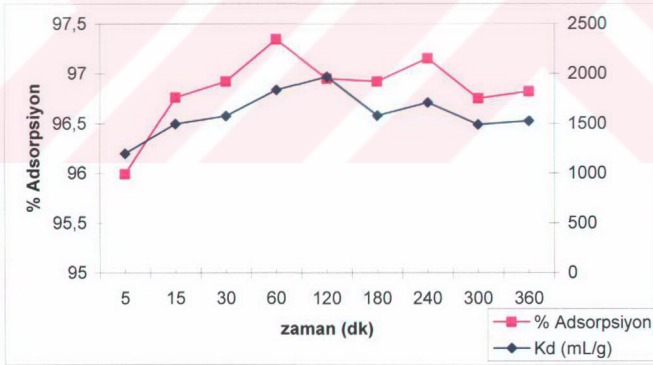
m = Adsorban miktarı (g) dir.

9.1.1. Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi

Pirininin Pb(II) iyonlarını adsorplama performansına karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. 3,94 mg/50 mL derişimde Pb(II) çözeltisi ile 1,00 g pirina 5-360 dakika aralığında karıştırılmış daha sonra çözeltide kalan Pb(II) derişimi ICP-OES yöntemi ile tayin edilmiştir. Bulunan değerler Tablo 9.1.1.1 ve bunlara ait değişimler ise Şekil 9.1.1.1 de görölmektedir.

Tablo 9.1.1.1. Pirinanın (1,00 g) Pb(II) iyonlarını (3,94mg/50mL) Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon Süresi (dakika)	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası çözeltide kalan (mg/50mL)	Adsorplanan Pb(II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
5	0,158	3,782	95,99	1196,83
15	0,128	3,812	96,76	1495,09
30	0,121	3,819	96,92	1574,74
60	0,105	3,835	97,34	1835,16
120	0,085	3,855	96,95	1967,69
180	0,121	3,819	96,92	1578,09
240	0,112	3,828	97,15	1708,92
300	0,128	3,,812	96,75	1489,06
360	0,125	3,815	96,82	1526



Şekil 9.1.1.1. Pirinanın Pb(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi (3,94mg/50mL Pb(II), 1,00 g adsorban, 20 °C)

Bulunan verilere göre pirinanın Pb(II) iyonlarını 60 dakika sürede maksimum kapasiteyle (% 97,34) adsorpladığı saptanmıştır. Ancak 30 dk sürede elde edilen kapasiteyle (%96,92) önemli bir fark oluşturmadığı ve zamandan kazanç sağladığı için daha sonraki parametreler incelenirken temas süresi 30 dk olarak seçilmiştir.

9.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi

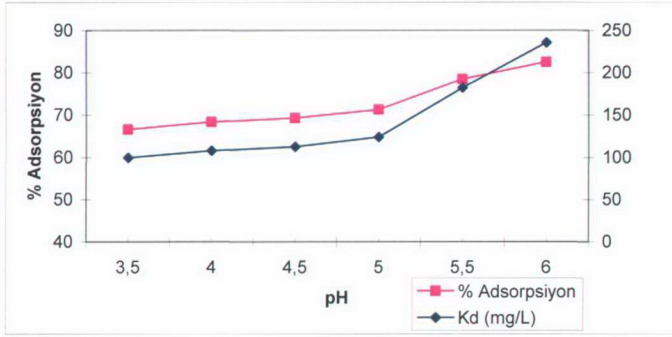
Adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden birisi pH'dır. Çünkü;

- Adsorplanan türün adsorplanan formu pH'ye bağımlı olarak değişebilir.
- pH adsorbanın yüzey elektrik yükünü değiştirir.
- HO^- ve OH_3^+ iyonları adsorpsiyon işlemi sırasında metal iyonları ile yarışabilir.
- pH ayarında kullanılan asit ve bazların kationları metal iyonları ile yarışabilir.

Pirinanın Pb(II) iyonlarını adsorplama performansına pH'nin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla pH 3,50 ile 6,00 arasında yer alan $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ tamponlarında 5 mg/50 mL derişimde olacak şekilde Pb(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 1,00 g pirina ile 30 dk karıştırılmıştır. Santrifüjlendikten sonra çözeltide kalan Pb(II) konsantrasyonları ICP-OES ile ölçülmüştür. Bulunan değerler Tablo 9.1.2.1 ve bunlara ait değişimler ise Şekil 9.1.2.1 de görülmektedir.

Tablo 9.1.2.1. Pirinanın (1,00 g) Pb(II) iyonlarını (5mg/50mL) Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

pH	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası Çözeltide Kalan Pb(II) (mg/50mL)	Adsorplanan Pb(II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
3,50	1,673	3,327	66,55	99,47
4,00	1,585	3,415	68,30	107,73
4,50	1,538	3,462	69,25	112,60
5,00	1,438	3,562	71,25	123,91
5,50	1,078	3,922	78,45	182,02
6,00	0,875	4,125	82,5	235,71



Şekil 9.1.2.1. Pirininin Pb(II) Adsorpsiyon Performansının pH'ye Bağımlı Değişimi
(5mg/50mL Pb(II), 1,00 g Adsorban, Süre:30 dk, 20 °C)

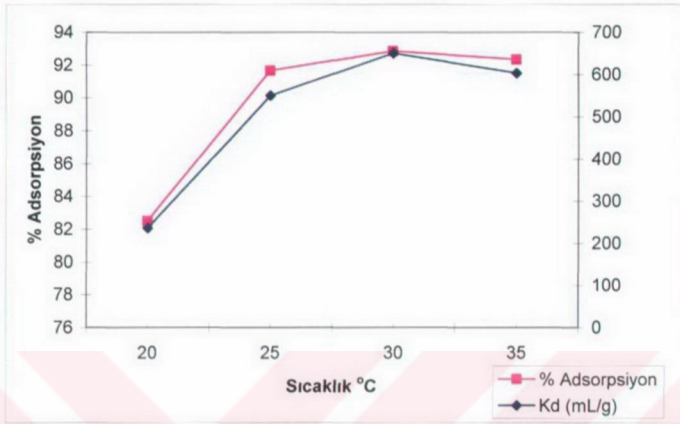
Ölçüm sonuçlarına göre pirininin Pb(II) adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon yüzdesi pH 6,00 da maksimuma ulaşmaktadır. pH 6,00' nın üzerinde çalışılmamıştır. Bu pH'nin üzerinde Pb(II) iyonları hidroksitleri halinde çökmektedir. .

9.1.3. Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi

Belirlenen pH'deki (6,00) tamponda hazırlanmış 5mg/50mL derişiminde Pb(II) iyonlarını içeren çözelti, 20-35 °C arasında dört farklı sıcaklıkta 1,00 g pirina ile 30 dk karıştırılmıştır..Bulunan değerler Tablo 9.1.3.1 ve bunlara ait değişimler ise Şekil 9.1.3.1 de görülmektedir.

Tablo 9.1.3.1. Pirininin (1,00 g) Pb(II) iyonlarını (5mg/50mL) Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık °C	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası Çözeltide Kalan Pb (II) (mg/50mL)	Adsorplanan Pb (II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
20	0,875	4,125	82,50	235,714
25	0,417	4,583	91,67	549,88
30	0,357	4,643	92,86	650,280
35	0,382	4,617	92,34	603,167



Şekil 9.1.3.1. Pirinanin Pb(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklıkla Değişimi
(5mg/50mL Pb(II), 1,00 g Adsorban, Süre:30 dk, pH 6,00)

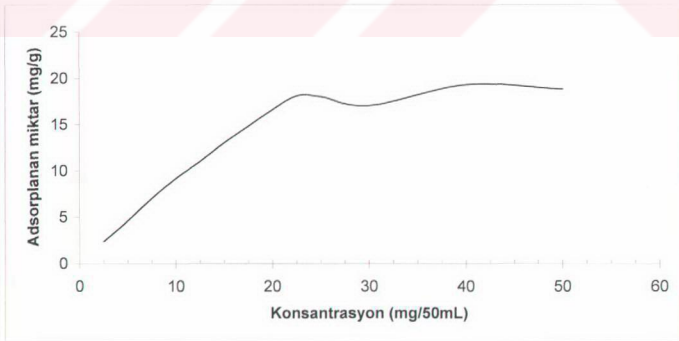
Bulunan verilere göre pirinanin Pb(II) iyonlarını adsorpsiyonu (pH 6,00 da 1,00 g adsorban ile 30 dk karıştırma süresi sonunda) 30 °C de % 92,86'lık maksimum bir değere ulaşmaktadır.

9.1.4. Değişen Pb²⁺ Derişimlerinin Adsorplama Performansına Etkisi (Kapasite Belirlenmesi)

2,5mg/50mL ile 50mg/50mL derişimleri arasında Pb(II) içeren standart çözeltiler kullanılarak pH 6,00'da Pb(II) adsorpsiyonuna derişimin etkisi incelenmiştir. Bunun için Tablo 9.1.4.1 de verilen derişimlerdeki 50 mL Pb(II) çözeltileri 1,00 g pirina ile 30 °C de 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Bulunan değerler Tablo 9.1.4.1 de ve bunlara ait derişimler ise Şekil 9.1.4.1 de görülmektedir.

Tablo 9.1.4.1. Pirinanın (1,00 g) Pb(II) İyonlarını Adsorplama Performansına Pb(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/50mL)	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası Çözeltilde Kalan Pb(II) (mg/50mL)	Adsorplanan Pb(II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
2,50	0,109	2,390	95,63	1096,78
5,00	0,357	4,643	92,86	650,28
7,50	0,437	7,062	94,17	808,12
10,00	0,785	9,215	92,15	586,94
12,50	1,465	11,035	88,28	376,62
15,00	1,945	13,055	87,03	335,60
17,50	2,658	14,842	84,81	279,19
20,00	3,352	16,648	83,23	248,33
22,50	4,360	18,140	80,62	208,02
25,00	6,950	18,050	72,20	129,85
30,00	12,950	17,050	56,83	65,83
40,00	20,650	19,350	48,37	46,85
50,00	31,150	18,850	37,70	30,25



Şekil 9.1.4.1. Pirinanın (1,00 g) Pb(II) İyonlarını Adsorplama Performansına Pb(II) Derişiminin Etkisi (pH 6,00, Süre 30 dk, 1,00 g Adsorban, Sıcaklık 30 °C)

Bulunan verilere göre 1,00 g pirininin pH 6,00' da 30 dk karıştırma süresi sonunda ve 30 °C sıcaklıkta 18,14 mg Pb(II) iyonlarını adsorpladığı saptanmıştır. Buna göre adsorplama kapasitesi 18,14 mg Pb(II) / g pirina olarak belirlenmiştir.

9.1.5. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna İlişkin İzotermilerin Oluşturulması

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{bQ^0} \quad (9.1)$$

C_e 'ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiği çizilir ve bu grafikten Q^0 ve b adsorpsiyon sabitleri bulunur.

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9.2)$$

K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir.

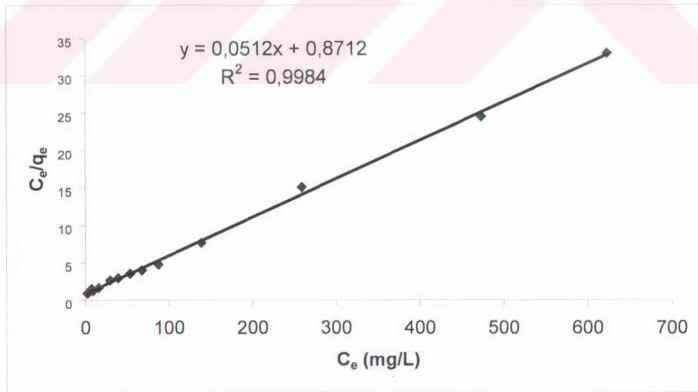
Genel olarak Freundlich modeli kirlenici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirlenici derişiminde yüzeyin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

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

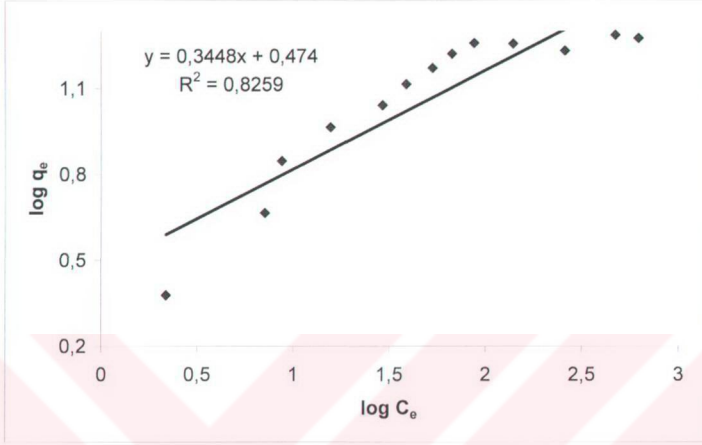
q_e : Dengede, birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı kirlenici miktarı (mg/g).

Tablo 9.1.5.1. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Verileri

C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
2,18	2,390	0,912	0,338	0,378
7,14	4,643	1,537	0,853	0,666
8,74	7,062	1,237	0,941	0,848
15,70	9,215	1,703	1,195	0,964
29,30	11,035	2,665	1,466	1,042
38,90	13,055	2,980	1,589	1,115
53,15	14,842	3,581	1,725	1,171
67,05	16,648	4,027	1,826	1,221
87,20	18,140	4,807	1,940	1,258
139,00	18,050	7,700	2,143	1,256
259,00	17,050	15,190	2,413	1,231
473,00	19,350	24,444	2,674	1,286
623,00	18,850	33,050	2,794	1,275



Şekil 9.1.5.1. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir Grafiği



Şekil 9.1.5.2. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu için Freundlich Grafiği

Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline, Freundlich modeline göre daha çok uyduğu görülmektedir (R^2 değerleri ile sabitler verilmektedir).

Langmuir izotermine ait sabitler Eşitlik (9.1) yardımı ile bulunur. Şekil 9.1.5.1. de bulunan doğru denkleminin eğimi (0,0512) , $\frac{1}{Q^0}$.değerine eşitlenmiştir ve bu işlem sonunda $Q^0 = 19,53$ (mg/g) olarak bulunmuştur. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktanın (0,8712), $\frac{1}{bQ^0}$ 'a eşitlenmesi ile $b = 0,058$ (mg/L) olarak hesaplanmıştır.

Freundlich izotermine ait sabitler ise Eşitlik (9.2) kullanılarak bulunur. Bunun için Şekil 9.1.5.2.'deki doğru denkleminin eğimi (0,3448), $\log K_F$ 'ye eşitlenmiş ve $K_F = 2,978$ olarak bulunmuştur. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktanın (0,474), $\frac{1}{n}$ 'e eşitlenmesi ile ise $n = 2,90$ olarak hesaplanmıştır.

Pirininin Pb(II) adsorpsiyon performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon entalpisi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklemler yardımıyla bulunabilir.

$$\Delta G = RT \ln K_d \quad (9.3)$$

denkleminde eşitliğin her iki tarafı $-RT$ 'ye bölünürse aşağıdaki 9.4 no'lu denklem elde edilir.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (9.4)$$

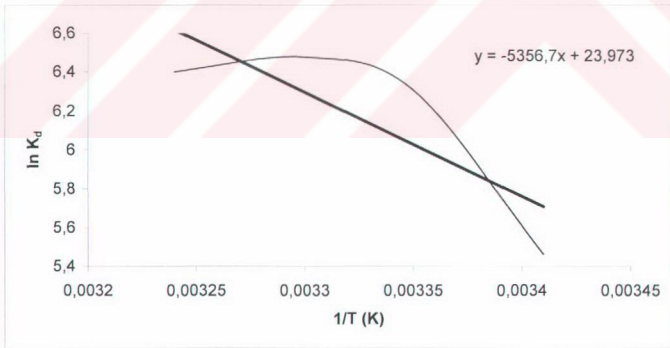
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9.5)$$

$\ln K_d$ ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse grafiğin eğiminden ΔH ve ΔS bulunabilir. Bulunan değerler eşitlik 9.5 'de yerine konursa buradan da ΔG adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

K_d : Adsorpsiyon dağılım katsayısı (mL/g)

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

T: Sıcaklık (K)



Şekil 9.1.5.3. Pirinanın Pb(II) Adsorpsiyonu için Sıcaklığa Karşı $\ln K_d$ Grafiği

Yukarıdaki grafikten bulunan değerler şöyledir;

$$\Delta H = 44535,6 \text{ J mol}^{-1} = 44,53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 199,31 \text{ J mol}^{-1} = 0,199 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -15855,3 \text{ J mol}^{-1} = -15,855 \text{ kJ mol}^{-1}$$

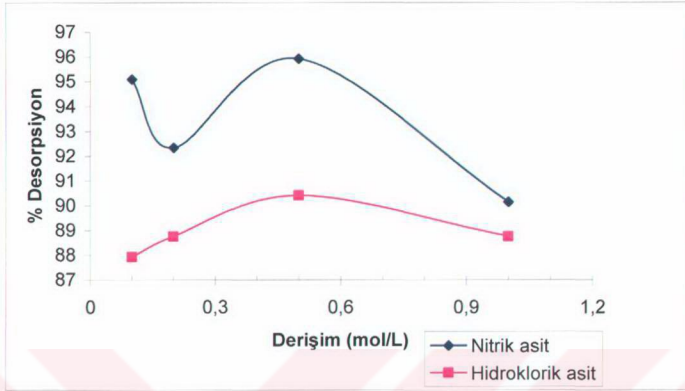
9.1.6. Desorpsiyonun incelenmesi

Bu amaçla maksimum derişimde Pb(II) iyonları adsorplamış pirina (18,14 mg Pb / g pirina) desorpsiyon işleminde kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi farklı molaritelerde HNO₃ ve HCl ile yapılmış olup çözeltiliye desorbe olan Pb(II) miktarı ICP-OES ile ölçülmüş ve bulunan sonuçlar Tablo 9.1.6.1 ve Şekil 9.1.6.1 de verilmiştir. % Desorpsiyon 9.6 eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Çözeltiliye geçen Pb}^{+2}}{\text{Basta Pirinada Bulunan Pb}^{+2}} \times 100 \quad (9.6)$$

Tablo 9.1.6.1. Farklı Asit Derişimlerinde Desorbe Olan Pb(II) Miktarları

Asit Derişimleri (mg/L)	Desorbe olan Pb(II) miktarı (mg/50ml)	% Desorpsiyon
0,1 M HNO ₃	17,25	95,09
0,2 M HNO ₃	16,75	92,33
0,5 M HNO ₃	17,40	95,92
1,0 M HNO ₃	16,35	90,13
0,1 M HCl	15,95	87,92
0,2 M HCl	16,10	88,75
0,5 M HCl	16,40	90,40
1,0 M HCl	16,10	88,75



Şekil 9.1.6.1. Farklı Asit ve Derişimlerinde Pb(II) 'nin % Desorpsiyonuna İlişkin Eğri

9.2. KADMİYUM(II) ADSORPSİYONUNA İLİŞKİN SONUÇLAR

Kesikli (Batch) yöntem kullanılarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası Cd(II) tayini ICP-OES yöntemi ile yapılmıştır. Pirininin Cd(II) adsorplama performansı; zaman, derişim, sıcaklık ve pH değişkenlerine karşı incelenmiştir.

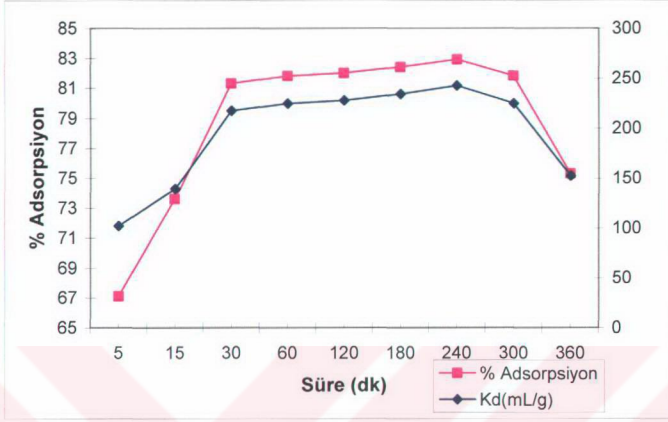
Verilerden Cd(II)'nin pirinadaki adsorpsiyonuna ilişkin dağılma katsayısı Kd hesaplanmıştır. Maksimum Kd ve % adsorpsiyon değerleri optimum çalışma koşullarını vermektedir.

9.2.1. Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi

Pirininin Cd(II) iyonlarını adsorplama performansına karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. 5,00mg/50 mL derişimde Cd(II) çözeltisi ile 1,00 g pirina 5-360 dakika aralığında karıştırılmış daha sonra çözeltide kalan Cd(II) derişimi ICP-OES yöntemi ile tayin edilmiştir. Bulunan değerler Tablo 9.2.1.1 ve bunlara ait değişimler ise Şekil 9.2.1.1 de görölmektedir.

Tablo 9.2.1.1. Pirininin (1,00 g) Cd(II) iyonlarını (5,00 mg/50mL) Adsorplama Performansına Karıştırma Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon Süresi (dakika)	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası çözeltide kalan Cd (II) (mg/50mL)	Adsorplanan Cd (II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
5	1,645	3,355	67,10	101,97
15	1,320	3,680	73,60	139,39
30	0,935	4,065	81,30	217,38
60	0,910	4,090	81,80	224,72
120	0,900	4,100	82,00	227,78
180	0,880	4,120	82,40	234,09
240	0,855	4,145	82,90	242,39
300	0,910	4,090	81,80	224,72
360	1,235	3,765	75,30	152,43



Şekil 9.2.1.1. Pirininin Cd(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişimi (5,00mg/50mL Cd(II), 1,00 g Adsorban, 20 °C)

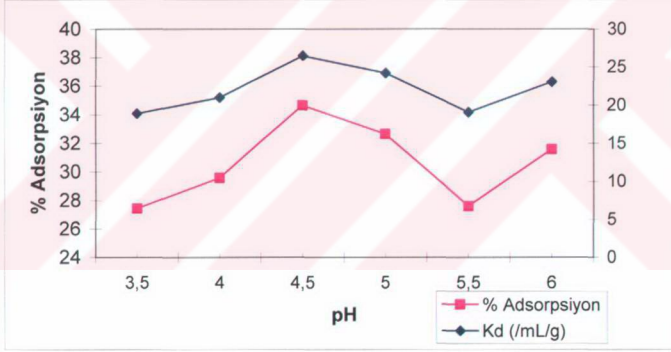
Bulunan verilere göre pirininin Cd(II) iyonlarını 240 dk sürede maksimum kapasiteyle (%82,9) adsorpladığı saptanmıştır. Ancak 30 dk sürede elde edilen kapasiteyle (%81,3) önemli bir fark oluşturmadığı ve zaman açısından kazanç sağladığı için daha sonraki parametreler incelenirken temas süresi 30 dk olarak seçilmiştir.

9.2.2. Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

Pirininin Cd(II) iyonlarını adsorplama performansına pH'nin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla pH 3,50 ile 6,00 arasında yer alan $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ tamponlarında 5,00 mg/50 mL derişimde olacak şekilde Cd(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 1,00 g pirina ile 30 dk karıştırılmıştır. Santrifüjledikten sonra çözeltilde kalan Cd(II) konsantrasyonu ICP-OES ile ölçülmüştür. Bulunan değerler Tablo 9.2.2.1 ve bunlara ait değişimler ise Şekil 9.2.2.1 de görülmektedir.

Tablo 9.2.2.1. Pirinanın (1,00 g) Cd(II) İyonlarını (5,00mg/50mL) Adsorplama Performansına pH'nin Etkisi

pH	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası Çözeltilde Kalan Cd(II) (mg/50mL)	Adsorplanan Cd(II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
3,50	3,628	1,372	27,43	18,90
4,00	3,521	1,479	29,57	20,99
4,50	3,269	1,731	34,62	26,47
5,00	3,369	1,631	32,62	24,20
5,50	3,612	1,388	27,60	19,06
6,00	3,422	1,578	31,55	23,04



Şekil 9.2.2.1. Pirinanın Cd(II) Adsorpsiyon Performansının pH'ye Bağımlı Değişimi (5,00mg/50mL Cd(II), 1,00 g Adsorban, Süre:30 dk, 20 °C)

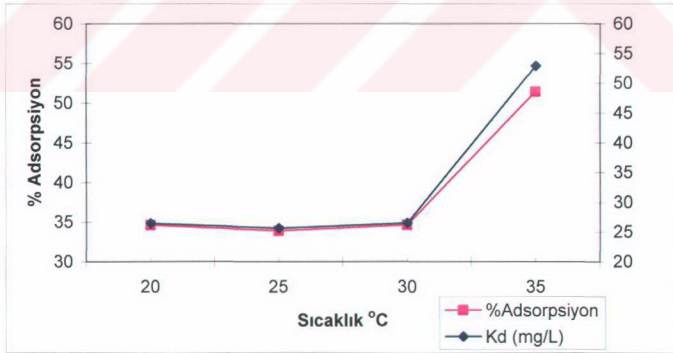
Ölçüm sonuçlarına göre pirinanın Cd(II) adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon yüzdesi pH 4,50 da maksimum değere ulaşmaktadır. pH 6,00'nin üzerinde çalışılmamıştır. Bu pH'nin üzerinde Cd(II) iyonları hidroksitleri halinde çökmektedir

9.2.3. Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi

Belirlenen pH'deki (4,50) tamponda hazırlanmış 5,00mg/50mL derişiminde Cd(II) iyonlarını içeren çözelti 20-35 °C arasında dört farklı sıcaklıkta 1,00 g pirina ile 30 dk karıştırılmıştır. Bulunan değerler Tablo 9.2.3.1 ve bunlara ait değişimler ise Şekil 9.2.3.1 de görülmektedir.

Tablo 9.2.3.1. Pirinanın (1,00 g) Cd(II) İyonlarını (5,00mg/50ml) Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık °C	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası Çözeltide Kalan Cd (II) (mg/50mL)	Adsorplanan Cd (II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
20	3,27	1,73	34,62	26,476
25	3,30	1,70	33,90	25,643
30	3,26	1,74	34,65	26,511
35	2,43	2,57	51,40	52,880



Şekil 9.2.3.1. Pirinanın Cd(II) iyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklıkla Değişimi (5,00mg/50mL Cd(II), 1,00 g Adsorban, Süre 30 dk pH 4,50)

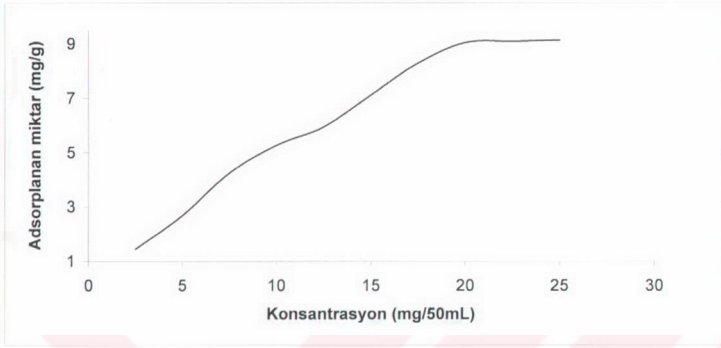
Bulunan verilere göre pirininin Cd(II) adsorpsiyonu pH 4,50 da 1,00 g adsorban ile 30 dk karıştırma süresi sonunda 35 °C de % 51,40'lık maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir.

9.2.4. Değişen Cd⁺² Derişimlerinin Adsorplama Performansına Etkisi (Kapasite Belirlenmesi)

2,50mg/50mL ile 25,00mg/50mL derişimleri arasında Cd(II) içeren standart çözeltiler kullanılarak pH 4,50 da Cd(II) alınımına derişimin etkisi incelenmiştir. Bunun için Tablo 9.2.4.1 de verilen derişimlerdeki 50 mL Cd(II) çözeltileri 1,00 g pirina ile 35 °C de 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Bulunan değerler Tablo 9.2.4.1 de ve bunlara ilişkin derişimler ise Şekil 9.2.4.1 de verilmiştir.

Tablo 9.2.4.1. Pirininin (1.00 g) Cd(II) İyonlarını Adsorplama Performansına Cd(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/50mL)	Adsorpsiyon İşlemi Sonrası Çözeltide Kalan Cd(II) (mg/50mL)	Adsorplanan Cd(II) (mg/50mL)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
2,50	1,05	1,45	58,10	69,33
5,00	2,30	2,70	54,00	58,69
7,50	3,25	4,25	56,66	65,38
10,00	4,73	5,27	52,75	55,82
12,50	6,55	5,95	47,60	45,42
15,00	7,87	7,13	47,50	45,23
17,50	9,20	8,30	47,42	45,10
20,00	10,95	9,05	45,25	41,32
22,50	13,40	9,10	40,44	33,95
25,00	15,85	9,15	36,60	28,86



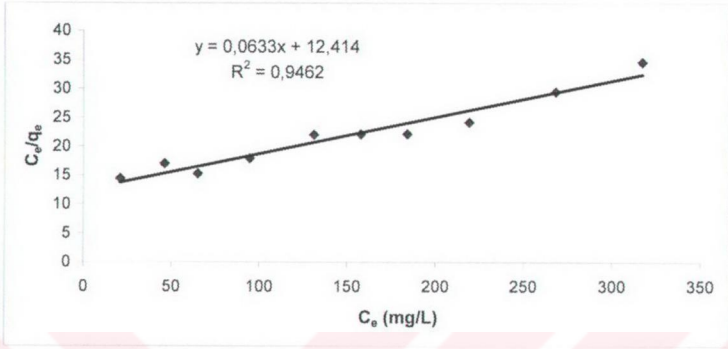
Şekil 9.2.4.1. Pirinanın (1,00 g) Cd(II) İyonlarını Adsorplama Performansına Cd(II) Derişiminin Etkisi (pH 4,50, Süre 30 dk, 1,00 g Adsorban, Sıcaklık 35 °C)

Bulunan verilere göre 1,00 g pirinanın, pH 4,50 da 30 dk karıştırma süresi sonunda ve 35 °C sıcaklıkta 9,05 mg Cd(II) iyonlarını adsorpladığı saptanmıştır. Buna göre adsorplama kapasitesi 9,05 mg Cd(II) / g pirina olarak belirlenmiştir.

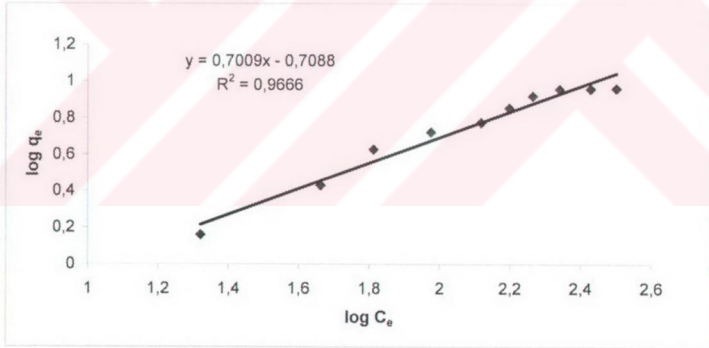
9.2.5. Cd (II) İyonu Adsorpsiyonuna İlişkin İzotermlerin Oluşturulması

Tablo 9.2.5.1. Cd (II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Verileri

C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
20,95	1,45	14,44	1,321	0,161
46,00	2,70	17,03	1,662	0,431
65,00	4,25	15,29	1,812	0,628
94,50	5,27	17,93	1,975	0,721
131,00	5,95	22,01	2,117	0,774
157,50	7,13	22,09	2,197	0,853
184,00	8,30	22,16	2,264	0,919
219,00	9,05	24,19	2,340	0,956
268,00	9,10	29,45	2,428	0,959
317,00	9,15	34,64	2,501	0,961



Şekil 9.2.5.1. Cd (II) İyonu Adsorpsiyonu için Langmuir Grafiği



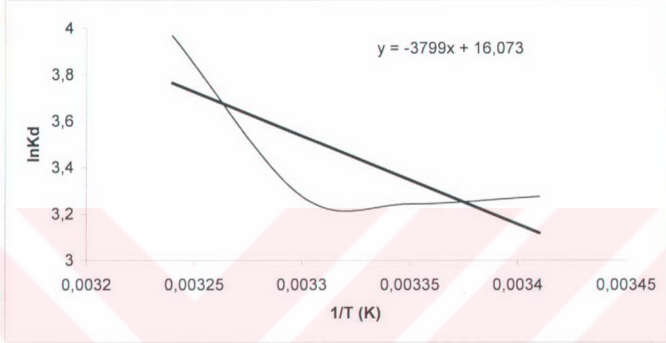
Şekil 9.2.5.2. Cd(II) İyonu Adsorpsiyonu için Freundlich Grafiği

Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline, Langmuir modeline göre daha çok uyduğu görülmektedir (R^2 değerleri ile sabitler verilmektedir).

Langmuir izotermine ait sabitler $Q^0 = 15,79$ (mg/g) ve $b = 0,005$ (mg/L);

Freundlich izotermine ait sabitler ise $n = 1,426$ ve $K_f = 0,195$ olarak bulunmuştur.

Pirininin Cd(II) adsorpsiyon performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon entalpisi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS), denklem (9.4)'e göre çizilen grafik (şekil 9.2.5.3) yardımıyla ve denklem (9.5) kullanılarak bulunabilir.



Şekil 9.2.5.3. Pirininin Cd(II) İyonu Adsorpsiyonu için Sıcaklığa Karşı $\ln K_d$ Grafiği

Yukarıdaki grafikten bulunan değerler şöyledir;

$$\Delta H = 31584 \text{ J mol}^{-1} = 31,584 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 133,630 \text{ J mol}^{-1} = 0,133 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -9574 \text{ J mol}^{-1} = -9,574 \text{ kJ mol}^{-1}$$

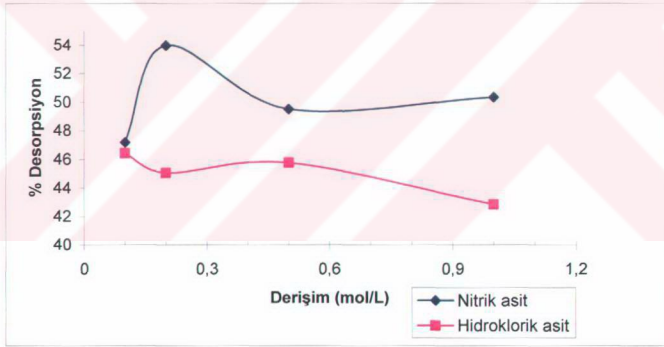
9.2.6. Desorpsiyonun incelenmesi

Bu amaçla maksimum derişimde Cd(II) iyonlarını adsorplamış pirina (9,05 mg Cd / 1,00 pirina) desorpsiyon işleminde kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi farklı molaritelerde HNO_3 ve HCl ile yapılmış olup çözeltiliye desorbe olan Cd(II) miktarı ICP-OES ile ölçülmüş ve bulunan sonuçlar Tablo 9.2.6.1 ve Şekil 9.2.6.1 de verilmiştir. % Desorpsiyon 9.7 eşitliğine göre hesaplanmıştır.

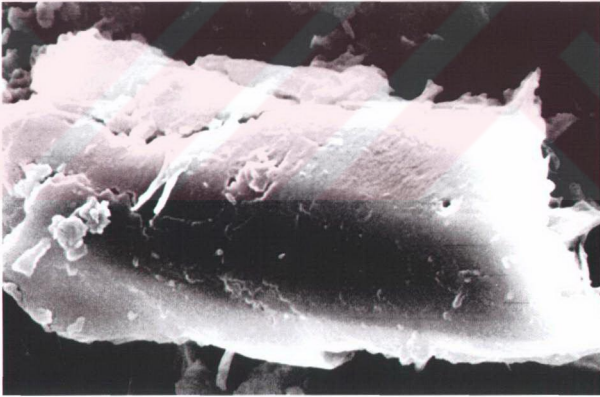
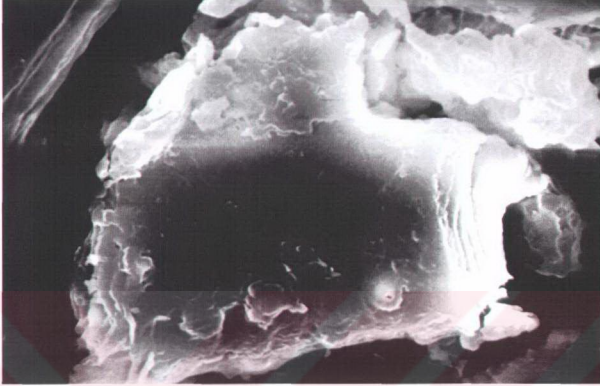
$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Çözeltiliye geçen Cd}^{+2}}{\text{Basta Pirinada Bulunan Cd}^{+2}} \times 100 \quad (9.7)$$

Tablo 9.2.6.1. Farklı Asit Derişimlerinde Desorbe Olan Cd(II) Miktarları

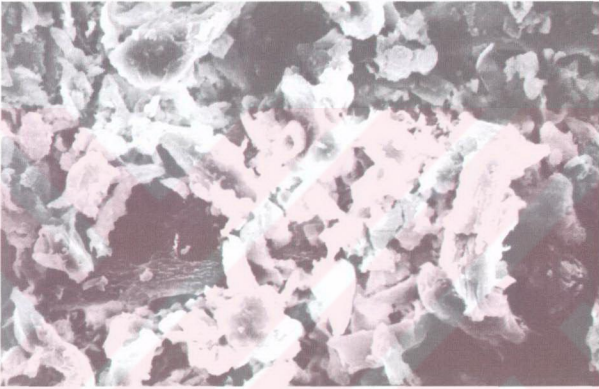
Asit Derişimleri (mg/L)	Desorbe olan Cd(II) miktarı (mg/50ml)	% Desorpsiyon
0,1 M HNO ₃	4,27	47,18
0,2 M HNO ₃	4,885	53,97
0,5 M HNO ₃	4,480	49,50
1,0 M HNO ₃	4,555	50,33
0,1 M HCl	4,200	46,40
0,2 M HCl	4,075	45,02
0,5 M HCl	4,140	45,74
1,0 M HCl	3,875	42,81

**Şekil 9.2.6.1.** Farklı Asit ve Derişimlerinde Cd(II) 'nin % Desorpsiyonuna İlişkin Eğri

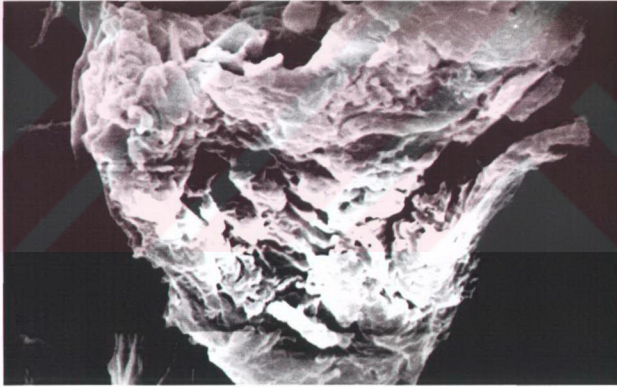
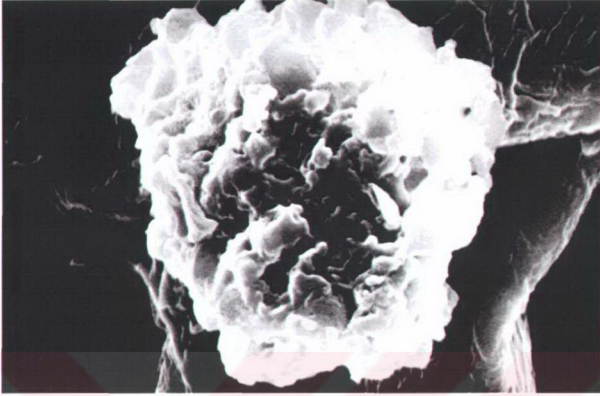
9.3. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası SEM Fotoğrafları



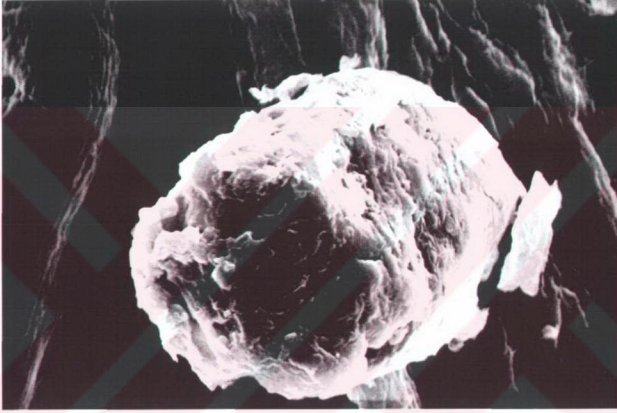
Şekil. 9.3.1.1. Adsorpsiyon öncesi Pirinanın Tek Partikül İçin 3500 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafları



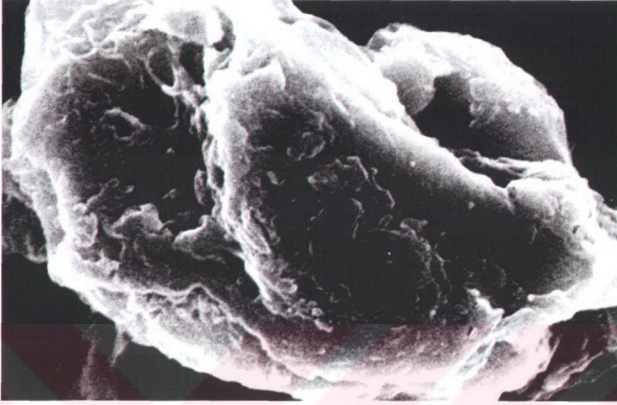
Şekil 9.3.1.2. Adsorpsiyon Öncesi Pirinanın 750 X Büyütmeli Yüzey SEM Görüntüleri



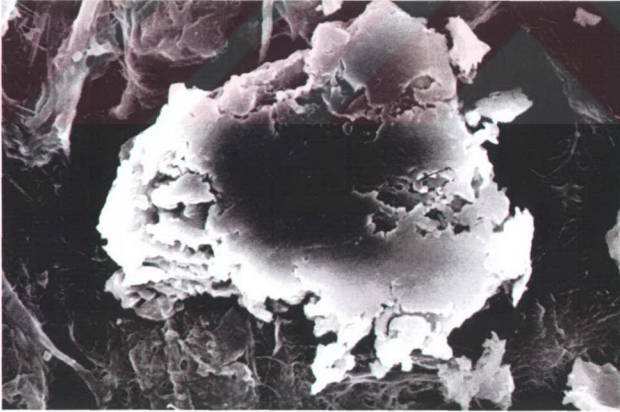
Şekil 9.3.2.1. Pb(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirininanın 3500 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafları



Şekil 9.3.2.2. Pb(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirininin 2000 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafi



Şekil 9.3.3.1. Cd(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirininin 3500 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafi



Şekil 9.3.3.2. Cd(II) Adsorpsiyonu Sonrasında Pirininin 2000 X Büyütmeli Yüzey SEM Fotoğrafi

10. TARTIŞMA

Pirina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen katı bir atıktır. Yapısında fenol, lignin, selüloz, tannin, aminoasit, protein, yağ ve % 95 oranında organik madde bulunur.

Bu çalışmada zeytinyağı fabrikası atığı olan pirinanın, alıcı ortamlara verilen kirliliğindeki toksik özellikte olan ağır metal iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla kesikli sistem ile Pb(II) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının standart çözeltileri 1 g pirina ile karıştırılmıştır. Adsorpsiyon performansına etki eden karıştırma süresi, ağır metal iyonları konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu parametrelerden sadece bir tanesi değiştirilip, diğerleri sabit tutularak işlemler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bulunan optimum koşullarda söz konusu iyonların adsorban yüzeyinden elüsyonu incelenmiştir.

Optimum adsorpsiyon performansının saptanması için ilk olarak zaman parametresi incelenmiştir. Buna göre pirinanın Pb (II) ve Cd (II) iyonlarını 30 dakikalık optimum sürede adsorpladığı bulunmuştur (Tablo ve Şekil 9.1.1.1 ; Tablo ve Şekil 9.2.1.1).

Belirlenen optimum süre olan 30 dakika sabit tutularak sırasıyla pH, sıcaklık ve adsorplanan iyon konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyon performansına etkileri araştırılmıştır.

pH'nin etkisi (3,50-6,00 arasında) incelendiğinde Pb (II) iyonlarının pH 6,00' da, Cd (II) iyonlarının ise pH 4,50' da maksimum oranda adsorplandığı belirlenmiştir.

Demirbaş (2004), kayın ve kavak ağacını alkali gliserin delignifikasyonu ile modifiye edilmesinden sonra adsorban olarak denemiş, Pb(II) iyonlarının pH 5,00 'de maksimum oranda tutulduğunu bulmuştur.

Kadirvelu, Thamaraiselvi ve Namasivayam (2001), lifli karbonu Cd(II) ve Pb(II) iyonları için adsorban olarak kullanmışlar ve bu iyonların pH 4,00'de maksimum oranda adsorplandığını gözlemişlerdir.

Srivastava, Singh ve Sharma (1994), siyah likörden ekstrakte edilen lignini Pb(II) adsorpsiyonunda denemişler ve maksimum adsorpsiyonun pH 4,00-6,00 aralığında olduğunu saptamışlardır.

Peterlene ve Edgardo (1999), şeker kamışı küspesinden elde edilen karboksimetillenmiş lignini Pb(II) adsorpsiyonunda denemişler ve adsorpsiyon için en uygun pH'nin 6,00 olduğunu ifade etmişlerdir.

Bu çalışmada adsorban olarak denenilen pirinanın da Pb(II) iyonlarını pH 6,00 da maksimum oranda adsorplaması literatür verileriyle uyumlu bulunmuştur.

Lalvani, Wiltowski ve Murphy (1997) yapmış oldukları çalışmada ifade ettikleri gibi, adsorpsiyona bu tür maddelerin yapılarında olan fenol, fenolik gruplar, çok sayıda hidrojen bağı

içeren aromatik yapılar ve metoksi gruplarının neden olduğu düşünülmektedir. Bu gruplar metal iyonları için bağlanma alanı oluşturmaktadır.

Sıcaklık parametresi Pb(II) için (30 dk sabit süre, pH 6,00) , Cd (II) için ise (30 dk sabit süre, pH 4,50) 20-35 °C aralığında incelendiğinde; Pb (II) iyonu için 30 °C, Cd (II) iyonu için 35 °C maksimum adsorpsiyon sıcaklığı olarak bulunmuştur. Bu koşullarda adsorpsiyon reaksiyonuna ait K_d , ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Pb(II) için $\Delta H^\circ=44,53$ kJ/mol, $\Delta S^\circ=0,20$ kJ/mol, $\Delta G^\circ= -15,85$ kJ/mol ; Cd (II) için ise $\Delta H^\circ=31,58$ kJ/mol, $\Delta S^\circ=0,13$ kJ/mol, $\Delta G^\circ= -9,57$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buna göre her ikisinde de ΔH° ve $\Delta S^\circ > 0$ olması adsorpsiyona ait dengenin endotermik bir reaksiyon olduğunu, $\Delta G^\circ < 0$ olması ise adsorpsiyon işleminin kendiliğinden (istemli) gerçekleştiğini göstermektedir. Bu tür reaksiyonlara rastlanmaktadır [35]. Ayrıca ΔH° 'ın her iki metal iyonu için 20 kJ/mol'den büyük olması, adsorpsiyon olayının kimyasal bağlanma şeklinde olduğunu düşündürmektedir.

Kullanılan pirinanın adsorpsiyon kapasitesi belirlenen optimum koşullarda her iki iyonun farklı derişimleri için denenmiştir. Bulunan sonuçlar Pb (II) iyonu için Tablo 9.1.4.1 ve Cd (II) iyonu için Tablo 9.2.4.1 de görülmektedir.

Bu veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermine ait veriler oluşturulmuş (Tablo 9.1.5.1 ve Tablo 9.2.5.1) ve ilgili eğriler (Şekil 9.1.5.1, Şekil 9.1.5.2 ve Şekil 9.2.5.1, Şekil 9.2.5.2) çizilmiştir. Oluşturulan eğrilerden Pb (II) iyonlarının Langmuir izotermine ($R^2=0,9984$) uygunluk gösterdiği bu durumda belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa ulaştığı ve adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Cd(II) iyonları ise hem Langmuir izotermine ($R^2=0,9462$) hem de Freundlich izotermine ($R^2=0,9666$) uygunluk göstermektedir. Bu durum daha çok kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu göstermektedir.

Peterlene ve Edgardo (1999), şeker kamışı küspesinde elde edilen karboksimetillenmiş lignin ile Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunu çalışmışlar ve Pb(II) iyonu için sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını ve tek iyon içeren çözeltilerde sıcaklığın önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Pb(II) adsorpsiyon prosesinin Langmuir modeline uyduğunu, Cd(II) adsorpsiyonunun ise özellikle 30 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyona uyduğunu saptamışlardır.

Bu çalışmadan elde edilen verilere göre pirinanın adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) iyonu için 18,14 mg Pb / g pirina, Cd(II) iyonu için ise 9,05 mg Cd / g pirina olarak bulunmuştur (Şekil 9.1.4.1 ve Şekil 9.2.4.1). Bulunan bu değerler; Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda denenmiş olan diğer adsorban kapasiteleri ile karşılaştırıldığında, 1587 mg/g (Srivastava, Singh ve Sharma (1994)) hariç, 8,2-9,0 mg/g (Demirbaş (2004)) olan değerden daha iyi olduğu görülmektedir.

Cd(II) iyonları adsorpsiyonu, denenmiş olan diğer adsorban kapasitelerinden (6,7-7,5 mg/g (Demirbaş (2004)) daha iyidir. Literatürdeki benzer çalışmalarda Pb(II) ve Cd(II)

adsorpsiyonuna ilişkin sonuçlar % olarak ifade edilmiş olması ve adsorban kapasitelerinin karşılaştırılması açısından uygun olmayacağı düşünüldüğünden bu veriler kullanılmamıştır.

Kapasite için yapılan çalışmada hem Pb(II) hem de Cd(II) iyonları için % adsorpsiyon değerleri, optimum süre için yapılan çalışmada bulunan % adsorpsiyon değerlerinden düşük çıkmıştır. Bu azalmaya kapasite belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda sabit pH'yi sağlamak için kullanılan $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ tamponunda yer alan iyonların oluşturduğu yüksek iyonik şiddetin neden olduğu düşünülmektedir.

Bağlanmanın şeklini ve adsorpsiyon işleminden sonra adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla desorpsiyon çalışmaları farklı derişimlerde HNO_3 ve HCl asitleri ile denenmiştir. Sonuçlar Tablo 9.1.6.1 , Şekil 9.1.6.1 ve Tablo 9.2.6.1, Şekil 9.2.6.1 de verilmiştir. Buna göre Pb(II) iyonu için en yüksek desorpsiyon (% 95,92) 0,5 M'lık HNO_3 de, Cd(II) iyonu için ise (% 53,97) 0,2 M HNO_3 de bulunmuştur.

Düşük asit derişimlerinde desorpsiyon işleminin yapıyor olması Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının pirinaya zayıf kimyasal bağlarla bağlandığını göstermektedir.

Bağlanmanın şekli ile ilgili değerlendirmenin yapılabilmesi için SEM yüzey çalışmaları da yapılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon işlemi yapılmadan önceki ve optimum koşullarda maksimum Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorplamış olan pirinanın SEM fotoğrafları çekilmiştir. Bunlara ilişkin fotoğraflar şekil 9.3.1, 9.3.2 ve 9.3.3 de görülmektedir. Fotoğrafların incelenmesinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası pirinanın yüzeyindeki farklılıklar açık bir şekilde görülmektedir. Bağlanan Pb(II) ve Cd(II) iyonları (şekil 9.3.2 ve şekil 9.3.3 de) koyu renkli lekeler şeklinde görülmektedir.


Sonuç olarak pirinanın atık sularındaki Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderilmesinde iyi bir adsorban olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

11. KAYNAKLAR

1. Kocataş, A., Ekoloji ve Çevre Biyolojisi, 2002. E.Ü Su Ürünleri Fak.Yayınları No:51, İzmir, 2002.
2. Murathan, A., Alicılar, A., Stronsiyum Dolgulu kolonlarda Bej Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyonu, III. Ulusal Kimya Müh. Kongresi, Erzurum, 240-244, 1998.
3. Peterlene, W, S., Heechenleitner, W, A, A., Pineda, G, A, E., Adsorption of Cd (II) and Pb (II) on to Functionalized Formic Lignin from Sugar Cane Bagasse, Bioresource Technology, 68: 95-100, 1999.
4. Kadıvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption on to Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste, Bioresource Technology, 76 : 63-65, 2001
5. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., Selective Adsorption of Chromium(VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, Advances in Environmental Research, 6: 533-540, 2002.
6. Onganer, Y., Temur (Işık), Ç., Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon, J. Colloid Interface Sci., 205: 241-244, 1998.
7. Lee, S. H., Jung, C. H., Chung, H., Lee, M. Y., Yang J., Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Apple Residues, Procee Biochemistry, 33(2), 205-211, 1998.
8. Görel, Ö., Doymaz, İ., Akgün N. A., Zeytinyağı Fabrikası Atıklarının Enerji Amaçlı Kullanımı, Yıldız Teknik Üniv., Kimya Müh. Bölümü, İstanbul, 2004.
9. Alexander Rether., Münih Teknik Üniversitesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen, 2002.
10. www.umweltbundesamt.de/ uba-info-daten- t/daten/umweltkatastrophen. htm.
11. John H. Duffus, Howard G.J. Worth., 1996.Fundamental toxicology for chemists, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, c 1996.
12. B. Bigersson, O. Sterner, E. Zimerson, Chemie und Gesundheit "Eine verst2ndliche Einführung in die Toxikologie", VCHVerlagsgesellschaft, ISBN 3-527-26455-8, 1988.
13. http://www.heall.com/healingnews/may/heavy_metals.html
14. Baş, L. ve Demet, Ö., 1992. Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller, Ekoloji Dergisi, 5:42-46,1992.
15. Türkman, A., Aslan, Ş., Kirar, B., Kılıç, E., Endüstri Atık Sularında İyon Değişirme Yöntemi ile Kurşun Giderimi, DEÜ Müh. Fak. Çevre Müh. Bölümü, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, 2000.

16. Radojevic, M., Bashkin, V., N., Practical Environmental Analysis, RSC, 1999.
17. Ün, R., 1968. Metal Kimyası Dersleri, Metal alaşımları ve bileşenleri, İstanbul, 1968.
18. Özdemir, H.İ., 1970. Genel Anorganik ve Teknik Kimya, İstanbul, 1970.
19. Aycan, Ş., 1997. Anorganik Kimya 2, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını, 310, İstanbul, 1997.
20. Yeni Hayat Ansiklopedisi, 4, 2093-2094.
21. Hisar, R., 1964. Metal Kimya Dersleri, II. Bölüm I-VIII Grup Metalleri, İstanbul, 1964.
22. Özcan, E., Dölen, E., 1976. Anorganik Kimya Lab., Cilt 1, İstanbul, 1976.
23. Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ., Savaşçı, S., Paslı, N., 2001. Ekoloji – 2, Toprak, Ankara, 2001.
24. Egemen, Ö., Çevre ve Su Kirliliği, E.Ü. Su Ürünleri Fakültesi Yayınları No:42
25. John H. Duffus, "Environmental Toxicology", New York : Wiley, 1980.
26. Merian, E., Metals and Their Compounds in the Environment Occurrence, Analysis and Biological Relevance, VCH, 1990.
27. European Commission DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, "Heavy Metals in Waste" Denmark, February 2002.
28. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html>
29. Baykut, F., 1970. Anorganik Kimya Praktikumunu, İstanbul Üniv. Yayınları Sayı:980, İstanbul, 1970.
30. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>
31. <http://www.osha-slc.gov/SLTC/cadmium>
32. Henden, E., Gökçel. İ.H., Ertaş, N. F., Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniv., İzmir, 25-29 Haziran 2001.
33. Skoog D. A. , Holler F. J. , Nieman T. A. , 1998. Principles of Instrumental Analysis , Kılıç E. , Köseoğlu F. , Yılmaz H. (Editör), 5. Baskı ; Bilim Yayıncılık Ankara , 1998.
34. Skoog D. A. , West D. M. , Holler F. J. ; 1999. Fundamentals of Analytical Chemistry, Kılıç E. , Köseoğlu F. (Editör), 7. Baskı , Bilim Yayıncılık, Ankara , 1999.
35. Levine, N.İ., (1988). Physical Chemistry, 3. Edition, New York, 1988.
36. Yörükoğulları, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, A.Ü Yayınları No: 988, Eskişehir, 1997.
37. Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya Ders Kitabı, Ankara, 1997.
38. Pekin, B., Güler, Ç., Kuramsal Uygulamalı Fizikokimya, Cilt 1, E.Ü Fen Fakültesi, İzmir.
39. Sawyer, C. N. Ve McCarty P. L. Chemistry For Environmental Engineering, 3 rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.
40. Yener, J., Aksu, Z., Atıklarındaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, Tr.J. of Engineering and Environmental Science, 23:93-104, 1999.

41. Erel, Y., Dubowski, Y., Halicz, L., Erez, J., Kaufman, A., Lead Concentration and Isotopic Ratio in teh Sediment of the Sea of Galilee, *Environ. Sci. Tech.*, 35:292-299, 2001.
42. Öner, A., TPAO Araştırma Merkezi Grup Başkanlığı Sedimentoloji ve Rezervuar Jeolojisi Müdürlüğü SEM Laboratuvarı Eğitim Notu, Ankara
43. Ayca, Ş., Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), *Yıldız Tek. Üniv. Dergisi*, 11-25, İstanbul, 2000.
44. Koçak, S., Doğal Malzemelerle Kurşun (II) Kirliliğinin Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Manisa, 2000.
45. Alkamis, T.M., Kablan, M.M., Olive Cake as an Energy Source and Catalyst for Oil Shale Production of Energy and Its Impact on the Environment, *Energy Conversion and Management*, ISBN 0196-8904, 40: 1863-1870, 1999.
46. Aydın İli Araştırma ve Geliştirme Vakfı Raporları, 2001.
47. Çelik, A., Ant, E., Topoyan, E., Ayar, P., Pirinanın Cr (VI) Sorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, XVII. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 378, 2003
48. Demirbaş, A., Adsorption of Lead and Cadmium Ions in Aqueous Solutions onto Modified Lignin from Alkali Glycerol Delignification, *Journal of Hazardous Materials B109*: 221-226, 2004.
49. Yabe, M., J., S., Oliveira, E., Heavy Metals Removal in Industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment, *Advances in Environmental Research*, 7: 263-272, 2003.
50. Çelik, A., Dost, K., Sezer, H., An Investigation of Chromium (VI) Ion Removal from Wastewaters by Adsorption on Residual Lignin , *Fresenius Environ.Bulletion*, 13(2), 124-127, 2004.
51. Feng, Q., Liñ, Q., Gong, F., Sugita, S., Shoya, M., Adsorption of Lead and Mercury by Rice Husk Ash, *J. Colloid and Interface Science*, 2004.
52. Raghuvanski, P., Deshmukh, A., Dashi, A., Adsorption of Lead (II), Cadmium (II) and Copper (II) Ions on Agricultural Byproducts, *Asian J.Chem.* , 15(3): 1531-1534, 2003.
53. Sabadell, J, E., Krack, R. J., Adsorption of Heavy Metals from Wastewater and Sludge on Forest Residualsand Forest Produce Wastewater's Inerface with Energy, Air and Solids, *Prceeding of the Second National Can Ference on Complete Water Reuse Chicago*, 234-240, May 4-8, 1975.
54. Srivastava, S., K., Singh, A., K., Sharma, A., Studies on Uptake of Lead and Zinc by Lignin Obtained from Black Liquor, *A Paper Industry Waste Material*, *Environmental Technology*, 15: 353-361, 1994.
55. Orhan, Y., Büyükgüngör, H., The Removal of Heavy Metals by Using Agricultural Wastes, *Water Science and Technology*, 28 (2), 247-255, 1993.

56. Lalvani, S., B., Wiltowski, T., S., Murphy, D., Lalvani, L., S., Metal Removal from Process Water by Lignin, *Environmental Technology*, 18: 1163-1168, 1997.
 57. Bilgin, A., Baklaya, N., Atık Sudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı, *Ekoloji Çevre dergisi*, 12(47),1-4, 2004
- 



ÖZGEÇMİŞ

Ad : SABRİYE
Soyad : DOYURUM
Doğum Tarihi : 13.04.1979
Doğum Yeri : İZMİR

EĞİTİM

İlkokul : Cevdet Güçlüer İlkokulu
Yıl : 1985-1990

Ortaokul : Cumhuriyet Lisesi
Yıl : 1990-1993

Lise : İzmir Kız Lisesi Süper Bölüm
Yıl : 1993-1997

Lisans : Celal Bayar Üniv. Fen-Ede. Fak.Kimya Bölümü
Yıl : 1998-2002

Lisans Üstü : Celal Bayar Üniv. Fen Bilimleri Enst. Analitik Kimya A.B.D
Yıl : 2002-

Lisans Üstü : Dokuz Eylül Üniv. Orta Öğretim Fen-Mat.Alanlar Eğitimi Kimya
Öğrt.Tezsiz Yüksek Lisans Programı
Yıl : 2003-

Tebliğler : XVII. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 2003 "İzmir-Manisa Karayolları
Kenar Topraklarında ve Toprak Solucanlarında (Lumbricus Terrestris)
Kurşun Kirlilik Düzeyinin Araştırılması" Konulu Sunum

YABANCI DİL : İngilizce (Orta)

BİLGİSAYAR : Microsoft Ofis yazılımları; Excel, Word, PowerPoint, İnternet