

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**PORTAKAL KABUKLARINDAN KİMYASAL AKTİVASYONLA AKTİF
KARBON ELDESİ KARAKTERİZASYONU VE KURŞUNUN
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Melike YILDIZ
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL

VAN-2017

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**PORTAKAL KABUKLARINDAN KİMYASAL AKTİVASYONLA AKTİF
KARBON ELDESİ KARAKTERİZASYONU VE KURŞUNUN
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Melike YILDIZ

VAN - 2017

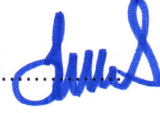
TEZ ONAY

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Melike YILDIZ tarafından hazırlanan ve Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL danışmanlığında yürütülen “Portakal Kabuklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu Ve Kurşunun Adsorpsiyonunda Kullanılması” adlı bu tez, jürimiz tarafından**02**.../..**05**.../..**2017** tarihinde oy birliği / ~~ay çokluğu~~ ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK (Başkan)

İmza:.....

Yrd. Doç. Dr. İhsan ALACABEY (Üye)

İmza:.....

Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL (Üye)

İmza:.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

(imza)

Melike YILDIZ

ÖZET

PORTAKAL KABUKLARINDAN KİMYASAL AKTİVASYONLA AKTİF KARBON ELDESİ KARAKTERİZASYONU VE KURŞUNUN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

YILDIZ, Melike

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL
Mart 2017, 78 sayfa

Doğada bulunan ancak hızla artan endüstriyel faaliyetler sonucu su, toprak, hava ortamındaki miktarları her geçen gün artan ağır metallerin toksik etkileri ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle önem arz etmektedir. Doğal sulak alanlarda kontrolsüz endüstriyel atıkların sonucu olarak karşımıza çıkan ağır metaller yalnızca su kütlesinde değil, sulak alanların yapısında birikebilir. Bulundukları ortamlarda birikebilen ağır metaller, canlı yaşamı için toksik etkiler gösterebilmektedir.

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbantı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmaları, Portakal Kabuğundan elde edilen aktif karbon ile yapılmıştır. Çalışmamızda adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen metal konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Böylelikle ağır metaller ile Portakal Kabuğundan elde edilen aktif karbon arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ağır metal, Adsorpsiyon, Aktif karbon, İzoterm, Portakal kabuğu, Termodinamik

ABSTRACT

CHARACTERISATION OF ACTIVE CARBON FROM ORANGE SKIN BY MEANS OF CHEMICAL ACTIVATION AND THE USE OF IT IN THE ADSORPTION OF LEAD

YILDIZ, Melike

M. Sc. Thesis, Chemistry, Science

Supervisor : Asist. Prof. Dr. Ali Rıza KUL

March 2017, 78 pages

Although existing in the nature, heavy metals, the amount of which is increasing in water, soil and air day by day as a result of rapidly increasing industrial activities, have become crucially important due to their toxic effects and the damage they cause in the environment. Heavy metals, which occur in the natural wetlands because of uncontrolled industrial wastes, may accumulate not only in the water mass but also in the living body of wetlands. These accumulated heavy metals may have toxic effects on wildlife.

Despite the fact that active carbon has some disadvantages such as, it is expensive and its recycling brings about extra costs, its large surface area, microporous structure, high adsorbant capacity and its surface reactivity makes this adsorbant desirable in adsorbant studies.

In this study, adsorption experiments were carried out with the active carbon obtained from orange skin. The effects of changing metal concentrations and the temperature on adsorption mechanism were worked out in our research. As a result, it was observed that there are various adsorption tendencies between heavy metals and active carbon obtained from orange skin.

Keywords: Heavy metal, Adsorption, Isotherm, Orange shell, Active carbon, thermodynamics

ÖN SÖZ

Bu tezin oluşmasında ve çalışmalarımın her anında yanımda bulunan, tezimin oluşum aşamasının her basamağında ve çalışma süresince bana yardımlarını ve desteklerini hiç esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Okul hayatım boyunca hep yanımda olan Sevgili Anneme, Sevgili Babama ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her an benimle olan yüreğimin tek sahibi, biricik eşime herşey için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazma sırasında bana desteklerini sunan arkadaşlarımdan hepsine ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

2017

Melike YILDIZ

İÇİNDEKİLER

İçindekiler	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖN SÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS).....	2
1.1.1. Temel kavramlar.....	2
1.1.2. Engellemeler.....	11
2. ADSORPSİYON.....	16
2.1. Adsorpsiyon Türleri.....	17
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	17
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	18
2.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	18
2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	19
2.2.1. Yüzey etkileşimleri.....	19
2.2.2. Adsorplanan çözücü özellikleri.....	19
2.3. Çözeltilerden Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	20
2.4. Adsorpsiyonun Kullanımı.....	21
2.5. Adsorbanlar.....	22
2.5.1. Doğal adsorbanlar.....	22
2.5.2. Modifiye edilen adsorbanlar.....	25
2.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	26
2.6.1. pH.....	26
2.6.2. Sıcaklık.....	26

2.6.3. Adsorban özellikleri.....	27
2.6.4. Adsorban ve çözücü özellikleri.....	27
2.6.5. Polarite.....	27
2.6.6. Adsorban maddeler.....	27
2.7. Adsorplayıcılarda Gözeneklilik.....	29
2.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	30
2.9. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	30
2.10. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri.....	32
2.10.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	32
2.10.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	33
3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ.....	34
3.1. Aktif karbonun Tarihçesi.....	34
3.2. Aktif karbonun Genel Özellikleri.....	36
3.2.1. Molekül ve kristal yapısı.....	36
3.3. Yüzey Alanı.....	38
3.4. Gözenek Büyüklüğü.....	39
3.5. Kimyasal Özellikleri.....	41
3.6. Aktif Karbon Formları.....	42
3.7. Aktif Karbon Eldesi.....	43
3.7.1. Piroliz.....	44
3.7.2. Aktivasyon.....	44
3.8. Kimyasal Aktivasyon.....	44
3.9. Fiziksel Aktivasyon.....	44
3.10. Aktif Karbonun Kullanım Alanları.....	45
4. AĞIR METALLER.....	46
4.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması.....	49
4.2. Kurşun ve Özellikleri.....	50
4.2.1. Kurşunun kullanım alanları.....	51
4.2.2. Kurşun reaksiyonları.....	52
4.2.3. Kurşunun insan sağlığına etkileri.....	53
5. MATERYAL ve YÖNTEM.....	55

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	55
5.1.1. Adsorban madde.....	55
5.2. Yöntem.....	55
5.3. Portakal Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesi Ve Karakterizasyonu.....	55
5.5. Standart Kurşun Çözeltileri.....	57
6. BULGULAR.....	58
6.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	58
6.1.1. Kurşun adsorpsiyonun Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması.....	59
6.1.2. Kurşun adsorpsiyonun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması.....	60
6.2. Termodinamik Parametreler.....	62
6.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	63
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	74
8. KAYNAKLAR.....	76
ÖZ GEÇMİŞ.....	80

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. 1. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri.....	7
Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Özer, 2004).....	19
Çizelge 3.1. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.....	39
Çizelge 3.2. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları.....	41
Çizelge 4.1. Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler (Siegel, 2002).....	47
Çizelge 6.1. Kurşunun portakal kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.....	61
Çizelge 6.2 Kurşunun portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil1. 1. Oyuk katot lambası.....	3
Şekil1. 2. AAS' de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım (a)Sürekli ışık kaynağının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (b) atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma, (c) oyuk katot lambasının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (d) atomların absorpsiyonu nedeniyle oyuk katot lambasının şiddetindeki azalma.....	5
Şekil 1. 3. Ön karıştırmasız yakıcı.....	6
Şekil 1. 4. Ön-karıştırmalı yakıcı.....	7
Şekil 1. 5. Elektro termal atomlaştırıcı.....	9
Şekil 1. 6. Platform tekniği.....	10
Şekil 1. 7. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri: (a)Tek ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre, (b) Çift ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre.....	11
Şekil 1. 8. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü (Kılıç, 2009).....	15
Şekil 3. 1. Grafit kristallerinin yapısı.....	37
Şekil 3. 2. Grafit ve aktif karbonun yapısı.....	38
Şekil 3. 3. Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı.....	40
Şekil 3. 4. Şematik olarak aktif karbon modeli.....	40
Şekil 3. 5. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.....	42
Şekil 4. 1. Ağır metal etkilerinin derişimle değişimi (Kahvecioğlu, 2003).....	48
Şekil 4. 2. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi (Kahvecioğlu, 2003).....	50
Şekil 6. 1. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmatali için freundlich adsorpsiyon izotermi (303 K)	59
Şekil 6. 2. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmatali için freundlich adsorpsiyon izotermi (313 K).....	60
Şekil 6. 3. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmatali için Freundlich adsorpsiyon izotermi (323 K).....	60
Şekil 6. 4. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmatali için Langmuir adsorpsiyon izotermi (303 K).....	61
Şekil 6. 5. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmatali için langmuir adsorpsiyon izotermi (313 K).....	61

Şekil 6. 6. Kurşun için $\ln K_c$ 1/T grafiği (50ppm).....	62
Şekil 6. 7. Kurşun için $\ln K_c$ 1/T grafiği (100ppm).....	62
Şekil 6. 8. Kurşun için $\ln K_c$ 1/T grafiği (150ppm).....	63
Şekil 6. 9. Kurşunun (50 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	64
Şekil 6. 10. Kurşunun (100 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın Etkisi.....	65
Şekil 6. 11. Kurşunun (150 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	65
Şekil 6. 12. Kurşunun (50 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	66
Şekil 6. 13. Kurşunun (100 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	66
Şekil 6. 14. Kurşunun (150 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	67
Şekil 6. 15. Kurşunun (50 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	67
Şekil 6. 16. Kurşunun (100 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	68
Şekil 6. 17. Kurşunun (150 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	68
Şekil 6. 18. Kurşunun (50 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	69
Şekil 6. 19. Kurşunun (100 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	69
Şekil 6. 20. Kurşunun (150 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	70
Şekil 6. 21. Kurşunun (50 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	70
Şekil 6. 22. Kurşunun (100 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	71
Şekil 6. 23. Kurşunun (150 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	71
Şekil 6. 24. Kurşunun (50 ppm, 323 K) Portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	72
Şekil 6. 25. Kurşunun (100 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	72

Şekil 6. 26. Kurşunun (150 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	73
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ΔG	Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/mol K)
β	Absorbantın bir molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabit(mol ² /J ²)
A	Toplam yüzey
B	Adsorplayıcıya bağlı bir sabiti
C _e	Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)
E	Ortalama serbest enerji (kJ/mol)
E _i	Adsorpsiyon ısısı
E _L	Yoğunlaşma ısısı
g	Entropi faktörü
K _L	Adsorpsiyon denge sabiti (L/mol)
k _f	Freundlich izotermi sabiti (mol/g)
n	Freundlich izotermi sabiti (birimsiz)
q _e	Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)
q _m	Tek tabaka kapasitesi ya da doygunluk kapasitesi (mol/g)
P	Adsorpsiyon denge basıncı
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)

V

Adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A.) hacmini



1. GİRİŞ

İnsanlar yaşamak için bir çevreye ihtiyaç duymaktadırlar. Çevre ise insanı etkileyen ve ondan etkilenen dış şartlar olarak tanımlanabilir. Ancak çevre günümüzde bir takım sorunlarla karşı karşıya kalmış ve artık insanlığın önemli bir sorunu haline gelmeye başlamıştır. Çünkü canlıların yaşayabilmesi için hayati öneme sahip olan hava, su ve toprak günümüzde ciddi kirlenmelerle karşı karşıya kalmıştır. Bu kirlilikler genel olarak çevre kirlenmesi şeklinde tanımlanmaktadır.

Çevre kirliliği bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve çevre üzerinde yapısal zararlar meydana getiren, onun niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Başka bir tanımla çevre kirliliği; ekosistemlerde doğal dengeyi bozan çeşitli ekolojik zararlardır. Değişik kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirlilik çeşitlerine örnek olarak gösterilebilir.

Özellikle su ve havanın canlıların yaşamı için hayati öneme sahip olmalarından dolayı çevre kirliliğinde en çok dikkat çeken alanlardır. Yerleşim alanları, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal ilaçlar, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ile toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca etkenlerdir. Bunların hepsi doğrudan veya dolaylı olarak sadece hali hazırdaki değil aynı zamanda gelecekteki canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir.

Sınırsız ihtiyaçlar ve kıt kaynaklar ilişkisi üzerinden açıklanan insan ve doğa ilişkisi özellikle de günümüzde nüfusun hızla artması ve teknolojik gelişmelerden dolayı çok daha hassas bir noktaya gelmiş bulunmaktadır. Artan insan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürünlerin üretiminin baş döndürücü hızla gelişmesi dünyayı ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek değişik çevre sorunları ile karşı karşıya getirmiştir. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde

endüstrinin hızla gelişmesi, çevre kirliliği başta olmak üzere çeşitli sağlık sorunları ve bazı canlıların soylarının tükenmesi gibi birçok sorunu da beraberinde getirmiştir.

Çevre kirliliği türlerinden birisi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen ölçüde bozulması olarak ifade edilmektedir. Bu kirlenme, evsel atıklar ile çeşitli endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atık su oluşmaktadır (Erdem, 2004)

Diğer yandan ticari aktif karbonların çok pahalı malzemeler olması nedeniyle daha ucuz aktif karbon üretmek için birçok araştırmacı yerel ve özellikle atık organik hammaddeleri kullanmaya başlamıştır. Hem çevre kirliliğini azaltmak hem de aktif karbonu daha ucuza mal etmek amacıyla atık ürünlerin kullanılması gittikçe yaygınlaşmaktadır. Dolayısıyla bizde bu amaçlar doğrultusunda çalışmamızda yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmesi için organik kökenli Antalya Portakalı atıklarını hammadde olarak kullandık. Portakal Kabuklarını Antalya'dan topladık.

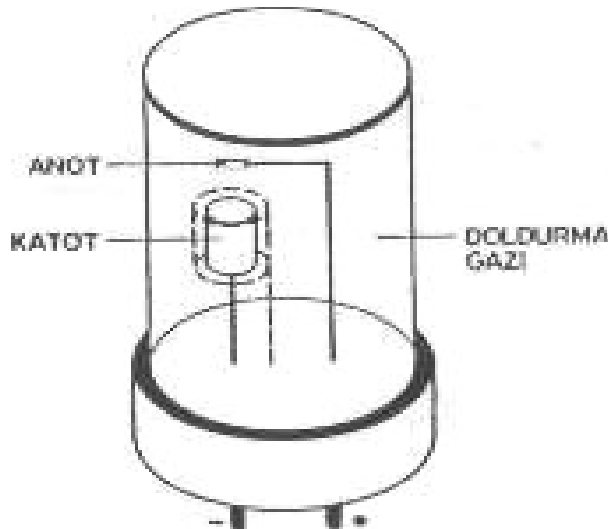
Çalışmamızda özellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek için $ZnCl_2$ kullanılarak kütle oranlar belirlenmiştir. Aktivasyon süresi için genel olarak bir saat süre yeterli olup, N_2 gaz akış hızı 100 ml/dak., ısıtma hızı 10 $^{\circ}C$ -dak., ve maksimum sıcaklık aralığı 500-850 $^{\circ}C$ olarak verilmiştir. Tez kapsamında elde edilen aktif karbon için proses değişkenlerinin optimizasyon çalışmaları yapılarak, elde edilen maddelerin BET, SEM, XRD ve FTIR piknometre sistemleri ile karakterizasyonları ve sıvı faz boyar madde adsorpsiyonları incelenmiştir. Çalışmamızın, bölgenin yanı sıra ayrıca konuyla ilgili literatür için de önemi bulunmaktadır. Çalışma kapsamında bölgeye has organik malzeme olarak Antalya Portakalına ait olan organik atıklar değerlendirilerek, bu üründen aktif karbon üretilmiş ve elde edilen aktif karbonlar boya uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu kapsamda bölgeye has organik kökenli malzemeden aktif karbon elde edilmesi bölgeye has değer olduğundan, hem bölgeye, hem de bu konudaki literatüre katkı sağlayacaktır.

1.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

1.1.1. Temel kavramlar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengeye bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. 3000 K'den düşük sıcaklıklarda, uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. İlke olarak diğer absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü detektördür.

Oyuk Katot Lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindirik şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir (Şekil 1.1).



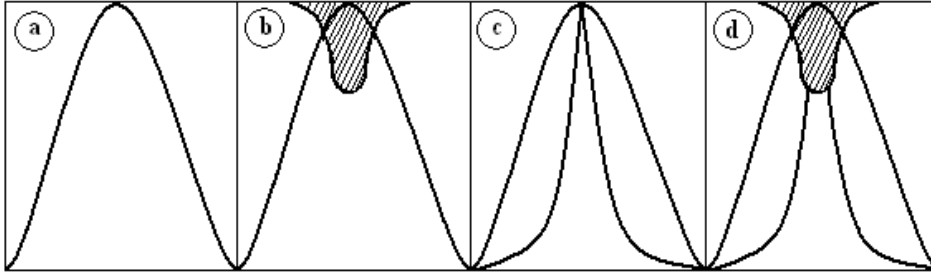
Şekil 1. 1. Oyuk katot lambası.

Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılmıştır. Çok elementli lambalarda, ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir. Elektrotsuz Boşalım Lambaları olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında ($<200\text{nm}$) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır.

Daha önce gördüğümüz sürekli ışık kaynakları (hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları) atomik absorpsiyon için ilk bakışta çok çekici ışık kaynaklarıdır. Bu lambalar, çok iyi bir kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Fakat daha önce de belirtildiği gibi, atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Şekil 1.2'de (a), monokromatörün aralığını tamamen dolduran sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımayı, (b) ise bu ışımanın şiddetinde atomların absorpsiyonu sonucu oluşan azalmayı göstermektedir. Görüldüğü gibi, bu azalma ihmal edilebilecek kadar azdır. (c) de ise,

oyuk katot lambasından gelen ışımının aynı monokramatör aralığı kullanıldığı zaman elde edilen spektral dağılımı görülmektedir. Atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma (d), çok belirgin olup, kolayca ölçülebilir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanımları uygun değildir.



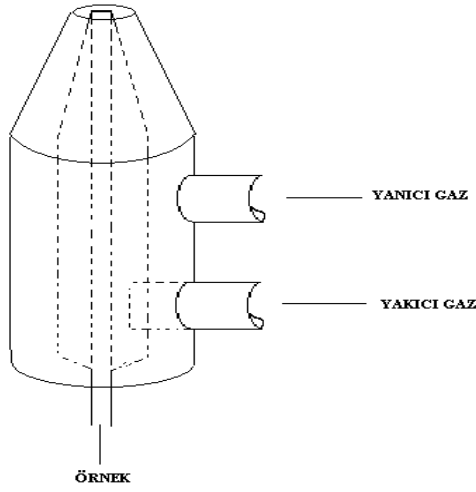
Şekil1. 2. AAS’ de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım (a)Sürekli ışık kaynağının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (b) atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma, (c) oyuk katot lambasının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (d) atomların absorpsiyonu nedeniyle oyuk katot lambasının şiddetindeki azalma.

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılırlar.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı(pnömatik) bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka, CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , H_2 ,

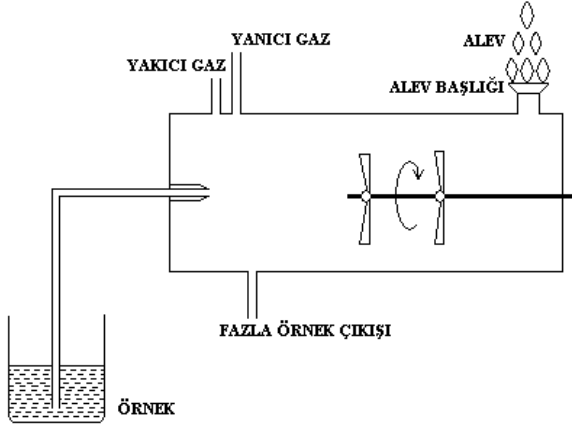
OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmasız tür yakıcılarda, örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşılır (Şekil 1.3).



Şekil 1. 3. Ön karıştırmasız yakıcı.

Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır (Şekil 1.4).



Şekil 1. 4. Ön-karıştırmalı yakıcı.

Çizelge 1.1’de, en çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen-hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksitler oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise, çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3-1.0 ml çözelti kullanılır.

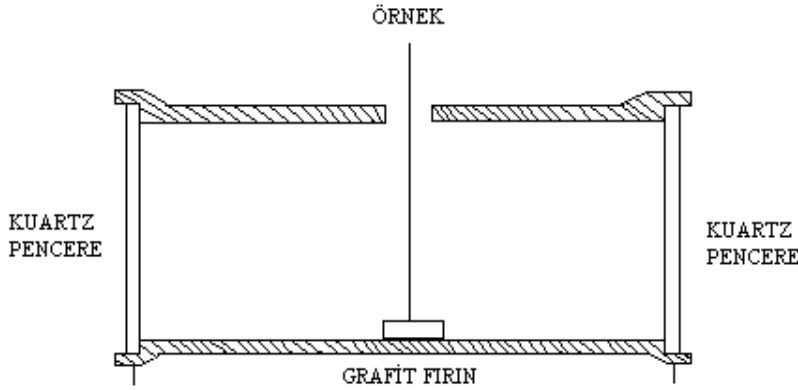
Çizelge 1. 1. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Diazotoksit(N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektro termal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektro termal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5–50 uL) gerektirirler; bunların kullanımı ile aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık aleve oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektro termal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektro termal atomlaştırıcılarda bir küçük kaşıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 10 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzenekte, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en çok kullanılan elektro termal atomlaştırıcı türü, bulucusunun adından dolayı Massmann grafit fırını olarak adlandırılır. Bu atomlaştırıcı, uçlarına uygulanan düşük gerilimde (10V) yüksek akımla (500A) ısıtılır ve bu tür ısıtma, atomlaştırıcının istenilen sıcaklığa ve çalışılan elementin atomlaşması için gerekli sıcaklığın ayarlanabilmesini sağlar. Massmann tipi grafit fırınlarda da sistemin içinden ve dışından sürekli azot veya argon gazı geçirilerek oksijenin etkisi engellenir. Şekil 1.5'de gösterilen elektro termal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır.

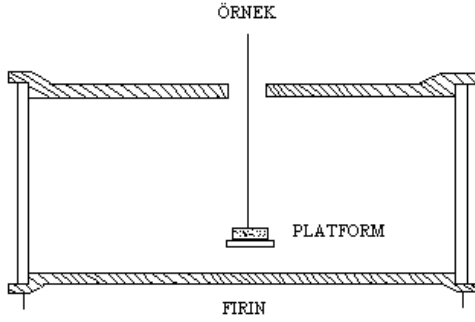


Şekil 1. 5. Elektro termal atomlaştırıcı.

Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın, 30 s süreyle çözücünün kaynama noktasının bir üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 °C seçilir. Külleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir çünkü sıcaklığın fazla artırılması, ilgilenilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350–1200 °C arasında seçilir ve fırın 45 s süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır.

Işık yolundaki atom derişimini arttırmak için atomlaşma basamağında fırının ısıtma hızı olabildiğince yüksek olmalıdır. İleride ayrıntılı olarak görüleceği gibi, özellikle grafit fırın atomlaştırıcılarda zemin absorpsiyonu ve örnek çözeltisinin bulunduğu ortamın(matriks) etkisinden gelen engellemeler atomik absorpsiyon spektroskopisinde çok karşılaşılan sorunlardır. Bunun en önemli nedeni, atomlaşmanın başladığı anda fırın sıcaklığının sabit bir değere ulaşmamış olması ve fırının orta noktası ile uçları arasındaki sıcaklık farklarıdır. Bu sorunun önüne geçilebilmesi için, analiz elementinin sabit sıcaklıkta kullanılması ile sabit sıcaklıkta atomlaşma sağlanabilir. Modern atomik kaynakları kullanılmaktadır. Sabit sıcaklıkta atomlaşma için önerilen bir

başka yöntem de platform tekniğidir. Şekil 1.6'de görüldüğü gibi bu teknikte, fırın içerisine yine grafitten yapılmış bir platform yerleştirilir ve örnek çözeltisi bu platformun üzerine enjekte edilir.



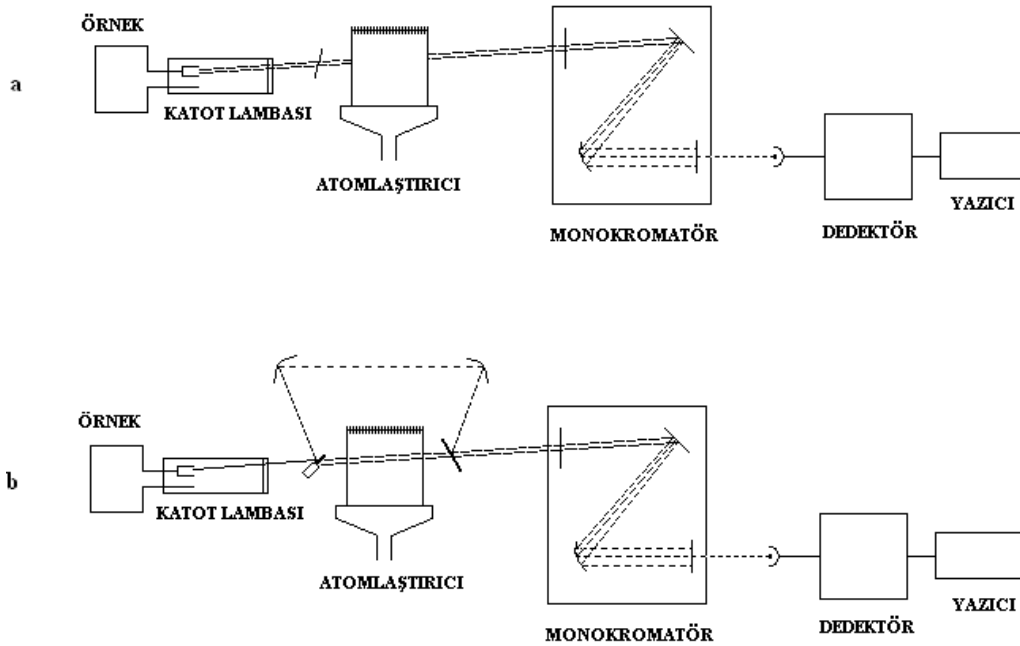
Şekil 1. 6. Platform tekniği.

Platformun ısınması, grafit fırının duvarlarından yayılan ısıma ile gerçekleştiğinden, platform sıcaklığı, grafit fırınının duvar sıcaklığına oranla daha yavaş bir şekilde artar ve analiz elementinin atomlaşması fırının hemen hemen sabit kaldığı bir sıcaklığa kadar geciktirilmiş olur. Atomlaşmanın başladığı sıcaklıkta analiz elementinin atomlaşmasına etki eden ortam etkileri böylece ortadan kaldırılmış olur.

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan monokramatörün ayırım gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisinde, bu o kadar önemli değildir. Daha önce belirtildiği gibi, atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokramatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokramatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için, fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Ultraviyole ve görünür bölgenin tümünde yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Bu nedenle ultraviyole bölge ile görünür bölgenin kısa dalgaboylarında CsSb, görünür bölgenin daha uzun dalgaboylarında ise Se katotlu tüpler kullanılır.,

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan iki değişik tür spektrofotometre Şekil 1.7’de görülmektedir. Şekil 1.7 (a)’da görülen alette, ışık kaynağından çıkan ışık kesikli olarak, atomlaştırıcıdan çıkan ışık ise kesiksiz olarak detektöre ulaşır. Kesikli ışık detektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu alete tek ışık yollu, alternatif akımlı spektrofotometre denir. Bu alette elektronik devreler yardımıyla sadece alternatif akım yükseltilir. Ve böylece atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır. Şekil 1.19 (b)’de görülen alet ise, çift ışık yollu alternatif akım sistemidir. Burada kullanılan ışık bölücü, ışık kaynağından çıkan ışığı, sırayla, atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık detektöre sırayla ulaşır ve detektör, ardı ardına gelen bu sinyallerin şiddetleri arasındaki farkı ölçer.



Şekil 1. 7. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri: (a) Tek ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre, (b) Çift ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre.

1.1.2. Engellemeler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile

karşılaşılır. Bu engellemeleri, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

1) Kimyasal engellemeler; Atomlaştıricılardan oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştıricılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması atom derişimin azalmasına, dolayısıyla absorbands değerin gerekinden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştıricı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki, alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önenebilir. Örneğin hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer. Örneğin, fosfat varlığında kalsiyumun analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece, lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek kalsiyum fosfatın oluşmasını engeller.

2) İyonlaşma engellemesi, atomlaştıricıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalgaboylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbandan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştıricı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle, IA ve IIA gruplarının elementleri, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştıricı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştıricı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştıricılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştıricı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–500 $\mu g/mL$ derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait;



Dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

3) Atomik adsorpsiyon spektroskopisi yönteminde spektral engellemeler, hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalgaboyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalgaboyunda ışık adsorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar çünkü detektöre ulaşması gereken daha az ışığa ulaşır ve absorbans değeri büyür. Elementlerin dar adsorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır. Spektral engellemelere yol açabilecek çakışmalar, Tb ve Mg için 285.52 nm, Cr ve Os için 290.0 nm, Ge ve Ca için 422.7 nm'deki hatlardır. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır. Öte yandan, adsorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışığa analiz için seçilen ile aynı dalga boyunda ise, be kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü detektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorbans değeri küçülür. Bunun önüne geçmek için detektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücüsünün frekansına ayarlanır ve böylece detektör bu frekans dışındaki ışıkları algılamaz.

4) Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin(moleküler ya da radikaller)ışığın absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler, zemin engellemesi olarak adlandırılır. Zemin absorpsiyonu adı da verilen zemin engellemesi, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımının tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti kullanılan dalgaboyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırıcıda analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı

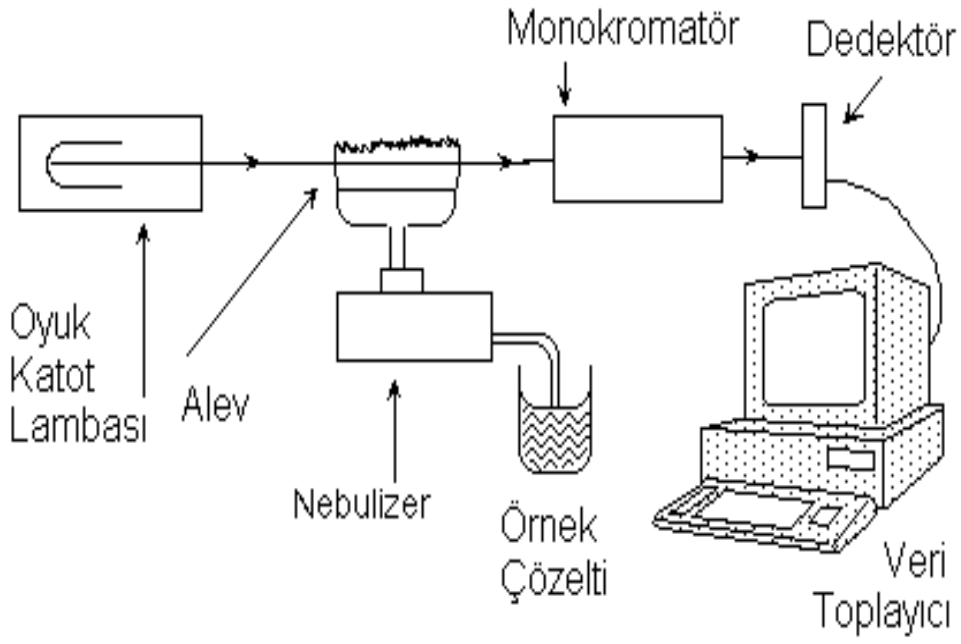
bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplar.

Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırıcılarla yapılan analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler.

Bazı moleküllerin birkaç miligramının grafit fırında, dalgaboyuna bağlı olarak, 0.5-1.0 değerinde bir absorbans ölçümüne neden olduğu göz önüne alınırsa, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli engellenmenin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olduğu daha iyi anlaşılır.

Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Simth-Hieftje yöntemidir.

Çift-hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalgaboyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin atomlarının absorbans ile zemin engellemesine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyonu yapamayacağı fakat birinci dalgaboyuna çok yakın bir dalgaboyunda yapılır. Bu dalgaboyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalgaboyunda ölçülen absorbans, sadece zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbansdır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu yöntem iki ayrı ölçümün ardı ardına yapılmasını gerektirdiği için çok zaman alıcı bir yöntemdir. Fakat son yıllarda geliştirilen çift ışık yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile bu sorun ortadan kaldırılabilir. Birinci ışık yolunun önüne konulan bir monokramatör analiz elementinin absorpsiyon hattına ayrılırken, ikinci ışık yoluna konulan ikinci bir monokramatör zemin etkilerinin düzeltilmesi için seçilen dalgaboyuna ayarlanır. Burada iki monokramatörün çıkış aralık genişliklerinin aynı olmasına özen gösterilmelidir. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımı yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi bir ışık kaynağı yerleştirilir (Yıldız ve ark. 1997; Alacabey, 2014).



Şekil 1. 8. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü (Kılıç, 2009).

2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsi, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır (Doğan 1989).

Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19. yüz yılın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City'de inşa edilmiştir.

PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılda New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900'lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz 1998).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük

sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım, 2003).

2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gazkatı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı 2003). Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2003).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal Adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım, 2003).

2.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik Adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur (Tatlı 2003). Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Al-Ghouti, 2003; Babel 2003).

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Özer, 2004).

Parametre Kimyasal	Fiziksel Adsorpsiyon	Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik Sıcaklığın Altındaki Bütün Gazlar	Kimyasal Olarak Reaktif Bazı Gazlar
Sıcaklık Aralığı	Düşük Sıcaklıklar	Yüksek Sıcaklıklar
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif: Düşük Aktifleşmiş: Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Yüksek Oranda Tersinir	Sıcaklıkla Tersinmez
Önemi	Gözenek Boyutu ve Yüzey Alanı Tayini	Aktif Merkez Alan Tayini Yüzey Reaksiyon Kinetiklerinin Tanımlanması

2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.2.1. Yüzey etkileşimleri

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alan, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

2.2.2. Adsorplanan çözücü özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Lundelius kuralına uyan çok sayıda sisteme örnek gösterilebilmesine rağmen, istisnalarda çoktur. Dolayısıyla da bu kural yalnızca yarı nicel olarak düşünülebilir.

Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü bu karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok

benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler, tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon yüklü türler için minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Çözücü polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisine ait genel kural şudur: polar çözünen, polar adsorban tarafından, apolar çözücünden daha aktif bir şekilde adsorplanırlar. Fakat polar çözücüye apolar adsorbana tercih eder (Alacabey, 2014).

2.3. Çözeltiden Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Toz halindeki bir katı adsorban ile çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplanan madde miktarı çözeltinin pH'ına, sıcaklığına, çözeltinin birim hacmindeki adsorbanın miktarına, karıştırma süresine ve çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çözeltinin pH'ının artmasıyla adsorplanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunun nedeni çözeltideki adsorbat iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının ya da moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorbat iyonları kompleks iyonlara dönüşmektedir ve adsorban yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek yeni iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır.

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorbatın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır. Çözeltinin konsantrasyonun artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbanın yüzeyinin adsorbat molekülleriyle doymasından sonra konsantrasyon artması adsorpsiyonu yavaş artırır. Karıştırma adsorbat ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırmaya devam

etmekle adsorpsiyon artmaz. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorbatın ve adsorbanın türüne bağlıdır (İmamoğlu, 1996).

2.4. Adsorpsiyonun Kullanımı

Adsorblanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorblanırlar, bazen bir katı bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve anorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır (Yıldız, 1995).

Adsorpsiyon atık suların arıtılmasında kullanılan önemli yöntemlerden bir tanesidir. Özellikle ağır metal derişimleri 100 ppm den daha düşük olan atık sulardan ağır metallerin giderilmesi geleneksel fiziksel, kimyasal işlemlerle (çökelme, iyon değiştirme, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırma yolu ile geri kazanma vb.) çok verimli olmadığı gibi aynı zamanda çok pahalıdır. Bu nedenle adsorpsiyon yöntemi daha ekonomiktir (İmamoğlu, 1996).

Birçok çözeltinin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorbandır. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, Katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltisidir. Köpük; sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerinin hazırlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesiyle kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde hâsıl edilen karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu cisimler gaz-sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar (Ay, 2002).

Bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılmasının sebebi budur (Yıldız, 1995).

2.5. Adsorbanlar

2.5.1. Doğal adsorbanlar

2.5.1.1. Killer

Killerin yüksek yüzey alanları, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitlilikleri nedeniyle uygulama alanları çok fazladır. Killer, genellikle seramik boyama, kaplama, kesici uç, yağların renginin giderimi, hayvan yemi, hayvan altlığı, kozmetik, gübre ve gaz adsorpsiyonu gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly 2001; Bonczek ve ark. 2002).

Killerin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucunda organo-killer oluşarak killerin yüzey alanları değişmekte ve adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Modifikasyon işlemi sonucunda hidrofilik yapıda olan killer, uzun zincirli kuaterner amonyum katyonlarıyla kil katmanları arasındaki değişebilir metal iyonlarının yer değiştirmesiyle hidrofobik yapıya sahip olmaktadır. Böylelikle kilin değişim bölgesini işgal eden uzun alkil zincirine sahip organik katyon ile kilin yüzey alanı büyümektedir. Bu şekilde katyonik yüzey aktif madde ile oluşturulan organo-killer geniş kullanım alanları bulmaktadırlar (Li ve Bowman 2001; Özcan ve ark. 2004; Özcan ve ark. 2005; Özcan ve Özcan 2005; Özcan ve ark. 2006; Öncü, 2006).

2.5.1.2. Zeolitler

İlk zeolit minerali 1756 yılında keşfedilmiştir. İsveçli minerolog Rredrick Cronstedt İsveç'in Lappmark bölgesinde Svappari bakır ocaklarında iyi oluşmuş, değişik türde kristal örnekleri toplar. Bu kristaller, ısıtıldıkları zaman yapılarında

bulunan suyu çıkarırken köpürmesinden dolayı Cronstedt tarafından Yunanca anlamına geçmeden gelen ‘zeolit’ olarak adlandırılır. volkanik kayaların kovuklarında Çok ‘kaynayan taş’ yerbilimciler büyük, güzel görünümlü, değişik türde zeolit kristallerini bulurlar. Böylece 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana, volkanik kayaların oyuk ve kavuklarında bulunan türden zeolit kristalleri mineral koleksiyonlarında ve yerbilimi müzelerinde yerlerini alırlar. Yapılan çalışmalar sonucu; doğada 35 tür zeolit mineraline rastlanır, ancak bunların yerbilimleri açısından önemi yada ne işe yaradıkları konusunda uzun süre bir şey bilinmez (Tsitsishvili, 1992).

Zeolitlerin ne işe yarayabilecekleri konusunda ipucu, ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoff’un araştırmaları sonucu ortaya çıkmıştır. Weigel ve Steinhoff 1925 yılında suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak büyük molekülleri içerilerine kabul etmediklerini bulurlar. Zeolitler; molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliklerinden dolayı 1982’de McBain tarafından ‘molekül elekleri’ olarak adlandırılır. 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorplama ve iyon değiştirme özelliklerine ilişkin yayınlar başlıca iki kaynaktan oluşmaya başlar. Bu kaynaklar İngiltere’de Borner’in ve Japonya’da Sameshima’nın laboratuvarlarıdır. Çoğunlukla çabazit ve mordenit türü 15zeolitler üzerinde yapılan bu çalışmalar zeolitlerin ilginç adsorplama özellikleri olduğunu ortaya koyarlar. Ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunabilen bu mineraller o yıllarda ender bulunan mineraller arasında sayılırlar ve endüstriyel uygulama için gerekli miktarda üretimleri yapılamamaktadır. Bu durumda zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülür. Önce İngiltere’de Barrer ve daha sonra da A.B.D.’de Union Carbide firmasının Linde bölümünden Milton, zeolitlerin hidrotermal sentezi üzerinde deneylere başlarlar. İlk sentez çalışmaları yüksek sıcaklıklarda ve çözünürlükleri fazla olmayan maddelerle yapılır. Bu çalışmaların pek başarılı oldukları söylenemez. Elde edilen kristallerin gözenekleri küçük ve gözenek pencereleri dardır. Daha sonra çözünür maddelerle ve düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalar başarılı olur. Milton ve çalışma arkadaşlarının amacı havanın oksijenini azotundan ayırabileceği düşünülen çabazit zeolitini yapmaktır. Çalışmalar sırasında doğada bulunmayan ancak çabazitten daha üstün molekül eleme özelliği olan bir zeolit türü üretilir. Zeolit A olarak adlandırılan bu zeolit bugün de en yüksek miktarlarda üretimi yapılan zeolitlerden

biridir. Linde bölümü 1960'lı yıllarda zeolit A'nın yanısıra, doğada çok az miktarda bulunan faujasit mineralinin yapısal benzeri olan zeolit X ve Y kristallerini üretmeyi başarır. A, X ve Y zeolitleri ticari bakımdan bugün en çok önem taşıyan zeolitlerdir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda yaklaşık 150 zeolit türü sentezlenmiştir (Tsitsishvili 1992; Alp, 2005).

2.5.1.3. Aktif karbon

Aktif karbon; karbon içeriği yüksek maddelerden aktivasyon yöntemi ile yüzey özellikleri ve gözenek hacmi iyileştirilerek elde edilen adsorbent malzeme olarak tanımlanabilir (Akyıldız 2007). Aktif karbonların gözeneklerinin hacmi ve yüzey alanı, sırasıyla 0,2 ml/g ve 400 m²/g'dan daha fazladır (Mc Dougall ve Handcock 1980).

Aktif karbon, ticari anlamda ilk kez 20. yy başlarında Avrupa'da üretilmiştir. 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi; 1911 yılında ise turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Amerika'da ilk ticari üretimi Westvaco Coop. tarafından 1913 yılında Filteher ticari adı altında, kağıt üretiminde değerlendirilebilir bir yan ürün olarak gerçekleştirilmiştir.

1914 senesinde 1. Dünya Savaşı'nın çıkmasıyla gaz ve koku giderici özelliği bilinen aktif karbon gaz maskelerinde kullanılmaya başlanılmış; bu amaçla 1918 yılında hindistan cevizi kabuğundan ilk sert ve granüle aktif karbon elde edilmiştir. Savaşın ardından üretilen aktif karbon suların saflaştırılması ve şeker pancarının rafine edilmesi işlemlerinde kullanılmıştır; ancak 2. Dünya Savaşı'nın patlak vermesiyle Filipinler ve Hindistan kaynaklı hindistan cevizi ticareti sekteye uğramış; bu durum ülkeleri kendi yerel hammaddelerini kullanmaya itmiştir. Bu durumun sonucunda aktif karbon üretiminde ilk biyokütle uygulamalarına bir süre ara verilmiş ve 1940'lı yıllarda üreticiler kömür ve türevlerine yönelmişlerdir (Akbulut, 2015).

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbantı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

2.5.2. Modifiye edilen adsorbanlar

2.5.2.1. Modifiye edilen killer

Kil mineralleri, kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değillerdir. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel

işlemlerdir. Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir (Özcan 2005).

2.5.2.2. Kompleks karbon-mineral adsorbanlar

Karbon-mineral türü adsorbanlar, mineral ve karbonlu bileşenlerini içeren yeni bir tür malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır. Silika, poroz yapıdaki cam, alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbanlar bu tür

adsorbanların en çok bilinen mineral bileşikleridir. Karbon-mineral adsorbanların orijinal yüzey özellikleri, kendileri için çok parlak bir gelecek vaat etmektedir.

Hazırlanma yöntemleri:

Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

1. Grafitlenmiş karbon siyahı partikülleri veya aktif karbon ile mineral adsorban partiküllerinin mekanik karışımı
2. Jelleşmeden önce çözeltiye karbon partiküllerinin eklenmesiyle, karbon adsorban partiküllerinin jel partikülleriyle (genellikle silika jel veya alümina) oluşan etkileşimi
3. Mineral adsorban yüzeyiyle, fiziksel veya kimyasal olarak önceden bağlanmış organik bileşiklerin tam veya kısmi karbonizasyonu
4. Adsorban ve katalizörlerin karbonlaştırılma prosesleri (Leboda, 1996).

2.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir (Özer, 1994).

2.6.1. pH

Ortamin pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

2.6.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir.

2.6.3. Adsorban özellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

2.6.4. Adsorban ve çözücü özellikleri

Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilen) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır.

2.6.5. Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbanı tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır.

2.6.6. Adsorban maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın 230 °C'den 815 °C'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi

artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killeri; bentonit ve diğer killeri. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitini, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılu ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü; 600 - 900 $^{\circ}C$ 'de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır. Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların, CO_2 ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. 5-5,5 A⁰'luk (A⁰=10-10m) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır. Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler); 0,5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10-4 mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Özer, 2004).

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çöktürülen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alümina silikatlarıdır. Uniform gözenekliler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklı zeolitler, 3-10 A⁰ por boyutuna sahiptirler. Zeolitler, kurutma, hidrokarbonların

ayrılması ve birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir maddedir. Ortalama gözenek çapı, 10-60 Å yüzey alanı 300-1200 m²/g'dır. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Özer, 2004).

2.7. Adsorplayıcılarda Gözeneklilik

Gözeneklilik 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilir (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1. Mikro (çok küçük) gözenekler: Bunların yarıçapları 15 Å'dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2. Yarı mikro (küçük) gözenekler: Bu gözeneklerin yarıçapı 15-150 Å arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3. Makro (büyük) gözenekler: Yarıçapları 150 Å'dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

2.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Katı-sıvı faz sistemlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde katı faz konsantrasyonuna dayandırılan 1. mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi ilk olarak

Lagergren tarafından türetilmiştir. Katı faz konsantrasyonu esas alınarak adsorpsiyon proses için Lagergren pseude birinci mertebeden hız ifadesi aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.1)$$

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

k_1 , : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

pseude ikinci mertebeden hız ifadesine de uygulanmıştır. İkinci mertebeden hız ifadesi

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir.

k_2 : Pseude ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

2.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için aşağıda denklemde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

ΔG : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

K_c : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.4)$$

K_c : Denge sabiti

C_{ads} : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2.5)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH 'ı ve kesişim noktası da ΔS 'i verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S - \Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.6)$$

ΔH 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

2.10. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay,1999).

Bilindiği gibi, adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin eriyik içindeki derişimi ve sıcaklığının bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon uygulamalarında deneysel izoterm verilerini değerlendirmek için genel olarak kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiş olup kendi isimleriyle anılmaktadırlar (İleri ve ark., 1993; Bilgin ve Balkaya, 2003).

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çizilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ile ilgili literatürde bazı modeller geliştirilmiştir, bunlar;

- Langmuir izoterm denklemi
- Freundlich izoterm denklemi
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemi
- Polanyi denklemi'dir.

2.10.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan gazın miktarı, gazın basıncı ile artmaktadır ve bunun ifadesi

$$X/m=k.P^n \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir. Burada x, m gram adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı, P adsorplanan gazın kısmi, k ve n Langmuir sabitleridir. k ve n' i bulmak için denklemin logaritması alınır ve

$$\log X/m= \log k + n \log P \quad (2.8)$$

elde edilir. $\log X/m$ ile $\log P$ arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi n' e, ordinatı kestiği nokta ise $\log k'$ ya eşittir.

Freundlich adsorpsiyon izotermi I.tip izotermi açıklar fakat adsorplanan maddenin bir limite erişmesi olayını açıklayamaz. Freundlich izotermi, basınç yerine konsantrasyon alınarak çözeltilerden adsorpsiyona uygulanabilmektedir (İmamoğlu, 1996).

2.10.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir'in gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile teorik yaklaşım aşağıdaki kabullere dayanır.

- a) Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi ihtiva eder.
- b) Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- c) Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır.
- d) Farklı merkezlere bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur (Yıldız, 1995).

Langmuir denkleminde adsorplanan madde ile adsorplanmış madde molekülleri arasında dinamik bir denge oluşur. Langmuir denklemi;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.9)$$

eşitliği ile verilir.

Burada b ve q_m değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/bq_m$, eğimi ise $1/q_m$ olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliğe ve iyi bir adsorban olması özellikleri ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılırlar. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındikkabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

3.1. Aktif karbonun Tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil, farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında odun "char"ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir. Japonya'da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara'da inşaa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur.

1773'te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785'te Lowitz, odun kömürünün birçok sıvıları renk giderme özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808'de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammadde kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

İlk uygulamalarda, toz halindeki kemik parçacıkları, bir kullanımdan sonra atılmaktaydı, fakat daha sonra bu kullanılan karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabileceği saptanmıştır. 1828 yılında granül halindeki kemik parçacıkları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu prosesler geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

On dokuzuncu yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822' de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat

arttığını tespit etmiştir. Laboratuarda hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir.

Eski Avrupa' da odun kömürü ve daha sonra; kok kömürü, şeker pancarını rafine etmek kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa'da başlatılmıştır. Klorür çözeltisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klorürlü boğma liköründen altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya'da yaygın olarak kullanılmaktadır.

1865'te Hunter, Hindistan cevizi charlarının gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi charlarının o zamana kadar geliştirilen charlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Stenhouse 1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır.

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Bu proseste, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO₂ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir. İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir.

Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah külün ağartma özelliğini fark etmiştir. Günümüzde bu ürün "Filtchar" olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

1915'te Birinci Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktaydı. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktaydı. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir.

3.2. Aktif karbonun Genel Özellikleri

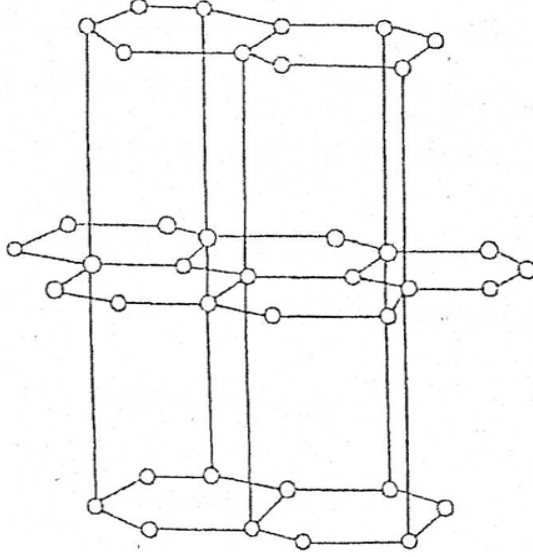
Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta pek çok uygulamada yer almasını sağlayan fiziksel ve kimyasal özellikler bulunmaktadır.

3.2.1. Molekül ve kristal yapısı

Karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir.

Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir.

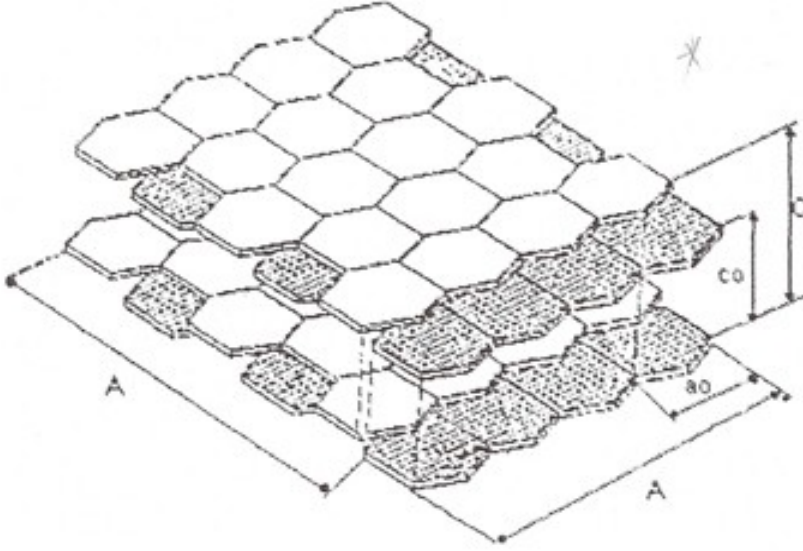
Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine $3.354 \text{ \AA}$ uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 3. 1. Grafit kristallerinin yapısı.

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık $1.415 \text{ \AA}$ 'dur. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı $150 \text{ \AA}$ dur. Mikrokristaller arasındaki uzaklık $20-50 \text{ \AA}$ 'dur.

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir.



Şekil 3. 2. Grafit ve aktif karbonun yapısı.

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır.

3.3. Yüzey Alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür.

Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir.

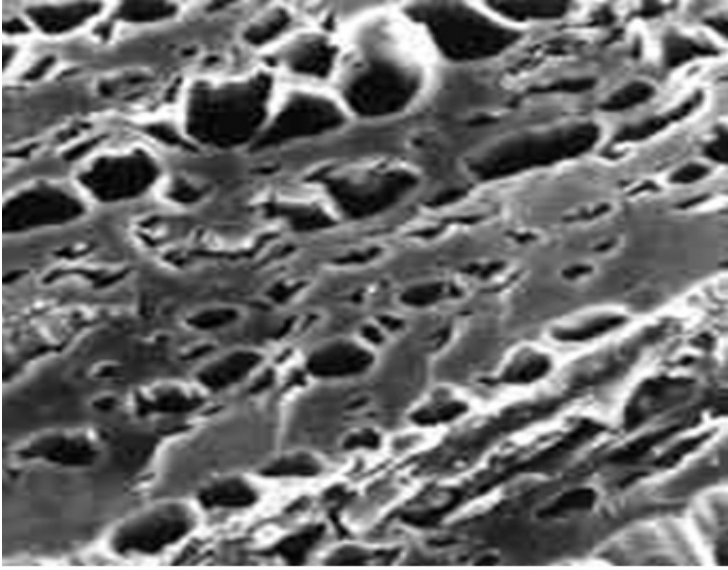
Çizelge 3.1. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

3.4. Gözenek Büyüklüğü

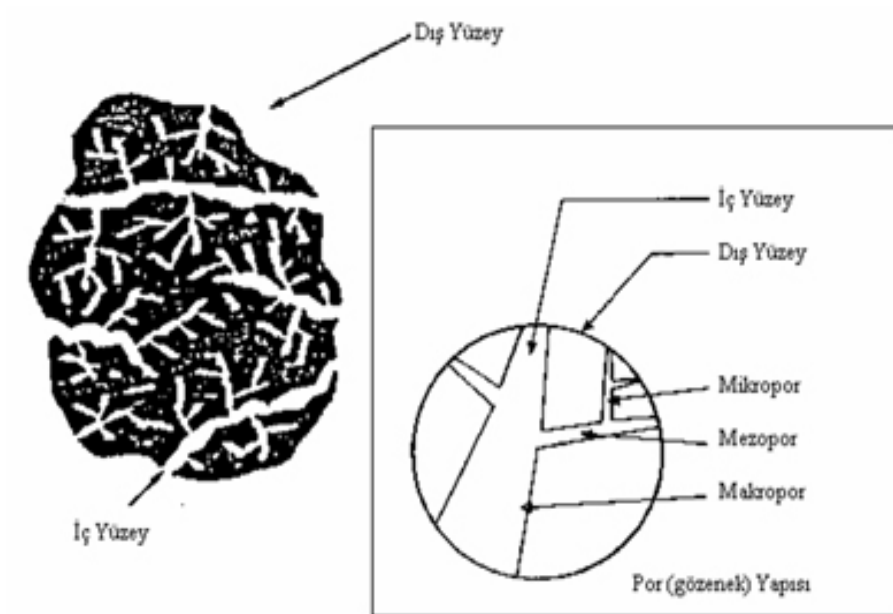
Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez.

Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.



Şekil 3. 3. Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 3.4'te şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3. 4. Şematik olarak aktif karbon modeli.

Gözenek yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek.

Çizelge 3.2. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları

	Mikro gözenek	Mezo gözenek	Makro gözenek
Çap (Å)	< 20	20 -500	> 500
Gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey alanı (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2

Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenmektedir. Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

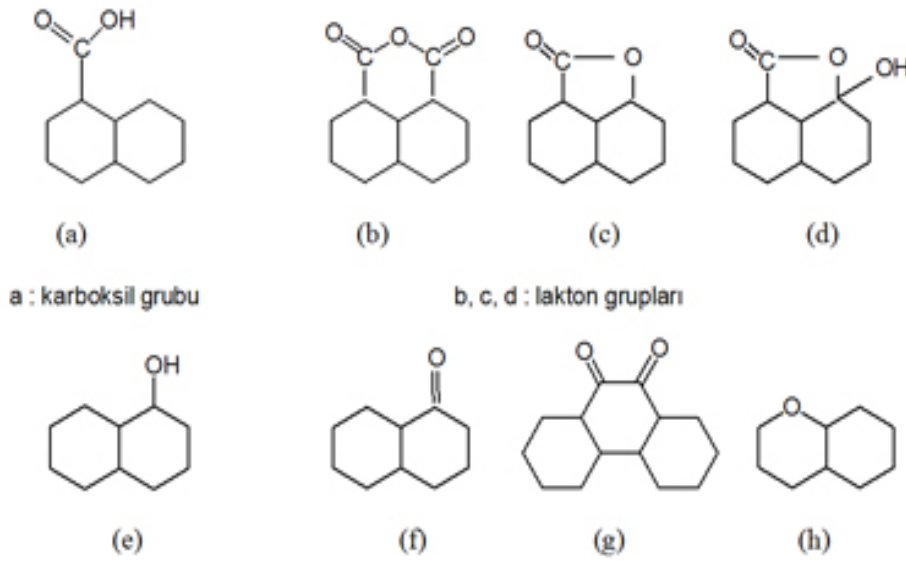
Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Mikro gözenekler ise genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır.

3.5. Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır.

Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 5. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.

3.6. Aktif Karbon Formları

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, Hindistan cevizi, fındık, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilirler.

3.6.1.1. Toz aktif karbon

100 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarıçap 15-25 µm aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon

mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

3.6.1.2. Granül aktif karbon

Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

3.6.1.3. Küresel aktif karbon

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler çözücü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂ , NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

3.7. Aktif Karbon Eldesi

Aktif karbonların üretimi karbonlu malzemelerin pirolizi ve aktivasyonuna dayanır.

3.7.1. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak termal olarak parçalanması işlemine verilen isimdir. Piroliz işleminde, genellikle organik maddelerin 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda sistemden N₂ veya He gibi inert gazların geçirilmesi ile aktif karbon elde edilmektedir. Elde edilecek ürünün miktar ve kalitesine ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta bekleme süresi, hammaddenin yapısı ve tane boyutu etki etmektedir. Piroliz işlemi sonucunda kok (katı madde), sıvı ürün (su ve organik kimyasallar) ve gazlar oluşmaktadır.

3.7.2. Aktivasyon

Bu işlemin amacı, organize olmamış karbonu uzaklaştırmak, mikro gözenek yapı gelişimini ve miktarını artırmak ile yeni gözenekler oluşturmaktır. İki çeşit aktivasyon tekniği vardır. Bunlar; kimyasal ve gaz aktivasyonudur.

3.8. Kimyasal Aktivasyon

Bu işlem ile aktif karbon, genellikle turba ve odun kaynaklı lignosellülozik malzemelere çinko klorür, fosforik asit gibi kimyasal maddelerin emdirilmesi ve malzemelerin 500–800°C sıcaklıklarda piroliz edilmesiyle elde edilmektedir. Kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar genellikle oldukça açık bir gözenek yapısı gösterirler ve daha çok büyük moleküllerin adsorpsiyonu için uygundur.

3.9. Fiziksel Aktivasyon

Genellikle kömür ve meyve artıklarından aktif karbon üretilmesi fiziksel aktivasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem yaklaşık 800 - 1100°C'lerde buhar, karbon dioksit, hava veya bu gazların karışımından oluşan uygun okside edici bir gaz varlığında gerçekleştirilir.

3.10. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Halen dünyanın pek çok kent suyu arıtım tesisleri, tat, koku, renk ve toksinlerden arındırılmasında aktif karbon kullanmaktadırlar. Hava kirliliğine neden olan uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gibi inorganik kirleticiler için de kullanılabilir. Aktif karbon ev kullanımında, istenmeyen kokulardan kurtulmak için, endüstriyel alanda ise, birçok üretim işleminden geri kazanılması gerekli çözücülerin arıtımında güvenle kullanılmaktadır. Ayrıca geniş kapsamlı eğlence komplekslerinin, otel ve tatil köylerinin içme ve kullanma sularının filtrasyonunda, şişeleme ve dolum tesislerinin kaynak ve kuyu sularının temizlenmesinde her çapta sanayi ve endüstri tesisinin ihtiyaç duyduğu iyi kalitedeki proses suyunun temininde güvenle kullanılabilir.

4. AĞIR METALLER

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm³ 'den daha büyük olan metaller için kullanılır. Bu grupta yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal doğaları gereği, yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar.

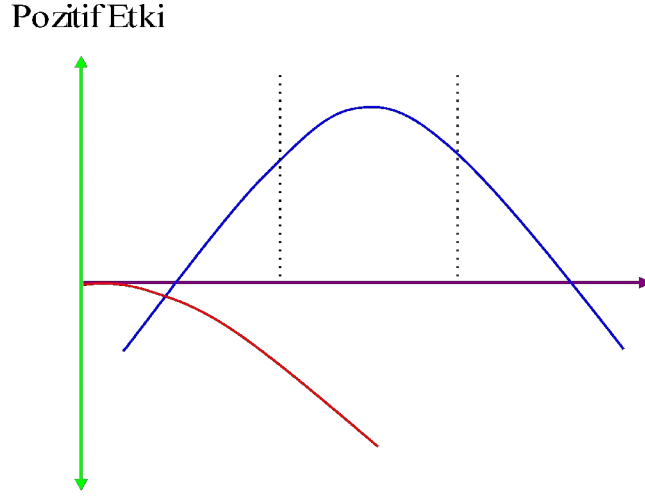
Ağır metallerin ekolojik sistemdeki yayınımları doğal çevrimlerden çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle olmaktadır. Ayrıca kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva, 332000 ton kurşun atmosfere salınmaktadır. İnsan aktivitelerinin katkısıyla bu miktarlar selenyum için 19 kat; kadmiyum için 8 kat; cıva, kurşun ve kalay için 6 kat; arsenik, nikel ve krom için 3 kat artmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayınımlarında etken olan en önemli endüstriyel etkinlikler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri her endüstride farklı türde ve miktarda olmaktadır (Çizelge 4.1).

Havaya salınan ağır metaller hayvan ve insanlar tarafından solunum yoluyla alındığı gibi, karaya ulaşan kesimi de bitkiler ve besin zinciri yoluyla alınır. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkili olurlar (Kahvecioğlu, 2003).

Biyolojik etkinliklere katılma derecelerine göre, ağır metaller yaşamsal ve yaşamsal olmayan metaller olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların; organizma yapısında belirli bir derişimde bulunması gereklidir. Ayrıca bu metaller biyolojik tepkimelere katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmalıdır. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme tepkimesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın, yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimler de dahi psikolojik yapıyı

[illegible]



Şekil 4. 1. Ağır metal etkilerinin derişimle değişimi (Kahvecioğlu, 2003).

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması derişime bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin derişimi dikkate alınmalıdır. Şekil 4.1’de ağır metallerin vücut sıvısındaki derişimine bağlı olarak olumlu ve olumsuz etkileri şematik olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ağır metaller derişim sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum derişim sınır değerleri saptanmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmektedir. Şekil 1.2’deki genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde yalnızca derişimlerine bağlı olarak etki göstermezler, etkileri ayrıca canlı türüne ve metal iyonunun yapısına da bağlıdır (çözünürlüğü, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış biçimi, çevrede bulunma sıklığı, lokal pH değeri vb) (Kahvecioğlu, 2003).

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdıkları etkiler ve etkin oldukları aşamalar ana sistemler açısından kısaca ele alınırsa bunlar;

- Kimyasal tepkimelere etki edenler,
- Fizyolojik ve taşıyım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve kalıtsal olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Allerjen olarak etki edenler

Spesifik etki edenler olarak sıralanabilir.

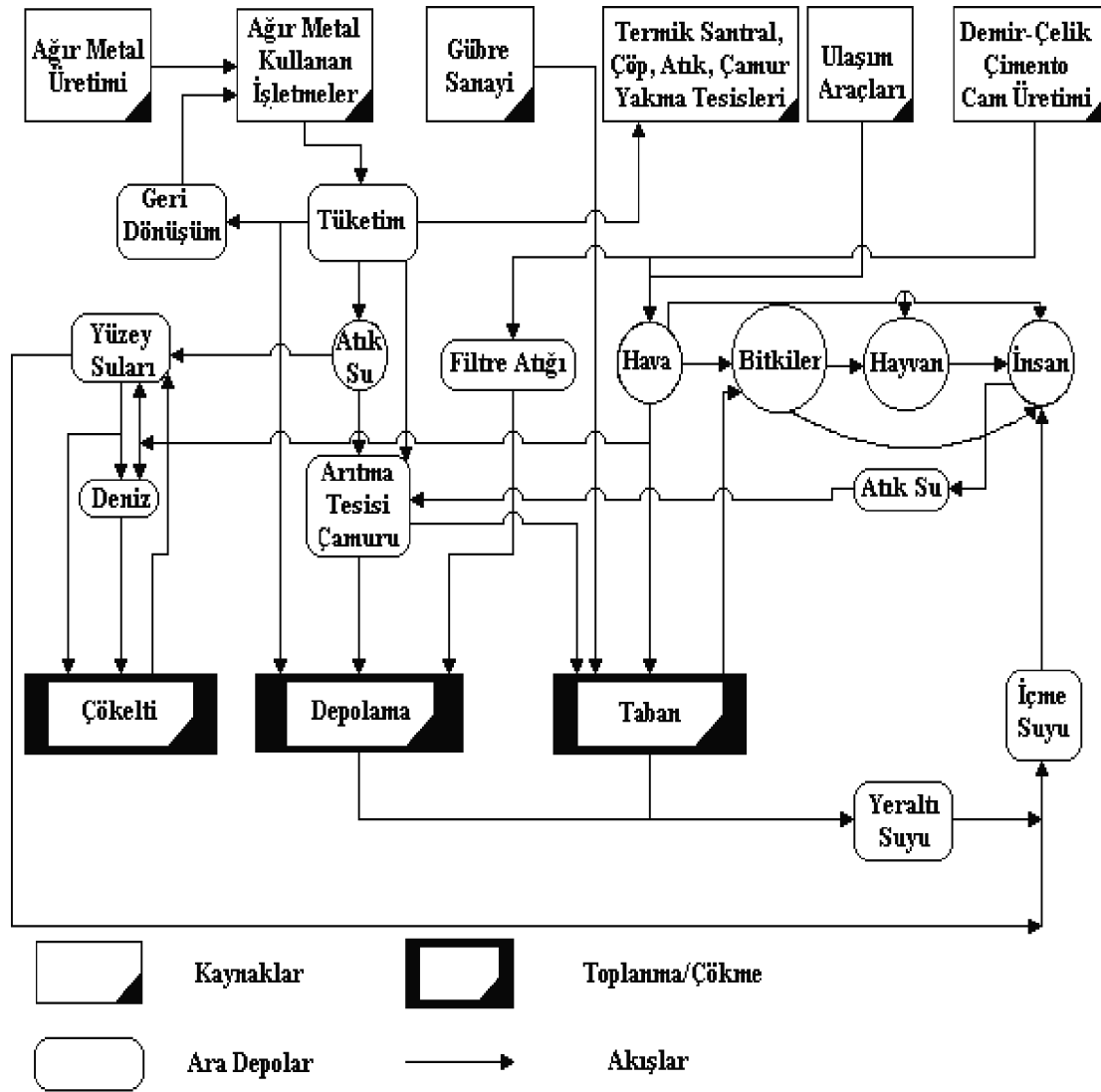
4.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması

Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunabilmektedirler (Kahvecioğlu, 2003).

Ağır metaller çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanoğlunun yaptığı gündelik faaliyetler almaktadır. Maden faaliyetleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, eksoz emisyonları, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler (Karabulut ve ark., 2000; Kahvecioğlu, 2003). Ağır metallerin yer üstü ve yer altı su kaynaklarına ulaşması endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına karışması ve asit yağmurları ile gerçekleşmektedir. Endüstriyel atıklar içerisinde yer alan ve çevreye zarar veren ağır metal türleri metal kaplamacılık, kömür, metal madenciliği, deri ve cila endüstrilerinin kaplama, yıkama ve durulama atık sularında bulunmaktadırlar (Wieder, 1990; Al-Asheh ve ark., 1999; Kahvecioğlu, 2003). Ayrıca, asit yağmurlarının toprağa ulaşması ile birlikte toprak bünyesinde bulunan ağır metallerin çözünmesi gerçekleşmektedir. Böylece çözünen ağır metaller ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak su kirliliğine neden olmaktadır. Su kaynaklarına taşınmış olan ağır metaller aşırı derecede seyrelmiş olurlar ve kısmen karbonat, sülfat, sülfürleri halinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çökerler, dolayısıyla bu bölgede toplanırlar. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı oluşu bu bölgede ağır metal derişiminin sürekli olarak artışına neden olmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Kahvecioğlu, 2003). Genel olarak endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri Çizelge 1.3.'de verilmiştir.

Ağır metallerin çevreye yayılma süreci incelendiğinde, bu yayılmanın çeşitli sektörlerin farklı işlem kademelerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.2’de farklı sektörlerden çevreye ağır metal yayılması şematik olarak gösterilmiştir (Kahvecioğlu, 2003).



Şekil 4. 2. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi (Kahvecioğlu, 2003).

4.2. Kurşun ve Özellikleri

Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır.

Kurşunun son katmanında 4 açık elektron olmasına rağmen, genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır. Çünkü kalan son 2 elektron kolayca iyonize olabilir. Nitrattan ve klorattan farklı olarak kurşun (II) tuzları suda çok daha az çözünür.

Kurşunun kararlı bileşiklerinde (kurşun tetra-etil veya tetramethylead gibi) kurşun direkt olarak bir karbon atomuna bağlanmıştır. Bu bileşikler kaynama noktaları, sırasıyla 110 °C ve 200 °C olan renksiz sıvılardır.

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/t dur. Nabit (doğal) olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir(PbSO₄). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur.

4.2.1. Kurşunun kullanım alanları

Ses titreşimlerini emici özelliği çok güçlü olan bu element, ses yalıtımında kullanılır. X-ışını ekipmanlarında ve nükleer santrallerde radyasyon kalkanı olarak işlev görür. Baz özelliği gösteren bir karbonat bileşiği olan beyaz kurşun ve benzeri diğer kurşun bileşikleri, boyaların yapısına katılır. Ancak, sağlık açısından olumsuz etkileri nedeniyle bu kullanımı azaltılmıştır. Kurşun oksit, akromatik merceklerde kullanılan ve kırılma indisi yüksek olan kristal camların üretiminde kullanılır.

- Akü imali
- Kablo izolasyonu
- Madde ve diğer ürünler
- Mühimmat
- Alaşımlar
- Kimyasal maddeler ve pigmentler

- Benzin katkısı
- ve diğerleri

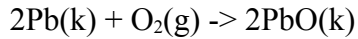
4.2.1.1. Kurşunun eldesi

Kurşun cevherleri yer altından kazma, patlatma, kırma ve öğütme aşamalarından geçirilerek çıkarılır ve daha sonra ekstraktif metalurji yöntemleriyle işlenirler. Köpük flotasyonu prosesi, kurşunun, beraberinde bulunan kaya ve toprak parçalarından ayrılarak, %65-80 Pb içeren bir konsantrede toplanmasını sağlar. Kurşun konsantresi kurutulduktan sonra pirometalurjikişlemlerle önce sinterlenir ve sonra da %97 Pb içerecek şekilde ergitilir. Ürün aşamalı bir şekilde soğutularak, kurşundan daha hafif empüritelerin (safsızlıklar) dross tabakası oluşturacak şekilde yüzeyde toplanması ve uzaklaştırılmaları sağlanır. Ergimiş kurşun bulyonunda kalan empüritelerin de bir sonraki aşamada, üzerinden hava geçirilen bir ergitme işlemiyle curuf fazında toplanarak ayrışmaları ve kurşunun safiyetinin de %99.9 a çıkması sağlanır.

4.2.2. Kurşun reaksiyonları

4.2.2.1. Hava ile reaksiyonu

Kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kurşun oksit ile kaplanarak hava ile etkileşmesi engellenir. Isıtmaya bağlı olarak yaklaşık 600-800°C’da oksijen ile reaksiyona girerek kurşun oksit oluşturur.

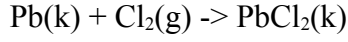
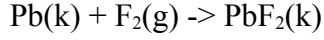


4.2.2.2. Su ile reaksiyonu

Metalik kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kurşun oksit ile kaplanır. Bu nedenle normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

4.2.2.3. Halojenler ile reaksiyonu

Kurşun metalinin flor ve klor ile reaksiyonu sonucunda kurşun (II) florür ve kurşun(II) klorür oluşur.



4.2.2.4. Asit ile reaksiyonu

Metalik kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kurşun oksit ile kaplanır. Bu nedenle sülfürik asit içerisinde çözünmez. Çok yavaş bir şekilde nitrik asit ve hidroklorik asit içerisinde çözünür.

4.2.2.5. Baz ile reaksiyonu

Kurşun soğuk alkali çözeltilerde yavaşça çözünür.

4.2.3. Kurşunun insan sağlığına etkileri

Kurşun, organizmaya genel olarak hava yoluyla (solunarak), daha az olarak da sindirim yoluyla (su ve gıdalar aracılığıyla) alınır. Cilt yoluyla emilim sınırlıdır.

Solunum yoluyla alınan kurşun akciğerlerden, sindirim yoluyla alınan kurşun mide sıvısında çözülerek ve mideden emilerek, cilt yoluyla emilen kurşun ise ciltaltı damarlar aracılığıyla kana karışır.

Kurşun, kan aracılığıyla karaciğer, böbrekler, akciğer, beyin, dalak, kalp ve kaslara ulaşır. Esas yerleşim yeri kemikler ve dişlerdir. Yetişkinlerde organizmadaki kurşunun yaklaşık % 94'ü diş ve kemiklerde bulunur. Kan aracılığıyla organizmada dolaşan kurşun, idrar, dışkı ve terlemeyle organizma dışına atılmaya çalışılır.

Kurşunun organizmadaki hedefi öncelikle sinir sistemidir. Kurşun etkilenimi sonucu;

- Parmaklar, el ve ayak bileklerinde güçsüzlük oluşur,
- Kan yapım sürecinin bozulması sonucu anemi (kansızlık) gelişir,
- Kan basıncında yükselme (hipertansiyon) oluşabilir,

- Hafıza kaybı ve konsantrasyon problemleri yaşanabilir,
- Yüksek düzeyde etkilenmede beyin ve böbrekler zarar görebilir,
- Yüksek düzeyde etkilenmede erkeklerde sperm yapımı zarar görebilir,
- Dişetlerinde çizgilenme (Burton çizgisi) görülebilir,
- Gebelerde bebeğin beyin gelişimine zarar verebilir.



5. MATERYAL ve YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Kurşun
2. NaOH Çözeltisi (0,1 N)
3. HNO₃ çözeltisi (0,1 N).

5.1.1. Adsorban madde

Portakal Kabuğundan elde edilen aktif karbon

5.2. Yöntem

Öncelikle adsorpsiyon işlemi için hazırlanan portakal kabuklarının adsorplama özelliğinin olup olmadığı tespit edildi. Ardından 500 ppm stok çözelti hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden seyreltilerek 500 ml, 50 ppm, 100 ppm, ve 150 ppm'lik çözeltiler hazırlandı.

Hazırlanan çözeltilere 1gr Portakal Kabuğundan elde edilmiş aktif karbon ilave edildi. Çalkalayıcı su banyosunda 30°C, 40°C ve 50°C'de çalkalandı. 1, 3, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ve 120 dakika zaman aralıklarıyla numuneler alındı. Bu numunelerin AAS ile ölçümleri yapılarak sonuçlar değerlendirildi.

5.3. Portakal Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesi Ve Karakterizasyonu

Kurutulmuş ve parçacık büyüklüğü 2 mm'den daha küçük olan Portakal Kabuğu ZnCl₂ (1:1 Portakal Kabuğu/ZnCl₂ ağırlık oranında) ile karıştırıldı. Karışıma gerekli miktarda saf su ilave edilerek bu karışım fırında 105 °C'de kurutuldu. Daha sonra bu karışım aktivasyon sıcaklığı olan 500 °C'de 1 saat süre ile N₂ akımı altında ısıtıldı.

Aktivasyon işleminden sonra elde ürünün N_2 akımı altında soğutularak buna 0.5 N HCl ilave edildi. Bu karışım filtrelendi ve üzerindeki kimyasal kalıntılardan ve klordan arındırılmak için birkaç kez saf su ile yıkandı. Süzülen çözeltinin $AgNO_3$ ile herhangi bir tepki vermediği gözlemlendi. Son olarak, Antalya Portakalı kabuğundan elde edilen aktive edilmiş karbon $105\ ^\circ C$ 'de 24 saat boyunca kurutulduktan sonra 200 mesh elekten (75 μm) elendi. Antalya Portakalı kabuğundan elde edilmiş olan aktif karbon üretiminin toplam veriminin yüzdeliğinin hesaplanması için, elde edilmiş olan karbonun ağırlığı portakal posası ve $ZnCl_2$ ye bölündü.

Antalya Portakalı kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi nitrojen absorpsiyonu izoterminden 77 K'da 10^{-6} 'e 1 bağımlı izafi baskılara bağlı olarak üç yıldız (Tri Star) 3000 (ABD Micromeritics) yüzey analizi ile ölçüldü. Toplam yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı hesaplamak için BET denklemi kullanıldı. Gözenek yapısı ve yüzeyi ile gözenek boyut dağılımı BJH metodu ve t-plot kullanılarak belirlendi. Antalya Portakalı kabuğundan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü de, elde edilen aktif karbonun toz halinden alındı.

Numunelerin bileşiminin kristalleşmesi, evrelerinin tanımlanması ve karakterize edilmesi için X-ray difraksiyonları (XRD) kullanıldı. XRD numuneleri Rigaku Miniflex Diffractometer ile $CuK\alpha$ (30 kV, 10 mA, $k = 1.54050\ \text{\AA}$) kullanılarak kaydedildi. Tarama $50 < 2\theta < 700$ arasında yapıldı. Buna ek olarak, SEM görüntüsü, XRD modeli ve IR spektrumu Antalya Portakalından elde edilen aktif karbon yüzeyinde, kimyasal aktivasyonla bu aktif karbonun hazırlanması sürecinde herhangi bir çinko sabitine rastlanmadığını göstermektedir. SEM görüntüsünün yüzeyinde herhangi çinko parçacığı veya çinko formlarına rastlanmadığı gibi, IR bantları XRD modeli ve IR spektrumlarında çinko veya bunun karakteristik özelliklerini taşıyan parçacıklara rastlanmadığı tespit edildi.

Antalya Portakalı atıklarından elde edilen ve $ZnCl_2$ ile karıştırılan doymuş aktif karbonun dikkate değer bir BET yüzey alanına (1067.01 m^2/g) sahip olduğu görüldü. Ayrıca iyi gelişmiş gözenek değerlerine sahip olan bu aktif karbonun (ortalama gözenek değerleri çapı 2.46 nm.) son derece kullanışlı olduğu tespit edildi. Antalya Portakalı atıklarının aynı zamanda ortalama %43 ile makul değerlerde ürün (aktif karbon) elde

edildiğinin tespit edilmesi de bu aktif karbonun verimliliğini göstermektedir (Depçi, Kul ve Önal, 2012).

5.5. Standart Kurşun Çözeltileri

Standart Kurşun. çözeltisi 2, 4, 6 ,8 ve 10 ppm olacak şekilde stok çözeltiden, çalışma çözeltisiyle birlikte hazırlandı.AAS de ölçümleri yapıldı. ve kalibrasyon eğrisi alındı. Standart Kurşun çözeltilerinin AAS. Verileri tablo' da verildi. Kalibrasyon eğrisi şekilde gösterildi.



6. BULGULAR

6.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta çözeltide kalan denge adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim miktarının adsorpladığı adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorban ve adsorplanan miktarlarının önceden belirlenmesinde ve prosesin kapasite ve fizibilitesinin belirlenmesinde deneysel izotermi son derece önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermi kuramsal modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Genel olarak uygulanabilecek bir model henüz geliştirilememiştir.

Bu çalışmada; Portakal Kabuğu kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki Kurşun T_1 : 303 K, T_2 : 313 K, T_3 : 323 K deki sıcaklıklarda çözeltiden adsorpsiyonu ayrı ayrı incelenmiştir. 1 gram Portakal Kabuğu numuneleri ve 500 mililitre çözelti her bir deneme için kullanılmıştır.

Denge çalışmalarının yapılması, adsorbent in kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbent in yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izotermi sabitlerinin tayini için gereklidir.

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, eşitlik (6.1) ve (6.2)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiştir ve hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

Langmuir bağıntısının lineerformu;

$$C_{eq}/q_e = 1/(q_m \cdot b) + C_{eq}/q_m \quad (6.1)$$

Freundlich bağıntısının lineerformu;

$$\log q_e = \log k_f + n \log C_e \quad (6.2)$$

C_e : Çözeltinin denge derişimi (mg/L)

q_e : Dengede adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı (mg/g)

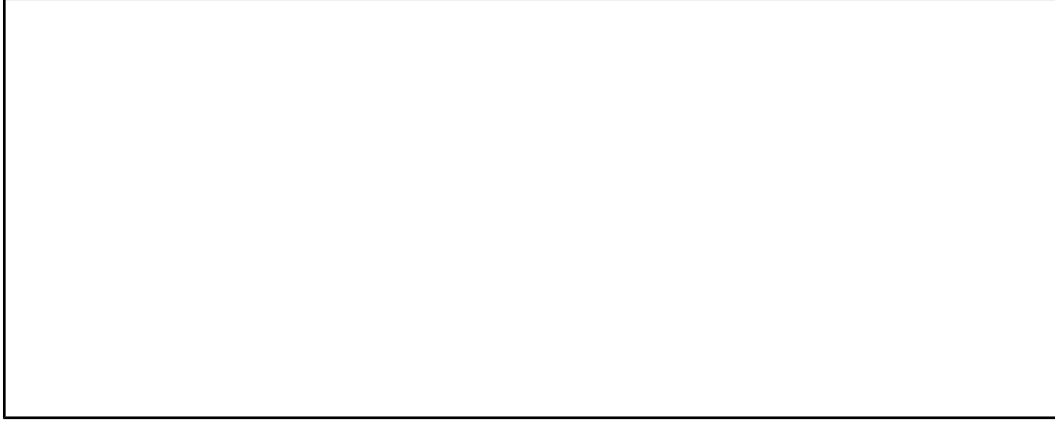
q_m : Langmuir sabiti; dengede adsorbent yüzeyinde tutunan maksimum madde miktarı (mg/g)

b : Langmuir sabiti; adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)

n : Freundlich sabiti

K_F : Freundlich sabiti (mg/g)

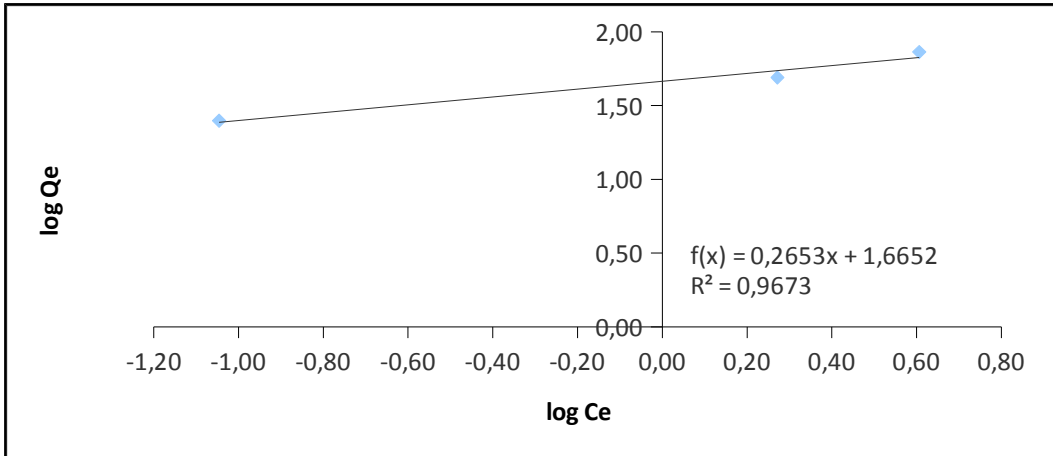
6.1.1. Kurşun adsorpsiyonun Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması



Şekil 6. 1. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmetali için freundlich adsorpsiyon izotermi (303 K) .



Şekil 6. 2. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmetali için freundlich adsorpsiyon izotermi (313 K).

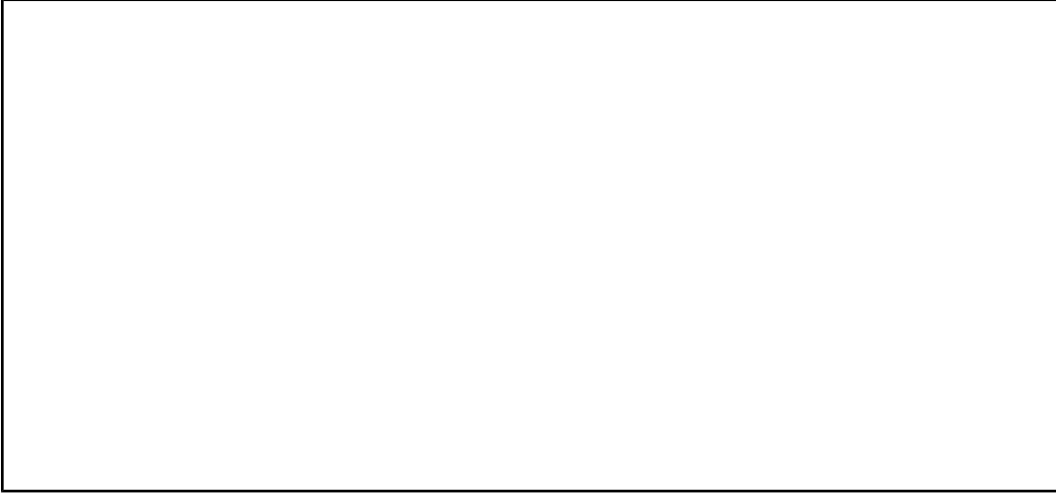


Şekil 6. 3. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmetali için Freundlich adsorpsiyon izotermi (323 K).

6.1.2. Kurşun adsorpsiyonun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması



Şekil 6. 4. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmetali için Langmuir adsorpsiyon izotermi (303 K).



Şekil 6. 5. Portakal kabuğu üzerine kurşun ağırmetali için langmuir adsorpsiyon izotermi (313 K).

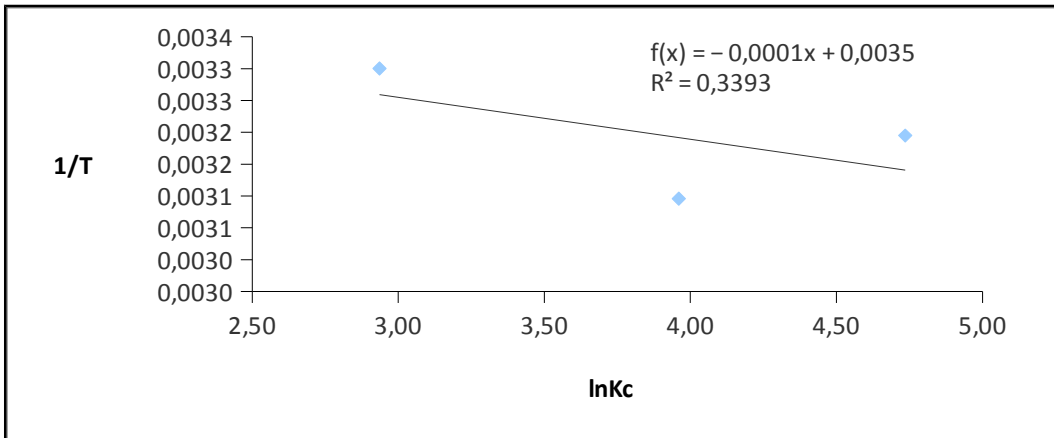
Çizelge 6.1. Kurşunun portakal kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
303	1,0270	72,8131	0,9942	3,2219	4,2362	0,9965
313	1,0049	76,4215	0,9991	3,5521	5,2815	0,9684
323	1,0065	77,4248	0,9401	3,7690	5,2867	0,9673

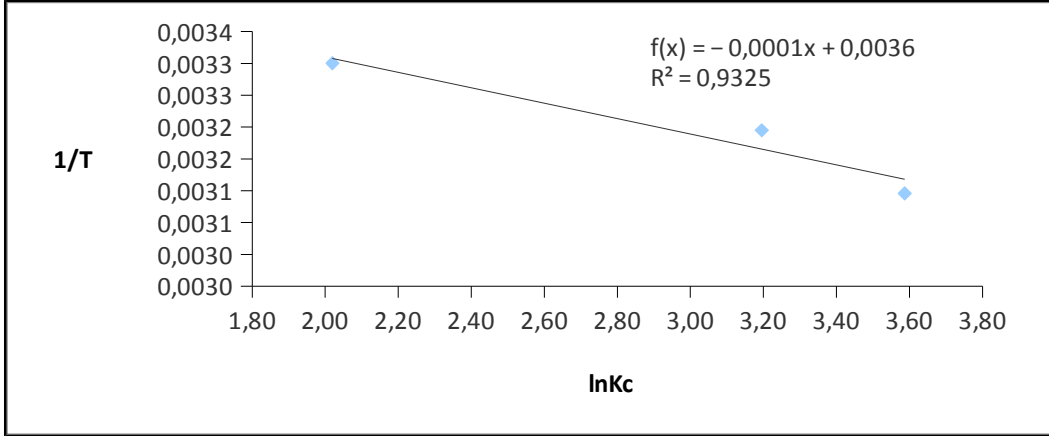
6.2. Termodinamik Parametreler



Şekil 6. 6. Kurşun için $\ln K_c$ $1/T$ grafiği (50ppm).



Şekil 6. 7. Kurşun için $\ln K_c$ $1/T$ grafiği (100ppm).



Şekil 6. 8. Kurşun için $\ln K_c$ $1/T$ grafiği (150ppm).

Çizelge 6.2 Kurşunun portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.

Sıcaklık (K)	K_c , Sabit	ΔG , J/mol	ΔH , J/mol	ΔS , J/mol
303	7,5323	-5088,3174	0,0008	0,0299
313	24,4237	-8315,7357		
323	36,1287	-9632,8448		

6.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması elzemdir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat- adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon ileminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

- Yalancı 1. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Lagergren eşitliği:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (6.3)$$

Bu denklemi deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin $t=\infty$ için ekstrapolasyonunu hesaplanarak q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

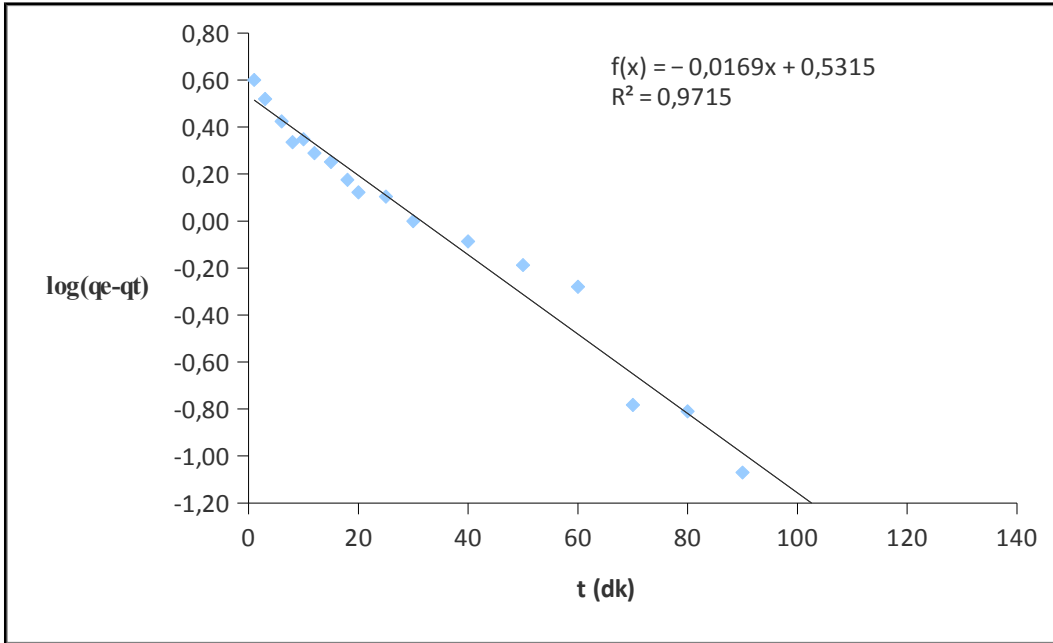
•Yalancı 2. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Ho eşitliği:

$$t / qt = [1 / k_2 qe_2] + (1 / qe) t \quad (6.4)$$

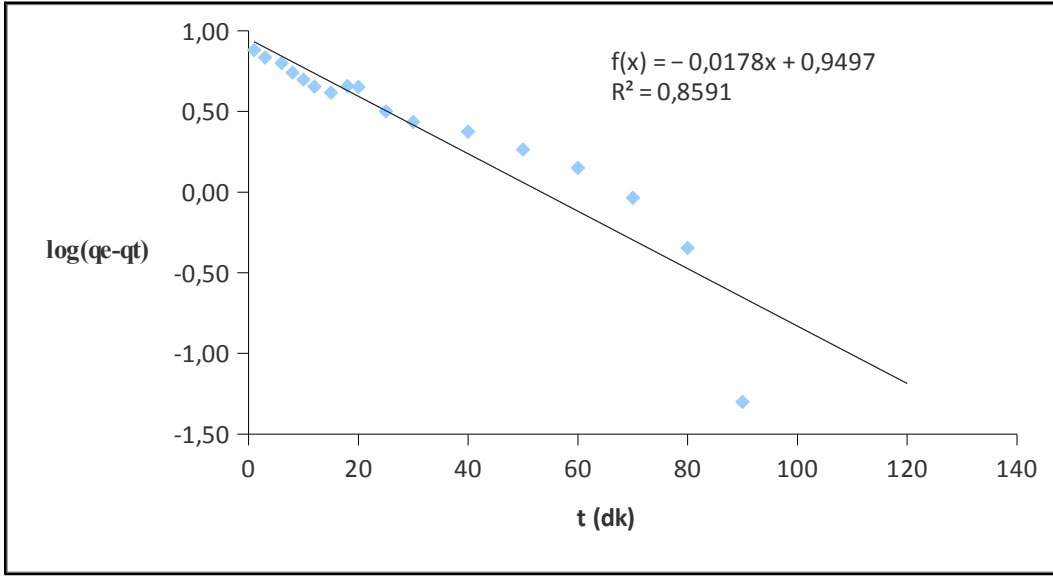
k₁ Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti (min⁻¹) k₂ Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min)

qe Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) qt t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

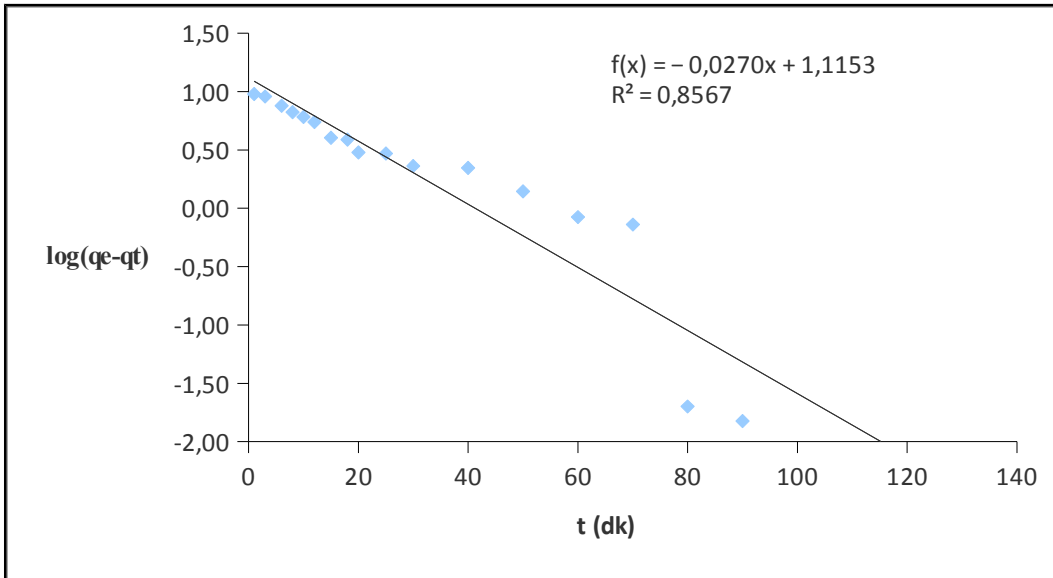
log (qe - qt) değerlerinin t ve t / qt nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k₁ ve k₂ değerleri hesaplanır (Kayacan, 2007).



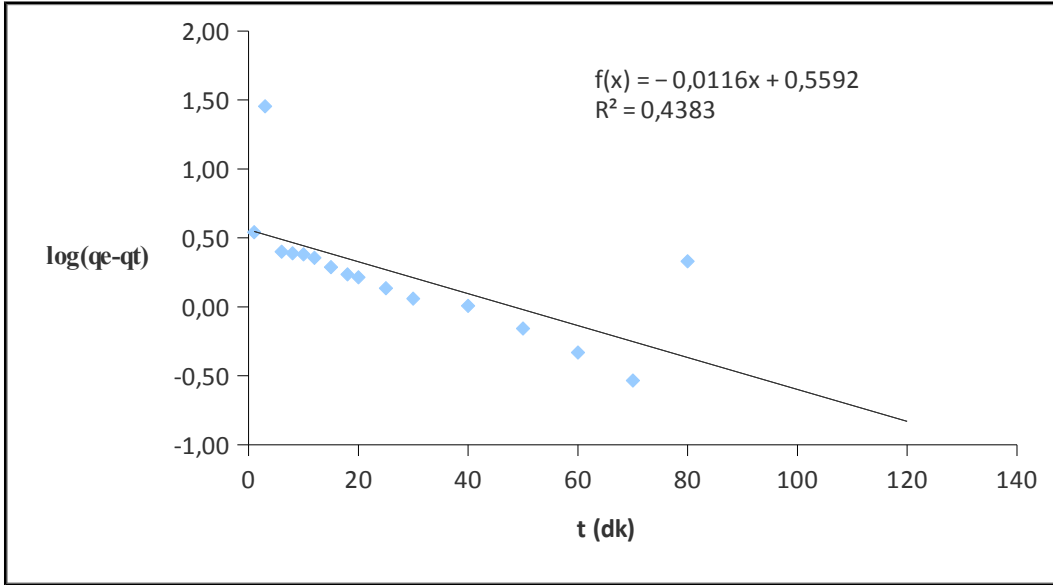
Şekil 6. 9. Kurşunun (50 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



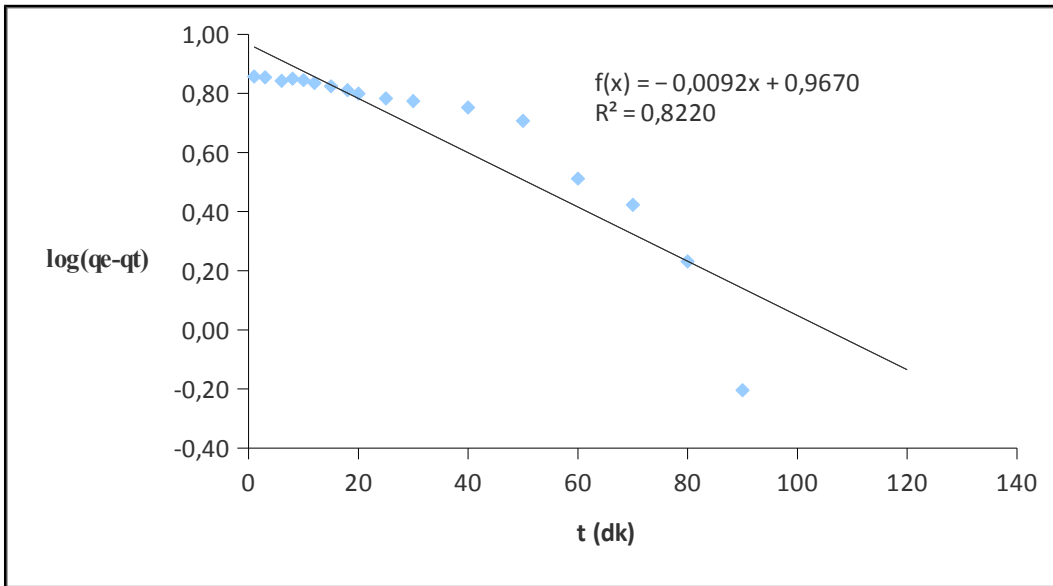
Şekil 6. 10. Kurşunun (100 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertbe kinetiğine sıcaklığın Etkisi.



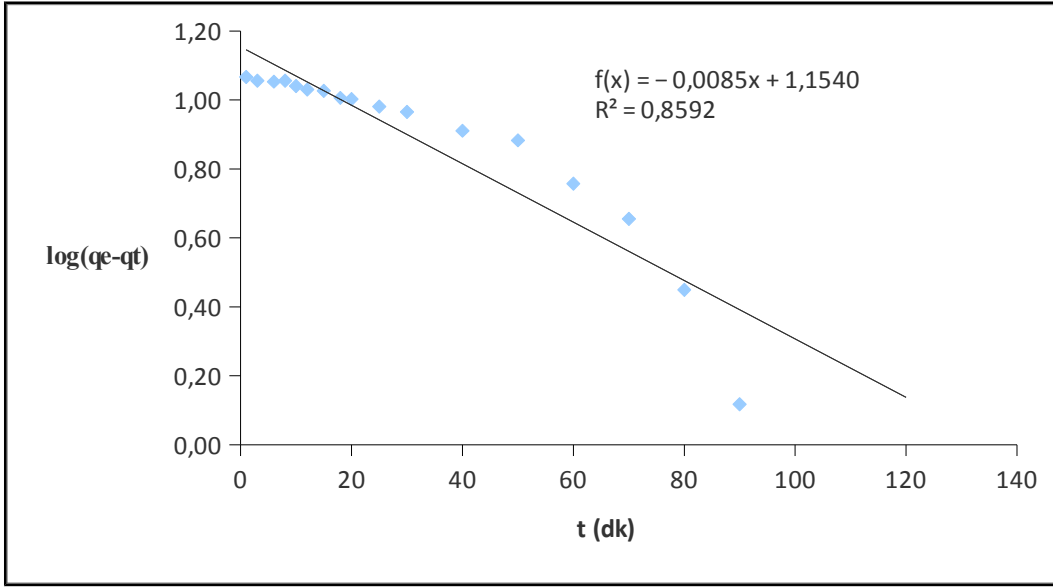
Şekil 6. 11. Kurşunun (150 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



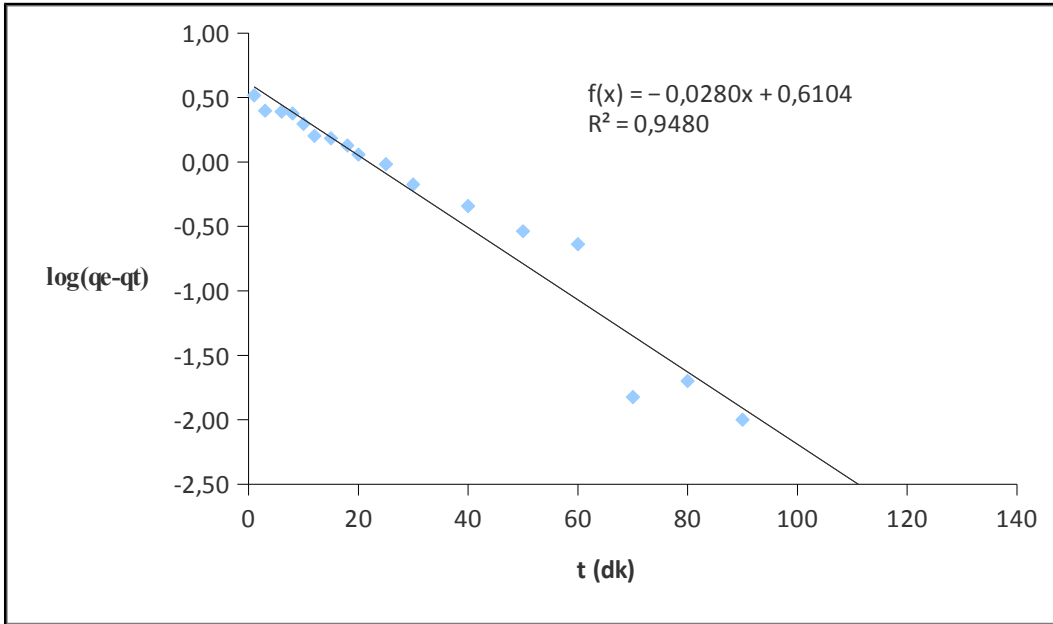
Şekil 6. 12. Kurşunun (50 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



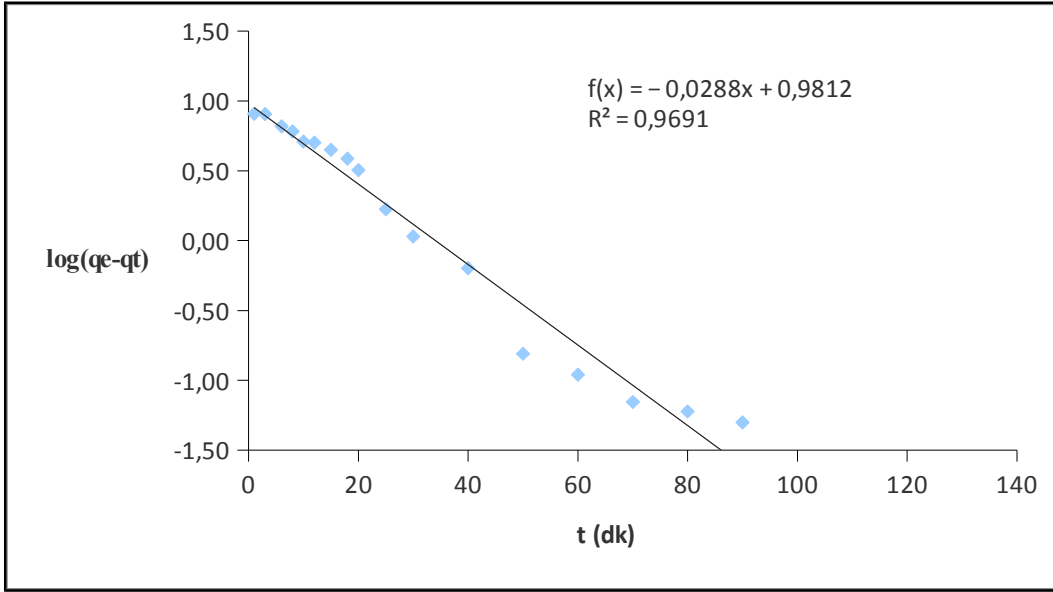
Şekil 6. 13. Kurşunun (100 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



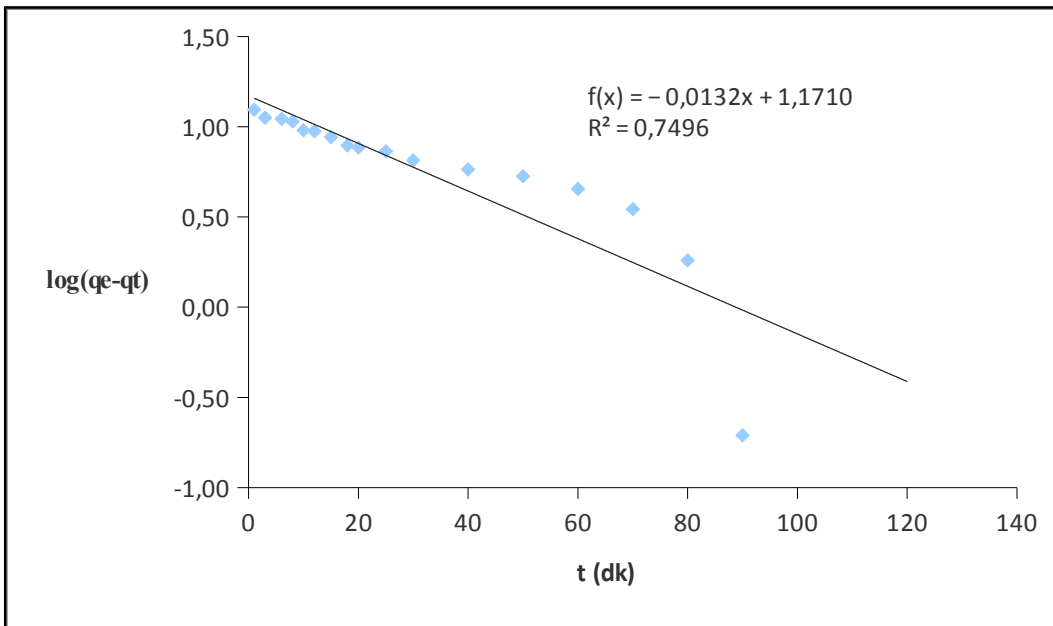
Şekil 6. 14. Kurşunun (150 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



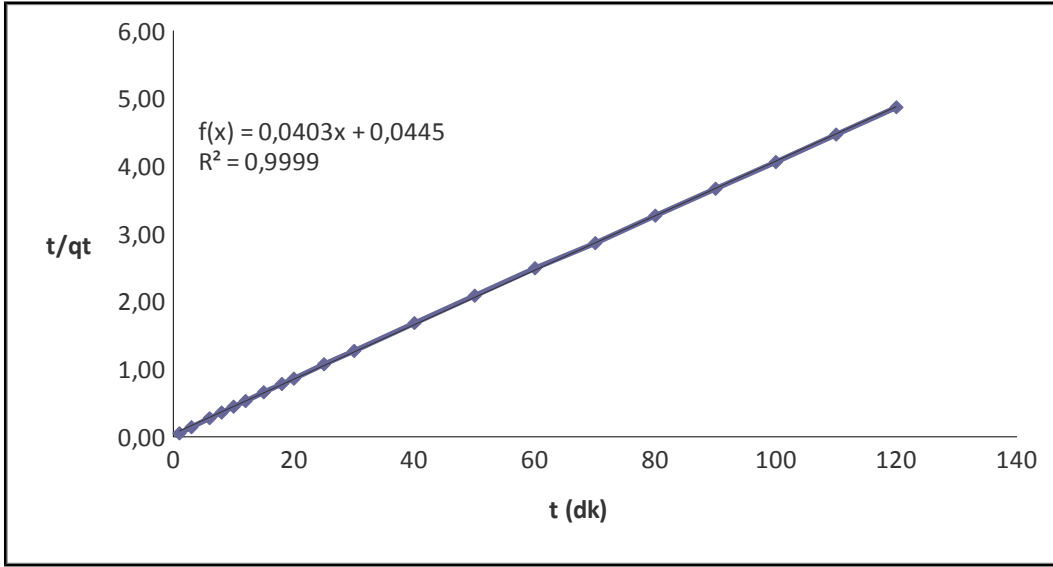
Şekil 6. 15. Kurşunun (50 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



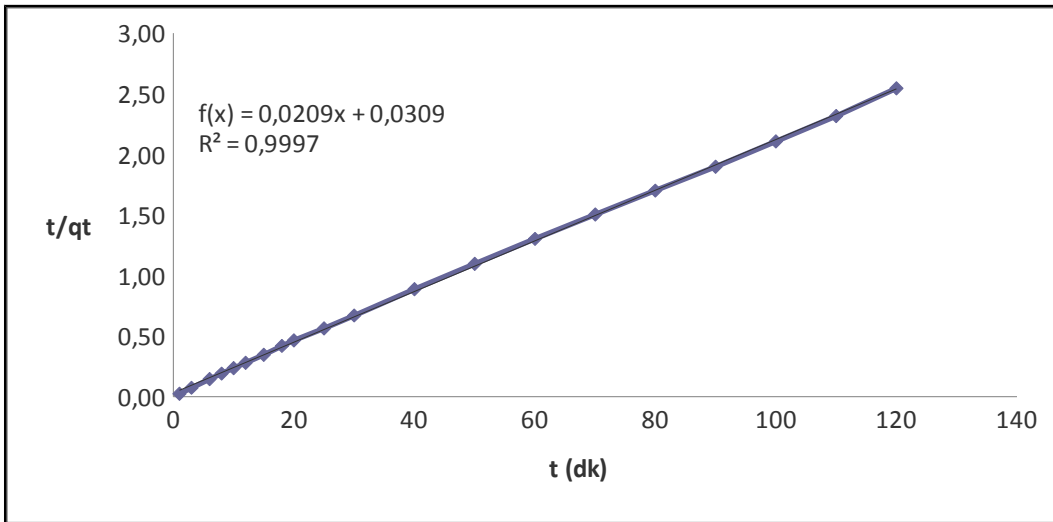
Şekil 6. 16. Kurşunun (100 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



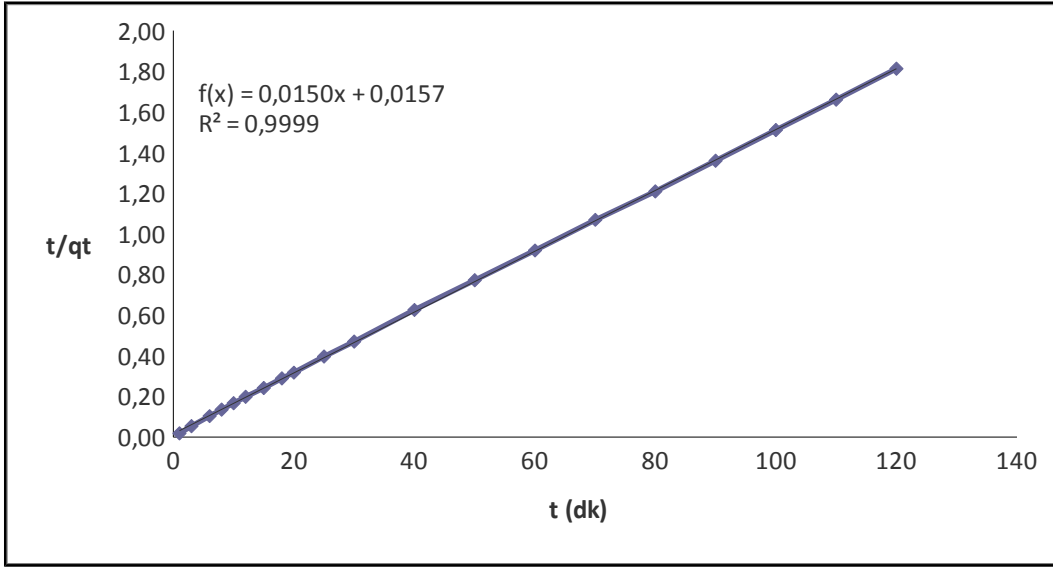
Şekil 6. 17. Kurşunun (150 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



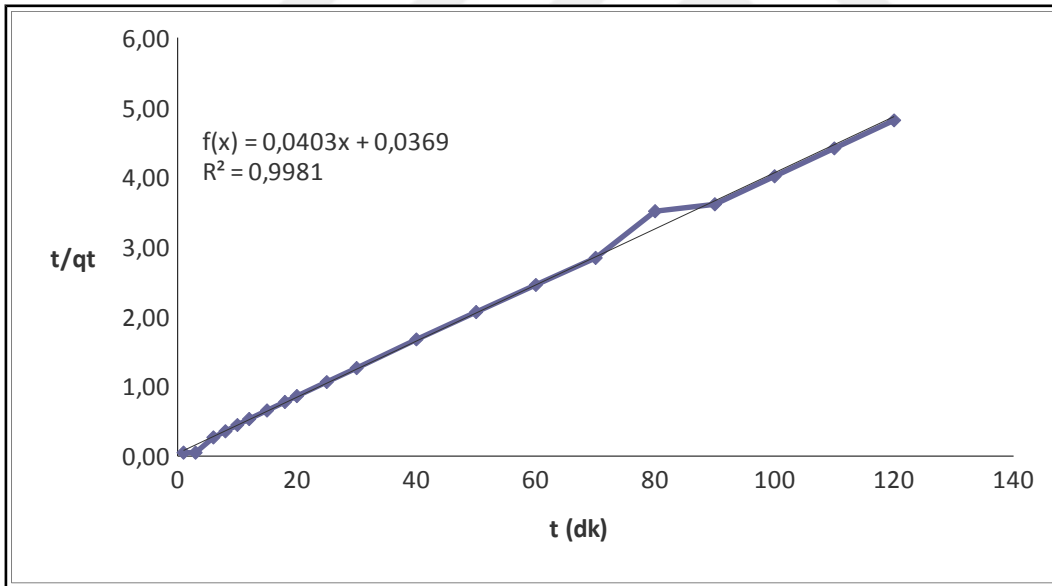
Şekil 6. 18. Kurşunun (50 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



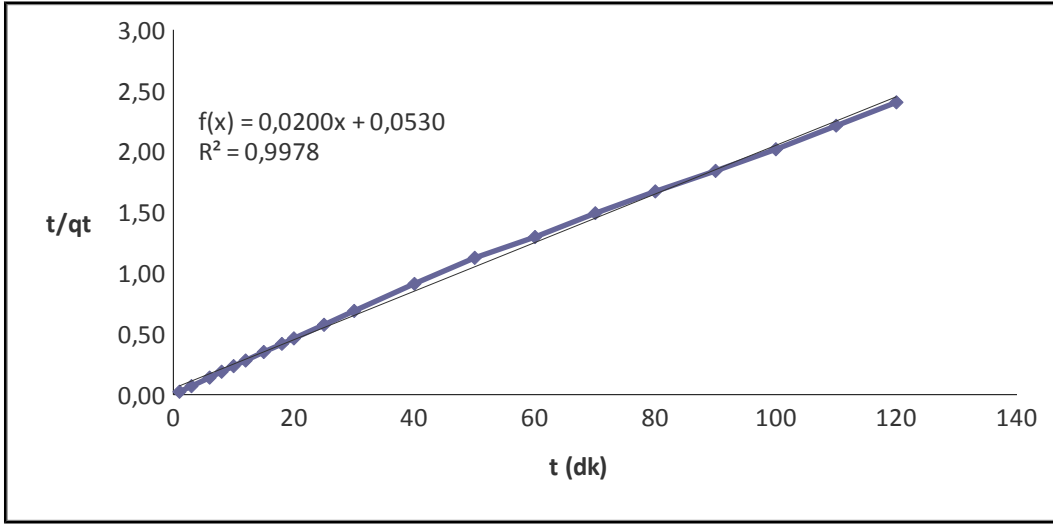
Şekil 6. 19. Kurşunun (100 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



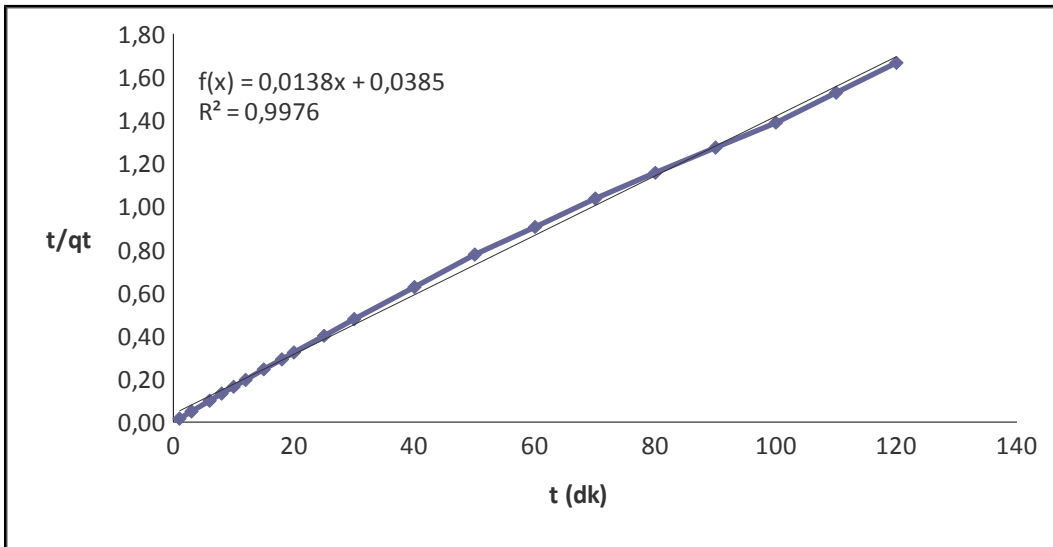
Şekil 6. 20. Kurşunun (150 ppm, 303 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



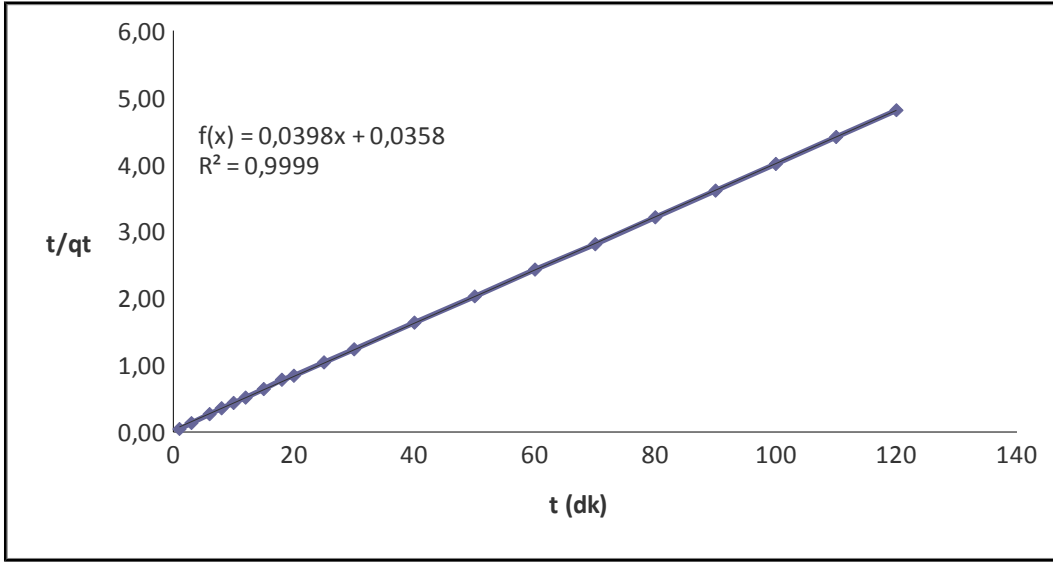
Şekil 6. 21. Kurşunun (50 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



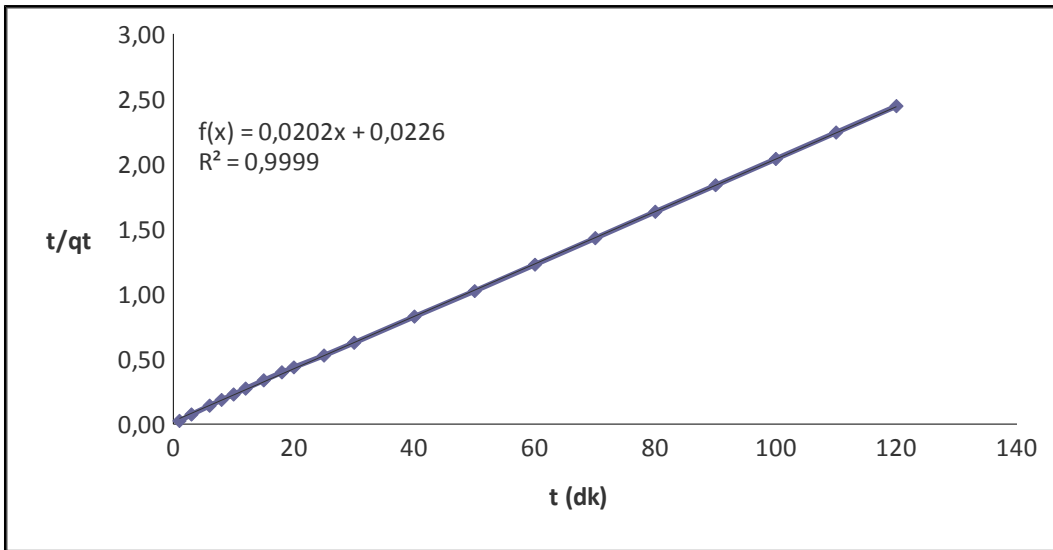
Şekil 6. 22. Kurşunun (100 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



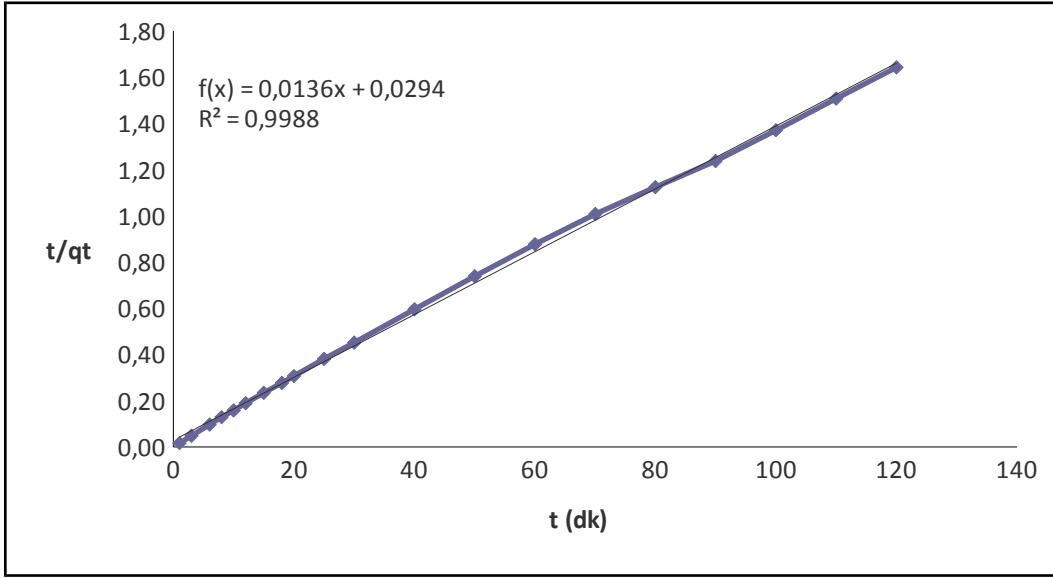
Şekil 6. 23. Kurşunun (150 ppm, 313 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



Şekil 6. 24. Kurşunun (50 ppm, 323 K) Portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci merteye kinetiğine sıcaklığın etkisi.



Şekil 6. 25. Kurşunun (100 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci merteye kinetiğine sıcaklığın etkisi.



Şekil 6. 26. Kurşunun (150 ppm, 323 K) portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sulu çözeltilerden boyarmaddelerin gideriminde Portakal Kabuğu artıklarından yaptığımız aktif karbonun kullanılabileceği bulunmuştur. Çinko klorür ($ZnCl_2$) ile aktive edilerek yaptığımız aktif karbonun çok iyi bir şekilde adsorplama yaptığı bulunmuştur.

Sıcaklık arttıkça k değerlerini aktif karbon için artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu eğilim absorpsiyon prosesinin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Langmuir ve Freundlich parametrelerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde korelasyon faktörü Freundlich için $R^2 > 0,9965$ bulunmasına karşın Langmuir izotermelerinde daha yüksek R^2 (0,9991) değerleri elde edilmiştir. Buda Kurşunun, Portakal Kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki sorpsiyonu lineer olmaması nedeniyle Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur.

Kurşunun aktif karbon üzerindeki sorpsiyonu incelendiğinde sorpsiyon izotermelerinin lineer olmaması sorpsiyon mekanizmasını hidrofilik dağılma dışında hidrojen bağı ve elektron alışverişine dayandığı söylenebilir. Bilindiği gibi adsorpsiyon prosesinde ortamın pH'ı çok önemli bir faktördür. Çünkü pH adsorbentin yüzey yüküne ve adsorbentin iyonlaşma derecesine etki etmektedir. Yaptığımız çalışma ortamın doğal pH'ında yapılmıştır.

Kurşun bütün sıcaklık değerleri için portakal kabuğu üzerindeki sorpsiyon kinetiğinin yakınlştırılmış ikinci mertebe kinetik modelle iyi uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. Korrelasyon faktörü R^2 0,99 'un üzerinde bulunmuştur.

Gibbs serbest entarpisinin (ΔG) negatif değeri Kurşun'nin aktif karbon üzerindeki sorpsiyonu kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔG değeri artan sıcaklıkla azalma eğilimindedir ki bu prosesin yüksek sıcaklıkta daha kolay yapılabileceği anlamına gelmektedir.

ΔS 'nin pozitif değeri sorpsiyon sırasında Kurşun çözeltisi ve aktif karbon ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Sorpsiyon prosesleri entapik ve entropik katkılarla oluşur ki bu tepkimenin kendiliğinden olup olmadığını açıklar. ΔH 'ın negatif değeri sorpsiyonun egzotermik olduğuna işaret etmektedir.

Yaptığımız çalışmanın, atıkların aktif karbon olarak değerlendirilmesinde öncü bir rol oynayacağı kanaatindeyim.



KAYNAKLAR

- Akbulut, M.E., 2015. *Linyit ve biyokütle karışımından aktif karbon üretimi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi)*. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Ankara.
- Akyıldız, H. 2007. *H₃PO₄ aktivasyonu İle zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Alacabey, İ. , 2014, *Doğal ve Aktive edilmiş Van Gölü Sediment (dip çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi Doktora Tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Van.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Mohai, F., 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones. ***Chemosphere*, 39 (12):** 2087-2096.
- Alp, E. 2005. *Aromatik bileşiklerin zeolit katalizörler üzerinde transalkilasyonu ve disproporsiyonu (Yüksek Lisans Tezi)*. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Ankara.
- Ay, Z., 2002. Bentonit Üzerine Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu, (yüksek lisans tezi) SÜ, Sakarya.35.
- Babel, S. and Kuriniawon, T.A. , 2003. “Low-Cost adsorbents for heavy metals aptolce from contaminated water: a rewiew”. ***Journal of Hazardous Materials* 97 (1–3):** 219–243.
- Bergaya, F. ve Lagaly, G. (2001), “Surface modification of clay minerals”, ***Applied Clay Science*, 19** , 1-3.
- Berkem , A.R., Baykut, S, 1980. *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No :42*, s:1111.
- Bilgin, A., Balkaya, N. 2003. Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kurupelit, SAMSUN.

- Bonczek, J.L., Harris, W.G. ve Nkedi-Kizza, P. (2002), “Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite,” *Clays and Clay Minerals*, **50**, 11-17.
- Çiçek, H., 2005. *Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi), Fırat Ü. Fen Bil. Ens., 114 s.
- Depci, T., Ali Rıza Kul, Yunus Önal, 2012. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems. *Chemical Engineering Journal*, 224–236.
- Doğan, A., 1989. *Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, (yüksek lisans tezi, basılmamış) AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdem, B., 2004. “Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, (yüksek lisans tezi, basılmamış) AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**: 451-465.
- İleri R, Sümer B, Şengörür B (1993) Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermlerinin Araştırılması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, **7**, 39-45.
- İmamoğlu, M., 1996. *Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu (II) ve Cd (II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması*, (yüksek lisans tezi) SÜ, Sakarya.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2003. Metallerin Çevresel Etkileri. *Tmmob Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, **136**: 47 – 53.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000. Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology*, **18**: 177-184.
- Kayacan, S., 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Ü. Fen Bil. Ens., 85 s.

- Kılıç, M., 2009. *Euphorbia rigida*'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi (Yüksek Lisan Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Eskişehir.
- Leboda, R., Mendyk, E., & Tertykh, V. A. (1996). Effect of medium pH on hydrothermal treatment of silica gels (xerogels) in an autoclave. *Materials chemistry and physics*, **43(1)**, 53-58.
- Li, Z. ve Bowman, R.S. (2001), "Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite," *Water Research*, **35** , 3771-3776.
- MA Al-Ghouti, MAM Khraisheh, SJ Allen, MN Ahmad *Journal of Environmental Management* **69 (3)**, 229-238.
- Mc Dougall, G.J. and Handcock, R.D., 1980. Activated carbons and gold-A literature survey. *Minerals Science Engineering*, **2(12)**; 85-99.
- Öncü, E.M., 2006. *Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Eskişehir.
- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2004), "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite", *Journal Colloid Interface Science*, **280** , 44-54.
- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2005), "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **266** , 73-81.
- Özcan, A. ve Özcan, A.S. (2005), "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite," *Journal of Hazardous Materials*, **125** , 252- 259.
- Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S. (2006a), "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **277** , 90-97.
- Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S. (2006b), "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite," *Journal of Hazardous Materials*, **129** , 244-252.

- Özer, A.,1994. *Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii kütle adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi, (doktora tezi basılmamış)*, FÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269.
- Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.
- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara*, 633-653.
- Tatlı, İ.A., 2003. *Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi (yüksek lisans tezi)* HÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tsitsishvili, G.V., Andrisnikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. 1992. Natural Zeolites. Ellis Horwood.
- Wieder, R.K., 1990. Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. *Water, Air and Soil Pollution*, **53**: 391-400.
- Yavuz, Y., 1998. *Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi, (yüksek lisans tezi)* AÜ, Çevre Mühendisliği,Eskişehir,75.
- Yıldırım, E., 2003. *Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, (yüksek lisans tezi)*, GÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,Ankara,57
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997.*Enstrümental Analiz Yöntemleri*, İkinci Baskı. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. 64(1):*93-95.
- Yıldız, S., 1995. “Fizikokimya”, 1. Baskı, *Bizim Büro Basımevi*, Konya

ÖZ GEÇMİŞ

Melike YILDIZ, 1979 yılında Antalya’da doğdu. İlk Orta ve Lise eğitimini Antalya’da tamamladı. 1996 yılında girdiği Celâl Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2000 yılında bitirdi. 2000-2002 yılları arasında Antalya Zafer Dershanesi’nde öğretmenlik yaptı. 2002 yılında Van Özalp Sağmalı İlköğretim Okulu’nda sınıf öğretmenliği yapmaya başladı. 2003 yılında Van Hasan Ali Yücel İlköğretim Okuluna atındı. 2005 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı. 2008 yılında Antalya Atatürk Anadolu Lisesi’ne Kimya öğretmeni olarak atandı. Hâlâ Atatürk Anadolu Lisesi’nde kimya öğretmenliği yapmakta. Evli 2 çocuk annesidir.

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih:10/04/2017

Tez Başlığı / Konusu:

PORTAKAL KABUKLARINDAN KİMYASAL AKTİVASYONLA AKTİF KARBON ELDESİ KARAKTERİZASYONU VE KURŞUNUN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 85 sayfalık kısmına ilişkin, 10/04/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 16 (onaltı) tir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

M. Zina
Tarih ve İmza
10.04.2017

Adı Soyadı: Melike YILDIZ

Öğrenci No: **15311210155**

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: FİZİKO KİMYA

Statüsü: Y.Lisans ☒ Doktora ☐

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR

Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL

ENSTİTÜ ONAYI

UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

11.04.2017

(Unvan, Ad Soyad, İmza)