



**BİYOATIKLARLA TOKSİK ESER ELEMENTLERİN
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİNDE ANALİTİK
PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU**

Yük. Kim. Maruf Hurşit DEMİREL

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

ARALIK-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOATIKLARLA TOKSİK ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE
TAYİNİNDE ANALİTİK PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU



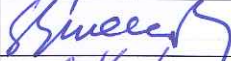


DOKTORA TEZİ

Yük. Kim. Maruf Hürşit DEMİREL

(121117202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Kasım 2018

Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Aralık 2018

Tez Danışmanı:	Prof. Dr. Mehmet YAMAN (F.Ü.)	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ (F.Ü.)	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Şemsettin CİVELEK (F.Ü.)	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE (İ.Ü.)	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Selim ERDOĞAN (İ.Ü.)	

ARALIK-2018

ÖNSÖZ

Bu çalışmada doğal biyoatıkların farklı kimyasallarla modifiye edilmesiyle elde edilen biyoadsorbanlar kullanılarak öncelikle ppb düzeyindeki derişimlere sahip standart toksik metal çözeltileri önderiştirilip optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Daha sonra optimum koşullarda çalışmak suretiyle doğal su örneklerindeki toksik metaller önderiştirilmiştir. Son olarak, önerilen metod doğal örneklerde Cd, Cr, Ni, U ve Pb tayinine uygulanmıştır. Ölçümlerde ICP-MS kullanılmıştır.

Deneysel ve teorik olarak bana her zaman yol gösterici olan akademik danışmanım çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet YAMAN 'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim. Başta eşim ve çocuğum olmak üzere desteklerini hep yanımda hissettiğim tüm aileme şükranlarımı sunuyorum. Deneysel çalışmalarımnda bana yardımcı olan Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE, Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU ve Uzm. Burak Bircan 'a minnettarlığımı ifade etmek istiyorum. Ayrıca bölümdeki asistan arkadaşlarıma ve aynı laboratuvarı paylaştığımız arkadaşlara teşekkür ediyorum.

Doktora kapsamında 14.21 nolu proje ile tezimizi destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi 'ne teşekkür ediyorum.

Maruf Hurşit DEMİREL
ELAZIĞ –2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XV
KISALTMALAR.....	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Eser Metallerin Canlılardaki Rolü.....	3
2.1.1. Canlı Metabolizmalara Giren Kurşunun Kaynakları ve Canlıya Etkisi.....	4
2.1.2. Canlı Metabolizmalara Giren Kadmiyum Kaynakları ve Canlıya Etkisi.....	6
2.1.3. Canlılardaki Nikelin Kaynakları ve Etkisi.....	7
2.2. Önderiştirme.....	8
2.2.1. Önderiştirmede Eser Verimi.....	9
2.2.2. Önderiştirme Faktörü.....	10
2.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	10
2.2.4. Örnek Miktarının Önderiştirme Üzerine Etkisi.....	11
2.2.5. İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Metotları.....	11
2.3. Aktif Karbon.....	18
2.4. Aktif Karbonun Tarihsel Gelişimi.....	19
2.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Materyaller.....	22

2.6. Aktivasyon İşlemi.....	23
2.6.1. Fiziksel Aktivasyon İşlemi	24
2.6.2. Kimyasal Aktivasyon İşlemi.....	24
2.7. Aktif Karbon Çeşitleri	24
2.8. Aktif Karbonun Yaygın Kullanım Alanları	25
2.8.1. Sıvı Fazdaki Uygulamalar	26
2.8.2. Gaz Fazdaki Uygulamalar	29
2.9. Aktif Karbonun Tüketimi.....	31
2.10. Analiz Yöntemleri	32
2.10.1. Karakterizasyon yöntemleri.....	32
2.10.2. Nicel analiz yöntemleri.....	35
2.11. Analizin Performans Ölçütleri.....	36
2.11.1. Metodun Doğruluğu ve Kesinliği.....	36
2.11.2. Metodun Duyarlılığı	38
2.11.3. Çalışma Aralığı	38
2.11.4. Sinyal/Gürültü Oranı	38
2.11.5. Student (t) testi	39
2.12. Katı Faz Ekstraksiyonuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar	39
2.13. Adsorpsiyon İzotermi	40
2.13.1. Langmuir izotermi	41
2.13.2. Freundlich izotermi	41
3. MATERYAL-METOD	45
3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	45
3.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler	45
3.3. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması.....	46
3.3.1. Tampon Çözeltilerinin (pH 3-6 aralığında) Hazırlanması.....	47
3.4. Örneklerin Temini	47

3.5. Biyokütlelerin Sentezi.....	48
3.5.1. H ₂ SO ₄ ile modifikasyon	48
3.5.2. Sitrik asit ile modifikasyon.....	50
3.6. Biyokütlelerin Karakterizasyonu.....	50
3.6.1. IR Spektroskopisi İle Karakterizasyon.....	50
3.6.2. SEM İle Karakterizasyon.....	51
3.6.3. BET İle Karakterizasyon	51
3.7. ICP - MS ile Metallerin Tayini.....	51
3.8. Önderiştirme işlemleri için optimizasyon çalışması.....	55
3.8.1. Önderiştirme işlemi	55
3.9. Optimizasyon Çalışmaları.....	56
3.9.1. pH aralığının belirlenmesi	56
3.9.2. Karıştırma süresinin belirlenmesi	56
3.9.3. Optimum Başlangıç Hacminin Önderiştirme Üzerine Etkisi	57
4. BULGULAR	58
4.1. Sentezlenen biyokütlelerin IR ile karakterizasyonu	58
4.1.1. Elde edilen biyokütle temelli aktif karbonların ticari aktif karbonla karşılaştırılması.....	72
4.2 Sentezlenen biyokütlelerin SEM ve EDX ile karakterizasyonu.....	72
4.3. Sentezlenen biyokütlelerin BET ile karakterizasyonu.....	100
4.4. Önderiştirme Üzerine pH Etkisi.	108
4.5. Önderiştirme işlemine karıştırma süresinin etkisi	113
4.6. Doğal Örneklerde Metal Tayinleri ve literatürdeki verilerle karşılaştırılması.....	118
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	120
6. ÖNERİLER.....	122
7. KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	129

ÖZET

Bu çalışmada, ppb düzeyindeki toksik eser metallerin önderiştirilerek ppm düzeyine çıkarılması ve tayin edilmesinde kullanılmak üzere, ekonomik ve çevre dostu biyokütle temelli aktif karbon sentezi hedeflenmiştir. Bu amaçla, ananas yaprağı, elma posası, muz salkımı, portakal posası, zeytin çekirdeği, fındık, hindistan cevizi, nar, fıstık, badem, ceviz, muz ve portakal kabuğu gibi zirai atıklar, H₂SO₄ ve sitrik asit gibi kimyasal maddelerle modifiye edilerek, yüksek sıcaklıklarda piroliz sonucu aktif karbonlar elde edilmiştir. Böylece hazırlanan adsorbanlar, FTIR, SEM, EDX ve BET yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Önderiştirme basamağında, analitik parametrelerin optimizasyonu için çalışma pH 'ı, karıştırma süresi ve ilk hacim gibi şartlar çalışılmıştır. Sentezlenen adsorbanlar, optimize edilen şartlarda, doğal sularda ppb düzeylerinde bulunan Cd, Pb, Ni, Cr ve U gibi toksik elementlerin tayinde önderiştirme amacıyla kullanılmıştır. Buna göre sülfürik asitle modifiye edilmiş fıstık ve ceviz kabuğu için pH:6, badem kabuğu için pH:4 ve muz kabuğu için pH:3 optimum değer olarak bulunurken, karıştırma süresiyle ilgili olarak: muz kabuğu için 30, diğerleri için 45 dakika en iyi değer olarak bulunmuştur. Sitrik asitle modifiye edilmiş adsorbanlarda; badem ve ceviz kabuğu için pH:4, muz kabuğu için pH:6 ve portakal kabuğu için pH:3 optimum değer olarak belirlenirken, karıştırma süreleri ilgili olarak, badem ve ceviz kabuğu için 45, muz ve portakal kabuğu için ise 60 dakika yeterli bulunmuş, ve ilk hacimin etkisi için 150 mL çalışılan bütün adsorbanlarda uygun tespit edilmiştir. Ölçümlerde, çoklu element tayininin aynı anda yapılabildiği ICP - MS yöntemi kullanılmıştır.

Optimum şartlardaki önderiştirme işlemlerinin uygulanmasıyla, doğal sulardaki Cd, Pb, Ni, Cr ve U derişimleri sırasıyla 0.05 – 0.70, 0.1 – 6.5, 0.3 – 19, < ts(0.5) – 15.0 ve 0.02 - 55 ng / mL aralığında bulundu. Van gölünde uranyum hariç, bulunan konsantrasyonlar çalışılan bütün elementler için Dünya sağlık örgütünün müsaade ettiği sınır değerlerinin altında gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Önderiştirme, Toksik metal, Katı faz ekstraksiyonu, ICP-MS

SUMMARY

Optimization of Analytical Parameters in Preconcentration and Determination of Toxic Trace Elements with Biowastes

In this study, economic and environment friendly biomass-based activated carbon (AC) synthesis is aimed to be used in the the determination of toxic trace metals by preconcentration of ppb levels to ppm. For this purpose, agricultural waste such as pineapple leaf, apple pulp, banana bunch, orange pulp, olive seed, hazelnut shell, coconut shell, pomegranate shell, peanut shell, almond shell, walnut shell, banana and orange peel were chemically modified with reagents including H₂SO₄ and citric acid, and then activated carbon were synthesized by pyrolysis at high temperature. The adsorbents prepared were characterized by FTIR, SEM, EDX and BET methods. In the preconcentration step, the conditions such as working pH, mixing time and first volume were studied to optimize the analytical parameters. The synthesized adsorbents were used for preconcentration of toxic elements such as Cd, Pb, Ni, Cr and U at the ppb levels in natural waters, under optimized conditions.

Accordingly, pH: 6 for the peanut and walnut shells modified with sulfuric acid, pH: 4 for the almond shell and pH: 3 for the banana peel were found as optimum values. Related with stirring time, 30 min. for the banana peel and 45 min. for the others was found for sulfuric acid - modified AC. The values for citric acid-modified adsorbents are pH: 4 for the almond and walnut shells, pH: 6 for the banana peel and pH 3 for the orange peel were obtained as the optimum conditions. Similarly, 45 min. for the almond and walnut shells and 60 min. for the banana peel and orange peel were found to be the optimum stirring time, and 150 mL as optimum first volume. The ICP-MS method was used to measure due to its capable the multiple elements at the same time.

At the optimum conditions, the concentrations of Cd, Pb, Ni, Cr and U in the natural waters were found to be 0.05 - 0.70, 0.1 - 6.5, 0.3 - 19, <ts (0.5) - 15.0 and 0.02 - 55 ng / mL, respectively. The concentrations obtained except for U in the Van Lake are below the limit values permitted by the World Health Organization (WHO) for all studied elements.

Key Words: Biomass, Pretreatment, Toxic metal, Solid phase extraction, ICP-MS

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması	13
Şekil 2.2 Aktif karbonun gözeneklerinde gerçekleşen kimyasalların adsorpsiyonun gösterimi.....	16
Şekil 2.3 Aktif karbona ait gözeneklerin şekilsel gösterimi.....	19
Şekil 2.4 Bitkisel ham materyallerde olması muhtemel fonksiyonel gruplar içeren halkalı bileşikler	23
Şekil 2.5 Aktif karbonun dış ve iç yüzeyine ait ayrıntılı gözenek yapısı.....	25
Şekil 2.6 Aktif karbonun sıvı fazdaki uygulamalarının yaygın kullanım alanlarının bağlı oranlarını gösteren dairesel grafikte gösterimi	29
Şekil 2.7 Aktif karbonun gaz fazdaki uygulamalarının yaygın kullanım alanlarının bağlı oranlarını gösteren dairesel grafikte gösterimi	31
Şekil 2.8 Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi.....	42
Şekil 2.9 BET izotermine göre adsorpsiyonun gerçekleştiği tabakaların şekilsel gösterimi	44
Şekil 3.1 Bitkisel biyokütlelerin H ₂ SO ₄ ile modifikasyonu ve aktif karbon eldesi şeması.....	49
Şekil 3.2 Bitkisel biyokütlelerin sitrik asit ile modifikasyonu ve aktif karbon eldesi şeması	50
Şekil 3.3 Cd için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği.....	52
Şekil 3.4 Cd için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği.....	52
Şekil 3.5 Cr için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	52
Şekil 3.6 Cr için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	53
Şekil 3.7 Ni için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	53
Şekil 3.8 Ni için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	53
Şekil 3.9 Pb için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	54
Şekil 3.10 Pb için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	54
Şekil 3.11 U için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	54
Şekil 3.12 U için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği	55

Şekil 3.13 Biyokütle temelli aktif karbon için önderiştirme işlem basamakları	56
Şekil 4.1 Ananas yaprağı + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	58
Şekil 4.2 Ananas yaprağı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	59
Şekil 4.3 Antep fıstığı kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	60
Şekil 4.4 Ceviz kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	61
Şekil 4.5 Ceviz kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	62
Şekil 4.6 Fındık kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	63
Şekil 4.7 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	64
Şekil 4.8 Muz kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	65
Şekil 4.9 Muz koçanı + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	66
Şekil 4.10 Muz koçanı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	67
Şekil 4.11 Nar kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	68
Şekil 4.12 Portakal posası + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	69
Şekil 4.13 Zeytin çekirdeği + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun IR spektrumu	70
Şekil 4.14 Ticari aktif karbona ait IR spektrumu	71
Şekil 4.15 Ananas yaprağı + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	73
Şekil 4.16 Ananas yaprağı + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	73

Şekil 4.17 Ananas yaprağı + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	74
Şekil 4.18 Ananas yaprağı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	75
Şekil 4.19 Ananas yaprağı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	75
Şekil 4.20 Antep fıstığı + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	76
Şekil 4.21 Antep fıstığı kabuğu H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	77
Şekil 4.22 Antep fıstığı + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	77
Şekil 4.23 Ceviz kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	78
Şekil 4.24 Ceviz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	79
Şekil 4.25 Ceviz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	79
Şekil 4.26 Ceviz kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	80
Şekil 4.27 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	81
Şekil 4.28 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	81
Şekil 4.29 Fındık kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	82
Şekil 4.30 Fındık kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	83

Şekil 4.31 Fındık kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	83
Şekil 4.32 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri.....	84
Şekil 4.33 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	85
Şekil 4.34 Muz kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	86
Şekil 4.35 Muz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	86
Şekil 4.36 Muz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	87
Şekil 4.37 Muz koçanı + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	88
Şekil 4.38 Muz koçanı + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	88
Şekil 4.39 Muz koçanı + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	89
Şekil 4.40 Muz koçanı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	90
Şekil 4.41 Muz koçanı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	90
Şekil 4.42 Muz koçanı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	91
Şekil 4.43 Nar kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	92
Şekil 4.44 Nar kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri. (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	92

Şekil 4.45 Nar kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu	93
Şekil 4.46 Portakal kabuğu + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	94
Şekil 4.47 Portakal kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri.....	95
Şekil 4.48 Portakal posası + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	96
Şekil 4.49 Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	96
Şekil 4.50 Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu	97
Şekil 4.51 Zeytin çekirdeği + H ₂ SO ₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri	98
Şekil 4.52 Zeytin çekirdeği + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)	98
Şekil 4.53 Zeytin çekirdeği + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	99
Şekil 4.54 Ananas yaprağı + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği.....	100
Şekil 4.55 Ananas yaprağı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği	101
Şekil 4.56 Ceviz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği.....	101
Şekil 4.57 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği.....	102
Şekil 4.58 Fındık kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği.....	103
Şekil 4.59 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği	103

Şekil 4.60 Muz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği	104
Şekil 4.61 Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği.....	105
Şekil 4.62 Muz koçanı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği.....	106
Şekil 4.63 Muz koçanı + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği	106
Şekil 4.64 Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği	107
Şekil 4.65 Antep fıstığı kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	108
Şekil 4.66 Badem kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	109
Şekil 4.67 Badem kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	109
Şekil 4.68 Ceviz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	110
Şekil 4.69 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	111
Şekil 4.70 Muz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	111
Şekil 4.71 Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	112
Şekil 4.72 Portakal kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği.....	113
Şekil 4.73 Antep fıstığı kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde U ve Pb için karıştırma süresi – verim grafiği.....	114
Şekil 4.74 Badem kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği.....	114
Şekil 4.75 Ceviz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde Pb, Ni ve Cr metalleri için karıştırma süresi – verim grafiği	115

Şekil 4.76 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği.....	116
Şekil 4.77 Muz kabuğu + H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin Pb ve Ni metalleri için önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği	116
Şekil 4.78 180. Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin Ni için önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği.....	117
Şekil 4.79 Portakal kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin Ni için önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği	118



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1 WHO'ya göre bazı toksik eser elementlerin gıdalar yoluyla alınabilecek günlük konsantrasyonları	8
Tablo 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma ölçütleri.....	15
Tablo 2.3 Aktif karbonların bazı önemli kullanım alanları.....	26
Tablo 2.4 Aktif karbonların ülkelere göre tüketim alanları yüzdesi.....	32
Tablo 3.1 ICP-MS ile metal tayininde uygulanan şartlar	46
Tablo 3.2 Biykütle kaynağı olan bitkiler ile ilgili bilgiler	48
Tablo 4.1 Bazı doğal sularda ICP-MS ile elde edilen metal konsantrasyonları (ppb).....	119

KISALTMALAR

SEM	: Scannin Electron Microscobe
BET	: Brauner – Emmett – Teller Kuramı
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
g	: Gram
EDX	: Energy Dispersive X – Ray Analyzer
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
µg	: Mikrogram
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
NAA	: Nötron Aktivasyon Analiz
ng	: Nanogram
pg	: Pikogram
ppb	: Milyarda bir
ppm	: Milyonda bir
t.s	: Tayin sınırı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Çevre ve biyolojik örneklerin analiz metodlarındaki gelişmelere rağmen önderiştirme işlemlerine olan ilgi azalmamakta aksine artmaktadır. Bunun başlıca nedenleri arasında, duyarlılığı daha iyi olan grafit fırınlı AAS ve ICP-MS gibi metotlarda yüksek maliyet, yüksek analiz sarfiyatı ve uzman kullanıcı gerektirmelerinin yanı sıra matriks interferensleri (girişimleri) gibi dezavantajları sayılabilir. Özellikle, su ve biyolojik örneklerde ppb düzeylerinde bile toksik olan Cd, Pb, Ni, Cr ve U gibi inorganik eser elementlerin bu örneklerden uzaklaştırılmasında önderiştirme parametrelerinden yararlanılacak olması bu ilgiyi güncel tutmaktadır. Bu amaçla, tarihi süreç içerisinde ligandlarla birlikte kullanılan adsorbanlar analiz maliyetini arttırmaktadır. Fıstık, badem, ceviz, muz ve portakal kabuğu gibi zirai atıkların kimyasal modifikasyonu ile elde edilecek adsorbanların, bu amaçla kullanılması bu metoda ayrı bir üstünlük kazandırmaktadır.

Aktif karbonlar çok farklı orjinli malzemelerden hazırlanır. Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan malzemeler odun, kömür ve yanı sıra cevizi kabuğu olmuştur. Bunlardan hazırlanan aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmıştır. Son 10 yılda ise şeftali çekirdeği, kayısı çekirdeği kabuğu, badem kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve şeker kamışı gibi doğal atıklardan maliyeti düşük aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Aktif karbon sentezi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştirilir [1]. Fiziksel metotta ham maddeye 700 – 1100 °C aralığında hava, su buharı veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir. Kimyasal metotta ise ham madde kimyasal aktivasyon için kimyasal ajanları kullanılarak 400 – 900 °C aralığında ısı işleme tabi tutulur [2].

Fiziksel veya kimyasal metotlar ile hazırlanan aktif karbonlar, çoğunlukla doğadaki en iyi çözücü olan suların temizlenmesi ve arıtılması işlemlerinde kullanılabilirler. Su, doğal halinde içeriğinde pek çok çözülmüş madde, katı parçacık ve canlı organizma içerir. Suyu karışan maddeler, suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirirler ki, bu olay su kirliliği olarak tanımlanmaktadır. Bu olaylar ekolojinin olumsuz etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve günden güne doğadaki suların sahip oldukları özümleme ve kendini temizleme kapasitesinin de azalmasına veya yok olmasına yol açabilirler [3].

Suyun içeriğinde bulunan ağır metal iyonlarının varlığı her geçen gün artmış bu da ciddi çevre sorunlarını beraberinde getirmiştir [4]. Atık sulardan Pb, Ni, Cu, Co ve Cd gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasına ilişkin olarak; çöktürme, ekstraksiyon, elektroliz gibi farklı proseslerin bazı özel uygulamalarında iyi sonuçlar gözlenmiştir. Ancak bu prosesler, düşük derişimlerdeki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında çok fazla etkili olmamışlardır. Son yıllarda, seyreltik sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için, aktif karbon kullanılmış, çevresel ve ekonomik etkiler tümüyle ele alındığında çok uygun bir yöntem olduğu kabul edilmiştir. Az enerji harcanması ve neredeyse yok denecek kadar az kimyasal kullanılması aktif karbon kullanımını her geçen gün daha da yaygınlaştırmıştır [5].

Bu çalışmada, farklı zirai atıklar kullanılarak sülfürik asit ve sitrik asit gibi kimyasallarla modifiye edilip azot ortamında piroliz edilerek farklı gözenek yapılarına sahip biyokütle temelli aktif karbonlar elde edildi, öğütüldü ve elendi. Aktif karbonların karakterizasyonu için FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) ve BET (Brunauer – Emmett – Teller) cihazları kullanıldı.

Aktif karbonlar düşük konsantrasyona sahip farklı toksik elementlerin önderiştirilmesinde kullanıldı. Bu amaçla 0.05 g aktif karbon kullanılarak optimum ilk hacim 150 mL olarak belirlendi. 150 mL 'lik model metal çözeltilere 10 mL tampon çözeltisi ilave edilerek optimum pH 'lar belirlendi. Çözeltilerin farklı temas süreleri çalışıldı. Optimum karıştırma süresince karıştırılıp sonra süzüldü ve süzüntülerin toksik metal derişimleri ICP – MS cihazı ile analiz edilerek metod geliştirildi. Bu metod, doğal sulara uygulandı. Sulardaki Kadmiyum, Kurşun, Nikel, Krom ve Uranyumun derişimleri sırasıyla 0.05 – 0.70, 0.1 – 6.5, 0.3 – 19, < ts–15.0 ve 0.02 – 55 ng/mL aralığında bulundu.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Metallerin Canlılardaki Rolü

Tabiatta ağır metallerin çeşitli bileşimleri yüksek konsantrasyonda alındığında canlıların bütün biyolojik fonksiyonlarını negatif yönde etkiledikleri bilinmektedir. Bu ağır metallere uzun zaman boyunca maruz kalındığında kansere bile sebebiyet verebildiği veya az bir zaman zarfında da olsa yüksek miktarda maruz kalınması halinde ise direkt ölümle dahi sonuçlanabilmektedir.

İnsan dokularında 40'tan fazla element bulunmaktadır. Bunlardan organizmada ciddi metabolik öneme sahip olanları gerekli elementler olarak adlandırılırlar. Farklı ortamlardaki bileşikler derişimlerine bağılı olarak major, minör ve eser olmak üzere 3 kısımda incelenirler. Majör bileşenler; derişimleri % 0.1 'den daha büyük bileşenleri tanımlarken, minör bileşen; derişimleri % 0.1 – 100 ppm aralığında olan derişimler için kullanılmaktadır. Eser bileşenler ise; derişimleri 100 ppm'den küçük olanları tanımlamaktadır. Son zamanlarda ppb düzeyindeki konsantrasyonlar için ise ultra eser terimi de yaygın olarak kullanılmaktadır.

- İnsan dokusunda majör düzeyde bulunan elementler Mg, Cl, Na, Ca, S ve P 'dir.
- Eser elementleri (< 100 ppm) üç grupta sınıflandırırızak:
- Gerekli eser elementler: Co, Mn, Cr, Cu, Fe, Zn, Se, V.
- Gerekli olmayan, tedavi maksadıyla kullanılan eser elementler:, Li, Pt, Bi, Al, Ga, Au.
- Gerekli olmayan ve toksik elementler: Ni, Cd, Te, Ti, As, Pb, Sb, Hg, Ag.

Gerekli eser elementler içeriğinde metal bulunan enzimlerin gerekli bileşeni olarak veya enzim – metal komplekslerinde aktivatör olarak işlev görürler [6]. Gerekli olmayan ve canlı organizmaya girdiğinde toksik etki gösteren eser elementler, canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işlevlerini etkiler. Gerekli ve gerekli olmayan tüm eser elementlerin organizmada müsaade edilen derişiminin üzerinde

istenmeyen veya tanımlanamayan etkilerinin olduğu belirtilmiştir [7]. İnsan metabolizmasındaki eser element düzeyi yaşadığı bölgenin durumuna göre değişiklik gösterebilmektedir. Özellikle kandaki eser element miktarı günlük tüketilen gıdalara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

2.1.1. Canlı Metabolizmalara Giren Kurşunun Kaynakları ve Canlıya Etkisi

Kurşun; toprak, su ve hava yoluyla; tükettiğimiz gıdalara karışarak biyolojik sistemlere giren çok etkili zehirleyici özelliklere sahip ve sanayide de yaygın olarak kullanılan zararlı metallere aittir. Sanayide yaygın olarak kullanılmasının sebepleri, yumuşak ve dövülebilir olması, kıymetli alaşımlar meydana getirmesi ve erime noktasının düşük olmasıdır. Günümüz dünyasında Pb yaygın kaynaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- İçme suyu şebeke boruları,
- Kurşun kalay alaşımlı kaplar,
- Benzine katkı (yakın zamanda kaldırıldı),
- Pb içerikli boyalar (1940 yılına kadar duvar boyalarında beyaz yağlı boya = $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$),
- Seramik sırlama tabakası (SiO_2 'e PbO katkı olarak),
- Metal sanayi ve akü üretimi benzeri,
- Gıda amaçlı kullanılan teneke kutuların lehimlenmesi.

Kurşunun insan metabolizmasında kan enzimlerinin değişmesine, nörolojik hastalıklara ve hiper aktiviteye sebep olduğu bilinmektedir [6]. Son zamanlarda Pb 'nin beyinde birikerek toksik etki göstermiş olması ve hatta IQ değerinin düşmesine de sebep olduğu rapor edilmiştir [8]. Kurşun çok fazla toksik olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alım miktarı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir [9].

Pb ile zehirlenmenin belirtilerinden olan anemi, verimsizlik, karın boşluğunda ağrı, koma ve nöropatiden eski çağlardan beri söz edilmiştir. Ağız yoluyla vücuda alınan Pb 'nin absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 aralığındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda ise yetişkinlere göre % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir [7]. Tavşan ve koyunlarda bu değer daha da azdır (% 1.3 ± 0.8). Solunum yoluyla alınan Pb'nin ise % 30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok az olması halinde bu oran daha da büyür. Ayrıca Pb ciltten difüzyonla da kana geçer. Kana geçen Pb'nin % 99'u eritrositlerde % 1'i ise plazma ve serumda toplanır. Plazmadaki Pb derişimi direk dalak, akciğer, beyin, diş kemik ve böbreklere geçtiğinden toplam kandakinden daha tehlikelidir. Kandan yumuşak dokulara Pb transferinin hızı yavaş olup 4-6 hafta civarındadır. Kanın Pb derişimi yalnız 3-5 haftalık alınan Pb'yi yansıtır ve kronik Pb göstergesi olarak kullanılamaz. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yılı bulmaktadır. Pb'nin plental bariyerini geçtiği ve gebelik süresinin 12. Haftasından doğuma kadar olan süreçte bebeğe geçtiği rapor edilmiştir. Pb'nin % 99'dan fazla iskelet kemiklerinde çözünmeyen fosfat bileşikleri şeklinde toplanır.

Alınan Pb'nin absorpsiyonu ve alıkonulması diyetdeki Fe, Zn, Ca, P ve Cu miktarlarıyla büyük oranda etkilenir. P ve Ca'nın normalden az alınması vücut dokularında Pb'nin alıkonulmasını artırır. Fe eksikliği olan farelere yüksek dozda Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb'nin toksik belirtileri gözlenmiş ve dokularındaki Pb derişimleri kontrol grubuna göre 20 kat daha artmıştır. Mn ve Co eksikliğinin Pb absorpsiyonuna etkisi Fe'den çok az, Cu yetersizliğinin ise Pb absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, % 0.5 gibi fazla Pb miktarları plazmanın Cu seviyelerini azaltmıştır. Absorplanan Pb kana geçer, kemiklere ve vücudun sık dokularına ulaşır ve çok az oranda dışkı ve diğer yollarla atılır. Yetişkin bir birey tarafından idrar ve dışkıyla atılan Pb miktarının günde 0.03 – 0.32 mg civarında olduğu belirtilmiştir. Kemiklerdeki Pb 'nun hareket edebilmesi ve kana karışması, travma (yara, sarsıntı), enfeksiyon ve hamilelik gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında gerçekleşir. Pb zehirlenmesinin yavaş şekli zihinsel depresyona ve sinirliliğe neden olur. Daha ciddi durumlarda ise, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatı oluşturmaktadır. Pb biyokimyasal tepkimeleri olumsuz etkileyerek hemoglobindeki Fe içeren hem grubunu çıkarır ve Bu nedenle kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da sebep olur. Çocukların Pb toleransı daha az olduğundan, Pb 'nin merkezi sinir sistemine zararı yetişkinlere göre çocuklarda daha fazladır [10]. İnsan ve hayvanların metalleri vücuda alma kaynağı genelde yedikleri gıdalar olup gıdalara da söz konusu metaller su ve toprak

yoluyla geçmektedir. Canlılar için ppm düzeyinde toksik olan Pb 'nin biyolojik örneklerdeki derişimleri genellikle ppb düzeyindedir. Kurşun metalinin vücutta toplanarak kronik zehirlenmeye neden olması, bu elementin yiyeceklerdeki ve sudaki miktarlarının tayinini önemli kılmıştır [6, 11]. Dünya sağlık örgütünün (WHO) içme suyunda kurşun metali için müsaade ettiği sınır değer ise 20 ppb olarak belirlenmiştir.

2.1.2. Canlı Metabolizmalara Giren Kadmiyum Kaynakları ve Canlıya Etkisi

Kadmiyum metali ilk olarak 1817 'de Almanya 'da Friedrich Stromeyer tarafından bulundu. Kadmiyum doğada serbest biçimde çok az miktarda bulunur. Kadmiyumun büyük bir kısmı kurşun ve çinko üretimi sırasında ara madde olarak elde edilir. Kadmiyum paslanmaya karşı dayanıklı ve basit bir kesici ile bile kesilebilecek yumuşaklıkta olması sebebi ile metal sanayisinde tercih edilmektedir. Sanayide çeşitli metallerle (nikel, gümüş, bakır) alaşım oluşturulmasında, elektrikli kaplama işlerinde, lehim ve kaynak olarak, uçak sanayinin çeşitli kollarında, nükleer reaktörlerde nötron tutucu olarak cam sanayisinde kullanılan boya ve pigmentlerin üretiminde (Kadmiyum sülfür sarı pigment olarak kullanılır) ve kuru akülerde katot olarak kullanılmaktadır.

Kadmiyum metalinin insanlar tarafından alımı mesleki zorunlu alım dışında en fazla besinler yoluyla olmaktadır. Kadmiyum açısından zengin içeriği olan gıdalar insan vücudundaki kadmiyum derişimini arttırabilir. İnsanlar sigara içtiklerinde, çok fazla miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün yandığında dumanı ile kadmiyumu akciğerlere iletir, kan da vücudun diğer organlarına iletir. Kadmiyum insan vücudunun bu kısımlarında toksik etkiye sebebiyet verebilir. Kadmiyum metali ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Daha sonra kompleks oluşturmak için proteinleri ligant olarak görüp birleşerek böbreklere taşınır ve böbreklerde birikerek filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, vücut içingerekli proteinlerin sentezini engeller ve şekerin vücuttan atılmasına sebep olur ve sonuçta da böbrek hastalıklarına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok fazla zaman almaktadır. Sanayinin yaygın olduğu bölgelerde yaşayan insanlarda kadmiyumu soluduklarından dolayı akciğer problemleri görülebilir ve hatta ilerleyen aşamaları ölümle dahi sonlanabilir. Yine soluma yoluyla alınan kadmiyum kronik ve akut zehirlenmelerle birlikte solunum zorluğu çekilmesine de sebebiyet verebilir.

Kadmiyum müsaade edilen miktarlardan fazla alındığında ayrıca; kusmaya karın ağrılarına ishale, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, kısırlık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, DNA da ciddi hasara, kanser olma ihtimaline ve psikolojik bozukluklara neden olmaktadır [12, 13]. Kadmiyum kanserojen olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alım miktarı Dünya Sağlık Örgütü tarafından 0.007 mg / kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir [9]. Tüm bu sebeplerden dolayı Dünya Sağlık Örgütü haftalık geçici olarak kadmiyum alımını 50 µg ile sınırlamıştır [9].

2.1.3. Canlılardaki Nikelin Kaynakları ve Etkisi

Nikel metalinin vücutta alerjiye sebep olabilmesi ve kanser ile bazı inorganik nikel türevleri arasındaki potansiyel ilişki bu metalin çevre ve gıda örneklerindeki derişimlerinin tayinine olan ilgiyi daha da arttırmıştır [14]. “İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCM)” tarafından 1990 yılında yayımlanan bir raporla ilgili olarak “Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)” aşağıda sıralanmış kararları vermiştir [15].

1) Nikel sülfür ve nikel sülfat bileşikleri ile geniz ve akciğer kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.

2) Nikel alaşımları ve nikel ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.

3) Çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşikleri, metalik nikel ve nikel alaşımlarının karsinojen olmasına ilişkin hayvanlar üzerindeki deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında müsaade edilen en yüksek Ni derişimi Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ppb olup Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bunu 70 ppb olarak sınırlandırmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, Ni, kupferron – aktif karbon üzerinde adsorplanarak su, meyve ve sebze örneklerindeki Ni tayinine uygulanmıştır [16-18]. Yetişkin bir insanın günde en az 2 L su içtiğini düşünürsek, su örneklerinde toksik eser elementlerin tayinlerinin yapılmasının ne kadar önemli olduğu daha da iyi anlaşılmaktadır. Tablo 2.1 'de WHO'ya göre bazı toksik eser elementlerin gıdalar yoluyla alınabilecek günlük sınır konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 2.1. WHO'ya göre toksik eser elementlerin gıdalar yoluyla alınabilecek günlük konsantrasyonları [9].

TOKSİK METAL ADI	GIDA YOLUYLA ALINABİLECEK GÜNLÜK SINIR KONSANTRASYONU (ppb)
Kadmiyum	7
Arsenik	15
Kurşun	0,5
Nikel	2,8

Eser düzeydeki metal derişimlerini ölçmek için genellikle kullanılan analiz metodları, AAS, AES, UV – Görünür Bölge Spektoksorpsi, ICP – MS, ve NAA benzeri yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu metodlardan AAS, AES ve UV metodlarının duyarlılığı ppb düzeyindeki tayinler için yeterli değildir. Bu problemi gidermek için Önderiştirme işlemlerinin kullanılması güncelliğini korumaktadır.

2.2. Önderiştirme

Önderiştirme (zenginleştirme), yüksek hacimdeki örneklerde, analiz metodunun duyarlılığının altındaki çok düşük konsantrasyonlarda bulunan bileşenlerin daha düşük 8anı büyük bir verimle alınarak ölçülebilecek kadar yüksek konsantrasyonlara çıkarılmasına denir.

Önderiştirme işlem basamakları boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler uzaklaştırıldığından, asıl matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür.

2.2.1. Önderiştirmede Eser Verimi

Eser verimi; R_T eser verimi, Q_T önderiştirmeden sonraki, Q_T^o önderiştirmeden önceki eser element miktarı olmak üzere aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_T^o} \cdot 100$$

Önderiştirmeden sonraki eser element miktarının önderiştirmeden önceki eser element miktarına oranının 100 ile çarpılması sonucu eser verim bulunur[6].

Genel olarak eser verimi % 100'den daha küçüktür. Eser verimin % 100 'den daha küçük olmasının nedeni ise, çözme ve önderiştirme basamakları sırasında buharlaşma kayıpları, tam olmayan ayırma, kullanılan cam malzemeler ve diğer cihazların yüzeylerinde adsorpsiyondan ötürü kayıplar olur. Deneyler esnasında dikkatli bir şekilde çalışmamak bu kayıpların ek nedenlerinden biri olabilir. Örnekteki konsantrasyon seviyesine bağlı olan eser verim, düşük derişimlerde genelde daha çok kayıp tehlikesi söz konusudur.

İnorganik eser element analizlerinde % 95 'ten veya en azından % 90'dan daha fazla eser verimi elde etmek hedeflenir. Daha küçük eser verimlerin de güvenilir olarak kullanılabilmesi için tekrarlanabilirliğin iyi bir seviyede olması gerekir. İzotop seyreltme analizlerinde ve izotopik taşıyıcıların kullanıldığı radyokimyasal ayırmalarda çok daha küçük ve hatta değişken verimler kabul edilebilir. Eser elementin verimi ve kayıpları radyoaktif eser metodları ile daha iyi araştırılabilir. Burada önderiştirme basamağından önce eser elementin radyoaktif bir izotopu eser olarak örneğe eklenir ve onun davranışı hızlı, duyarlı ve seçici radyoaktivite ölçümleri ile izlenir. Bu metodun büyük avantajı, verim ve kayıpların kirlenme tehlikesinden bağımsız olarak ölçülebilmesidir. Her ne kadar hem izotop hem de radyasyon tehlikesi genel olarak ihmal edilebilse de, ilave edilen radyoaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaşma kayıplarının tayininde tek yol, radyoaktif izotop eklemektir. Bu metodun uygulanabilirliğindeki sınırlama; verimin araştırılması için katı örneklerin içerisine radyoaktif eser elementlerin girmesinin zor olmasıdır. Katı örneklerden eser elementlerin çözücü ekstraksiyonuyla ayrılması ve buharlaştırma ile ayırmaların yanı sıra, katı örneklerin çözümlenmesi süresince eser elementlerin kayıpları diğer dezavantajlardır.

Uygun radyoaktif izotoplar bulunmadığında, standart örnekler (belirlenmiş standartlar, sentetik örnekler veya analiz edilmiş örnekler) eser verimini ölçmek için kullanılır. Standart ekleme metodu da bu amaç için kullanılabilir.

2.2.2. Önderiştirme Faktörü

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_{T^0}/Q_M^0}$$

Eser elementlerin önderiştirme katsayısı veya önderiştirme faktörü (Preconcentration Coefficient), yukarıdaki eşitlik ile tanımlanır. Yukarıdaki formülde F, önderiştirme faktörü, Q_M^0 ve Q_M sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki matriksin miktarı, Q_T^0 ve Q_T sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

Önderiştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerine ve eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır. 105 'ten daha büyük önderiştirme faktörleri bazı önderiştirme teknikleri ile sağlanabilir. Birçok inorganik eser element analizlerinde 102 – 104 'lük önderiştirme faktörü yeterli sayılmaktadır.

2.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genel olarak ekzotermik bir tepkime şeklinde gerçekteşir. Bundan dolayı azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar.

pH; adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Özellikle analitin kompleksinin elde edilmesinde kullanılan ligandların ortamdaki türevlerinin konsantrasyonu ortamın asitliğine doğrudan bağlı olduğundan en uygun Ph'ın belirlenmesi çok önemlidir.

Yüzey alanı; adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü adsorplayıcının yüzey alanının genişliği ile doğru orantılıdır. Adsorplayıcı malzemenin tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

2.2.4. Örnek Miktarının Önderiştirme Üzerine Etkisi

Bir analizde alınması gereken örnek miktarı, kullanılan tayin metodunun gözlenebilme sınırına (LOD) ve analizi yapılan eser elementlerin derişimine bağlıdır.

Analizlerde ppb veya ppb'den daha düşük derişimdeki eser elementlerin zenginleştirilmesi için genellikle 0.1 – 10 g' lık katı örnekler veya 10 – 100 mL' lik sıvı örnekler ile çalışılır. pg/g veya ng/g derişimlerinin altında derişime sahip olan eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı kullanılır. Teorik olarak sonsuz büyüklükte bir örnek miktarına önderiştirme metodu uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki küçük derişimlerini tayin etmek mümkündür. Ancak gerçekte en küçük tayin seviyeleri kayıp, kirlenme ve girişimlerle sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağlı gözlenebilirlik sınırını genişletmek için anlamsızdır. Önderiştirme için aşırı derecede fazla örnek kullanılması gereksiz zaman kaybına neden olur. Buna ek olarak, ultra saf metal ve metal bileşikleri, bazı örnek türleri ve diğer doğal ve yapay malzemelerin çok maliyetli olması veya çok az miktarlarda elde edilebilmesi de fazla örnek miktarlarıyla çalışmamayı zorunlu hale getirebilir.

2.2.5. İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Metotları

Son yıllarda teknoloji ve tıp alanındaki gelişmelere bağlı olarak $\mu\text{g}/\text{kg}$ veya ng/kg gibi çok küçük derişimlerdeki eser elementlerin tayin edilmesi çok daha önemli hale

gelmiştir. Bu seviyedeki derişimleri tayin edecek enstrümental analiz metotları hem yaygın olmadıklarından hem de çoğu durumda matriks (ilgilenilen eser elementin dışında kalan maddeler) bileşiklerinin girişimleri sebebi ile uzaklaştırılmaları gerektiğinden önderiştirme ve ayırma metotları daha fazla önem kazanmaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmeleri için kullanılan metotlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

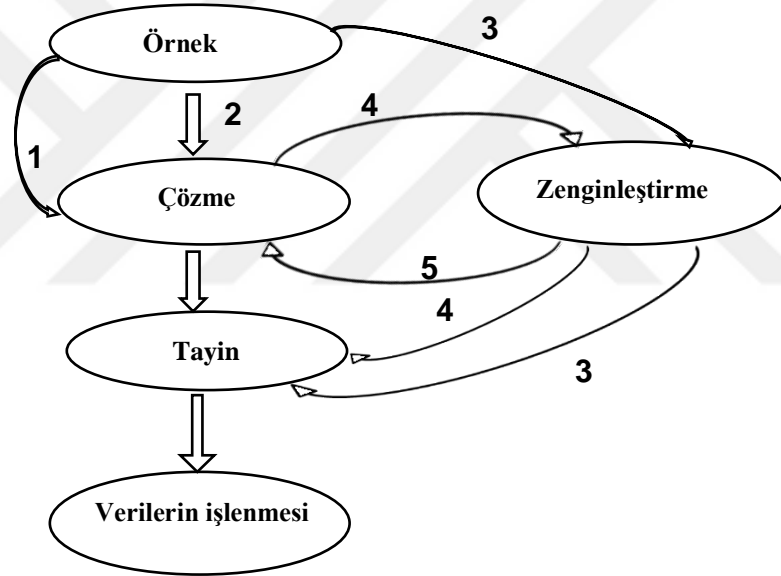
1. Buharlaştırma ile önderiştirme
 - a) Eser elementlerin çözeltiden buharlaştırılması yoluyla
 - b) Matriksin çözeltiden buharlaştırılması yoluyla
2. Seçici çözme
 - a) Matriksin seçici çözülmesi yoluyla
 - b) Eser elementlerin seçici olarak çözülmesi yoluyla
3. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
4. Elektrokimyasal çözme ve toplama
5. Çöktürme
 - a) Matriksin çöktürülmesi yoluyla
 - b) Eser elementlerin çöktürülmesi yoluyla
6. Dondurma ve bölgesel eritme
7. Adsorpsiyon, sıvı ve iyon değişim kromatografisi
8. Flotasyon (yüzdürme)

Günümüz şartlarında ng/g ve hatta pg/g derişimindeki eser elementlerin tayini çok sayıda zorluklar içermesine rağmen uygun analitik teknikler kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilmektedir.

Eser elementler için yaygın olarak kullanılan bazı derişim birimleri; ppm (mg/kg veya çözeltinin yoğunluğu 1.0 g/mL ise mg/L), ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$ veya $\mu\text{g}/\text{L}$), ppt (ng/kg veya ng/L)' dir.

Eser bileşenin tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya direkt olarak ya da çözme işleminden sonra tayin aşamasına geçilir. Çözme işleminden sonra da ya direkt olarak veya önderiştirme işleminden sonra tayin aşamasına geçilir. Bu işlem basamakları sırasıyla Şekil 2.1 'deki şemada gösterilmiştir.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların doğruluğu ve kesinliğinin yeterli olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını en düşük seviyeye indirmek gerekmektedir. Örnek toplanmasından tayin aşamasına kadar tüm analitik basamaklar süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan bulaşabilecek kirliliklerin en alt düzeye indirilmesi için büyük çaba gösterilmelidir.



Şekil 2.1 Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması [3].

Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden dolayı oluşan girişimler (interferanslar) analitik sonuçlarda hataya sebebiyet verebilir. Bu hatalar genellikle 1 ppm derişiminin altındaki düzeylerde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine yol açmaktadır.

Bazı metotlarda bazı elementler için çok az miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin metotlarının direkt uygulanmaları çok zordur veya imkânsızdır. Bu metotlar aşağıda sıralanan ayrıntılı sebeplerden dolayı genel olarak kullanılmaz. Bu sebepler:

Analiz edilecek eser elementlerin derişimi metodun tayin sınırının altında olabilir,
Kalibrasyon grafiği için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
Örnekte birarada bulunan bileşikler girişim yapabilir,
İlgilenilen eser elementler örnek içinde homojen olarak dağılmamış olabilir,
Örneğin fiziksel veya kimyasal durumu direkt tayin için uygun olmayabilir,
Örnek radyoaktif, yüksek düzeyde toksik olabilir veya örneğin çözünürleştirilmesi pahalıya mal olabilir,

a. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Önderiştirme

Analiz edilecek analitin, yüksek hacimdeki bir çözelti ortamından katı bir faz ortamına ekstrakte edilmesi bu aşamadan sonra ilk hacimden çok daha küçük hacimdeki bir çözelti ortamına alınması, katı faz ekstraksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katının yüzeyinde tutunması işlemi adsorpsiyon, tutulan katı taneciklerin yüzeyden ayrılması işlemi desorpsiyon, atom iyon ya da molekülleri tutan katı adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan madde ise adsorplanan olarak tanımlanır.

Farklı maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümlelenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani, adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa, bu olay da sorpsiyon olarak tanımlanır.

Adsorpsiyon, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleştiğinden dolayı adsorpsiyon esnasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) her zaman negatiftir. Öte yandan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden ötürü adsorpsiyon esnasındaki entropi değişimi yani, adsorpsiyon entropisi (ΔS) de her zaman negatiftir. Adsopsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif olması; $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ [19].

Yukarıdaki eşitlik uyarınca adsorpsiyon esnasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) her zaman negatif olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin negatif olması, adsorpsiyon olayının her zaman ısıveren yani ekzotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı

yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimin doğal bir sonucudur. Oluşan bu etkileşimin kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı miktarı da artar.

Gaz, katının yüzeyine bağlı kaldığında, gaz molekülleri veya tanecikleri ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşim varsa fiziksel adsorpsiyon (van der Waals adsorpsiyonu ya da fizisorpsiyon), kimyasal bağlanmaya benzer kuvvetli bir etkileşim varsa, bu tür adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak tanımlanır. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun çeşitli ölçütlere göre birbirleri ile karşılaştırılması Tablo 2.2 'de verilmiştir [20].

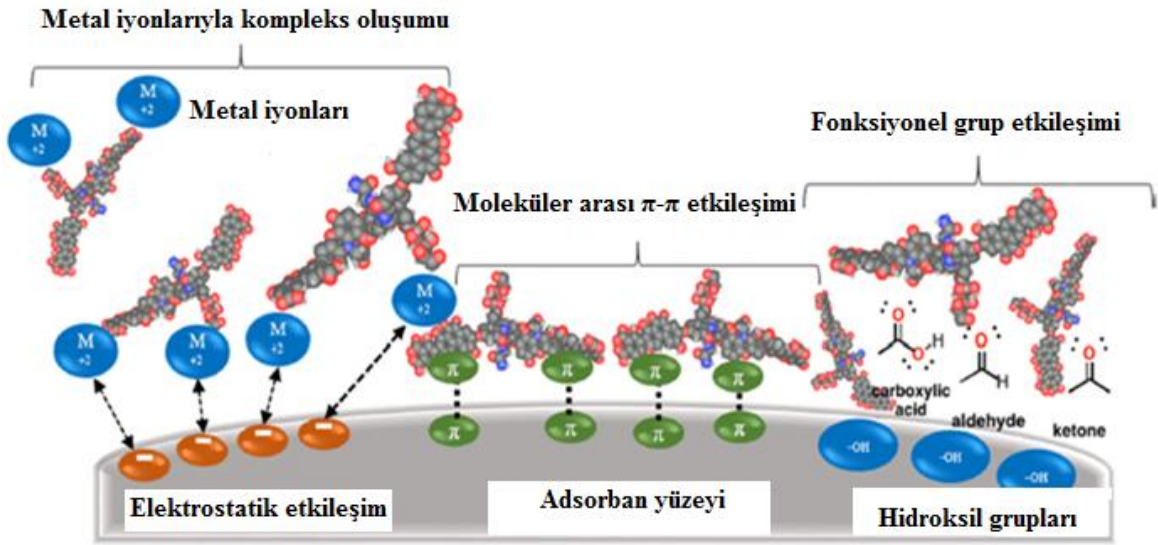
Tablo 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma ölçütleri [5].

Karşılaştırma ölçütü	Kemisorpsiyon	Fizisorpsiyon
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda oluşur ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda oluşur ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Adsorplayıcı, adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir ve her ikili arasında oluşmaz.	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi arasında oluşur.
Etkin olan kuvvetler	Kimyasal bağ kuvvetleri	Van der Waals kuvvetleri
Adsorpsiyon ısısı	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).	Adsorplama ısısı mertebesinde (5-10 kcal/mol).
Tersinirlik	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara sebebiyet verebilir.	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.
Yüzey örtünmesi	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Kemisorpsiyon hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.

b. Çözüldürden Adsorpsiyon

Adsorplayıcı malzemeler yalnız gazları değil, çözüldürden çözülmüş maddeleri ve bazı durumlarda çözüldürü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin moleköl ağırlığı arttıkça

adsorpsiyon artacağından, molekül ağırlığı büyük olan bir çözünen, daha önceden adsorplanmış olan küçük molekül ağırlıklı çözüneni adsorlandığı yüzeyden çıkarıp kendisi adsorplanmaya meyillidir. Çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşit olarak kabul edilir. Bu tür adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denir. Sadece çözücünün adsorplanması durumunda ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözünen madde derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir.



Şekil 2.2 Aktif karbonun gözeneklerinde gerçekleşen kimyasalların adsorpsiyonun gösterimi [3].

Organik türlerin adsorpsiyonunu etkileyen esas faktörler; madde yapısı, polarlık ve molekül ağırlığıdır. Yüksek polariteye sahip moleküller genel olarak çok çözünürler. Çözünürlük değeri büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon daha zor olur. Molekül ağırlığı büyük olan bileşikler genel olarak daha az çözünürler ve bunun sonucunda genelde daha kolay adsorplanırlar. Benzer bir şekilde yüzeyin çekim kuvveti, adsorplanan büyük molekül ağırlıklı tür için daha fazladır ve molekül ağırlığı büyük olan moleküller daha kolay adsorplanırlar. Fakat bu kural adsorplanan molekül büyüklüğünün, adsorplayıcının gözenek büyüklüğünden daha küçük olduğu hallerde geçerli olur.

Çözüldüden adsorpsiyona etki eden unsurlardan bir tanesi de sıcaklıktır. Sıcaklık yükseldikçe izoterm daha düşük düzeylere düşer ve düşük derişim aralığında daha belirgin bir şekilde olur. Bu durum, sıcaklık arttıkça çözünen ve katı yüzeyi arasındaki (ve adsorplanmamış yakın moleküller arasındaki) çekim kuvvetlerinin zayıflamasına ve bunun sonucunda da çözünenin çözünürlüğünün artmasına sebep olur [21].

- Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaşıma ısısı mertebesindedir. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla moleköl kalınlığındadır [22].

- Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomoleköl bir tabakadır [21]. Adsorpsiyon dengesi, büyük oranda kirleticinin çözünürlüğünden etkilenmektedir. Genel olarak çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters bir orantı vardır. Adsorpsiyondan önce, çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekir. Çözünürlüğün artması adsorpsiyon veriminin düşmesine sebep olur. Eğer adsorpsiyon hızı, partiköl içine difüzyon ile kontrol ediliyorsa, moleköl boyutu organik maddelerin adsorpsiyonunu etkiler. Daha küçük moleküllerle reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşir ve gözenek difüzyonu daha hızlı olur. Bu yüzden küçük moleküller için adsorpsiyon daha hızlıdır. Genel olarak iyi adsorplanabilen maddeler şu şekilde özetlenebilir; düz zincirli olanlardan çok, dallanmış zincir şeklindekiler, yüksek moleköl ağırlıklı bileşikler, çözünürlüğü az olan bileşikler, yüksek konsantrasyondaki kirleticiler.

İyi adsorplanan organikler: Aromatik solventler (benzen, toluen), klorlu aromatikler (klorobenzenler, kloronaftalin), polinükleer aromatikler (asenaften, benzopirenerler), pestisitler ve herbisitler (DDT, aldrin, klordan, heptaklor), yüksek molekül ağırlıklı hidro karbonlardır (boyalar, aminler ve hümikler). Kötü adsorplanan organikler ise alkoller, düşük molekül ağırlıklı keton, asit ve aldehitler, şeker ve nişasta, düşük molekül ağırlıklı alifatiklerdir.

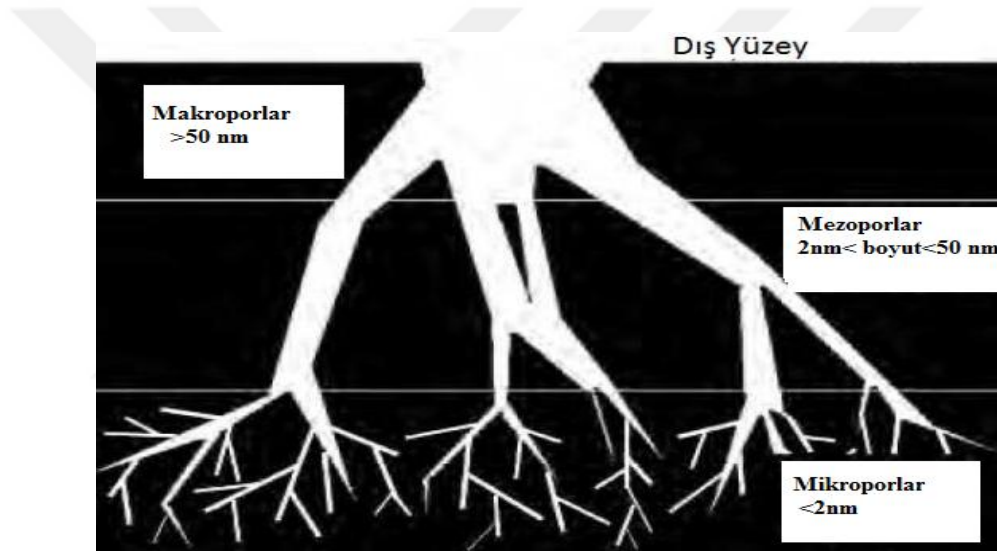
Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH 'sı verimi büyük ölçüde etkiler. Genel olarak, sudaki organik kirleticilerin adsorpsiyonu pH 'ının azalmasıyla artar [23].

2.3. Aktif Karbon

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbon temelli adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, yüzeyi pürüzlü madde olarak bilinir ve genişçe bir yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden, sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli kimyasalların ortamdaki uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [24,25]. Aktif karbonlar, kömür [26] ve selüloz temelli maddeler [27] gibi çeşitli materyallerden hazırlanır. Aktif karbonların hazırlanması için genelde tarımsal ürünlerden farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu tarımsal ürünler maliyet açısından arzu edilen kullanım için oldukça ucuzdur. Buna ek olarak bu tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının büyük olması aktif karbonların üretilmesinde ham materyal olarak seçilmesinde oldukça etkili bir faktör olmuştur [24]. Aktif karbonlar büyük yüzey alanı ve uygun gözenek dağılımına sahip olduklarından dolayı bir çok uygulamada adsorban olarak sıklıkla kullanılmaktadır [28]. Aktif karbonların porozitesine bağlı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbonlar iki tür safsızlık içermektedirler. Bunlardan birincisi aktif karbona kimyasal olarak bağlı olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden gelen, tamamlanmamış karbonlaşma sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon yapılırken yüzeye kimyasal olarak bağlanabilen türlerdir. Diğeri ise elde edilen ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül yapısıdır. Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı oldukça önemlidir. Adsorpsiyon kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Dolayısıyla küçük tanecikler daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir [29].

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek boyutlarını genel olarak yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır [1]. Bunlar şu şekilde sıralanabilir;

- 1) Makro boyutta gözenekler ($r > 50 \text{ nm}$)
- 2) Mezo boyutta gözenekler ($2 < r < 50 \text{ nm}$)
- 3) Mikro boyutta gözenekler ($r < 2 \text{ nm}$)
 - a) Süper – mikro boyutta gözenekler ($1 < r < 2 \text{ nm}$)
 - b) Ultra – mikro boyutta gözenekler ($r < 0.5 \text{ nm}$)



Şekil 2.3 Aktif karbona ait gözeneklerin şekilsel gösterimi [28].

2.4. Aktif Karbonun Tarihsel Gelişimi

Sanayideki ihtiyaçlar aktif karbonun sentez teknolojisinin gelişmesine liderlik etmiş olup, tarihi çok eski senelere dayanmaktadır.

Tarihte aktif karbon kullanımı çok eski senelere dayanmaktadır. Bu konudaki ilk bilgi yaklaşık olarak MÖ 3000 yıllarında Mısırlılar tarafından suların temizlenmesi işleminde kullanılmasıdır. Daha sonraki zamanlarda aktif karbonun farklı amaçlarda kullanımı gözlenmiş, ancak en popüler kullanımı, 1. Dünya savaşı sırasında zehirli gazların olumsuz etkilerini gidermek amacıyla üretilen gaz maskelerinin içlerine granüler aktif

karbonların yerleştirilmesi ile büyük bir gelişme yaşanmıştır. Süregelen 50 yılda ise aktif karbon üretim teknolojileri bir diğer ibareyle çağ atlamıştır [2].

Aktif karbonlar çok farklı orjinli malzemelerden hazırlanır. Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan malzemeler odun, kömür ve 20anı sıra cevizi kabuğu olmuştur. Bunlardan hazırlanan aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmıştır. Son 10 yılda ise şeftali çekirdeği, kayısı çekirdeği kabuğu, badem kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve şeker kamışı gibi doğal atıklardan maliyeti düşük aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Aktif karbon sentezi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştirilir [1]. Fiziksel metotta ham maddeye 700 – 1100 °C aralığında hava, su buharı veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir. Kimyasal metotta ise ham madde kimyasal aktivasyon için kimyasal ajanları kullanılarak 400 – 900 °C aralığında ısı işleme tabi tutulur. Fiziksel veya kimyasal metotlar ile hazırlanan aktif karbonlar, çoğunlukla doğadaki en iyi çözücü olan suların temizlenmesi ve arıtılması işlemlerinde kullanılabilirler.

Milattan önceki önemli gelişmelere bakacak olursak aktif karbonu 3750 yılında bilinen en eski kullananlar Mısır ve Sümerlerdir. Odun charı (mangal kömürü), bronz yapımı sırasında, çinko, bakır ve kalay cevherinin indirgenmesinde kullanılmıştır. 1550 yılında odun kömürünün tıp alanındaki uygulamalarında önerilmesi konusunda ilk yazılı kayıt Mısır papirüsleridir. Burada odun charı, çürümekte olan yaralardan ve intestinal (bağırsak) bölgeden buharlaşan kokuların adsorbe edilmesinde kullanılmıştır. 460 yılında Hipokrat ve Pliny odun charını tedavi amacıyla, chlorosis ve anthrax ve epilepsi gibi hastalıkları da içine alan geniş bir uygulama alanında kullanmışlardır. 450 yılında yakın zamanda bulunan Portekiz bandıralı nakliyat gemilerinin enkazlarında, o dönemde içme sularını, içerisinde odun charı bulunan varillerde depoladıkları bulundu. Bu pratik uygulama, 18. Yüzyıla kadar, uzun deniz yolculuklarında suyun bozunmadan korunması için yaygın şekilde kullanıldı. Aynı döneme ait Hint arşivlerinde de içme sularının saflaştırılmasında, odun charı ve kum kullandıkları öğrenildi.

Milattan Sonraki önemli gelişmelere değinecek olursak 157 senesinde Claudius Galen adlı bilim adamı hem bitki hem de hayvan orjinli karbonların, hastalık tedavisinde kullanımları üzerine yaklaşık 500 tıbbi uygulama bildirmiştir.

18. yüzyılda ise 1773 senesinde Scheele tarafından özel adsorban karbon tozları bildirildi. Scheele, farklı kaynaklardan türettiği karbonları kullanarak, adsorbe ettiği çeşitli

gazların hacimlerini ölçmüştür. 1785 'de Lowitz, odun charının medikal uygulamalardaki kokuları adsorbe etme yeteneğinden yola çıkarak, organik kimyasalların büyük bölümünün odun kömürü tarafından adsorbe edilebileceğini bildirdi. Buna ek olarak, partiküler ve sulu çözeltilerin renk gideriminde, odun charının etkisizliği konusunda çalıştı. Bu çalışma sıvı fazda odun kömürünün adsorban tozlarıyla gerçekleştirilen ilk sistematik çalışmadır. 1793 senesinde Kehl, mide ülserlerinden buharlaşan gazın kontrolünde charların kullanımı konusunu gündeme getirdi ve hayvansal dokulardan hazırlanmış karbonu çözeltilerdeki rengin giderilmesinde kullandı. 1794 'de bir İngiliz şeker rafinerisi, şeker şurubunun renginin giderimini odun charını başarıyla kullandı fakat karbonu hazırlama yöntemini gizledi.

19. yüzyılın başlarında Gruillon, şurupların renk giderimi için, yıkanmış odun kömürünü ilk kez büyük çapta bir şeker rafinerisinde kullandı. 1805 – 1808 yılları arasında Delessert odun charını, şeker pancarı sıvısının renk gideriminde başarılı bir şekilde uyguladı. Bu, Fransa 'daki şeker pancarı endüstrisinin gelişimine direkt olarak katkı sağladı. Bunun üzerine 1808 'de Avrupa 'daki bütün şeker rafinerileri, renk giderici olarak odun charı kullandı. 1811 yılında Figuier odun charı ile kemik charını karşılaştırdı ve kemik charının daha iyi renk giderme kapasitesine sahip olduğunu gözlemledi. Rafine şeker endüstrisinde, odun charının yerini kemik charının alması çok uzun sürmedi. Isıyla elde edilen kemik charını üretme yöntemleri geliştirildi ve çok az bir zaman sonra çok daha kolay yenilenebilen granül yapısında kemik charı geliştirildi. 1815 tarihinde, rafine şeker endüstrisinin birçoğu, renk giderici olarak granüler kemik charı kullandı. 1817 'de Joseph de Cavillon adlı bilim adamı kemik charının kullanılan rejenerasyonun patentini tescilletti. Lakin bu çok başarılı bir yöntem değildi. 1822 yılında ise Bussy, karbonun renk giderme özelliği üzerine, kaynak materyalinin doğası ve son ürünün tanecik büyüklüğü ile adsorptivite özelliklerini inceledi. Çok yüksek sıcaklık veya çok uzun sürede gerçekleştirilen karbonlaştırmanın, adsorptivite özelliğini azalttığını ve gözenekliliğin önemli bir özellik olduğunu söyledi. Ancak bu faktörü nasıl ölçeceğini bulamadı. 1841 'de Schatten , üretirken ısı işlem öncesinde kemik charlarını HCl ile muamele etti. Bu karbon üzerinde adsorbe olan mineral tuzların başarılı bir şekilde uzaklaşmasını sağladı. Almanya' da kemik charlarının eldesi ve rejenerasyonu için, ilk sürekli sistem dikey fırın prosesini buldu. 1854 'de Stenhouse, Londra kanalizasyonu vantilasyonunda, kötü koku ve gazların giderilmesinde karbon filtreleri başarıyla uyguladı. 1862 yılında Lipscombe suyun saflaştırılması için yeni bir karbon türevi hazırladı. 1865 yılında Hunter ise Hindistan

cevizi kabuklarında mükemmel gaz adsorbe özelliği olan yeni karbonlar türetti. 1868 'de Winsor ve Swindells kağıt hamuru atığını fosfatla ısıttılar. O dönemde mühendislik alanında yaşanan sorunlar nedeniyle bulgularını ticari olarak aktifleştirememelerine rağmen, günümüzdeki endüstriyel uygulamalarda hala açıkladıkları bilgilerden faydalanılmaktadır. 1881 'de ise Kayser, karbonların gazları adsorplaması olayını tanımlarken, ilk kez "adsorpsiyon" terimini kullandı.

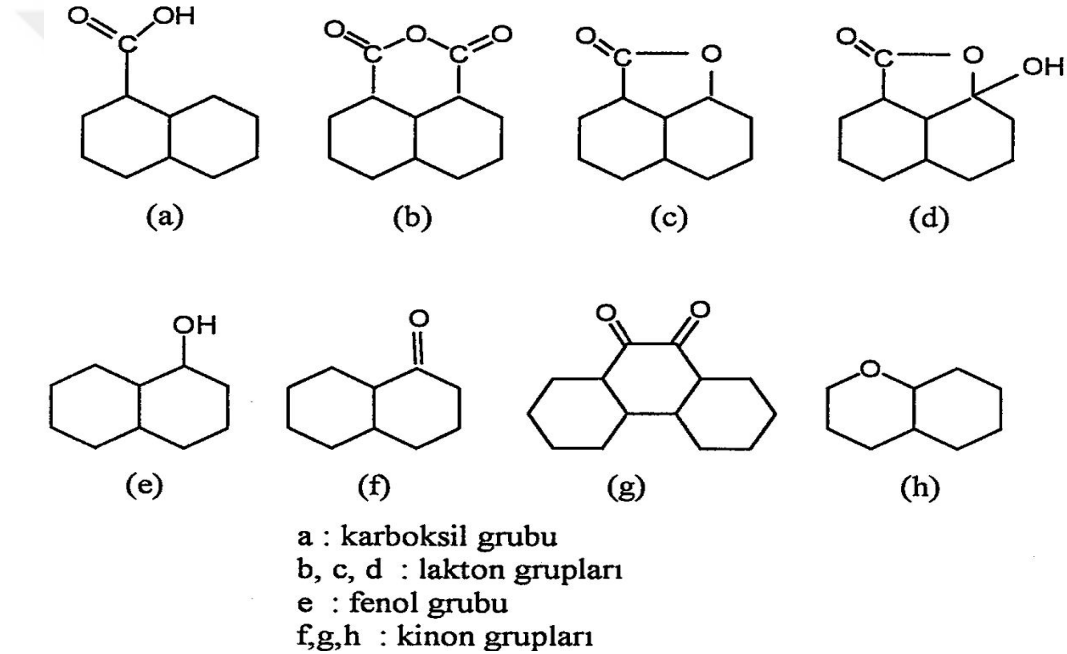
20. yüzyılın başlarında 1911 'de Avusturya'da Fanto Works tarafından, ticari olarak piyasaya sürülen ilk endüstriyel aktif karbon "Eponit" üretildi. Odundan eponit üretiminde Von Ostrejko'nun yaklaşımından faydalandı. Eponit rafine şeker sanayisinde renk giderici olarak kullanıldı. Bu tarihe kadar aktif karbon kullanıcıları ya patent dahilinde ya da kendi gizledikleri formüllerine dayanarak aktif karbon sentezliyorlardı [30]. 1913 yılında Wunsch, eponit ve çinko klorür karışımını ısıtarak, reaksiyona sokulmuş materyalin renk giderme yeteneğinin büyük ölçüde arttığını bulmuştur. Bazı durumlarda buhar ve CO₂ ile birlikte, çinko klorür prosesi uzun seneler boyunca kullanılmıştır. 1914 – 1918 yılları arasında 1. Dünya Savaşı esnasında, savaş alanlarında zehirli gazların kullanılmasıyla, gaz maskelerinde kullanılacak uygun adsorban olan karbonun sentezine ve geniş çaplı üretimine olanak sağlayan sentez yöntemleri büyük önem kazandı. Çinko klorür ile aktifleştirilmiş odun kırıntıları kullanılarak granüler karbonlar bulundu. Bunlar, adsorptivite ve fiziksel özellikleri kontrol edilerek üretilebilen ilk ticari karbonlardı. ABD' de bir grup araştırmacı, gaz maskelerinde kullanılmak üzere üretilen karbonları inceleyerek, ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonun özelliklerinin, diğer materyallerden elde edilenlere göre çok daha iyi olduğunu buldular.

Özet olarak MÖ 3750 yıllarına dayanan aktif karbon kullanımı 1. Dünya savaşına kadar sadece medikal ve gıdaların saflaştırılması ve korunmasında kullanılırken, 1. Dünya savaşından sonra geniş bir alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu da yeni tür aktif karbonların üretiminde tetikleyici bir rol oynamıştır [2].

2.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Materyaller

Aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyaller, aktif karbon olarak kullanılması amaçlanan alana, prosesin yapısına, adsorplanması istenen maddenin

özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir. Mısır sapı, mısır koçanı, içki imalathanesi atığı, kösele atığı, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, deniz yosunu, fındık kabuğu, şeker kamışı, çekirdek kabuğu, karbonhidrat, meyve özü atığı, kauçuk atığı, testere talaşı, mısır şekeri, kahve çekirdeği, petrol, torba, meyve çekirdeği, lignin, tahıl, kömür, linyit, odun, kemik, balık, kan, melas ve grafit gibi farklı türdeki ham materyaller kullanılarak aktif karbon üretilmektedir. Bu materyallerin aktif karbon üretimindeki bağıl olarak paylarına baktığımızda odun %35 kömür %28 linyit %14 hindistan cevizi kabuğu %10 torba %10 ve diğerleri %3 paya sahip olduğu görülmektedir [31].



Şekil 2.4 Bitkisel ham materyallerde olması muhtemel fonksiyonel gruplar içeren halkalı bileşikler [30].

2.6. Aktivasyon İşlemi

Odun, fındık kabuğu, kömür gibi çeşitli ham materyallerden üretilen aktif karbonlar gözenekli bir yapıya sahiptirler [32]. Bu ham materyaller, kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra üretilen aktif karbonların mikro gözenek yapılarında oldukça önemli bir artış meydana gelmektedir [33].

2.6.1. Fiziksel Aktivasyon İşlemi

Fiziksel aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddelerin yüzey alanlarının artırılması ve gözeneklerin gelişimi için 700 – 1100 °C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir [2].

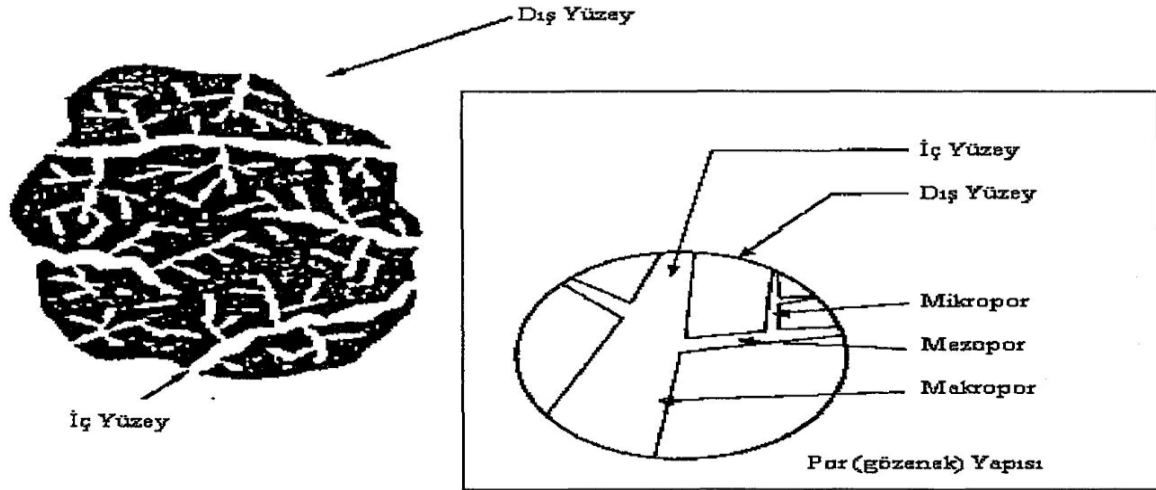
2.6.2. Kimyasal Aktivasyon İşlemi

Kimyasal aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddeler sülfürik asit, fosforik asit, çinko klorür, karbonatlar, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi kimyasallarla impregnasyon (emdirme) işlemi yapıldıktan sonra aktivasyon işlemine tabi tutulur. Kimyasal aktivasyon için sıcaklık aralığı 400 – 900 °C' dir [2]. Bu kimyasallardan en çok kullanılanları çinko klorür ve fosforik asittir. Son yıllarda potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların hazırlanmasında impregnant (emdirici) olarak kullanılmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar gaz depolamada kullanılmaya müsaittirler. Fakat potasyum hidroksit ve sodyum hidroksitin çevreye verdikleri zarar yüksek olduğundan, potasyum karbonat daha çok tercih edilmektedir [28]. Üretilen aktif karbonların gözeneklerinin gelişimi aşağıda sıralanan koşullar nedeniyle birbirlerinden farklıdır. Bunlar; ham materyalin yapısı, gazlaştırma sıcaklığı, karbon içerisindeki inorganik safsızlıklar, Gaz akış hızı, Karbonun partikül büyüklüğü ve gazlaştırma süresidir [2].

2.7. Aktif Karbon Çeşitleri

Fiziksel veya kimyasal aktivasyon ile uygun materyallerden üretilen aktif karbonlar üç tipte hazırlanır. Bunlar; toz, granüler ve pellettir [34,35]. Toz aktif karbonlar, atık suların temizlenmesi işleminde sıklıkla kullanılırlar. Toz aktif karbonlar muamele edilmesi istenen su içerisine yeteri miktarda katılarak istenmeyen kötü tat, koku ve rengin giderilmesini sağlar. Granüler ve pellet yapısındaki aktif karbonlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılır. Ayrıca, granüler yapıdaki aktif karbonlar atık suların

temizlenmesi işleminde de yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonlar, 1. Dünya Savaşından daha sonra kullanılmaya başlanmıştır. Suların saflaştırılması işleminde kullanılması ise 1916 yılından sonra olmuştur [36,37].



Şekil 2.5 Aktif karbonun dış ve iç yüzeyine ait ayrıntılı gözenek yapısını [21].

2.8. Aktif Karbonun Yaygın Kullanım Alanları

Aktif karbonların tarihin akışı içerisinde kullanım alanları genişleme göstermiştir. Son zamanlarda sanayide aktif karbonlar en yoğun olarak renk giderme basamağında kullanılmaktadırlar. Birçok sanayi ürününü renklendirmek maksadıyla, boya ve pigmentlerden yararlanılır. Atık sular içerisinde bulunan boyaların birçoğu toksik olmamakla beraber, sularda istenmeyen bir görüntüye sebep olurlar. Özellikle tekstil atıklarında bu renklerin giderilmesi çevresel sorunların en aza indirilmesi için büyük önem arz etmektedir. Renkli atık sular su kaynaklarına ulaştıklarında, güneş ışığının suda yaşayan bitkiler üzerindeki fotosentetik aktivite etkisinin düşmesine sebep olurlar. Bu durum ortamda anaerobik şartların gelişimine neden olacağından, aerobik deniz canlılarının birçoğunun ölümüne sebep olur [38]. Arıtma işlemlerinde fizikokimyasal ve biyolojik metotlardan faydalanılmakla birlikte bu faaliyetlerin uygulamasında bir takım sıkıntılar bulunmaktadır. Bu sebeple atık sularda, çözeltide asılı duran katı parçacıkların, kokuların, yağların ve organik maddelerin uzaklaştırılmasında sıvı faz adsorpsiyonunun

etkili olduğu bulunmuştur [39]. Tekstil endüstrisinin yanında aktif karbonlardan yararlanılan bir diğer önemli alan da şeker endüstrisidir. Şeker üretiminde atık sularda bulunan ve kahve renkli bir polimer olan melanoidinin giderilmesi işleminde de aktif karbondan faydalanılmaktadır [40]. Günümüzde çok yoğun şekilde kullanılan aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak iki ana başlık altında sınıflandırılabilir [2]. Bunlar; Sıvı faz uygulamaları ve gaz faz uygulamalarıdır.

Aktif karbonun kalitesinin tespitinde renk adsorpsiyon özelliği önemli bir parametredir. Bu parametrenin ölçülmesi için de metilen mavisi adsorpsiyonundan faydalanılır. Aktif karbon ne kadar büyük hacimde metilen mavisi adsorplarsa, o kadar kaliteli bir aktif karbondur [41]. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonunda incelenen bir diğer parametre ise iyot sayısıdır. Bir adsorbanın iyot sayısı bir gram adsorbanın adsorplayabildiği mg cinsinden iyodun ağırlığıdır [2, 42, 43].

Aktif karbonun bazı önemli kullanım alanları Tablo 2.3 'de verilmiştir.

Tablo 2.3 Aktif Karbonun Bazı Önemli Kullanım Alanları [28].

Sıvı Faz	Gaz Faz
Endüstriyel suların işlenmesi	Çözücü geri kazanımı
İçme sularının işlenmesi	Gaz maskesi
Yeraltı sularının işlenmesi	Kumaş
Renk giderimi	Klima
Kimyasal ve farmakolojik saflaştırma	Hava saflaştırma
Metallerin geri kazanımı (Altın)	

2.8.1. Sıvı Fazdaki Uygulamalar

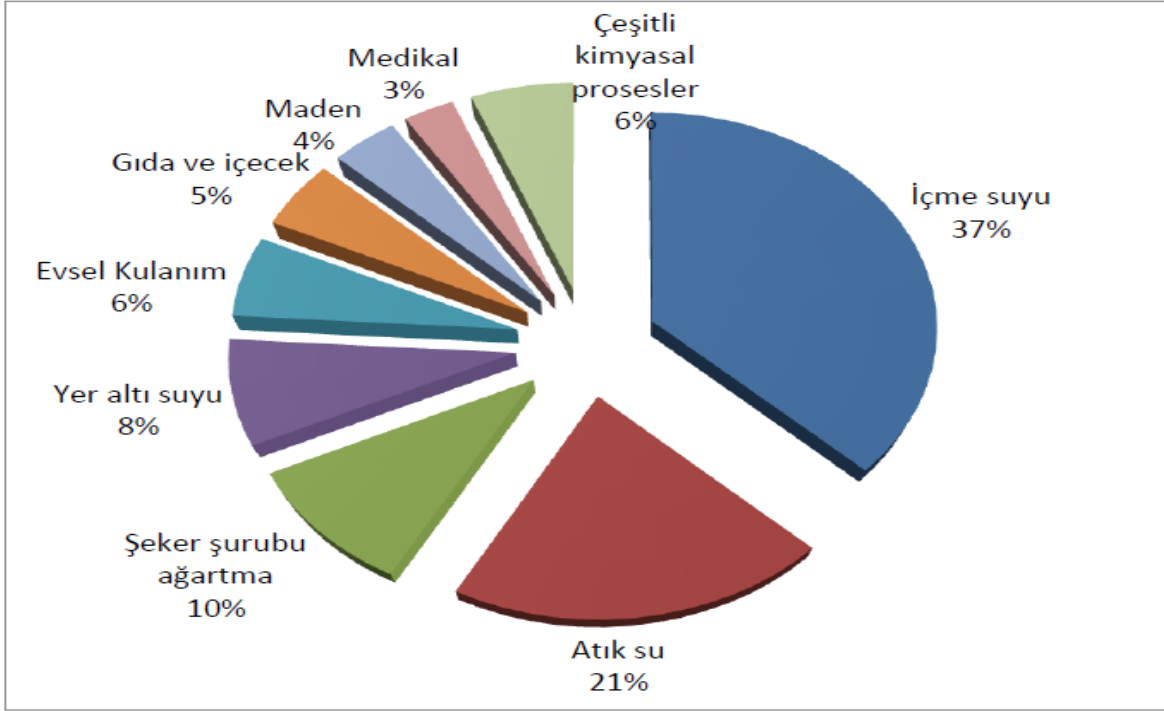
Bu alanda kullanılan aktif karbonlar genel olarak çözeltilerdeki kirliliğin giderilmesinde yoğun olarak kullanılır. Sıvı faz uygulamalarında toz veya granül yapıda olan aktif karbonlar kullanılır. Bu aktif karbonlar çözeltilerde kirliliklere neden olabilecek renk, koku, tat gibi etkilerin giderilmesini sağlarlar [2]. Dünya yüzölçümünün dörtte üçü sularla kaplıdır. Fakat bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su olarak denizlerde bulunur. Dünya su kaynaklarının ancak % 2.6 'sı tatlı sulardan oluşmaktadır [44].

Bütün canlılar için hayati öneme sahip olan ve miktarı çok kısıtlı olan su kaynakları her geçen gün daha da kirletilmekte ve kaliteli su bulmada sorunlar yaşanmaktadır. Doğal su kaynakları, sanayi, tarımsal ve kentsel kökenli atık suların çoğunlukla herhangi bir arıtım sisteminden geçirilmeden direk olarak bu ortamlara verilmesi sebebiyle sürekli olarak kirlenmektedir. Su kirliliği doğrudan doğruya insan ve tabiat ile ilgili temel düzeni bozmasının yanı sıra, ekonomik değerlerin de kaybolmasına sebep olmaktadır [45]. Bu problemlerin giderilebilmesi maksadıyla, mevcut su rezervlerinin korunması, kalitesiz suların kullanma ve içme amaçlı arıtımı ve kirletilmiş suların arıtılarak kullanılabilir hale getirilmesi için aktif karbon kullanımı çok büyük önem kazanmıştır [46]. Su arıtımı için kullanılan aktif karbon toz veya granül halinde kullanılır. Granül aktif karbonla iyi bir temas sağlamak için, atık suyu, ya sabit yataklı bir kolona yukarıdan aşağıya veya akışkan bir yatağa aşağıdan yukarıya verilir. Aşağı akışlı kolonlarda biriken maddelerin olduğu aşırı yük kaybını önlemek maksadıyla, geri yıkama işlemi yapılır. Akışkan yatakta tıkanma söz konusu olmadığı için geri yıkamaya gerek yoktur. Ekonomik kullanım için adsorplama yeteneği azalan granül aktif karbonun rejenerasyonu gerekmektedir. Çıkış suyu kalitesinde belli bir sınır değerine ulaşıldığında kolon boşaltılarak, aktif karbon rejenerasyona alınır. Toz haldeki aktif karbon kullanımı ise bir temas havuzunda olmaktadır. Fizikokimyasal ya da biyolojik arıtmadan çıkan suya toz aktif karbon eklenir [47]. Yaklaşık 10 – 15 dakika bir temas süresine ulaşıldıktan sonra, adsorpsiyon denge kapasitesinin yüksek bir yüzdesine erişilmiş olur. Bundan sonra toz aktif karbon sudan folükülasyon ve/veya filtrasyon ile uzaklaştırılır. Toz aktif karbonun rejenerasyonu ekonomik olmadığı için pek mümkün olmamaktadır [37].

Aktif karbon kolonlarına verilecek olan atık suyun çok iyi bir ön arıtma işleminden geçmiş olması gerekmektedir. Çünkü aktif karbon organik maddeyi adsorplar ve eğer suda bakteri varsa, bakteri bu organik maddeyi besin olarak kullanarak büyüyüp çoğalabilir. Bundan dolayı suyun aktif karbonla muamele öncesinde arıtmadan geçirilmesine gerek duyulmaktadır [48]. Aktif karbon birçok karmaşık işlem basamaklarında renk giderici ve kimyasal saflaştırıcı olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir; özellikle gıda ürünleri, son ürün aşamasında renk değişikliği gerektiren kimyasallar ve ilaç sanayisi bunlar arasında sıralanabilir. Aktif karbonun ikinci büyük kullanım alanı olan şeker ve benzeri ürünlerden rengin uzaklaştırılması işleminde, genel olarak granüler aktif karbon kullanılmaktadır. Burada aktif karbon, sıvılarda kalite, renk ve özellik değişikliğine yol açabilen istenmeyen bileşikler uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Özellikle 1. Dünya savaşı öncesinde aktif

karbonların gelişimini teşvik eden şeker endüstrisinde aktif karbonlar, hidroksimetilfurfural (HMF) gibi renk maddelerinin ve köpürmeye sebep olan maddelerin uzaklaştırılmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. Buna benzer ve önemli diğer bir uygulama ise, yemeklik yağlardan kötü tat, koku ve rengin giderilmesi uygulamasıdır [2]. İlaç endüstrisinde ise aktif karbon, ilacın ve ara ürünlerin saf ve renkten bağımsız olarak üretilmesinde kullanılır. Aktif karbonun çok etkili bir adsorban olması bizzat kendisinin bir ilaç olarak kullanımına sebeptir. Asetaminofen, aspirin, barbitüratlar, glutetimid, siklik depresanlar ve birçok organik, inorganik maddenin adsorpsiyonunu azaltır. Son yıllarda aktif karbonların kullanım alanlarından bir tanesi de maden cevherlerinden altın elde edilmesidir. Bu alan ticari olarak son derece önemli olduğu için teknoloji ile ilgili bilgilerin büyük bölümü teknolojiyi uygulama hakkına sahip firmalarda özenle korunmaktadır. Eskiden cevherlerden altın elde edebilmek için civa gibi oldukça tehlikeli maddelerden faydalanılıyordu. Gelişmiş kimyasal proses metotlarında, öğütülmüş maden cevherinin sodyum siyanürle temas ettirilerek, çok küçük altın kalıntıları bile geri kazanılmıştır [2].

Toksik olan civa yerine, bu amaca yönelik hazırlanmış aktif karbon, altını adsorbe etme işleminde kullanılmaktadır. Doymuş aktif karbon asit yıkama işleminden geçirilip altın çöktürmesi veya elektrokimyasal metotlar gibi metotlarla yeniden kazanılmaktadır. Üstelik siyanürlü bileşiklerin aktif karbonla rahatlıkla yakalanmasından kaynaklı siyanür atıklarının tabiata salınması tamamı ile engellenerek civa tekniğine göre daha çok çevreci bir üretim yapılmıştır [49,50].



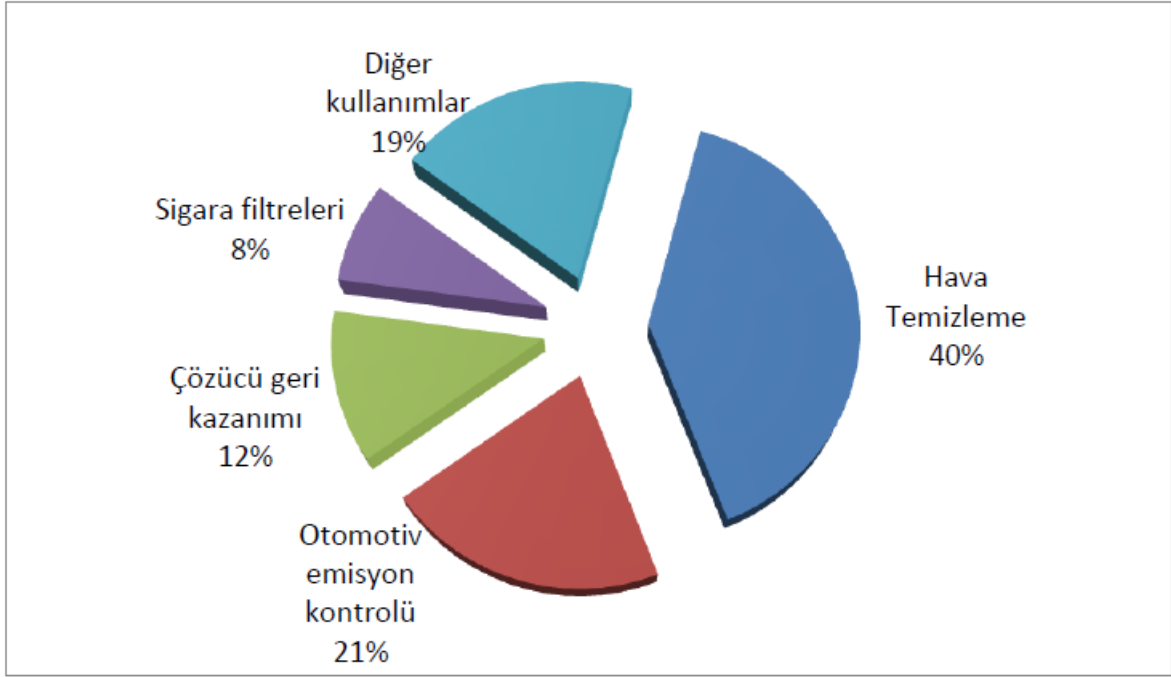
Şekil 2.6 Aktif karbonun sıvı fazdaki uygulamalarının yaygın kullanım alanlarının bağıl oranlarını gösteren dairesel grafikte gösterimi [30].

2.8.2. Gaz Fazdaki Uygulamalar

Gaz içerikli yapılarda yer değiştirmede ve yoğunlaştırılabilir gaz sistemlerinde de aktif karbonlar kullanılmakta olup gaz fazda en önemli uygulama alanları; gaz maskeleri, çözücü geri kazanımı, kumaş üretimi ve klimalar olarak sıralanabilir. Aktif karbonların sanayideki önemli kullanımlarından bir tanesi çözücü geri kazanımıdır. Organik bileşenlerin çözücü ve uçucu özellikleri, bu maddelerin boya, kuru temizleme, polimer, yapıştırıcı, patlayıcı üretiminde ve yağ ekstraksiyonun içeren birçok sanayi prosesi için kullanımı sonucunu doğurmuştur. Bu çözücülerin çoğu kendiliğinden buharlaşabildiklerinden atmosferde tahribata yol açmaktadır. Ayrıca bunlar insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan, patlayıcı ve yanıcı malzemelerdir. Buharlaşabilen bu maddeler toplanarak, döngüde kullanılmak üzere geri kazanımı, bu problemleri çözebileceği gibi, ekonomik olarak da önemli katkı sunabilir. Aktif karbonlar, çözücülerin adsorpsiyon ve desorpsiyonla geri kazanımında aktif rol alırlar. Gaz maskelerinde aktif karbon, savaşta kullanılan farklı türdeki zehirli gazlardan korunmak için kullanılmaktadır. Gaz maskelerinin savaşta önemi ilk olarak 1. Dünya savaşında, klor gazının kimyasal

silah olarak kullanılmasıyla artmıştır. Bu boğucu gazın zararlı etkisini gidermek için granüler yapıda aktif karbon içeren gaz maskeleri geliştirilmiştir. Kimyasal savaşın devam eden korkusu, çok daha gelişmiş gaz maskelerinin geliştirilmesine liderlik etmiştir. Saldırı aracı olarak kullanılabilir gazların çok çeşitli olması sebebiyle aktif karbonlar hem fiziksel adsorpsiyon yoluyla (sinir gazları gibi), hem de kimyasal adsorpsiyon yoluyla (siyanojen klorid, hidrojen siyanid gibi) gazların uzaklaştırılması için gerekli olmuştur. Bu nedenle aktif karbon krom, gümüş, bakır, ve bazen organik grupları da içeren metal bileşiklerin kompleks karışımıyla impregnasyon (emdirme) yapılmıştır [2].

Aktif karbonun gazlara karşı koruma kabiliyeti, etkin ve hızlı adsorpsiyona imkan veren bir formda aktif karbon içerikli giysilerin geliştirilmesi fikrini doğurmuştur. Günümüzde üretilen bu giysiler, % 100 aktif karbon temelli olup, esnek tekstil ürünü yapısındadır. Bu ürünlerde kullanılan aktif karbon mikroporoziteye sahip olup, iç yüzey alanı 1050 – 1400 m²/g aralığındadır. Zehirli gazların, hava akımı olsun veya olmasın buldukları ortamdan uzaklaştırılmasında, geniş iç yüzey alanı etkin rol oynar. Aktif karbon kumaşlar özellikle müzeler gibi camekanlı sergi alanlarında daha yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar. Yayıldığı yüzeyle direk temas ederse bazı yüzeylerde korozyona sebep olabilir. Böyle bir durumda aktif karbon kumaşlarla sanat eserleri arasına nötral bir kumaş geçirilmektedir. Havanın saflık derecesi çok büyük öneme sahiptir. Bundan dolayı aktif karbonların klimalarda kullanılması, gaz fazı uygulamalarında özellikle ekonomik olarak özel bir yere sahiptir. Klimalarla entegre edilmiş granüler aktif karbon filtreler, genellikle havanın akış döngüsünü sağlamak amacıyla kalabalık alanlarda uygulanmakta olup, eser seviyedeki zararlı gazların uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Hastaneler, havaalanları, denizaltılar, tiyatrolar ve ofisler bu amaçla en çok kullanılan yerlerdir. Havanın saflaştırılarak geri verilmesi, ısıtma ve soğutma maliyetlerini azaltmak için ekonomik yönden de bir avantajdır [2].



Şekil 2.7 Aktif karbonun gaz fazdaki uygulamalarının yaygın kullanım alanlarının bağıl oranlarını gösteren dairesel grafikte gösterimi [30].

2.9. Aktif Karbonun Tüketimi

Aktif karbonun bütün formlarının dünya genelinde yıllık üretiminin 300.000 – 400.000 ton aralığında olduğu tahmin edilmektedir. Toplam miktarın yaklaşık % 55 'i toz, % 35 'i granüler, % 10 'u pellet yapıdadır. Toplam üretimin % 80 'i sıvı faz uygulamalarında, % 20 'si gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır [2].

Aktif karbonların kullanım alanlarına göre çeşitli ülkelerdeki yüzde tüketimleri Tablo 2.4 'de görülmektedir [51].

Tablo 2.4 Aktif karbonların ülkelere göre tüketim alanları yüzdesi [5].

Kullanım alanları	İngiltere %	Rusya %	Almanya %	Fransa %	Çin %	Japonya %	Diğerleri %	Toplam tüketim (ton)
Adsorpsiyon	66.1	17.7	3.0	1.6	3.8	4.2	3.6	134.300
İyon değişimi	56.0	22.6	4.1	1.8	4.4	4.9	6.2	38.517
Kromatografi	69.6	7.9	4.6	1.7	5.5	5.4	5.3	230.130
Adsorbant	51.1	26.2	3.7	1.0	5.1	7.1	5.8	16.074
Gaz Adsorpsiyonu	61.2	18.9	5.2	1.8	3.6	5.0	4.3	8.473
Sıvı Adsorpsiyonu	68.1	17.7	2.6	1.6	3.3	3.4	3.3	4.835

2.10. Analiz Yöntemleri

2.10.1. Karakterizasyon yöntemleri

a) Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)

IR ışınlarınının madde tarafından absorplaması temeline dayalı olan yöntem FT-IR spektroskopisi olarak tanımlanır. Belirli bir dalga boyunda moleküllerin üzerlerine bir ışın gönderildiği zaman molekülde dönme, titreşim veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Elektronik geçişleri Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi incelerken, dönme ve titreşim seviyelerindeki değişimleri infrared spektroskopisi incelemektedir [52]. Elektronik geçişlerin enerjisi, dönme ve titreşim geçişlerinin enerjisinden çok daha yüksektir. Bu nedenle dönme ve titreşim geçişlerine sebep olan ışınlar daha düşük enerjili olan IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı geçirgenliği veya absorpsiyonu kaydeder. Standart spektrofotometreler 2,5 – 25 μm aralığını kapsar. Bunun sonucunda 400 – 4000 nm aralığında bir spektrum oluşur. Bu spektrumun 400-1200 nm arası parmak izi bölgesi olarak tanımlanır ve bu bölgede moleküle özgü titreşimler gözlenir. 1200-4000 arasında ise moleküldeki grupların her birinin ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayrılır [52]. Bunlar: uzak IR bölgesi 400 – 40 cm^{-1} orta IR bölgesi 4000 – 400 cm^{-1} ve yakın IR bölgesi 12500 – 4000 cm^{-1} , olarak sınıflandırılır. Bu bölgelerden uzak ve yakın IR

bölgeleri yapı analizi için çok yaygın olarak kullanılmaz. Çoğunlukla orta IR bölgesi kullanılmaktadır. Madde IR ışını absorblamaya başladığı anda iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenmektedir. Bunlar eğilme ve gerilme titreşimi olarak bilinmektedir. Eğilme titreşimlerinden aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır. Gerilme titreşmesinden ise molekülde eksenleri boyunca kısalma ve uzamaların olduğu anlaşılır. Bu kısalma ve uzamalarda asimetrik ve simetrik gerilme olarak ortaya çıkmaktadır [53].

Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi, yapısal analizde evrensel olarak uygulanan ekonomik, hızlı ve fazla örnek miktarı gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede hem de kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde çok yaygın olarak kullanılır. Her bir maddenin IR spektrumu o madde için özgündür. Bu nedenle kaynama noktası, erime noktası, kırılma indisi gibi maddenin tanımlanmasında kullanılır [52]. IR' nin kullanım alanları şunlardır:

a) Kalitatif Analiz: Elde edilen IR spektrumu her bir madde için özgündür. Bu zamana kadar on binlerce maddenin spektrumları alınarak çok sayıda arşivler yapılmıştır. Maddenin spektrumu bu arşivlerdeki belirlenen özgün yapılar ile karşılaştırılarak kalitatif analizi yapılmaktadır.

b) Yapı Aydınlatılması: Her madde için alınan IR spektrumu özgün pikler verir; bu durumda spektrumu alınan maddede hangi grupların olduğu belirlenerek maddenin yapısının aydınlatılması kolaylaşmaktadır. Aynı zamanda madde yapısının değişmesi ile özgün piklerin yerinin de değişmesi oldukça önemlidir. Örneğin C=O grubuna ait pik 1900-1600 cm^{-1} arasındadır. Bu pikin hangi bantta olacağı tam olarak molekülün yapısına bağlıdır.

c) Hidrojen Bağının Belirlenmesi: Karakteristik grupların pikleri eğer yapıda hidrojen bağları mevcutsa daha yüksek dalga boylarına kayar. Aynı zamanda pikin kalınlığı da artar. Genelde pik ince bir çizgiden kalın bir banda dönüşür.

d) Saflik Oranının Saptanması: IR spektrumu çekilecek olan madde safsızlık içerdiği zaman saf olan maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı yeni pikler gözlenir ve bazı piklerin sivriliği kaybolur.

e) Atomlar Arasındaki Bağ Uzunluk ve Açılarının Belirlenmesi: IR teorisinde ortaya konulduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ açılarını ve bağ uzunluklarını hesaplama olanağı vardır [54].

b) Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)' nin Kullanılması

Gerek mercek derinliği, gerek farklı boyutları ayırım gücü gerekse de görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği SEM' i birçok araştırma ve inceleme yöntemlerinde çok fazla kullanılan bir aygıt haline getirmiştir. İncelenen numunelerin özellikleri daha ayrıntılı, daha kısa sürede ve daha kesin ortaya çıkmıştır.

İnsan gözünün farklı boyutları ayırım gücü ince detayları görme olanağı sağlamada zayıf kalmaktadır. Bundan ötürü görüntü iletimini sağlayan, ışık yollarını merceklerle değiştirerek daha küçük detayların görülebilmesine olanak sağlayan aygıtlar geliştirilmiştir. Elektron – optik kurallar çerçevesinde üretilmiş olan tarama elektron mikroskobu (SEM) bu amaçla çok yaygın kullanılan aygıtlardan biridir. SEM' de örneğin uyarılması için elektron demeti kullanılır. Uyarılma sonucunda oluşan sinyallerin algılanması ile görüntüye dönüştürülür. Geri saçılan elektronlar ise örneğin değişik bölgelerindeki bileşen farkını gösterir.

- SEM' de Görüntü Teknikleri

SEM cihazında görüntünün oluşması örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansması ve yansıyan sinyallerin algılanması temeline dayanır. SEM tekniklerinin kullanılması görüntülerde harika bir alan derinliğini görmemizi sağlar [55].

Tarama işlemi: Bir elektron demeti örnek kabına girdiğinde örnek yüzeyiyle tek bir noktada çarpışır. Bu çarpışma sonucunda ikincil, geri saçılan ve soğurulmuş elektronlar ile kaydedilebilir sinyaller oluşur. Elde edilen sinyallerin uygun algılayıcılar tarafından toplanması ile bu tek noktanın bileşimi, topoğrafisi gibi farklı özellikleri belirlenebilir. Taramalı elektron mikroskopunda büyültme işlemi cihazdaki tarama bobinleri ile yapılır.

Kontrast: Herhangi bir görüntüde bir objenin bulunup bulunmadığını, eğer bulunuyorsa özelliklerini belirleyebilmek için objeden algılanan sinyallerde farklılıklar oluşur. Bunlar genel olarak kontrast ile tanımlanır. Bir bileşim görüntüsünde atom numarası büyük olan bölgeler her zaman daha büyük sinyal değerine sahiptir.

Görüntü kalitesi: Görüntü kalitesini belirleyen en önemli etken algılayıcılara ulaşan sinyalin kalitesidir. Görüntü belirginliğinin bozulması, görüntü sinyalleri üzerine düşen gürültüden kaynaklanır. Gürültü esasen yetersiz görüntü sinyallerinin her tarama periyodunda değişken olması ve oynamasıdır.

2.10.2. Nicel analiz yöntemleri

- İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ICP – MS cihazı, İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma(ICP) bölümü ve Kütle Spektrometresi (MS) bölümü olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır.

Analiz edilecek numunenin içeriğinde bulunan elementler İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazmada iyonlarına ayrıldıktan sonra kütle spektrometresine iletilir. Elementler kütle spektrometresinde spesifik olarak kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçüm gerçekleştirilir. Optik emisyon spektrometresinde kullanılan Argon (Ar) plazması ile ICP – MS deki plazma aynıdır. Birçok elementin 1. İyonlaşma enerjisi Argon (15.76 Ev) asal gazından küçük olduğundan ötürü elementler plazma ortamında pozitif iyonlarına dönüşür. ICP – MS cihazında bulunan temel bölümler aşağıda verilmiştir.

- Numune gönderici sistem,
- Aktarıcı koniler (interface cones),
- ICP,
- İyon lens sistemi
- Vakum sistemi,
- Kütle seçici (mass 35anı s),
- Dedektör (electron multiplier tube)

Çözeltilerde eser miktarda bulunan element derişimlerinin belirlenmesinde ICP-MS'in direk olarak kullanılması uygundur. Birçok element için gözlenebilme sınırı ng/L' nin (ppb veya daha düşük derişimlerin) altındadır. Nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesindeki gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin birçoğunun nicel veya yarı nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmasının nedeni çok sayıda elementi eş zamanlı analiz edebilme özelliğindedir. ICP-MS' in çalışma aralığı diğer yöntemlere kıyasla oldukça geniştir. Farklı derişimlere sahip birçok elementin eş zamanlı analizine imkan sağlamanın başlıca nedeni çoğu element için pg-mg/L aralığında kalibrasyon grafiğı çizilebilmesidir. ICP-MS değişik örnek göndericilerle eşleştirildiğinde, sıvı numunelerin 36anı sıra katı numunelerin analizinde de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Başka tekniklerle de eşleştirilebilen numune gönderme sistemleri (akışa enjeksiyon sistemi hidrür oluşturma, lazerle parçalama, elektrotermal ısıtma, çeşitli sisleştiriciler gibi) benzer şekilde ICP-MS ile de kullanılabilir. ICP-MS'e gaz kromatografisi (GC), iyon kromatografisi (IC), ve sıvı kromatografisi (LC) gibi kromatografik yöntemler de eklenerek elementlerin türleri oldukça duyarlı bir şekilde belirlenebilmektedir.

2.11. Analizin Performans Ölçütleri

2.11.1. Metodun Doğruluğu ve Kesinliği

Ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığına doğruluk denir. Ayrıca, bir büyüklüğün gerçek değeri asla net olarak bilinemediğinden, doğruluk net bir şekilde tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluğun ölçüsü, hatanın değeriyle değerlendirilir. Doğruluk, bağıl ya da mutlak hata terimleri ile belirlenir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata (E), aşağıda verilenformüldeki gibidir.

$$E = X_i - X_t$$

Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün kabul edilen veya gerçek değeridir. Bir ölçümün mutlak hatası, ölçülen değer ile gerçek kabul edilen değer arasındaki farktır. Mutlak hatanın pozitif veya negatif olması, söz konusu değer büyük veya küçük olduğunu gösterir. Ölçülen sonuç büyük ise işareti pozitif, , ölçülen sonuç küçük ise işaret negatiftir.

Bağıl hata: Genel olarak mutlak hataya göre daha faydalı bir büyüklüktür. Bir ölçümün bağıl hatası mutlak hatanın gerçek değere oranı ile tanımlanır. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle tanımlanır;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine ne kadar yakın olduğu hakkında bize bilgi verir. Genel olarak standart sapma ile tanımlanır.

Ölçüm sayısı 20 'den az olan verilerin kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değer olmak üzere aşağıdaki eşitlikle tanımlanır;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N - 1}}$$

Analiz sayısı 20 'den fazla olan verilerin kesinliğini belirlemek için standart sapma; yine X ortalama değer olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}}$$

eşitliği ile tanımlanır.

Kesinlik ve doğruluk arasında farklılıklar vardır. Kesinlik ile aynı yolla yapılan ölçümlerde birçok sonucun birbirine yakınlığı belirlenirken, doğruluk ile ölçüm sonucu bulunan bir sonuç ile gerçek değer veya kabul edilen değer arasındaki yakınlığı ölçer.

2.11.2. Metodun Duyarlılığı

Konsantrasyona (C) karşı, sinyal (I) değişiminin eğimi DC/DI değeri duyarlılık olarak tanımlanır. Duyarlık gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) ile tanımlanır. Gözlenebilme sınırı, kör değerın standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) tanımlansa bile çok düşük sinyallerden dolayı bu konsantrasyonlara güvenilmez. Bundan dolayı, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı konsantrasyonlar güvenilir olarak kabul edilir. Bu konsantrasyonlar tayin sınırı olarak ifade edilir veya kullanılan yöntem ile belirlenebilen güvenilir en düşük konsantrasyon değeri tayin sınırı olarak tanımlanır (LOQ).

2.11.3. Çalışma Aralığı

Sinyalin konsantrasyon ile doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık, doğrusal aralık veya çalışma aralığı denir. Genel olarak sinyal – konsantrasyon eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan uzaklaşır ve eğim azalır. Birçok yöntem için çalışma aralığı, tayin sınırı ile doğrusallığın bozulmaya başladığı nokta olarak kabul edilir.

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının büyük olmasına bağlıdır. S/N oranı azaldığı zaman % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarı gibi ölçütlere bağlıdır.

2.11.4. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının büyük olmasına bağlıdır. S/N oranı düşerse % bağıl standart sapma değeri büyür ve tekrarlanabilirlik değeri

küçülür. S/N oranı örneklemedeki başarıya, cihazın kullanım ömrüne, ve özelliklerine bağlıdır.

2.11.5. Student (t) testi

Yeni geliştirilen bir metodun güvenilirliğinin belirlenmesi için uygulanan bir istatistik metottur. Bu testte, yeni metot ile elde edilen verilerin ortalaması X_1 , güvenilir metot ile elde edilen verilerin ortalaması X_2 ile karşılaştırılır.

$X_1 - X_2$ farkı $t_{s\sqrt{(N_1+N_2)/N_1N_2}}$ istatistiksel sonucundan daha küçük veya bu sonuca eşit ise iki ortalama arasındaki farkın anlamsız olduğu dolayısıyla belirli bir hatadan kaynaklanmadığı sonucuna varılır. $X_1 - X_2$ farkının $t_{s\sqrt{(N_1+N_2)/N_1N_2}}$ istatistiksel sonucundan daha büyük çıkması halinde ise iki ortalama arasındaki farkın anlamlı olduğu yani belirli bir hatadan kaynaklandığı ve bu metodun güvenilir olmadığı sonucuna varılır. Eşitlikte verilen t değeri serbestlik derecesine bağlı olarak tablolardan bulunur. Standart sapma s ortak standart sapma olup;

$$S_{ortak} = \sqrt{(\sum x_{12} - (\sum x_1)^2/N_1 + (\sum x_{22} - (\sum x_2)^2/N_2) / (N_1 + N_2) - 2}$$

Yukarıda verilen eşitlikteki N_1 ve N_2 sırasıyla yeni yöntem ve güvenilir yöntemlerle elde edilen verilerin sayısıdır. $\sum x_{12}$ ise yeni metod ile elde edilen her bir sonucun karelerinin toplamını, $(\sum x_1)^2$ da yeni metod ile elde edilen sonuçların toplamının karesini ifade etmektedir.

2.12. Katı Faz Ekstraksiyonu İlgili Yapılmış Çalışmalar

Soylak ve Narin (2003), PAN ve Ambersorb 563 reçinesini sulu örneklerde Cd, Cu, Ni, Co, Cr ve Pb 'un katı faz ekstraksiyonu için adsorban olarak kullanmışlardır. Örnek hacmi, matriks etkisi ve pH da ayrıca araştırılmıştır. Bağlı standart sapmalar genel olarak % 10 'dan daha da küçük, gözlenebilme sınırları ise 0.21 – 1.4 ppb aralığında bulunmuştur.

Ayrıca yöntem standart referans maddelere uygulanmıştır. Musluk sularındaki Ni derişimi 1.8 – 4.2 ppb, Pb ise <DL – 21 ppb, Şişelenmiş mineral sularda Ni 1.6 – 9.4 ppb, Pb ise 2.8 – 20 ppb aralığında bulunmuştur [55].

Malcı ve arkadaşları (2005), önderiştirme ve seçici ekstraksiyon yöntemlerini uygulayarak örneklerde Hg, Cr, Pb ve Cd tayini yapmışlardır. Kurşunun, analiz edilen musluk suyunda ve içme suyunda tayin sınırının altında deniz suyunda ise 0.77 ppb olduğu bulunmuştur [56].

Yaman ve İnce (2006), mineral sularda nikeli önderiştirerek FAAS ile analiz etmişlerdir. PAR ve XAD-7 reçinelerinin kullanıldığı önderiştirme metodunda verim % 90 'ların üzerinde, bağıl standart sapmalar % 11 ve örneklerdeki nikel derişimi ise 2.04 – 21.03 ppb aralığında bulunmuştur [57].

Kaya ve arkadaşları (2008), PAR ve aktif karbon kullanarak su örneklerinde ultraeser düzeyinde bulunan nikeli önderiştirerek AAS ile analiz etmişlerdir. pH 4.5 ± 0.2 , aktif karbon miktarı 125 mg, PAR miktarı 20 mL ve karıştırma süresi 25 dakika olarak belirlenmiştir. Optimize edilmiş metodun su örneklerine uygulanması sonucu musluk sularındaki Ni derişimi 3.0 – 14 ppb, göl suyunda 12 ppb, baraj sularında 3.0 – 4.0 ppb, kirlenmemiş nehir suyunda 9 ppb bulunurken kirlenmiş nehir suyunda 57 ppb, mineral sularında ise 10 ppb olarak bulunmuştur [58].

Ghaedi ve arkadaşları (2008), katı faz ekstraksiyonu için modifiye edilmiş aktif karbonun değişik ligandlarla kullanıldığı çalışmada bakır ve kurşun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Bakır ve kurşunun desorpsiyonunu etkileyen çeşitli faktörler araştırılmıştır. Kan, doğal su ve toprak örneklerine uygulanan metotta verimler % 95 'ten daha büyük bulunmuştur [59].

2.13. Adsorpsiyon İzotermeleri

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Bu denklemlerden yararlanarak katının yüzey alanı ve gözenek hacmi bulunabilmektedir. En çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri şunlardır [60].

2.13.1. Langmuir İzotermi

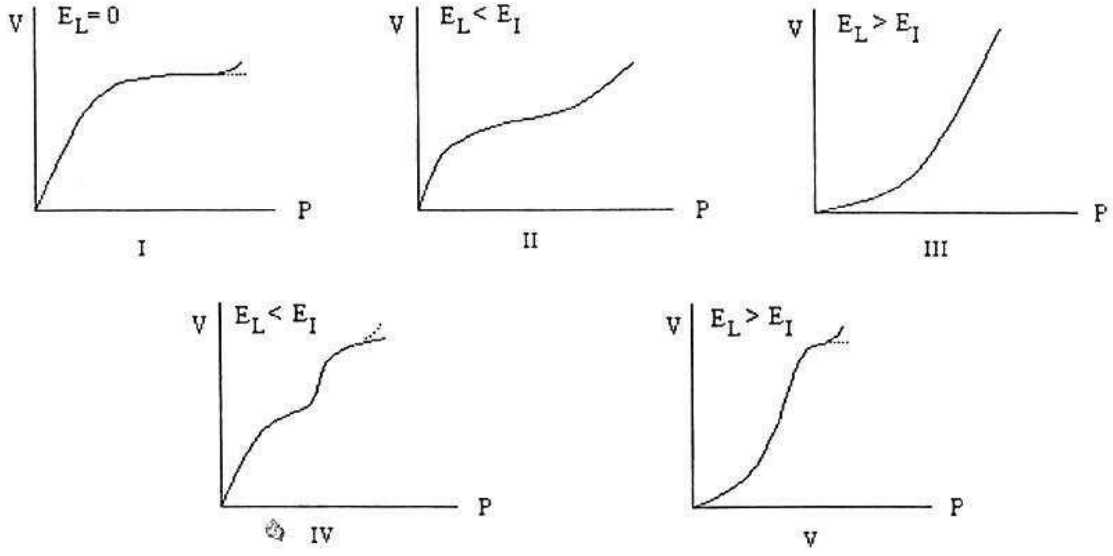
Amerikalı bir bilim adamı olan Langmuir tarafından türetilmiştir. Bu denklemin temelinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının, denge durumunda birbirine eşit olduğu düşüncesi vardır. Langmuir şu varsayımları öne sürmüştür. Tutulan madde monomolekülerdir (yani tek tabakalıdır). Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde tutunan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir. Yüzeydeki tüm yerlerin eşit duyarlılıkta olduğunu kabul eder. Tutunmuş moleküller arasındaki çekme kuvvetlerinin ihmal edildiği varsayımına dayanır. Tutulan moleküller ile yüzey arasında reaksiyon olmadığı koşulunda yüzeyi örten moleküllerin ayrılma olasılığı, yakın yerlerin örtülü olup olmamasına bağlı değildir [60].

2.13.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi kullanılır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden Freundlich modeli, Langmuir modeline göre üstündür.

2.13.3. Bet İzotermi

Brunauer, bilinen örneklere göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür. Sekil 4.3'te P_0 , adsorplanan maddenin doygun buhar basıncı, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır.



Şekil 2.8 Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi [28].

Tip I: Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip II: Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına esittirler. ($E_1 = E_2 = \dots = E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

Tip III: Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük hallerde görülen ve az rastlanan adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorbatın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorbentlerin çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara

uygulanmaz. BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir:

- Katı adsorbentın yüzeyi üniform (tek tip) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbirleri ile eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.

- İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.

- Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.

- Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

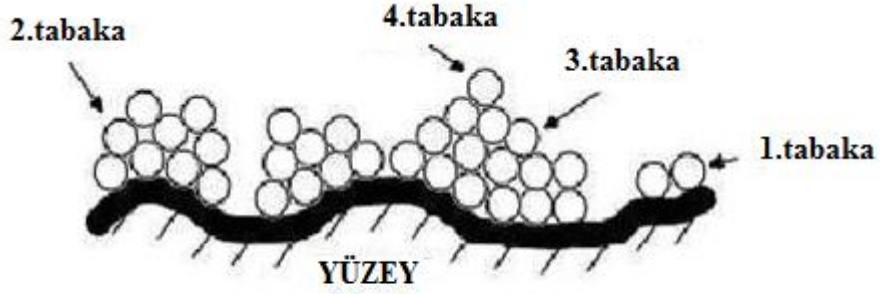
- İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmistir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir. Adsorbentın çoğu, küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemi genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)P}{V_m c P_0}$$

yukarıdaki biçimiyle kullanılır. Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, V_m tek tabaka kapasitesidir. C ise, $E_1 - E_L = RT \ln c$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının bir ölçüsü olan bir sabittir. P / P_0 bağıl basınç değerine karşı $P / V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi $(c - 1) / (V_m c)$ kayması ise $1 / V_m c$ 'dir. Çok tabakalı adsorpsiyon kuramı kinetik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon cereyan eder. Tip IV ve Tip

V izoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doymun buhar basıncına doğru asimtotik olarak yaklaştığından bu durum kılcal bir yoğunlaşmanın cereyan ettiğini gösterir [61].



Şekil 2.9 BET izotermine göre adsorpsiyonun gerçekleştiği tabakaların şekilsel gösterimi [30]

3. MATERYAL-METOD

3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Deneysel çalışmalarda kullanılan Cihazlar ve malzemeler aşağıda verilmiştir.

ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazmalı-Kütle Spektrometresi-Perkin Elmer Elan9000),

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi, JEOL JSM-7001F- Field Emission Scanning Electron Microscope ve Zeiss Evo Scanning Electron Microscope),

Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer),

FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi- Perkin Elmer),

Pressleme Cihazı (Graseby/Specac),

Elektronik terazi (Gec-Avery),

Santrifüj (NF 200 Nüve),

Ph metre (SCHOTT LabStar Ph),

Saf Su Cihazı (Milipore Direct-Q),

Etüv (M 6040 P Hot Air Sterilizer Laboratoryovan),

BET cihazı (Micromeritics Asap 2020 Surface Area And Porosity Analyzer)

Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür, huni, cam malzeme, v.s.

3.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

ICP-MS ile metal tayininde uygulanan şartlar Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Tablo 3.1 ICP-MS ile metal tayininde uygulanan şartlar

İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Kütle Spektroskopisi Modeli(ICP-MS)	Perkin-Elmer Elan 9000
RF	1000W
Sprey haznesi	Ryton, çift geçişli
Nebulizatör	Çapraz akım
Taşıyıcı gaz akış oranı	0,9 L min ⁻¹
Yardımcı gaz akış oranı	1,0 L min ⁻¹
Plazma gaz akış oranı	15 L min ⁻¹⁰
Örnek alım oranı	1,0 Ml min ⁻¹
Dedektör modu	Otomatik
İç standart	İr
Entegrasyon zamanı	Bağımlı eleman

FT-IR spektrofotometresi ile spektrum elde etmeden önce biyoatıklar ve farklı kimyasal modifikasyona tabi tutulup elde edilen aktif karbonlar agat havanda homojen hale getirildi. Spektrum elde etmek için KBr/örnek =100/1 olacak şekilde havanda homojen olarak karıştırdıktan sonra 10 ton güç uygulayarak diskler haline getirildi. Hazırlanan diskler FT-IR cihazında örnek haznesine yerleştirilerek spektrum elde edildi.

SEM (taramalı elektron mikroskobu) için biyoatıklar ve farklı kimyasal modifikasyona tabi tutulup elde edilen aktif karbonlar ve önderiştirme sonucunda elde edilen metal-aktif karbon kompleksleri SEM görüntülerini elde etmek için altın kaplanarak cihaza yerleştirildi. Vakum altında 100, 250, 500, 1000, 2500, 10000, 20000 ve 60000 olmak üzere farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 15 kw' luk güç uygulanarak örneklerin SEM görüntüleri çekildi.

3.3. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

Nicel analizde kullanılan kalibrasyon grafiklerini elde etmek için bilinen derişimlerde stok ve seyreltik metal çözeltileri hazırlandı.

200 ppm 'lik stok metal çözeltileri: 20 mg saf metal iyonu içeren metal nitrat tuzlarından alınarak nitrik asitli ortamda 100 mL'ye tamamlandı.

%10 'luk HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg/L olan %37' lik çözeltisinden 270,3 mL alınarak 1000 mL 'ye seyreltildi.

0.1M CH₃COONa: 2.05g CH₃COONa alınıp suda çözünürleştirildikten sonra saf suyla 250 mL 'ye tamamlandı.

0.1M CH₃COOH: Yoğunluğu 1,05 kg/L olan %100' lük çözeltisinden 1.43 mL alınarak 250 mL 'ye seyreltildi.

3.3.1. Tampon Çözeltilerinin (pH 3-6 aralığında) Hazırlanması

pH 3 tamponu: 40 mL 0,1 M sodyum sitrat çözeltisi ve 60 mL 0,1 M HCl çözeltisi karıştırılarak pH metre ile ayarlandı.

pH 4 tamponu: 20 mL 0,1 M CH₃COONa çözeltisi ve 80 mL 0,1 M CH₃COOH çözeltisi karıştırılarak pH metre ile ayarlandı.

pH 5 tamponu: 70 mL 0,1 M CH₃COONa çözeltisi ve 30 mL 0,1 M CH₃COOH çözeltisi karıştırılarak pH metre ile ayarlandı.

pH 6 tamponu: 95 mL 0,1 M CH₃COONa çözeltisi ve 5 mL 0,1 M CH₃COOH çözeltisi karıştırılarak pH metre ile ayarlandı.

3.4. Örneklerin Temini

Bu çalışmada, farklı bölgelerden bitki temelli biyotatik örnekleri alınarak biyokütle kaynağı olarak kullanıldı. Bununla alakalı detaylı bilgi Tablo 3.2 'de verilmiştir. Tez kapsamında analizi yapılacak örnekler ise nehir ve göl gibi doğal sulardan (Van Gölü, Fırat nehri v.b.) temin edildi. Her bir bölgeden bölgeyi temsil edecek şekilde üç örnek alındıktan sonra çökme meydana gelmemesi için pH = 2 olacak şekilde nitrik asit eklendi.

Tablo 3.2. Biyokütle kaynağı olan bitkiler ile ilgili bilgiler

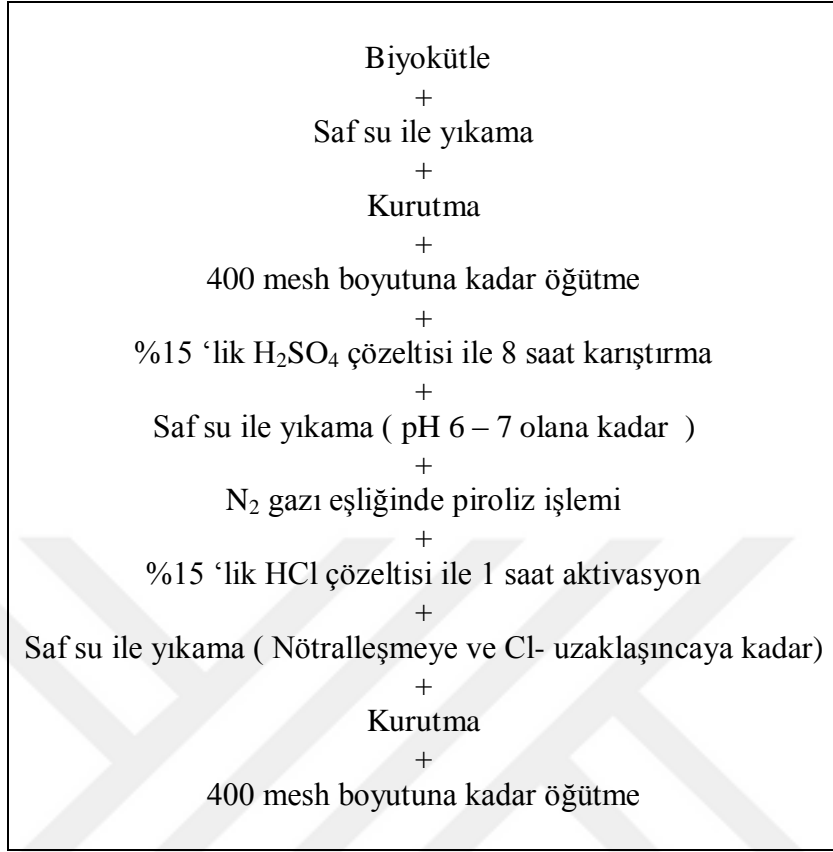
Bitki adı	Latince adı	Kullanılan organı	Alındığı bölge
Ananas	<i>Ananas sativa</i> Lindl.	Yaprağı	İthal (Ekvador)
Antep fıstığı	<i>Pistacia vera</i> L.	Meyve kabuğu	Gaziantep
Badem	<i>Amygdalus communis</i> L.	Meyve kabuğu	Elazığ
Ceviz	<i>Juglans regia</i> L.	Meyve kabuğu	Elazığ
Elma	<i>Malus sylvestris</i> Miller	Meyve posası	Elazığ
Fındık	<i>Corylus avellana</i> L.	Meyve kabuğu	Giresun
Hindistan cevizi	<i>Cocos nucifera</i> L.	Meyve kabuğu	İthal (Sri Lanka)
Muz	<i>Musa</i> L. sp.	Meyve kabuğu ve salkımı	Mersin
Nar	<i>Punica granatum</i> L.	Meyve kabuğu	Hatay
Portakal	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck.	Meyve kabuğu ve posası	Adana
Zeytin	<i>Olea europaea</i> L.	Meyve çekirdeği	Hatay

3.5. Biyokütlelerin Sentezi

Tablo 3.2 deki biyo atıklar musluk suyu ve saf su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuş ve kimyasal modifikasyon amacıyla sülfürik ve sitrik asitle etkileştirilmiştir. Bu asitlerden, sitrik asidin kullanılmasıyla esterifikasyon sonucu, karboksil grupları selülöze bağlanır ve böylece metal iyonlarının adsorpsiyonunda artış sağlanır. Sülfürik asidin kullanılmasıyla da selülöze sulfonat grupları bağlanarak adsorpsiyonda artış sağlanmı öngörülmektedir.

3.5.1. H₂SO₄ ile modifikasyon

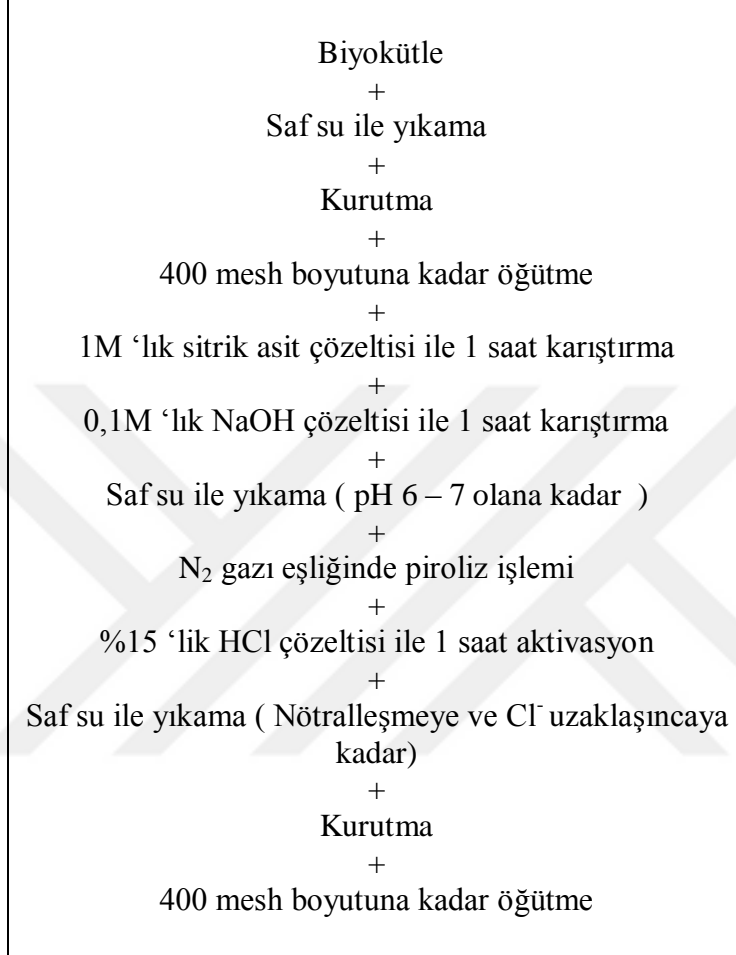
Sülfürik asitle modifikasyon işlemine ilişkin basamaklar Şekil 3.1 'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Bitkisel biyokütellerin H₂SO₄ ile modifikasyonu ve aktif karbon eldesi şeması

3.5.2. Sitrik asit ile modifikasyon

Sitrik asitle modifikasyon işlemine ilişkin basamaklar Şekil 3.2 'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Bitkisel biyokütellerin sitrik asit ile modifikasyonu ve aktif karbon eldesi şeması

3.6. Biyokütellerin Karakterizasyonu

Karakterizasyon işlemi, IR spektroskopisi, SEM ve BET yöntemleriyle yapıldı.

3.6.1. IR Spektroskopisi İle Karakterizasyon

Sentezlenen biyokütellerin modifikasyondan önce ve sonraki karakterizasyonu için FT – IR (Fourier Transform İnfrared Spectroscopy) cihazı kullanıldı. Örnek / KBr = 1 / 100 olacak şekilde havanda karıştırıldı. 10 Ton basınç uygulanarak disk oluşturuldu.

Hazırlanan diskler IR spektroskopisi ile 400 – 4000 cm⁻¹ aralığı taranarak spektrumlar kaydedildi.

3.6.2. SEM İle Karakterizasyon

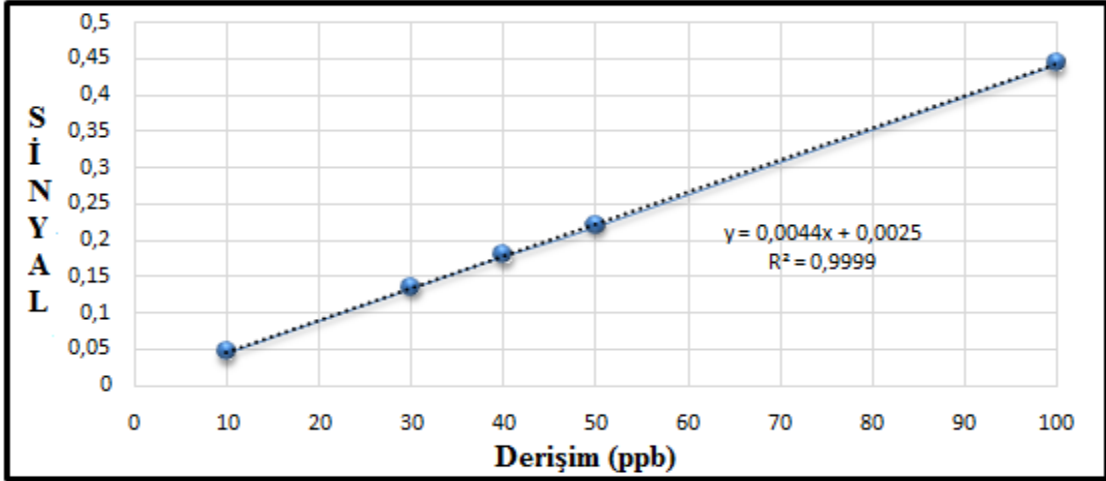
Bu çalışmada, elde edilen aktif karbonların metal bağlanmadan ve metal bağlandıktan sonraki görüntüleri SEM cihazı ile alındı. Bu amaçla kullanılan özel spatül ucuyla alınan çok az miktardaki örnek disk üzerine yerleştirilip altın kaplanarak cihaza yerleştirildi.

3.6.3. BET İle Karakterizasyon

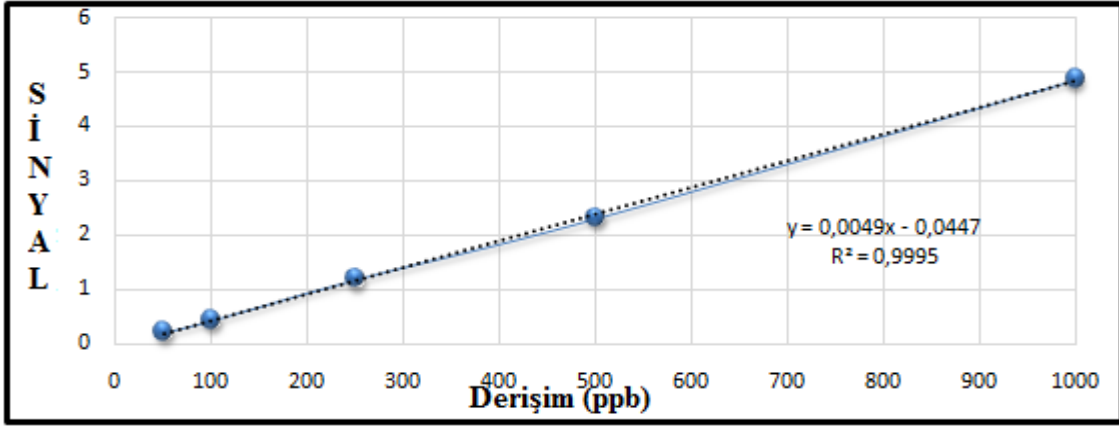
0.2 - 1.0 g arasında numune BET cihazına verilerek adsorpladığı gaz miktarından ve basınç değişiminden yola çıkarak BET grafikleri elde edildi ve yüzey alanları bulundu.

3.7. ICP – MS ile Metallerin Tayini

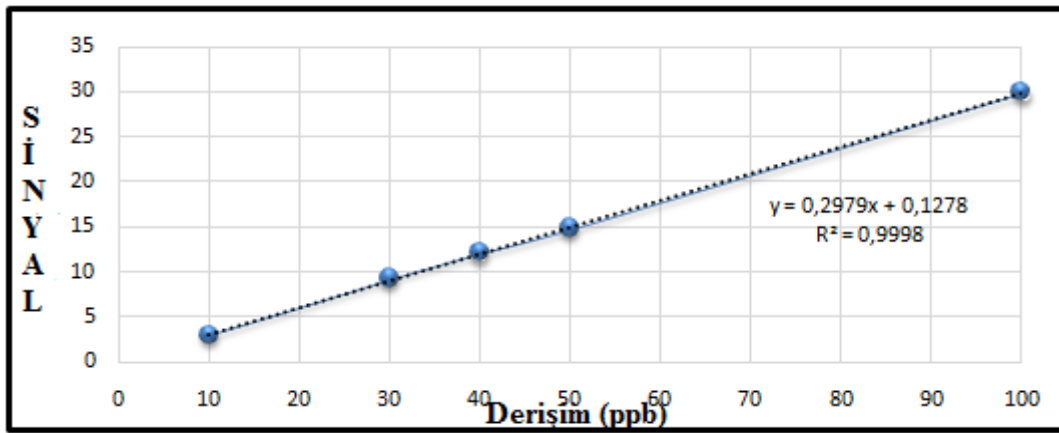
ICP – MS yöntemi çoklu element analizi olanağı sunduğu için özellikle tercih edildi. Bu aşamada 10 – 1000 ppb aralığında bir seri metal standart çözeltileri kullanılarak çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.3 – 3.12 aralığında verildi. Her bir örnek için önderiştirme aşamasından sonra süzüntüdeki metallerin derişimleri bu kalibrasyon grafiklerinden faydalanarak ICP – MS cihazı ile ölçüldü. Analiz edilen örneklerden verim sonuçları yüksek olan aktif karbonlar ile ayrıntılı önderiştirme çalışması yapıldı.



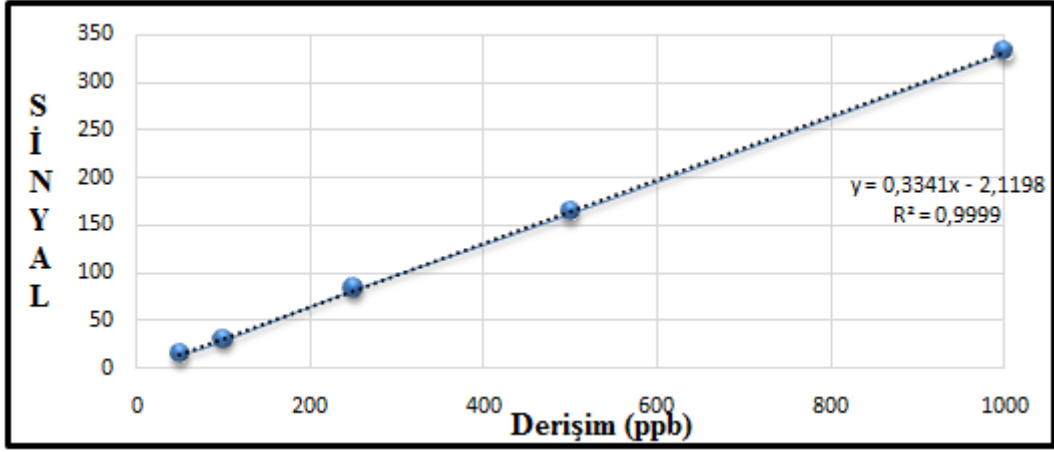
Şekil 3.3 Cd için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



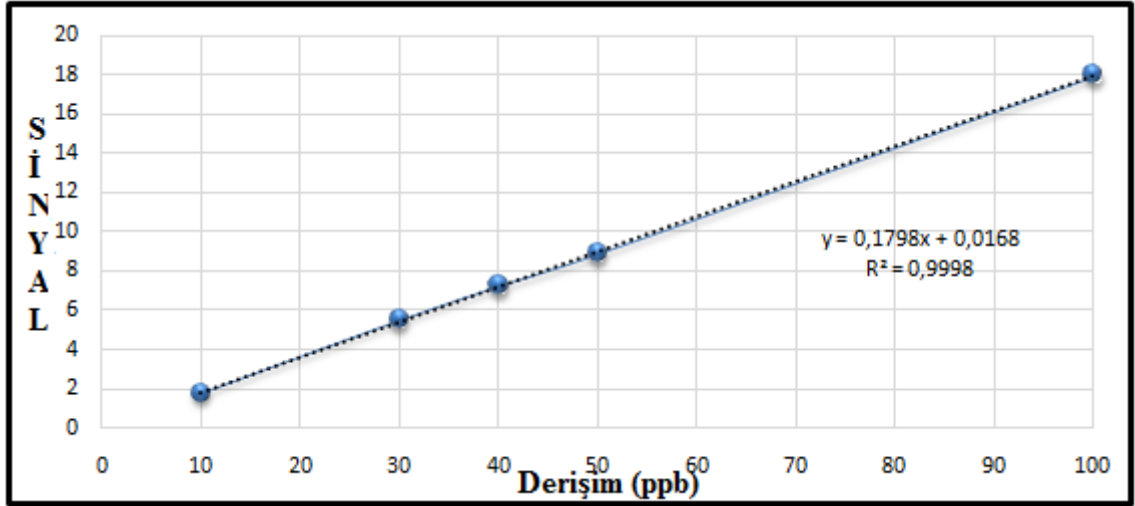
Şekil 3.4 Cd için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



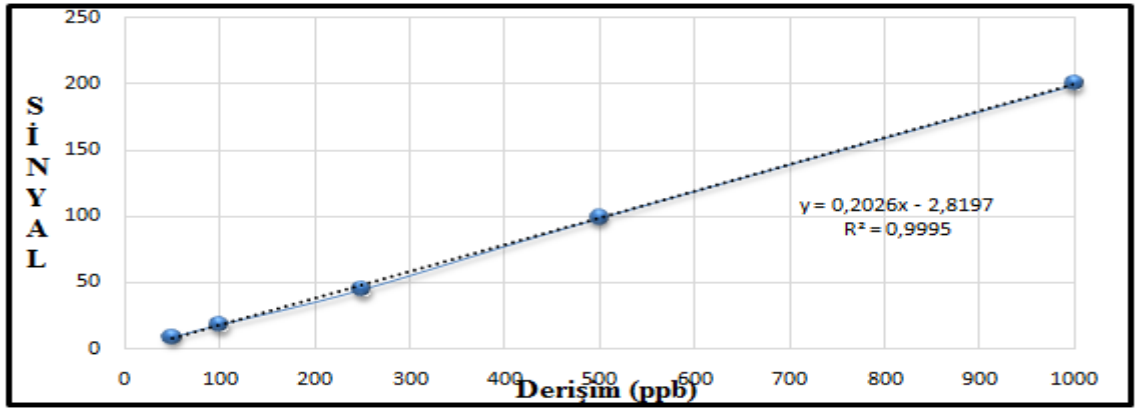
Şekil 3.5 Cr için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



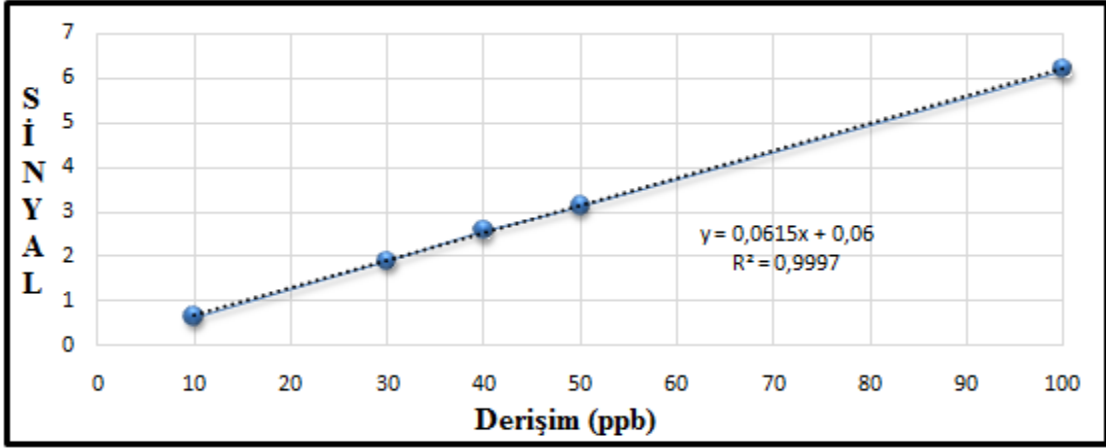
Şekil 3.6 Cr için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



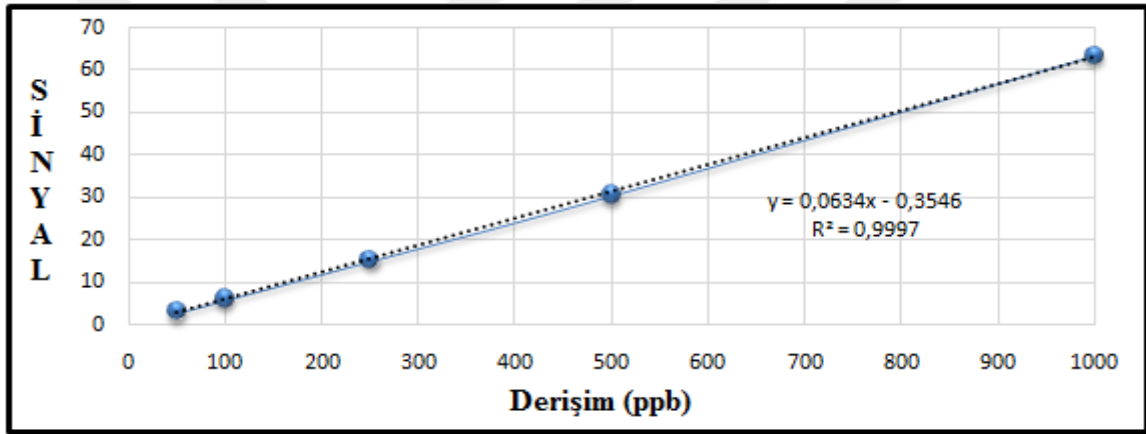
Şekil 3.7 Ni için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



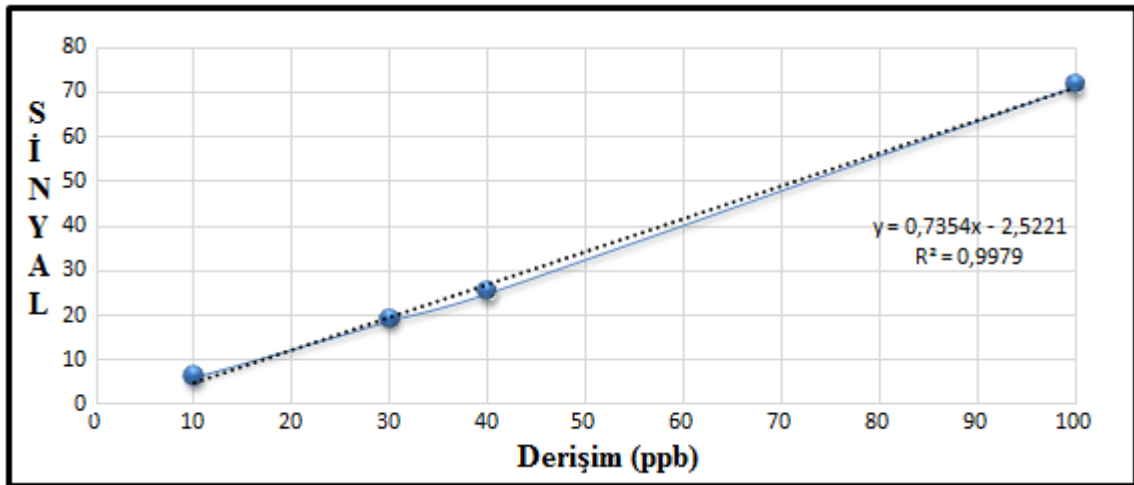
Şekil 3.8 Ni için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



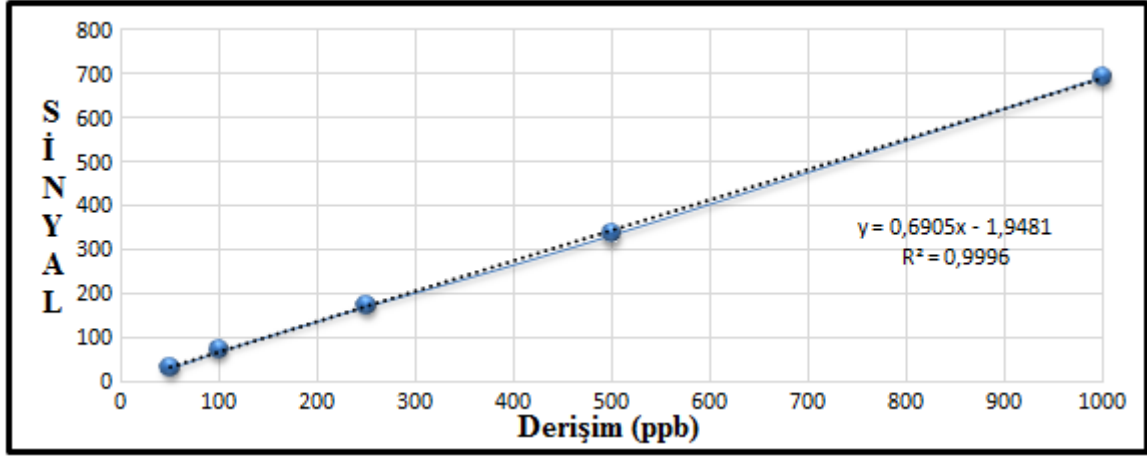
Şekil 3.9 Pb için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



Şekil 3.10 Pb için 50 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



Şekil 3.11 U için 10 – 100 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği



Şekil 3.12 U için 100 – 1000 ppb aralığındaki ICP – MS kalibrasyon grafiği

Elde edilen kalibrasyon grafiklerine göre sırasıyla Cd, Cr, Ni, Pb ve U için LOD - LOQ değerleri, 0,0085 - 0,0285, 0,0108 - 0,036, 0,024 - 0,081, 0,016 - 0,055 ve 0,021 – 0,070 ppb olarak hesaplanmıştır.

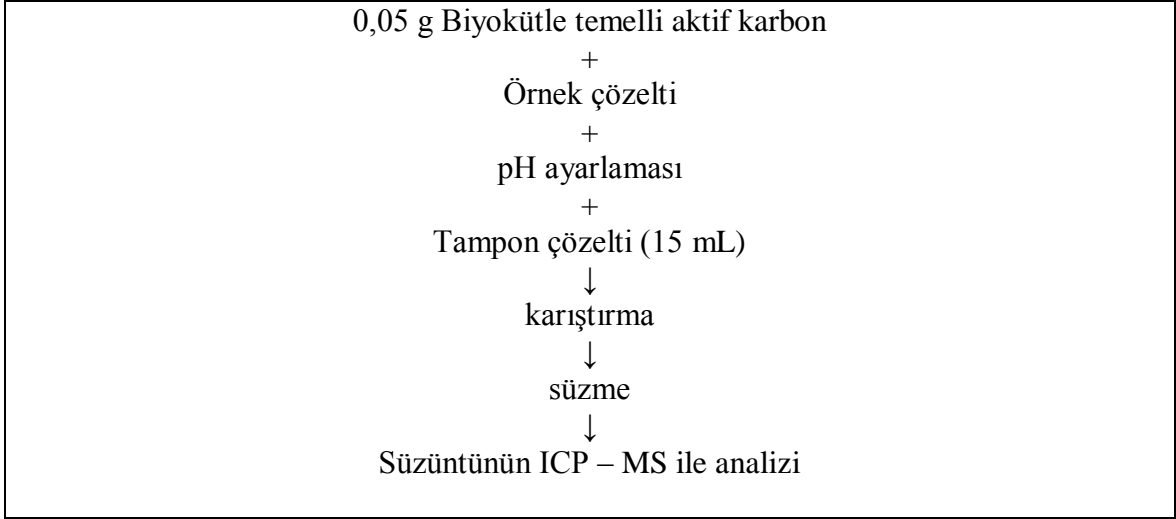
3.8. Önderiştirme işlemleri için optimizasyon çalışması

Elde edilen aktif karbonlardan, önderiştirme işleminde kullanılmak üzere 0,05 g alındı. Alınan adsorban 150 mL ‘lik farklı derişimlerdeki metal çözeltilerine eklenip gerekli pH ayarlamaları yapılarak optimum derişim aralığı belirlendi.

3.8.1. Önderiştirme işlemi

İçerisinde 5 ppb Cd, 10 ppb Cr, Ni ve U, ve 15 ppb Pb bulunan 150 mL ‘lik model çözeltilere 0,05 g biyokütlelerden ilave edildi. pH 3 - 6 aralığında istenilen değere ayarlandı. pH ‘ı ayarlanan çözeltilere 15 mL tampon çözelti ilave edildi ve farklı pH ‘larda 30 dk. karıştırılarak önderiştirme işlemi uygulandı. Bu işlem basamakları Şekil 3.13 ‘de verilmiştir. En uygun karıştırma süresinin belirlenmesi için optimum pH larda 15 - 60 dk. aralığında (150 mL ‘lik çözeltiler) karıştırılarak deneyler yapıldı.

Önderiştirme işlem basamakları aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.13 Biyokütle temelli aktif karbon için önderiştirme işlem basamakları

3.9. Optimizasyon Çalışmaları

3.9.1. pH aralığının belirlenmesi

Uygun pH aralığının belirlenmesi için kullanılan biyoküteller 5 - 15 ppb metal içeren model çözeltiler eklendi. Çözeltilerin pH' ları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile çalışılacak değerlere (3 - 6 aralığında) ayarlandı. 15 mL tampon çözelti ilave edildikten sonra yukarıda anlatılan önderiştirme işlem basamaklarının uygulanması sonucu elde edilen çözeltiler ICP – MS ile analiz edilerek her bir biyokütle için ayrı ayrı optimum pH değerleri sırasıyla bulundu. Optimum değerleri içeren pH - % verim grafikleri Şekil 4.72 – 4. 79 aralığında verilmiştir.

3.9.2. Karıştırma süresinin belirlenmesi

Uygun karıştırma süresinin belirlenmesi için kullanılan biyoküteller model çözeltilere (5 ppb Cd, 10 ppb Cr, U ve Ni ve 15 ppb Pb) eklendi. En uygun karıştırma süresini belirlemek için 15 – 30 – 45 ve 60 dk. gibi farklı sürelerde karıştırma işlemi yapıldı. Şekil 3.8 'deki önderiştirme işlem basamaklarının izlenmesi sonucu elde edilen çözeltilerde metal tayinleri ICP-MS ile yapıldı. Karıştırma süresi ICP-MS' ten okunan sinyalle orantılı olan derişim değerlerine karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen veriler bulgular kısmında verildi.

3.9.3. Optimum Başlangıç Hacminin Önderiştirme Üzerine Etkisi

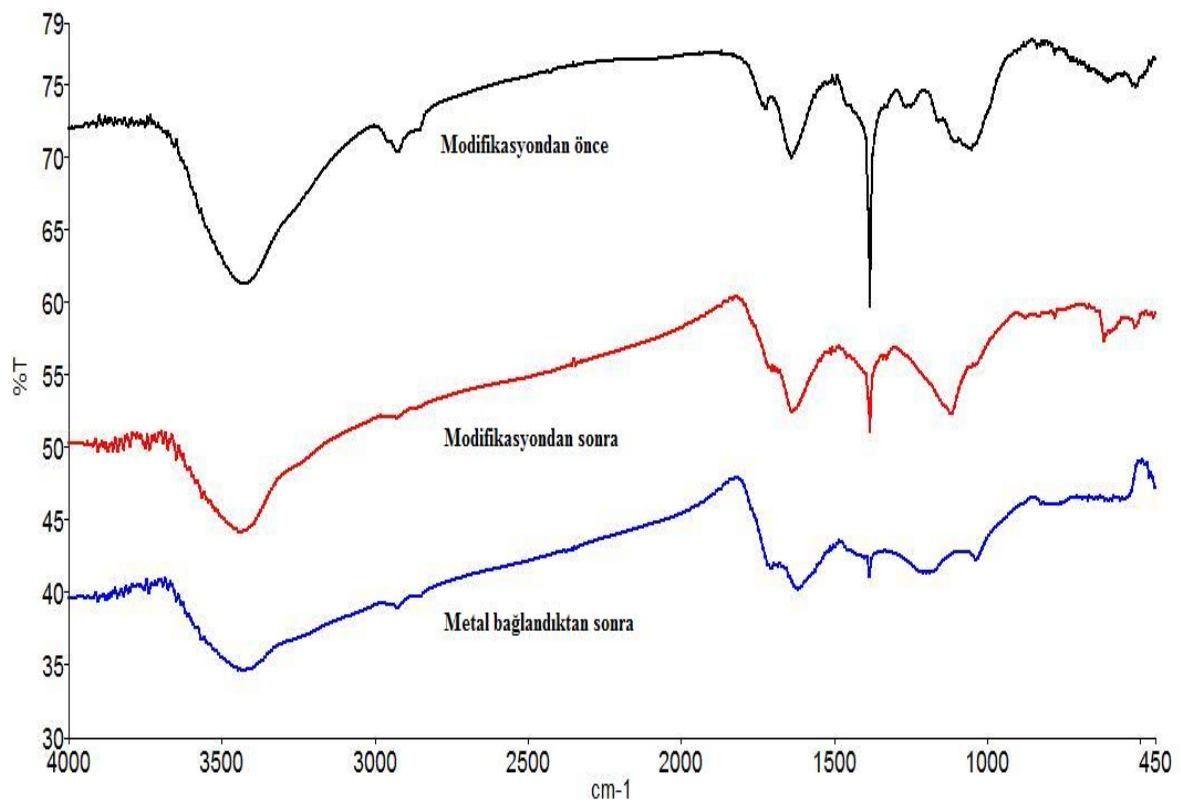
En uygun ilk hacim miktarını bulmak için optimize edilen diğer parametrelerle birlikte (her bir biyokütle için uygun pH, karıştırma süresi) 50 – 100 ve 150 mL ilk hacim çözeltileri ile çalışılarak model metal çözeltileri önderiştirme işlem basamaklarına tabi tutuldu. İşlem sonunda süzüntülerin metal derişimleri ICP – MS ile tayin edildiğinde verimin 3 hacim için eşit olduğundan 150 mL ilk hacim ile çalışıldı.



4. BULGULAR

4.1. Sentezlenen biyokütelerin IR ile karakterizasyonu

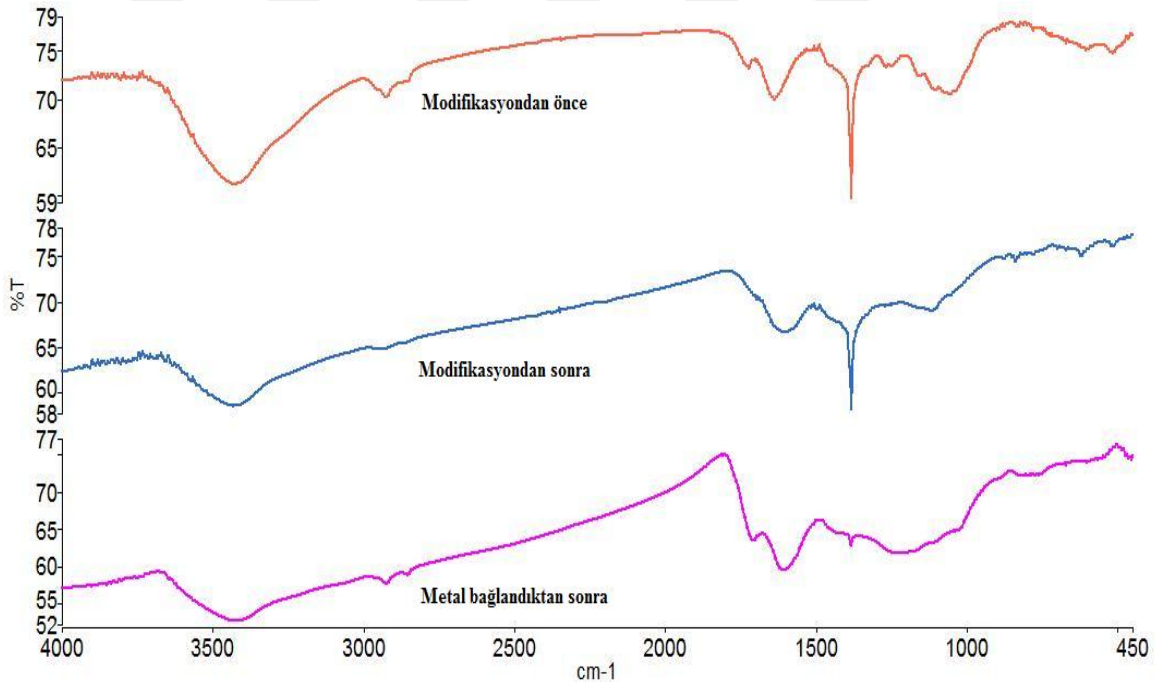
Sitrik asit ve sülfürik asitle ayrı ayrı modifiye edilerek sentezlenen biyokütle temelli aktif karbonlar ve ticari aktif karbon için IR ile alınan spektrumları Şekil 4.1 - 4.14 'de verildi.



Şekil 4.1 Ananas yaprağı + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.1 'de modifiye edilmemiş ananas yaprağı ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş ananas yaprağı temelli aktif karbona ait IR spektrumları görülmektedir. Modifiye edilmiş ananas yaprağına ait spektrumda 3000 - 3600 cm⁻¹ aralığında kalın bant görünümünde OH⁻ piki, 2850 – 3000 cm⁻¹ aralığında alifatik C – H gerilme titreşimlerine ait pik, 1620 cm⁻¹ 'de C = O gerilme titreşimi 1440 cm⁻¹ 'de C – N gerilme titreşimi ince bir pik olarak görülmektedir. Bu pikler biyokütlenin yapısında bulunan proteinlerin peptit bağlarından kaynaklı olup aktivasyon sonrası şiddeti azalmaktadır. 1272 cm⁻¹ 'de ise selülozik yapıdan

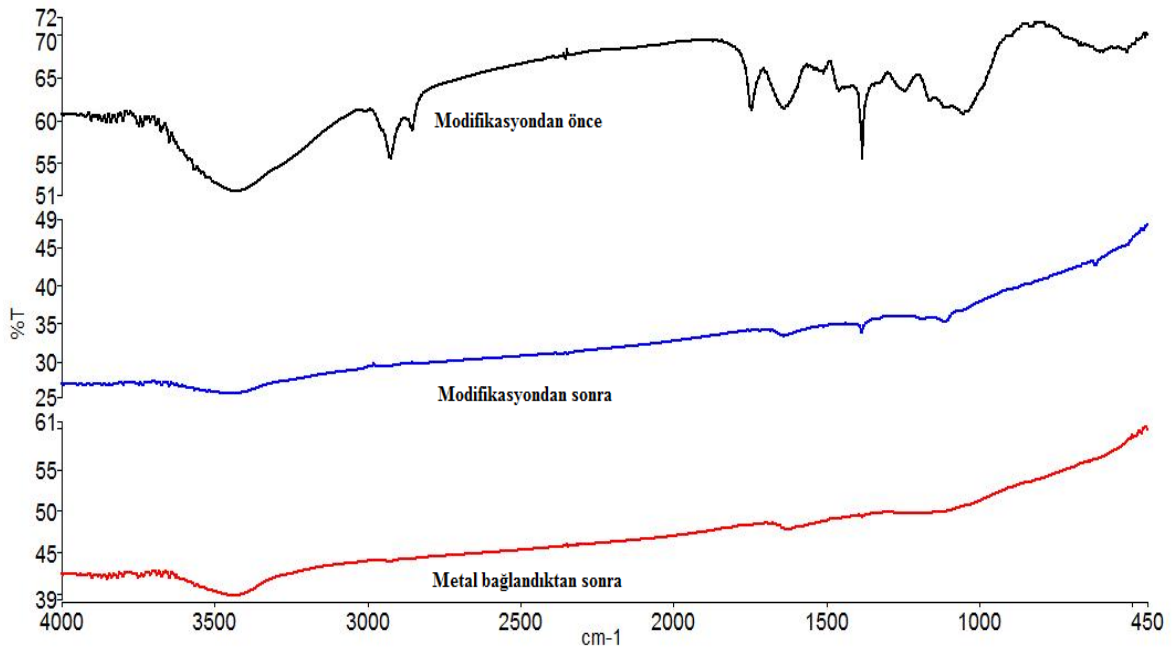
kaynaklanan C – O – C eterik gerilme titreşimleri görülmektedir. 650 cm^{-1} 'de ise alifatik C – C piklerini görülmektedir. Yine aktivasyon sonrasında, C – C gerilme titreşimlerinin şiddetinin artmış olması ve büyük frekansa kaymış olması hem aktif karbon oluşumuyla uyumlu hem de konjugasyonun varlığını göstermektedir. Ananas yaprağı kullanılarak H_2SO_4 modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları Şekil 4.1 'de verilmiştir. Bu spektrum yapısından özellikle $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında Pb – O – Pb simetrik gerilme titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 475 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} 'de sırasıyla Pb – O ve Pb – O – C gerilme titreşimleri yapıya bağlanmış olan kurşundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca kurşun bağlandıktan sonra yaklaşık 1440 cm^{-1} 'deki C – N gerilme titreşiminin şiddetindeki azalma yapıya azot üzerinden de kurşunun bağlanmasıyla yorumlanabilir.



Şekil 4.2 Ananas yaprağı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

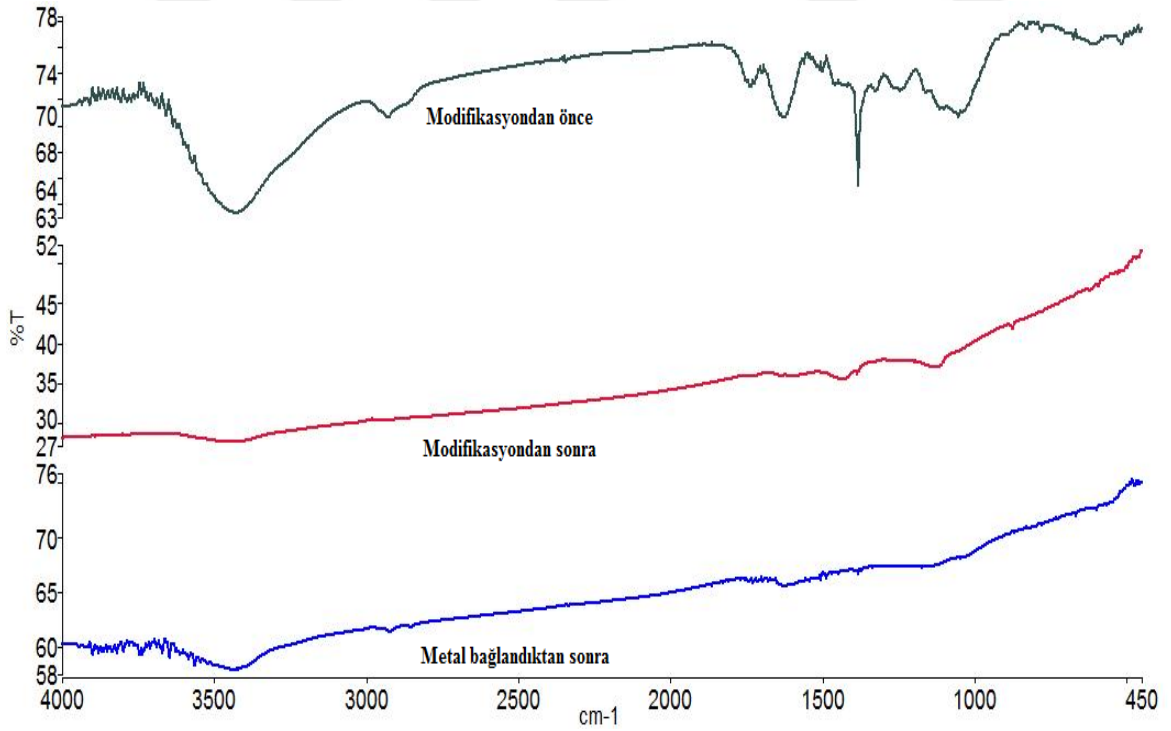
Şekil 4.2 'de modifiye edilmemiş ananas yaprağı ve sitrik asit ile modifiye edilmiş ananas yaprağı temelli aktif karbona ait IR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda, modifiye edilmemiş ananas yaprağı yapısında sırasıyla $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksil gruplarına ait hidrojen bağı gerilme titreşimi, $2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C – H gerilme titreşimi, 1620 cm^{-1} 'de C = O gerilme titreşimi 1440 cm^{-1} 'de peptit bağı C – N gerilme titreşimi 1270 cm^{-1} 'de ise C – O – C eterik gerilme titreşimi görülmektedir. Aktif karbon

yapılarında özellikle C – C alifatik gerilme titreşimleri çok önemli olduğu için 1650 cm^{-1} 'de modifikasyon öncesi bu piklerin yapısı görülmektedir. Aktivasyon sonrasında C – C gerilme titreşimlerinde genel olarak net bir şiddetlenme görülmektedir. Ayrıca C = O gerilme titreşimlerinde ise aktivasyona bağlı olarak pik keskinliklerinde bir azalma söz konusudur. Aktivasyonla beraber 1270 cm^{-1} civarındaki C – O – C gerilme titreşimlerinde ve 1440 cm^{-1} 'de C – N gerilme titreşiminde belirgin bir azalma görülmektedir. C = O ve C – O – C gerilme titreşimindeki bu azalma H_2SO_4 ile modifikasyona göre sitrik asit aktivasyonunun organik gruplar üzerine hidroliz özelliğinin fazla olduğunu göstermektedir. Ancak C – C pik şiddeti yönünden değerlendirildiğinde H_2SO_4 ile yapılan modifikasyonun daha iyi olduğu IR spektrumlarından anlaşılmaktadır. Ananas yaprağı kullanılarak sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bu spektrumlar detaylı incelendiğinde metal adsorpsiyonu sonrasında metal bağlanmasının net ispatı olacak şekilde aktif karbonun IR spektrumu değişmiştir. Özellikle $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant şeklinde Pb – O – Pb gerilme titreşimlerini görmekteyiz ve yine $700 - 950\text{ cm}^{-1}$ aralığında Pb – O piki görülmektedir. $450 - 540\text{ cm}^{-1}$ aralığında Pb – O – C pikleri görülmektedir. Ayrıca 1440 cm^{-1} 'deki C – N gerilme titreşiminin şiddetindeki azalma yapıya azot üzerinden de kurşunun bağlanmasıyla yorumlanabilir.



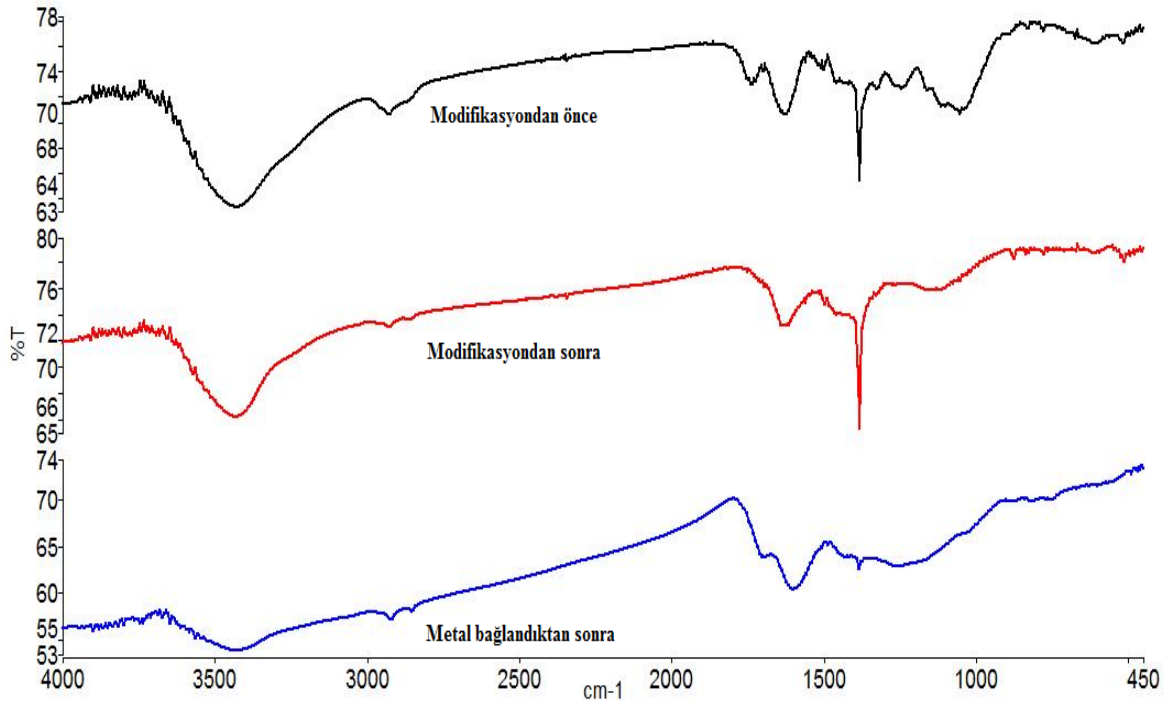
Şekil 4.3 Antep fıstığı kabuğu + H_2SO_4 modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun karşılaştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.3 'de modifiye edilmemiş antep fıstığı kabuğu ve H₂SO₄ modifiye edilmiş antep fıstığı kabuğu temelli aktif karbona ait IR spektrumları görülmektedir. Modifikasyon öncesinde 3000 – 3600 cm⁻¹ 'deki hidroksil piki görülmektedir. Ayrıca yine 1650 cm⁻¹ 'de C = O grubu 1440 cm⁻¹ 'de peptit bağı C – N gerilme titreşimi metal koordinasyonu yapabilecek önemli grupların varlığı görülmektedir. Modifikasyonla beraber 2850 – 2950 cm⁻¹ 'deki C – H gruplarının ve 1820 cm⁻¹ 'de esterik karbonil gruplarının yok olması bunun yerine 650 cm⁻¹ 'deki C – C pikinin şiddetinin artması ve 1440 cm⁻¹ 'de C – N gerilme titreşiminde belirgin azalması ile aktif karbon yapısındaki biyokütlenin elde edildiği görülmektedir. Antep fıstığı kabuğu kullanılarak H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları verilmiştir. Bu sonuçlardan 1000 – 1200 cm⁻¹ aralığında Metal – O – Metal simetrik gerilme titreşimleri net bir biçimde görülmektedir. Ancak pik yapısından kaynaklı olarak Metal – O ve Metal – O – C pikleri belirgin değildir. Fakat 1440 cm⁻¹ 'deki C – N gerilme titreşiminin şiddetindeki azalma yapıya azot üzerinden de kurşunun bağlanmasıyla yorumlanabilir.



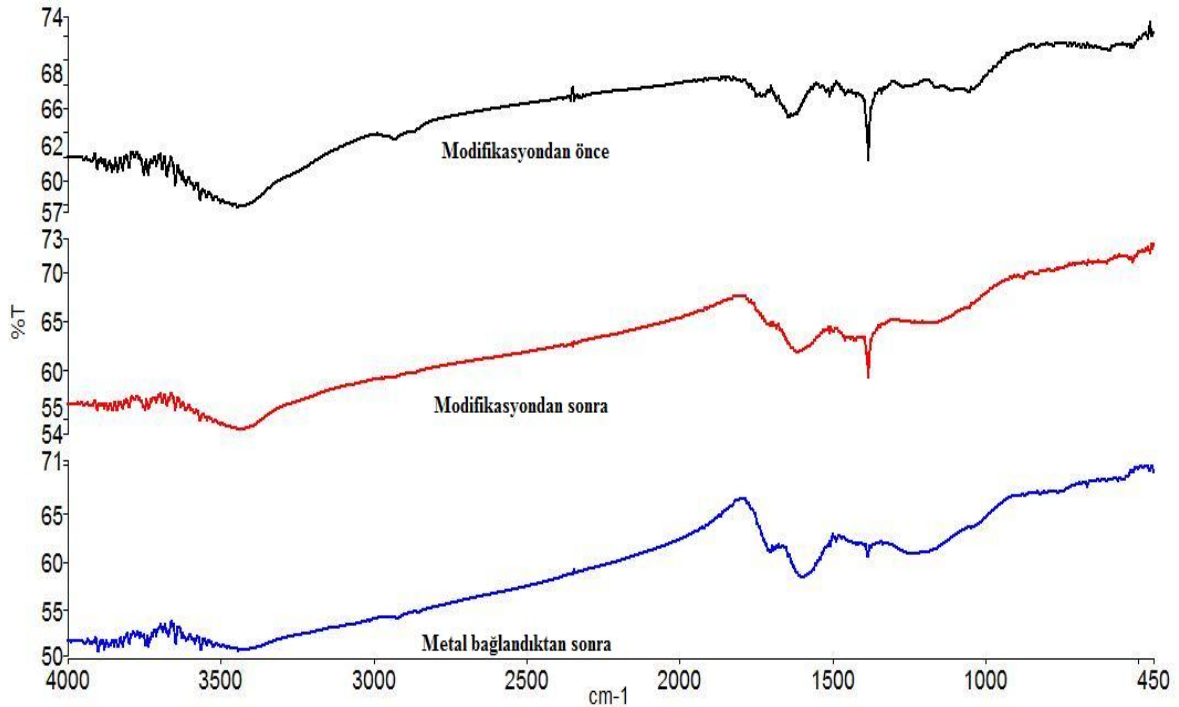
Şekil 4.4 Ceviz kabuğu + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun karşılaştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.4 'de modifiye edilmemiş ceviz kabuğu ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğu temelli aktif karbona ait IR spektrumları görülmektedir. İlgili spektrumlarda modifikasyon sonundaki aktif karbon oluşumunun etkinliği organik gruplara ait piklerin kaybolup aktif karbon yapısına ait temel spektrumun oluştuğu görülmektedir. Yine 1270 cm⁻¹ civarında C – O – C ve 1400 cm⁻¹ civarındaki C – N pikleri aktif karbon yapısını doğrulamaktadır. Yukarıda gördüğümüz IR spektrumlarına göre aktif karbon oluşumu öncesi oldukça belirgin olan 2850 – 3020 cm⁻¹ aralığındaki C – H pikleri aktif karbon oluştuktan sonra kaybolmuştur. Bu nedenle H₂SO₄ 'ün ceviz kabuğunun modifikasyonunda daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Ceviz kabuğu kullanılarak H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya krom ve bakır adsorpsiyonu sonrasına ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Krom ve bakır yapıya bağlandıktan sonra elde edilen IR spektrumunda özellikle Cr – O – Cr bağından kaynaklı olarak 1100 cm⁻¹ 'de bant karakteristiğinde bir pik görülmektedir. Bu pik bakırla beraber görüldüğü için çiftli bir pik görünümündedir. 1120 cm⁻¹ 'de Cu – O – Cu piki bulunmaktadır. Aynı zamanda Cu – O piki 540 cm⁻¹ 'de ve Cr – O piki de 650 cm⁻¹ 'de görülmektedir. Tüm bu piklerin varlığı krom ile beraber bakırın da aktif karbon yapısına bağlandığını göstermektedir.



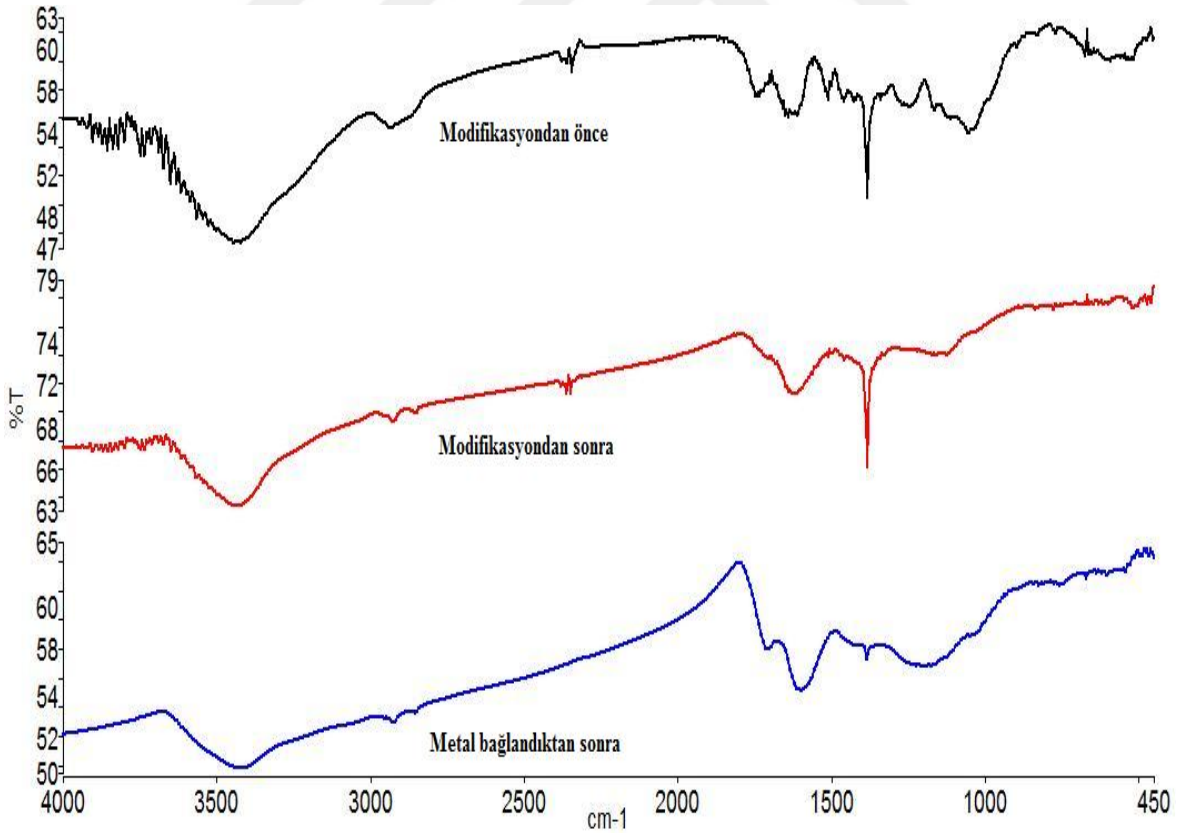
Şekil 4.5 Ceviz kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun karşılaştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.5 'de modifiye edilmemiş ceviz kabuğu ve sitrik asit ile modifiye edilmiş ceviz kabuğu temelli aktif karbon yapısına ait IR spektrumları görülmektedir. Modifikasyondan sonraki spektrum incelendiğinde metal adsorpsiyonu yapabilen 1440 cm^{-1} 'deki C – N piki hariç diğer piklerde organik gruplardan kaynaklı C – H gerilme titreşimlerinin azaldığı görülmekte olup 1620 cm^{-1} 'deki C = O ve 1270 cm^{-1} 'deki eterik C – O – C pik şiddetleri azalmıştır. 550 cm^{-1} 'deki C – C gerilme titreşimi artmıştır. Gözlenen bu değişimler aktif karbon oluşumunu doğrulamaktadır. Ancak tüm bu değişimlere rağmen ceviz kabuğu için aktif karbon oluşumu açısından H_2SO_4 'ün sitrik asite göre daha iyi bir modifikasyon reaktifi olduğu söylenebilir. Ceviz kabuğu kullanılarak sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu spektrumlara göre kurşun adsorpsiyonu ile yaklaşık 1000 cm^{-1} 'deki Pb – O – Pb simetrik gerilme titreşimi görülmektedir. Aynı zamanda Pb – O bağından kaynaklı 656 cm^{-1} civarında bir pik ve 780 cm^{-1} civarında ise yine Pb – O pikinden kaynaklı gerilme titreşimleri görülmektedir. Yine 1140 cm^{-1} civarındaki C – N pikinin şiddetindeki azalma yapıya kurşunun azot üzerinden bağlandığı şeklinde yorumlanabilir [62, 63].



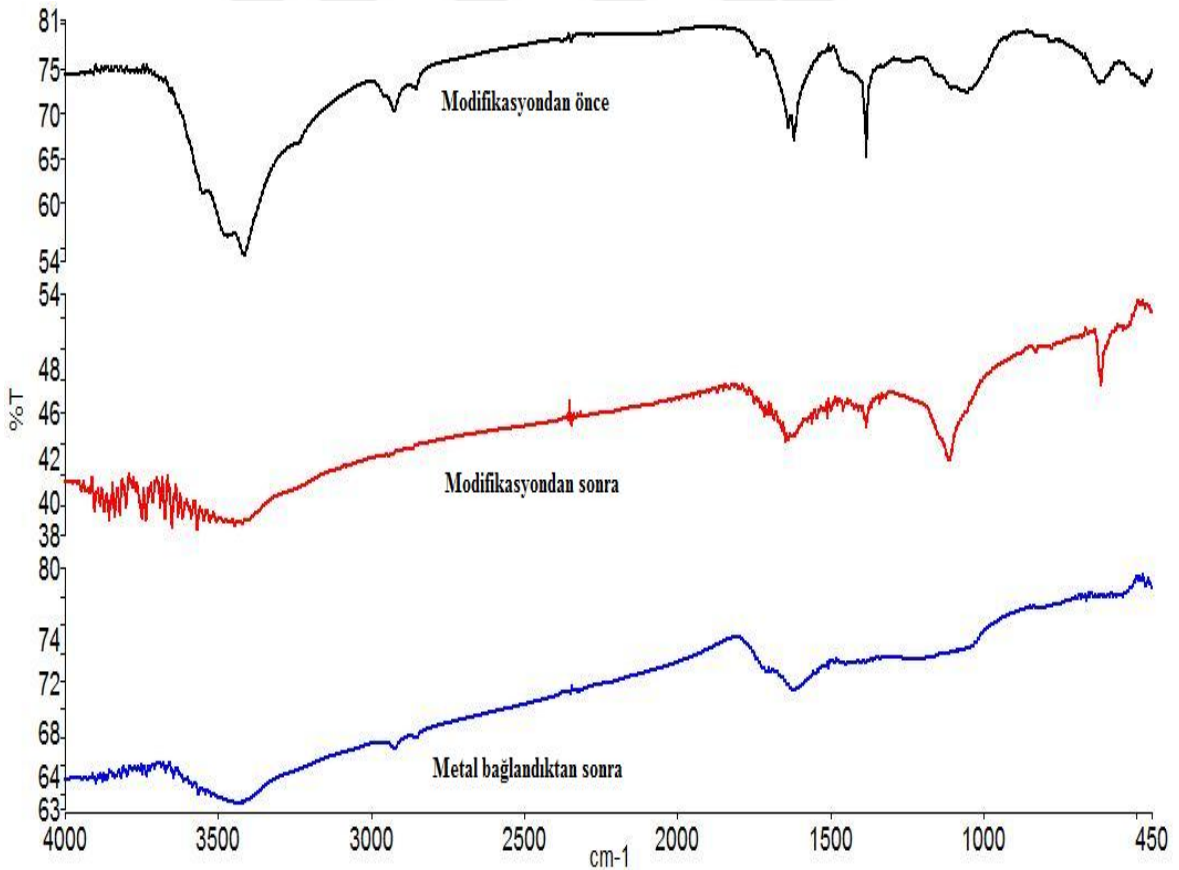
Şekil 4.6 Fındık kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.6 'da modifiye edilmemiş fındık kabuğu ve sitrik asit ile modifiye edilmiş fındık kabuğu temelli aktif karbona ait IR spektrumları kıyaslamalı olarak görülmektedir. 3750 cm^{-1} civarında serbest hidroksil gruplarının titreşimleri görülmektedir. 1660 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimleri, 1440 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimleri ve 1400 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{C}$ gerilme titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 1250 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimi görülmektedir. Tüm bu pikler aktif karbon yapısının oluştuğunu doğrulamaktadır. Fındık kabuğu kullanılarak sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya nikel adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Nikel adsorpsiyonu $1100 - 1200\text{ cm}^{-1}$ 'deki $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ simetrik gerilme titreşiminin geniş bir bant olarak görülmesiyle ispatlanmaktadır. Yaklaşık 659 cm^{-1} 'deki geniş bir $\text{Ni}-\text{O}$ piki ve 750 cm^{-1} civarında $\text{Ni}-\text{O}-\text{C}$ pikleri görülmektedir. Zayıf karakterli bu pikler ve 1440 cm^{-1} civarındaki $\text{C}-\text{N}$ pikinin şiddetinin azalması nikelin yapıya bağlandığı şeklinde yorumlanabilir. Sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısının nikel adsorpsiyonu için çok uygun bir biyokütle olduğu IR spektrumundan görülmektedir.



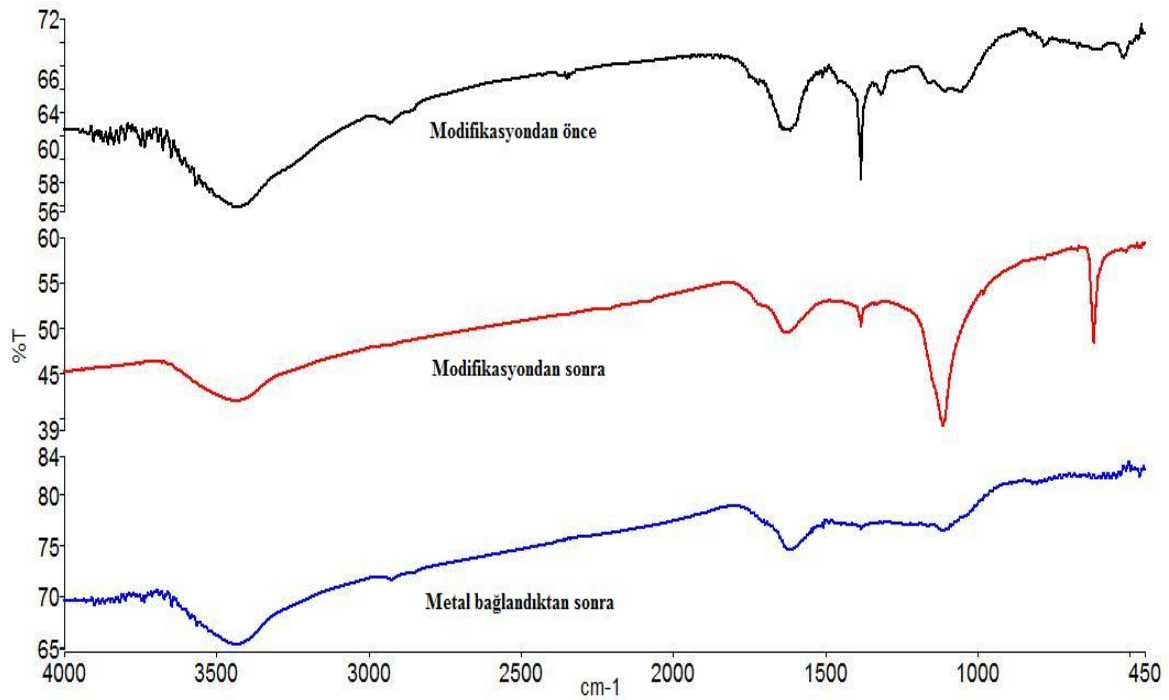
Şekil 4.7 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.7 'de modifiye edilmemiş hindistan cevizi kabuğu ve sitrik asit ile modifiye edilmiş hindistan cevizi kabuğu temelli aktif karbona ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Bu spektrumda aktif karbon oluşumunda 1440 cm^{-1} 'deki C – N titreşimi aynen korunmuş, $2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki alifatik C – H gerilme titreşimleri azalmıştır. 1850 cm^{-1} 'deki esterik gerilme titreşimleri kaybolmuştur. Sadece 1620 cm^{-1} civarındaki C = O gerilme titreşimi kalmıştır. 1400 cm^{-1} 'de C – C titreşimi görülmektedir. Sonuç olarak aktif karbon oluşumu gerçekleşmiştir. Yine şekilde hindistan cevizi kabuğu ve sitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon ve bu yapıya kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları Şekil 4.21 ' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Metal bağlanmış yapıda Pb – O – Pb bağından dolayı 1100 cm^{-1} civarında geniş bir bant görülmektedir. Aynı zamanda sırasıyla 550 ve 700 cm^{-1} civarında Pb – O ve Pb – O – C bağına ait zayıf pikler görülmektedir. 1440 cm^{-1} civarındaki C – N pikinin şiddetindeki belirgin azalma kurşunun azot üzerinden bağlandığı şeklinde yorumlanabilir.



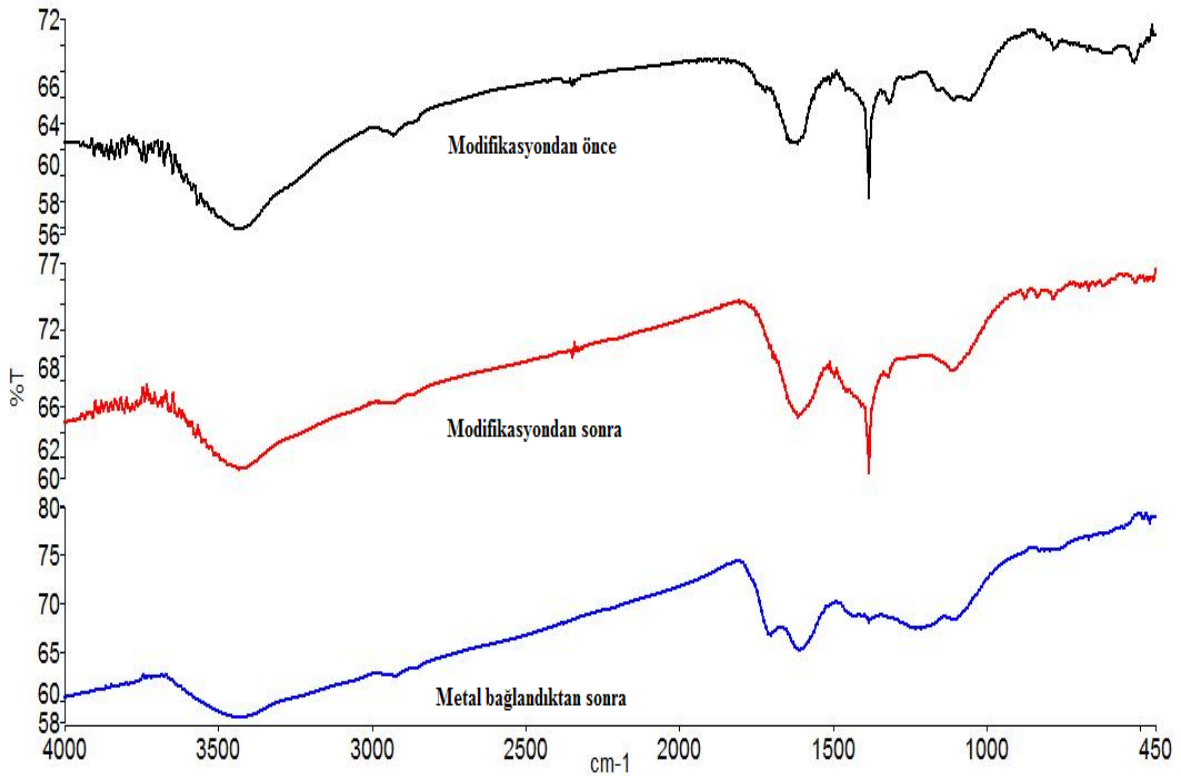
Şekil 4.8 Muz kabuğu + H_2SO_4 modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.8 'de modifiye edilmemiş muz kabuğu ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş muz kabuğu temelli aktif karbona ait IR spektrumları kıyaslamalı olarak verilmiştir. Muz kabuğuna ait spektrumda organik gruplardan kaynaklı pikler görülmektedir. Özellikle 1650 cm⁻¹ 'deki C = O gerilme titreşimi, 1420 cm⁻¹ 'deki C – N gerilme titreşimi ve 1270 cm⁻¹ civarındaki eterik gerilme titreşimleri görülmektedir. Modifikasyondan sonra aktif karbon oluşumunda bu piklerin şiddetlerinde bir azalma görülmüştür. Yine 2830 – 3050 cm⁻¹ aralığındaki alifatik C – H gerilme titreşimi kaybolmuş ve 690 cm⁻¹ 'deki C – C gerilme titreşimleri artmıştır. Muz kabuğu kullanılarak H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya kadmiyum, uranyum ve kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 1000 – 1250 cm⁻¹ civarında çiftli bant karakterli bir pik görülmektedir. Bu pik Cd – O – Cd ve Pb – O – Pb simetrik gerilme titreşimlerinin çakışmasıyla oluşmaktadır. Aynı zamanda 750 cm⁻¹ civarında Cd – O – C ve Pb – O – C bağlarından kaynaklı geniş bir bant görülmektedir. Diğer bir bulgu ise 600 cm⁻¹ civarında metal – oksijen gerilme titreşimidir. Bu piklerin varlığı yüzeye metal bağlandığının göstergesidir. 470 cm⁻¹ 'de U – O piki ve yaklaşık 720 cm⁻¹ civarında U – O – C piki literatürle uyumlu olarak görülmektedir. Yine 1420 cm⁻¹ 'deki C – N pikinin şiddetindeki azalma metallerin azot üzerinden de bağlandığı şeklinde yorumlanabilir [64].



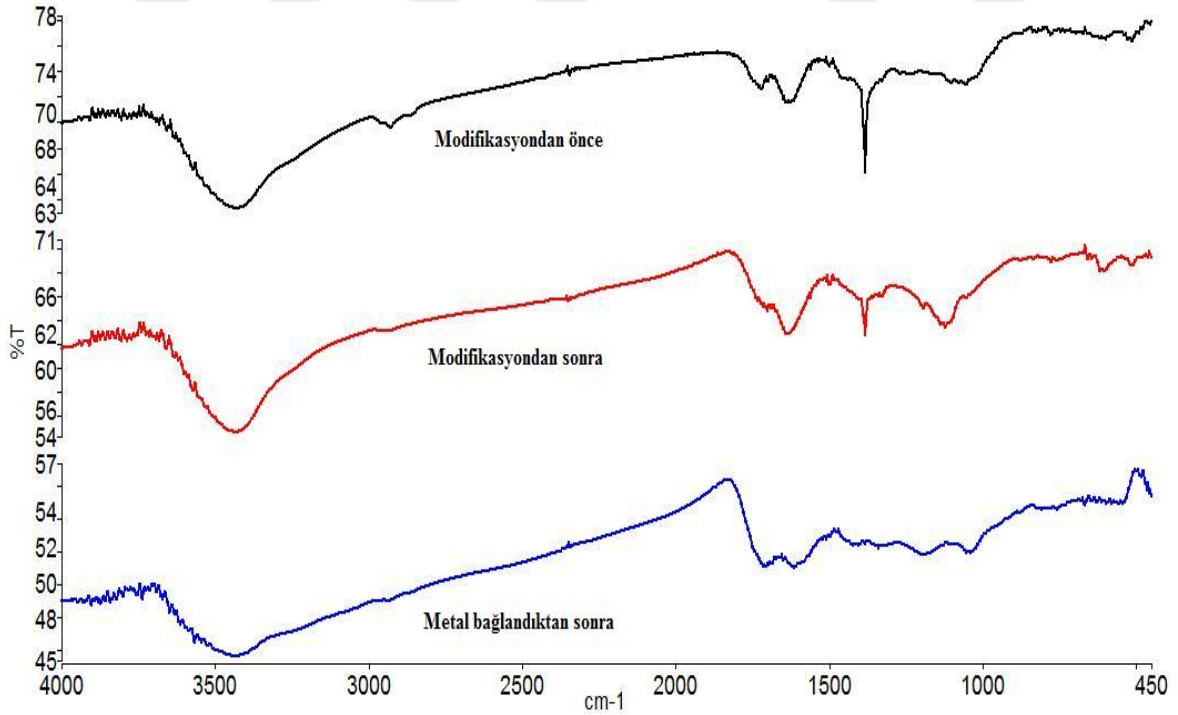
Şekil 4.9 Muz salkımı + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun karşılaştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.9 'da modifiye edilmemiş muz koçanı ve H₂SO₄ modifiye edilmiş muz salkımı temelli aktif karbona ait IR spektrumları kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bu spektrumda aktif karbon oluşumundan sonra alifatik C – H gerilme titreşimleri kaybolmuş ve 1440 cm⁻¹ 'deki C – N titreşiminin şiddeti azalmıştır. Yine yüzeydeki C = O kaynaklı 1630 cm⁻¹ 'de bir pik görülmektedir. 625 cm⁻¹ 'de C – C piki ve yine 1400 cm⁻¹ 'de alifatik C – C gerilme titreşimi ve 1150 cm⁻¹ civarında ise C – O pikleri aktif karbon yapısını desteklemektedir. Muz salkımı kullanılarak H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya bakır, nikel, krom ve kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Metal gruplarının yapıya bağlandığı 1000 – 1200 cm⁻¹ aralığındaki pikten görülmektedir. Ancak bu bant karakteristiğindeki titreşimin şiddetlenmesi yapıya kurşunun daha yüksek oranda bağlandığını göstermektedir. Bu durum Pb – O – Pb gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1440 cm⁻¹ 'deki C – N pik şiddetindeki azalma metallerin yapıya azot üzerinden de bağlanmış olabileceğini göstermektedir. Diğer önemli bir bulgu ise 860 cm⁻¹ Metal – O – C ve 550 cm⁻¹ 'deki Pb – O piklerinin görülmesidir.



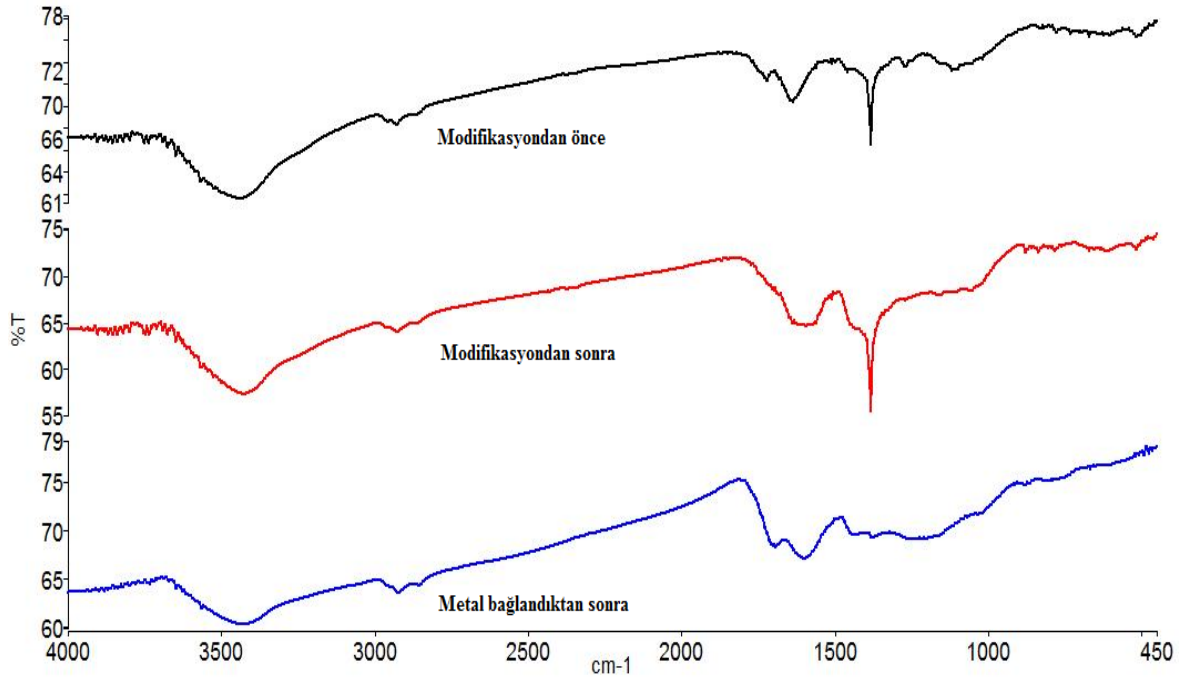
Şekil 4.10 Muz salkımı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.10 'da modifiye edilmemiş muz salkımı ve sitrik asit ile modifiye edilmiş muz salkımı temelli aktif karbona ait IR spektrumları kıyaslamalı olarak görülmektedir. Bu spektrumda aktif karbon oluşumunda 2850 – 2950 cm^{-1} aralığındaki alifatik C – H gerilme titreşimleri azalmıştır. 1850 cm^{-1} 'deki esterik gerilme titreşimleri kaybolmuştur. Sadece 1620 cm^{-1} civarındaki C = O gerilme titreşimi kalmıştır. 1440 cm^{-1} 'de ise C – N titreşimi görülmektedir. Sonuç olarak aktif karbon oluşumunun gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Yine Şekilde muz salkımı ve sitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon ve bu yapıya bakır, nikel, krom ve kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Spektrumda 1000 – 1250 cm^{-1} civarında geniş bir bant görülmektedir. Bu bant Metal – O – Metal gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Birden fazla metal tutduğundan dolayı ilgili pik genişlemiştir. Ancak yapıda Pb – O – Pb gerilme titreşimi de 1090 cm^{-1} 'de görülmektedir. Diğer metal yapıları yaklaşık 1200 cm^{-1} 'e yakın bir yerde görülmüştür. Aktif karbon yüzeyine metalin bağlanmasıyla sırasıyla 560 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'de pikler belirmiştir. Bu pikler metal – oksijen bağından kaynaklanmaktadır. 1440 cm^{-1} 'deki C – N pikinin şiddeti azalmıştır bu azalma da metallerin azot üzerinden de yapıya bağlanabileceği şeklinde yorumlanabilir.



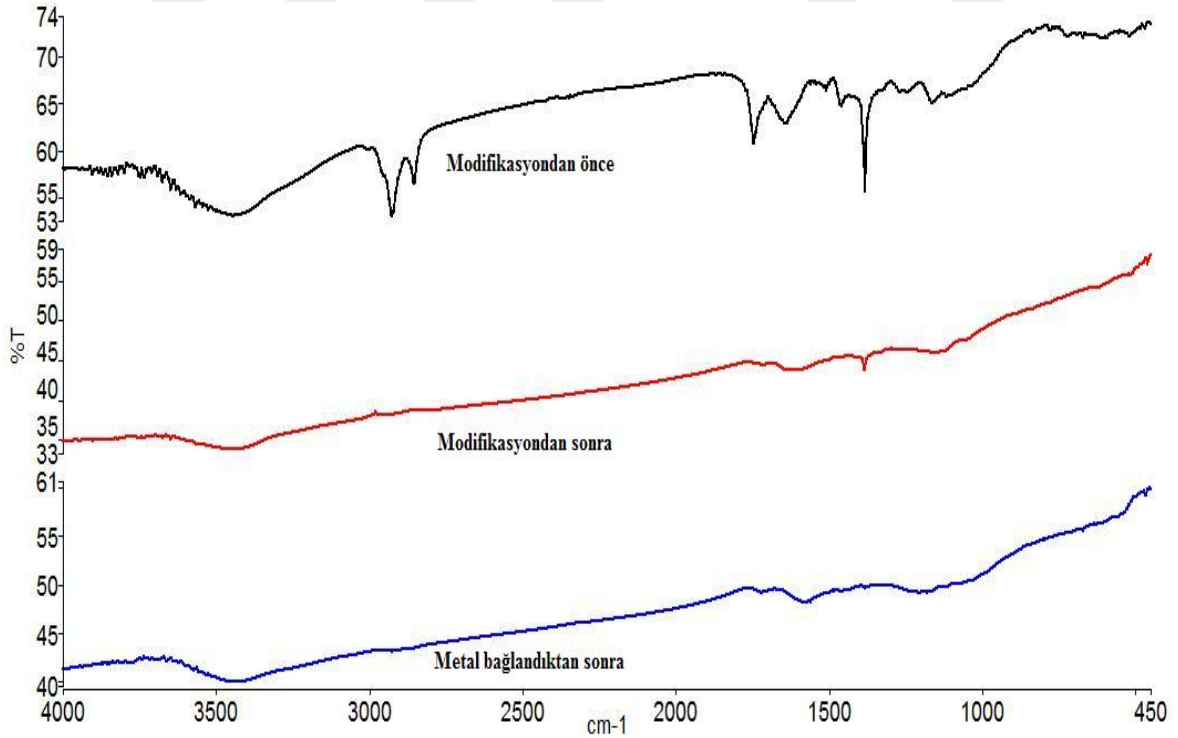
Şekil 4.11 Nar kabuğu + H_2SO_4 modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun karşılaştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.11 'de modifiye edilmemiş nar kabuğu ve H₂SO₄ modifiye edilmiş nar kabuğu temelli aktif karbona ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Genel hatlarıyla 2850 – 2980 cm⁻¹ 'deki alifatik gruplara ait C – H gerilme titreşimleri kaybolmuştur. Ayrıca 650 cm⁻¹ 'deki C – C gerilme titreşim pikinin şiddeti artmış, 1440 cm⁻¹ 'deki C – N gerilme titreşiminin şiddeti düşmüş ve 1680 cm⁻¹ 'deki C = O gerilme titreşiminin pik şiddeti büyümüştür. Bütün bu bulgular H₂SO₄ ile yapılan modifikasyon sonucu elde edilen aktif karbon oluşumunu desteklemektedir. Nar kabuğu kullanılarak H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kurşun sorpsiyonu sırasında belirgin ve etkin kurşun adsorpsiyonu belirlenmiştir. Bu adsorpsiyonda 1680 cm⁻¹ 'deki C = O gerilme titreşimleri önemli rol oynamaktadır. Pb adsorpsiyonundan sonra oksijen içeren C = O gruplarının şiddetlerinde kısmi bir azalma görülmüştür. Özellikle C = O titreşim piki şiddetinde azalma tespit edilmiştir. 1100 cm⁻¹ 'de Pb – O – Pb piki görülmektedir. Bu pikler yaklaşık 680 cm⁻¹ 'deki ve 780 cm⁻¹ 'deki Pb – O – C pikleriyle beraber yapıya kurşun bağlandığını göstermektedir. 1440 cm⁻¹ 'deki C – N pikinin şiddetindeki azalma ise metalin azot üzerinden de bağlanabileceği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.12 Portakal posası + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

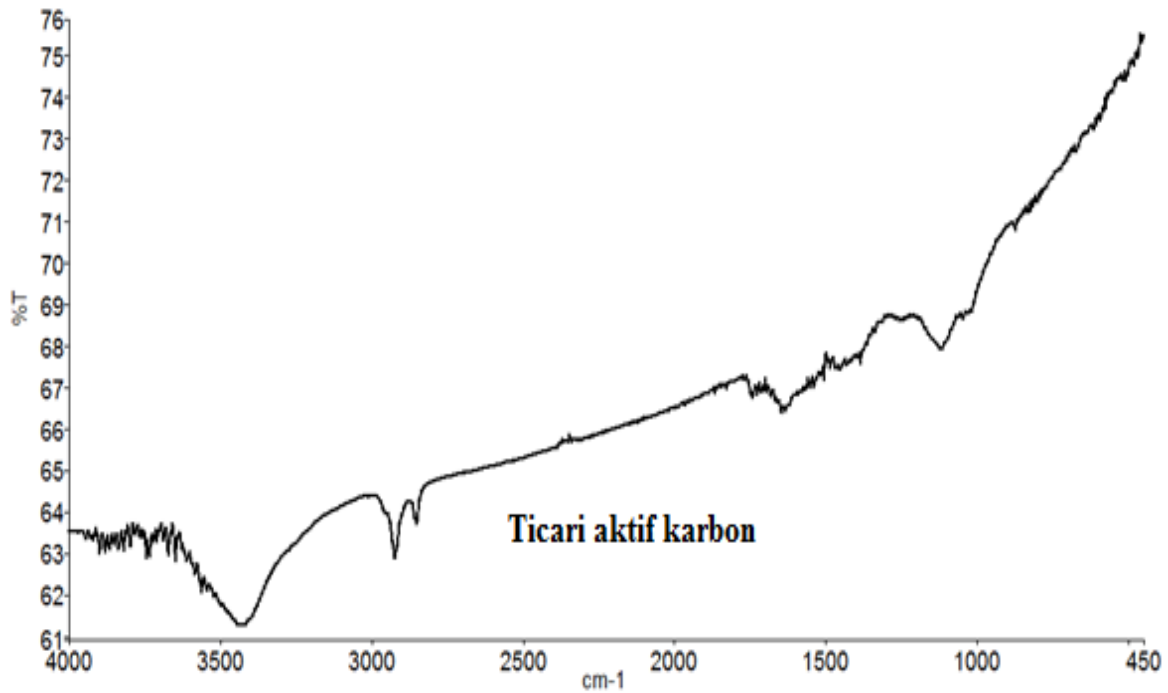
Şekil 4.12 'de modifiye edilmemiş portakal posası ve sitrik asit ile modifiye edilmiş portakal posası temelli aktif karbona ait IR spektrumları kıyaslamalı olarak görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde aktif karbon oluşumunda 2850 – 2950 cm^{-1} aralığındaki alifatik C – H gerilme titreşimleri azalmıştır. 1820 cm^{-1} 'deki esterik gerilme titreşimi kaybolmuştur. Yapıda 1620 cm^{-1} 'de C = O gerilme titreşimleri görülmektedir. 1440 cm^{-1} civarında ise peptit bağı kaynaklı C – N gerilme aktif karbon yapısının doğrulamaktadır. Yine portakal posası ve sitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon ve bu yapıya kadmiyum, uranyum ve kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Spektrumda 1090 – 1250 cm^{-1} civarında geniş bir bant görülmektedir. Bu bant Metal – O – Metal gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni birbirine yakın olarak görülen Pb – O – Pb gerilme titreşimi ve Cd – O – Cd gerilme titreşiminin çakışmasıdır. Aynı zamanda yapıya uranyumun bağlandığını 720 cm^{-1} 'deki U – O – C piki ve 500 cm^{-1} 'deki U – O pikinin bulunmasıdır. Yine yaklaşık 1440 cm^{-1} 'deki C – N pik şiddetinin azalması yapıya metallerin azot üzerinden de bağlanmış olabileceğinin göstergesidir. Bu sonuçlar yapıya metallerin bağlandığını bize doğrulamaktadır.



Şekil 4.13 Zeytin çekirdeği + H_2SO_4 modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun çakıştırılmış IR spektrumu

Şekil 4.13 'de modifiye edilmemiş zeytin çekirdeği ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş zeytin çekirdeği temelli aktif karbona ait IR spektrumları kıyaslamalı olarak verilmiştir. 1650 cm⁻¹ 'de C = O gerilme titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 1440 cm⁻¹ 'de C – N gerilme titreşimi, 1100 cm⁻¹ 'de C – O piki görülmektedir. Bu spektruma göre 2850 – 2950 cm⁻¹ aralığındaki alifatik C – H pikinin kaybolması aktif karbon yapısının oluştuğunu doğrulamaktadır. Zeytin çekirdeği kullanılarak H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon yapısına ve bu yapıya kadmiyum, nikel, krom, uranyum ve kurşun adsorpsiyonu sonrasında ait IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Metal gruplarının yapıya bağlandığı 1000 – 1250 cm⁻¹ aralığında geniş bir bant şeklindeki gerilmesinden görülmektedir. Ayrıca bu bantın tepe noktasındaki yarılmalara farklı metal gruplarının bağlandığını göstergesidir. Aynı zamanda yapıya uranyumun bağlandığını 715 cm⁻¹ civarında U – O – C piki ve 500 cm⁻¹ civarında U – O pikinin bulunmasından görülmektedir. Yine 1440 cm⁻¹ 'deki C – N pikinin şiddetinin azalması azotun metallerin yapıya bağlanmasında rol oynadığı şeklinde yorumlanabilir.

4.1.1. Elde edilen biyokütle temelli aktif karbonların ticari aktif karbonla karşılaştırılması



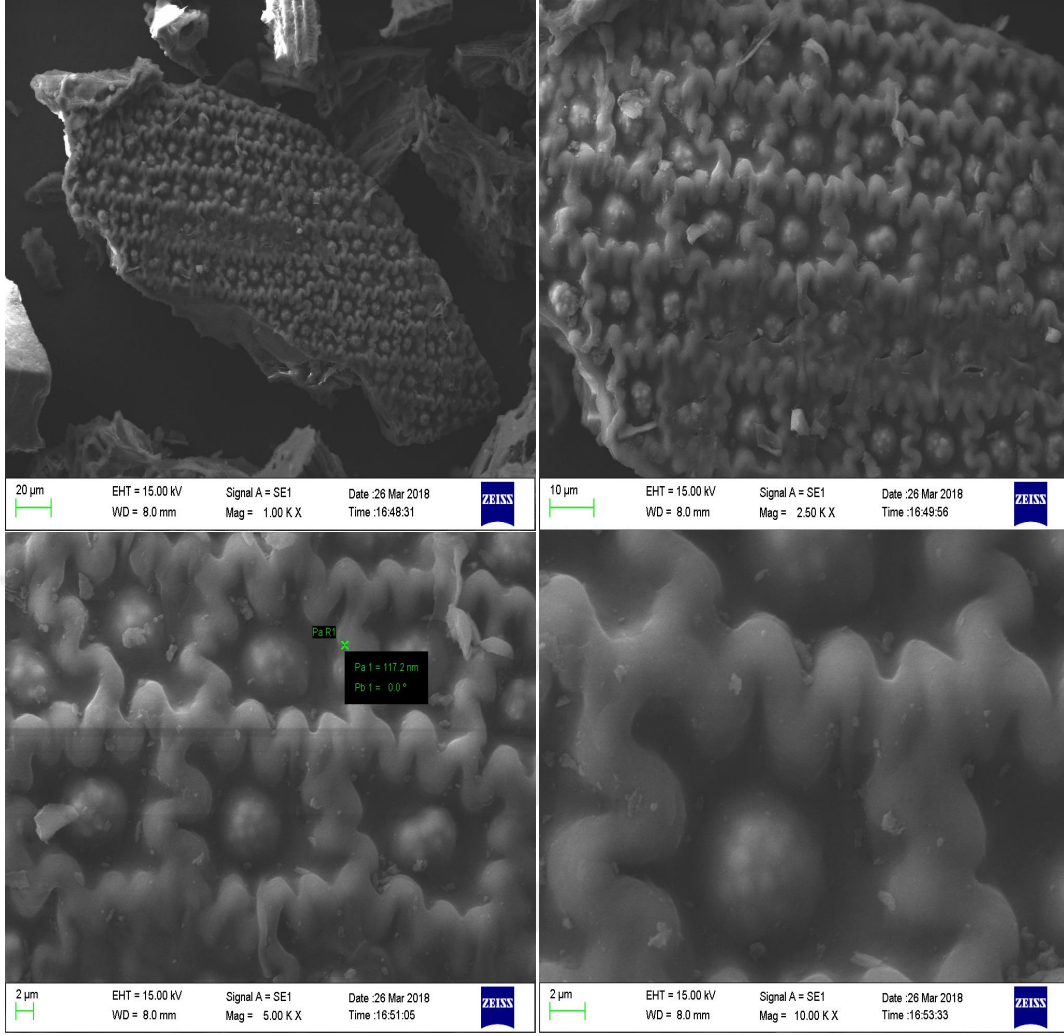
Şekil 4.14 Ticari aktif karbona ait IR spektrumu

Ticari aktif karbona ait IR spektrumu Şekil 4.14 'te görülmektedir. Bu spektrumla tez kapsamında elde edilen aktif karbonlar IR açısından karşılaştırıldığında bu aktif karbonların neredeyse hepsinde yaklaşık 3400 cm^{-1} 'de OH^- titreşimi, 2850 cm^{-1} 'de alifatik C – H gerilme titreşimi, 1650 cm^{-1} 'de C = O titreşimi ve 1100 cm^{-1} 'de C – O titreşimi bulunmaktadır. Sonuç olarak metal adsorpsiyonunda kullandığımız, elde edilen aktif karbonların yapısının ticari aktif karbonun yapısıyla uyum içerisinde dir.

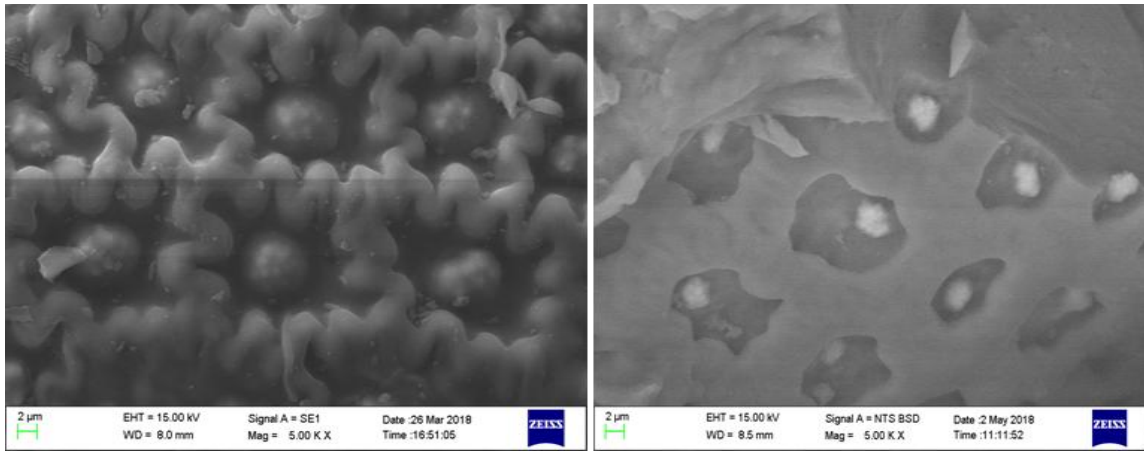
4.2. Sentezlenen biyokütlelerin SEM ve EDX ile karakterizasyonu

Bu çalışmada, sitrik asit ve sülfürik asitle ayrı ayrı modifiye edilerek sentezlenen biyokütlelerin ve bunların önderiştirme sonrası elde edilen metal bağlanmış biyokütlelerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları alındı.

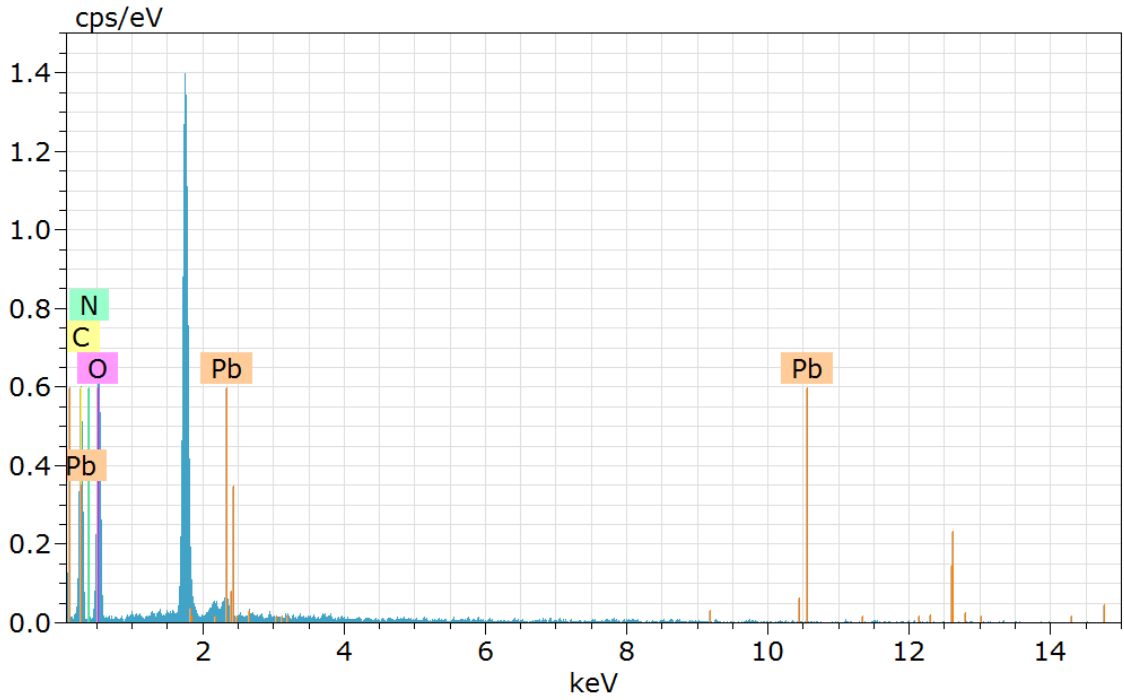
Biyokütlelerin görüntüleri genellikle 1000 - 10000 kat aralığındaki büyütülme oranındaki görüntüleri alınmıştır. Önderiştirme işlemi görmüş biyokütlelerin ise metal bağlandığı gözlenen bölgelerden EDX spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.15 Ananas yaprağı + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

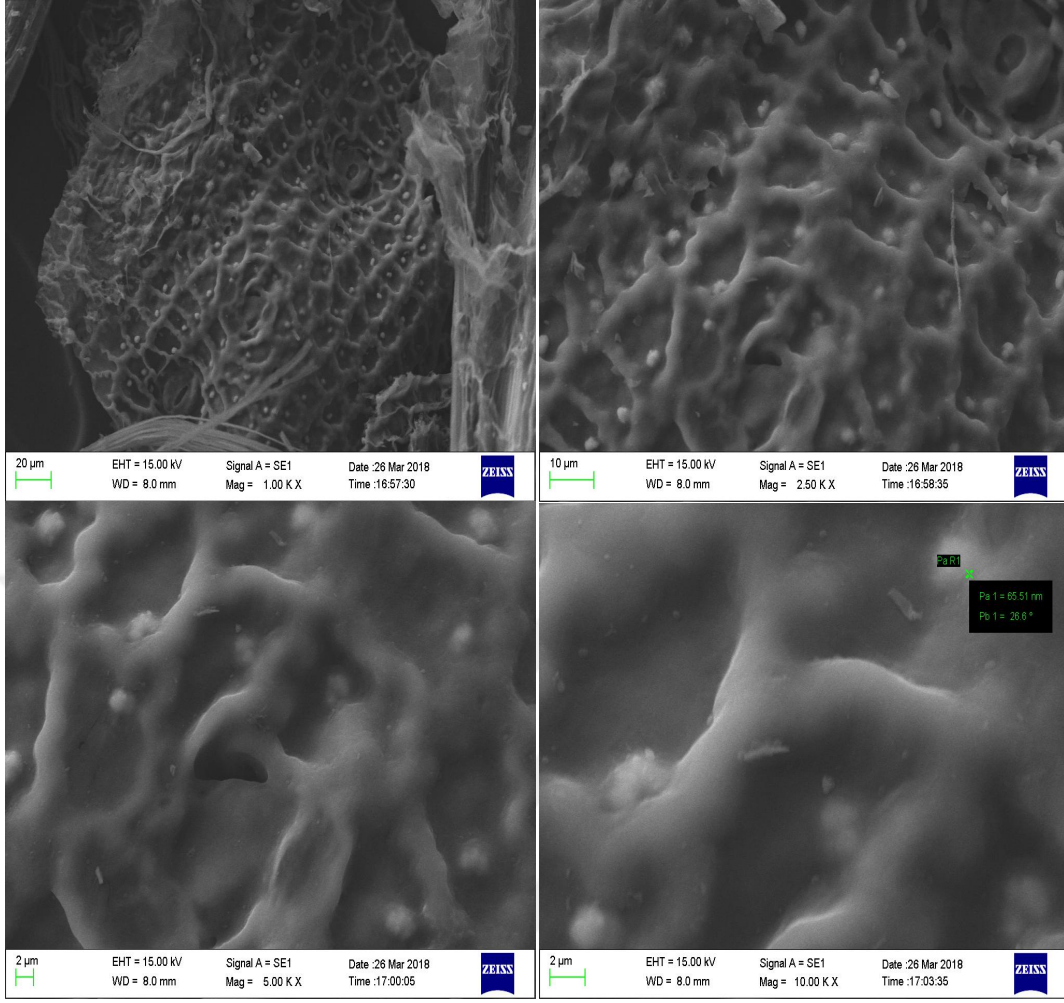


Şekil 4.16 Ananas yaprağı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)

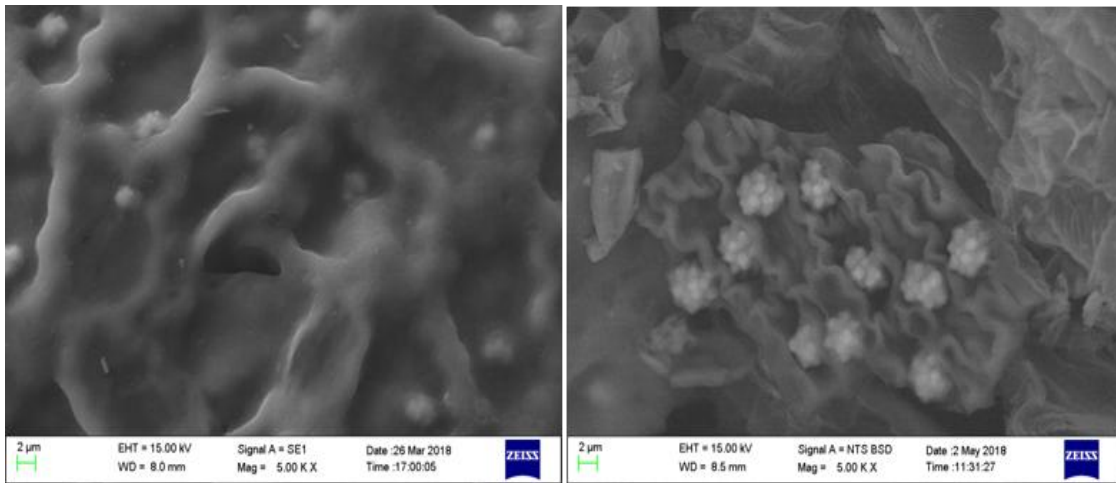


Şekil 4.17 Ananas yaprağı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun adsorpsiyonu sonrası 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

Şekil 4.15 'de, Ananas yaprağı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri görülmektedir. Bu SEM görüntülerinde 1000 kattan 10000 kat büyütme oranına kadar en düşük büyütmede bile yapıda boşlukların bulunduğu ve yüzey alanının büyük olduğu görülmektedir. Artan büyütmelerde bu boşlukların detay görüntüleri daha da belirgin olmaktadır. Ayrıca farklı bölgelerde mikro düzeyde boşluklar tespit edilmiştir. Şekil 4.16 'da ise 10000 büyütme oranındaki adsorbanın metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıda genelde tek tip boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen kurşun metali ile dolduğunu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya kurşun metalinin bağlandığı görülmektedir.

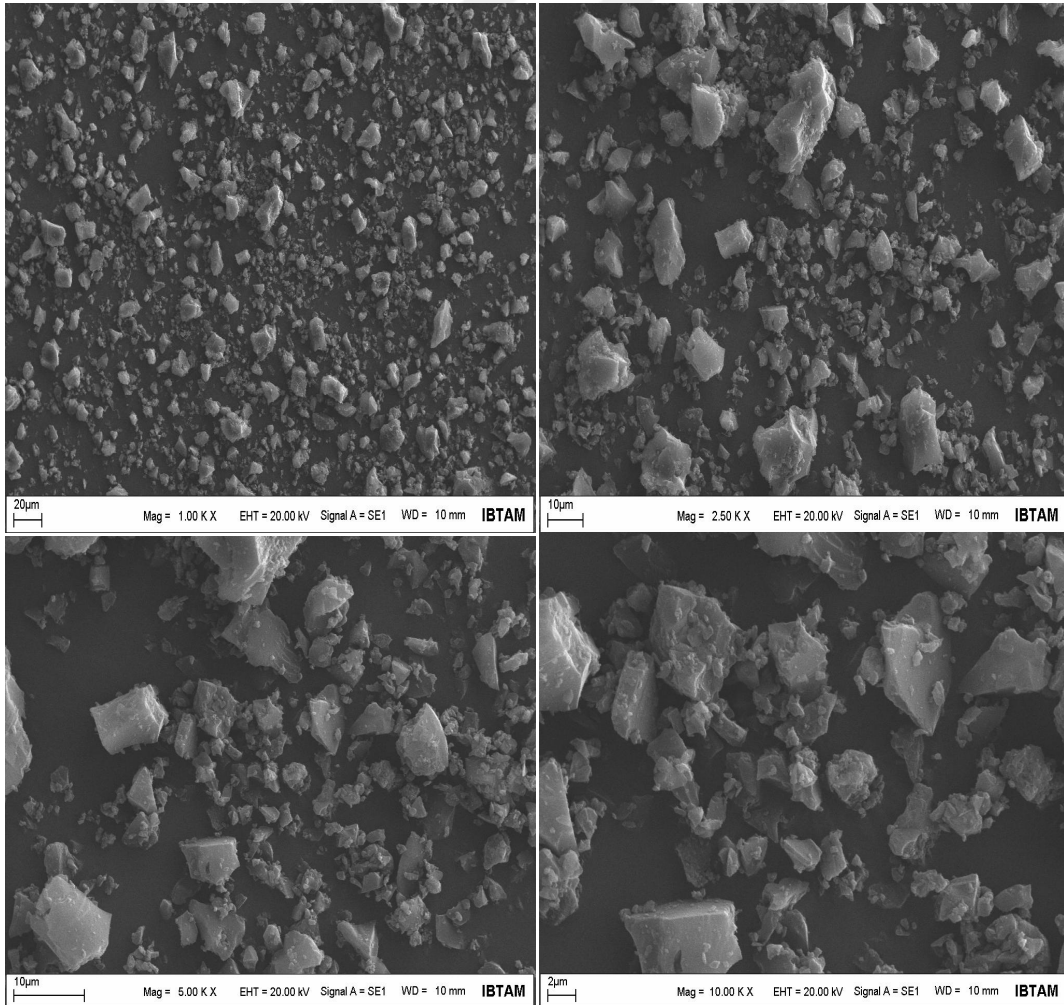


Şekil 4.18 Ananas yaprağı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

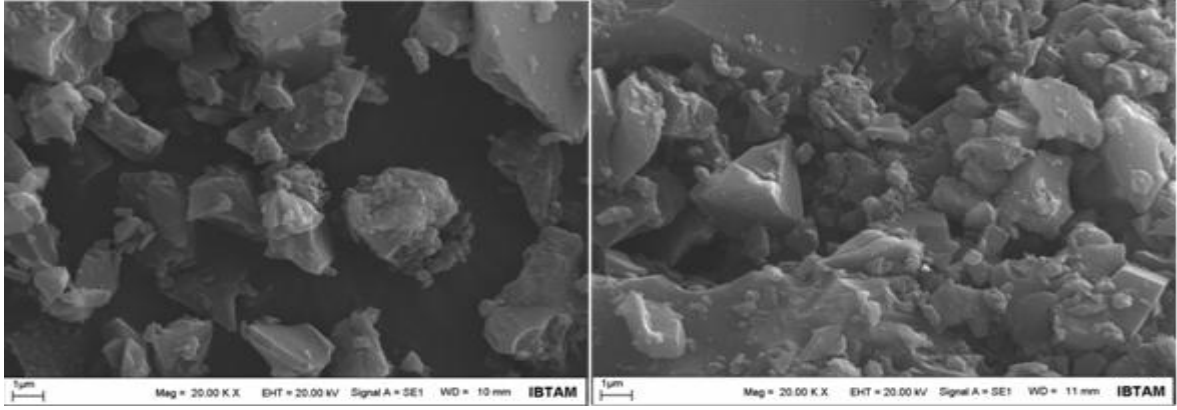


Şekil 4.19 Ananas yaprağı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)

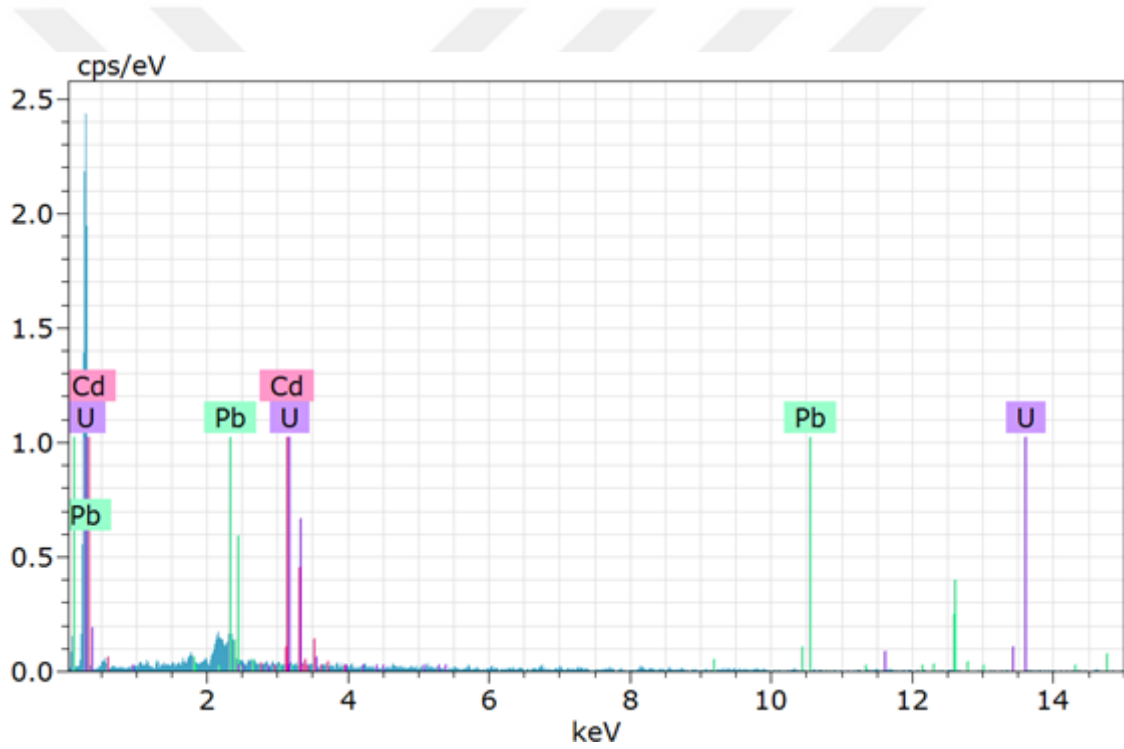
Şekil 4.18 'de ananas yaprağı + sitrik asit ile modifiye edilmiş adsorbanın farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri görülmektedir. Bu SEM görüntülerinde 1000 - 10000 kat büyütme oranlarında yapıda boşlukların bulunduğu ve yüzey alanının, sülfürik asitle modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbona benzer şekilde büyük olduğu görülmektedir. Artan büyütme oranlarında bu boşlukların ayrıntılı görüntüleri görülmektedir. Ayrıca farklı bölgelerde farklı büyüklükte boşluklar tespit edilmiştir. Şekil 4.19 'da ise 5000 büyütme oranındaki biyokütle temelli aktif karbona metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri detaylandırıldığında metal bağlanmadan önce yapıda genel olarak tek türde boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen kurşun metali ile dolduğu görülmektedir.



Şekil 4.20 Antep fıstığı kabuğu + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri



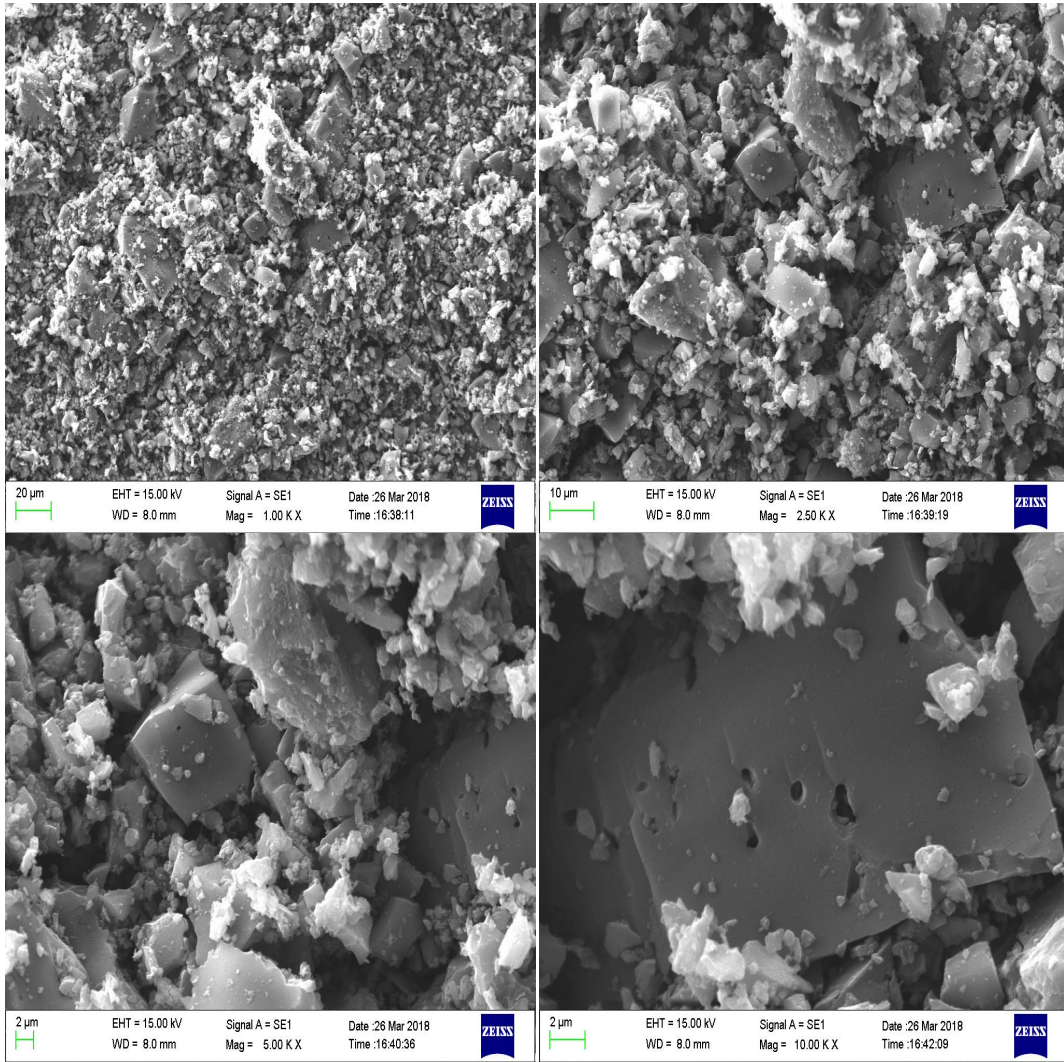
Şekil 4.21 Antep fıstığı kabuğu H_2SO_4 ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)



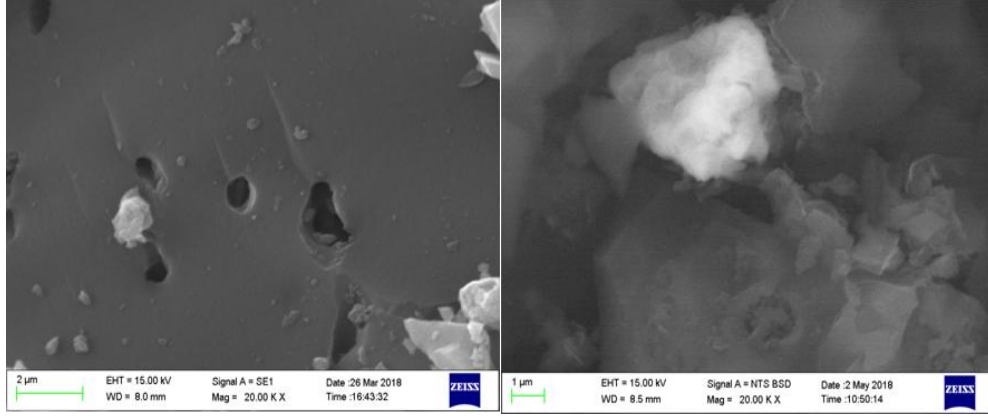
Şekil 4.22 Antep fıstığı + H_2SO_4 ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun, kadmiyum ve uranyum adsorpsiyonu sonrası 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

Antep fıstığı kabuğu kullanılarak H_2SO_4 ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 4.20 'de görülmektedir. Bu SEM görüntülerinde öncelikle diğer adsorbanlara göre tanecik yapısının oldukça küçük ve homojen olduğu görülmektedir. 1000 kat büyütme ile elde edilen görüntü bunu bize ispatlamaktadır. Daha detaylı büyütmelerde tanecik yüzeyinin düzgün ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ancak adsorpsiyon sonuçları ile beraber yorumlandığında metal tutma

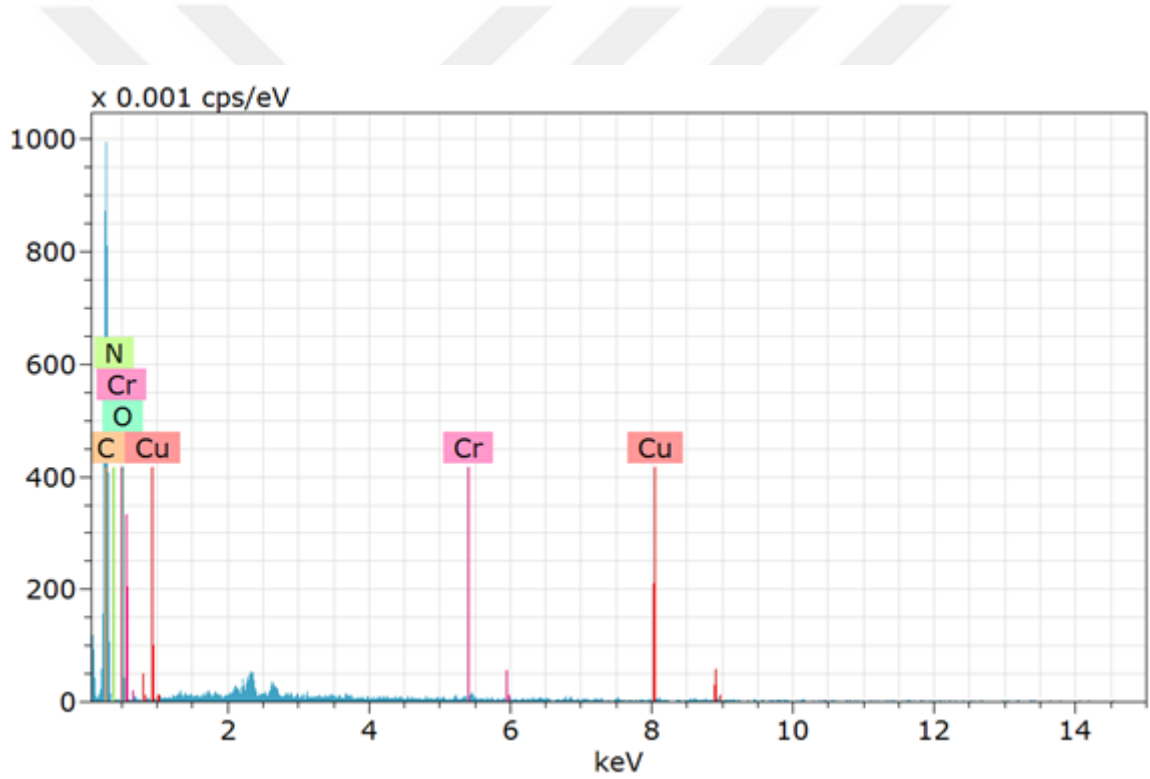
kapasitesine sahip bir adsorban olduđu belirlenmiřtir. Őekil 4.21 'de ise 20000 bűyűtme oranındaki adsorbanın metal bađlanmadan nceki ve sonraki grűntűleri incelendiđinde metal bađlanmadan nce yapıda bořluklar bulunmakta, metal bađlandıktan sonra ise bu bořlukların back scattering dedektrű ile parlak bir biđimde grűnen metallere dolduđu grűlmektedir. EDX spektrumuna bakıldıđında yapıya kurřun, kadmiyum ve uranyum bađlandıđı grűlmektedir.



Őekil 4.23 Ceviz kabuđu + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokűtle temelli aktif karbonun artan bűyűtme oranındaki SEM grűntűleri



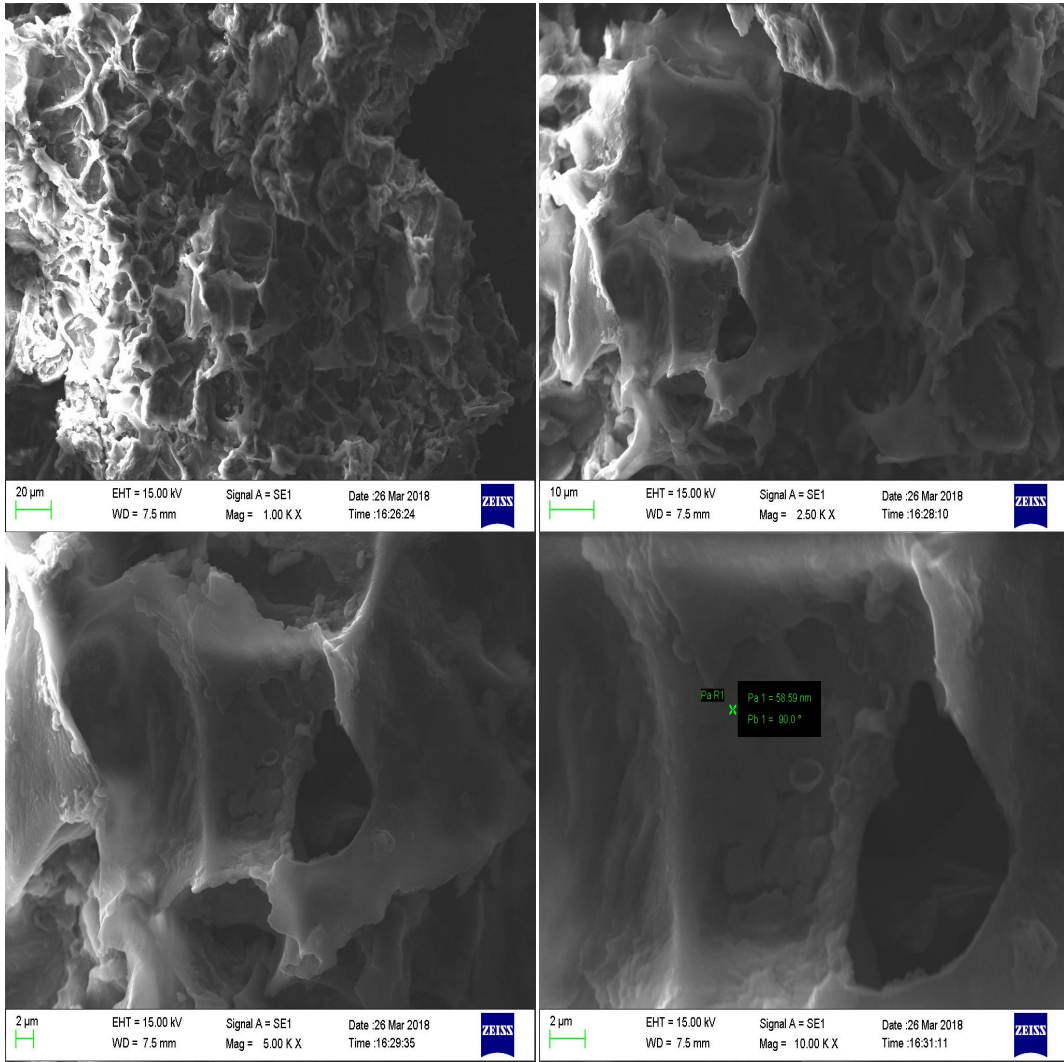
Şekil 4.24 Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)



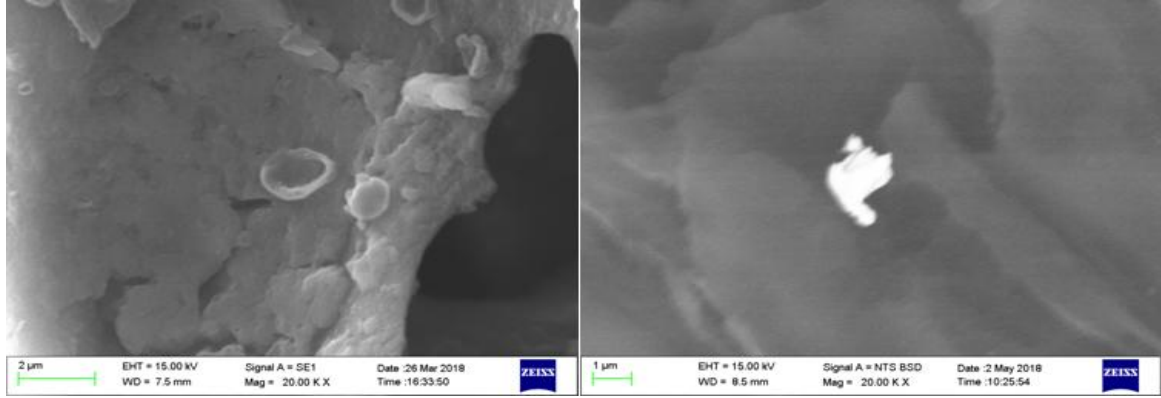
Şekil 4.25 Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun krom ve kurşun adsorpsiyonu sonrası 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

Ceviz kabuğu kullanılarak H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 4.23 'de görülmektedir. Bu SEM görüntülerinde öncelikle diğer adsorbanlara göre tanecik yapısının oldukça küçük ve genel olarak homojen olduğu görülmektedir. 1000 kat büyütme ile elde edilen görüntü bunu bize doğrulamaktadır. Daha büyük büyütme oranlarında tanecik yüzeyinin düzgün ve çok az pürüzlü

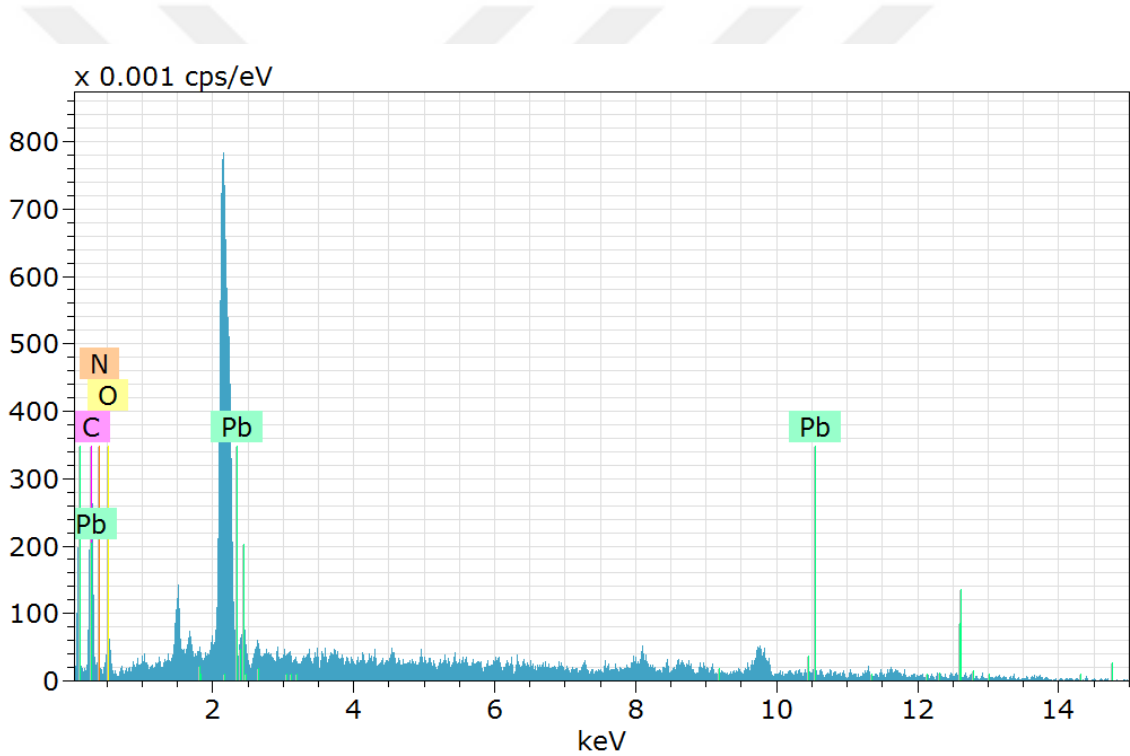
olduğu görülmektedir. Fakat adsorpsiyon sonuçları ile beraber incelendiğinde metal tutma kapasitesine sahip aktif karbon yapısı elde edildiği belirlenmiştir. Şekil 4.24 'de ise 20000 büyütme oranındaki adsorbanın metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntülerine bakıldığında metal bağlanmadan önce yapıda farklı boyutlarda boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen farklı metallerle dolduğu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya krom metalinin bağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.26 Ceviz kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri



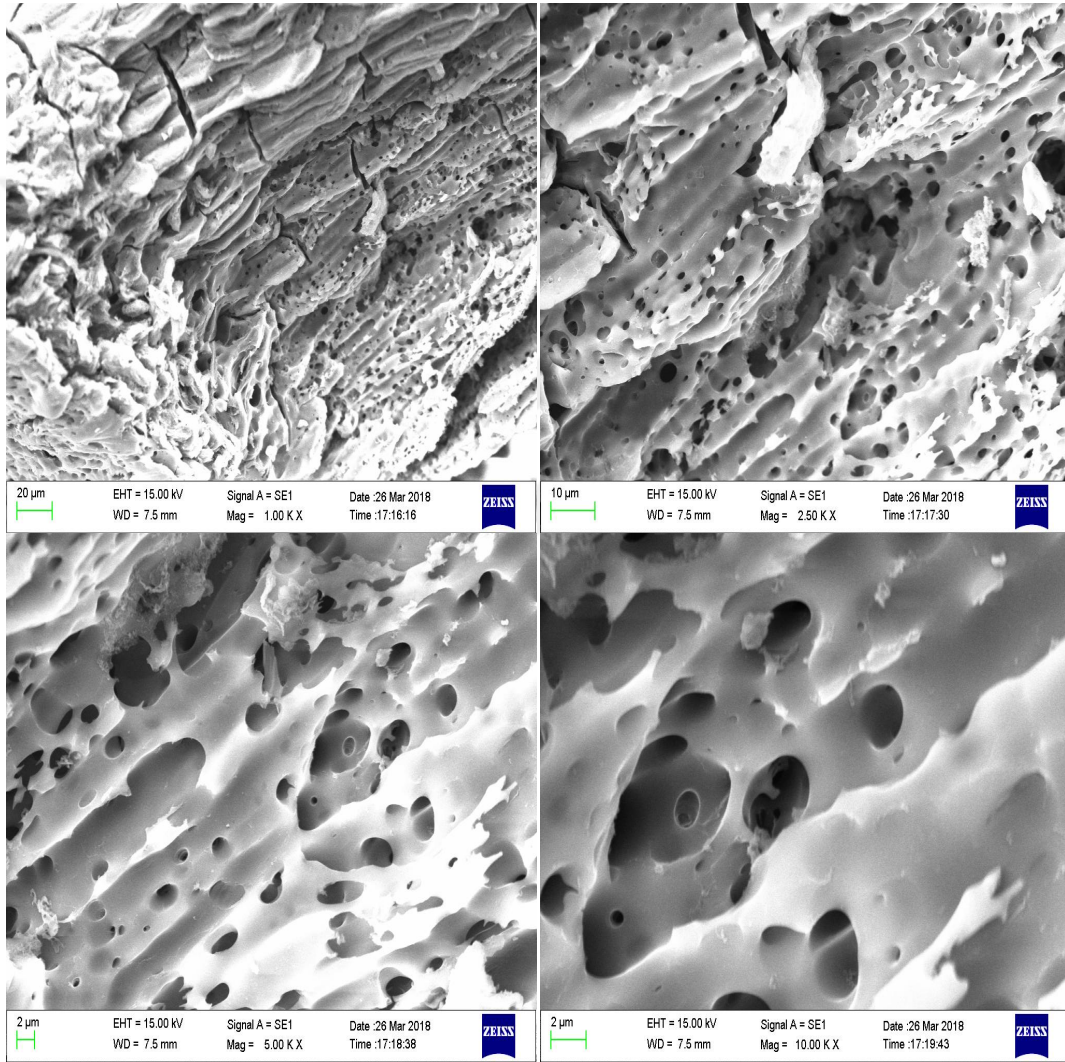
Şekil 4.27 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 5000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)



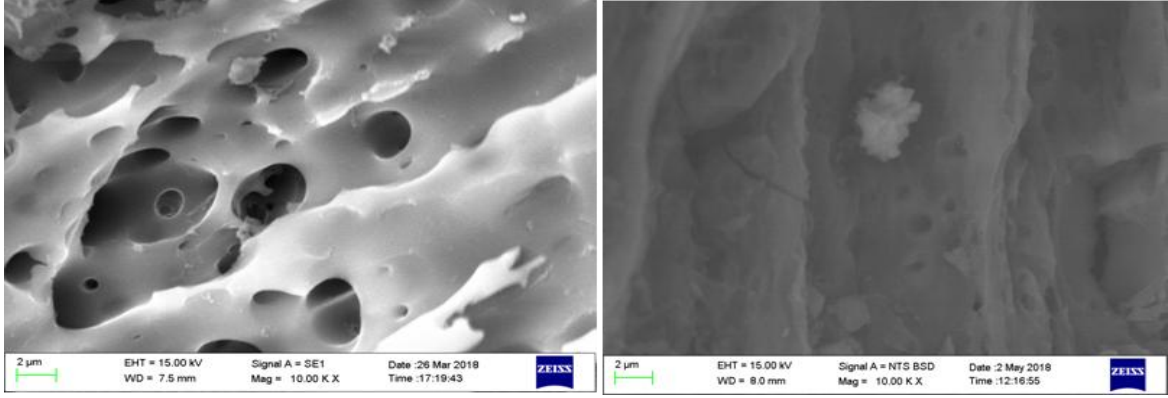
Şekil 4.28 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun adsorpsiyonu sonrası 5000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

Ceviz kabuğu kullanılarak sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun iç yüzeyinde bulunan yapılardan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.26 'da görülmektedir. Bu yapılara ait SEM görüntüleri 1000, 2500, 5000 ve 10000 oranında büyütme olacak şekilde yüzeyden alınmıştır. 10000 oranındaki büyütme görüntülerinde oluşan nano gözeneklilik görülmektedir. 5000 büyütmede yapıda metal bağlayabilecek

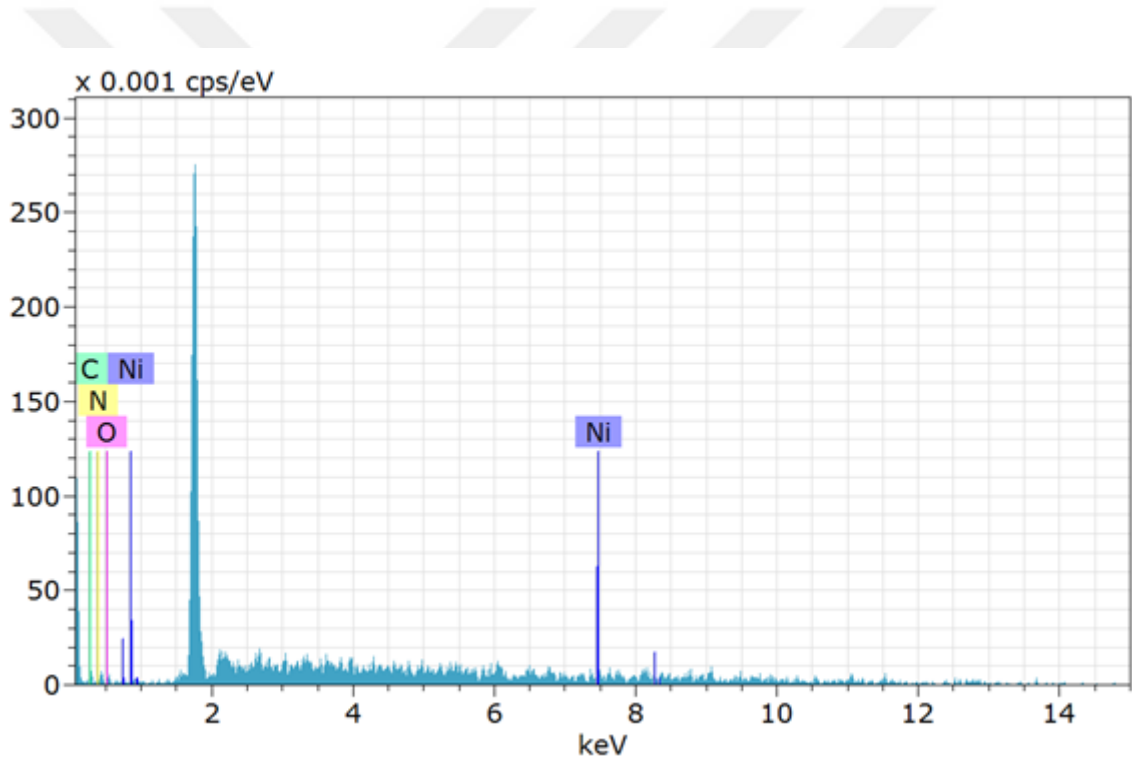
gözeneklilik görülmektedir. Yapıda farklı boyutta boşluklar gözlenmiştir. Şekil 4.27 'de ise 20000 büyütme oranındaki adsorbanın metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıdaki boşluklar görülmekte, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen kurşun metali ile dolduğunu görmekteyiz. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya kurşun bağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.29 Fındık kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri



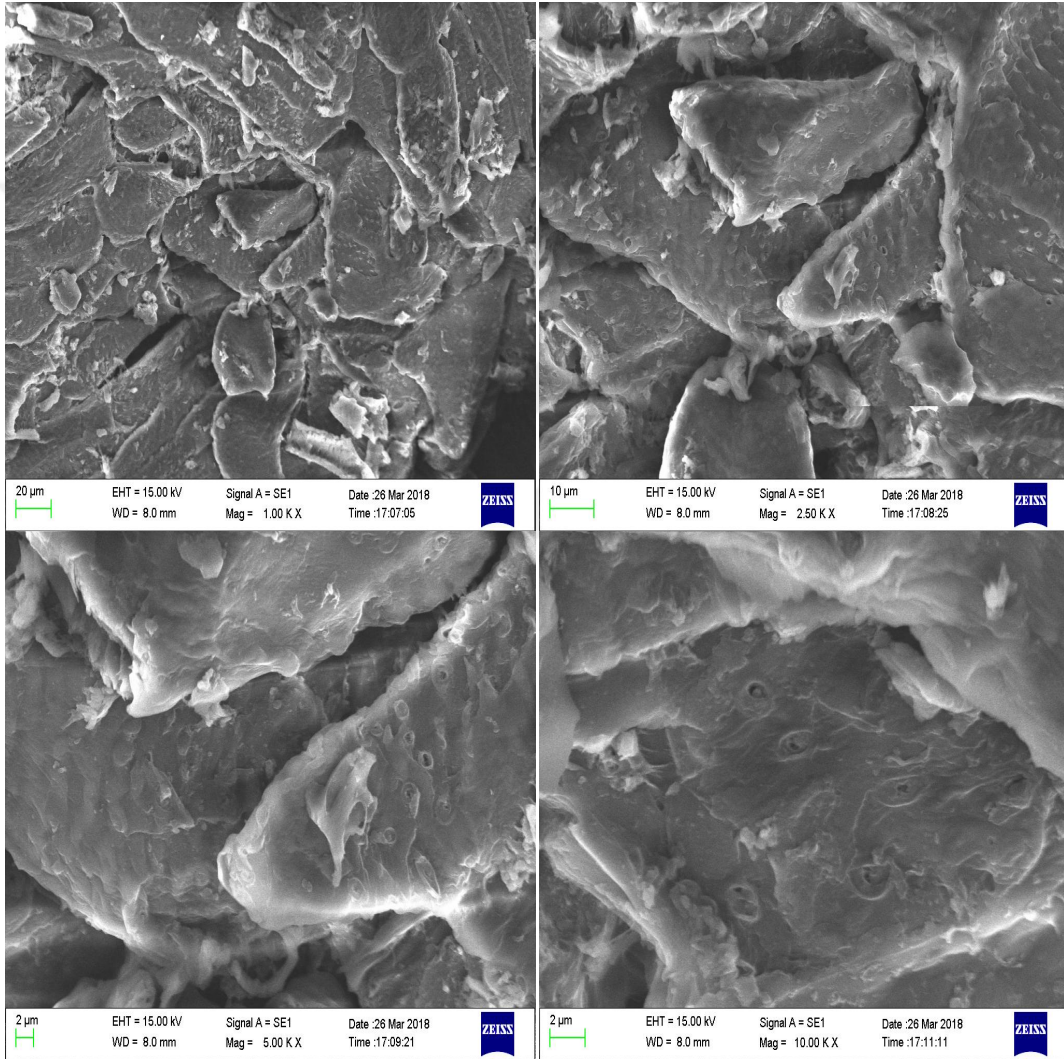
Şekil 4.30 Fındık kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)



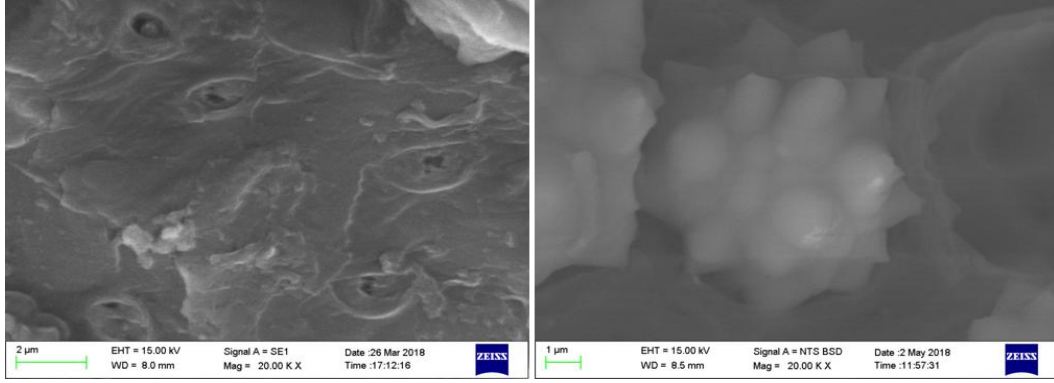
Şekil 4.31 Fındık kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun nikel adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

Fındık kabuğu kullanılarak sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun yüzeyinde bulunan yapılardan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.29 'da görülmektedir. Bu yapılara ait SEM görüntüleri 1000, 2500, 5000 ve 10000 oranında büyütme olacak şekilde görüntüleme ile alınmıştır. 5000 ve 10000 büyütmede yapıdaki yaygın biçimdeki gözenekler görülmektedir. Yapıda farklı boyutta gözeneklilik

gözlenmiştir. Şekil 4.30 'da ise 10000 büyütme oranındaki adsorbanın metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıdaki irili ufaklı gözenekler görülmekte, metal bağlandıktan sonra ise bu gözeneklere back scattering dedektörü ile normal yapıdan farklı olarak parlak bir biçimde görünen nikel metali bağlandığı görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapının nikel metali ile adsorpsiyon yaptığı net bir şekilde görülmektedir.

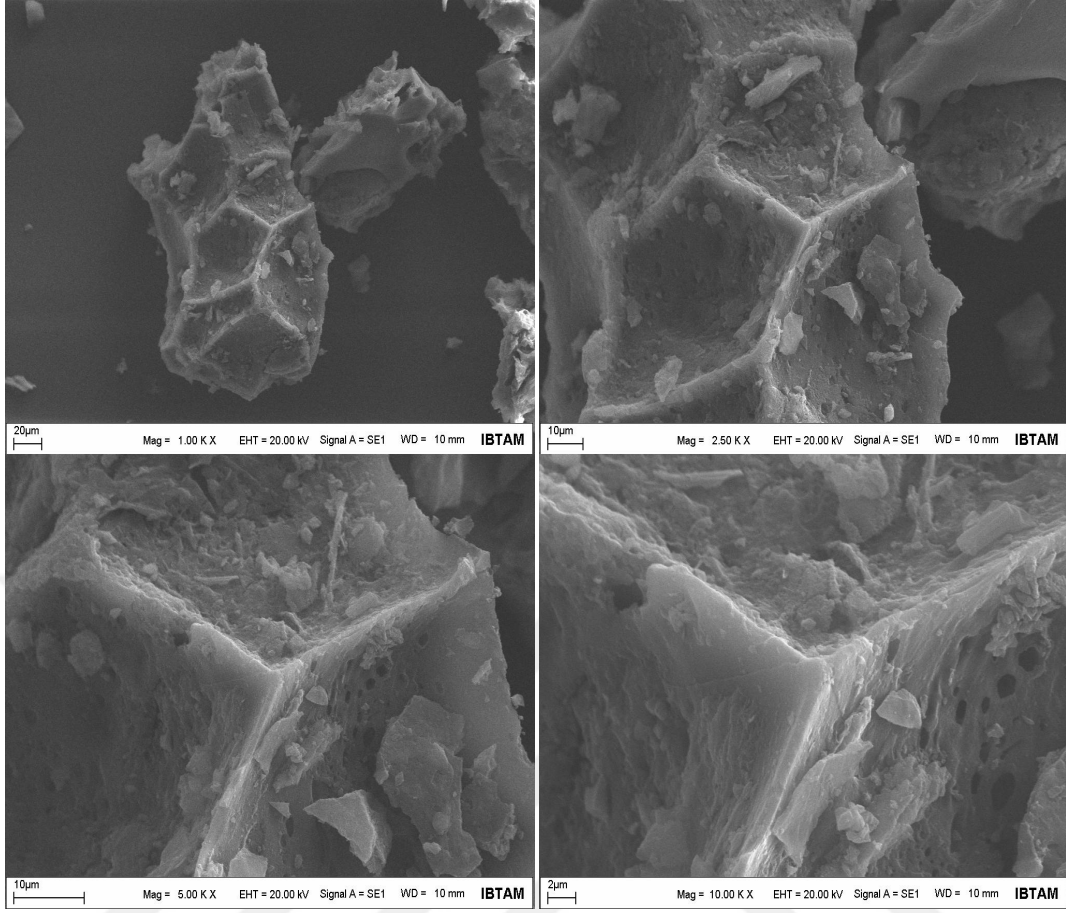


Şekil 4.32 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

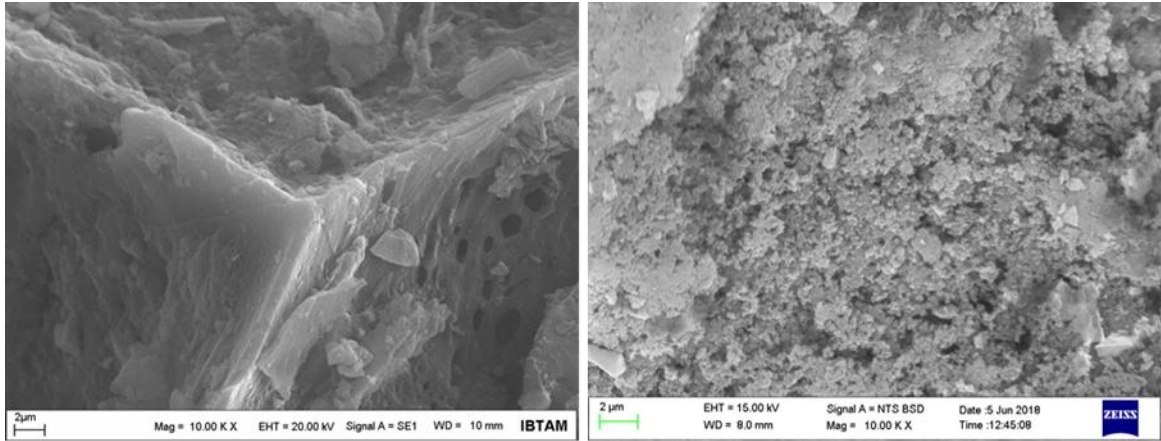


Şekil 4.33 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)

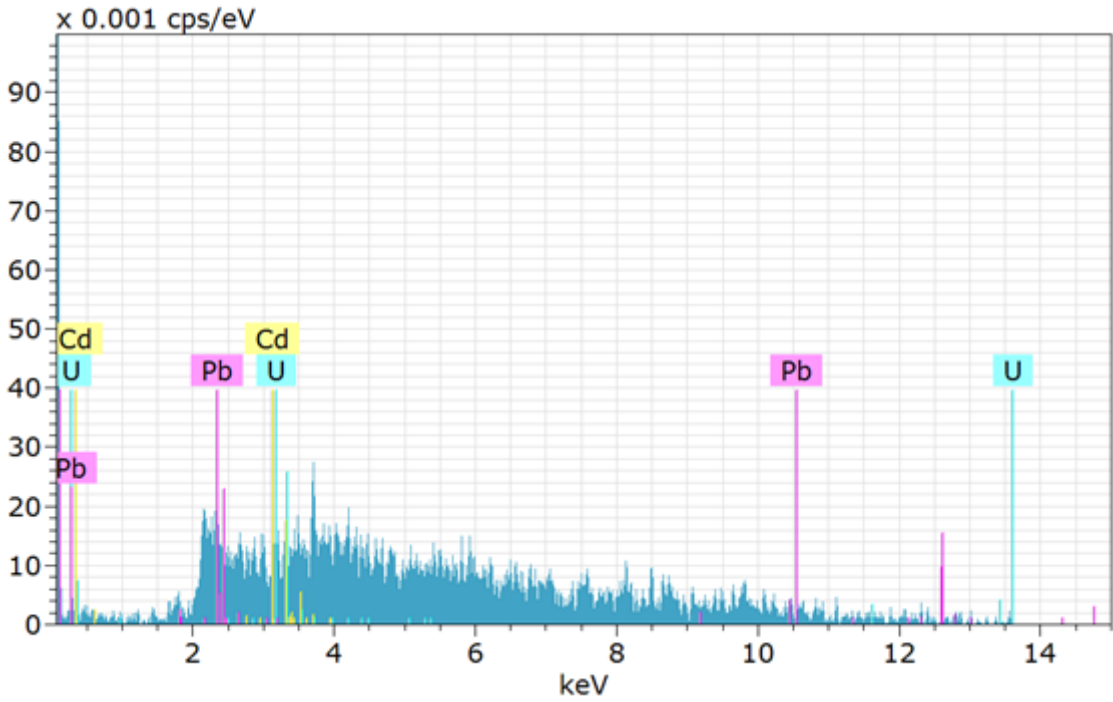
Hindistan cevizi kullanılarak sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun yapısına ait farklı büyütme oranlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.32 'de verilmiştir. Bu SEM görüntülerinde öncelikle diğer aktif karbonlara göre farklı boyutlarda tanecikler içerdiği görülmektedir. 1000 ve 2500 kat büyütme ile elde edilen görüntüler bunu doğrulamaktadır. Daha detaylı büyütmelerde tanecik yüzeyinin az da olsa pürüzlü olduğu görülmektedir. Ancak adsorpsiyon sonuçları ile beraber yorumlandığında metal tutma özelliği olan bir yapı olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.33 'de ise 20000 büyütme oranındaki aktif karbonun metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıda gözenekler bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu gözeneklerin back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen kurşun metali ile dolduğunu görülmektedir.



Şekil 4.34 Muz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

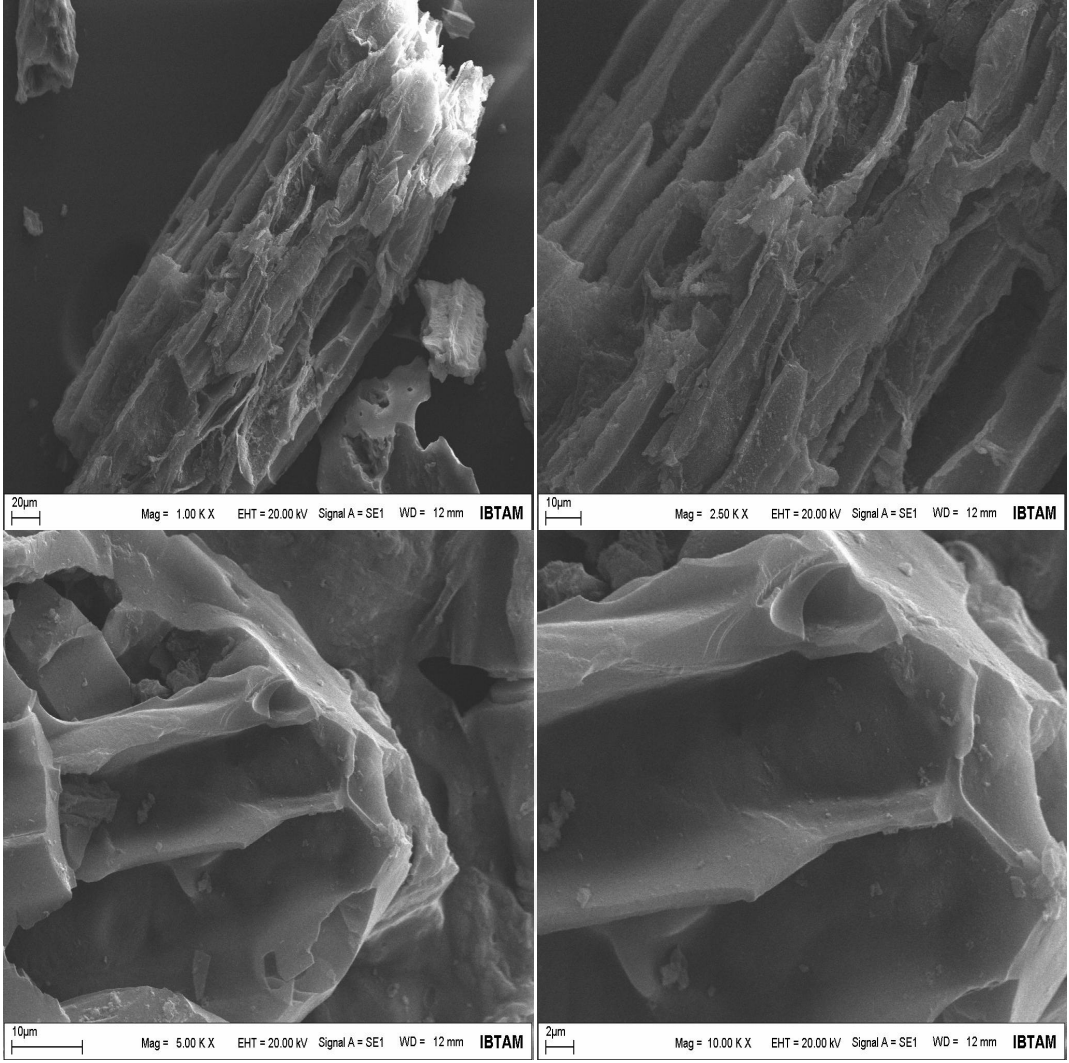


Şekil 4.35 Muz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)

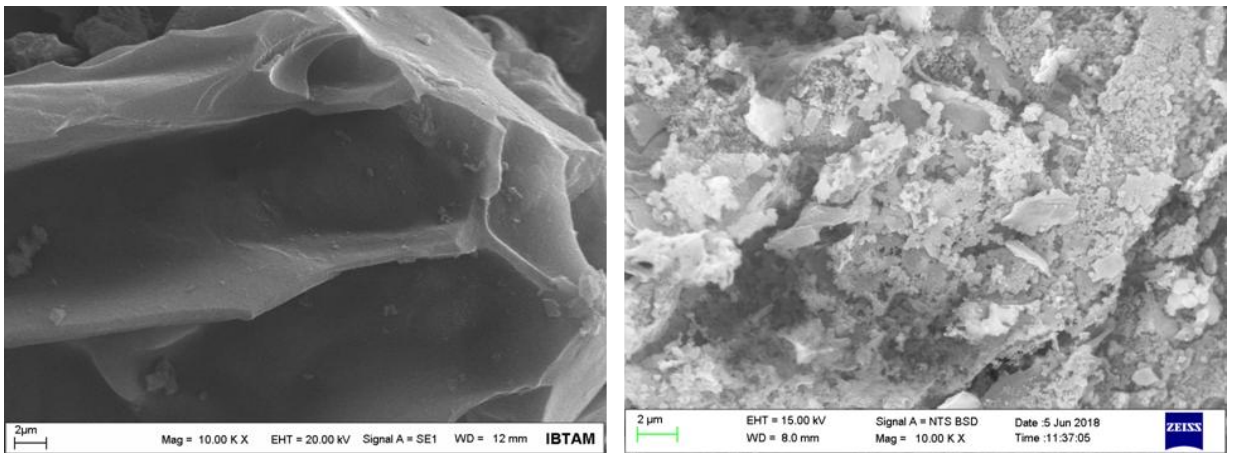


Şekil 4.36 Muz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun, kadmiyum ve uranyum adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

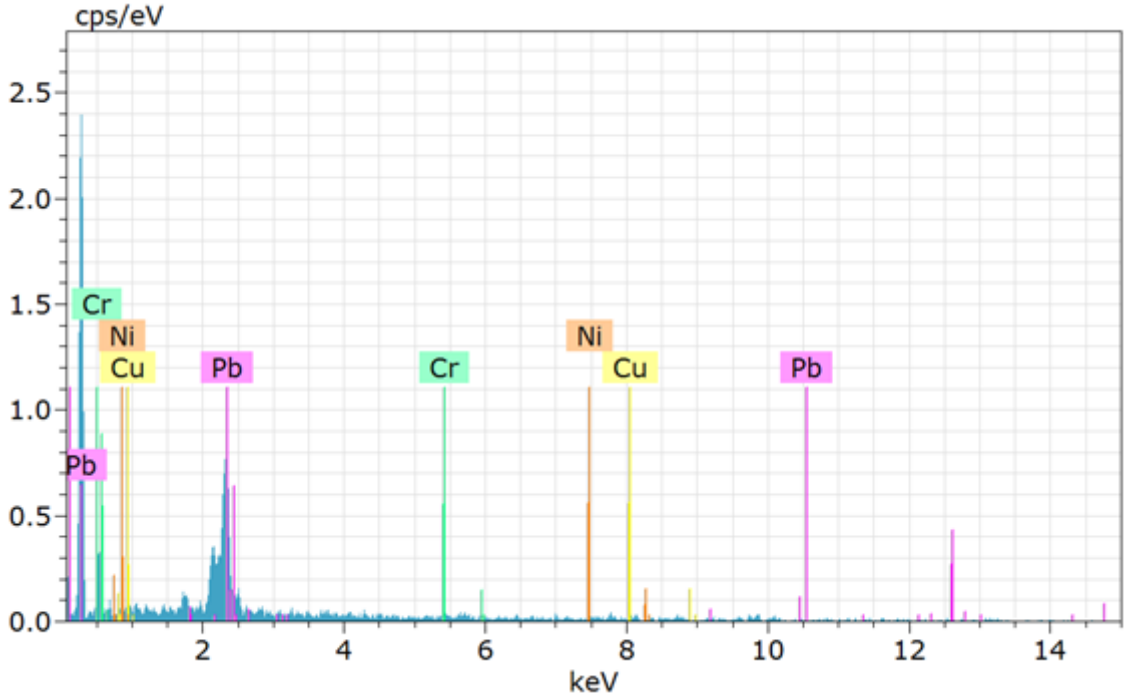
Muz kabuğu kullanılarak H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun yapısında kabuğun konumuna bağlı olarak iç yüzeyde bulunan yapılardan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.34 'de görülmektedir. Bu yapılara ait SEM görüntüleri 1000, 2500, 5000 ve 10000 oranında büyütme olacak şekilde alınmıştır. 5000 büyütmede yapıdaki gözeneklilik görülmektedir. Ancak iç yüzey kadar homojen olmayıp makro ve mezo boşluklar gözlenmiştir. Şekil 4.35 'de ise 10000 büyütme oranındaki aktif karbonun metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıda boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen metallerle dolduğunu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya kurşun ve uranyumun bağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.37 Muz salkımı + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

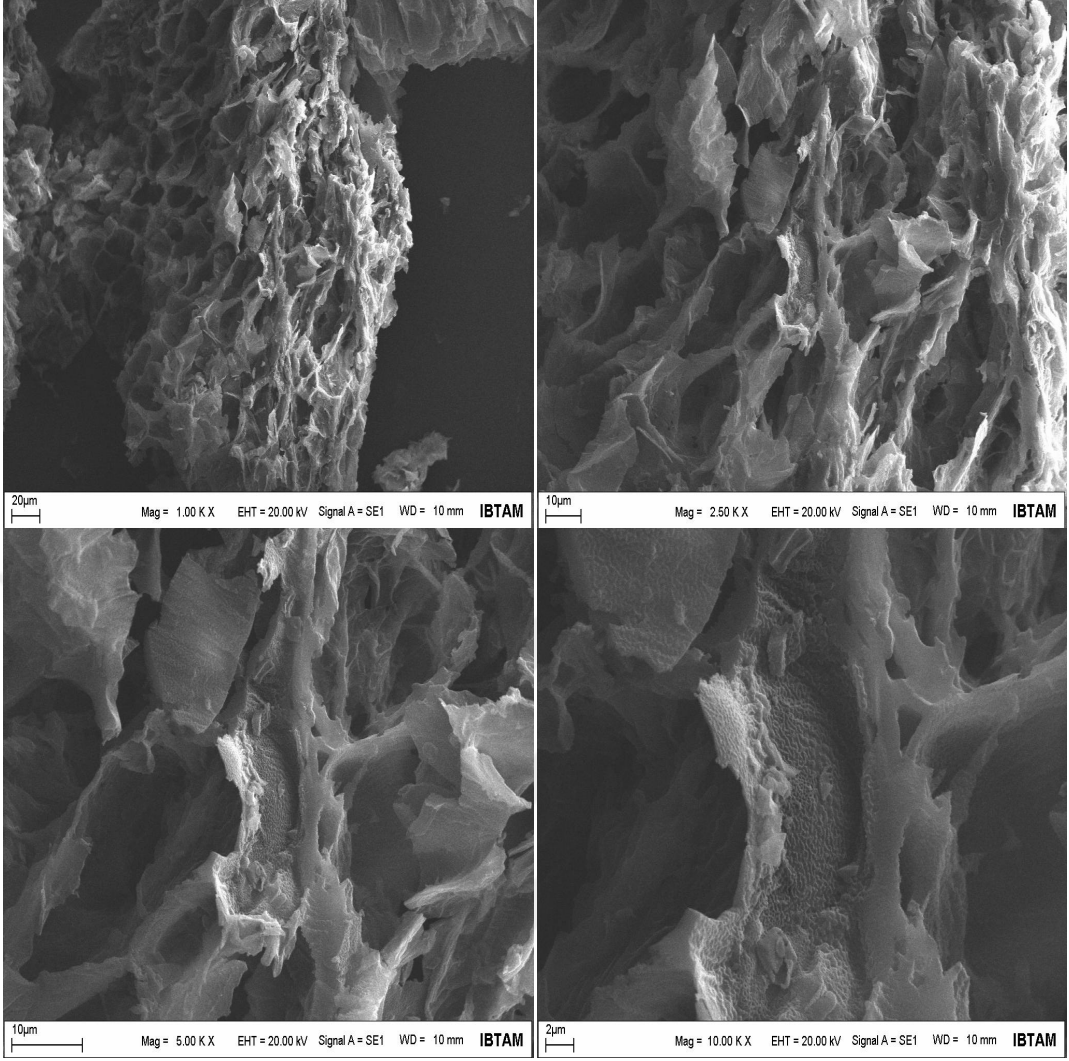


Şekil 4.38 Muz salkımı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)

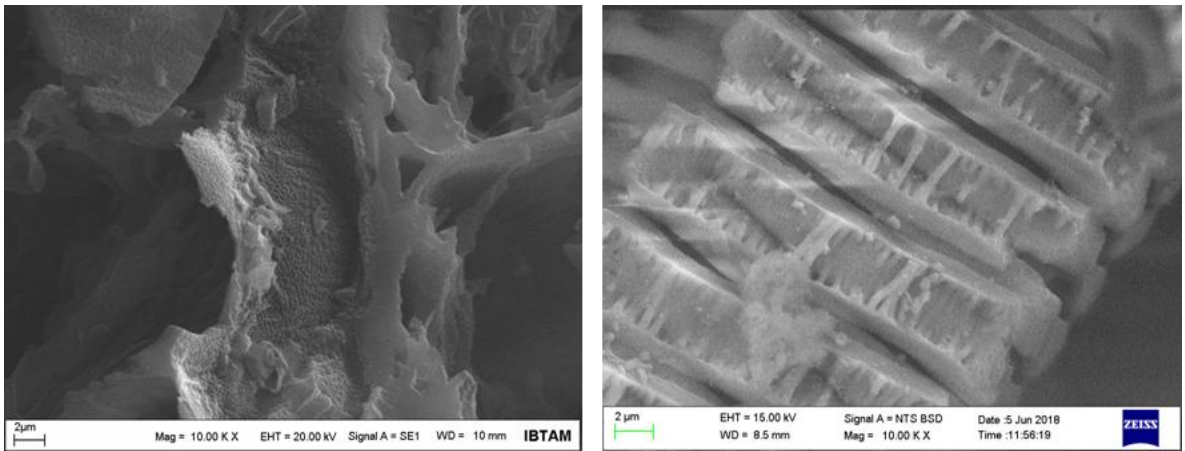


Şekil 4.39 Muz salkımı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun, krom nikel adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

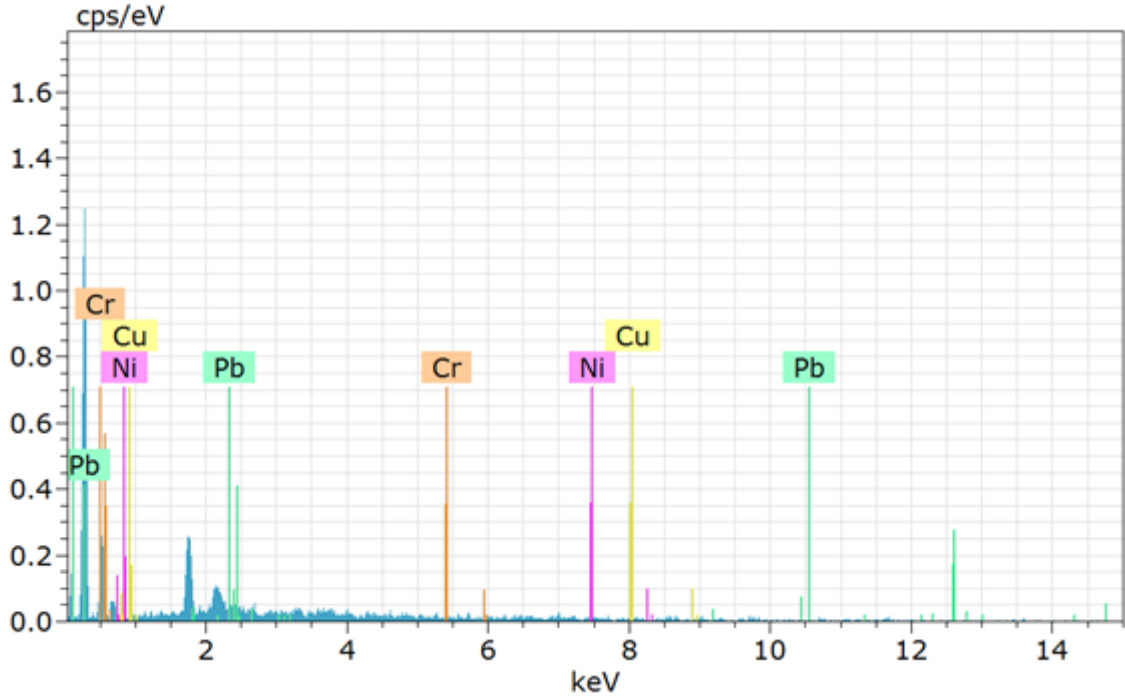
Şekil 4.37 'da Muz salkımı H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri görülmektedir. Bu sem görüntülerinde 1000 kattan 10000 kat büyütme oranına kadar en düşük büyütme oranında bile yapıda büyük boşlukların bulunduğu ve yüzey alanının oldukça büyük olduğu görülmektedir. Artan büyütme oranlarında bu boşlukların detayları görülmektedir. Ayrıca farklı bölgelerde mikro düzeyde boşluklar tespit edilmiştir. Şekil 4.38 'de ise 10000 büyütme oranındaki aktif karbonun metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıda boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen metallerle dolduğu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya kurşun, bakır, nikel ve kromun bağlandığını açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.40 Muz salkımı + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

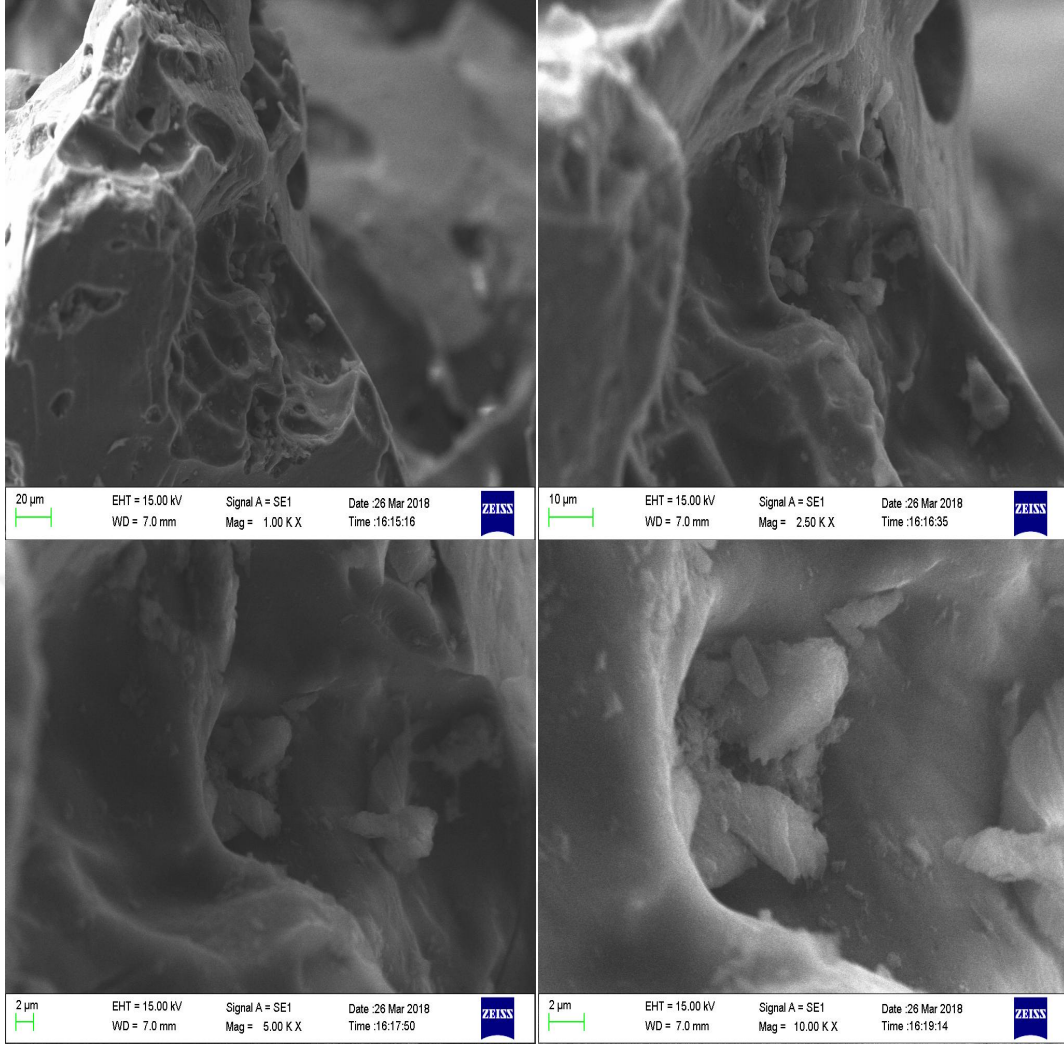


Şekil 4.41 Muz salkımı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)

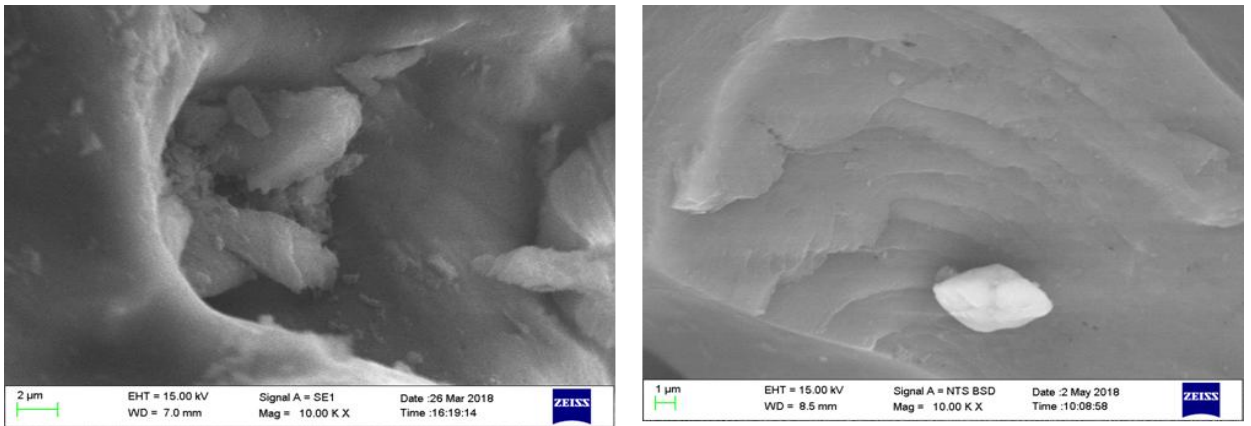


Şekil 4.42 Muz salkımı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun, krom ve nikel adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

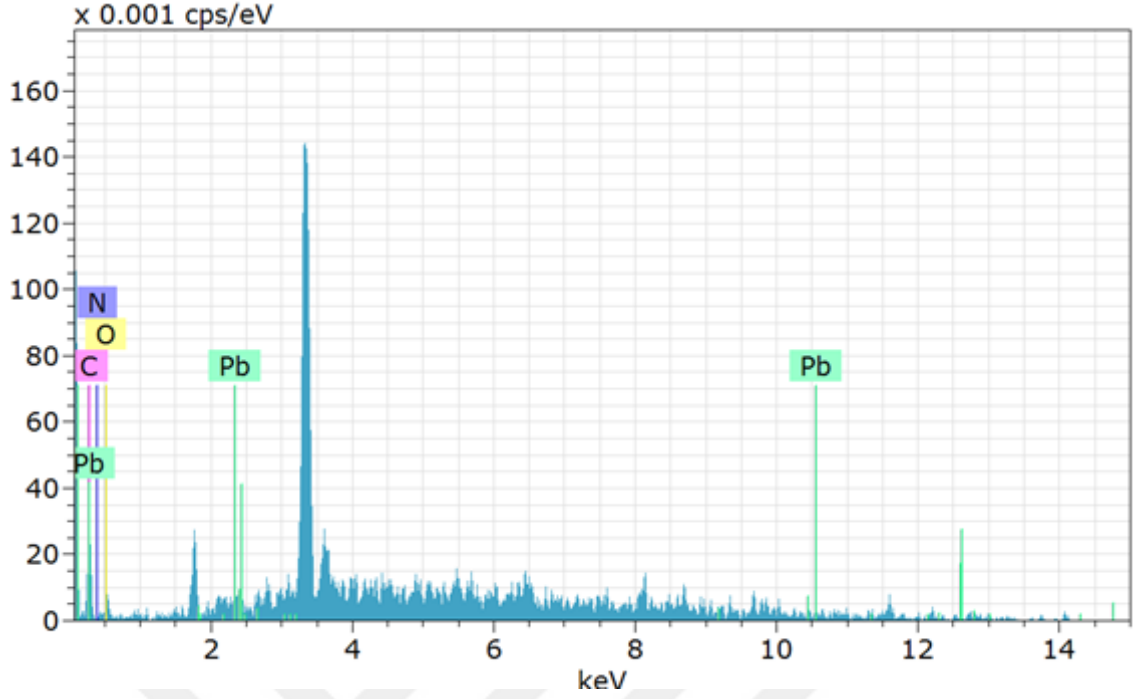
Muz salkımı sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.40 'da görülmektedir. Adsorbantın konumuna bağlı olarak mikro, mezo ve nano gözenekli yapılar elde edilmiştir. Malzeme içinde ayrıca tübüler porozite oluşmuş ve yüksek adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Şekilde çizgisel duvar yapısından yüksek büyütme oranlarında gözenekli yapılara kadar elde edilen malzemenin yüzey özellikleri görülmektedir. Daha çok dış yüzeylerin yüksek oranda büyütmede yine gözenekli ve düzgün bir yapı elde edilmiştir. Malzemenin çoğunlukla makro ve mezo gözenekli kısımları gözükmemektedir. Elde edilen yapı değerlendirildiğinde ideal bir aktif karbon olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.41 'de ise 10000 büyütme oranındaki adsorbantın metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıda boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların bir kısmı back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen metallerle dolduğu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya bakır ve nikelin bağlandığını görülmektedir.



Şekil 4.43 Nar kabuğu + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

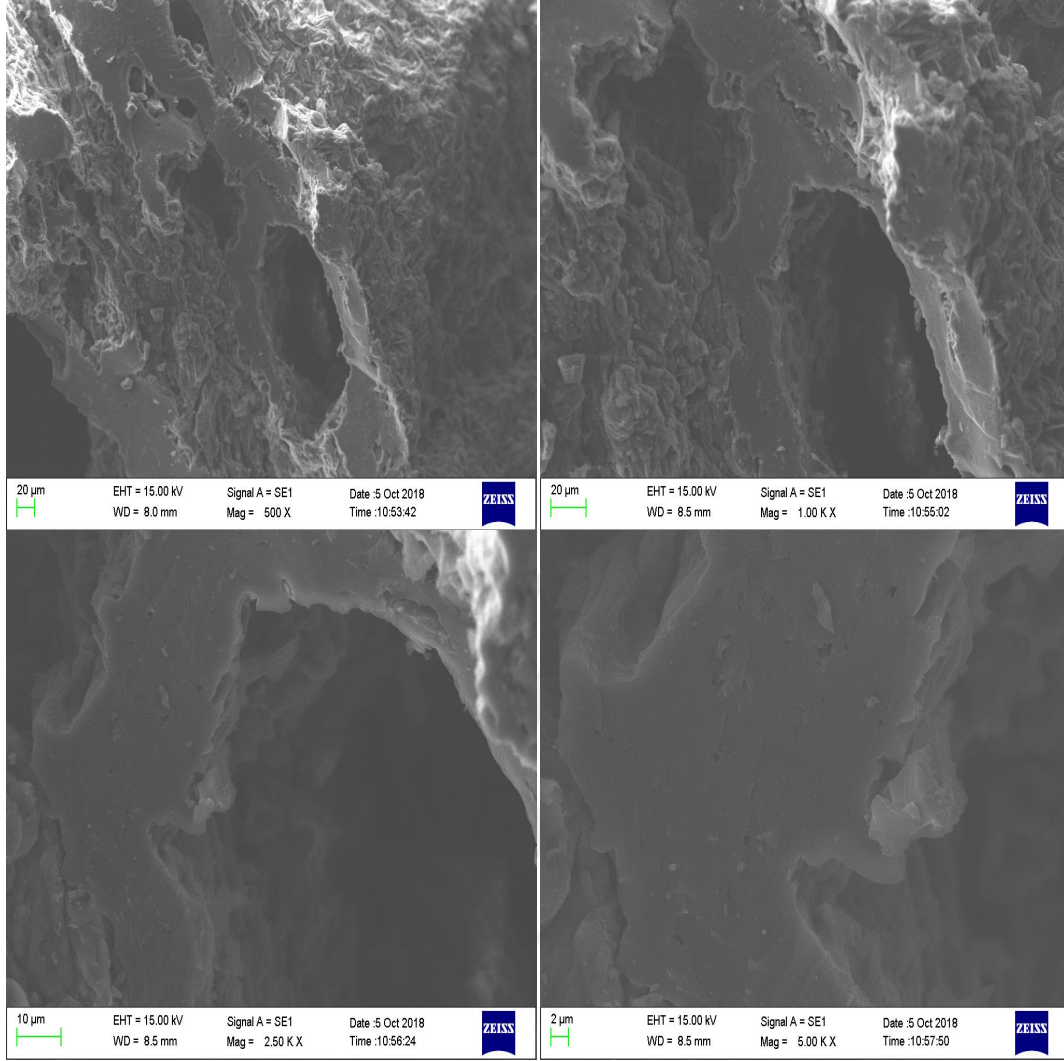


Şekil 4.44 Nar kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri. (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)



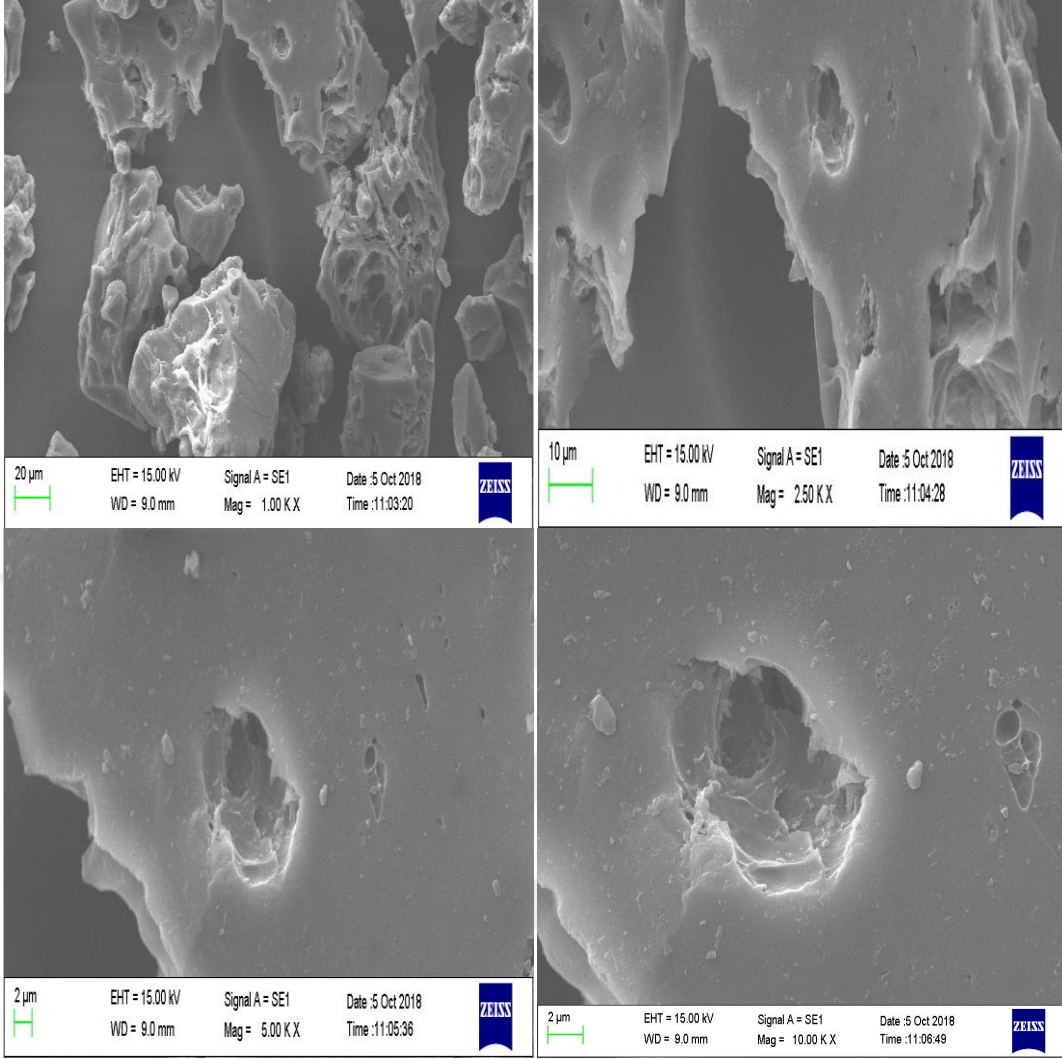
Şekil 4.45 Nar kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

Nar kabuğu kullanılarak H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun yapısında kabuğun iç yüzeyde bulunan yapılardan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.43 'de görülmektedir. Bu yapılara ait SEM görüntüleri 1000, 2500, 5000 ve 10000 kat büyütme olacak şekilde alınmıştır. 5000 ve 10000 oranındaki büyütme görüntülerinde yapıdaki boşluklar görülmektedir. Şekil 4.44 'de ise 10000 büyütme oranındaki adsorbantın yapısına metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıdaki farklı boyuttaki boşluklar görülmekte, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen metalle dolduğu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya kurşun metalinin bağlandığını açıkça görmekteyiz.



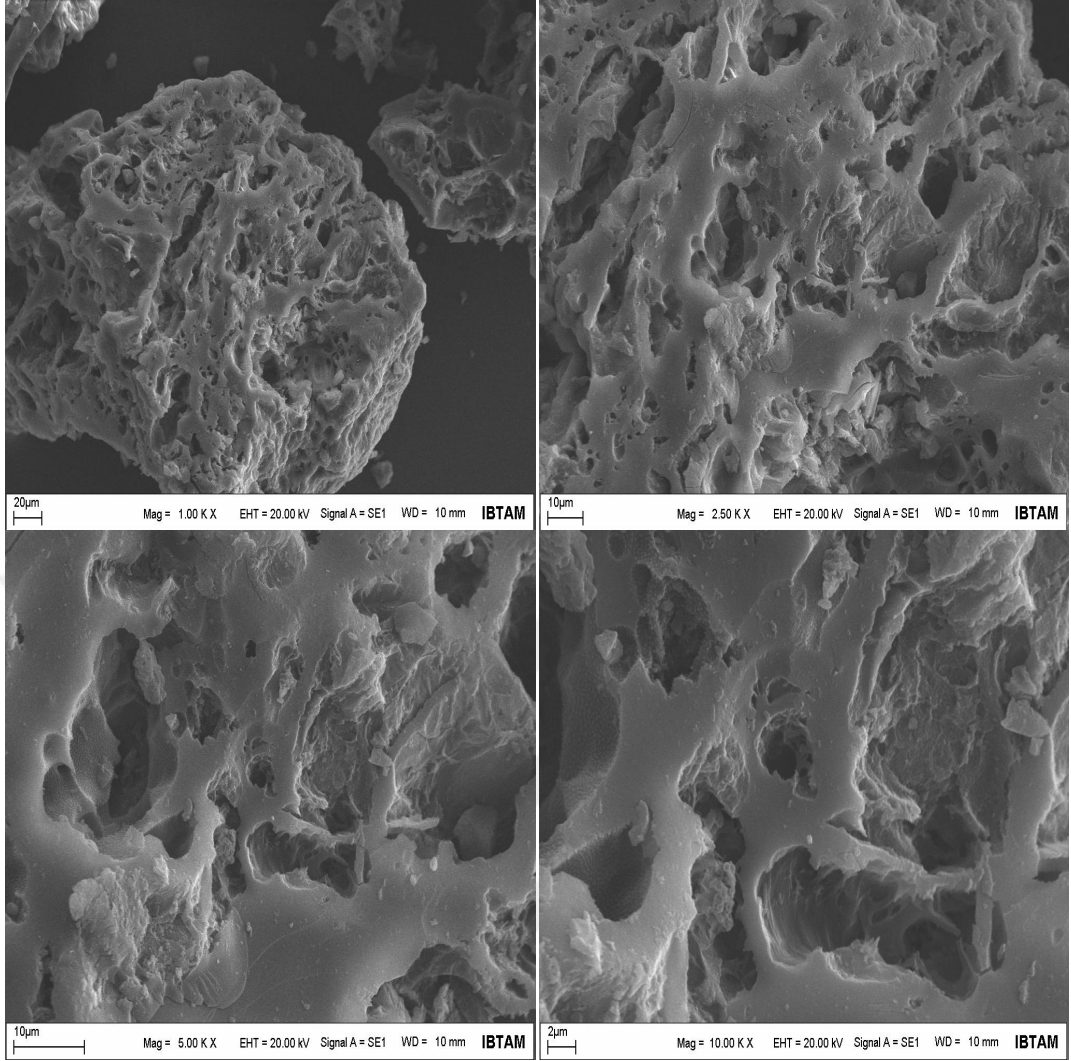
Şekil 4.46 Portakal kabuğu + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüsü

Şekil 4.46 'da Portakal kabuğu + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun SEM görüntüleri görülmektedir. Yapıda boşluklar bulunmaktadır. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında verim çok düşük olduğundan SEM ile metal adsorpsiyonu görüntüleri çalışılmadı.

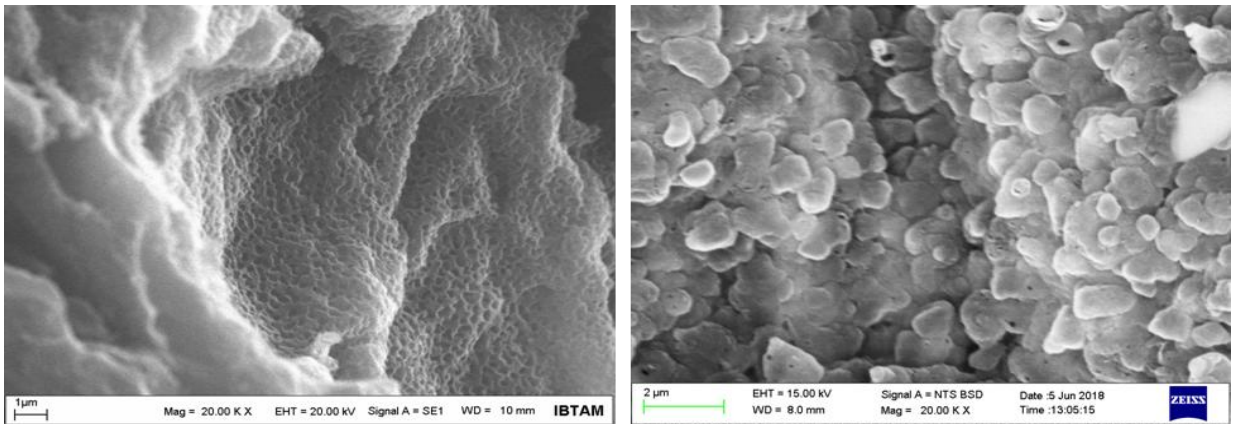


Şekil 4.47 Portakal kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

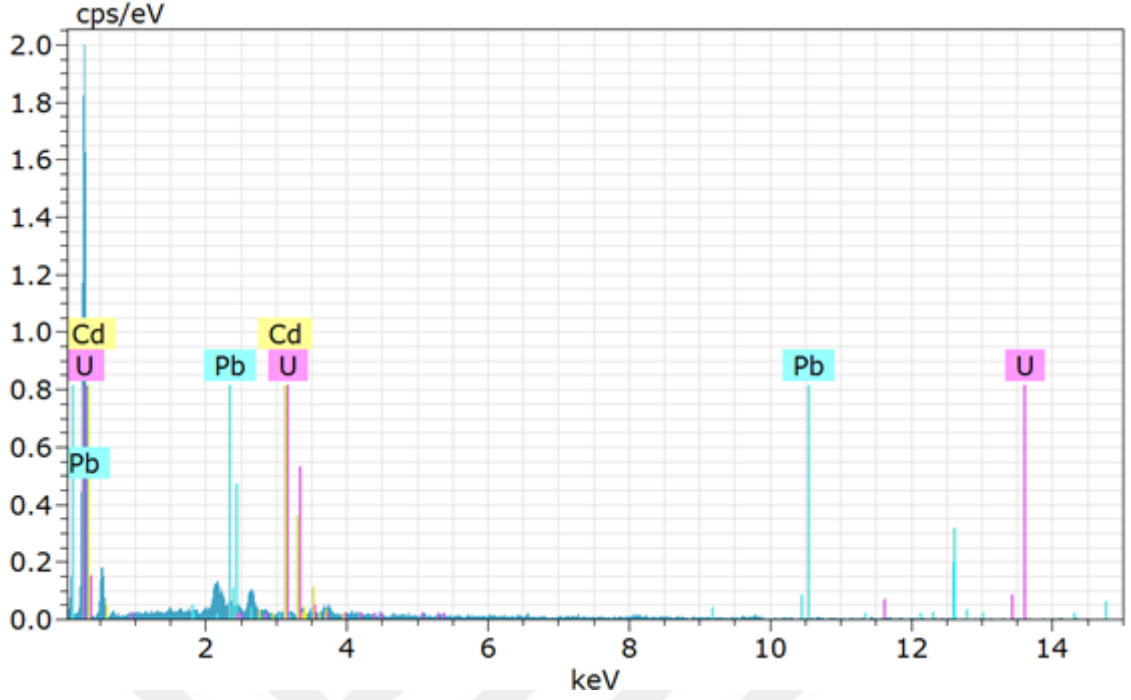
Şekil 4.47 'de Portakal kabuğu + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun SEM görüntüleri görülmektedir. Yapıda çok az sayıda boşluklar bulunmaktadır. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında verim çok düşük olduğundan SEM ile metal adsorpsiyonu görüntüleri çalışılmadı.



Şekil 4.48 Portakal posası + sitrik asit modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri

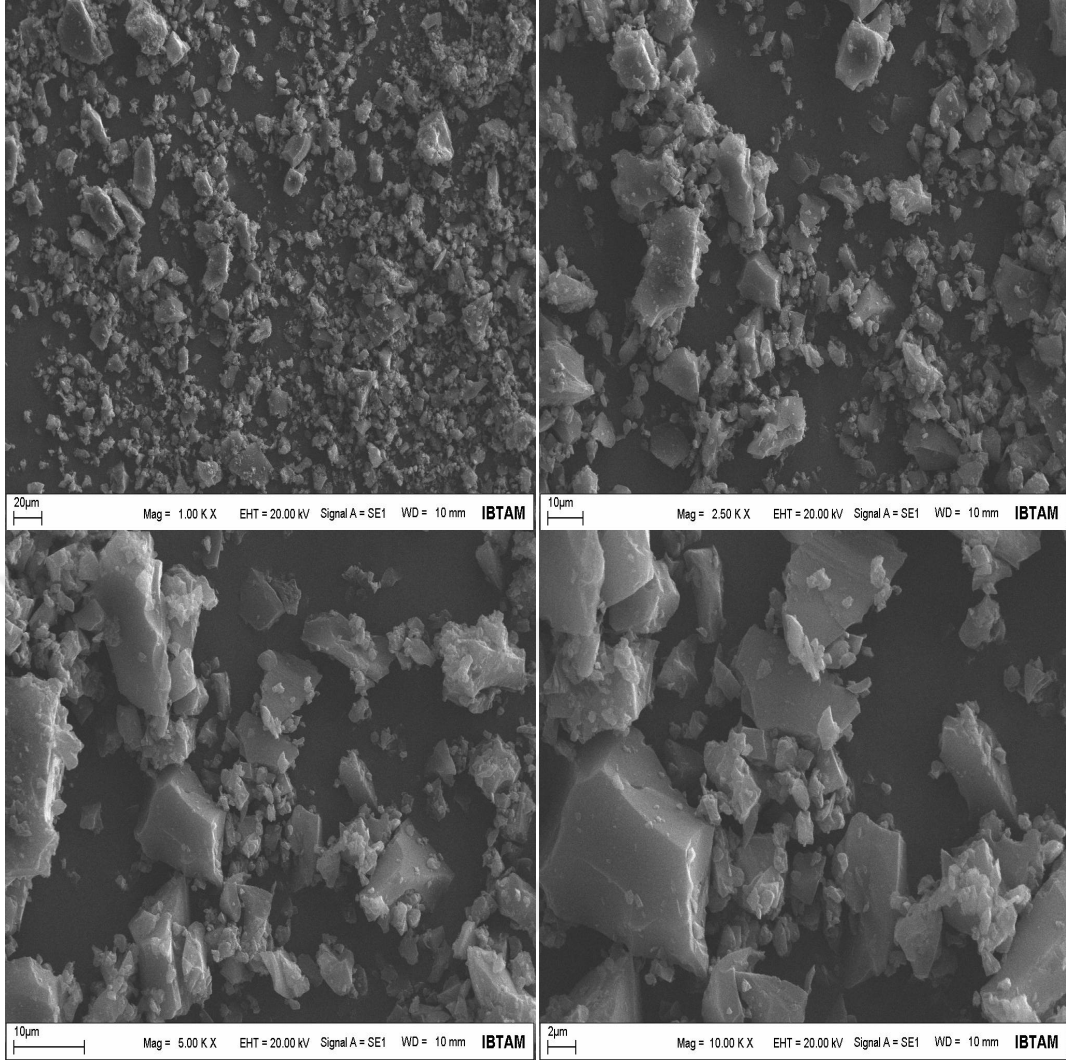


Şekil 4.49 Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 20000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)

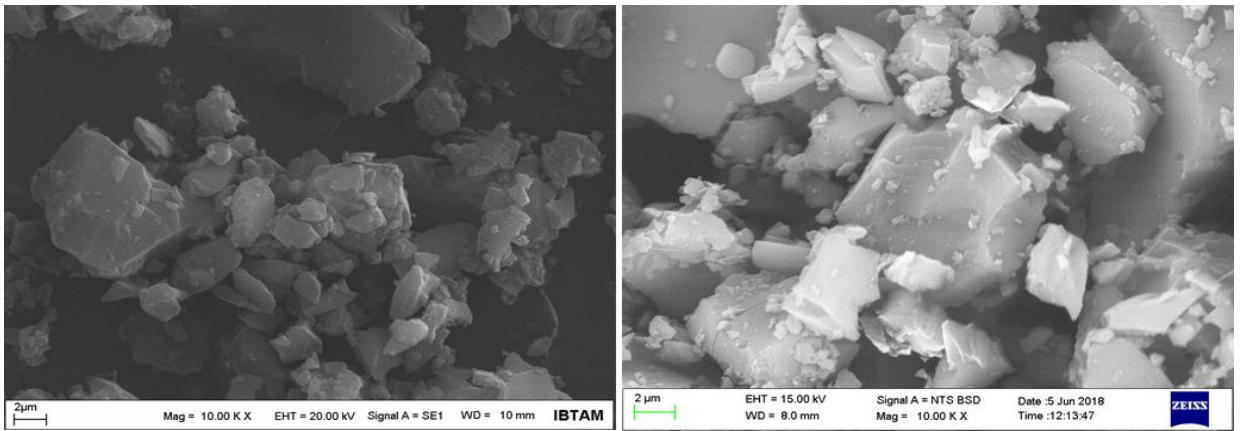


Şekil 4.50 Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun kurşun ve uranyum adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

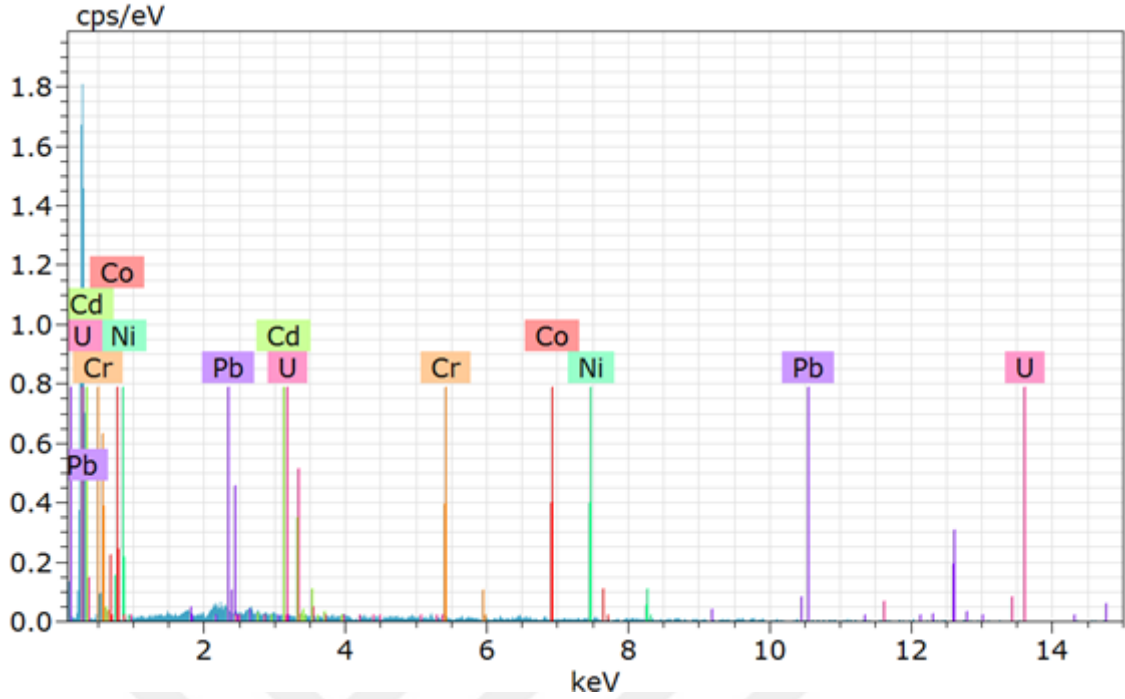
Portakal posası sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.48 'de görülmektedir. Bu SEM görüntüleri incelendiğinde en küçük büyütmeden en küçük büyütme kadar gözenekli ve pürüzlü bir yapı olduğu gözlenmektedir. 1000 kat büyütme ile elde edilen sem görüntülerinde yapı üzerinde bulunan makro ve mezo gözenekler yaygın ve homojen olarak tespit edilmektedir. 2500-5000 oranındaki büyütmelerde bu makro ve mezo gözeneklerin detaylı yapıları gözükmemektedir. Şekil 4.49 'da ise 20000 büyütme oranında aktif karbonun metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıda boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde metallerle dolduğunu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya kurşun ve uranyumun bağlandığını görülmektedir.



Şekil 4.51 Zeytin çekirdeği + H₂SO₄ modifikasyonu ile elde edilen biyokütle temelli aktif karbonun artan büyütme oranındaki SEM görüntüleri



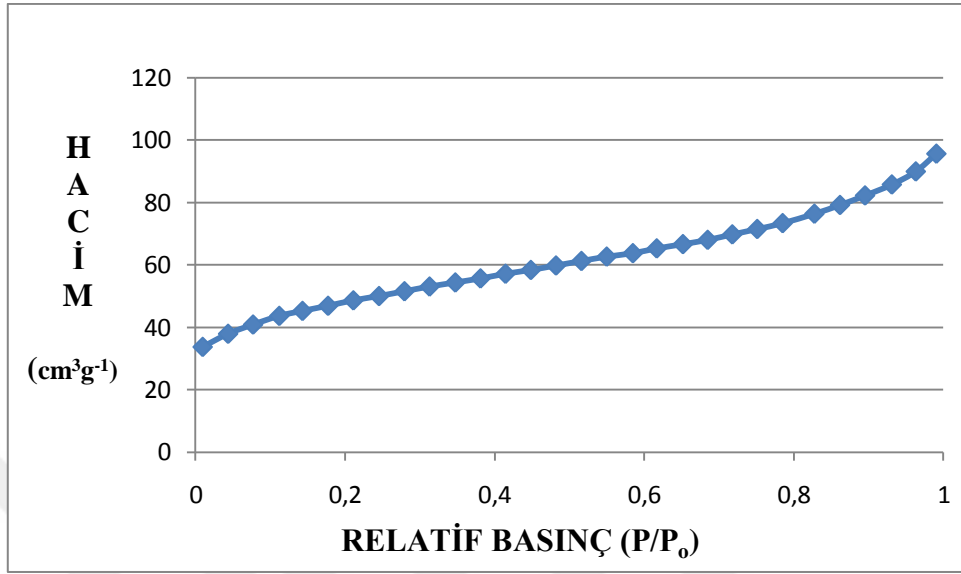
Şekil 4.52 Zeytin çekirdeği + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun 10000 büyütme oranındaki SEM görüntüleri (Soldaki metal bağlanmadan sağdaki metal bağlanınca)



Şekil 4.53 Zeytin çekirdeği + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun krom, kurşun, nikel ve uranyum adsorpsiyonu sonrası 10000 büyütme oranındaki EDX spektrumu

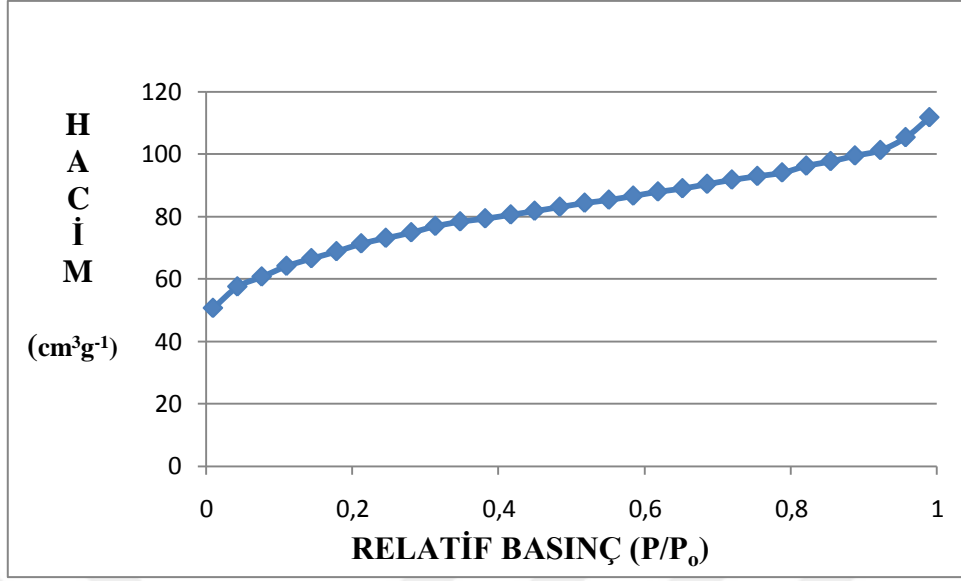
Zeytin çekirdeği kullanılarak H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbon yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 4.51 'de görülmektedir. Adsorban yapısına bakıldığında anizotropik bir tanecik boyutu olduğu görülmektedir. Tanecik boyutlarının homojen olmayan bir yapıya sahip olması tanecik yüzeyinde farklı boşluklar oluşturmuştur. Bu boşluklar 2500, 5000 ve 10000 oranında büyütme ile detaylandırıldığında malzemenin adsorpsiyon gösterebilecek makro boşluklara sahip olduğu görülmektedir. Yine adsorpsiyon sonuçlarıyla yorumlandığında aktif karbon yapısının elde edildiği söylenebilir. Şekil 4.52 'de ise 10000 büyütme oranındaki adsorbanın metal bağlanmadan önceki ve sonraki görüntüleri incelendiğinde metal bağlanmadan önce yapıda boşluklar bulunmakta, metal bağlandıktan sonra ise bu boşlukların back scattering dedektörü ile parlak bir biçimde görünen metallerle dolduğunu görülmektedir. EDX spektrumuna bakıldığında yapıya krom, kurşun, nikel, kadmiyum ve uranyumun bağlandığını görülmektedir.

4.3. Sentezlenen biyokütelerin BET ile karakterizasyonu



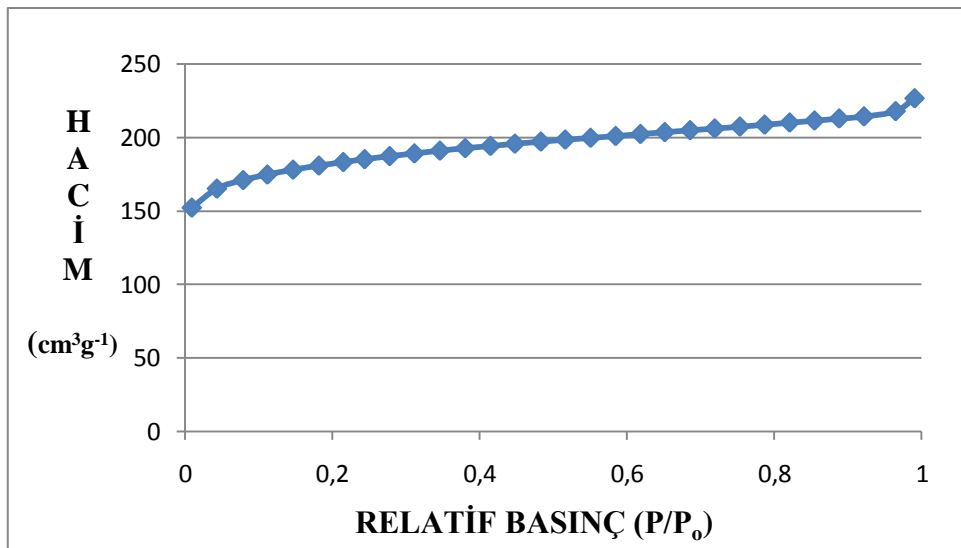
Şekil 4.54 Ananas yaprağı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Ananas yaprağı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği BET kuramına göre Tip II yani çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ananas yaprağı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı 172 m²/g olarak bulunmuştur.



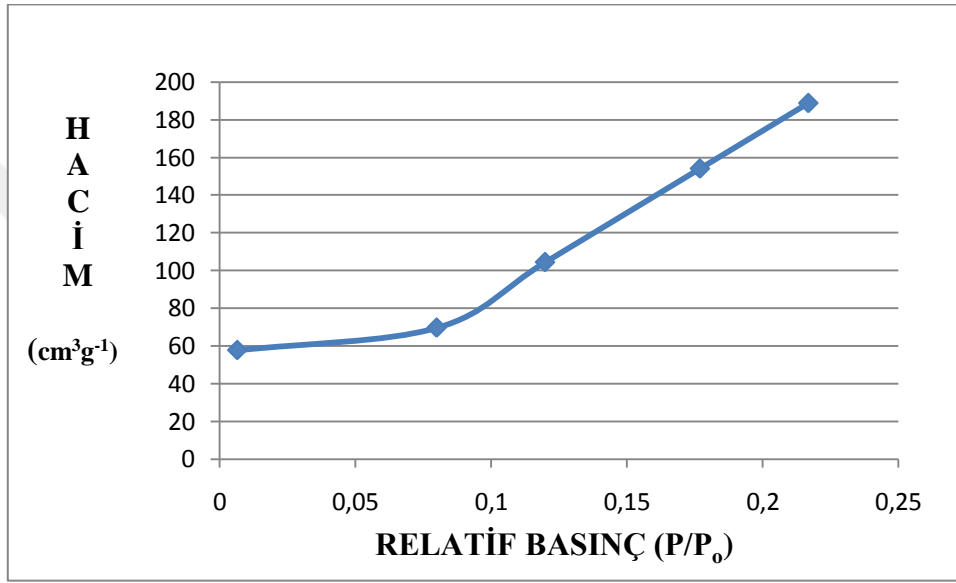
Şekil 4.55 Ananas yaprağı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Ananas yaprağı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği BET kuramına göre Tip II yani çok tabakalı BET adsorpsiyonuna uymaktadır. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar yaklaşık olarak aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka az dolmaktadır. Ananas yaprağı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı ise 251 m²/g olarak bulunmuştur.



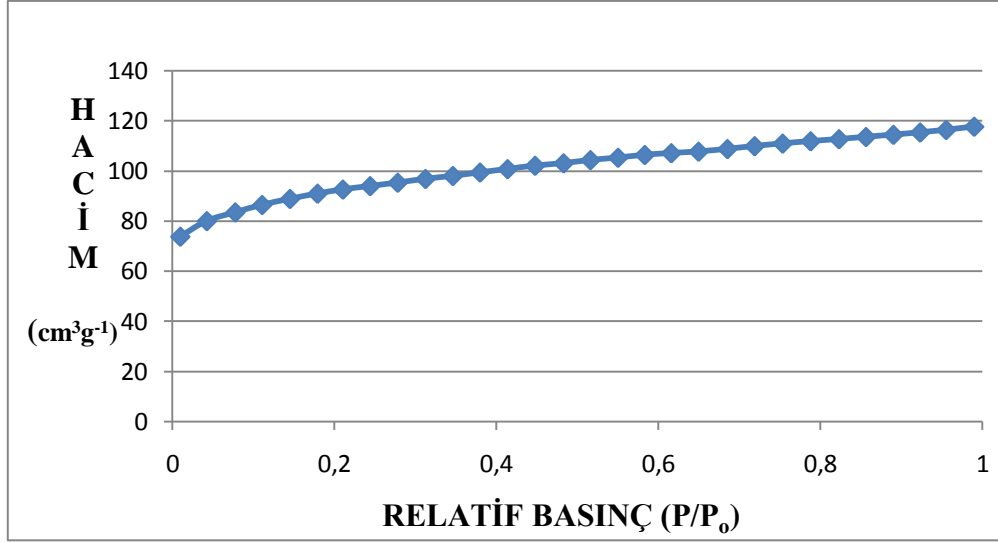
Şekil 4.56 Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği BET kuramına göre Tip I Langmuir izotermine uymaktadır. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi olarak bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonuna uyum gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı 697 m²/g olarak bulunmuştur.



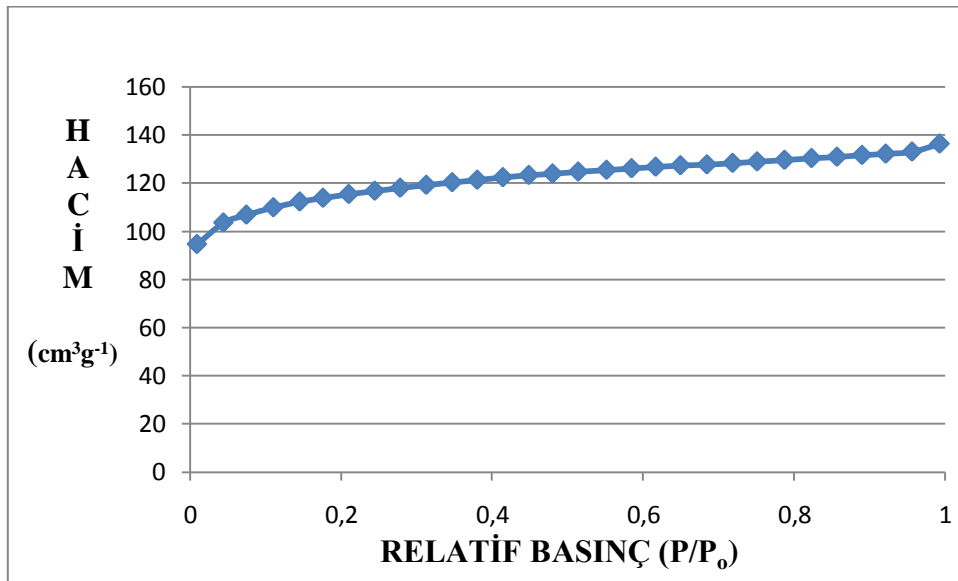
Şekil 4.57 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği Tip III kategorisindedir. Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasından dolayı çok tabakalı adsorpsiyon Tip III izotermi verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorbatın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda (P/P₀ =0,05–0,35 mmHg) güvenilirdir. Adsorbentlerin çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyona yatkındır. Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı 23,54 m²/g olarak bulunmuştur.



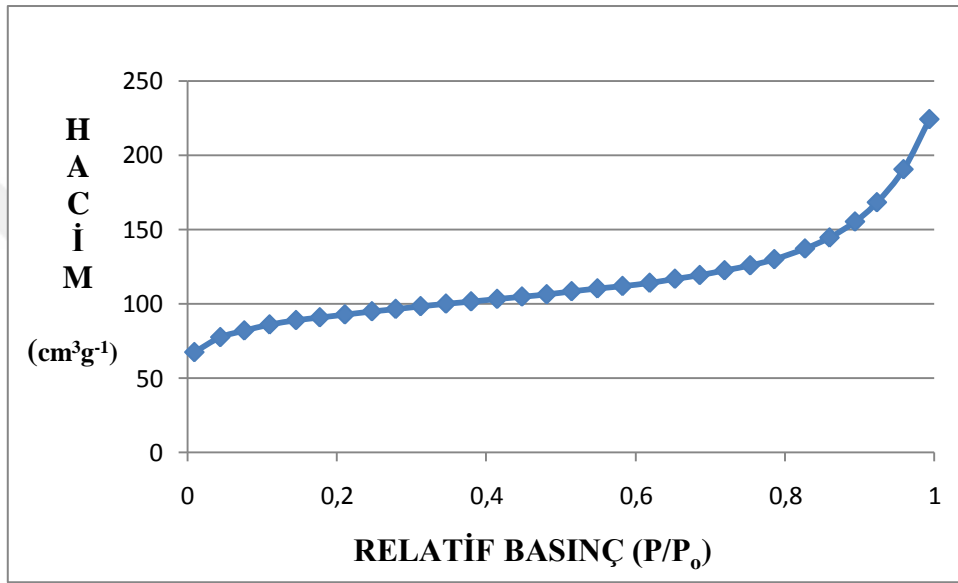
Şekil 4.58 Fındık kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Fındık kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği BET kuramına göre Tip I yani Langmuir izotermine uymaktadır. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonu ile uyum içerisinde. Kimyasal adsorpsiyon da bu tip izoterm uymaktadır. Fındık kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı ise 338 m²/g olarak bulunmuştur.



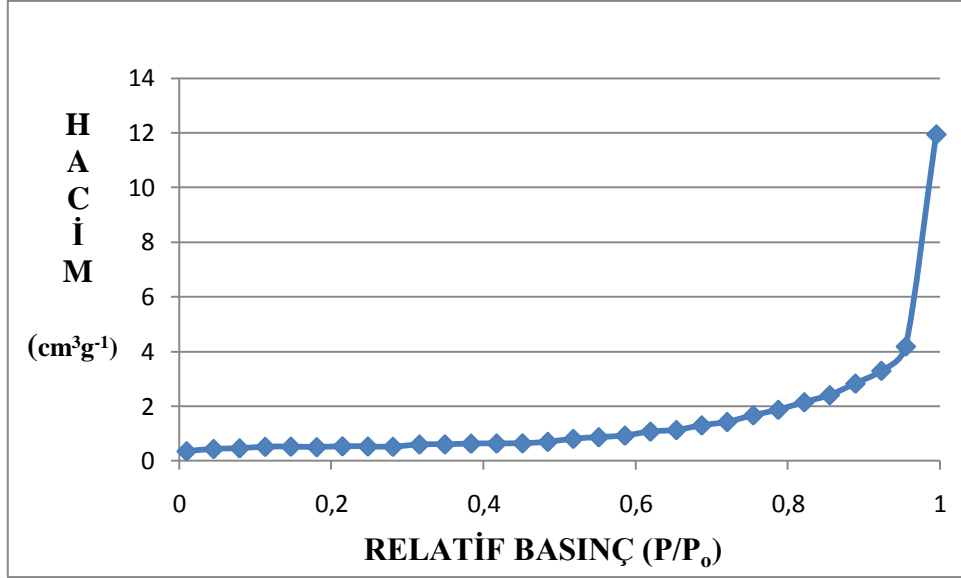
Şekil 4.59 Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği BET kuramına göre Tip I yani Langmuir izotermi ile uyum içerisindedir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi bu türdedir. Tek tabaka adsorpsiyonu kategorisine girer. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterm olarak sınıflandırılır. Hindistan cevizi kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı $437 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.



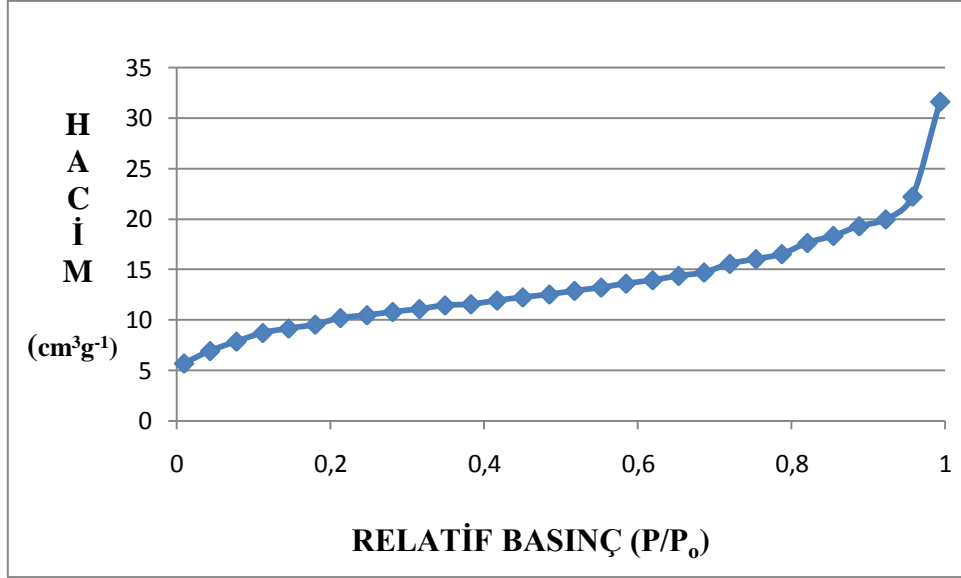
Şekil 4.60 Muz kabuğu + H_2SO_4 ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun bet grafiği

Muz kabuğu + H_2SO_4 ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun bet grafiği BET kuramına göre Tip II yani çok tabakalı BET adsorpsiyonu kategorisine girer. S tipinde (sigmoid) bir izotermdir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Öncelikli olarak birinci tabakadaki boşluklarda adsorpsiyon olurken ikinci tabakadaki boşluklarda birinci tabakaya nispeten daha az adsorpsiyon gerçekleşir. Muz kabuğu + H_2SO_4 ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı ise $338 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.



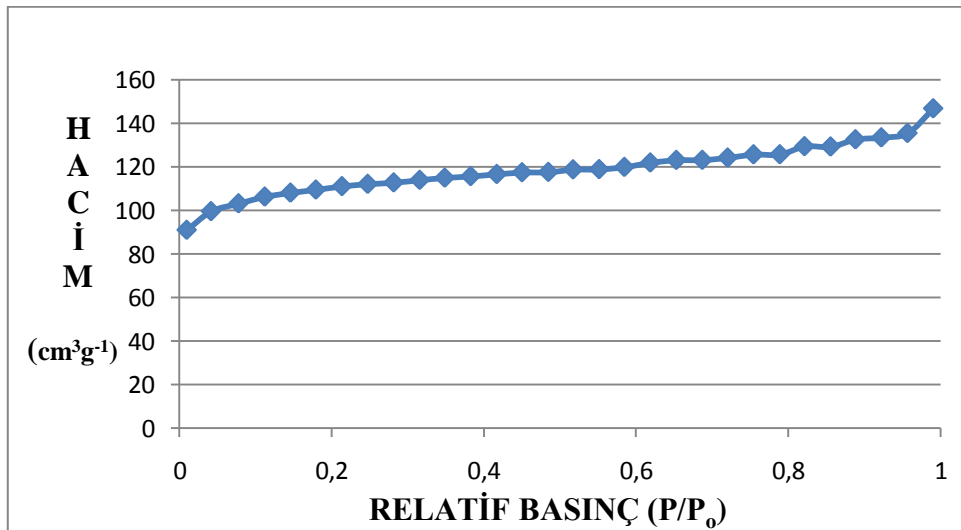
Şekil 4.61 Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği Tip III kategorisine girer. Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük hallerde görülen ve az rastlanan adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip III izotermi verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorbatın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorbentlerin çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı $2,02 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.



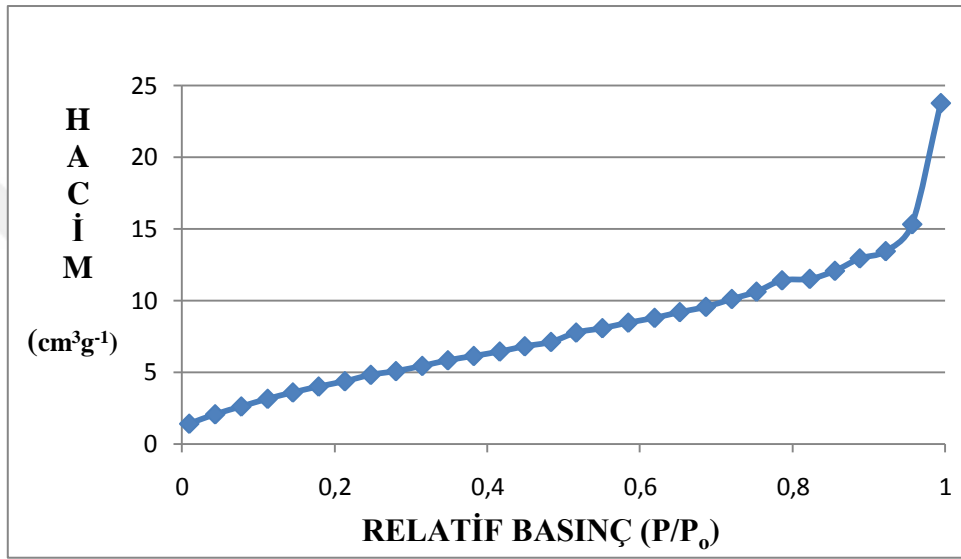
Şekil 4.62 Muz salkımı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Muz salkımı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği BET kuramına göre Tip II yani çok tabakalı BET adsorpsiyonu ile uyum içerisindedir. Bu izoterm S türünde (sigmoid) bir izotermdir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar yaklaşık olarak aynıdır. Öncelikli olarak birinci tabakada adsorpsiyon olurken ikinci tabakada birinci tabakaya oranla daha az adsorpsiyon gerçekleşir. Muz salkımı + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı ise 35,6 m²/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.63 Muz salkımı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği

Muz salkımı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun BET grafiği BET kuramına göre Tip I Langmuir izotermi kategorisindedir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi de bu tiptedir. Tek tabaka adsorpsiyonu ile uyum içerisindedir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tip izoterm olarak sınıflandırılır. Muz salkımı + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı 423 m²/g olarak bulunmuştur.

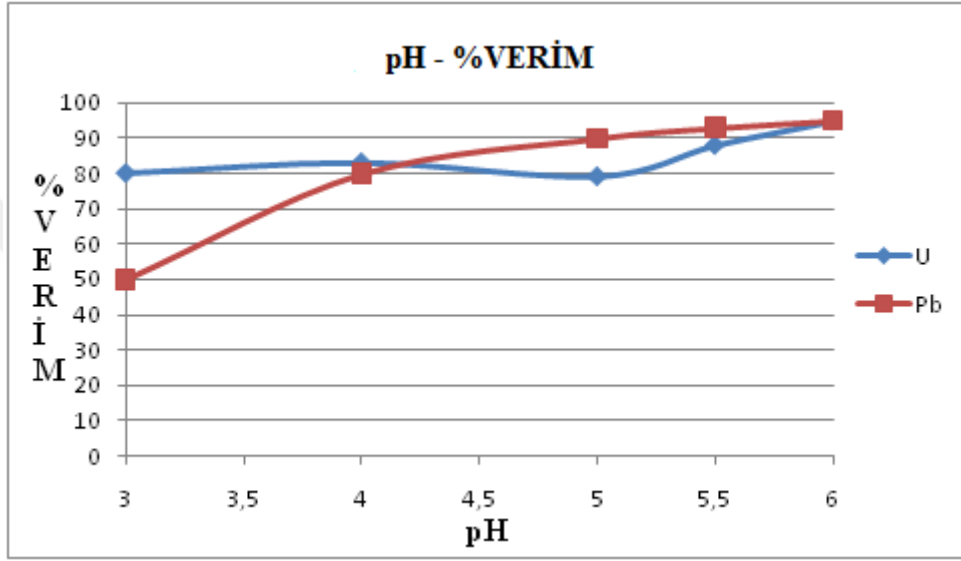


Şekil 4.64 Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin BET grafiği

Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin bet grafiği BET kuramına göre Tip II yani çok tabakalı BET adsorpsiyonu kategorisine uyar. S tipi (sigmoid) bir izotermidir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar yaklaşık olarak aynıdır. Öncelikli olarak birinci tabakadaki boşluklarda adsorpsiyon olurken ikinci tabakadaki boşluklarda birinci tabakaya nispeten daha az adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Portakal posası + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanı ise 18,8 m²/g olarak bulunmuştur.

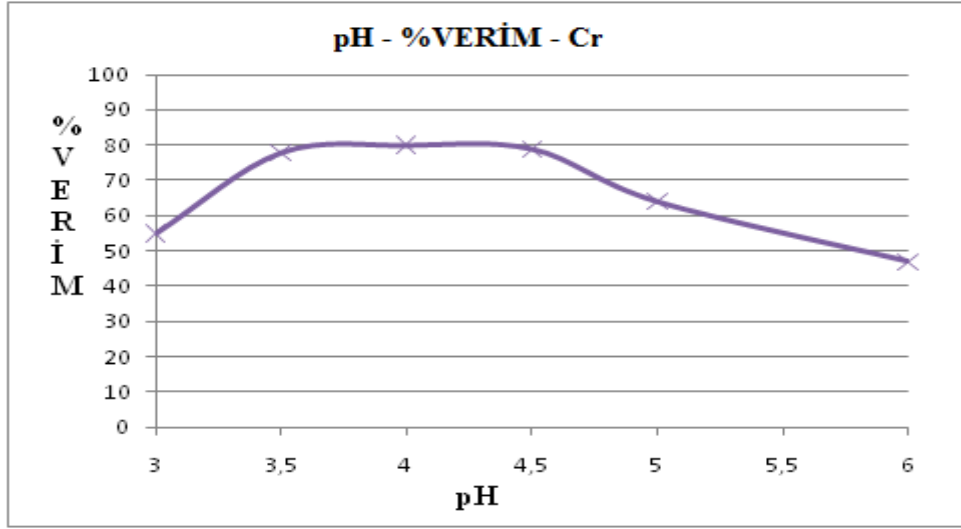
4.4. Önderiştirme Üzerine pH Etkisi

Şekil 3.13 'teki işlem basamakları, elde edilen biyokütle temelli tüm aktif karbonlara ayrı ayrı uygulanmıştır. Verim değeri yüksek olan aktif karbonların çalışmaları detaylandırılmıştır.



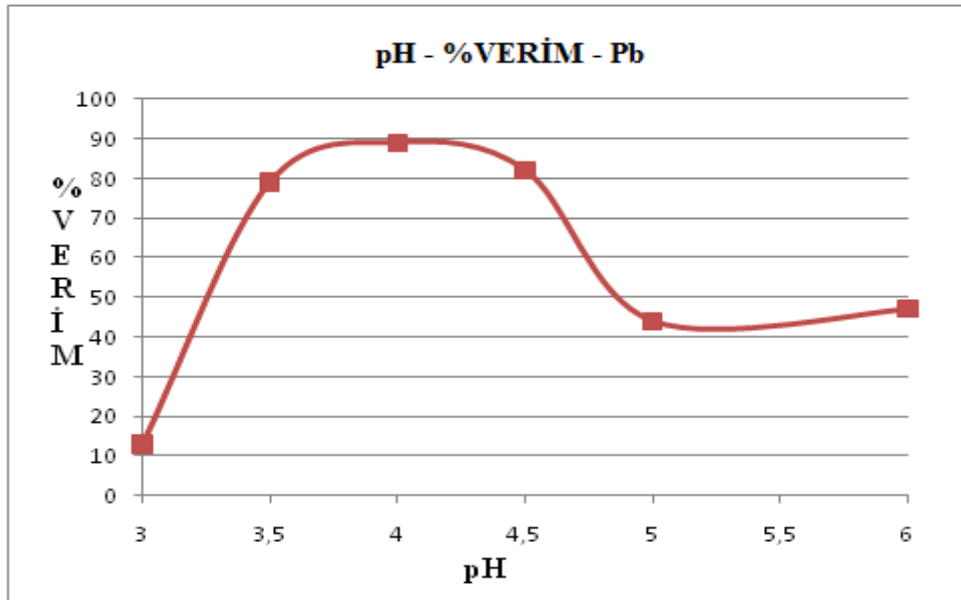
Şekil 4.65 Antep fıstığı kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.65 'te Antep fıstığı kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH 'a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Pb için pH 5 ve 6, U için ise pH 4 'te maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 6 'da U ve Pb için çalışılmıştır.



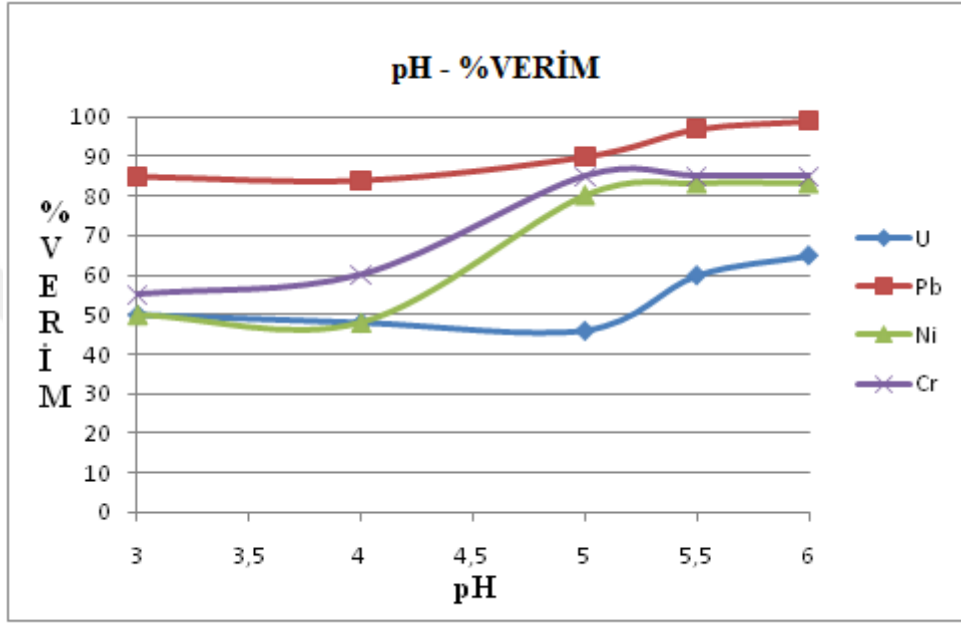
Şekil 4.66 Badem kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.66 ‘da Badem kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH ‘a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Cr için pH 4 ‘te maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 4 ‘te Cr için çalışılmıştır.



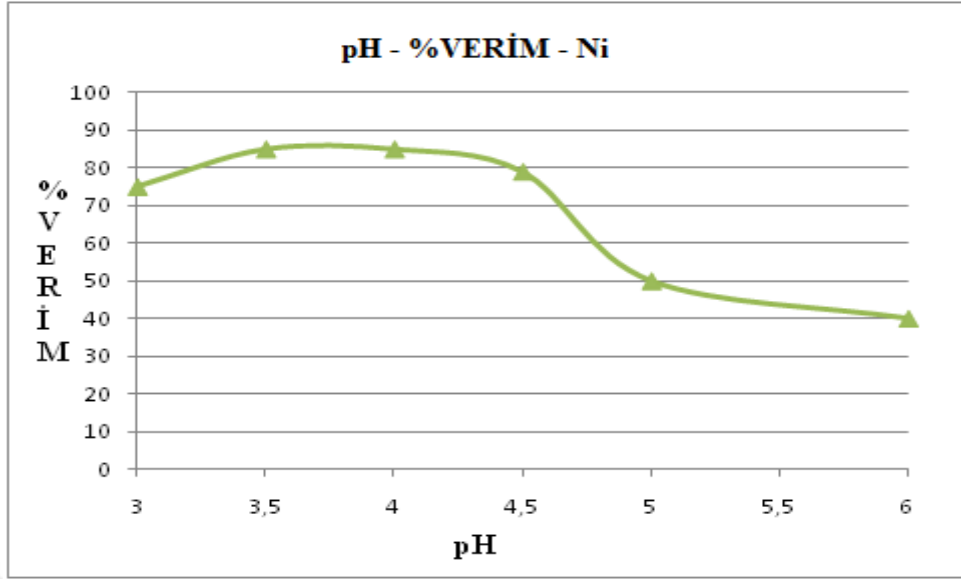
Şekil 4.67 Badem kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.67 'de Badem kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH 'a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Pb için pH 4 'te maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 4 'te Pb için çalışılmıştır.



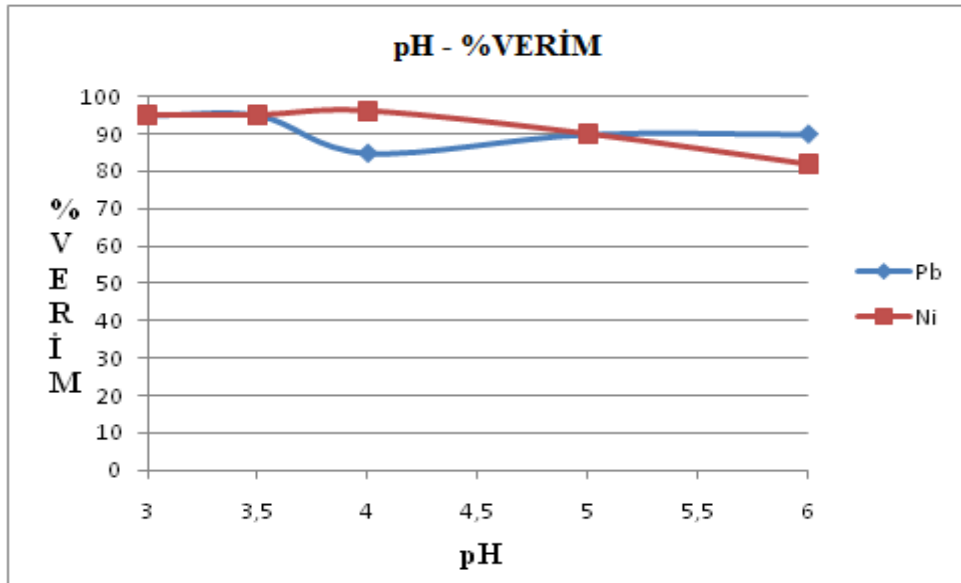
Şekil 4.68 Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.68 'de Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH 'a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Cr, Ni, U ve Pb için pH 6 'da maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 6 'da Cr, Ni, U ve Pb için çalışılmıştır.



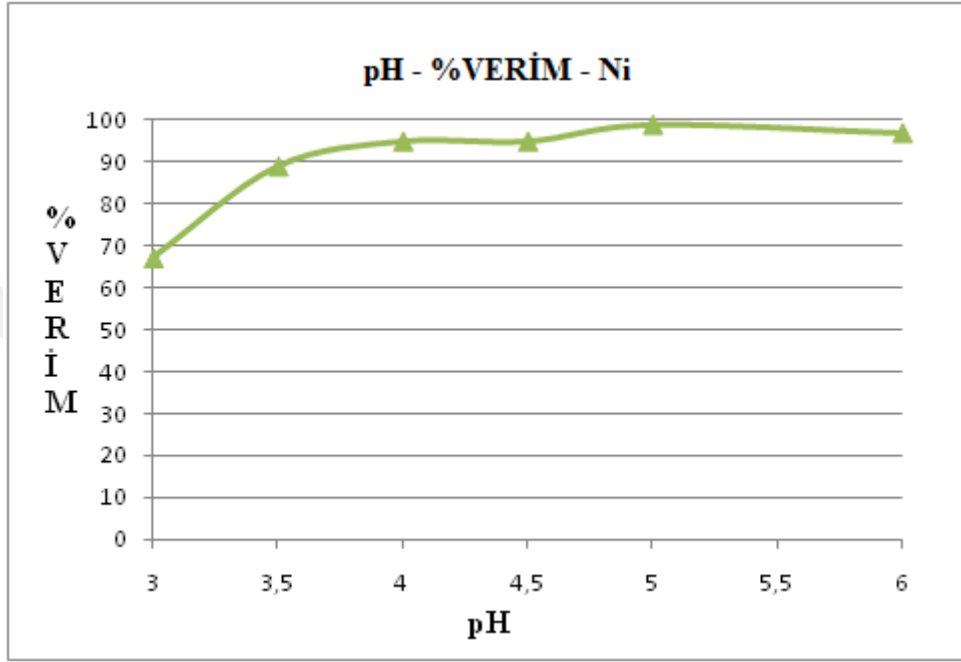
Şekil 4.69 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.69 ‘da Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH ‘a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Ni için pH 4 ‘te maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 4 ‘te Ni için çalışılmıştır.



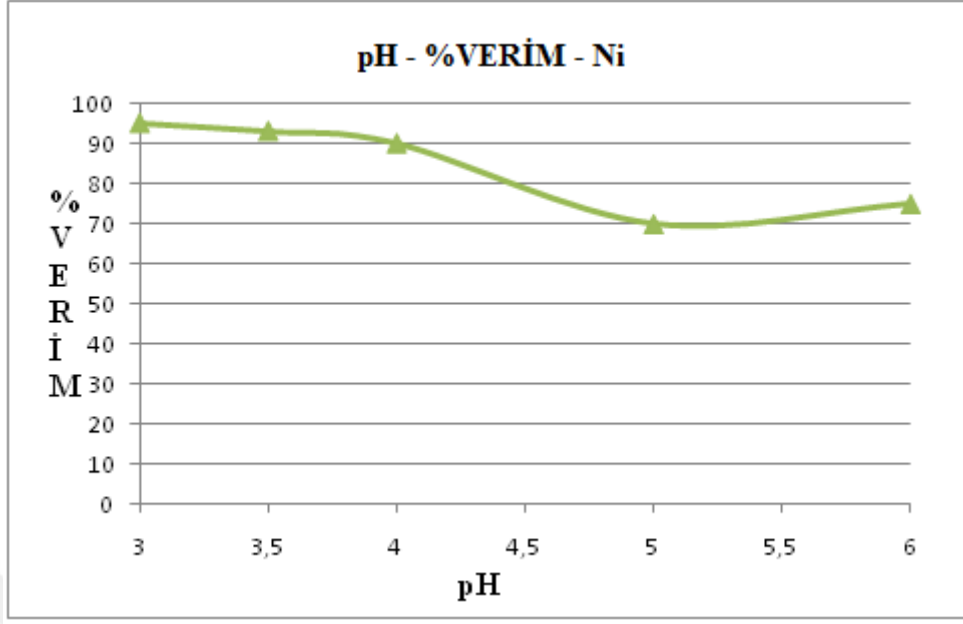
Şekil 4.70 Muz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.70 'de Muz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH 'a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Ni ve Pb için pH 3 'te maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 3 'te Ni ve Pb için çalışılmıştır.



Şekil 4.71 Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.71 'de Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH 'a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Ni için pH 5 'te maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 5 'te Ni için çalışılmıştır.

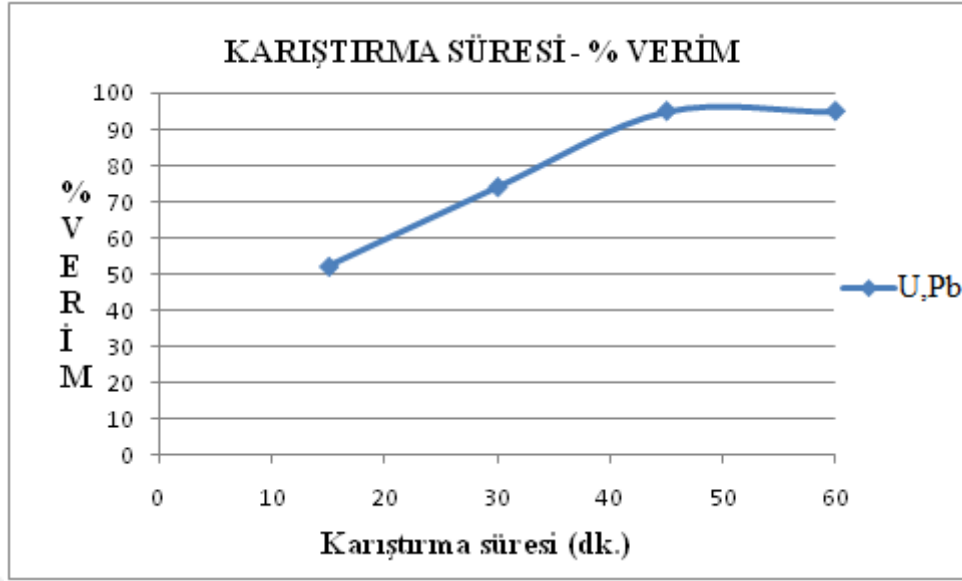


Şekil 4.72 Portakal kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde pH – verim grafiği

Şekil 4.72 ‘de Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme verim değerleri pH ‘a karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Ni için pH 3 ’te maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 3 ‘te Ni için çalışılmıştır.

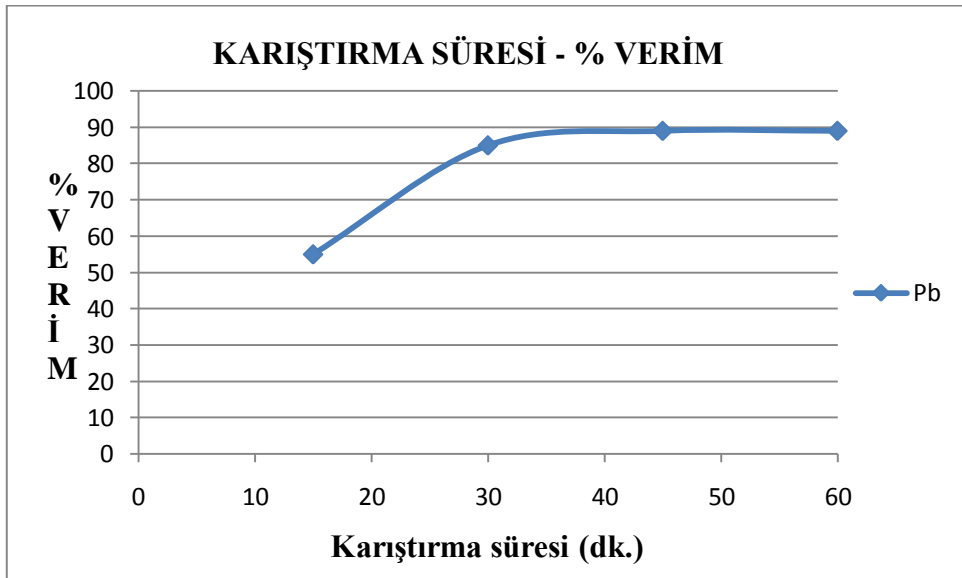
4.5. Önderiştirme işlemine karıştırma süresinin etkisi

Şekil 3.13 ‘teki işlem basamakları, elde edilen biyokütle temelli tüm aktif karbonlara ayrı ayrı uygulanmıştır. Verim değeri yüksek olan aktif karbonların çalışmaları detaylandırılmıştır. Optimum pH değerleri belirlendikten sonra optimum pH değerlerinde karıştırma süreleri çalışılmıştır.



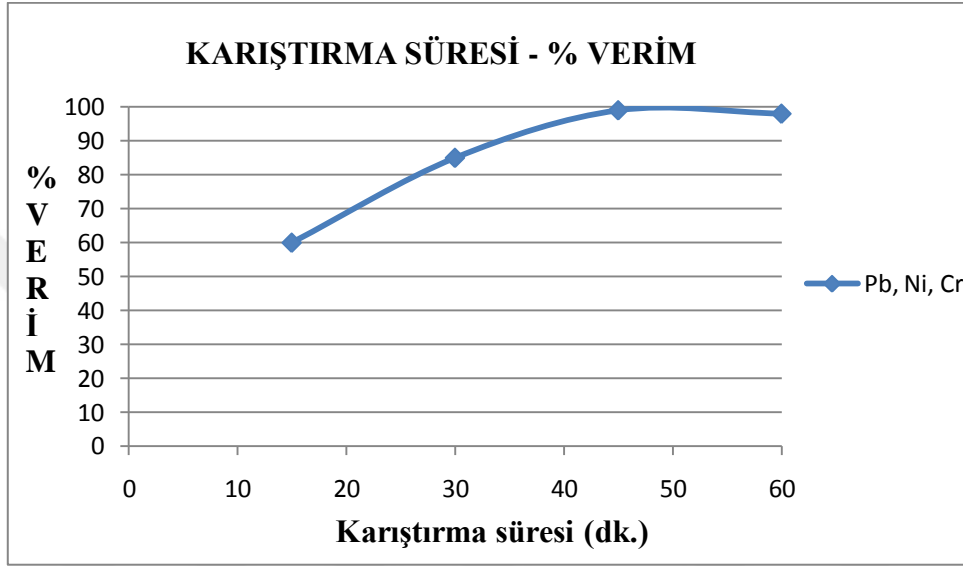
Şekil 4.73 Antep fıstığı kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde U ve Pb için karıştırma süresi – verim grafiği

Şekil 4.73 'te Antep fıstığı kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme işleminde belirlenmiş optimum pH 'da verim değerleri karıştırma süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Pb ve U için 45 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 45 dakikada U ve Pb için çalışılmıştır.



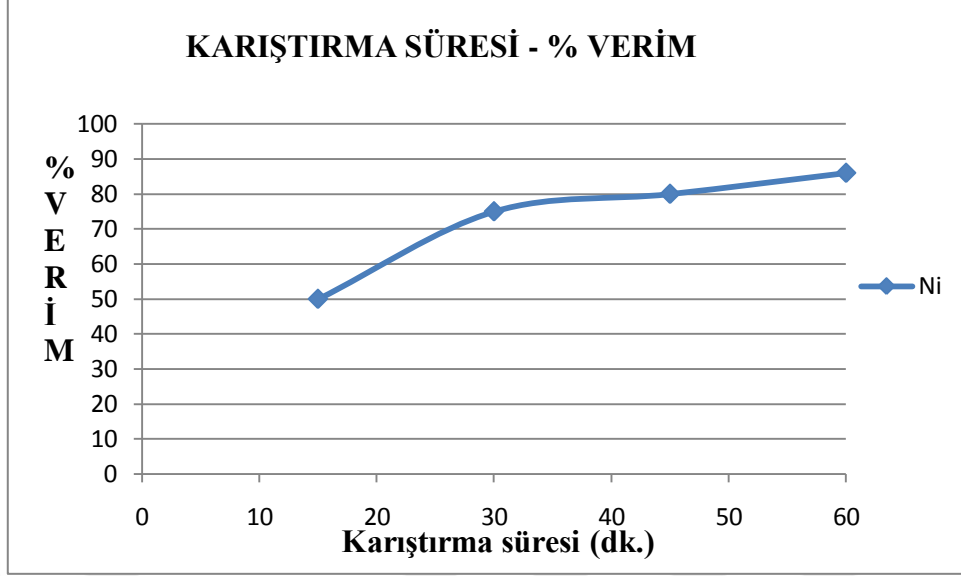
Şekil 4.74 Badem kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği

Şekil 4.74 'te Badem kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme işleminde belirlenmiş optimum pH 'da verim değerleri karıştırma süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Pb için 45 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 45 dakikada Pb için çalışılmıştır.



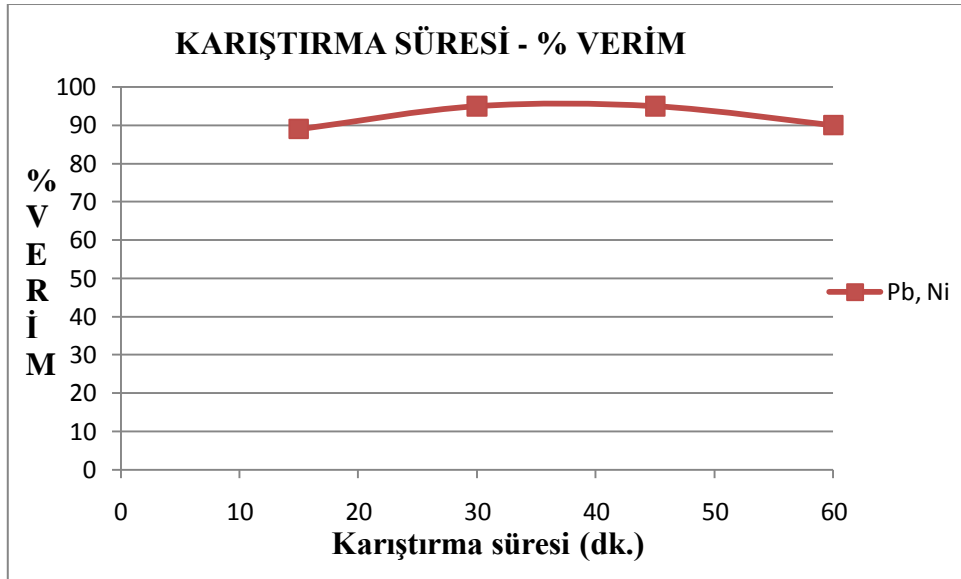
Şekil 4.75 Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde Pb, Ni ve Cr metalleri için karıştırma süresi – verim grafiği

Şekil 4.75 'te Ceviz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme işleminde belirlenmiş optimum pH 'da verim değerleri karıştırma süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Pb, Ni ve Cr için 60 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 60 dakikada Pb, Ni ve Cr için çalışılmıştır.



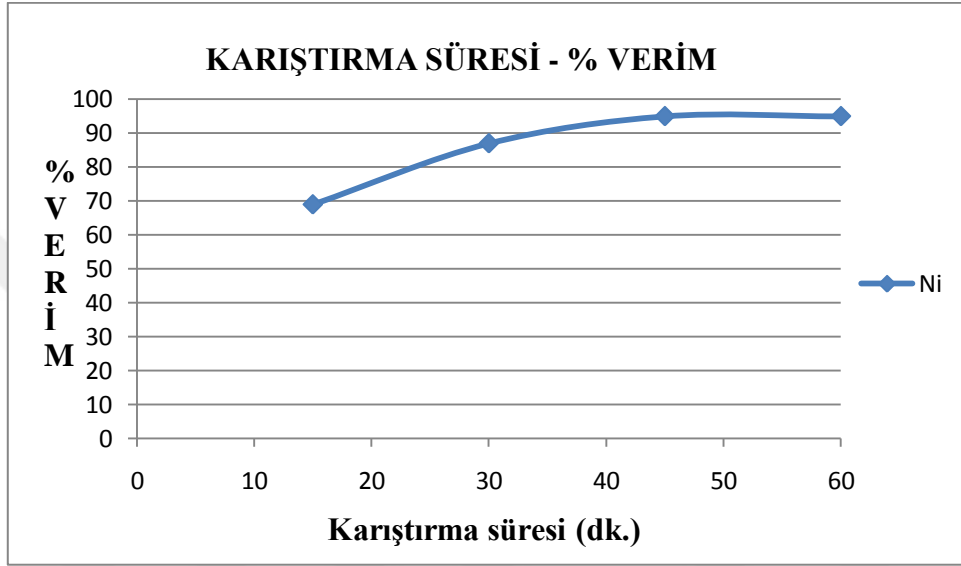
şekil 4.76 Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin önderiştirme işleminde kariştirma süresi – verim grafiği

şekil 4.76 ‘da Ceviz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme işleminde belirlenmiş optimum pH ‘da verim değerleri kariştirma süresine karşı grafiğe geğirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Ni için 60 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 60 dakikada Ni için çalışılmıştır.



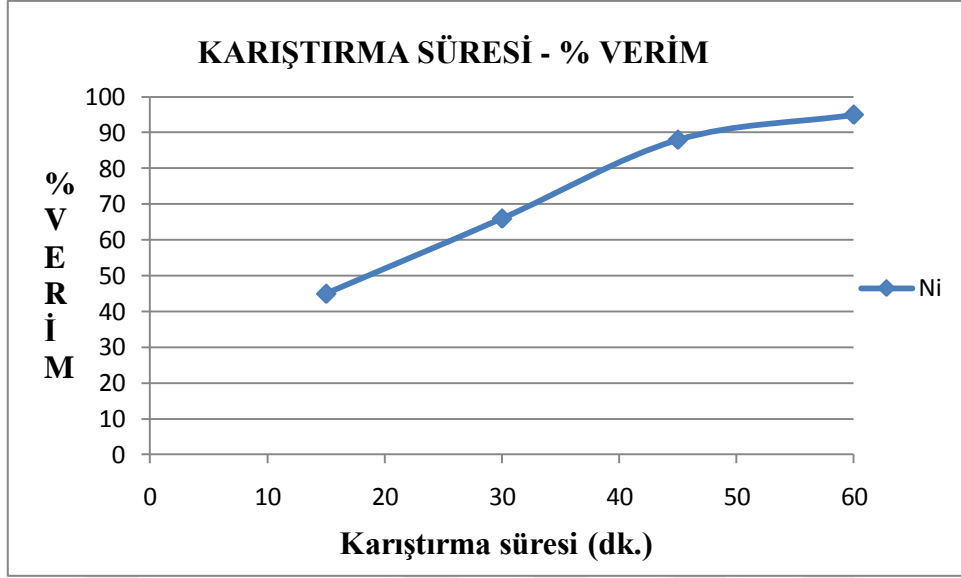
şekil 4.77 Muz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütlenin Pb ve Ni metalleri için önderiştirme işleminde kariştirma süresi – verim grafiği

Şekil 4.77 'de Muz kabuğu + H₂SO₄ ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme işleminde belirlenmiş optimum pH 'da verim değerleri karıştırma süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Pb ve Ni için 45 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 45 dakikada Pb ve Ni için çalışılmıştır.



Şekil 4.78 Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin Ni için önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği

Şekil 4.78 'de Muz kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme işleminde belirlenmiş optimum pH 'da verim değerleri karıştırma süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Ni için 45 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 45 dakikada Ni için çalışılmıştır.



Şekil 4.79 Portakal kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütlenin Ni için önderiştirme işleminde karıştırma süresi – verim grafiği

Şekil 4.79 ‘da Portakal kabuğu + sitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonlar için önderiştirme işleminde belirlenmiş optimum pH ‘da verim değerleri karıştırma süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde Ni için 60 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 60 dakikada Ni için çalışılmıştır.

4.6. Doğal Örneklerde Metal Tayinleri ve literatürdeki verilerle karşılaştırılması

Farklı bölgelerden temin edilen ve her bir bölge için üç su örneği alınıp örneklerle adsorban olarak aktif karbonlar Şekil 3.13 ‘de gösterildiği gibi uygulandı. Bu amaçla 150 mL ‘lik su örnekleriyle çalışıldı. Önderiştirme faktörünün belirlenmesi için 10 mL ‘lik son hacme alınarak 15 katlık bir zenginleştirme sağlanmıştır. Şekil 3.3 – 3.12 aralığında verilen kalibrasyon grafiği kullanılarak örneklerdeki metal konsantrasyonları hesaplandı ve sonuçları ile birlikte Tablo 4.1 ‘de verildi.

Bulunan sonuçlardan, Van gölünde uranyum hariç, bütün konsantrasyonlar çalışılan bütün elementler için Dünya sağlık örgütünün müsaade ettiği sınır değerlerinin altında gözlenmiştir.

Tablo 4.1 Bazı doğal sularda ICP-MS ile elde edilen metal konsantrasyonları (ppb), n=3

Örnek Adı	Cd	Cr	Ni	Pb	U
Hazar gölü suyu	0,20±0,02	2,00±0,30	18,00±3,00	3,00±0,40	1,10±0,10
Karakaya baraj gölü Suyu	0,10±0,02	< t.s(0,50)	4,00±0,60	2,00±0,20	0,90±0,08
Maden çayı suyu	0,30±0,04	6,00±1,00	19,00±3,30	1,20±0,10	0,60±0,09
Van gölü suyu	0,70±0,09	15,00±3.50	7,20±0,90	6,50±0,70	55,00±7,00
Musluk suyu	0,60±0,07	4,00±0,90	0,50±0,10	4,00±0,50	2,00±0,25
LOD	0,0085	0,0108	0,0240	0,0167	0,0210
LOQ	0,0285	0,0360	0,0810	0,0553	0,0702

Doğal sularda çalışılan elementler için literatürde, yapılan çalışmalar ve bulunan sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Soylak ve Narin (2003), doğal su örneklerinde Cd, Cu, Ni, Co, Cr ve Pb ‘un tayini için PAN ve Ambersorb 563 reçinesini önderiştirme aracı olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada, musluk sularındaki Ni derişimi 1.8 – 4.2 ppb, Pb ise <DL – 21 ppb, şişelenmiş mineral sularda Ni 1.6 – 9.4 ppb, Pb ise 2.8 – 20 ppb aralığında bulunmuştur [55]. Malcı ve arkadaşları (2005), önderiştirme yöntemini uygulayarak içme sularındaki Hg, Cr, Pb ve Cd tayini yapmışlardır. Kurşunun, analiz edilen musluk suyunda ve içme suyunda tayin sınırının altında deniz suyunda ise 0.77 ppb olduğu bulunmuştur [56]. Yaman ve İnce (2006), mineral sularda nikeli PAR ve XAD-7 reçineleri kullanılarak önderiştirmiş ve FAAS ile tayin etmişlerdir. Çalışılan örneklerdeki nikel derişimi 2.04 – 21.03 ppb aralığında bulunmuştur [57].

Kaya ve arkadaşları (2008), PAR ve aktif karbon kullanarak su örneklerinde ultraeser düzeyinde bulunan nikeli aktif karbon-PAR ile önderiştirerek AAS ile tayin etmişlerdir. Optimize edilmiş metodun su örneklerine uygulanması sonucu musluk sularındaki Ni derişimi 3.0 – 14 ppb, göl suyunda 12 ppb, baraj sularında 3.0 – 4.0 ppb, kirlenmemiş nehir suyunda 9 ppb bulunurken kirlenmiş nehir suyunda 57 ppb, mineral sularında ise 10 ppb olarak bulunmuştur [58].

Ghaedi ve arkadaşları (2008) tarafından, katı faz ekstraksiyonu için modifiye edilmiş aktif karbonun değişik ligandlarla kullanıldığı çalışmada bakır ve kurşun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Nehir suyundan alınan örneklerde bakır derişimi 23,2 ppb kurşun derişimi ise 19,2 ppb olarak bulunmuştur [59].

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Sanayileşmedeki gelişim ve fabrikaların olmadığı yerleşim yerlerinde bile endüstri ürünlerinin yaygın olarak kullanılmasına bağlı olarak ppb düzeyindeki eser metallerin tayin edilmesi sağlık riskleri nedeniyle zorunlu olmaktadır. Bu düzeydeki düşük metal derişimlerini tayin edebilecek duyarlığa sahip birkaç metod bulunmaktadır. Çoğu laboratuvarında yaygın olarak bulunabilen AAS ve AES cihazlarının tayin sınırları ppb düzeyindeki çoğu toksik elementi tayin etmek için yeterli değildir. Bu nedenle, önderiştirme metodlarını kullanılması güncelliğini korumaktadır.

Bu çalışmada, önderiştirme aşamasında ligand kullanılmasına gerek görülmeyen ve çevre dostu olmasının yanısıra ekonomik olarak da avantajlı olan doğal zirai atıkların kullanılmasını içeren katı faz ekstraksiyonu ile bir önderiştirme metodu geliştirildi. Bu amaçla, badem, ceviz kabuğu, fıstık kabuğu, muz kabuğu ve portakal kabuğu benzeri zirai atıklar sülfürik asit ve sitrik asit ile modifiye edildi. Azot gazı eşliğinde 500 °C 'de aktif karbona dönüştürülen modifiye edilmiş biyo atıklar (biyoküteller) IR, SEM, BET ve elementel analiz yöntemlerinin kullanılmasıyla karakterize edildi. Yine ppb düzeyindeki toksik metal iyonlarının önderiştirilmesi için pH ve karıştırma süresi gibi parametreler optimize edildi.

Elde edilen aktif karbonların yapısı IR ile aydınlatılarak bağlardaki değişim yorumlandı ve karbon oluşumları doğrulandı. SEM ve EDX kullanılarak yapılarıdaki boşluklar ve metal adsorpsiyonu yapabilecek bölgeler görüntüledi ve metallerin bağlandığı bölgelerdeki metal yüzdeleri bulundu. BET cihazı ile yüzey alanlar hesaplanarak hangi adsorpsiyon tipi ile uyumlu oldukları belirlendi

Bulunan sonuçlardan, Pb, Ni, Cr ve U elementlerinin sülfürik asitle modifiye edilmiş biyoküteller ile pH 6 'da maksimum verimle (% 90) önderiştikleri gözlemlendi. Sitrik asitle modifiye edilmiş biyoküteller ile bazı elementler için % 85 'e varan verimler elde edildi.

Optimize edilen diğer parametre olan karıştırma süresi için, sülfürik asitle modifiye edilmiş biyoküteller için 45 dakika, sitrik asitle modifiye edilmiş biyoküteller için ise 45 ve

60 dakikanın yeterli olduğu gözlemlendi. Böylece diğer bütün çalışmalarında 45 ve 60 dk. 'lık karıştırma süreleri uygulandı.

En uygun model çözelti ilk hacminin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 150 mL hacmi verim açısından çalışılan diğer hacimler ile aynı olduğundan. bütün çalışmalarda 150 mL'lik hacim uygulandı. Ölçüm metodu olarak ICP-MS kullanıldı.

Böylelikle optimize edilen bu metod Elazığ çevresinden temin edilen göl, baraj, nehir ve içme sularındaki metal tayinlerinde uygulandı. Bulunan sonuçlardan, çalışılan sularındaki eser metal derişimlerinin Cd için 0.20 - 0.70 ppb, Pb için 1.2 - 6.5 ppb, Ni için 2.0 - 19.0 ppb Cr için < t.s (0.5) – 15.0 ppb ve U için 0.6 - 55.0 ppb aralığında olduğu gözlemlendi. Bulunan bu sonuçlar değerlendirildiğinde, Van gölündeki uranyum derişimi haricinde değerler Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Sağlık Bakanlığının müsaade ettiği sınır değerlerin altında olduğu anlaşıldı.

Sonuç olarak, doğal örneklerde bulunan sonuçlar literatürle uyum içerisindedir. Doğal atıklardan elde edilen biyokütleler kullanılarak geliştirilen önderiştirme metoduyla ppb düzeyindeki Pb, Cd, Cr, Ni ve U derişimlerin ppm düzeyine %90 verimle önderiştigi bulundu. Öngörülen metod, doğal atıkların değerlendirilmesi yönü ile de hem çevre dostu hem de ekonomik bir metod olarak değerlendirilmektedir.

ÖNERİLER

Geliştirilen bu metod, bitki ve toprak gibi diğer gıda ve çevre örneklerindeki Pb, Cd, Cr, Ni ve U elementlerinin ppb düzeyindeki derişimlerinin tayinine uygulanabilir. Fakat daha iyi sonuç almak için bu örneklerde doğal sulardan farklı olarak bulunabilecek bileşenlerin analit örneğini temsil edecek şekilde model çözeltilere ayrı ayrı eklenmesi gereklidir.



7. KAYNAKLAR

- [1] **T. Tsai, C.Y. Chang and S.L. Lee**, 1998. A Low Cost Adsorbent From Agricultural Waste Corn Cob By Zinc Chloride Activation, *Bioresource Tech.* **64**, 211-217.
- [2] **J.W. Patrick**, 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
- [3] **F. Akkurt, A. Alıcılar ve O. Şendil**, 2002. Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon yoluyla Uzaklaştırılması, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.* **17**, 4, 83-91.
- [4] **A.M. Youssef, Th. El-Nabarawy and S.E. Samra**, 2004. Sorption properties of chemically activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions, *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects* **235**, 153-163.
- [5] **H. Ekinci, N. Kabay, M. Yüksel ve M. Sağlam**, 1996. Tarımsal atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerdeki Cd (II) İyonlarının Giderilmesinde Kullanılması, *UKMK-2 Bildiri Kitabı*, İstanbul, 9-13 Eylül, 1159-1163.
- [6] **Mertz W.** , 1987. Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- [7] **Delves H.T.** , The Analysis of Biological and Clinical Materials Prog., *Analyst. Atom Spections.*, **4**, 1-48.
- [8] **Flora S.J.S.** , 2002. Lead Exposure: Health Effects, Prevention and Treatment, *J. Environ. Biol.*, **23** (1), 25-41.
- [9] **World Health Organisation**, 2000. Fifty-Third Report Of The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, *WHO Technical Report Series* **896**, Genova, Switzerland.
- [10] **Coutate T.P.** , 1992. Food, The Chemistry of its Components, 2nd. Ed. Royal Society Chemistry.
- [11] **Dilgin Y.** , 1999. Elazığ ve Yöresinde Yetişen Sebze-Meyve ve Bunların Yetiştirildiği Topraklardaki Pb ve Cd'un AAS İle Tayini, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, Elazığ.

- [12] Nordberg G. , 2003. Cadmium And Human Health: A Perspective Based On Recent Studies In China, J. Trace Elem. Exp. Med. Ban. **16 (4)**, 307-319.
- [13] Waalkes M.P. , 2000. Cadmium Carcinogenesis In Review, J. Inorganic Chem. , **79**, 241-244.
- [14] Nriagu J.O. , 1980. Nickel in Environment, Wiley, New York.**833**.
- [15] Doll R. ve arkadaşları, 1990. Report of the International-Committee-on-Nickel-Carcinogenesis in Man, Scandinavian Journal of Work Environment & Health, **16**, 1-82.
- [16] Sedykh EM. , et. al. , 1980. Matrix Effects During the Electrothermal Atomic-Absorption Determination of Silver, Tellurium, Lead, Cobalt, and Nickel in Materials of Complex Composition, Zh. Anal, **35**,1398-1404.
- [17] Yaman M. , Gucer S. , 1998. Determination of nickel in vegetable matrices by atomic absorption spectrometry after preconcentration on activated carbon, Ann. Chim. (Rome) (Annali Di Chimica), **88 (7-8)**, 555.
- [18] Yaman M. , 2000. Nickel Speciation in Soil and Relation With its Concentration in Fruits, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, **65(4)**, 545 - 552.
- [19] Coutate T.P. , 1992. Food, The Chemistry of its Components, 2nd. Ed. Royal Society Chemistry.
- [20] Ovari M. et. al. , 2001. Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary, Fresenius J. Anal. Chem., **270**, 768-775.
- [21] Mattson, J.S. , Mark. , H.B. , 1971. Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution, Marcell Dekker, New York.
- [22] A.R. Berkem, 1980. Fizikokimya, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- [23] Y. Şahin, 2003. “Bazı Organik Asitlerin Sulardan İyon Değiştirici ve Aktif Karbonla Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

- [24] **V. Gomez - Serrano, J. Pastor- Villegas and A. Perez- Florindo, C.D. Vale, C.V. Calahorro**, 1996. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, J. Analytical and App. Pyrolysis **36**, 71-80.
- [25] **H. Teng and T.S. Yeh**, 1998. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation, Ind. Eng. Chem. Res. **37**, 58-65.
- [26] **F.R. Reinoso and M.M. Sabio**, 1992. Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: an Overview, Carbon **30**, 1111.
- [27] **A.C. Lua and J. Guo**, 2001. Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **179**, 151-162.
- [28] **Ç. Sarıç, 2001. “Bazı Türk Linyitlerden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi , Malatya.**
- [29] **Bandosz, T. J. , 2006. Activated carbon surfaces in environmental remediation, Elsevier Ltd., 571.**
- [30] **Gündoğdu, A. , 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 197, Trabzon .**
- [31] **A. Ahmadpour and D.D. Do**, 1997. The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Chemical Activation, Carbon, **35**, 1723-1732.
- [32] **N. Yalçın and V. Sevinç**, 2000. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husk, Carbon, **38**, 1943-1945.
- [33] **J.W. Kim, M.H. Sohn, D.S. Kim, S.M. Sohn and Y.S. Kwon**, 2001. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion, J. Hazardous Materials, **B85**, 301-315.
- [34] **Z. Yue, C.L. Mangun and J. Economy**, 2002. Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 1. ZnCl₂ activation of polymer-coated fibers, Carbon, **40**, 1181-1191.

- [35] **J.W. Hassler**, 1974. Activated Carbon, Chemical Publishing Company, New York, 99-100.
- [36] **Dertli, H.**, 2004. Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Ü. Fen Bil. Ens., İstanbul.
- [37] **E.C. Bernardo, R. Egashira and J. Kawasaki**, 1997. Decolorization of Molasses Wastewater Using Activated Carbon Prepared from Cane Bagasse, Carbon **35**, 1217-1221.
- [38] **G. Annadurai, R.S. Juang and D.J. Lee**, 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, J. Hazardous Materials **B92**, 263-274.
- [39] **J.B. Castro, P.R. Boneli, E.G. Cerrella and A.L. Cukierman**, 2000. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, Ind. Eng. Chem. **39**, 4166-4172.
- [40] **R. Kailappan, L. Gothandapani and R. Viswanathan**, 2000. Production of activated carbon from prosopis, Bioresource Tech. **75**, 241-243.
- [41] **P. Galiatsatou, M. Metaxas, D. Arapoglou and V.K. Rigopoulou**, 2002. Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products, Waste Management **22**, 803-812.
- [42] **ASTM D**, 4607-94, Standard Test Method For Determination of Iodine Number of Activated Carbon.
- [43] **H.Yalçın ve M. Gürü**, 2002. Su Teknolojisi, Palme Yayıncılık, Ankara, 1.
- [44] **V. Atlı ve İ. Belenli**, 22-24 Haziran, 1998. 1.Atık Su Sempozyumu, Bildiri Kitabı, Kayseri, 6.
- [45] **J. Hanzlik, J. Jehlicka, O. Sebek, Z. Weishauptova and V. Machovic**, 2004. Multicomponent adsorption of Ag(I), Cd(II), Cu(II) by natural carbonaceous materials, Water Research **38**, 2178-2184.
- [46] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, Madde 35, 7 Ocak 1991 tarihli ve 20748 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanmıştır.

- [47] **T. Akgün**, 1999. “Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atık Sularının Renklerinin Giderilmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [48] TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Madencilik Bülteni, Sayı: 21, Eylül, 1992, 5.
- [49] **Kirscher, M.** , 2003, Activated Carbon, Chemical Market Reporter, 264-22, 27.
- [50] **K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima and A. Yasumori**, 2003. Porous Properties of Activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, J. Colloid and Interface Science, **262**, 179-193.
- [51] **Erdik E.** , 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [52] **Arkles B. and Othmer I. K.**, 1982. Encyclopedia of Chemical Technology, **20**, Wiley, New York.
- [53] **Schubert U. S. , Hien O. , Eschbaumer C.**, 2000. Functionalized polymers with metal complexing segments: a simple and high-yield entry towards 2,2':6',2''-terpyridine-based oligomers, Macromol. Rapid Commun., **21**, 1156–1161.
- [54] **Yanez, M. ve Barbosa, S.E.** , 2003. Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, Microsc Res Tech. **61**, 463–468.
- [55] **Narin I. , Soylak M.** , 2003. The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated Ambersorb 563 resin on the solid-phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry, Talanta, **60**, 215-221.
- [56] **Malci S, Kavakli C, Tuncel A, Salih B.** , 2005. Selective adsorption, pre-concentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) using 1, 5, 9, 13 – tetrathiacyclohexadecane - 3, 11 - diol anchored poly (p-chloromethylstyrene-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads, Analytica Chimica Acta, **550**, 24-32.

- [57] **Yaman M. , Ince M.,** 2006. Solid Phase Extraction and Preconcentration of Nickel in Mineral Waters with Amberlite XAD-7 PAR-loaded and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, **27(6)**, 186-192.
- [58] **Kaya G. , Akdeniz I. , Yaman M.,** 2008. Solid phase extraction and preconcentration of nickel in water samples with activated carbon-PAR and flame atomic absorption spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, **29(4)**, 150-155.
- [59] **Ghaedi M. , Ahmadib F. , Tavakoli Z. , Montazerzohori M. , Khanmohammadi A. , Soy lak M. ,** 2008. Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 1248–1255.
- [60] **Y. Sarıkaya,** 1993. *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- [61] **P. Galiatsatou, M. Metaxas, D. Arapoglou and V.K. Rigopoulou,** 2002. Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products, *Waste Management* **22**, 803-812.
- [62] **Aziz Şencan and Mehmet Kılıç,** 2015. Investigation of the Changes in Surface Area and FT - IR Spectra of Activated Carbons Obtained from Hazelnut Shells by Physicochemical Treatment Methods, *Journal of Chemistry*.
- [63] **Wang Z, Nie E, Li J, Yang M, Zhao Y, Luo X, Zheng Z,** 2012. Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon, *Environ. Sci. Pollut. Res. ,* **19**, 2908-2917.
- [64] **Jong-Goo Kim, Yang-Soon Park, Yeong-Keong HA and Kyuseok Song,** 2009. Infrared Spectra of Uranium Oxides Measured by ATR-FTIR, *Journal of Nuclear Science and Tech. ,* **46**, 12,1188-1192.

ÖZGEÇMİŞ

11-01-1988 yılında Siirt' te doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Siirt' te tamamladım. 2006 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 'ne başladım ve bu bölümü 2010 yılında bölüm üçüncüsü olarak tamamladım. 2010-2012 yılları arasında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda yüksek lisansımı bitirdim. 2011 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 'ne Araştırma Görevlisi olarak atandım ve halen göreve devam etmekteyim. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda doktora programına başladım.