

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADMIYUMUN KİLLER ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Melik SAĞIR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2016**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADMIYUMUN KİLLER ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Melik SAĞIR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2016**

Doç. Dr. A. Dilek ATASOY danışmanlığında, Melik SAĞIR'ın hazırladığı “**Kadmiyumun Killer Üzerinde Adsorpsiyonu**” konulu bu çalışma 27/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. A. Dilek ATASOY

Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Fatih DİLEKOĞLU

Üye : Prof. Dr. Atilla AKKOYUNLU

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Recep GÜNDOĞAN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK ve TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Hübak Prj. No: 15106 /Tübitak Prj. No: 110Y234

Not:Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
EKLER	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller ve Etkileri	3
1.1.1. Kadmiyum	6
1.1.1.1. Kadmiyumun Doğada Bulunuşu	6
1.1.1.2. Topraktaki Kadmiyum Kaynağı	7
1.1.1.3. Kadmiyumun Toprakta Davranışı	7
1.1.1.4. Kadmiyum Kimyasının Kısa Özeti	8
1.1.1.5. Kadmiyumun Kullanım Alanları ve Karakteristik (fiziksel ve kimyasal) Özellikleri	8
1.1.1.6. Sularda Kadmiyum Etkileri ve Standartları	9
1.1.1.7. Kadmiyumun İnsan Sağlığına Etkileri	11
1.2. Adsorpsiyon	11
1.2.1. Adsorpsiyonun Mekanizması	13
1.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	15
1.2.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	16
1.2.4. Adsorpsiyon İzotermi	17
1.2.4.1. Langmuir İzotermi	17
1.2.4.2. Freundlich İzotermi	18
1.3. Adsorban Maddeler	20
1.3.1. Doğal Kil Mineralleri	22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Çalışmada Kullanılan Killer (Adsorbanlar)	28
3.1.1. İsaören Kili	32
3.1.2. Maşuk Kili	33
3.1.3. Aşık Kili	34
3.2. Cd Çözeltisi	35
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	36
3.3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	36
3.3.2. Temas Süresinin Etkisi	37
3.3.3. Adsorban Madde Miktarının Etkisi	38
3.3.4. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	38
3.3.5. pH'nın Etkisi	38
3.3.6. Sıcaklığın Etkisi	39
3.4. Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygunluğu	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	40
4.1. Adsorpsiyonda Çalkalama Süresinin Etkisi	40
4.2. Adsorpsiyonda Adsorban Miktarının Etkisi	41
4.3. Adsorpsiyonda Başlangıç Kadmiyum Konsantrasyonunun Etkisi	43
4.4. Adsorpsiyonda pH Değişiminin Etkisi	50
4.5. Adsorpsiyonda Sıcaklık Değişiminin Etkisi	54
4.6. Kadmiyum Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi	58
4.6.1. İsaören , Maşuk ve Aşık Killeri Üzerinde Kadmiyum Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermine Göre Değerlendirilmesi	61
4.6.2. İsaören, Maşuk ve Aşık Killeri Üzerinde Kadmiyum Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermine Göre Değerlendirilmesi	62
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	64
5.1. Sonuçlar	64

5.2. Öneriler.....	67
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ	75
EKLER.....	76
EK 1	76



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KADMIYUMUN KİLLER ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Melik SAĞIR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Dilek ATASOY
Yıl: 2016, Sayfa: 76

Bu çalışmada, kil ve kireç oranı yüksek, Şanlıurfa köylerindeki belirli topraklarda kadmiyum (Cd) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Ayrıca sulardan ve fosforlu gübrelere Cd gideriminde düşük maliyetli birer doğal adsorbent malzeme olarak bu toprakların kullanılabilirliği de değerlendirilmiştir. Adsorban materyali olarak Şanlıurfa İlinin İsaören, Maşuk ve Aşık bölgelerinden temin edilen kil içerikleri yüksek topraklar kullanılmıştır. Bölgede doğal ortamlarında bolca bulunan killi toprakların adsorpsiyon kapasitelerinin etkili biçimde kullanılmasıyla arıtım maliyetlerinin önemli ölçüde azaltılabileceği düşünülmüştür. Çalışma kesikli sisteme göre yürütülmüştür. Adsorpsiyon denge süresine 20 dk'da ulaşılmıştır. Cd ağır metalinin dengeye ulaşma süresinde, İsaören kili üzerinde Cd iyonları yaklaşık % 68.94 oranında adsorbe olduğu görülmüştür. Adsorban dozunun artmasıyla kadmiyum adsorpsiyonunda artış görülmüştür. 30 g/L adsorban miktarına en yüksek Cd adsorpsiyon oranına ulaşıldığı ve 30 g/L adsorban miktarında % 94.52 adsorpsiyon oranına ulaşıldığı görülmüştür. Her üç adsorban için başlangıç Cd konsantrasyonları arttıkça adsorpsiyon oranı azalmıştır. 180 mg/L başlangıç konsantrasyonu için tüm killerde düşük adsorpsiyon yüzdeleri elde edilirken en düşük değer Maşuk kilinde % 8.46 olarak gerçekleşmiştir. İsaören kili için pH 9 değerinde Cd adsorpsiyonunun % 93 olduğu; Maşuk kili için pH 7 değerinde % 99,5 olduğu; Aşık kili için ise pH 9 değerinde % 99.51 olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla her üç kil üzerinde kadmiyum adsorpsiyon yüzdeleri azalmıştır. Cd adsorpsiyonunda toprağın kil içeriğinin etkili olduğu ve kil oranı arttıkça adsorpsiyon yüzdelerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Ters olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) oranı arttıkça Cd adsorpsiyonu azalmıştır. İsaören, Maşuk ve Aşık killeri üzerinde kadmiyum adsorpsiyonu Langmuir izotermine iyi uyum sağladığı ve Q_0 değerlerinin; İsaören kilinde 2.75 mg/g, Maşuk kilinde 2.46 mg/g ve Aşık kilinde 2.83 mg/g olduğu ancak Freundlich izotermine uyumun Langmuir izotermine göre daha zayıf olduğu ve Kf değerlerinin; İsaören kilinde 0.67 mg/g, Maşuk kilinde 0.74 mg/g ve Aşık kilinde 1.01 mg/g olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda, her üç kilin de kadmiyum gideriminde iyi adsorban malzeme olabileceği görülmüştür. Ayrıca kil içeriği yüksek toprakların bulunduğu tarımsal faaliyetlerin yoğun yapıldığı bölgelerde veya katı atık düzenli depolama alanlarında yeraltı sularına kadmiyum karışması riskinin düşük olması beklenmektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Ağır metal, isaören kili, maşuk kili, aşık kili, adsorpsiyon,

ABSTRACT

Master's Thesis

ADSORPTION OF CADMIUM ON CLAYS

Melik SAĞIR

**HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Assist. Prf.A.DilekATASOY

Year: 2016, Pages: 76

Adsorption of cadmium (Cd) on particular soils with a high amount of clay and lime in villages of Sanliurfa was investigated in this study. Utility of these soils was also evaluated as natural clay materials in cadmium removal from water and phosphorus fertilizer with low cost. Soils with high clay content taken from the areas Isaoren, Masuk and Asik in Sanliurfa province were used as adsorbent materials. It was considered that the cost of treatment could significantly be reduced by an effective use of adsorption capacity of the clay soils that can abundantly be found in the area. The study was conducted in accordance with batch process. Adsorption equilibrium was reached in 20 minutes. During the period of Cd's reaching equilibrium, it was observed that Cd ions were adsorbed on Isaoren clay at the rate of about 68.94 %. An increase in the cadmium adsorption was observed when the dosage of adsorbent increased. It was observed that the highest rate of Cd adsorption was reached with 30 g/L adsorbent and an adsorption rate of 94.52 % was reached on 30 g/L adsorbent. For each three adsorbents, the level of adsorption decreased by an increase in initial Cd concentration. While low levels of adsorption were obtained on all clays for 180 mg/L in initial concentration, the lowest level was observed in Masuk clay with a percentage of 8.46. It was also observed that Cd adsorption was 93 % on Isaoren clay with a pH of 9; was 99.5 % on Masuk clay with a pH of 7 and 99.51 % on Asik clay with a pH of 9. Percentages of cadmium adsorption decreased on each three clays by an increase in temperature. It was determined that clay content of the soil was effective in Cd adsorption and that adsorption percentages increased when clay rate increased. However, Cd adsorption rate decreased by an increase in the rate of calcium carbonate (CaCO_3). Cadmium adsorption on Isaoren, Masuk and Asik clays complied well with Langmuir isotherm and it was determined that Q_0 values were 2.75 mg/g on Isaoren clay, 2.46 mg/g on Masuk clay and 2.83 mg/g on Asik clay; however, it had a weaker compliance with Freundlich isotherm when compared to Langmuir, with K_f values 0.67 mg/g on Isaoren clay, 0.74 mg/g on Masuk clay and 1.01 mg/g on Asik clay. In the studies conducted, it was observed that these three clays can be a good adsorbent material in the removal of cadmium. Moreover, it is expected that the risk of cadmium mix in water will be low in solid waste deposit sites or in regions with a wide agricultural activity where soils with high clay content can be found.

KEY WORDS: Heavy metal, isaoren clay, masuk clay, asik clay, adsorption

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olduğunu hissettiren sevgili danışmanım **Doç. Dr. A. Dilek ATASOY'a** analiz çalışmalarında adsorban malzemesi olarak kullandığım toprak killerini temin etmemde bana yardımcı olan Sayın **Prof. Dr. İrfan YEŞİLNACAR' a** ve **Arş. Gör. Benan YAZICI'ya** sonsuz şükranlarımı arz ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince yardımları ile hep yanımda olan Çevre Yüksek Mühendisi değerli arkadaşım **Aşkın Zuhall ÇELİK'e**, Çevre Mühendisi değerli arkadaşım **İbrahim Halil DİREK'e** ve Çevre Mühendisi değerli arkadaşım **Mehdi ÖZHAN'a** sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil.1.1. Farklı Sektörlerden Biyosfere Ağır Metal Yayınımı.....	4
Şekil.1.2. Adsorpsiyon Tanımında Kullanılan Terimlerin Şematik Olarak Gösterimi.....	12
Şekil.1.3. Langmuir İzoterminin Grafikselsel Olarak Gösterilişi.....	18
Şekil.1.4. Freundlich İzoterminin Grafikselsel Olarak Gösterilişi.....	20
Şekil.1.5. Adsorbanların Sınıflandırılması.....	22
Şekil.3.1. Arazide Toprak Numunelerinin Alınması.....	30
Şekil.3.2. İsaören Kilinin Temin Edildiği Bölgeye Ait Uydu Görüntüsü.....	30
Şekil.3.3. Maşuk Kilinin Temin Edildiği Bölgeye Ait Uydu Görüntüsü.....	31
Şekil.3.4. Aşık Kilinin Temin Edildiği Bölgeye Ait Uydu Görüntüsü.....	32
Şekil.3.5. İsaören Kili.....	33
Şekil.3.6. Maşuk Kili	34
Şekil.3.7. Aşık Kili.....	35
Şekil.3.8. 1 Litrelik Cd Çözeltisi.....	36
Şekil.3.9. Malzemeler, Cihazlar ve Laboratuvar Çalışmasına Ait Fotoğraflar.....	37
Şekil.4.1. İsaören Kili Üzerinde Zamana Bağlı Cd Adsorpsiyon Değeri.....	41
Şekil.4.2. Adsorban Dozlarına Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Değerleri.....	43
Şekil.4.3. (0-75) mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri.....	47
Şekil.4.4. İsaören Kili Üzerinde 75-200 mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri.....	48
Şekil.4.5. Maşuk Kili Üzerinde 75-200 mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri.....	48
Şekil.4.6. Aşık Kili Üzerinde 75-200 mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri.....	49
Şekil.4.7. 75-200 mg/L Konsantrasyon Aralıklarında Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri.....	50
Şekil.4.8. İsaören Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Ph İle Değişimi.....	53
Şekil.4.9. Maşuk Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Ph İle Değişimi.....	54
Şekil.4.10. Aşık Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Ph İle Değişimi.....	54
Şekil.4.11. Adsorplanma Miktarının Sıcaklıkla Değişimi (Yörükoğulları, 2000).....	55
Şekil.4.12. İsaören, Maşuk ve Aşık Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi.....	57
Şekil.4.13. İsaören Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi	57
Şekil.4.14. Maşuk Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi.....	58
Şekil.4.15. Aşık Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi	58
Şekil.4.16. Giles Sınıflandırmasındaki İzoterm Tipleri	60
Şekil.4.17. Toprak Örnekleri Üzerinde Cd Adsorpsiyon İzotermi	61
Şekil.4.18. İsaören Kili Üzerinde Langmuir İzotermi İle Belirtilen Cd Adsorpsiyonu.....	63
Şekil.4.19. Maşuk Kili Üzerinde Langmuir İzotermi İle Belirtilen Cd Adsorpsiyonu.....	63
Şekil.4.20. Aşık Kili Üzerinde Langmuir İzotermi İle Belirtilen Cd Adsorpsiyonu.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge.1.1. Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler.....	5
Çizelge.1.2. Kadmiyumla İlgili Kimyasal ve Fiziksel Veriler.....	9
Çizelge.1.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	15
Çizelge.3.1. Adsorbanların Kil ve CaCO ₃ Oranları.....	32
Çizelge.3.2. İsaören Toprağının Kompozisyonu.....	33
Çizelge.3.3. Maşuk Toprağının Kompozisyonu.....	34
Çizelge.3.4. Aşık Toprağının Kompozisyonu.....	35
Çizelge.4.1. İsaören Kili Üzerinde Zamana Bağlı Adsorpsiyon Çalışması.....	41
Çizelge.4.2. İsaören Kili Miktarlarına Göre Cd Adsorpsiyon Çalışması.....	42
Çizelge.4.3. Cd Adsorpsiyonunda Optimum Adsorban Dozajı.....	42
Çizelge.4.4. İsaören Kili Üzerinde Başlangıç Konsantrasyonlarını Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Çalışması.....	44
Çizelge.4.5. Maşuk Kili Üzerinde Başlangıç Konsantrasyonlarını Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Çalışması.....	45
Çizelge.4.6. Aşık Kili Üzerinde Başlangıç Konsantrasyonlarını Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Çalışması.....	46
Çizelge.4.7. Cd Adsorpsiyonunda Ph Etkisi.....	52
Çizelge.4.8. Cd Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	56
Çizelge.4.9. Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Freundlich Katsayıları ve Adsorpsiyon Dağılım Sabitleri.....	62
Çizelge.4.10. Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Langmuir Katsayıları ve Adsorpsiyon Dağılım Sabitleri.....	62

SİMGELER DİZİNİ

1/nf	Freundlich üssü
A	Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
a	Langmuir izotermi sabiti
b	Adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarı
c	Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu
(mg/L) C	Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
Cs	Çözeltideki adsorbanın doyum konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
Co	Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)
Ct	Çözeltideki metal konsantrasyonu (mg/L)
Cm	Adsorban (kil) miktarı (g)
Fe	Demir
K	Freundlich izotermi sabiti
m	Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)
Mn	Mangan
n	Giderim (adsorpsiyon) verimi (%)
nf	Freundlich izotermi sabiti
X	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
Xm	Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya
mol/g) k	Langmuir sabiti
Kd	Adsorpsiyon dağılım katsayısı
Kf	Freundlich adsorpsiyon katsayısı
Rpm	Dakikada bir vuruş
ΔG	Adsorpsiyonun serbest entalpisi (kJ/mol)
ΔH	Adsorpsiyonun entalpisi (kJ/mol)
Δ S	Adsorpsiyon entropisi (kJ/mol)
T	Sıcaklık (°C)
Q	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Cd	Kadmiyum
FDA	Yiyecek ve İlaç İdaresi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı
GAP TAEM	Gap Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü

EKLER

Sayfa No

Ek 1. Toprak Analiz Raporu	76
----------------------------------	----



1. GİRİŞ

İnsanoğlu varoluşundan itibaren doğal çevresini kirlletmeye ve doğada var olan dengeleri bozmaya başlamıştır. İçinde yaşadığımız yüzyılda ise doğal çevremiz, düzensiz ve denetimsiz gelişen endüstri, nüfusun hızla artması ve aşırı tüketim gibi faktörlerle tahrip olmaktadır. Hava, su ve toprakta oluşan kirlilik ise insan hayatını ve geleceğini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle kanalizasyon ve sanayi atık sularının arıtma işlemine tabi tutulmadan doğal kaynaklara deşarj edilmesi ve tarımsal mücadelede kullanılan kimyasal ilaçların çeşitli yollarla bu sulara karışması, suların kirlenmesine ve doğal özelliklerini kaybetmelerine neden olmaktadır. Akarsu ve göllerin kirlenmesi burada yaşayan canlıların yaşamını tehdit etmekte, birçok türün yok olmasına veya yok olma tehlikesiyle karşı karşıya gelmesine sebep olmaktadır.

İnsanoğlu doğayı korumak amacıyla atık arıtma yöntemlerine başvurmuştur. Kullanılan atık arıtma yöntemlerinin veya sistemlerinin çoğu atık arıtımında etkindirler ama işlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılması da ortaya çıkan yeni bir sorundur. Bu nedenle bilim adamları çevre ile dost olan yeni arıtma sistemleri geliştirmek için çalışmaktadırlar. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanım alternatifleri araştırılmaktadır. Böylece hem ekonomik hem de çevreci yaklaşımlar geliştirilmektedir.

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Toksik etkiye sahip ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zararlı hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Çeşitli ağır metaller; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Zn gibi elementlerdir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha arttırmaktadır.

Teknolojideki yeni gelişmeler, endüstriyel atıklarda bulunan ağır metal iyonlarının ekolojik sisteme zarar vermeyecek şekilde elimine edilmesine ve çevreye

yeniden kazandırılmasına da yardımcı olmaktadır. Bu temizleme, teknolojilerinin ucuz, kolay uygulanabilir ve çeşitli endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek nitelikte olması gerekmektedir. Kirliliğe neden olan ağır metal iyonlarının doğal ortamdaki seviyelerinin belirlenmesi ve uzaklaştırılması konusunda sayısız bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış ve çok sayıda değişik analitik teknik ve yöntem araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bu teknik ve yöntemlerden bazıları: kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyona dayalı teknikler, elektroliz ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir. Bu teknik ve yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyona dayalı olanlardır. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Adsorpsiyona dayalı tekniklerde çok çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanlarda aranan en önemli özellikler; yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek ömre sahip, ucuz ve temini kolay bir adsorban olması şeklinde sıralanabilir. Literatürde oldukça fazla sayıda test edilmiş adsorban mevcuttur. Bu adsorbanlar arasında aktif karbon, metal oksitler, killer, iyon değiştirici reçineler, bitkisel ve hayvansal kökenli atıklar ve çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş şelat yapıcı maddeler sayılabilir (Karabulut ve ark., 2000, Sarkar ve ark., 1996). Çevresel kirlilikleri elimine etmek amacıyla test edilen birçok adsorbanın kullanılabilirliğinin belirlenmesi ve/veya mevcut adsorpsiyon kapasitesinin artırılması konusunda literatürde yapılmış ve yapılmakta olan çok sayıda araştırma bulunmaktadır (Özaşık, 2002, Sarkar ve ark., 1996).

En çok kullanılan adsorban aktif karbon olmasına karşın, aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımındaki zorluklar, araştırmacıları yeni, ucuz, doğal ve yerel adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu tür adsorbanların bir türü olan killer (bentonit, sepiyolit, zeolit vb.) bu amaçla sıklıkla kullanılmaktadır (Türkyılmaz, 2011).

Bu çalışmanın amacı; sulardan ve fosforlu gübrelerden kadmiyum (Cd) giderimi için bölgede bol miktarda bulunan, ucuz ve kolay elde edilebilir materyallerin adsorpsiyon kapasitelerini araştırmaktır. Bu bağlamda bölgenin kil

oranı yüksek toprak çeşitliliğinden yararlanılması düşünülmüş ve bölgenin toprak yapısını temsil edecek şekilde belirlenen bölgelerden toprak materyalleri alınmıştır. Optimum adsorban dozu ve çalkalama süresinin belirlenmesi ve bu değerler doğrultusunda adsorpsiyon izotermelerinin çıkarılması hedeflenmiştir. Ayrıca kadmiyum adsorpsiyonu üzerinde pH ve sıcaklık etkisinin incelenmesi de amaçlanmıştır. Bu nedenle çalışmada kadmiyum giderimi için Şanlıurfa ili Aşık, Maşuk ve İsaören bölgelerinden alınan killi topraklardan yararlanılmıştır. Kil malzemelerinin adsorban olarak kullanılabilirliği irdelenmiştir.

1.1. Ağır Metaller ve Etkileri

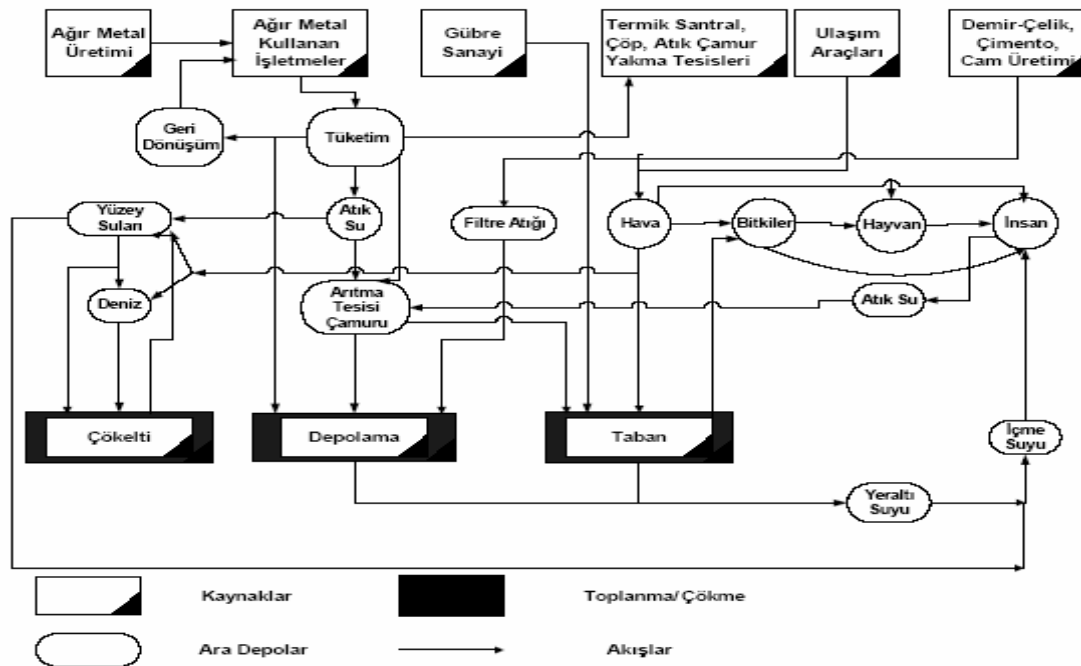
Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir. Bu grup içerisinde demir, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, mangan, cıva ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yerkürede genellikle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

Ağır metaller, çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanoğlunun yaptığı faaliyetler almaktadır. Maden faaliyetleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, egsoz emisyonları, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler (Kahvecioğlu ve ark., 2003, Karabulut ve ark., 2000). Ağır metallerin yerüstü ve yeraltı su kaynaklarına ulaşması endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına karışması ve asit yağmurları ile gerçekleşmektedir. Endüstriyel atıklar içerisinde yer alan ve çevreye zarar veren ağır metal türleri metal kaplamacılık, kömür, metal madenciliği, deri ve cila endüstrilerinin kaplama, yıkama ve durulama atıksularında bulunmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003, Wieder 1990, Al-Asheh ve ark., 1999). Ayrıca, asit yağmurlarının toprağa ulaşması ile birlikte toprak bünyesinde bulunan ağır metallerin çözünmesi gerçekleşmektedir. Böylece çözünmüş ağır metaller yeraltı sularına karışarak su kirliliğine neden olmaktadır. Su kaynaklarına taşınmış olan ağır metaller aşırı seviyede seyrelerek kısmen sülfat, karbonat, sülfür halinde katı bileşik

oluşturarak su tabanına çökerler dolayısıyla bu bölgede toplanırlar.

Ağır metaller, endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan atık sularda, çöp sızıntı sularında ve maden sahalarından yağmur vb. nedenler ile sızan sularda bulunur. Bu sular göl, nehir, yeraltı suları gibi alıcı ortamlara karışır ve sedimentlerde birikir. Dolayısıyla deşarj noktasından kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden korurlar. Metalik kirlilik, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle parçalanamamaktadır. Ancak metal bileşikleri bulundukları ortamlarda diğer metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler. Bu dönüşme esnasında ise bazen bir metalin zehirli ya da suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir.

Atıksular içerisindeki ağır metallerin, organik bileşiklerde olduğu gibi biyolojik bozunmaları mümkün değildir. Ağır metallerin sık kullanımları atıksular içerisinde yüksek derişimlerde bulunmalarına sebep olur. Bazı endüstrilerin atıksularında yüksek oranlarda bulunan ağır metaller “Öncelikli kirleticiler” kategorisinde yer almaktadırlar. Özellikle kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrileri atık ve atıksularında ağır metal konsantrasyonları yüksektir (Filiz, 2007).



Şekil.1.1. Farklı Sektörlerden Biyosfere Ağır Metal Yayınımı (John H. Duffus, Howard G.J. Worth, 1996)

Çizelge.1.1. Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler (Siegel, 2002)

Endüstri Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Metal Alışımı	•		•	•	•	•			•		•	•	•	•		•			•
Bateri ve Pil Üretimi		•						•	•		•	•		•					•
Tarım	•							•	•						•	•			
Seramik ve Cam Üretimi	•			•							•	•		•			•		
Kimya, İlaç, Dişçilik	•		•		•	•		•		•		•	•	•	•			•	•
Kaplama			•		•	•				•		•			•				•
Elektronik Cihaz Üretimi		•						•					•						
Gübre	•		•		•			•	•		•	•							•
Fosil Yakıt Yakımı	•		•					•				•	•	•					
Madencilik	•	•	•		•	•		•	•		•	•	•	•		•	•		•
Boya ve Pigment	•		•	•	•	•					•	•	•	•		•			•
Petrol Rafinasyonu	•			•	•	•					•	•						•	•
Makine						•	•					•							
Plastik Üretimi			•									•							
Kağıt Üretimi					•	•		•				•							
Tekstil	•				•	•													

Ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyo birikim) de söz konusudur. Biyo birikim, zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanması, metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır (Freedman, 1995).

Ağır metaller, metabolizmada bulunma durumlarına göre yaşamsal olan ve yaşamsal olmayan olarak iki şekilde tanımlanırlar. Yaşamsal olan olarak tanımlanan ağır metallerin, biyolojik reaksiyonlara katıldıkları için organizmada belirli bir miktarda bulunması gerekmektedir. Yaşamsal olmayan olarak tanımlanan ağır metaller ise düşük konsantrasyonlarda bile çeşitli sağlık sorunlarına sebep olabilmektedirler. Ağır metalin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin konsantrasyonu, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı) bağlı olarak değişir (Siegel, 2002).

Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir;

dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler;

- Kan ve Dolaşım Sistemi
- Toksin Atma Sistemleri (Bağırsaklar, Karaciğer, Böbrekler, Cilt)
- Hormonal Sistem
- Mide, Bağışıklık, Sinir ve Üretim Sistemleri
- Boşaltım Sistemi

Ağır metaller ayrıca alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerinde ölümüne ve doku hasarına neden olur (Siegel, 2002).

1.1.1. Kadmiyum

1.1.1.1. Kadmiyumun Doğada Bulunuşu

Kadmiyum, parlak, gümüş beyazı renginde, yumuşak ve işlenebilir bir metaldir. Yüzeyinde mavimsi bir parlaklık olup bıçakla kesilecek kadar yumuşaktır ama açık havada kararma eğilimi gösterebilmektedir. Asit içinde çözünbilmesine rağmen bazlarda çözünmemektedir. Çinkoya bir çok özellikleri bakımından benzemekle birlikte çinkodan daha fazla kompleks bileşik oluşturur (Lenntech, 2006).

Dünya üzerinde kadmiyum en çok yer kabuğunda bulunur. Her zaman çinko ile birleşim halindedir. Kadmiyum ayrıca endüstrilerde çinko, kurşun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz bir yan ürünüdür. Doğaya bir yılda yaklaşık 25.000 ton kadmiyum salıverilmektedir. Bu miktarın yaklaşık yarısı yağışlı havalardan dolayı aşınan kayalardan direkt nehirlerle bırakılmakta ve bir kısmı da yanan ormanlardan ve volkanik faaliyetlerden dolayı havaya karışmaktadır (Musial ve Uthe, 1983). Kadmiyumun geri kalan kısmı da endüstri ve tarım gibi insan kaynaklı faaliyetlerden oluşmaktadır.

1.1.1.2. Topraktaki Kadmiyum Kaynağı

Kadmiyumun yerküre katmanlarında bulunma oranı 0,1 mg/kg dır. Tortul kayalar diğer kaya tiplerine göre daha çok kadmiyum yoğunluğu gösterirler. Bunlar arasında en yüksek Cd konsantrasyonuna sahip olanlar, fosforitler (sedimental Ca fosfatları) ve kara deniz killeri'dir. Fosforitler ve kara deniz killeri Cd 'a ilaveten diğer ağır metalleri de yüksek konsantrasyonda içerirler. Her iki kaya tipi de anaerobik koşullarda organik maddece zengin sedimentlerden oluşur ve ağır metal, sülfid ve organik kompleksleri biriktirirler (Bowen, 1979).

1.1.1.3. Kadmiyumun Toprakta Davranışı

Metalin toksik etkisi yoğunluğundan çok şekline bağlıdır. Kadmiyum yeraltı sistemlerinde Cd^{+2} iyonu halinde bulunmaktadır. Toprak profilinde Cd, yüzey horizonunda çok daha fazla bulunur. Bunun nedeni yüzey horizonunun organik madde bakımından zengin olması ve alım oranı yüksek olan bu bölgenin bitkiler tarafından döngüye dönen metaller veya Cd içeren gübreler tarafından beslenmesidir. Cd toprak profilinde aşağı doğru taşınma eğilimindedir. Taşınma oranı ve derecesi, toprak pH'sı, Cd konsantrasyonu, redoks potansiyeli, kadmiyumla bileşik oluşturabilen inorganik (örnek: H_3PO_4) ve doğal organik asit iyonları (fulvik asit, humik asit, sitrat) konsantrasyonları, toprak yüzey kimyası ve topraktaki reaktif bölge miktarına bağlı olarak değişir (Davis ve Kent, 1990). Sitrik asit, fulvik asit, humik asit gibi organik asitler tarım arazilerinde bulunan bitki atıklarının bir takım mikrobiyal prosesler eşliğinde çürümesi ile oluşurken inorganik asitler (örnek: H_3PO_4) ise bu tür iyonları içeren gübrelerin tarım topraklarına bolca uygulanmasıyla oluşur. Organik ve inorganik asitler, metallerin toprak yüzeyine adsorpsiyonuna ve dolayısıyla taşınımına birkaç şekilde etki ederler. Bunlar;

1) Metallerle bileşik oluşturarak (şelatlaşma) metallerin sudaki türlerini değiştirirler.

2) Metallere karşı toprak yüzeyinde sınırlı miktarda bulunan adsorpsiyon bölgelerine adsorbe olarak metallerin adsorpsiyonunu azaltırlar.

3) Toprak yüzeyine adsorbe olarak toprakların yüzey özelliklerini (örnek: yüzey yükü) değiştirirler.

1.1.1.4. Kadmiyum Kimyasının Kısa Özeti

Kadmiyum periyodik cetvelin II B grubunda yer alan bir ağır metaldir. Atom numarası 48'dir. Diğer ağır metallere oranla teknolojiye sadece son 30 yılda kullanılan Cd, atomik ağırlığı 112.411 g/mol ve özgül ağırlığı 8.642 g/cm³ olup yumuşak, gümüş beyazı, elektro pozitif bir metaldir. 1817 yılında Almanya'da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilen Cd, yeryüzünde oldukça nadir olarak bulunmaktadır. Kadmiyum çinko benzeri bir geçiş elementidir. Periyodik tabloda çinkonun altında civanın ise üzerinde yer alan Cd, bu iki elementle birçok ortak özelliğe sahiptir. Doğada 0 ve +2 değerlikli olmak üzere iki oksidasyon seviyesinde bulunabilmesine karşın; 0 ve metalik hali oldukça nadir görülür. Kadmiyum doğada, kadmiyum klorür [CdCl₂], kadmiyum bromür [CdBr₂], kadmiyum iyodür [CdI₂], kadmiyum nitrat [Cd(NO₃)₂], kadmiyum sülfat [Cd(SO₄)], kadmiyum oksit CdO, kadmiyum sülfid [Cd(SO₃)₂], kadmiyum karbonat [CdCO₃], kadmiyum orthofosfat [Cd(PO₄)] ve kadmiyum florür [CdF₂], bileşikleri halinde bulunur. Ayrıca radyonüklid olarak ta Cd109, Cd113, Cd115, Cd155 halinde bulunabilir (yarılanma ömrü; (10-30 yıl)). Cd'nin bilinen bir biyolojik fonksiyonun olmamasına karşılık; şimdiye kadar su, çevre ve faunadaki yaklaşık 1000 üzerindeki maddede bulunduğu tespit edilmiştir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

1.1.1.5. Kadmiyumun Kullanım Alanları ve Karakteristik (fiziksel ve kimyasal) Özellikleri

Kadmiyumun Başlıca Kullanım Alanları Şunlardır:

- Çelik kaplamada,
- Değişik alaşımlarda,
- Plastik, emaye ve cam sanayisinde,
- Plastiklerde stabilizer olarak,
- Nikel-Cd kuru hücre pillerinde,
- Nükleer reaktörlerin kontrol ünitelerinde,
- Fosforlu gübrelerde.

Kadmiyumun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Çizelge.1.2. Kadmiyumla İlgili Kimyasal ve Fiziksel Veriler

Yoğunluğu	8.650 g/ml
Erime noktası	321,07 °C (594.22 K)
Kaynama noktası	767 °C (1040 K)
Molar hacmi	13,00 ml/mol
Mineral Sertliği	2,00
Özgül ısı	0,23 J/gK
Isı iletkenliği	0,97 W/cmK
Elektrik iletkenliği	0,138 10 ⁶ / cm Ohm
Buharlaşma Entalpisi	100 kJ / mol
Atomlaşma Entalpisi	112 kJ / mol
Maddenin Hali	Katı
Elektronik konfigürasyonu	[Kr].4d ¹⁰ .5s ²
Kabuk yapısı	2.8.18.18.2
Atomik yarıçap	155 pm (hesaplanan 161pm)
Oksidasyon sayısı	2
Yanma ısısı	654.2 kalori/gr'dır

1.1.1.6. Sularda Kadmiyum Etkileri ve Standartları

Kadmiyum sucul organizmalar için esansiyel olmayan bir metal olup devam eden antropojenik ve endüstriyel aktivitelere (kömür üretimi, madensel atıklar, çinko rafinerisi, demir ve çelik ürünleri, pestisit ürünleri) bağlı olarak doğal ortamda düzeyleri gitikçe artan oldukça toksik bir elementtir. Tatlı sularda, Cd⁺² 0.1 µg/L'den küçük derişimlerinde bulunurken insan kaynaklı atıkların karışabildiği su ortamlarında ise bu değer birkaç µg/L veya daha yüksek düzeylere çıkabilmektedir.

Parçalanamayan bir kirletici olan Cd⁺²'nin yüzyıllardır trofik düzeylerini değiştirdiği ve özellikle tatlı su balıklarına yüksek toksisite gösterdiği belirtilmiştir. WHO (1992) tarafından verilen bilgilere göre tatlı su organizmaları üzerinde geniş çaplı ekolojik ve fizyolojik etkilere sahiptir. Kısa süreli Cd⁺² etkisi sonrasında sucul canlılarda hemotolojik etkiler, Ca⁺² homeostazisinde bozulmalar, iyonların düzenlenmesinde görev alan böbrek, solungaç ve bağırsak dokularında histolojik ve morfolojik değişiklikler, hücre dışı sıvılarda iyon derişiminde değişiklikler ve osmoregülatör kapasitede değişimler gözlenebilmektedir (Garcia-Santos ve ark., 2006). Cd⁺², toksik etki göstermesi, çevrede yaygın dağılımı ve düşük düzeylerde bile organizmalarda yan etkilere yol açması nedeniyle çevre çalışmalarında yaygın olarak

kullanılan bir metaldir. Ayrıca Cd^{+2} etkisinin karaciğer, beyin, sinir sistemi, böbrek, dalak ve kemikte patolojik lezyonlara neden olduğu bilinmektedir. Balıklarda Cd^{+2} etkisi sonrasında büyümede gerilik, solungaçlarda Ca^{+2} alımında inhibisyon ve karaciğer fonksiyonlarında değişiklik gözlenebilmektedir. Balıklar önemli bir besin kaynağı ve ekosistem bileşeni olduğundan Cd^{+2} 'nin balıklardaki biyokimyasal ve fizyolojik etkilerin değerlendirilmesi önemlidir (Almeida ve ark., 2002).

Cd^{+2} balıkta yavaş bir şekilde birikim göstermekle birlikte karaciğer ve böbrek en önemli hedef organlardır. Cd^{+2} balıkta çeşitli enzim sistemlerini etkileyerek nörotransmisyon, transepitelyal taşınma, bağışıklık sistemi, oksidazlar gibi temel fizyolojik ve biyokimyasal mekanizmaları bozabilmektedir. Bu tür etkiler Cd^{+2} 'nin kısa süreli etkilerinde önemli olduğundan enzimler Cd^{+2} toksisitesinde güvenilir belirteçler olarak kullanılabilir. Bununla birlikte Cd^{+2} , Na^{+}/K^{+} -ATP az gibi solungaçlarda iyon taşınmasında görev alan enzimleri inhibe ederek solungaçlarda iyon geçirgenliğinde artışa neden olmaktadır. Cd^{+2} alımını daha çok yüksek affiniteli Ca^{+2} kanallarıyla gerçekleştirmektedir. Solungaç filament yapısının Cd^{+2} etkisinde değiştiği gözlenmiştir (Torreblanca ve ark., 1989).

Hipokalseminin, su veya besin yoluyla Cd^{+2} etkisi sonrasında balıkta Cd^{+2} toksisitesinin temel mekanizması olduğu bildirilmiştir. Cd^{+2} ile indüklenen Ca^{+2} homeostazisinin bozulması ile gözlenen hipokalsemiyi telafi etmek adına Ca^{+2} 'nin kemikten ayrılmasının, kemik hasarının temel nedeni olduğu düşünülmektedir. Cd^{+2} etkisi ile azalan Ca^{+2} akışı, bazolateral Ca^{+2} -ATP azların inhibisyonu ile açıklanabilmektedir (Foulkes, 1980). Bu inhibisyon, hücre içi Ca^{+2} artışı ile ve hücre yüzeyinden Ca^{+2} girişinin engellenmesi ve sonunda hücre ölümü ile sonuçlanmaktadır. Cd^{+2} 'nin düşük ve yüksek konsantrasyonlarda çeşitli balık türlerinde anemiye neden olduğu belirtilmiştir (Larsson ve ark., 1985; Heath, 1995).

Cd^{+2} 'nin karbohidrat metabolizması üzerindeki etkisi, pankreasta insülin oluşturan hücrelerde hasara yol açmasıyla ortaya çıkmaktadır. Cd^{+2} 'nin laktat dehidrogenaz aktivitesi ve kan glukoz seviyesini etkilediği gözlenmiştir (Heath, 1995). Cd^{+2} 'nin hücrelerdeki enzim havuzlarından Zn^{+2} ve Cu^{+2} ile yer değiştirerek bakır ve çinko homeostasisini bozduğu belirtilmiştir (Bay ve ark., 1990). Cd^{+2} , bağırsaktan

absorbe edilerek depo bölgelerine öncelikle karaciğere taşınmaktadır. Karaciğerde Cd^{+2} metallothioneine bağlanmakta ve bu kompleks böbreklere taşınmaktadır. Sucul ortamlarda Cd^{+2} düzeylerinin belirlenmesi ve erken safhada Cd^{+2} 'nin zararlı etkilerinin saptanmasında yeni yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmaktadır (Almeida ve ark., 2001).

1.1.1.7. Kadmiyumun İnsan Sağlığına Etkileri

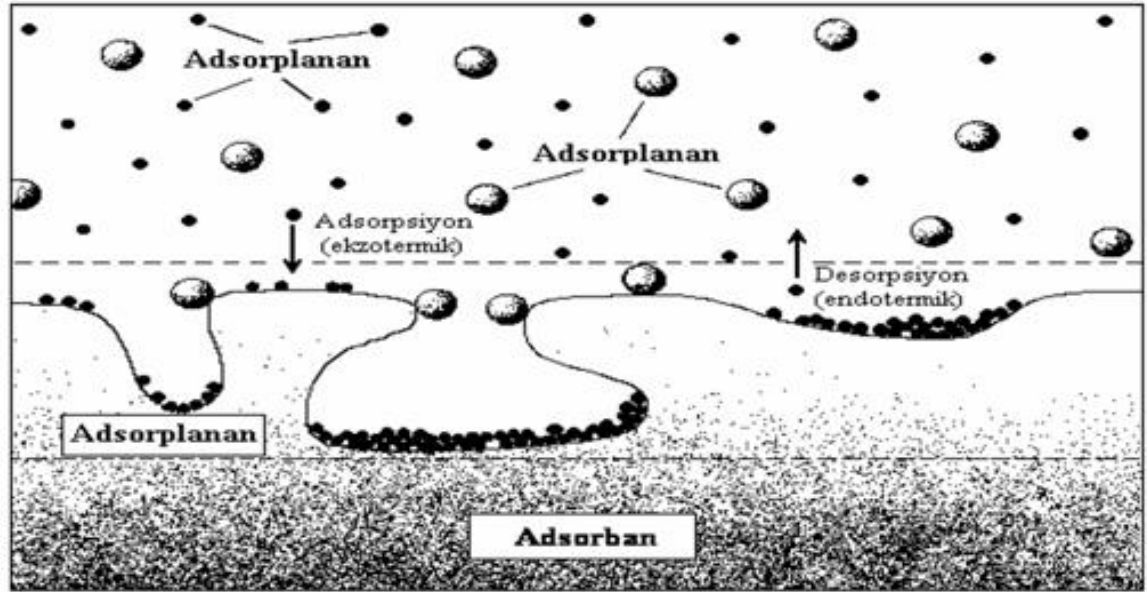
Kadmiyum havadan solunarak, kadmiyum bulaşmış yiyeceklerin yenmesiyle, sigara dumanından kadmiyumla kirlenmiş suların içilmesiyle vücuda alınabilir. Yüksek düzeyde kadmiyumun solunması akciğer hasarına bağlı olarak ölüme neden olabilir. Çok yüksek düzeyde kadmiyumun yiyeceklerle alınması, kusma ve ishale neden olur. Hava, su ya da besinler yoluyla düşük düzeyde kadmiyuma uzun süre maruziyet sonucunda kadmiyum böbreklerde birikir ve böbrek hastalıklarına neden olabilir. Akciğerde hasar ve kemiklerin kırılabilirliğinin artması diğer etkileridir. Hayvan deneylerinde kadmiyumun tansiyon yükselmesine, kandaki demir düzeyinin düşmesine, karaciğer hastalıklarına, sinir sistemi ve beyinde hastalıklara neden olduğu gösterilmiştir. Cilt temasının neden olduğu bir hastalık bilinmemektedir. Kadmiyum bileşikleri kanserojen olması beklenen maddeler grubundadır. Hayvan deneylerinde kadmiyumun akciğer kanserine neden olduğu saptanmış, insanda bu konuda daha zayıf kanıtlar elde edilmiştir. Kadmiyumun sindirim sistemi yoluyla ya da cilt temasıyla kansere neden olup olmadığı bilinmemektedir. Kadmiyum kan, idrar, saç ve tırnakta saptanabilir. Kan düzeyleri yakın zamandaki maruziyeti, idrar düzeyleri ise hem yakın zamandaki, hem de daha önceki bir maruziyeti ortaya koyabilir. Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme sularında 5 ppb'nin aşılmaması gerektiğini bildirmektedir. Yiyecek ve ilaç idaresi (FDA) 'ne göre yiyecekler için bu düzey 15 ppb'dir (Türk Tabipleri Birliği,, 2005).

1.2. Adsorpsiyon

Sıvı ya da gaz halde bulunan veya bir çözelti içerisinde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül veya iyonların bir başka maddenin yüzeyinde tutunması olayı adsorpsiyon olarak adlandırılır (Yıldız, 1995). Katının yüzeyine tutunan taneciklerin

yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Sarıkaya, 2004).

Adsorpsiyon, fiziksel ve/veya kimyasal bir süreçtir. Gaz, sıvı karışımları veya çözeltilerin bileşenlerin ara yüzünde biriktirilir (Hızal, 2006). Adsorplanan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki katı ya da adsorban adı verilir (Atkins, 2001).



Şekil.1.2. Adsorpsiyon Tanımında Kullanılan Terimlerin Şematik Olarak Gösterimi

Adsorpsiyonun büyüklüğü sıcaklığa, adsorplanan maddenin tabiatına, bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna (adsorplanan gaz ise basıncına), adsorbe eden maddenin (adsorbanın) tabiatına ve yüzey genişliğine bağlıdır. Adsorpsiyonda özellikle adsorban maddenin yüzey genişliği oldukça önemlidir. Bu amaçla katı fazdaki adsorban maddenin olabildiğince yüzeyini genişletilerek katı taneciklerin boyutları küçültülmelidir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon entropisi ΔS değeri de daima eksi işaretlidir.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (1.1)$$

Eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisi ΔH daima negatif işaretlidir yani ekzotermiktir. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısının ekzotermik yani ısı salan tepkime olmasından dolayı adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Bunun sonucunda sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli ölçüde azaltır.

1.2.1. Adsorpsiyonun Mekanizması

Adsorpsiyon olayını açıklarken temel olarak iki itici güçten bahsedilebilir. Bunlar;

- Adsorbatın çözelti ile etkileşimi,
- Adsorbatın adsorban ile etkileşimidir.

Adsorbatın çözelti ile etkileşimi, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde önemli bir itici güç, sulu çözelti de bulunan adsorbatın hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu sevmeyen) özellikte olması ile ilgilidir. Hidrofilik karakterdeki maddeler, ara yüzeye transfer olarak adsorbe olma eğilimi göstermezler. Yani bu maddelerin adsorpsiyonu daha zor gerçekleşir. Bu tip maddeler suyu sevdikleri için sulu çözeltide kalma eğilimi gösterirler. Buna karşılık hidrofobik maddeler suyu sevmedikleri için katı yüzeyine transfer olma eğilimi gösterirler.

Adsorbatın adsorban ile etkileşimi, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde çok önemli bir rol oynar. Bu mekanizmada temel olarak iki tür adsorpsiyon olduğu bilinmektedir:

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon: Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipole ve kuadrupol etkileşimlerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyona, Vander Waals

veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Vander Waals Adsorpsiyonu” da denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “Localize Adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem delokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir (Teker, 1991).

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır.

Isısı düşük olan fiziksel adsorpsiyon çoğu zaman gazlarda sıvılaşma ısısı seviyesindedir. Bu şekildeki adsorpsiyonda, adsorplanmış madde tabakasında birden fazla molekül genişliğinde olduğu görülebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon: Adsorban madde ile adsorplanan madde arasında gerçekleşen elektron alışverişiyle, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol seviyesindedir. Kimyasal adsorpsiyon olayı fiziksel adsorpsiyondakine nazaran daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları

kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir.

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir. Çizelge 1.3'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şekillerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

Çizelge.1.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözülmüş katılar	Bazı kaymasal reaktif maddeler, çözülmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

1.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH:

Kuvvetle adsorbe olan hidroksil ve hidronyum iyonları diğer iyonların adsorpsiyonunun çözelti pH'ından etkilenmesine neden olur. Bunun yanı sıra bazik ya da asidik bileşiklerin iyonlaşma seviyeleri de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık:

Genellikle ısıveren bir tepkime şeklinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi. Bu özelliğiyle sıcaklığın azalması ile adsorpsiyonun artmasına neden olur. Bunun sonucunda ortaya çıkan ısı; çoğunlukla kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı seviyesinde; fiziksel adsorpsiyonda ise yoğunlaşma ısıları seviyesinde gerçekleşmektedir.

Yüzey alanı:

Bir yüzey işlemi olan adsorpsiyonda, spesifik yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon büyüklüğü de artar. Adsorplayıcının yüzey alanının gözenekli ve geniş yapıda olması partikül boyutunun ise küçük olması adsorpsiyonun artmasını sağlar.

Tuz Etkisi:

Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaklardır. Ayrıca temas süresi, adsorban miktarı ve kirletici konsantrasyonu gibi parametreler de adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendir (Bilgiç, 2013).

1.2.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Sıvı-katı adsorpsiyonunun atıksu ve içmesuyu arıtımında önemli yeri vardır. Atık su ve su arıtımında adsorpsiyon proselerinin kullanım amaçları aşağıdaki gibidir.

- Sularda istenmeyen koku ve tadların giderilmesi,
- Düşük seviyelerde bulunan toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılması,
- Sulardan detarjan kalıntılarının uzaklaştırılması,
- Genellikle endüstriyel atık sularda var olan kalıcı organik maddelerin giderilmesi,
- Arıtma tesislerinde girişim meydana getiren bazı pestisitlerin arıtılmadan tesisisten çıkmaması, alıcı sulara gitmemesi amacıyla yapılan üçüncül arıtma işlemleri,
- TOK (toplam organik karbon) ve klor ihtiyacının azaltılması işlemlerinde kullanılırlar.

1.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

1.2.4.1. Langmuir İzotermi

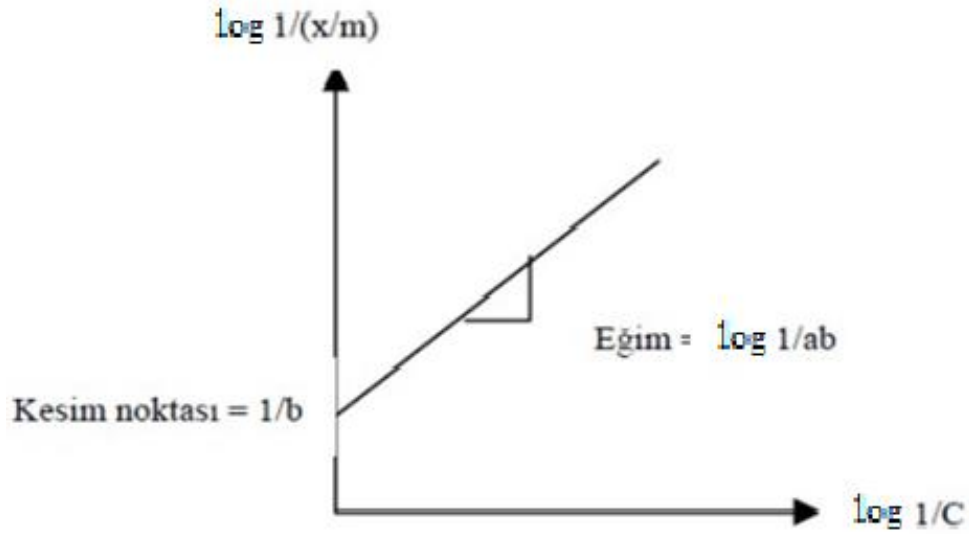
Adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların bulunduğu varsayılan Langmuir izoterminde alıcı noktaların herbirinde yalnızca bir tane molekülde adsorplama yapılacağı kabul edilmektedir. Bu sayede oluşan tabaka bir molekül kalınlığında olur. Ayrıca bütün adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı aynı seviyede çekim uygulayarak adsorbe olan herhangi bir molekülün bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmamasını sağlar. Langmuir izotermi aynı zamanda katı yüzeyler üzerindeki aktif adsorpsiyon noktalarında meydana gelen tutulmanın kimyasal adsorpsiyon mu veya fiziksel adsorpsiyon mu olduğu konusunda diğer izotermilere oranla daha net açıklamalara erişilmesini sağlamaktadır. Adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile lineer olarak artan bu izotermde maksimum doyma noktasına ulaşıldığında tek tabaka olarak kaplanan yüzeye adsorbe olan adsorbat sabit miktarda kalmaktadır.

Bu kabulleri kullanarak Langmuir aşağıdaki belirtilen eşitliği çıkarmıştır;

$$C_e/C_s = 1/Q_o * b + C_e/Q_o \quad (4.2)$$

Langmuir eşitliği (Denklem 4.2) de linearize edilmiş şekliyle adsorpsiyon verilerini tarif etmek için kullanılmaktadır. Bu denklemde, b Langmuir sabiti, Q_o ($\mu\text{g/g}$) adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için doğrunun eğimi $1/Q_o$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/Q_o * b$ değerini vermektedir (Masutti, 2003).

Langmuir izotermine uyan bir adsorpsiyon olayında $1/c$ değerine karşılık $1/(x/m)$ noktalanarak oluşturulan bir grafikte Şekil 1.3'teki gibi bir doğru elde edilmektedir. Burada belirtilen a sabit değeri doğrunun eğimi b sabit değeri ise eksen kesim noktasıdır.



Şekil.1.3. Langmuir İzoterminin Grafiksel Olarak Gösterilişi

Langmuir izoterminin için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Langmuir izoterminin enerji bakımından üniform olup adsorpsiyon aktivitesi materyalin yüzey alanındaki bütün noktalarda aynı seviyededir.
- Langmuir izoterminde adsorbe olan moleküllerin arasında hiçbir şekilde bir etkileşim veya rekabet bulunmamaktadır.
- Langmuir izoterminde bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşerek adsorbe olan her kompleksin aynı yapıda olduğu kabul görmektedir.

1.2.4.2. Freundlich İzoterminin

Adsorpsiyon prosesini ifade etmek amacıyla ampirik bir denklem geliştiren Freundlich' e göre herhangi bir adsorbanın yüzeyinde bulunmakta olan adsorpsiyon alanları heterojendirler yani bir başka deyişle adsorban yüzeyleri farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından meydana gelmektedir.

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) * \log C_e \quad (4.1)$$

Freundlich eşitliği linearize edilmiş şekilde denklem (4.1) ile ifade edilmektedir. K_f (mL/g) ve $1/n_f$ (birimsiz) deneysel freundlich sabitleri, C_s ($\mu\text{g/g}$) adsorbe olan metal çözeltisi, C_e ($\mu\text{g/mL}$) ise çözeltideki metal miktarı olarak verilmiştir. Denklem $\log C_e$ ve $\log C_s$ arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, $\log K_f$ değerini verecektir.

$$\frac{1}{x/m} = \frac{(1+ac)}{abc} \quad (1.2)$$

veya

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \quad (1.3)$$

Şekil 1.4' te Freundlich izotermi ifade edilmektedir.

$$x/m = KC^{1/n} \quad (1.4)$$

x = Adsorbe edilen madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorban madde ağırlığı (mg veya g)

K = Freundlich izoterm sabiti

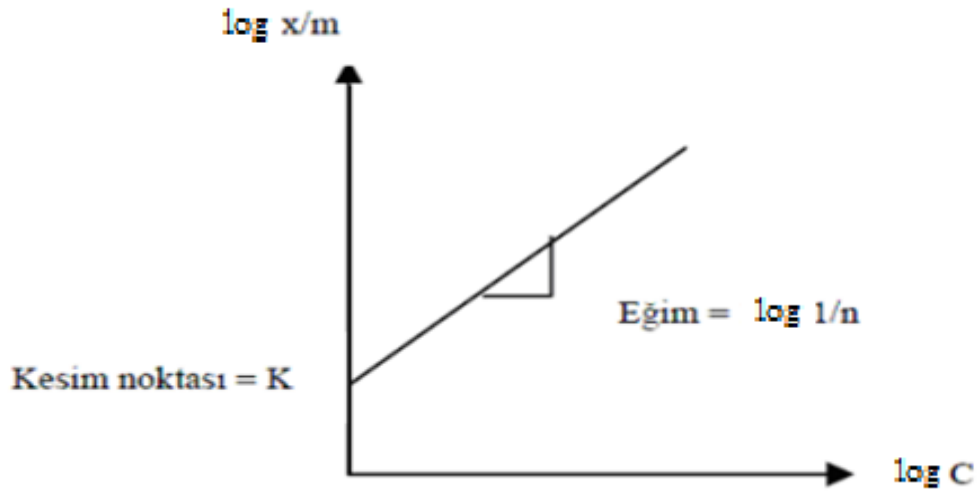
C = Denge anında çözeltide bulunan adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

n_f = Freundlich izotermi sabiti

Denklemden her iki tarafında logaritması alındığında, denklem;

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C \quad (1.5)$$

şeklini alır. Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon olayında $\log C$ değerine karşılık $\log (x/m)$ değeri noktalanarak oluşturulan bir grafikte Şekil 1.4'teki gösterilen bir doğru elde edilmektedir. Burada belirtilen eksenler logaritmik ölçekte olup K sabit değeri eksen kesim noktası ve n sabit değeri ise doğrunun eğimidir.



Şekil.1.4. Freundlich İzoterminin Grafiksels Olarak Gösterilişi

Freundlich denkleminin yüksek basınçlarda veya yüksek derişimlerde doğru sonuç vermediği bilinmektedir. Freundlich izoterm teorisinde çözelti derişimleri değıştikçe adsorbanın bilinen kütlesi üzerinde adsorplanan iyon ya da molekül miktarının, ilgili iyon ya da molekülün çözeltideki derişimine oranının değışeceği öngörülmektedir (Brown ve ark., 2000).

1.3. Adsorban Maddeler

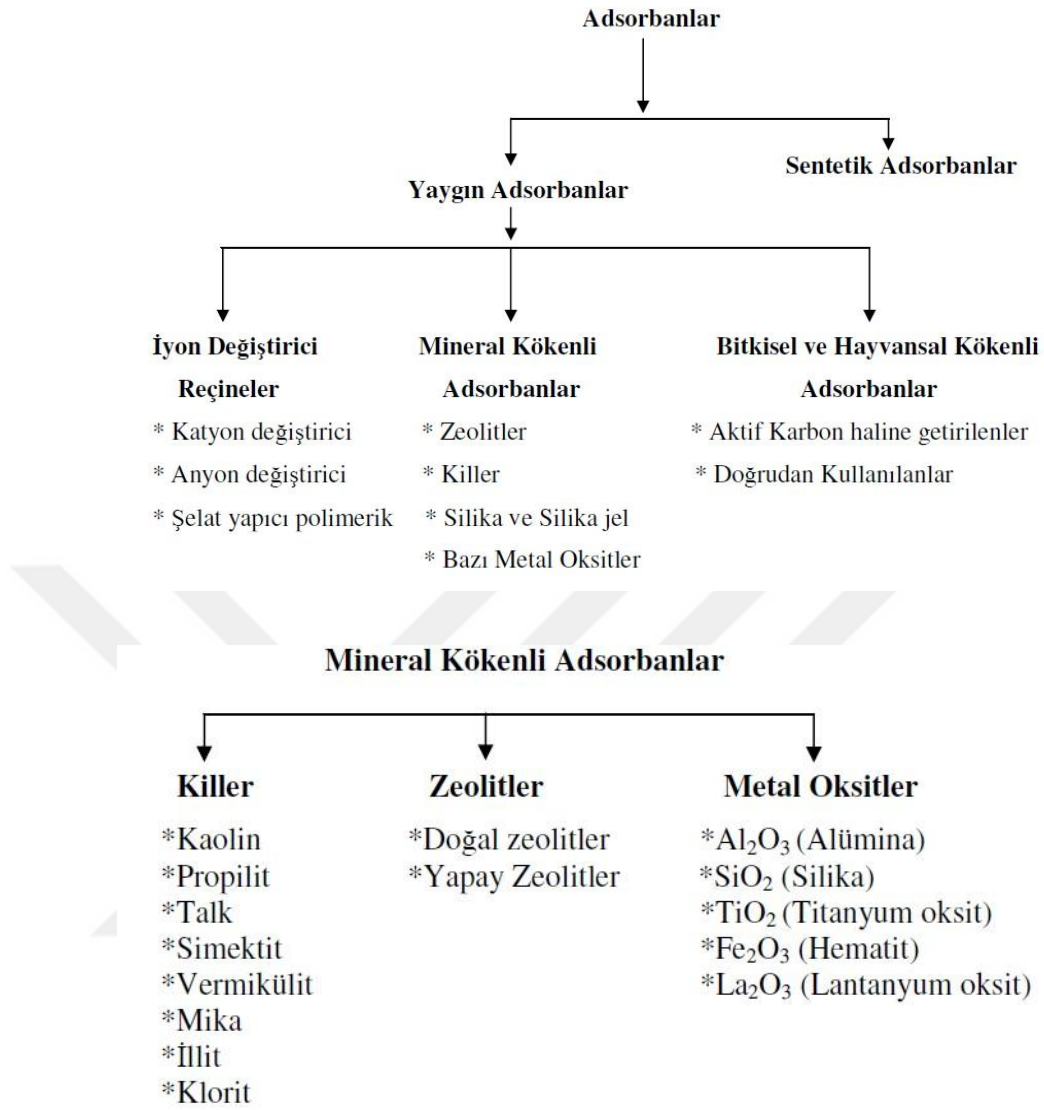
Tüm katı maddeler kristal yapıya sahip olmaları ya da olmamalarına bakılmaksızın metaller ve plastikler de dahil olmak üzere belirli bir (az ya da çok) adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde sıralanırken yine adsorpsiyon kapasitesi yüksek yapay katılar ise bazı özel seramikler, yapay zeolitler, metal oksitler, aktif kömürler, silika jel şeklinde sıralanmaktadır (Sarıkaya, 2004).

Gözenekli yapıya sahip katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Katıların yüzeyinde ve içinde bulunan boşluklar ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenek 2 nm ile 50 nm arasındaki genişlikte olan gözenekler mezo gözenek 50 nm boyutundan büyük genişlikte olanlar ise makro gözenek olarak adlandırılmaktadır. Bir gram katıda

varolan gözeneklerin toplam hacmi “Özgül Gözenek Hacmi”, bu gözenekleri bulunduran duvarların toplam yüzey alanı ise “Özgül Yüzey Alanı” olarak adlandırılmaktadır. Özgül yüzey alanının büyüklüğü gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Çünkü gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artar böylelikle özgül yüzey alanının büyüklüğü artmaktadır. Bir katının adsorpsiyon kapasitesi katının doğasıyla beraber aynı zamanda katının gözenek boyut dağılımına, özgül yüzey alanı ve özgül gözenek hacmine bağlıdır.

En önemli doğal adsorbanlardan birtanesi olan killer adsorpsiyon ile arıtım proseslerinde önemli yere sahiptirler. Önemli inorganik bileşiklerden olan killerin adsorpsiyon kapasitesi, iyon değiştirme kapasitelerinden ve sahip oldukları geniş yüzey alanlarından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkilemektedirler (Alyüz ve ark., 2005).

İyon ve moleküllerin çeşitli adsorbanlar üzerinde genel tutunma mekanizmaları çoğunlukla birbirine benzemekle birlikte, adsorbanların doğası ve kimyasal yapıları etkin adsorpsiyon mekanizmasının tipini belirleyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanın yeterli seçiciliğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek bir ömre sahip olması gibi özellikleri içermesi tercih edilmektedir (Qadeer ve Hanif, 1993). Literatürde çok çeşitli adsorbanlar mevcut olup adsorpsiyona dayalı yöntemlerde kullanılan adsorbanları yaygın adsorbanlar, sentetik (yapay) adsorbanlar ve modifiye edilmiş adsorbanlar olmak üzere üç ana başlık altında incelemek mümkündür. Şekil 1.5’te ise adsorbanların sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil.1.5. Adsorbanların Sınıflandırılması

1.3.1. Doğal Kil Mineralleri

Kil, taşların ve maden kütlelerinin parçalanmalarıyla oluşan 2 µm ve daha küçük boyuttaki tanecikleri ifade etmektedir. Çok küçük boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük bir bölümü su veya farklı çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ve taneli yapılarından bir şey kaybetmeyen bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum,

potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de killer oluşur. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Bununla birlikte bu formüller Si/Al oranının ve su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağlı miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killer çarpıcı şekilde benzer özellikler gösterebilirler. Sadece kimyasal analizler killerin tanınmasında çok az yardımcıdır ve bu yüzden ayrıntılı yapı analizi gereklidir.

Kil mineralleri çok küçük taneli olduğundan basit laboratuvar mikroskopları kristal morfolojisi çalışmaları için yetersizdir. XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla killer hakkında modern bilgilerin çoğuna ulaşılarak kil yapısının modelleri yorumlanabilmekte, kimyasal bileşimleri tam olarak aydınlatılabilmekte ve kil minerallerinin bir sınıflandırması yapılabilmektedir (Yücel, 1992).

Kil malzemesinin özelliklerine etki eden önemli faktörlerden biri de kili meydana getiren kil mineralinin cinsi ve bileşimidir. Kilin sahip olduğu mineral bileşimi, katı içerisindeki kil olmayan mineral bileşimi, kil içerisindeki organik maddeler, yer değiştirebilen iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması killerin özelliklerini etkileyen faktörlerdir.

Kil malzemesinin doku yapısı kilin özelliklerini etkileyen önemli bir unsurdur. Doku killerde taneciklerin diğer taneciklerle ilişkisi olarak ifade edilir. Doku yapısı taneciklerin iriliğinin dağılışına ve şekline işaret eder. Tanecik iriliğinin dağılışı gerçeğe geçebilecek herhangi bir farklılık kilin özelliklerine etki eder. Tanecik iriliği seramikte, kağıt kaplamada ve dolguda önemli yer tutmaktadır (Öncü, 2006).

Ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle killerin endüstride ve eczacılıkta pek çok kullanım alanları mevcuttur. Özellikle kaolinler, smektitler, paligorskit ve

sepiolit endüstride ve eczacılıkta yaygın olarak kullanılan başlıca minerallerdir.

Döküm sanayinde döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırmaları, petrol arama çalışmalarında sondaj çamurunun yapımında kullanılmaları, gıda endüstrisinde meyve suları ve sıvı yağların ağartılmasında kullanılmaları sayılabilir. Bunlara ek olarak çimentoların dayanım özelliklerini arttırırlar, seramik sanayinde seramik hamurunun plastik özelliklerini geliştirirler, kağıt endüstrisinde kağıt hamurundaki yağ ve reçine gibi maddelerin topaklanmasını engellerler, boyalarda ve mürekkeplerde yayılma yeteneğini geliştirirler. İlaç ve kozmetik sanayinde etki ve dolgu maddesi olarak tarımda gübre yapımında ve zirai mücadelede taşıyıcı adsorban olarak kullanılırlar (Çağlar, 2003).

Killerin katyon adsorpsiyon özellikleri silikat minerallerinin yapısında bulunan negatif yükten kaynaklanır. Yüksek yüzey alanları da killerin adsorpsiyon kapasitesine katkı sağlamaktadır. Ayrıca killer adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla modifiye edilebilirler (Akkurt ve ark., 2002). Adsorpsiyon özelliklerine sahip olan killer, petrol, yağ ve mumlardan (parafinlerden) renklendirici maddelerin uzaklaştırılmasında, benzinden yapışkanların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Kuşçu, 2001).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ağır metallerin özellikle adsorpsiyon yoluyla giderimi konusunda birçok araştırmacının çalışmaları bilinmektedir.

Yavuz ve ark. (2003), kaolinit kullanarak Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ağır metallerini sulu çözeltilerden ayırma çalışmaları yapmışlardır. Kinetik ve termodinamik parametrelerini de (ΔH , ΔG , ΔS) hesaplamışlardır. Sonuç olarak; adsorpsiyonun endotermik bir reaksiyon olduğunu ve metal adsorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olduğunu göstermişlerdir.

Bamgbose ve ark. (2010), sulu çözeltilerde demir ve kadmiyum iyonları uzaklaştırmak için 25 °C'de konsantrasyon ve temas süresi gibi parametreler

çalışmışlardır. Deneyler batch metodu ile yapılmıştır. Sonuçta metal iyonları adsorpsiyonu için kitosanın adsorpsiyon kapasitesi yüksek bulunmuştur. FTIR çalışmasında kitosan ve metal kitosan komplekslerinin karakteristik pikleri incelenmiştir. Demir ve kadmiyum adsorpsiyon kinetiği tüm konsantrasyon değerleri Langmuir izotermi kullanıldığında tanımlanamamış fakat deneysel veriler Freundlich izotermi için uygun bulunmuştur.

Erdem (2015), demir ve manganın karbonatça zengin killere üzerinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan çalışmada demir ve manganın denge süresine 40 dakika sonunda ulaştığını, demir ve mangan adsorpsiyonu, adsorban dozunun ve pH'ın artmasıyla yükseldiğini bulmuştur. Demir ve mangan adsorpsiyonu Freundlich izotermine uyum sağladığı Langmuir izotermine uyum sağlamadığı belirlemiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda maşuk kilinin Fe^{+2} giderimi % 99.82, Mn giderimi % 18.375 olarak bulmuştur.

Malandrino ve ark. (2006), tarafından yapılan çalışmada vermikulit kili ile mangan, kadmiyum, nikel, çinko, bakır ve kurşun giderimi incelenmiştir. Ağır metallerin adsorpsiyon eğilimi $Mn > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb$ şeklinde gerçekleşmiştir.

Abollino ve ark. (2003), Na-montmorillonit üzerine yedi metalin (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) adsorpsiyonuyla; pH'nın fonksiyonu, ligantların varlığı, farklı kararlılıktaki metallerin kompleks yapılarını çalışmışlardır. Na-montmorillonit'in toplam kapasitesine karşı bu metalleri (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) belirlemiştir. Sonuçta ise, Na-montmorillonit'in çalışılan tüm metalleri oldukça iyi adsorbe ettiğini ispatlamışlardır. Killerin metalleri adsorplama sırasının ise $Mn < veya = Pb < veya = Cd < veya = Zn < Ni < Cu < Cr$ olduğunu göstermişlerdir.

Alyüz (2005), atıksu arıtmak için kullanılan absorbanlarla çalışmış; aktif karbonun yüksek maliyetli olmasından dolayı kil, zeolit ve kitosanın metal bağlama kapasitelerinin yüksek oluşundan dolayı aktif karbona alternatif olabileceğini belirtmiştir.

Bilgiç (2013), bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killeri üzerinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan çalışmada denge süresine 1 saat sonunda ulaştığını, bakır ve çinko adsorpsiyonu, adsorban dozunun ve pH'ın artmasıyla yükseldiğini bulmuştur. Bakır ve çinko adsorpsiyonu hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile iyi uyum sağladığını belirlemiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin Cu^{+2} giderimi % 98, Zn^{+2} giderimi % 97; boksitin ise Cu^{+2} ve Zn^{+2} giderimi % 99 olarak bulmuştur.

Akbal (2005), toz pomza kullanarak sulu çözeltilerden bazik boyaların adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Metilen mavisinin pomzayla adsorpsiyonu Batch adsorpsiyon tekniğiyle incelemiştir. Ayrıca adsorban miktarı, zaman, derişim gibi parametrelerin etkileri de deneysel olarak incelemiştir. Sonuç olarak, zamanın ve adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon artmış; bazik boya derişiminin artmasıyla da adsorpsiyon yavaşlamıştır. Freundlich adsorpsiyon izotermi de hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ikinci mertebeden reaksiyon modeliyle açıklanmıştır.

Güney (2010), ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasını incelemiştir. Yapılan çalışmada pH'ın etkisinin olmadığını saptamıştır. Denge süresine 1 saat sonunda ulaştığını bulmuştur. Kil, katyon derişim kapasitesinin % 25'ine, % 50'sine ve % 100'üne eş değer miktarda CPC kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye kil kullanılarak, kesikli adsorpsiyon denemeleriyle ve adsorpsiyon-çöktürme yöntemine benzer bir yöntemle Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemiştir. Modifiye kil kullanarak yapmış olduğu denemeler arasında en iyi uzaklaştırmanın katyon derişim kapasitesinin % 25'ine eş değer miktarda CPC kullanılarak modifiye edilen kil ile elde edildiğini görmüştür. Adsorpsiyon davranışı farklı izoterm eşitlikleri kullanılarak modellemeye çalışmış ve yüzey aktif maddenin kil üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olduğunu saptamıştır.

Kesraoui ve Kavannagh (1993), yaptıkları bir çalışmada iki doğal zeolit çeşidi olan klinoplitolit ve chabazite'in karışık metaller içeren (Pb, Cd, Zn, Cr, Ni ve Co)

atıksuların arıtımında giderim performanslarını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmaya göre klinoplitolit ve chabazite kullanılarak giderme veriminin % 99'lara ulaştığını tespit etmişlerdir.

Koçyiğit (1999), sulardaki kadmiyum kirliliğinin dolgu adsorpsiyon kolonlarında sepiyolit, diatomit ve meşe palamudu ile giderimini araştırmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, meşe palamudu kabuğunun 4.2-145.2 mg/g, bej sepiyolit 54.2 mg/g, diatomitin ise 49.9 mg/g kadmiyum adsorpladığı belirtilmiştir.

Singh ve ark. (2001), fosforlu killerin ortamlardaki Pb, Cd, ve Zn ağır metallerinin immobilizasyonu üzerine çalışıp bu ağır metallerin adsorplanmasında $Pb > Cd > Zn$ sıralamasının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Desorpsiyon işleminde ise tam tersi bir sıralama $Zn > Cd > Pb$ olduğu rapor edilmiştir.

Wang ve Li (2011), tarafından yapılan çalışmada Çin'de Songhua Nehri üzerinde toplanan yüzeysel sediment örneklerinden kil mineralleri; Fe / Mn oksitler ve organik maddelerden tortu olarak ayrıştırılmıştır, Cu ve Zn adsorpsiyonu tortu bileşenler üzerinde incelenmiş, kil minerallerin adsorpsiyon kapasitesi, işlenmemiş yüzeysel tortulardan Cu ve Zn için sırasıyla 1,6 ve 2,5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Çelik (2010), tarafından yapılan Şırnak İli külünün kadmiyum(II) ve çinko ((II) adsorpsiyonunun araştırılması çalışmasında Şırnak asfaltit kömürünün külü Cd(II) ve Zn(II)' nun adsorpsiyonunda oldukça kullanışlı bir materyal olduğunu, hızlı ve yüksek emme kapasitesi ile çok dikkat çekici alternatif bir adsorpsiyon materyali olabileceği belirtilmiştir. Ağır metallerin tarımsal ürün atıkları üzerinde adsorpsiyonu üzerine yapılan pek çok çalışmanın kullanılan adsorbanların özelliğine bağlı olarak çok farklı sonuçlar gösterdiğini belirtmiştir. Kül kullanılarak yapılan çalışmalara bakıldığında yine külün özelliğine bağlı olarak külün ağır metal tutma özelliklerinin ve optimum adsorpsiyon şartlarının değişiklik gösterdiği belirtilmiştir. Şırnak kömür küllerinin hiçbir modifikasyona uğratılmadan Cd ve Zn toksik metalleri için uygun bir adsorban olarak kullanılabileceğini fakat Cd ve Zn'yi adsorplayan küllerin

desorpsiyonu da ayrıca çalışılması gerektiğini belirtmiştir.

Lothenbach ve ark. (1998), tarımsal topraklardaki kirletici ağır metallerin montmorillonit, Al-montmorillonit ve çakıllı çamur tarafından adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Araştırma sonucunda montmorillonit ve Al-montmorillonitin çinko ve kadmiyumu tuttuklarını tespit edilmiştir. Araştırmacılar yaptıkları araştırmada montmorillonit, çakıllı çamur ve Al-montmorilloniti kirletilmiş toprağa eklemişler ve bunların dozlarının artmasıyla birlikte çinko, kadmiyum ve NaNO_3 ekstraktının konsantrasyonlarının düştüğünü gözlemlemişler. Ayrıca yazarlar Al-montmorillonit ve çakıl çamurunun çinko ve kadmiyumu immobilize etmekte montmorillonite göre daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Dilekoğlu (2003), beyaz urfa taşının sulu ortamda Cd^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin adsorplanması ile ilgili olarak yaptığı çalışmada, adsorpsiyonun Cd^{+2} ve Zn^{+2} metallerinin başlangıç konsantrasyonuna, pH'a, sıcaklığa, adsorbentin miktarına ve adsorbentin partikül büyüklüğüne bağlı olduğunu tespit etmiştir. Cd^{+2} metali için maksimum adsorpsiyon 30°C de, pH 8 ve 4 gr/L (-1000 mm+850 mm) partikül çapındaki adsorbentle 6 mg/L başlangıç konsantrasyonunda % 96 lık verim elde edilmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her iki metal için de uyduğu belirtilmiştir. Buna göre Cd^{+2} için bulunan Langmuir sabitleri b ve q sırasıyla 20°C için 5,853 L/mg ve 1,855 mg/g bulunmuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Killer (Adsorbanlar)

Çalışmada kullanılmak üzere kil ve karbonatça zengin içerikli toprakları tespit etmek için bölgede Gap Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü (GAP TAEM) tarafından hazırlanan toprak analiz raporları incelenerek bir ön araştırma yapılmıştır. Bu raporlardaki veriler doğrultusunda Şanlıurfa İli'nde yapılan arazi çalışmaları sonucu 4 ayrı bölgeden (İsaören, Orta kargılı, Maşuk ve Aşık) topraklar temin edilmiştir. Bu örneklerin analiz sonuçları kendi aralarında ve yine bölgedeki diğer toprak örneklerinin daha önce GAP TAEM tarafından tamamlanmış Tüzüner metotuna göre yapılmış analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çalışmalarda CaCO_3

ve kil oranları göz önünde bulundurularak bu topraklardan yüksek CaCO_3 ve yüksek kil içeriğine sahip İsaören, yüksek CaCO_3 ve düşük kil içeriğine sahip Maşuk, düşük CaCO_3 ve yüksek kil içeriğine sahip Aşık olmak üzere 3 toprak numunesi tercih edilmiştir. Şanlıurfa İli İsaören, Maşuk ve Aşık köylerinden toprak numunelerinin alınmasına ait fotoğraflar Şekil.3.1’de verilmiştir.

EK 1’de verilen toprak analiz raporunda da görüldüğü üzere Şanlıurfa GAP Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü laboratuvarında yapılan çalışmalarda CaCO_3 ve kil oranları sırasıyla, İsaören kili için % 26.9 ve % 61.44, Maşuk kili için % 26.6 ve % 39.44, Aşık kili için ise % 5.7 ve % 63.44 olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılacak olan 3 toprak örneğinin de bölgede kolay bulunabilmesi ve yaygın olması göz önünde bulundurularak Cd gideriminde düşük maliyetli, ideal adsorbanlar olabileceği düşünülmektedir.

İsaören toprak numunesi Şanlıurfa İli, İsaören Köyü mevkiinde arazi çalışmaları sonucunda temin edilmiştir. İsaören toprağının tercih edilme nedeni, yüksek CaCO_3 oranı ve yüksek kil içeriği olmuştur. Yüksek karbonat içeriğiyle birlikte yüksek kil yüzdesinin Cd adsorpsiyon verimini arttırıcı bir özellik olduğu öngörülmektedir. İsaören kilinin temin edildiği bölgeye ait uydu görüntüsü Şekil 3.2’de ve GAP TAEM’de Tüzüner metotuna göre yapılan toprak analizindeki kil ve CaCO_3 oranları Çizelge 3.1’de ve EK 1’de verilmiştir.





Şekil.3.1. Arazide Toprak Numunelerinin Alınması



Şekil.3.2. İsaören Kilinin Temin Edildiği Bölgeye Ait Uydu Görüntüsü

Maşuk toprağı Şanlıurfa İli, Maşuk Köyü mevkiinde arazi çalışmaları ile temin edilmiştir. Yapılan laboratuvar analizi sonucunda (çalışmaya dahil edilmeyen bölgedeki diğer toprak numuneleri ile karşılaştırıldığında) Maşuk toprağının yüksek CaCO_3 oranına ve orta derece kil içeriğine sahip olduğu görülmüştür. İsaören toprağına göre kil oranındaki azalmanın Cd adsorpsiyon verimini ne şekilde etkileyeceğini görebilmek için benzer CaCO_3 oranı ancak daha düşük bir kil içeriği olan söz konusu toprak 2, adsorban materyal olarak tercih edilmiştir. Maşuk kilinin temin edildiği bölgeye ait uydu görüntüsü Şekil 3.3'te, kil ve CaCO_3 oranları Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil.3.3. Maşuk Kilinin Temin Edildiği Bölgeye Ait Uydu Görüntüsü

Aşık toprağı, Şanlıurfa İli, Aşık Köyü mevkiinde arazi çalışmaları ile temin edilmiştir. Yapılan laboratuvar analizi sonucunda (çalışmaya dahil edilmeyen bölgedeki diğer toprak numuneleri ile karşılaştırıldığında) düşük CaCO_3 oranına ve yüksek kil içeriğine sahip olduğu görülmüştür. CaCO_3 içeriğindeki azalmanın Cd adsorpsiyonunu ne şekilde etkileyeceğini belirlemek için benzer yüksek kil oranına sahip, ancak daha düşük CaCO_3 içerikli Aşık toprağı 3, adsorban materyal olarak çalışmada kullanılmıştır. Aşık kilinin temin edildiği bölgeye ait uydu görüntüsü Şekil 3.4'de, kil ve CaCO_3 oranları Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil.3.4. Aşık Kilinin Temin Edildiği Bölgeye Ait Uydu Görüntüsü

Çizelge.3.1. Adsorbanların Kil ve CaCO_3 Oranları

	$\text{CaCO}_3(\%)$	Kil(%)	Kil Tipi
İsaören	26.9	61.44	Simectit
Maşuk	26.6	39.44	Simectit
Aşık	5,7	63.44	Simectit

3.1.1. İsaören Kili

Şanlıurfa ili, İsaören Köyü mevkiinde arazi çalışmaları sonucunda temin edilen İsaören doğal toprak kili, etüvde 105 °C de kurutulduktan sonra kil boyutunda öğütülmüştür. İsaören toprak numunesinin kompozisyonu Çizelge 3.2’de verilmiştir. Optimum çalkalama süresi ve optimum adsorban dozunun belirlenmesi için yapılan çalışmalarda sadece İsaören kili kullanılmış ve elde edilen sonuçlar izoterm çalışmaları için diğer 2 kil örneğinde de uygulanmıştır. İsaören örneğindeki kil ve karbonat oranının her ikisi de diğer iki kile kıyasla yüksek değerlerde olduğu için optimum çalkalama süresi ve optimum adsorban dozaj çalışmasında bu örnek tercih edilmiştir. Yayınlanmamış diğer çalışmalarımızdan benzer adsorbanlar üzerinde metal adsorpsiyonu için optimum çalkalama süresi ve optimum dozaj değerleri çok büyük farklılıklar göstermediği bilindiği için süre ve dozaj

çalışmalarında tek kil (İsaören) kullanılmıştır.

Çizelge.3.2. İsaören Toprağının Kompozisyonu

İsaören Kili	
İçerik	Konsantrasyon
Kum(%)	17.28
Kil(%)	61.44
Silt(%)	21.28
Bünye	Killi
CaCO ₃ (%)	26,9
Su İle Doy. (%)	74
İletkenlik(ms)	0,78
P ₂ O ₅ (kg/da)	5.10
K ₂ O(kg/da)	126
pH	7,32



Şekil.3.5. İsaören Kili

3.1.2. Maşuk Kili

Şanlıurfa ili, Maşuk Köyü mevkiinde arazi çalışmaları sonucunda temin edilen Maşuk doğal toprak kili etüvde 105 °C de kurutulduktan sonra kil boyutunda öğütülmüştür. Maşuk toprak numunesinin kompozisyonu Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge.3.3. Maşuk Toprağının Kompozisyonu

Maşuk Kili	
İçerik	Konsantrasyon
Kum(%)	31.28
Kil(%)	39.44
Silt(%)	29.28
Bünye	Killi Tınlı
CaCO ₃ (%)	26,6
Su İle Doy. (%)	70
İletkenlik(ms)	0,50
P ₂ O ₅ (kg/da)	4.20
K ₂ O(kg/da)	84
pH	7,25



Şekil.3.6. Maşuk Kili

3.1.3. Aşık Kili

Şanlıurfa ili, Aşık Köyü mevkiinde arazi çalışmaları sonucunda temin edilen Aşık doğal toprak kili etüvde 105 °C de kurutulduktan sonra kil boyutunda öğütülmüştür. Aşık toprak numunesinin kompozisyonu Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge.3.4. Aşık Toprağının Kompozisyonu

Aşık Kili	
İçerik	Konsantrasyon
Kum(%)	17.28
Kil(%)	63.44
Silt(%)	19.28
Bünye	Killi
CaCO ₃ (%)	5,7
Su İle Doy. (%)	74
İletkenlik(ms)	0,87
P ₂ O ₅ (kg/da)	3.04
K ₂ O(kg/da)	360
pH	7,46



Şekil.3.7. Aşık Kili

3.2. Cd Çözeltisi

Cd çözeltisini hazırlamak için (100 mg/L), CdN₂O₆.4H₂O bileşiğinden 274,25 mg alınarak 1 L saf suda çözünmüş ve 1 L'lik Cd çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir. Tüm numuneler ve standartlara 1-2 damla asit ilavesi yapılmıştır.



Şekil.3.8. 1 Litrelik Cd Çözeltisi

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon testleri kesikli adsorpsiyon çalışmaları ile yürütülmüştür. İşlemler sırasında 50 mL'lik polipropilen tüpler kullanılmıştır. Adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır:

$$n = (C_o - C_t) \cdot 100 / C_o$$

$$Q = (C_o - C_t) \cdot V / C_m$$

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)n: (%) giderim (adsorpsiyon) verimi

C_o: (mg/L) başlangıç metal konsantrasyonu

C_t: (mg/L) çözeltideki metal konsantrasyonu

V: Çözelti hacmi (1L)

C_m: (g) adsorban (kil) miktarı

3.3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Kullanılan cihaz ve malzemelerin isimleri ve bunlara ait fotoğraflar Şekil 3.9.'da sunulmuştur.



Rotina 380 santrifüj



Incubator ES-20 (otomatik çalkalayıcı)



Hassas terazi

Perkin Elmer Optima
5300 DV Optik Emisyon (ICP)CdN₂O₆.4H₂O bileşiği

Şekil.3.9. Malzemeler, Cihazlar ve Laboratuvar Çalışmasına Ait Fotoğraflar

3.3.2. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon, dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi ya da çalkalama süresinin etkisini belirleme çalışmalarında, adsorban dozu tüm adsorbanları için 10 g/L olarak seçilmiştir. İsaören kili ile yapılan kinetik çalışmalarda 25 ml çözelti ile çalışılmıştır (0.25 g adsorban/25 mL çözelti). Öncelikle dengeye ulaşma sürelerinin tahmini için testler yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında Cd başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L'dir. Çalkalama süreleri 10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk olarak belirlenmiştir. Her bir

süre için 1 numune, 1 blank, 1 kontrol olmak üzere (blank kadmiyum içermeyen, kontrol kil içermeyen çözeltiler olarak kullanılmıştır) iki paralelli çalışılmıştır. Çalkalama işlemleri 150 rpm de çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir.

Çalkalama sonrasında çözelti 8000 rpm de santrifüj edilip katı ve sıvı faz ayrılmıştır. Üst sıvıda Cd analizi Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuvarındaki ICP cihazında yapılmıştır.

3.3.3. Adsorban Madde Miktarının Etkisi

Adsorban olarak İsaören kili ile yapılan çalışmalarda Cd gideriminde adsorban dozunun etkisini belirlemek için 100 mg/L Cd başlangıç konsantrasyonları kabul edilmiştir. Ancak deneyler sırasında hataları elimine etmek için başlangıç standart metal çözeltileri de analize gönderilmiştir. 100 mg/L veya varsayılan diğer başlangıç konsantrasyonlarından farklı durumlar için ICP de okunan son değerler başlangıç konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir. Araştırma bulgularında başlangıç konsantrasyonları her bir deney için ayrıca belirtilmiştir. Her iki kil tipi için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri esas alınmıştır. Her kil tipi için; 1, 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25 ve 30 g/L şeklinde farklı adsorban dozları denenmiştir. Ortam sıcaklığı 25 °C olup doğal pH (Cd+İsaören kili için pH: 8.34) değerlerinde çalışılmıştır.

3.3.4. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorban olarak İsaören, Maşuk ve Aşık killeri kullanılarak yapılan çalışmalarda $CdN_2O_6.4H_2O$ ile hazırlanan stok 1000 mg/L lik Cd çözeltisi kullanılmıştır. Stok çözeltilerin seyreltilmesi ile 2-1000 mg/L'lik farklı konsantrasyonlarda çözeltiler elde edilmiştir. Her kil için en uygun adsorban miktarı ve çalkalama süresi dikkate alınarak Cd adsorpsiyonunda konsantrasyon değişiminin etkisi incelenmiştir.

3.3.5. pH'ın Etkisi

Adsorban olarak İsaören, Maşuk ve Aşık killeri kullanılarak yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon üzerinde pH nın etkisini belirlemek için 100 mg/L Cd başlangıç konsantrasyonunda çalışılmış; her iki kil tipi için kinetik testlerin

sonucunda elde edilen çalkalama süreleri esas alınmış ve adsorban dozu çalışmasında da her iki ağır metal için elde edilen optimum dozlar seçilmiştir. Çalışmada pH aralıkları olarak 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13 değerleri seçilmiştir. Cd iyonunun İsaören kili, Maşuk kili ve Aşık kili üzerinde belirlenen pH değerleri için adsorpsiyon yüzdeleri incelenmiştir.

3.3.6. Sıcaklığın Etkisi

Adsorban olarak İsaören, Maşuk ve Aşık killeri kullanılarak yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisini belirlemek için 100 mg/L Cd başlangıç konsantrasyonunda çalışılmış, her üç kil tipi için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri esas alınmış ve adsorban dozu çalışmasında Cd ağır metal için elde edilen optimum doz seçilmiştir. Çalışmada numuneler 2 paralelli olacak şekilde hazırlanmıştır. Analizlerde 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C şeklinde dört sıcaklık aralığında çalışılmış; Cd iyonunun İsaören kili, Maşuk kili ve Aşık kili üzerindeki adsorpsiyon yüzdesi incelenmiştir.

3.4. Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygunluğu

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Langmuir ve Freundlich izotermine göre yapılmıştır:

Langmuir İzotermi

$$(C_e/C_s) = (1/Q_o * b) + (C_e/Q_o)$$

Bu denklemlerde b değeri Langmuir sabiti, Q_o adsorbe edilebilecek olan maksimum Cd miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için doğrunun eğimi 1/Q_o değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise 1/Q_o*b değerini vermektedir.

Freundlich İzotermi

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) * \log C_e$$

K_f ve 1/n_f deneysel Freundlich sabitleri, C_s (mg/g) kile adsorbe olan miktar, C_e (mg/mL) ise çözeltideki Cd miktarı olarak verilmiştir. Denklem log C_e ve log C

arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi $1/nf$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, $\log K_f$ değerini verecektir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyonda Çalkalama Süresinin Etkisi

Süreye bağlı olarak yapılan çalışmaların sonucunda Çizelge 4.1. ve Şekil 4.1.'de görüldüğü üzere; Cd iyonları adsorban üzerinde ilk 10 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermiştir.

Cd iyonlarının İsaören kili üzerinde 10 dk'ya kadar adsorbe olmaya devam ettiği gözlemlenmiş olup Cd iyonlarının İsaören kili üzerinde adsorpsiyonunda 10 dk'dan sonra artan çalkalama süreleriyle adsorpsiyon verimlerinin 20. dk'ya kadar azaldığı ve sonrasında sabitlendiği görülmüştür. Bunun nedeni ise 10 dk'dan sonra adsorban üzerindeki boş aktif noktaların doygunluğa ulaşması ile Cd iyonlarının artık adsorbe olamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Cd iyonlarının İsaören kili üzerinde 20 dk'dan itibaren yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaştığı için çalkalama süresinin artmasının adsorpsiyon eğilimini etkilemediği görülmüştür.

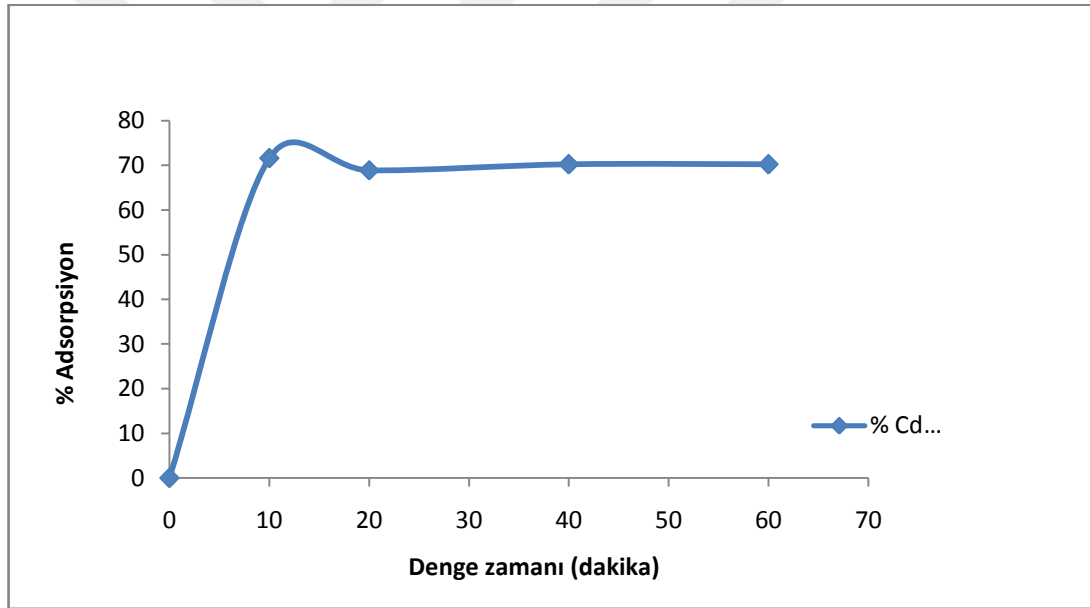
Cd iyonlarının İsaören kili üzerinde bütün çalkalama zamanlarında 20. dakikada denge noktasına ulaştığı için İsaören kili üzerinde Cd adsorpsiyonu için gereken süre 20 dk olarak kabul edilmiştir.

Cd ağır metalinin en uygun adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda (20 dk) İsaören kili üzerinde Cd iyonları yaklaşık % 68.94 oranında adsorbe olmuştur. Çalkalama süresi arttıkça adsorban ve adsorplanan metallerin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır. Kil yüzeyleri arasındaki boşluklar başlangıçta metal iyonları tarafından hızlı doldurulmaktadır. Adsorpsiyon süreci devam ettikçe boşluklar ve molekül bağları azaldığı için yer bulmada güçlükler meydana gelmekte, dolayısıyla adsorpsiyonda giderek azalma olmaktadır. Cd metali için, denge noktasına ulaşıldıktan sonra adsorpsiyon olayının yavaş hızlarda devam ettiği ve belirli bir süreden sonra sabitlendiği görülmektedir.

Çizelge.4.1. İsaören Kili Üzerinde Zamana Bağlı Adsorpsiyon Çalışması

Çalkalama Süresi (dk)	Çözeltideki konsantrasyon (mg/L)	Adsorplanan Konsantrasyon (mg/L)	%Adsorpsiyon	Birim g İsaören kili tarafından adsorplanan miktar(mg/g)
	Cd	Cd	Cd	Cd
10	30.64	77.26	71.60	7.73
20	33.51	74.39	68.94	7.44
40	32.10	75.80	70.25	7.58
60	32.10	75.80	70.25	7.58

*Başlangıç Cd konsntrasyonu: 107.9 mg/L, Doğal pH değerleri: Cd+İsaören kili için pH: 8.11
Adsorban dozu: 10 g/L



Şekil.4.1. İsaören Kili Üzerinde Zamana Bağlı Cd Adsorpsiyon Değeri

4.2. Adsorpsiyonda Adsorban Miktarının Etkisi

En uygun adsorban miktarını bulmak amacıyla yürütülen çalışmalar sonucunda çözeltide kalan ve adsorbe edilen Cd konsantrasyonu ve adsorpsiyon yüzdeleri İsaören kili için Çizelge 4.2'de verilmiştir. Başlangıç Cd konsantrasyonu 92.09 mg/L olarak seçilmiş ve 25 °C ile Ph 8.1 değerlerinde çalışılmıştır. Çalkalama süresi 20 dk alınmıştır.

Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere % Cd adsorpsiyon değerleri 1 g/L ve 30 g/L aralığında artan dozlarda artış göstermiştir. 1 g/L kil miktarı için % 19 Cd adsorpsiyonu elde edilirken, 30 g/L için % 95 adsorpsiyon gerçekleşmiştir. 30 g/L'lik adsorban miktarındaki üzerinde en yüksek Cd adsorpsiyonuna ulaşıldığı için optimum kil miktarı 30 g/L kabul edilmiştir. Cd için en uygun adsorban miktarı Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi % 94.52 adsorpsiyon verimini veren 30 g/L'lik adsorban miktarı kabul edilmiştir. Cd için en uygun adsorban miktarı ile Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi % 94.52 adsorpsiyon oranına ulaşılmıştır.

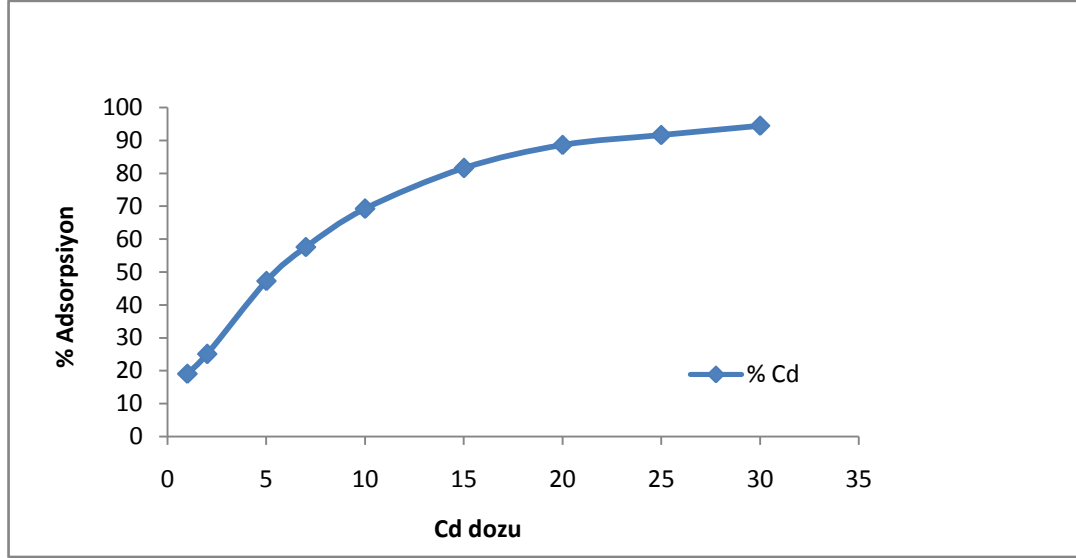
Çizelge.4.2. İsaören Kili Miktarlarına Göre Cd Adsorpsiyon Çalışması

Adsorban dozu (g/L)	Başlangıç Cd (mg/L)	Çözültideki Cd (mg/L)	Adsorbee dilen Cd (mg/L)	% adsorp. Cd
1	92.09	79.27	17.55	19.06
2	92.09	68.11	23.08	25.06
5	92.09	48.69	43.58	47.32
7	92.09	37.93	53.04	57.60
10	92.09	28.97	63.78	69.26
15	92.09	17.48	75.17	81.63
20	92.09	9.89	81.68	88.70
25	92.09	7.025	84.45	91.70
30	92.09	4.396	87.04	94.52

*Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Cd+İsaören Kili için pH: 8.11, çalkalama süresi: 20 dk

Çizelge.4.3. Cd Adsorpsiyonunda Optimum Adsorban Dozajı

Adsorpsiyon Çalışması	Optimum adsorban dozajı
İsaören Kili + Cd	30g/L



Şekil.4.2. Adsorban Dozlarına Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Değerleri

4.3. Adsorpsiyonda Başlangıç Kadmiyum Konsantrasyonunun Etkisi

Stok kadmiyum çözeltisinin seyreltilmesi ile hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarının etkisinin araştırıldığı çalışmalarda İsaören, Maşuk ve Aşık killeri kullanılmıştır. Düşük (0-75 mg/L) ve yüksek (75-200 mg/L) başlangıç Cd konsantrasyonları için ayrı şekiller üzerinde değerlendirmeler yapılmıştır. 30 g/L kil üzerinde en uygun çalkalama süresi olan 20 dk süresince 0-75 mg/L aralığındaki başlangıç Cd konsantrasyonlarında üç kil için de adsorpsiyon oranları oldukça yüksek olmuştur (% 82-% 99 aralığında) (Şekil 4.3). Ancak, Maşuk kilinde 64 mg/L başlangıç Cd konsantrasyonu için % 97 oranında adsorpsiyon elde edilirken, artan konsantrasyonlar için adsorpsiyon yüzdesi belirgin biçimde düşerek 86 mg/L için % 87 oranında gerçekleşmiştir.

Yüksek (75-200 mg/L) başlangıç Cd konsantrasyonları için Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere 30 g/L İsaören kili üzerinde en uygun çalkalama süresi olan 20 dk boyunca 78,93 mg/L başlangıç Cd konsantrasyonundan itibaren artan derişimlerde adsorpsiyon yüzdesinin düşmeye başladığı görülmektedir (Şekil 4.3).

Çizelge.4.4. İsaören Kili Üzerinde Başlangıç Konsantrasyonlarını Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Çalışması

Başlangıç Cd (mg/L)	Çözeltildeki Cd mg/L	Adsorbe edilen Cd mg/L	% Adsorp. Cd
1	0.01	0.99	99.00
2.819	0.028	2.79	99.00
8.055	0.16	7.89	98.00
15.04	0.5	14.54	96.68
21.52	0.5	21.02	97.68
30.63	0.5	30.13	98.37
39.67	0.5	39.17	98.74
50.46	0.5	49.96	99.01
63.96	0.5	63.46	99.22
78.93	2.205	76.73	97.21
85.46	3.604	81.86	95.79
99.74	5.719	94.02	94.27
112.2	14.81	97.39	86.80
116.3	22.34	93.96	80.79
120.6	31.77	88.83	73.66
128.6	52.34	76.26	59.30
136.8	68.90	67.9	49.63
139.2	86.27	52.93	38.02
143,4	115.1	28.30	19.76
180.9	150.2	30.7	16.97

*Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Cd+İsaören kili için pH: 6.97, çalkalama süresi: 20 dk, adsorban miktarı: İsaören kili+Cd için 30 g/L

Maşuk kili ile yapılan çalışmalar sonucunda Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere Cd adsorpsiyonu için 30 g/L Maşuk kili üzerinde en uygun çalkalama süresi olan 20 dk boyunca 63,96 mg/L başlangıç Cd konsantrasyonundan itibaren artan derişimlerde adsorpsiyon yüzdesinin düşmeye başladığı görülmektedir (Şekil 4.4).

Çizelge.4.5. Maşuk Kili Üzerinde Başlangıç Konsantrasyonlarını Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Çalışması

Başlangıç Cd (mg/L)	Çözültideki Cd mg/L	Adsorbe edilen Cd mg/L	% Adsorp. Cd
1	0.01	0.99	99.00
2.819	0.03	2.79	98.94
8.055	0.2	7.86	97.52
15.04	0.5	14.54	96.68
21.52	0.5	21.02	97.68
30.63	0.5	30.13	98.37
39.67	0.5	39.17	98.74
50.46	0.5	49.96	99.01
63.96	1.819	62.14	97.16
78.93	5.994	72.94	91.41
85.46	10.885	74.58	87.26
99.74	16.76	82.98	83.20
112.2	34.88	77.32	68.91
116.3	41.91	74.39	63.96
120.6	51.31	69.29	57.45
128.6	75.58	69.29	41.23
136.8	90.56	46.24	33.80
139.2	104.7	34.5	24.78
143.4	130.9	12.5	8.72
180.9	165.6	15.30	8.46

*Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Cd+Maşuk kili için pH: 7.57, çalkalama süresi: 20 dk, adsorban miktarı: Maşuk kili+Cd için 30 g/L

Aşık kili ile yapılan çalışmalar sonucunda Çizelge 4.6’da görüldüğü üzere Cd adsorpsiyonu için yine 30 g/L Aşık kili üzerinde en uygun çalkalama süresi olan 20 dk boyunca 78,93 mg/L başlangıç Cd konsantrasyonundan itibaren artan derişimlerde adsorpsiyon yüzdesinin düşmeye başladığı Şekil 4.5'te de görülmektedir.

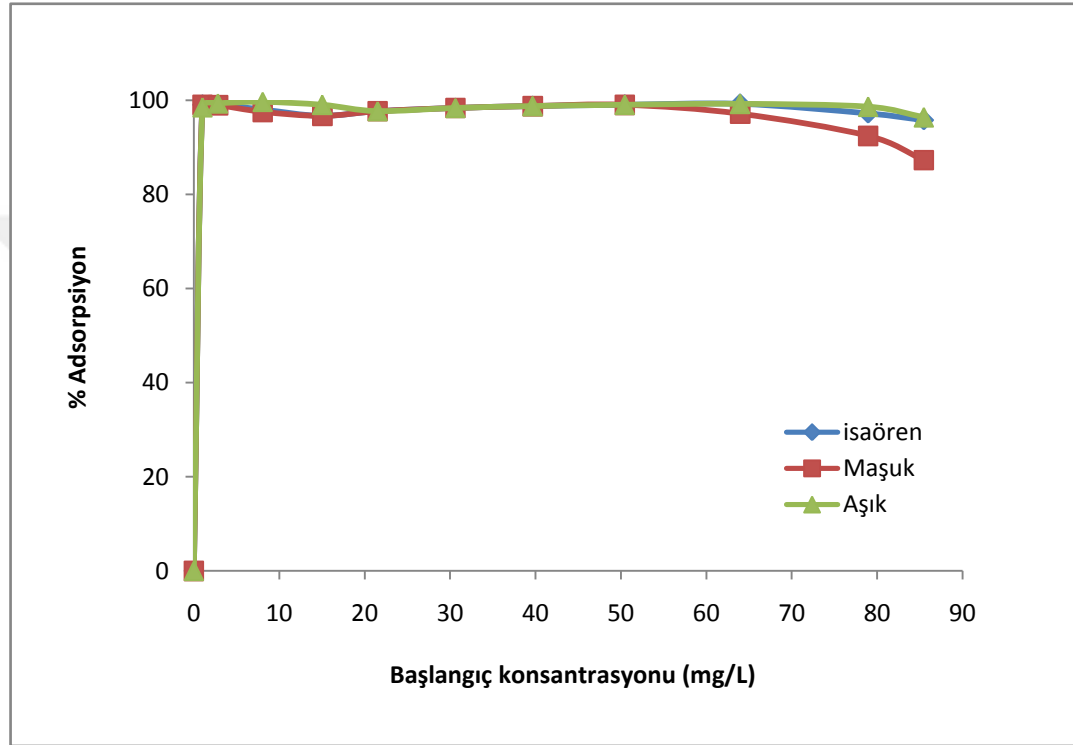
Çizelge.4.6. Aşık Kili Üzerinde Başlangıç Konsantrasyonlarını Bağlı Olarak Cd Adsorpsiyon Çalışması

Başlangıç Cd (mg/L)	Çözültideki Cd mg/L	Adsorbe edilen Cd mg/L	% Adsorp. Cd
1	0.015	0.99	98.50
2.819	0.02	2.80	99.29
8.055	0.03	8.03	99.63
15.04	0.15	14.89	99.00
21.52	0.5	21.02	97.68
30.63	0.5	30.13	98.37
39.67	0.5	39.17	98.74
50.46	0.5	49.96	99.01
63.96	0.5	63.46	99.22
78.93	1.11	77.82	98.59
85.46	3.121	82.34	96.35
99.74	4.804	94.94	95.18
112.2	11.68	100.52	89.59
116.3	18.61	97.69	84.00
120.6	23.75	96.85	80.31
128.6	40.64	87.96	68.40
136.8	56.92	79.88	58.39
139.2	72.54	66.66	47.89
143.4	105.5	37.9	26.43
180.9	147.9	33.00	18.24

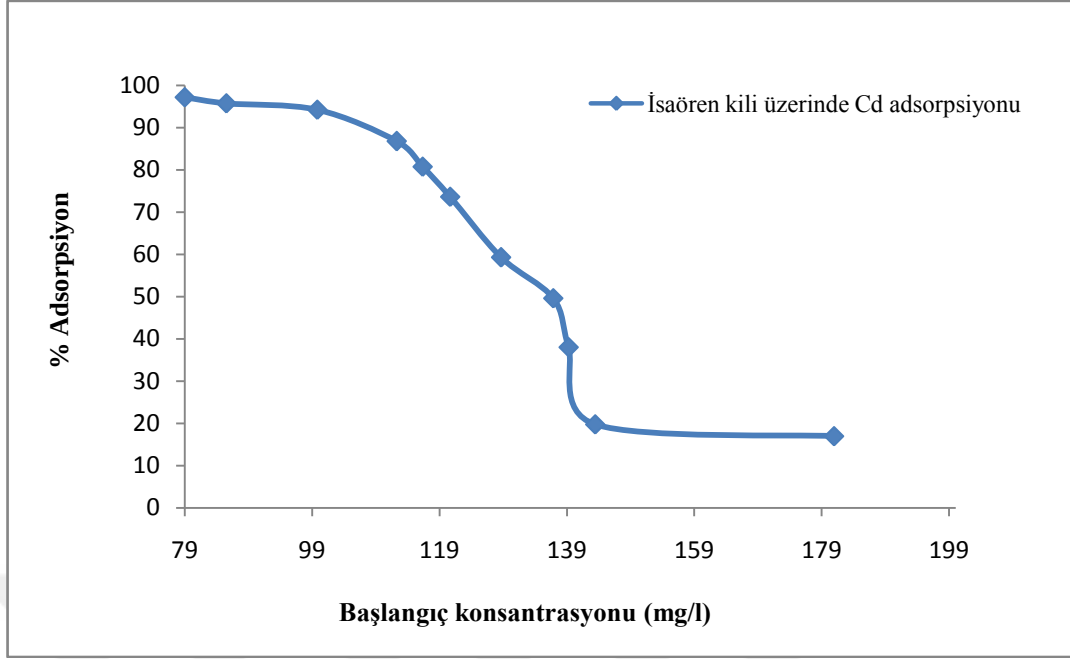
*Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Cd+Aşık kili için pH: 6.78, çalkalama süresi: 20 dk, adsorban miktarı: Aşık kili+Cd için 30 g/L

Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te yüksek (75-200 mg/L) başlangıç konsantrasyonları ile değişen Cd adsorpsiyon yüzdeleri verilmiştir. Kadmiyum adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu arttıkça her üç kilde de adsorpsiyon oranları azalmıştır. Tüm örnekler için belirli bir değerden sonra derişim arttıkça adsorpsiyonun etkin biçimde düşüşü, adsorban üzerindeki boş aktif noktaların

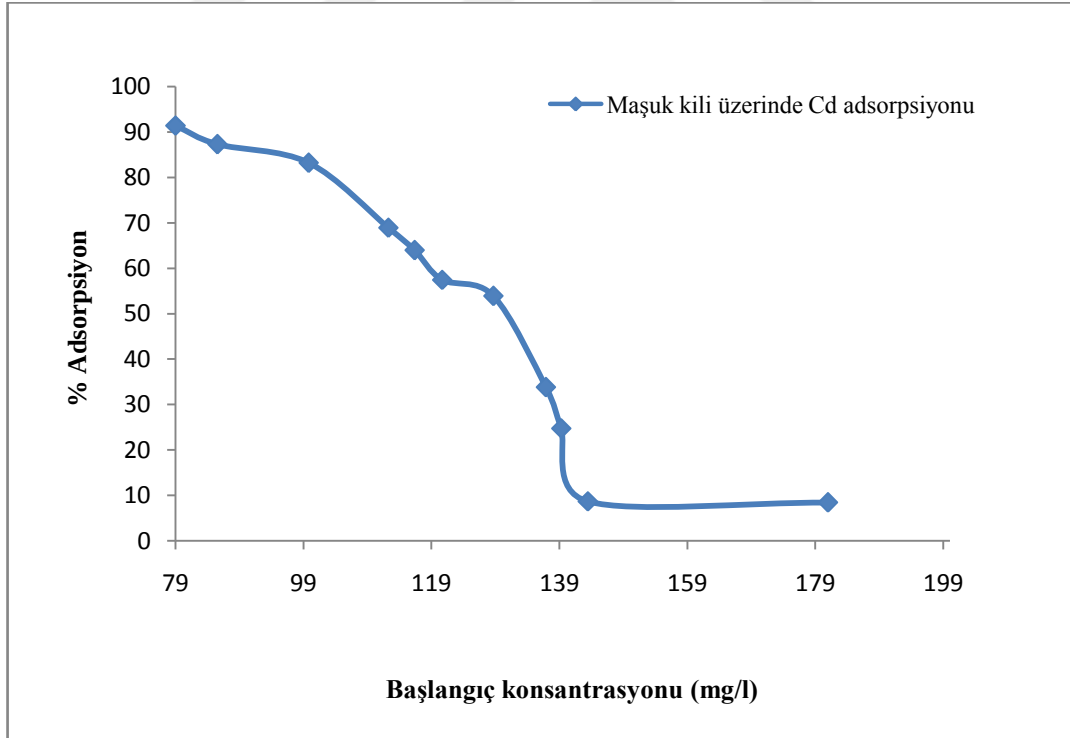
tamamen doldurulması, belirli bir yoğunluktan sonra doygunluğa ulaşılması ve Cd iyonlarının artık adsorbe olamayıp ortamda kalması ile açıklanabilir. Düşük başlangıç konsantrasyonlarında (0-75 mg/L) tüm killer için yüksek Cd adsorpsiyon oranları ise, killer üzerindeki boş adsorptif bölgelerin adsorbat üzerindeki affinitesini ortaya koyarak, Cd iyonlarını etkili biçimde adsorbe edebilme kapasitesi ile açıklanabilmektedir.



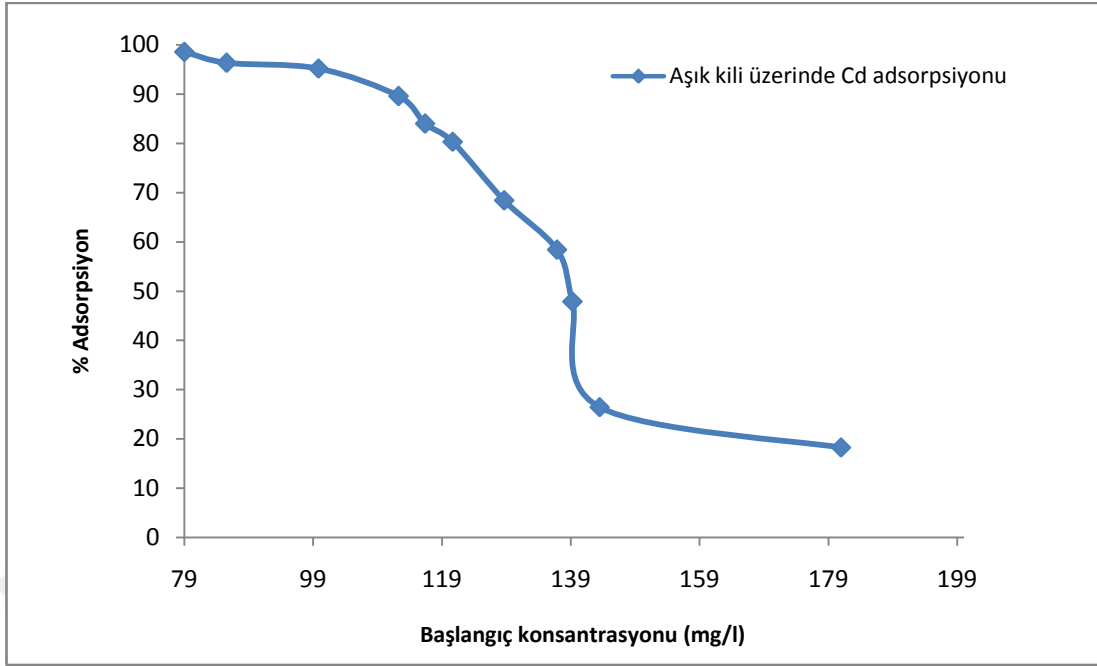
Şekil.4.3. (0-75) mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri



Şekil.4.4. İsaören Kili Üzerinde 75-200 mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri

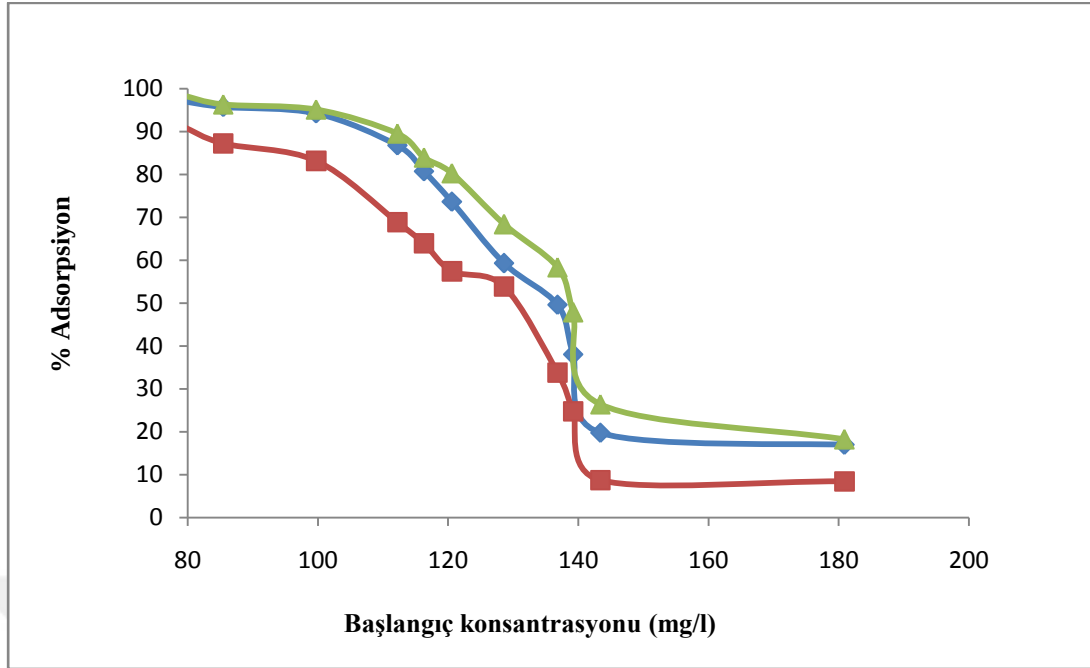


Şekil.4.5. Maşuk Kili Üzerinde 75-200 mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri



Şekil.4.6. Aşık Kili Üzerinde 75-200 mg/L Başlangıç Konsantrasyonları İçin Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri

Aynı başlangıç Cd konsantrasyonları için (75-200 mg/L aralığında) % adsorpsiyon değerleri bakımından Şekil 4.7'ye bakılarak Aşık>İsaören>Maşuk şeklinde bir sıralama yapılabilir. İsaören ve Aşık toprakları % 60'ın üzerinde kil içeriğine sahipken Maşuk toprağı % 39 kil içermektedir. Düşük kil içeriğine sahip Maşuk örneğinde adsorpsiyon oranları daha düşük kaydedilmiştir. Dolayısıyla Cd adsorpsiyonunda toprağın kil içeriğinin etkili olduğu ve kil oranı arttıkça adsorpsiyon yüzdelерinin artış göstereceğı görülmektedir. Ancak Aşık kilinin CaCO_3 konsantrasyonu daha düşük (% 6) değerdedir. Aşık örneğı ile yaklaşık benzer kil içeriğine sahip İsaören örneğı karşılaştırılırsa, Cd adsorpsiyon yüzdelерinin oldukça birbirine yakın olmakla birlikte Aşık kili üzerinde bir miktar daha yüksek seyrettiğı gözlenmektedir (Şekil 4.6). Kalsiyum karbonat oranı azaldıkça Cd adsorpsiyonunda bir miktar artış belirlenmiştir. Bu durumda toprağın kalsiyum karbonat içeriğı ile Cd adsorpsiyonunun ters orantılı olduğu düşünülmektedir. Düşük karbonat içeriğine sahip killi topraklarda daha yüksek Cd adsorpsiyonu beklenebilmektedir. En düşük Cd adsorpsiyonu kil içeriğı en düşük olan (% 39) Maşuk kilinde gözlenmiştir. Bu durumda topraklarda kil oranının Cd adsorpsiyonu ile doğru orantılı olduğu ifade edilebilir. Topraklarda kil içeriğı arttıkça adsorpsiyon artmakta, tersi olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) oranı arttıkça Cd adsorpsiyonu azalmaktadır.



Şekil.4.7. 75-200 mg/L Konsantrasyon Aralıklarında Cd Adsorpsiyon Yüzdeleri

4.4. Adsorpsiyonda pH Değişiminin Etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorblama olayının meydana geldiği çözeltinin pH değeri adsorblama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir.

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorpsiyonda, farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler (Karakaya, 2008).

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH

değerlerinde gerçekleşir. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Tchobanoglous, 1991).

Bilgiç (2013), yaptığı çalışmada Cu ve Zn iyonlarının montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemiş, sulu çözeltilerden Cu ve Zn iyonunun adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı ve pH 11’de maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiğini bulmuştur.

Çalışmamızda, İsaören, Maşuk ve Aşık adsorpanları için düşük pH değerlerinde Cd adsorpsiyonu gayet düşük sonuçlar verdiği Çizelge 4.7’de görülmektedir. Bunun nedeninin optimum çalkalama süresi ve adsorban dozu şartlarında elde edilen düşük adsorpsiyon yüzdeleri olduğu düşünülmektedir. İsaören adsorbanı için pH 9 değerinde yüksek adsorpsiyon verimine ulaştığı Maşuk adsorbanı için pH 7 değerinden itibaren yüksek adsorpsiyon verimine ulaştığı, Aşık adsorbanı için ise pH 9 değerinden itibaren yüksek adsorpsiyon verimine ulaştığı yine Çizelge 4.7’de görülmektedir. İsaören adsorbanı için en uygun pH değeri 9, Maşuk adsorbanı için en uygun pH değeri 7 ve Aşık adsorbanı için en uygun pH değeri 9 olarak kabul edilmiştir.

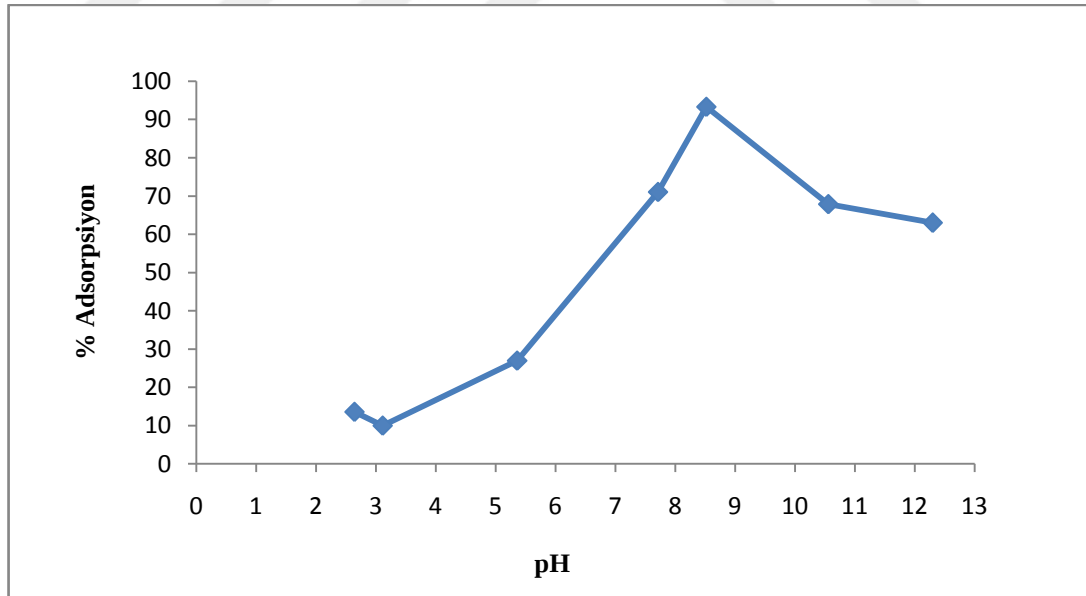
Çizelge 4.7’de İsaören, Maşuk ve Aşık killeri üzerinde Cd iyonlarının pH değişimine bağlı adsorpsiyon oranlarına ilişkin sonuçları verilmiştir. Şekil.4.8’de İsaören, Şekil.4.9’da Maşuk ve Şekil.4.10’da Aşık kili üzerinde pH değişimine bağlı olarak adsorbe edilen Cd yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge.4.7. Cd Adsorpsiyonunda Ph Etkisi

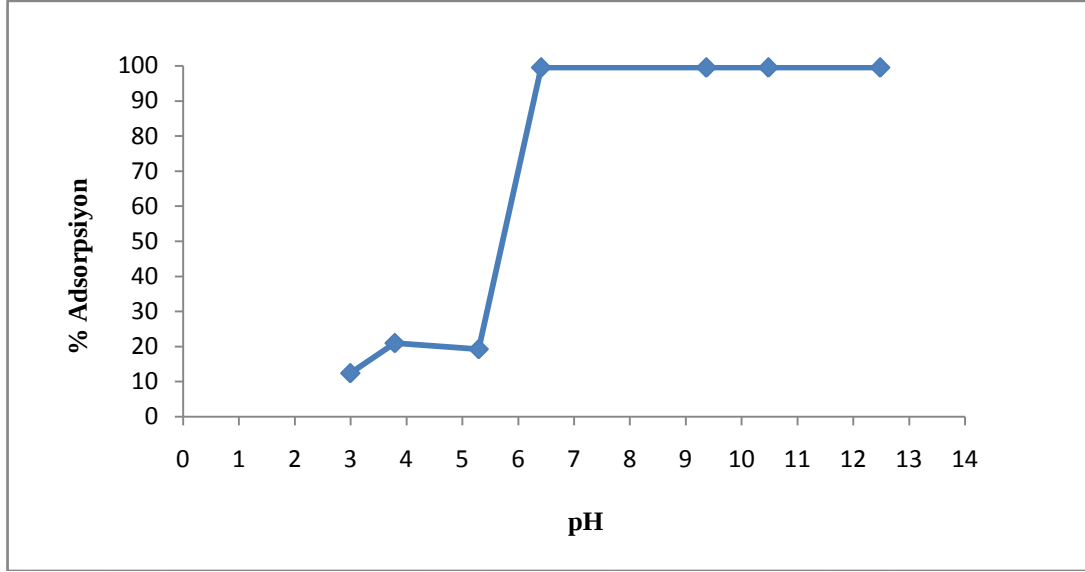
Cd+İsaören kili*	pH	Çözeltilde ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe Edilen (mg/L)	% Adsorp.
Örnek1	2.6	88.96	13.94	13.55
Örnek2	3.1	92.69	10.28	10.00
Örnek3	5.4	75.13	27.77	26.99
Örnek4	7.7	29.77	73.13	71.07
Örnek5	8.5	6.89	96.01	93.31
Örnek6	10.6	33.06	69.84	67.87
Örnek7	12.3	38.07	64.83	63.00
Cd+Maşuk kili*	pH	Çözeltilde ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% Adsorp.
Örnek8	3.0	90.06	12.84	12.48
Örnek9	4.8	81.27	21.63	21.02
Örnek10	5.3	83.06	19.84	19.28
Örnek11	6.4	<0.5	102.40	99.51
Örnek12	9.4	<0.5	102.40	99.51
Örnek13	10.5	<0.5	102.40	99.51
Örnek14	12.5	<0.5	102.40	99.51
Cd+Aşık kili*	pH	Çözeltilde ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% Adsorp.
Örnek15	2.0	94.92	7.98	7.76
Örnek16	3.0	97.72	5.18	5.03
Örnek17	5.0	28.21	74.69	72.59
Örnek18	6.5	33.02	69.88	67.91
Örnek19	9.4	<0.5	102.40	99.51
Örnek20	11.9	<0.5	102.40	99.51
Örnek21	12.05	26.34	76.56	74.40

*102.9 mg/L Cd başlangıç kons. (0.75 g kil +25 mL Cd çözeltisi kullanıldı) Ortam sıcaklığı 25 °C, adsorban miktarı Cd+İsaören için 30 g/L, Cd+Maşuk kili için 30 g/L, Cd+Aşık kili için 30 mg/L, çalkalama süresi: Cd+İsaören kili için 20 dk, Cd+Maşuk kili için 20 dk, Cd+Aşık kili için 20 dk

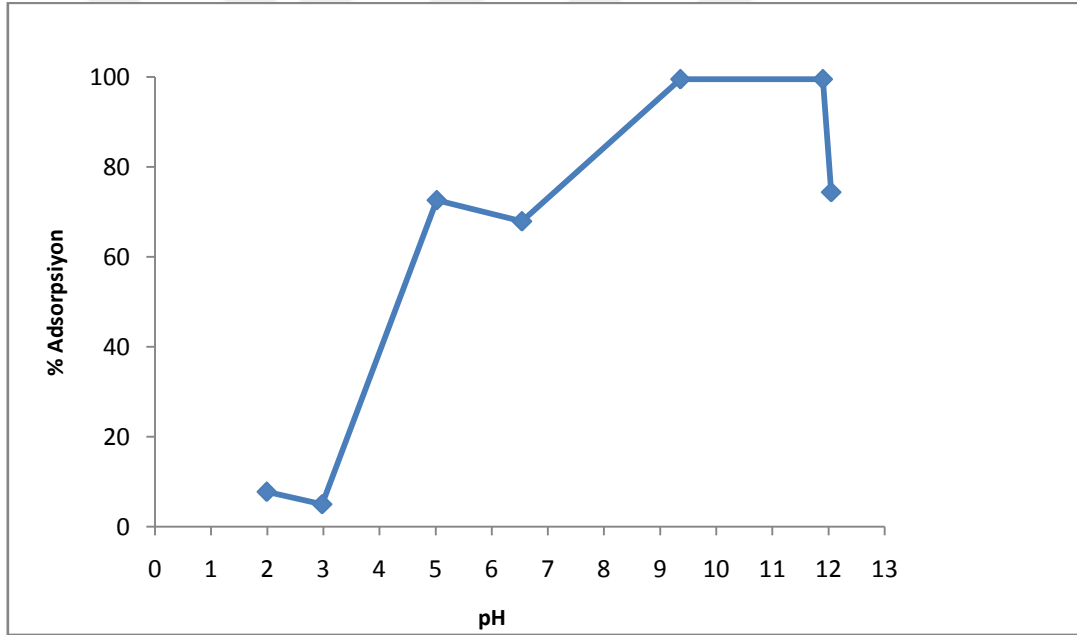
pH 5.5 in altındaki değerlerde İsaören ve Maşuk killeri üzerinde Cd adsorpsiyonunun gayet düşük sonuçlar verdiği (% 30'un altında) Çizelge 4.7'den görülmektedir. Aşık kili üzerinde ise pH 5 seviyesinde yaklaşık % 73 adsorpsiyon kaydedilmiştir. Her 3 kil için de pH yükseldikçe nötr değerlere doğru adsorpsiyon oranları artmış olup pH 9 için maksimum adsorpsiyon yüzdesine ulaşıldığı gözlenmiştir. Çözeltinin pH değerindeki artışa paralel olarak adsorplanan iyon miktarı genel olarak artmakta, ancak belirli bir değerden sonra İsaören ve Aşık killlerinde azalma ve Maşuk kilinde sabit olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, çözeltideki adsorplanan iyonların ve adsorban yüzeyindeki atom ve moleküllerin, pH değişimi ile birlikte oluşan yeni iyonlarla etkileşim göstermesi şeklinde açıklanabilmektedir. Erdem (2015) tarafından aynı bölgeden alınan killer üzerinde yapılan ve mangan (Mn) adsorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada, İsaören kili üzerinde pH değeri 2'den 7'ye yükselirken Mn adsorpsiyon yüzdesinin % 67.43'den % 99.65'e, Maşuk kili üzerinde pH değeri 3'ten 9'a yükselirken Mn adsorpsiyonunun % 26.16'dan % 99.65'e, Aşık kili üzerinde ise pH değeri 2'den 7'ye yükselirken Mn adsorpsiyonunun % 31.57'den % 99.65'e yükseldiği belirtilmiştir.



Şekil.4.8. İsaören Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Ph İle Değişimi



Şekil.4.9. Maşuk Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Ph İle Değişimi



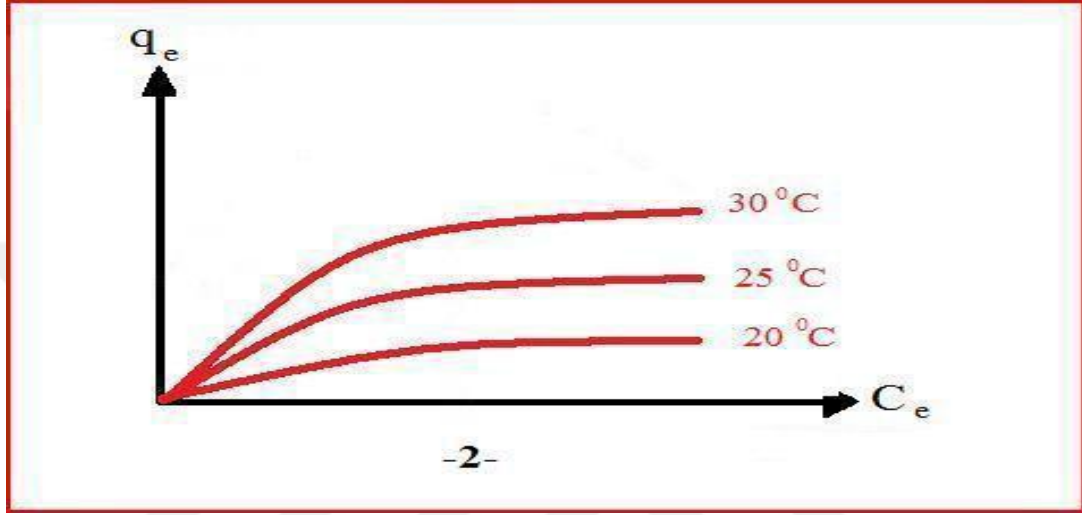
Şekil.4.10. Aşık Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Ph İle Değişimi

4.5. Adsorpsiyonda Sıcaklık Değişiminin Etkisi

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal

reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir.

Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre sıcaklık artışı ile adsorpsiyonda değişim gözlenir. Sıcaklık artmasıyla (Şekil 4.11), yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonunda artma meydana gelir (Yörükoğulları, 2000).



Şekil.4.11. Adsorplanma Miktarının Sıcaklıkla Değişimi (Yörükoğulları, 2000)

Özcan (2010), yapmış olduğu çalışmada doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun(II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneğini araştırmış ve sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı da arttığını, bu da adsorpsiyon işleminin endotermik bir süreç olduğunu belirlemiştir.

Çevik ve ark. (2008), doğal bentonit minerallerinin nikel iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerinde çalışmış, bentonitin nikeli adsorplama kapasitesinin sıcaklık ile azaldığını böylece adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu belirlemiştir.

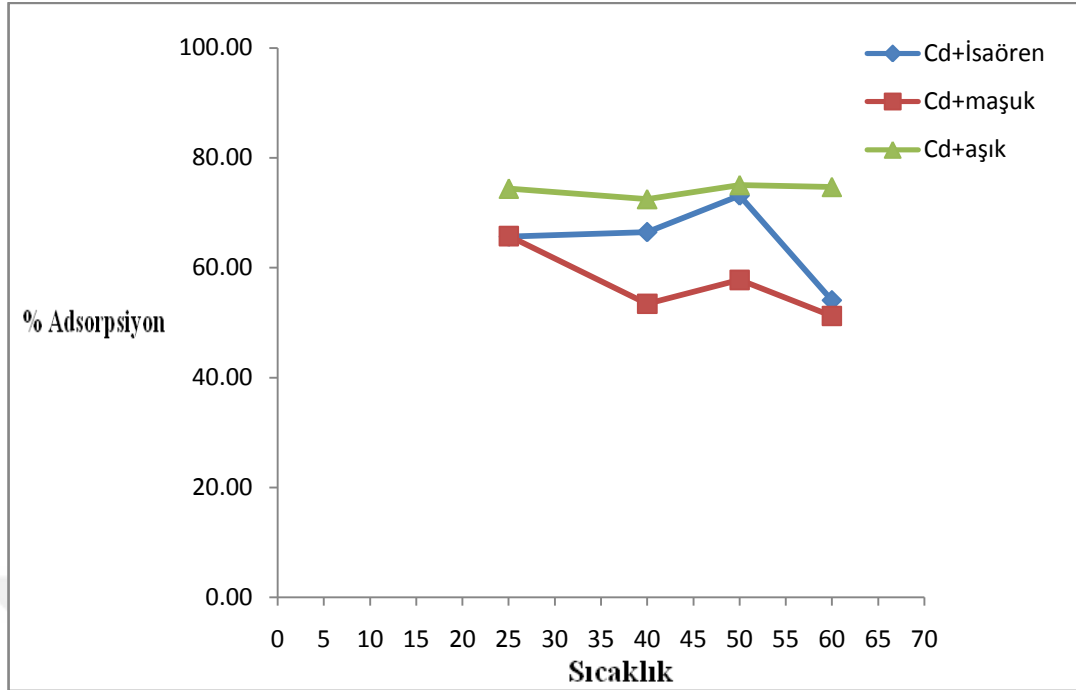
Çizelge 4.8’de İsaören, Aşık ve Maşuk kili üzerinde Cd iyonlarının sıcaklık değişimine bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil.4.12’de İsaören, Aşık ve Maşuk kili üzerinde sıcaklık değişimine bağlı olarak adsorbe edilen Cd yüzdeleri gösterilmiştir. Düşük sıcaklık değerlerinde her üç adsorban için Cd adsorpsiyonunun düşük sonuçlar verdiği, sıcaklık değerlerinin yükselmesi ile Cd adsorpsiyon oranının daha da azaldığı İsaören kili için Şekil.4.13’te, Maşuk kili için

Şekil.4.14'te ve Aşık kili için de Şekil.4.15'te değişkenlik gösterdiği görülmüştür.

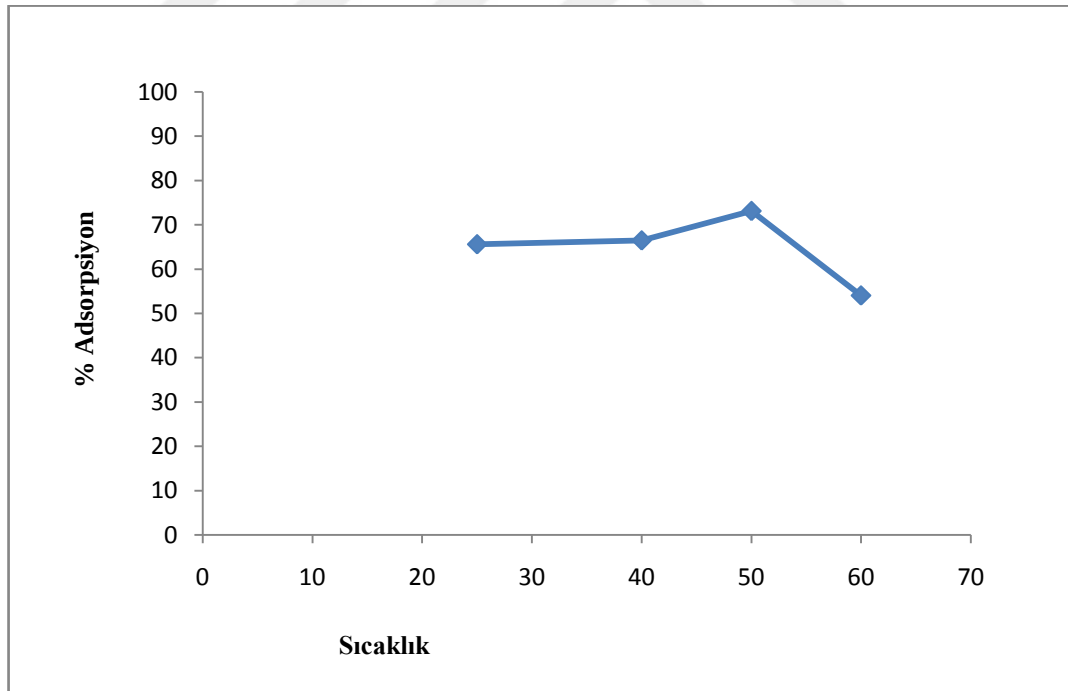
Çizelge.4.8. Cd Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Cd+İsaören Kili*	Sıcaklık (°C)	Çözeltide Ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% Adsorp.
Örnek1	25	34.35	65.61	65.64
Örnek2	40	33.50	66.46	66.49
Örnek3	50	26.88	73.08	73.11
Örnek4	60	45.92	54.04	54.06
Cd+Maşuk Kili*	Sıcaklık (°C)	Çözeltide Ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% Adsorp.
Örnek 5	25	34.23	65.73	65.76
Örnek 6	40	46.57	53.39	53.41
Örnek 7	50	42.22	57.74	57.76
Örnek8	60	48.78	51.18	51.20
Cd+Aşık Kili*	Sıcaklık (°C)	Çözeltide Ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% Adsorp.
Örnek9	25	25.62	74.34	74.37
Örnek10	40	27.51	72.45	72.48
Örnek11	50	24.94	75.02	75.05
Örnek12	60	25.31	74.65	74.68

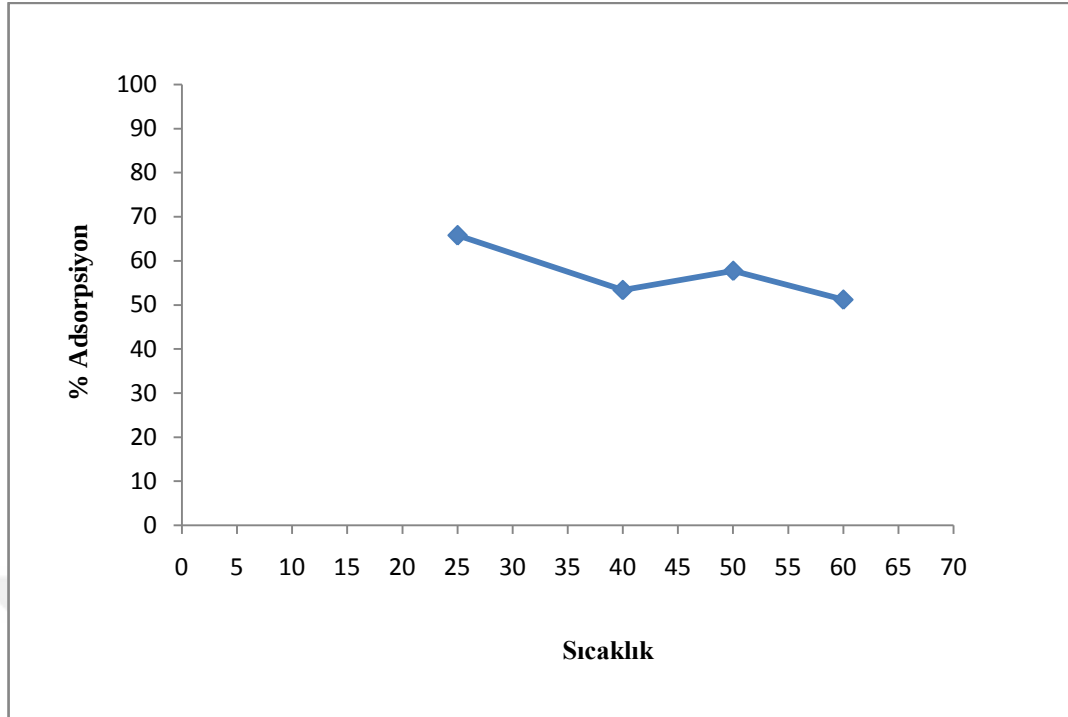
*99.96 mg/L Cd başlangıç kons. (0.75 g kil + 25 mL Cd çözeltisi kullanıldı), adsorban miktarı: Cd+İsaören için 30 g/L, Cd+Maşuk kili için 30 g/L, Cd+Aşık kili için 30 mg/L çalkalama süresi: Cd+İsaören kili için 20 dk, Cd+Maşuk kili için 20 dk, Cd+Aşık kili için 20 dk



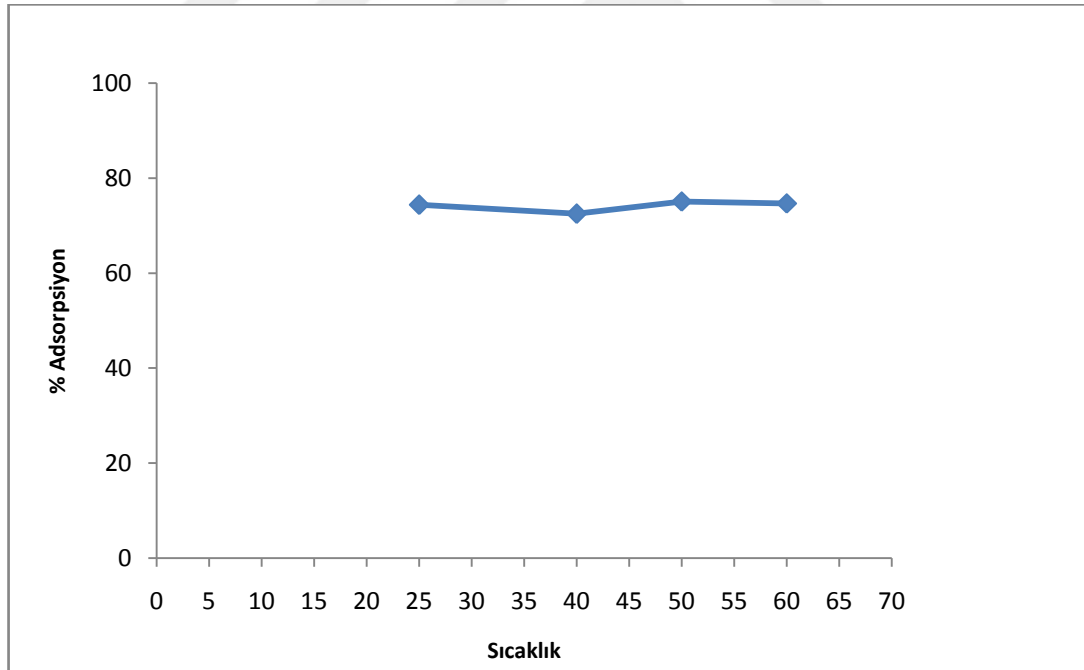
Şekil.4.12. İsaören, Maşuk ve Aşık Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi



Şekil.4.13. İsaören Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi



Şekil.4.14. Maşuk Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi



Şekil.4.15. Aşık Kili Üzerinde Cd Adsorpsiyonunun Sıcaklık İle Değişimi

4.6. Kadmiyumun Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon olaylarını açıklamak için geliştirilmiş birçok eşitlikler

bulunmaktadır. Bu eşitlikler, deneysel çalışmalara dayanmakta ve adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Birçok hallerde ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda bir doygunluğa varılır. Bu durumu açıklamak için değişik izoterm bağıntıları kullanılarak izoterm eğrileri oluşturulmuştur. Özellikle en yaygın kullanılan iki izoterm, Freundlich ve Langmuir izotermidir (Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon izotermlerinin tabiatı üzerinde genel bir anlaşma yoktur. Wieder (1990) organik madde adsorpsiyonunun Langmuir denklemine uyduğunu belirtmiştir. Freundlich denklemine göre teorik olarak adsorpsiyon, konsantrasyon artışıyla artmaktadır. Diğer taraftan Langmuir denklemi, kil yüzeyleri üzerinde organik madde adsorpsiyonunun bir maksimum seviyeye ulaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Tan, 1998). Langmuir eşitliği, kilin sınırsız adsorplama kapasitesine sahip olmadığı ve sonuçta doymuş hale geleceğini söylemektedir. Langmuir tipi eşitliğe uyan humik asit ve bunun gibi organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Inoue ve Wada (1973) ve Tan ve ark. (1975) tarafından da not edilmiştir.

Freundlich eşitliği lineerize edilmiş şekilde denklem (4.1) ile ifade edilmektedir. K_f (mL/g) ve $1/n_f$ (birimsiz) deneysel freundlich sabitleri, C_s (µg/g) adsorbe olan metal çözeltisi, C_e (µg/mL) ise çözeltideki metal miktarı olarak verilmiştir. Denklem $\log C_e$ ve $\log C_s$ arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, $\log K_f$ değerini verecektir.

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) * \log C_e \quad (4.1)$$

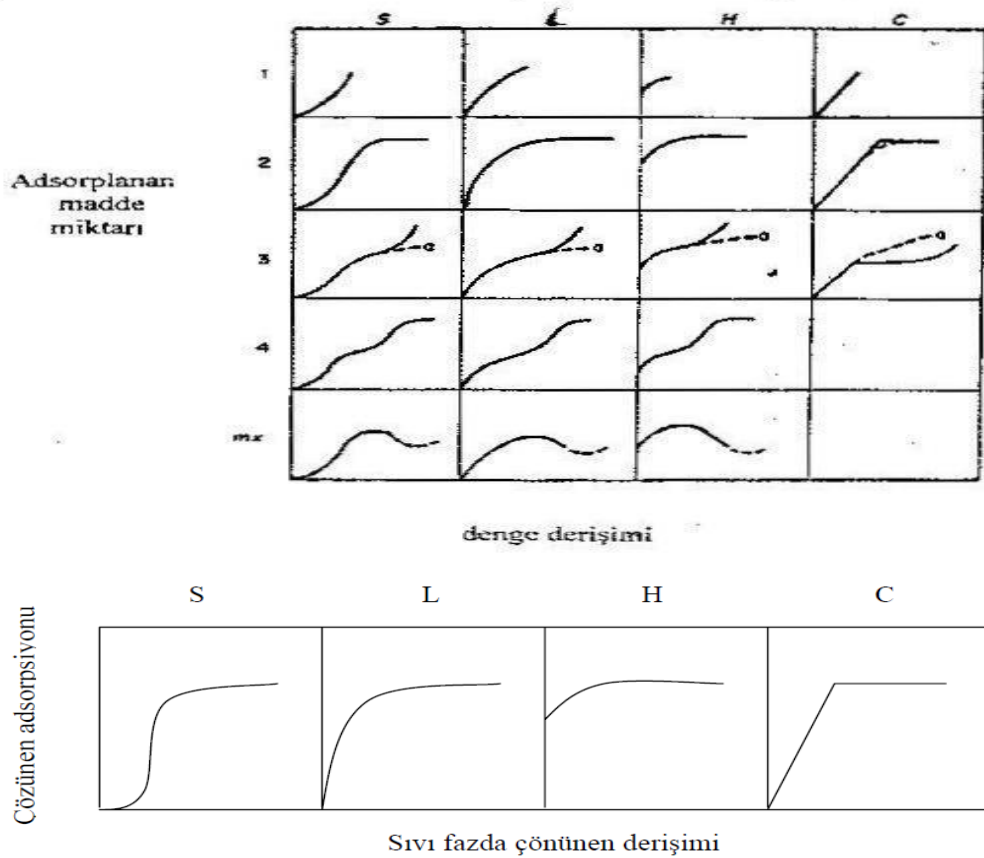
$$C_e/C_s = 1/Q_0 * b + C_e/Q_0 \quad (4.2)$$

Langmuir eşitliği (Denklem 4.2) de lineerize edilmiş şekliyle adsorpsiyon verilerini tarif etmek için kullanılmaktadır. Bu denklemde, b Langmuir sabiti, Q_0 (µg/g) adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için doğrunun eğimi $1/Q_0$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/Q_0 * b$ değerini vermektedir (Masutti, 2003).

Çeşitli adsorpsiyon izotermelerini inceleyen Giles (Giles ve ark., 1960), izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanan bir sınıflandırma oluşturmuştur. Giles sınıflandırmasında 4 tip izoterm mevcuttur ve bunlar L, S, H, C tipi izotermlerdir. Yüksek derişimler söz konusu ise alt sınıflardan da bahsedilir. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri Şekil 4.16'da görülmektedir.

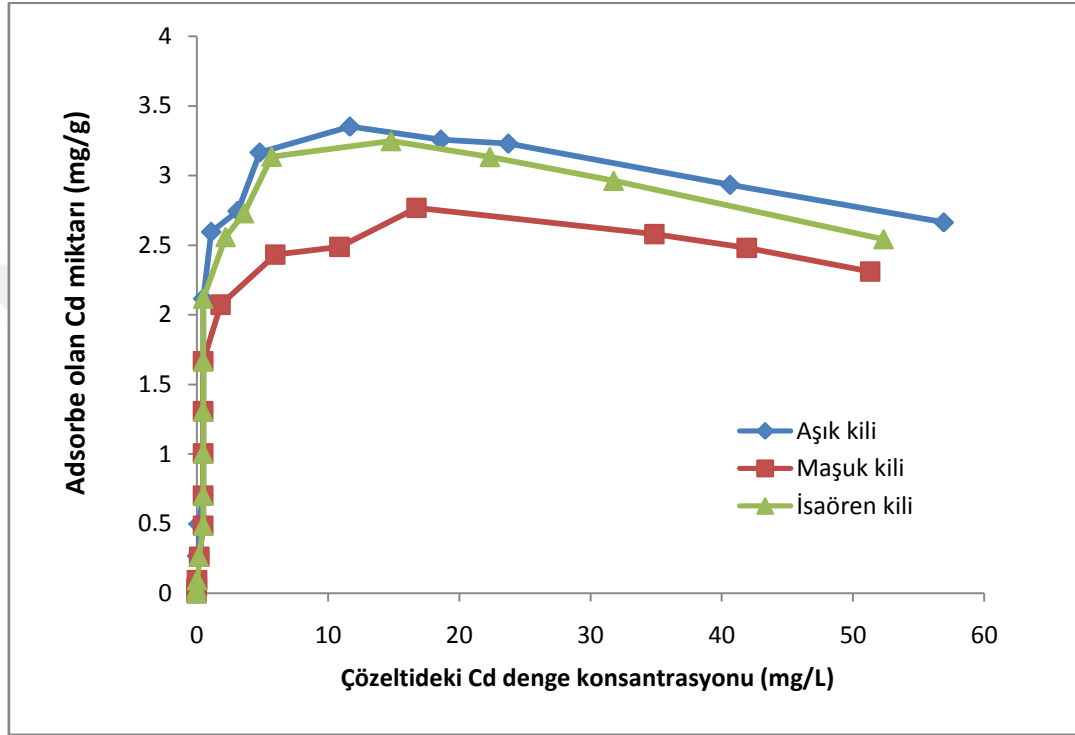
S tipi izoterme, çözücünün kuvvetle adsorplandığı, adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu ve adsorplanan moleküllerin tek tabakalı olduğu hallerde rastlanır.

L tipi izoterme (Langmuir tipi izoterm), yüzeydeki merkezlere çözücünden kuvvetli bir rekabet olduğu hallerde rastlanır. H tipi izoterme, adsorbat ile adsorban arasında kuvvetli bir eğilimin olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterm çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde elde edilir ve kimyasal adsorpsiyon söz konusudur. C tipi izoterm ise, çözelti ile adsorban arasında adsorbatın sabit paylaşımını gösterir.



Şekil.4.16. Giles Sınıflandırmasındaki İzoterm Tipleri

Giles sınıflandırmasına (Giles ve ark., 1960) göre adsorpsiyon izotermi şekilsel olarak ifade edilecek olursa, her üç toprak örneği üzerinde Cd adsorpsiyonu, tipik olarak toprağın Cd için yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade eden L tipi izoterme uymaktadır (Şekil 4.16).



Şekil.4.17. Toprak Örnekleri Üzerinde Cd Adsorpsiyon İzotermi

4.6.1. İsaören, Maşuk ve Aşık Killeri Üzerinde Kadmiyum Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermine Göre Değerlendirilmesi

Kadmiyumun, İsaören, Maşuk ve Aşık killeri üzerindeki adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich katsayıları (K_f ve $1/n_f$) ve determinasyon katsayıları (R^2), Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Tüm killeri üzerinde kadmiyum adsorpsiyonu düşük korelasyon katsayıları ile Freundlich izoterm eşitliğinin, Langmuir izoterm eşitliğine göre daha zayıf olduğu görülmektedir. İsaören, Maşuk ve Aşık killeri üzerinde kadmiyum adsorpsiyonunun ($R^2 < 0.95$ olduğu için) Freundlich izoterm eşitliğine uyumun Langmuir izotermi eşitliğine göre daha zayıf olduğu Çizelge 4.9'da görülmektedir.

Çizelge.4.9. Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Freundlich Katsayıları ve Adsorpsiyon Dağılım Sabitleri

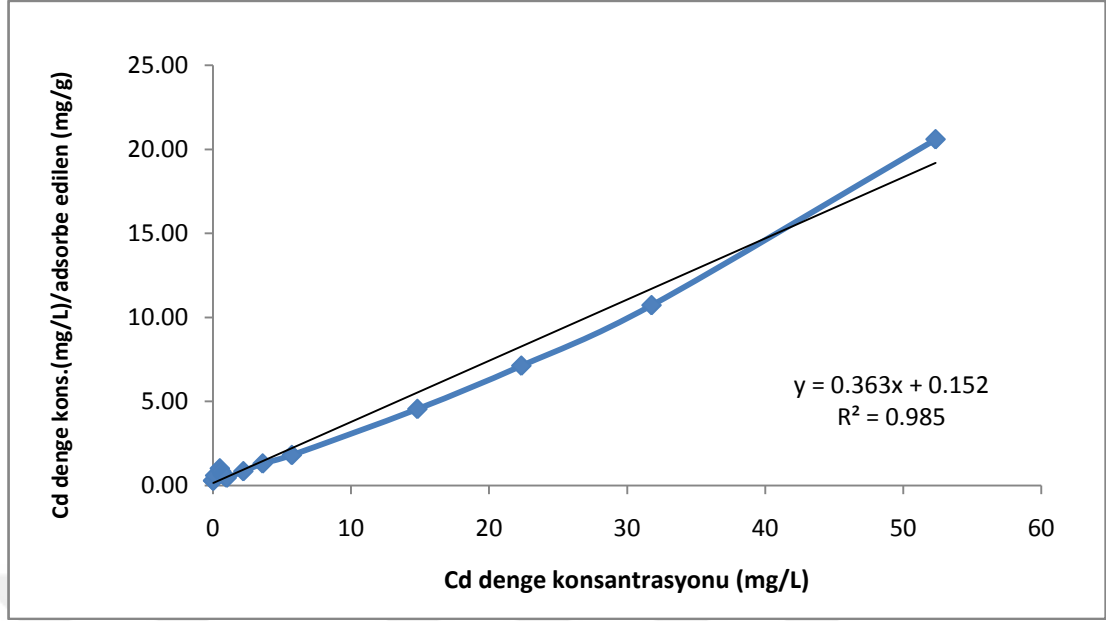
Adsorban	Kf (mg/g)	log Kf (mL/g)	1/nf	n	R ²
İsaören (Cd)	0.6676	-0.1755	0.60	1.67	0.8
Maşuk (Cd)	0.7401	-0.1305	0.42	2.38	0.8
Aşık (Cd)	1.0130	0.0056	0.42	2.38	0.7

4.6.2.İsaören, Maşuk ve Aşık Killeri Üzerinde Kadmiyum Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermine Göre Değerlendirilmesi

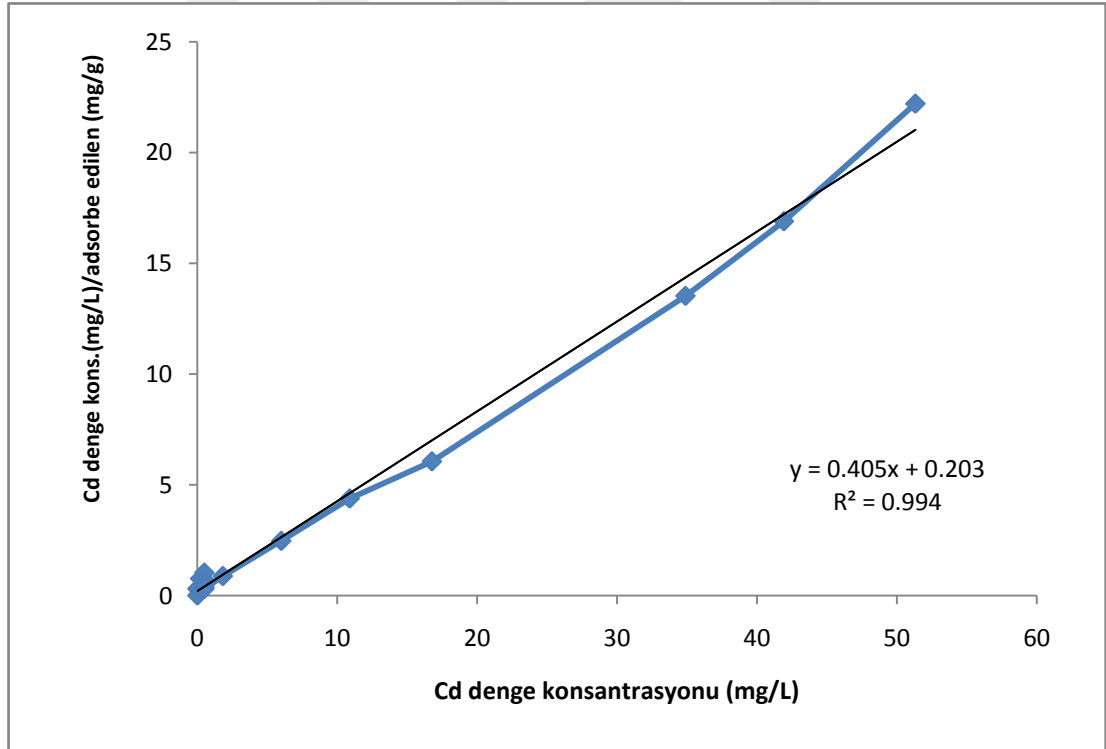
İsaören Maşuk ve Aşık killeri üzerindeki Kadmiyum adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir katsayıları (Q_0 ve b) ve determinasyon katsayıları (R^2), Çizelge 4.10'da verilmiştir. İsaören, Aşık ve Maşuk killeri üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen kadmiyum adsorpsiyonu Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20 üzerinde gösterilmiştir. Tüm adsorbanlar üzerinde kadmiyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliğine $R^2 = 0.99$ korelasyon katsayıları ile yüksek oranda uyduğu görülmektedir.

Çizelge.4.10. Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Langmuir Katsayıları ve Adsorpsiyon Dağılım Sabitleri

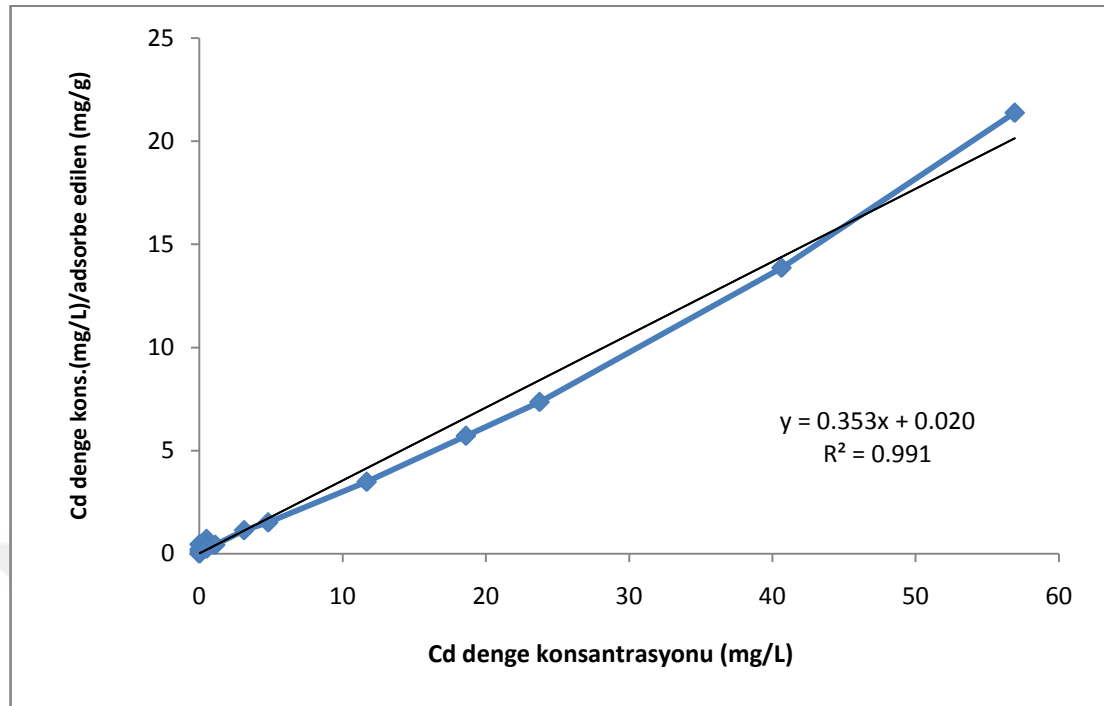
Adsorban	Q0 (mg/g)	1/Q0 (g/mg)	b (L/mg)	1/Q0*b (g/L)	R ²
İsaören (Cd)	2.75	0.3638	2.39	0.152	0.99
Maşuk (Cd)	2.46	0.4058	1.99	0.2035	0.99
Aşık (Cd)	2.83	0.3534	17.16	0.0206	0.99



Şekil.4.18. İsaören Kili Üzerinde Langmuir İzotermi İle Belirtilen Cd Adsorpsiyonu



Şekil.4.19. Maşuk Kili Üzerinde Langmuir İzotermi İle Belirtilen Cd Adsorpsiyonu



Şekil.4.20. Aşık Kili Üzerinde Langmuir İzotermi İle Belirtilen Cd Adsorpsiyonu

Cd adsorpsiyonunun L tipi izoterm eğrileri oluşturması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığını göstermiştir. R^2 değerlerinin yüksek oluşu bunu desteklemektedir. Kadmiyum adsorpsiyonunda Q_0 (mg/g) Langmuir sabiti tüm killer için birbirine yakın değerlerde kaydedilmiş olup Aşık kili üzerinde 2.83 mg/g ile diğer ikisine göre biraz daha yüksek bulunmuştur. Q_0 değeri 2.46 mg/g ile en düşük Maşuk kili üzerinde belirlenmiştir. Diğerlerine göre daha düşük kil oranına sahip Maşuk kilinde Cd adsorpsiyonu biraz daha düşük çıkmıştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, kil ve kireç oranı yüksek bölge topraklarında kadmiyum adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla, sulardan Cd gideriminde de düşük maliyetli birer doğal kil malzeme olarak bu toprakların kullanılabilirliği de değerlendirilmiştir. İsaören, Maşuk ve Aşık bölgelerinden alınan killi topraklar üzerinde kadmiyum adsorpsiyonunu etkileyen şartlar çalışılmıştır.

Kesikli olarak yapılan çalışmada ilk aşamada adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi araştırılmıştır. Cd iyonları adsorban üzerinde ilk 20 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. İsaören kili üzerinde ilk 20 dk'da yüksek adsorpsiyon yüzdelere ulaşıldığı ve çalkalama süresini artırmanın adsorpsiyon oranlarını fazla değiştirmedeği görülmüştür. Cd iyonları ile İsaören kili üzerinde 20. dakikada yüksek adsorpsiyon oranına ulaşıldığı için çalkalama süresinin artmasının adsorpsiyon eğilimini pek fazla etkilemediği de göz önünde bulundurularak İsaören kili üzerinde Cd adsorpsiyonu için gereken süre 20 dk olarak kabul edilmiştir. Cd ağır metalinin dengeye ulaşma süresinde (20 dk) İsaören kili üzerinde Cd iyonları yaklaşık % 68.94 oranında adsorbe olmuştur.

Kadmiyum adsorpsiyonunda optimum adsorban dozunun belirlenmesi için yapılan çalışmada, adsorban miktarının artmasıyla Cd adsorpsiyonundaki % adsorpsiyon değerlerinin de artış gösterdiği belirlenmiştir. 30 g/L'lik adsorban miktarında en yüksek Cd adsorpsiyon oranına ulaşıldığı ve bu miktardan sonra adsorpsiyon oranlarında belirgin bir artış gerçekleşmediği için optimum adsorban dozu olarak 30 g/L kabul edilmiştir. 30 g/L'lik adsorban miktarında % 94.52 adsorpsiyon oranına ulaşılmıştır ve bu değerden sonra değişim pek görülmemiştir.

Başlangıç Cd konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı çalışmada İsaören, Maşuk ve Aşık killeri kullanılmıştır. İsaören, Maşuk ve Aşık killeri üzerinde 30 g/L adsorban dozu ve en uygun çalkalama süresi olan 20 dk boyunca düşük kadmiyum konsantrasyonlarının her üç kil tarafından yüksek oranlarda adsorbe edildiği gözlenmiştir. Ancak 80 mg/L nin üzerindeki başlangıç Cd konsantrasyonları için adsorpsiyon yüzdelinde azalma kaydedilmiştir. 180 mg/L başlangıç konsantrasyonu için tüm killerde düşük adsorpsiyon yüzdeleri elde edilirken en düşük değer Maşuk kilinde % 8.46 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki; düşük konsantrasyonlarda kil yüzeyindeki aktif noktaların tamamının Cd iyonları tarafından işgal edilmemiş olması nedeniyle belirli bir değere kadar artan Cd konsantrasyonu ile beraber kil yüzeyindeki boş aktif noktaların tamamı doldurulmuştur. Adsorptif bölgelerin doldurulması neticesinde Cd konsantrasyonundaki artışın halen devam etmesi, adsorpsiyon oranlarını önemli oranda düşürmüştür. Birim kil miktarı başına

adsorbe edilen kadmiyum miktarı için Aşık>İsaören>Maşuk şeklinde bir sıralama yapılabilmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Aşık, İsaören ve Maşuk toprakları için sırasıyla, 3.50, 3.25 ve 2.77 mg/g olarak belirlenmiştir.

İsaören ve Aşık toprakları % 60'ın üzerinde kil içeriğine sahipken Maşuk toprağı % 39 kil içermektedir. Düşük kil içeriğine sahip Maşuk örneğinde adsorpsiyon oranları daha düşük kaydedilmiştir. Dolayısıyla Cd adsorpsiyonunda toprağın kil içeriğinin etkili olduğu ve kil oranı arttıkça adsorpsiyon yüzdelерinin artış göstereceğı görölmektedir. Ancak Aşık kilinin CaCO_3 konsantrasyonu daha düşük (% 6) değerdedir. Aşık örneğı ile yaklaşık benzer kil içeriğine sahip İsaören örneğı karşılaştırılırsa Cd adsorpsiyon yüzdelерinin oldukça birbirine yakın olmakla birlikte Aşık kili üzerinde bir miktar daha yüksek seyrettiğı gözlenmektedir (Şekil 4.6). Kalsiyum karbonat oranı azaldıkça Cd adsorpsiyonunda bir miktar artış belirlenmiştir. Bu durumda toprağın kalsiyum karbonat içeriğı ile Cd adsorpsiyonunun ters orantılı olduğu düşünölmektedir. Düşük karbonat içeriğine sahip killi topraklarda daha yüksek Cd adsorpsiyonu beklenebilmektedir. En düşük Cd adsorpsiyonu kil içeriğı en düşük olan (% 39) Maşuk kilinde gözlenmiştir. Bu durumda topraklarda kil oranının Cd adsorpsiyonu ile doğru orantılı olduğu ifade edilebilir. Topraklarda kil içeriğı arttıkça adsorpsiyon artmakta, tersi olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) oranı arttıkça Cd adsorpsiyonu azalmaktadır.

Kadmiyum adsorpsiyonunda pH'ın etkisini belirlemek için yapılan deneylerde her üç adsorban için Cd adsorpsiyonunun pH artışından etkilendiğı görölmüştür. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda İsaören kili üzerinde pH değeri 2' den 9' a yükselirken Cd adsorpsiyon yüzdesinin % 14'ten % 93'e Maşuk kili üzerinde pH değeri 3'ten 7'e yükselirken Cd adsorpsiyonunun % 13'ten % 99.5'e, Aşık kili üzerinde ise pH değeri 2'den 9'a yükselirken Cd adsorpsiyonunun % 8'den % 99.51'e yükseldiğı görölmüştür. Çözeltinin pH değeriindeki artışa paralel olarak adsorplanan iyon miktarı genel olarak artmakta, ancak belirli bir değerden sonra İsaören Kili ve Aşık Kili üzerinde azalma olduğu, ancak Maşuk Kili üzerinde sabitlendiğı görölmektedir. Bunun nedeni, çözeltideki adsorplanan iyonların ve adsorban yüzeyindeki atom ve moleküllerin, pH değışimi ile birlikte oluşan yeni

iyonlarla etkileşim göstermesi şeklinde açıklanmıştır. Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan analizlerde, düşük sıcaklık değerlerinde her üç adsorban için Cd adsorpsiyonu düşük sonuçlar vermiş olup sıcaklık değerlerinin yükselmesi ile Cd adsorpsiyon oranının İsaören ve Maşuk killerde azaldığı, Aşık kilinde ise değişkenlik gösterdiği kaydedilmiştir.

Giles sınıflandırmasına göre her üç toprak örneği üzerinde Cd adsorpsiyonu tipik olarak toprağın Cd için yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade eden L tipi izoterme uyum sağlamıştır. İsaören, Maşuk ve Aşık killeri üzerinde kadmiyum adsorpsiyonunun L tipi izoterm eğrileri oluşturması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığını göstermiştir. R^2 değerlerinin yüksek oluşu bunu desteklemiştir. Kadmiyum adsorpsiyonunda Q_0 (mg/g) Langmuir sabiti tüm killer için birbirine yakın değerlerde kaydedilmiş olup Aşık kili üzerinde 2.83 mg/g ile diğer ikisine göre biraz daha yüksek bulunmuştur. Q_0 değeri 2.46 mg/g ile en düşük Maşuk kili üzerinde belirlenmiştir. Diğerlerine göre daha düşük kil oranına sahip Maşuk kilinde Cd adsorpsiyonu biraz daha düşük kaydedilmiştir. Kadmiyum adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyumun Langmuir izotermine göre daha zayıf olduğu görülmüştür.

5.2. Öneriler

Simectit tipi killerde Cd adsorbe edilip ve bu sayede bitkiye geçişi zorlaşacağı beklenmektedir. Kil içeriği yüksek toprakların, tarımsal faaliyetlerin yoğun yapıldığı bölgelerde veya katı atık düzenli depolama alanlarında yeraltı sularına kadmiyum karışması riskini azaltması beklenmektedir. Kadmiyumun toprakların kil yüzeylerinde adsorbe olacağı ve yeraltı suyuna ulaşması sürecinin zaman alacağı düşünülebilir. Kadmiyum tarımda kullanılan fosfor içerikli gübrelerde bulunabilmektedir. Çünkü fosfor içerikli gübrelerin elde edildiği doğal fosfat rezervleri bağlı halde kadmiyum barındırır. Dolayısıyla yoğun tarım faaliyetlerinin olduğu bölgelerde topraklarda kadmiyum birikimi beklenir. Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak, toprakların kireç içeriğinin artması kadmiyum adsorpsiyonunu azaltacağından özellikle kireç içeriği yüksek topraklarda veya özel nedenlerle toprağa yapılan kireç uygulamalarında yeraltı sularına kadmiyum ulaşma

ihtimalinin göz önünde bulundurulması önerilebilir. Toprakta kadmiyum desorpsiyonunu neden olabilecek uygulamalarda büyük dikkat gerekir. Bu uygulamalarda kadmiyumun topraktaki mobilitesi artacağı için yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenme riski de fazlalaşacaktır. Dolayısıyla desorpsiyon çalışmasına da başlama imkanı ortaya çıkacaktır. Sağanak yağışın beklendiği dönemlerde yine bu uygulamalar bazı riskler taşıyacaktır. Bunu önlemek için aşırı sulamadan sakınılması gerekecektir.

Topraktaki adsorpsiyonu yüksek olan kadmiyumun pH veya sıcaklıktaki ani bir değişim sebebiyle toprağa beklenenden daha büyük oranlarda adsorbe olması toprakta bu toksik ağır metalin birikimine neden olacaktır. Kadmiyum adsorpsiyonunun ortamın pH'sı ve sıcaklığından ne şekilde etkileneceğinin bilinmesi ile Cd adsorpsiyonunu değiştiren çevresel şartlar daha iyi anlaşılacak ve çevreye verilen zararlar en aza indirgenebilecektir.

Mevsimsel değişiklikler ile birlikte tarımda kullanılan gübreler, toprakta sıcaklık ve pH farklılaşmasına yol açmaktadır. Bu farklılaşmanın kadmiyumun topraktaki adsorpsiyon veya desorpsiyon olayında büyük rol oynadığı bilinmelidir. Dolayısıyla gübre kullanımına dikkat edilmesi ve gübrenin toprak pH'sını asidik veya bazik olarak hangi yönde değiştirebileceğinin doğru tahmin edilmesi önemlidir.

Ayrıca ziraat ve bitki besleme açılarından bakılacak olursa, İsaören, Maşuk ve Aşık köy toprakları kadmiyumu çok iyi adsorbe edecekleri için kadmiyumun aşırı sulama veya yağışlarda ortamdan uzaklaşmaması durumunda bitki ve ürünlerde kadmiyum birikimi olabilecektir. İnsan veya hayvanlar tarafından bu ürünlerin tüketilmesi, toksik bir element olan kadmiyumun canlı bünyede birikmesine neden olabilir. Bu durumun da ziraatçilerimiz tarafından dikkate alınması önerilmektedir.

Doğal bölge topraklarında bulunan kil içeriğinin etkin adsorban olarak kullanılabilme alternatifleri de araştırılmalıdır. Şanlıurfa iline bağlı İsaören, Aşık ve Maşuk bölge topraklarında killerin bol bulunmaları ve maliyetlerinin düşük olması, kullanım imkanlarını da uygun hale getirmektedir. Dolayısıyla aktif karbon gibi

yüksek maliyetli adsorbanlar yerine bu tip killerin çalışmalarda kullanılması ağır metal giderimi için daha uygun ve ekonomik olabilir.



KAYNAKLAR

- ABOLLINO, O., ACETO, M., MALANDRINO, M., SARZANI C. and MENTASTI, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite, effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37: 1619-1627.
- AKBAL, F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 455-458.
- AKKURT, F., ALICILAR, A. ve ŞENDİL, O., 2002. Sularda bulunan nitratin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması. *Gazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17(4): 83- 91.
- AL-ASHEH, S., BANAT, F. and MOHAI, F., 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones. *Chemosphere*, 39 (12): 2087-2096.
- ALMEIDA, J. A., DINIZ, Y.S., MARQUES, S.F.G., FAINE, L.A., RIBAS, B.O., BURNEIKO, R.C., and NOVELLI, E.L.B., 2002. The Use of The Oxidative Stres Responses as Biomarkers in Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) Exposed to In Vivo Cadmium Contamination *Environment International*, 27: 673-679.
- ALMEIDA, J. A., NOVELLI, E.K.B., SILVA, M.D.P., and JUNIOR, R.A., 2001. Environmental cadmium Exposure and Metabolic Responses of Nile Tilapia, *Oreochromis niloticus*, *Environmental Pollution*, 114: 169-175.
- ALYÜZ, B. ve VELİ, S., 2005. Ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler. *Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Kocaeli, 2005/3.
- ATKINS, P. W., 2001. *Physical chemistry*. 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 578s.
- BAMGBOSE J.T., ADEWUYI S., BAMGBOSE O. and ADETOYE A.A., 2010. Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. *African Journal of Biotechnology*, 9(17): 2560–2565.
- BAY, S., GREENSTEIN, D., SZALAY, P., and BROWN, D., 1990. Exposure of Scorpionfish (*Scorpaena guttata*) to Cadmium: Biochemical Effects of Chronic Exposure. *Aquatic Toxicology*, 16: 311.
- BOWEN, H.J.M., “Environmental Chemistry of the Elements”, Academic Pres, London, (1979).
- BROWN, P.A., GILL, S.A. and ALLEN, S.J., 2000. Review Paper. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34 (16): 3907-3916.
- BİLGİÇ, B., 2013. Bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killler üzerinde adsorpsiyonu. *Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi Şanlıurfa*.
- ÇAĞLAR, B., 2003. Çeşitli kaolin-organik molekülleri ara-yüzey kompleksleri.

- Doktora Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- ÇELİK B., 2010. Şırnak külünün kadmiyum (II) ve çinko(II) adsorpsiyonunun araştırılması. Yüksek Lisan Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- ÇEVİK, T., TOP, S., SEKMAN, E., YAZICI, R. ve BİLGİLİ, S., 2008. Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Bölümü, İstanbul.
- DAVİS, J.A., KENT, D. B., Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Mineral-Water Interface Geochemistry, Rev. Mineral., 23, Edited by M.F. Hochella and A.F. White, Mineral, Soc. of Am., Washington, s.177-259, (1990).
- DİLEKOĞLU, M.F., 2003. Beyaz urfa taşının sulu ortamda Cd^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerini adsorplama kinetiğinin araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İstanbul s.xiv
- ERDEM, A.F., 2015. Demir ve manganın karbonatça zengin killere üzerinde adsorpsiyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi Şanlıurfa.
- FREEDMAN, B., 1995. Environmental ecology, the ecological effects of pollution. Disturbance and Other Stresses, Academic Press, 27s.
- FİLİZ, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 123s.
- FOULKES, E. C., 1980. Some Determinants of Intestinal Cadmium Transport in the Rat. Journal of Environmental Pathology and Toxicology, 3: 471-481.
- GÜNEY, 2010. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması. Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi İzmir
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H. and NAKHAVA, S. N., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. J. Chem. Soc., 111: 3973-3993.
- HEATH, A.G., 1995. Water Pollution and Fish Physiology, 2nd edition, CRC press, New York, USA, 359s.
- HIZAL, D., 2006. Adsorption of olive leaf antioxidants on silk fibroin. İzmir Fen Bilimleri ve Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, s. 24-25.
- JOHN H. Duffus, Howard G.J. Worth, "Fundamental toxicology for chemists", Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, c 1996
- KARABULUT, S., KARABAKAN, A., DENİZLİ, A. and YÜRÜM, Y., 2000. Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. Separation and Purification Technology, 18: 177-184.

- KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., GÜVEN, A. ve TİMUR, S., 2003. Metallerin çevresel etkileri –I. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, 136:47-53.
- KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., GÜVEN, A., TİMUR, S. “Metallerin Çevresel Etkileri”, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, (2003).
- KARAKAYA, G., 2008. Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi , Kütahya, 55s.
- KESRAOUI-OUKI, S., C. R. and PERRY. R., 1993. Effects of Conditioning and treatment of Chabazite anad Clinopilitolite Prior To Lead and Cadmium Removal. Environ. Sci. Technol, 27: 1108-1116.
- KOÇYİĞİT, 1999. Sulardaki Kadmiyum kirliliğinin dolgulu kolonlarda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi” Yüksek lisans tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ekim 1999, Ankara.)
- KUŞÇU, M., 2001. Endüstriyel kayaçlar ve mineraller. Süleyman Demirel Üniversitesi. Yayın No:10, Isparta, 381s.
- LARSSON, A., HAUX, C., and SJOBECK, M., 1985. Fish Physiology and Metal Pollution: Results and Experiences from Laboratory and Field Studies. Ecotoxicology and Environmental Safety, 9: 250-281.
- LOTENBACH, B., KREBS, R., FURRER, G., GUPTA, S. K., SCHULIN, R. 1998. Immobilization of Cadmium and Zinc in Soil by Al-Montmorillonite and Gravel Sludge. European Journal of Soil Science. 49: 141–148.
- MALANDRINO M., ABOLLINO O., GIACOMINO A., ACETO M. and MENTASTI E., 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. Journal of Colloid and Interface Science, 299: 537–546.
- MASUTTI, C. S. M., 2003. Fate of Fipronil in Soils under Sugar Cane Cultivation from the Northeast of Brazil: Sorption and Degradation. University Saskatchewan, Department of Soil Science, Ph Thesis, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 20, 22, 25pp.
- MUSİAL, C. J. ve UTHE., J. F., Heavy Metals in the Enviroment, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 66 (1983) 290–293.
- ÖZAŞIK Ü. A., 2002. Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanık asidin etkisi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- ÖNCÜ, E., 2006. Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 29s.
- ÖZCAN, S., 2010. Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği. Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Yunus Emre Kampüsü. Eskişehir, s-52.

- RUTHVEN, D. M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley a 1968. American Elsevier, New York, NY, 289-298.nd Sons, New York.
- SARIKAYA, Y., 2004. Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 940s.
- SARKAR, A.R., DATA, P.K. and SARKAR, M., 1996. Sorption recovery of metal ions using gel modified with salicylaldoxime. Talanta, 43: 1857-1862.
- SINGH, S. P., MA, L.Q. and HARRIS, W.G. 2001. Heavy metal interactions with phosphatic clay. Journal of American Quality, 30: 1961–1968.
- SIEGEL, F., 2002. Environmental geochemistry of potentiall toxic metals. Verlag Berlin Heidelberg, New York, 12s.
- TAN, K. H., MUDGAL, V. G. and LEONARD, R. A., 1975. Adsorption of Poultry Litter Extracts by Soil and Clay. Environ. Sci. Technol, 9: 132-135.
- TAN, K. H., 1998. Principles of Soil Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 177-292.
- TCHOBANOGLIOUS, G. and BURTON, F.L, 1991. Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse. 3. ed., McGraw-Hill, Inc. Singapure: 756-759.
- TEKER, M., 1991. Katı maddelerde adsorpsiyon yolu ile havanın oksijen ve azotunun ayrılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, 52s.
- TÜRK TABİPLERİ BİRLİĞİ. “İnsan Sağlığını Etkileyebilecek Unsurlarda Türk Tabipleri Birliği Görüşü”, Ankara, (2005).
- TÜRKYILMAZ, H., 2011. Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 85s.
- TORREBLANCA, A., RAMO, J. D., ARNAU, J. A., and DIAZ-MAYANS, J., 1989. Cadmium, Mercury, and Lead Effects on Gill Tissue of Freshwater Crayfish *Procambarus clarkii* (Girard). Biological Trace Element Research, 21: 343-347.
- WADA, K. and INOUE, T., 1973. Adsorption of Humified Clover Extracts by Various Clays. Trans. 9th Int. Cong. Soil Sci., Vol. 3, Adelaide, Australia, 1968. American Elsevier, New York, NY, 289-298.
- WANG X. and Lİ Y., 2011. Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals. Journal of Hazardous Materials, 189 (2011): 719–723
- LENNTECH. Com/Periodic-chart-elements/Cd-en.htm, 1 Aralık 2006.
- WIEDER, R.K., 1990. Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. Water, Air and Soil Pollution, 53: 391-400.
- YAVUZ, Ö., ALTUNKAYNAK, Y. and GÜZEL, F., 2003. Removal of copper,

nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water Research, 37: 948-952.

YILDIZ, S., 1995. Fizikokimya. 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya.

YÖRÜKOGULLARI, E., 2000. Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskişehir, s.23-25.

YÜCEL, Ü., 1992. Zeolitde çözültiden adsorpsiyon. Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

QADEER, R. and HANİF, J., 1993. Adsorption of uranium in the presence of different cations on activated charcoal. Journal of The Chemical Society of Pakistan, 15 (4): 227-230.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Melik SAĞIR
Uyruğu :T.C.
DoğumYeri veTarihi :Diyarbakır, 01.09.1984
Telefon :0536 960 18 00
Fax : ---
e-mail :melikferat@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:Yabancı Dil Ağırlıklı Ziya Gökalp Lisesi, Merkez, Diyarbakır	2005
Üniversite	:Harran Üniversitesi, Mühendislik Fak., Çevre Mühendisliği, Şanlıurfa	2013
YüksekLisans	:Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Şanlıurfa	2016

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-2016	Pak-Çev Arıtma Müh. İnş. San. ve Tic Ltd.Şti.	Çevre Mühendisi

UZMANLIK ALANI

Bakır ve Çinkonun Boksit ve Montmorillonit Tipi Killer Üzerinde Adsorpsiyonu

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

EKLER

EK 1. Toprak Analiz Raporu



T.C.
GIDA TARIM ve HAYVANCILIK BAKANLIĞI
TARIMSAL ARAŞTIRMALAR VE POLİTİKALAR GENEL MÜDÜRLÜĞÜ
GAP TARIMSAL ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ / ŞANLIURFA

TOPRAK ANALİZ RAPORU

Rapor Sayısı :16-17-18-19
Rapor Tarihi :25.02.2015
T.C. Kimlik No :

Adı Soyadı :DİLEK ATASOY
İli/İlçesi :ŞANLIURFA/
Köyü/Mevkii :HARRAN ÜNİVERSİTESİ

Örneğin Alındığı Yer (Ada/Parsel)	Der. (cm)	Su ile Doy %	E.ilet. E.C.x 10 ³ (mS)	Kireç (CaCO ₃) (%)	Su ile doymuş Toprakta p.H	Bitkilere yararlı besin mad.leri kg/da		
						Fosfor P ₂ O ₅	Potas K ₂ O	Organik Mad.(%)
İsa ören	0-20	74	0,78	26,9	7,32	5,10	126	1,30
Orta kargılı	0-20	72	0,79	26,2	7,40	4,12	129	1,05
Maşuk	0-20	70	0,50	26,6	7,25	4,20	84	1,33
Aşık köyü	0-20	74	0,87	5,7	7,46	3,04	360	1,06

Kum (%)	Kil (%)	Silt (%)	Bünye
1. 17,28	61,44	21,28	Killi
2. 21,28	57,44	21,28	Killi
3. 31,28	39,44	29,28	Killi Tın
4. 17,28	63,44	19,28	Killi

Melih KARAGÖKTAŞ
Ziraat Yüksek Mühendisi