

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

**DOĞAL ve AKTİVE EDİLMİŞ VAN GÖLÜ SEDİMENT (DİP ÇAMURU)
ÖRNEKLERİNİN BAZI AĞIR METALLERLE ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM ve TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN : İhsan ALACABEY
DANIŞMAN : Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL

VAN-2014

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

**DOĞAL ve AKTİVE EDİLMİŞ VAN GÖLÜ SEDİMENT (DİP ÇAMURU)
ÖRNEKLERİNİN BAZI AĞIR METALLERLE ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM ve TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: İhsan ALACABEY

VAN-2014

Bu tez çalışması Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 2010 – FBE – D126 nolu proje ile desteklenmiştir

KABUL VE ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL danışmanlığında, İhsan ALACABEY tarafından hazırlanan “Doğal ve aktive edilmiş van gölü sediment (dip çamuru) örneklerinin bazı ağır metallerle adsorpsiyonunun izoterm ve termodinamik analizi” isimli bu çalışma tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../..... Gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

İhsan ALACABEY

ÖZET

DOĞAL ve AKTİVE EDİLMİŞ VAN GÖLÜ SEDİMENT (DİP ÇAMURU) ÖRNEKLERİNİN BAZI AĞIR METALLERLE ADSORPSİYONUNUN İZOTERM ve TERMODİNAMİK ANALİZİ

ALACABEY, İhsan
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL
Mayıs 2014, 141 sayfa

Bu çalışmada Van Gölü sedimenti ile ağır metallerin ilişkisi (Cr, Co, Cd) kesikli sistem reaktörü kullanılarak saptanmaya çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, doğal ve asit aktivasyonu yapılmış sedimentlerle yapılmıştır. Orijinal sedimentin yüzey alanı $7.512 \text{ m}^2/\text{g}$, asit ile aktive edilmiş sedimentin yüzey alanı $79.456 \text{ m}^2/\text{g}$ tespit edilmiş olup aktivasyon işlemi ile çok yüksek bir yüzey alanı elde edildiği ve mikro – mezo gözleklerdeki homojen oluşum da daha net görülmektedir. Suyun önemli fizikokimyasal özelliklerinden biri olan pH'nın adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisi ve değişen metal konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. İstenilen pH'ı elde etmek için nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. Böylelikle farklı pH' larda, ağır metaller ile sediment arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir. Denge adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi uygulanmıştır. Orijinal sediment ve asit ile aktive edilmiş sedimentin Langmuir izotermine uyum sağladığı bulunmuştur. Adsorpsiyon termodinamik parametreler hesaplanmıştır, ΔG° değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyon prosesinin hem orijinal hemde modifiye sediment üzerinde de kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

Anahtar kelimeler: Ağır metal, Adsorpsiyon, İzoterm, Sediment, Termodinamik

ABSTRACT

IZOTHERM, KINETIC and THERMODYNAMIC ANALYSIS of ADSORPTION of NATURAL and ACTIVATED LAKE VAN SEDIMENT (BOTTOM MUD) SAMPLES by SOME HEAVY METALS

ALACABEY, İhsan
phd, Chemistry Science
Supervisor: Assist. Prof.Dr. Ali Rıza KUL
May 2014, 141 pages

In the present study, it was tried to determine relation between Lake Van sediment and heavy metals (Cr, Co, Cd) using batch system reactor. Adsorption studies were carried out by natural and acid activated sediments. It was found that surface area of the original sediment was 7.512 m²/g, while that of the sediment activated by an acid was 79.456 m²/g, indicating that a very high surface area was obtained and a homogeneous structure formed at the micro-mesopores. Furthermore, impact of pH on adsorption mechanism, which is an important physicochemical properties water and effect of varying metal concentration were investigated. Nitric acid (HNO₃) was used to obtain desired pHs. Thus, different adsorptions were obtained between heavy metals and sediments at various pHs. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherms were employed for the equilibrium adsorption and it was established that the original sediment as well as the sediment activated by an acid fit Langmuir isotherm. Additionally, thermodynamic parameters for adsorption were calculated and finding of negative ΔG° values implies that adsorption process occurs spontaneously through both the original and the modified sediment.

Keywords: Heavy metal, Adsorption, Isotherm, Sediment, Thermodynamics

ÖN SÖZ

Bu çalışmamın oluşmasında, tez konusunun önerilmesinden tamamlanmasına kadar geçen sürede benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç Dr. Ali Rıza Kul'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesinde bulunan ve tezimi titizlikle oluşmasını sağlayan Hocalarım Sayın Doç. Dr. Mehmet ODABAŞI 'na ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Nursel DOSTBİL 'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin Karakterizasyon çalışmalarında engin akademik bilgisi ve tecrübesini benimle paylaşarak yardımlarını esirgemeyen Hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKÇAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı yapabilmem için Laboratuvarında çalışmamı sağlayan değerli Hocam Doç.Dr. Mehmet Doğru'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel Çalışmamda AAS'de numunelerin analizi için değerli vaktini ayıran sevgili arkadaşım Yrd. Doç. Dr. İbrahim Dolak 'a ve Dr. Cezmi KAYAN' a teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bugüne kadar her zaman yanımda olan ve de hep yanımda olacak olan, değerli arkadaşım ve kıymetli dostum Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALKAN' a teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında ve akademik kariyerimde daima destek bulduğum fedakar, cefakar **AİLEME**, tezimin son aşamasında bulduğum ama hiç kaybetmek istemediğim ve tezin oluşturduğu bütün yükleri güçlü motivasyonu ile teker teker üzerimden alan sevgili **EŞİME** sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışması Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2010 – FBE – D126 nolu proje ile desteklenmiştir, finansal yönden destekleyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

2014

İhsan ALACABEY

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Killer	1
1.1.1. Kil tarifi, mineralojisi ve kimyasal bileşimi	1
1.1.2. Bazı kil minerallerinin özellikleri	2
1.1.3. Killerin sınıflaması	3
1.2. Sediment	5
1.2.1. Sedimentte sorpsiyon ve iyon değişimi	8
1.2.1.1. Sorpsiyon	8
1.2.1.2. İyon değişimi	9
1.2.2. Sediment ağır metal ilişkisi	11
1.3. Ağır Metaller ve Etkileri	13
1.4. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması	17
1.5. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri	19
1.5.1. Kadmiyum (Cd)	19
1.5.2. Krom (Cr)	22
1.5.3. Kobalt (Co)	27
1.6. Adsorpsiyon	28
1.6.1. Fiziksel adsorpsiyon	31
1.6.2. Kimyasal adsorpsiyon	31
1.6.3. Yerdeğiştirme (iyon değişim) adsorpsiyonu	31
1.6.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler	32
1.6.4.1. Yüzey alanı	32
1.6.4.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri	32

1.6.4.3. Yabancı çözünenlerin etkisi	33
1.6.4.4. Ortam pH'ı	33
1.6.4.5. Sıcaklık	33
1.6.4.6. Adsorbanın cinsi	33
1.6.5. Adsorpsiyon dengesi ve izotermi	34
1.6.6. Adsorpsiyon eşitlikleri	35
1.6.6.1. Langmuir modeli	35
1.6.6.2. Freundlich modeli	38
1.6.6.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) modeli	39
1.6.6.4. Temkin izotermi	40
1.6.6.5. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	41
1.6.7. Adsorpsiyon termodinamiği	42
1.6.8. Adsorbanlar	46
1.7. Sedimentin Karakterizasyonunda ve Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan	
Aletsel Yöntemler	46
1.7.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	46
1.7.2. Gözenek dağılımı ve yüzey alanının belirlenmesi	49
1.7.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)	50
1.7.4. Termal (ısı) analiz yöntemi	52
1.7.4.1. TGA (termogravimetrik) analiz	52
1.7.4.2. DTA (diferansiyel termal analiz)	54
1.7.5. X-ışınları flüoresans analizi (XRF) ve x-ışını difraksiyon	
analizi (XRD)	57
1.7.5.1. X-ışınları flüoresans analizi (XRF)	57
1.7.5.2. X-ışını difraksiyon analizi (XRD)	60
1.7.6. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)	61
1.7.6.1. Temel kavramlar	61
1.7.6.2. Engellemeler	69
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	73
3. MATERYAL VE METOT	78
3.1. Kullanılan Kimyasallar	78
3.2. Orijinal Sedimentin Gölden Alınması	78

3.3. Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Hazırlanması	78
3.4. Adsorpsiyon Deneyleri	79
3.5. Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Karakterizasyonu	80
3.5.1. Yüzey morfolojisi	80
3.5.2. Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi	80
3.5.3. FTIR çalışmaları	81
3.5.4. DTA – TGA çalışmaları	81
3.5.5. XRF - XRD çalışmaları	83
4.BULGULAR	84
4.1. Yüzey Morfolojisi	84
4.2. Yüzey Alanı Ölçümleri	85
4.3. Yüzey Hacmi Ölçümleri	88
4.5. DTA – TGA Çalışmaları	91
4.6. XRF - XRD Çalışmaları	92
4.7. Orijinal Sedimentin Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	95
4.8. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	96
4.9. Orijinal Sedimentin Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi	97
4.10. Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi	98
4.11. Adsorpsiyon İzotermi	99
4.12. Temkin İzotermi	107
4.13. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	113
4.14. Adsorpsiyon Termodinamiği	120
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	123
KAYNAKLAR	127
ÖZ GEÇMİŞ	141

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. 1. İndirgenmiş ve yükseltgenmiş metal bileşikleri	10
Çizelge 1. 2. Maksimum metal adsorpsiyonu ve pH ilişkisi	12
Çizelge 1. 3. Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler	15
Çizelge 1. 4. Kromun fiziksel özellikleri	22
Çizelge 1. 5. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki	37
Çizelge 1. 6. Infrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları	50
Çizelge 1. 7. ASS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri	65
Çizelge 4. 1. Orjinal Sedimentin XRF tablosu (Bileşenlerin % değerleri)	93
Çizelge 4. 2. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin XRF tablosu (Bileşenlerin % değerleri)	93
Çizelge 4.3. Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4.0)	101
Çizelge 4.4. Co(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4)	102
Çizelge 4.5. Cd(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:6.0)	103
Çizelge 4.6. Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4)	104
Çizelge 4.7. Co(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4.0)	105
Çizelge 4.8. Cd(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:6)	106
Çizelge 4.9. Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4.0)	107
Çizelge 4.10. Co(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4.0)	108
Çizelge 4.11. Cd(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:6.0)	109
Çizelge 4.12. Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4)	110
Çizelge 4.13. Co(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4.0)	111

Çizelge 4.14. Cd(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:6.0)	112
Çizelge 4.15. Cr(III) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)	114
Çizelge 4.16. Co(II) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)	115
Çizelge 4.17. Cd(II) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:6.0)	116
Çizelge 4.18. Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)	117
Çizelge 4.19. Co (II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)	118
Çizelge 4.20. Cd(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:6)	119
Çizelge 4.21. Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:4.0)	121
Çizelge 4.22. Co(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:4.0)	121
Çizelge 4.23. Cd(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:6.0)	121
Çizelge 4.24. Cr(III) iyonlarının asit ile aktive edilmiş sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:4.0).....	122
Çizelge 4.25. Co(II) iyonlarının asit ile aktive edilmiş sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:6.0)	122
Çizelge 4.26. Cd(II) iyonlarının asit ile aktive edilmiş sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:6.0).....	122

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sedimenti oluşturan mineral yapının dane çapına göre sınıflandırılması	6
Şekil 1.2. Ağır Metal Etkilerinin Derişimle Değişimi.	16
Şekil 1.3. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi	18
Şekil 1.4. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi	29
Şekil 1.5. BET izoterminin şekil olarak gösterimi	39
Şekil 1.6. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı	44
Şekil 1.7. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü	48
Şekil 1.8. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü	52
Şekil 1.9. Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri	53
Şekil 1.10. Diferansiyel ısı analiz cihazı	55
Şekil 1.11. EDXRF	59
Şekil 1.12. WDXRF	59
Şekil 1.13. Oyuk Katot Lambası	61
Şekil 1.14. AAS' de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım (a) Sürekli ışık kaynağının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (b) atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma, (c) oyuk katot lambasının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (d) atomların absorpsiyonu nedeniyle oyuk katot lambasının şiddetindeki azalma	63
Şekil 1.15. Ön karıştırmasız yakıcı	64
Şekil 1.16. Ön-karıştırmalı yakıcı	64
Şekil 1.17. Elektro termal atomlaştırıcı	66
Şekil 1.18. Platform tekniği	67
Şekil 1.19. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri: (a) Tek ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre, (b) Çift ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre	69
Şekil 1.20. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü	72
Şekil 4.1. Orijinal Sedimentin SEM Mikrofotografı	84
Şekil 4.2. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin SEM Mikrofotografı	85
Şekil 4.3. Orijinal Sedimentin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	86
Şekil 4.4. Asit ile Aktive edilmiş Sediment adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	86
Şekil 4.5. Orijinal Sedimenta ait gözenek boyut dağılımı	87
Şekil 4.6. Asit ile Aktive edilmiş Sedimente ait gözenek boyut dağılımı	88
Şekil 4.7. Orijinal Sedimentin FTIR spektrumu	89

Şekil 4.8. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin FTIR spektrumu	90
Şekil 4.9. Orjinal Sedimentin DTA – TGA eğrileri	91
Şekil 4.10. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin DTA – TGA eğrileri	92
Şekil 4.11. Orjinal Sedimentin XRD spektrumu	94
Şekil 4.12. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (C_1 : 25 ppm, T_1 :298 K)	95
Şekil 4.13. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (C_1 : 25 ppm, T_1 :298 K)	96
Şekil 4.14. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi [Co(II) ve Cr(III) pH:4, Cd(II) pH:6, T_1 : 298K]	97
Şekil 4.15. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi(Co(II) ve Cr(III) pH:4, Cd(II) pH:6, T_1 : 298K)	98
Şekil 4.16. Orjinal sediment üzerine Cr(III) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4)	101
Şekil 4.17. Orjinal sediment üzerine Cr(III) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH:4)	101
Şekil 4.18. Orjinal sediment üzerine Co(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4)	102
Şekil 4.19. Orjinal sediment üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH:4)	102
Şekil 4.20. Orjinal sediment üzerine Cd(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:6)	103
Şekil 4.21. Orjinal sediment üzerine Cd(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH:6)	103
Şekil 4.22. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4)	104
Şekil 4.23. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:4).....	104
Şekil 4.24. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)	105
Şekil 4.25. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:4.0).....	105

Şekil 4.26. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)	106
Şekil 4.27. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:6).....	106
Şekil 4.28. Orijinal Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0).....	107
Şekil 4.29. Orijinal Sediment üzerine Co(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0).....	108
Şekil 4.30. Orijinal Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:6.0).....	109
Şekil 4.31. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)	110
Şekil 4.32. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)	111
Şekil 4.33. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)	112
Şekil 4.34. Orijinal sediment üzerine Cr(III) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)	114
Şekil 4.35. Orijinal sediment üzerine Co(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)	115
Şekil 4.36. Orijinal sediment üzerine Cd(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)	116
Şekil 4.37. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Dubinin- Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)	117
Şekil 4.38. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Dubinin- Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)	118
Şekil 4.39. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Dubinin- Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)	119

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişimi (kJ/mol K)
μg	Mikrogram
b	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabiti (kJ/mol)
C_a	Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal derişimi (mg/L)
C_o	Başlangıç Konsantrasyonu
dt	Zaman değişimi
d Θ	Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim
E	Adsorpsiyon Enrjisi
g	Gram
k_{D-R}	Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabiti
K	Kelvin (sıcaklık)
k_a	Adsorpsiyon sabitleri
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
k_d	Desorpsiyon sabitleri
K_F	Freundlich denklem sabiti
K_t	Temkin izoterm sabitini (L/mg)
mg	Miligram
n	Adsorpsiyon yoğunluğu, sabit
nm	Nanometre

pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
ppm	1 litre çözeltideki çözünen maddenin mg cinsinden miktarı, mg/L
q _e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q _m	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
R	İdeal Gaz sabiti
R _L	Langmuir izoterminde boyutsuz sabit ayırma faktörü
T	Mutlak sıcaklık (K)
ε	Polanyi potansiyeli
μm	Mikrometre
Θ	Adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ICP-AES	İndüktif Çiftli Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
TSE	Türk Standardları Enstitüsü
TÜDAV	Türk Deniz Araştırmaları Vakfı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-ışını Difraksiyon Analizi
XRF	X-ışınları Flüoresans Analizi

1.GİRİŞ

1.1. Killer

1.1.1. Kil tarifi, mineralojisi ve kimyasal bileşimi

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 de tane büyüklüğü 4 mikrondan ($1/256$ mm) daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir.

Kil terimi jenezi belirtmez. Terim, hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma mahsulleri için, hem de sedimentasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılır.

Genel olarak kil, muayyen bir kristal bünyesine sahip, tabii, toprağımsı, ince taneli, muayyen miktarda su katıldığı zaman plâstikliği artan bir malzemedir.

Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından müteşekkil olduğu anlaşılmıştır.

Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır.

Killer içinde kil minerallerine ilâveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller «kil olmayan malzeme» olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler.

Killerin teşekkül tarzını ve hangi şartlar altında meydana geldiklerini öğrenmek için bazı sentezler yapılmıştır. Bu sentezlerden şunları söyleyebiliriz:

- a) Yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler;
- b) Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraçlarla yapılan sentezler;

c) Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler.

Düşük ısı ve basınç altında ve asidik Ortamda kaolinit tipi mineral teşekkül etmekte, halbuki alkali iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu muayyen bir miktarın üzerinde ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir. Magnezyumun varlığı montmorillonitin teşekkülüne yol açar. 350 °C'nin üstündeki sıcaklıkta ve orta dereceli basınç altında kaolinit yerine pirofillit teşekkül eder. Al_2O_3 nispeti biraz artarsa, böhmit meydana gelir. Daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda diğer alüminyum fazları gelişir. Metalik cevherlerin civarında hidrotermal faaliyet sonucu kilimsi ayrışma mahsulleri de teşekkül eder. Böyle ayrışma mahsulleri aynı zamanda sıcak kaynaklar ve gayzerlerle ilgili olarak da bulunabilir.

A. Bateman, epitermal damarlardaki ayrışma zonunun dar olduğunu, halbuki mesotermal damarlarda geniş ve ayrışmanın şiddetli olduğunu söyler. Hipotermal damarlarda ayrışma mahsulleri genel olarak kilimsi değildir.

Killer kimyasal bileşim bakımından çok değişkendirler. Saf kaolinit ile fazla miktarda yabancı maddeleri ihtiva edenler arasında değişik bir sıralanma gösterirler. Killerin kimyevî analizleri nadiren kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede kullanılırlar, fakat X ışınları difraksiyonu ve diferansiyel termik analizler gibi tanıma metotları için iyi bir yardımcı usuldür.

Kaolin tipi mineraller umumiyetle montmorillonit, illit ve klorit tipi minerallerden SiO_2/Al_2O_3 oranıyla ayrılırlar. Bu oran iyi kaolin veya kaolinit killlerinde takriben 2/1 olup, diğerlerinde ise 3/1'dir. Kimyasal analizler, meselâ seramiğin muhtelif kullanma sahalarında demir muhtevasının çok düşük olması veya bazı refrakterlerde alüminyum muhtevasının muayyen bir yüzdenin üstünde olması icap ettiği hallerde ehemmiyet kazanmaktadır.

1.1.2. Bazı kil minerallerinin özellikleri

Sınıflama bahsinde adı geçecek olan bazı kil mineralleri hakkında kısaca bir malumat vermek faydalı olacaktır. Allofan-amorf, çok değişebilir bileşimde alüminosilikat jeli hidratıdır. Ekseriya halloyisitle beraber bulunur ve camsı görünüştedir. Saf malzeme temiz ve renksiz olmakla beraber, mineral mavi - soluk yeşil kahverengi veya

sarı olabilir. X ışınları bilgilerine göre tamamen amorf değildir, camdan daha düzenli bir yapısı vardır.

Kaolin grubu mineralleri sulu alüminyum silikatlarıdır. Yaklaşık olarak $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ şeklinde ifade edilebilir. Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Dikit ve nakrit bazı hidrotermal çökeltiler hariç, nadiren bulunur.

Halloyisit kimyasal bileşimi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Halloyisit 60°C 'de suyunu kaybetmekle metahalloyisite dönüşür. Kaolinit 1000°C civarında ısıtılırsa, mullit kristalleri teşekkül etmektedir.

Montmorillonit, teorik olarak $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dur. Fakat teorik formülden, şebeke yapısına giren ilâvelerle değişebilir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman sosonit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir. Hektorit aynı zamanda lityum da ihtiva eder.

Vermikülit, eşboyutlu, genişleyebilen bir mineraldir. Montmorillonitten, onun kadar genişlememesi ve tabakaların istifinde daha az düzenlilik görülmesi bakımından ayrılır.

İllit, mikaya benzer kil minerallerine verilen genel bir isimdir. Potasyum iyonlarının birim tabakaları arasında köprü vazifesi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler. Kloritlerin yapısını münavebeli mika ve brunit tabakaları sağlar. Sepiolit bir sulu magnezyum silikatıdır. Yapı bakımından atapuljitten ayrılır.

Poligorsikit, sepiolitteki Mg iyonlarının kısmen Al iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda teşekkül eden ve sepiolit ile atapuljit arasındaki mineral grubuna verilen isimdir.

1.1.3. Killerin sınıflaması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, bulundukları ortamlarına göre muhtelif yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır.

R.E. Grim'in «Clay Mineralogy» isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir:

I. Amorf olanlar: Allofon grubu

II. Kristalin olanlar :

A. İki tabakalı tipler (levhavi yapılar bir adet silis tedraederi tabakası ile bir adet alüminyum oktaederi tabakasından ibarettir)

1. Eşboyutlu olanlar :

Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit.

2. Uzamış olanlar: Halloyisit grubu

B. Üç tabakalı tipler (levhavi yapılar 2 silis tedraederi tabakasıyla 1 adet merkezi dioktaedral veya trioktaedral tabakadan ibarettir

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a) Eşboyutlu olanlar:

Montmorillonit grubu: montmorillonit, sasonit, vb.

b) Uzamış olanlar:

Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar: İllit grubu

C. Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri)

Klorit grubu:

D. Zincir yapılı tipler (Hornblende benzer silis tedraederi zincirleri birbiriyle Al ve Mg atomlarını ihtiva eden hidroksiller ve oktaedral oksijen gruplarıyla bağlanır.)

Atapuljit, sepiolit, paligorsikit.

Th. F. Bates «Selected Electron Micrographs and other Fine-grained miner- als» isimli neşriyatında killeri dört grupta toplamıştır. Bunu sınıflandırmadan ziyade o araştırma için yapılmış bir gruplandırma olarak kabul etmek lâzımdır.

Kaolin grubu: kaolinit, halloyisit, allofan, dikit.

Serpantin grubu : krizotil, antigorit, pikrolit.

İllit grubu : illit, glokonit.

Montmorillonit grubu : montmorillonit, hektorit, atapuljit, sepiolit.

H. Ries «Clays, Origin and Properties and Uses» isimli kitabında killeri aşağıdaki şekilde sınıflar:

A. Kalıntı killeri:

1.Kaolinler: a) Damarlar, damarların ayrışmasıyla;

- b) Battaniye şeklinde damarlar, magmatik veya metaformik sahalarındaki ayrışma sonucu;
- c) Replâsman (ornatma) yatakları;
- d) Tabakalı yataklar, feldspatik kumtaşlarından türerler.

2.Kırmızı pişen killler, çeşitli kayaçlardan türerler.

B. Kolloidal killler, heyelan kitleleridir.

C. Taşınma sonucu meydana gelen killler

1.Sedimenter olanlar

- a) Denizel,
- b) Gölsel,
- c) Alüvyon ovaları
- d) Haliç,
- e) Delta.

2.Buzul killeri.

3.Rüzgâr sürüklemesinin meydana getirdiği killler, lös killeri.

Yukarıda sayılanlardan A grubunda olanlar bulunduğu yerde teşekkül ettiği için primer killerdir. B ve C grubundakiler sekonder killerdir (Akıncı, 1968).

1.2. Sediment

Sediment, nehirlerin, göllerin, koyların, haliçlerin ve okyanusların tabanında yer alan yeryüzü katmanıdır. Yeryüzündeki birçok alan gibi, özellikle akarsu ve göllerin tabanındaki sediment, tortul kayaçlardan oluşmaktadır. Bu kütlelerin özellikleri kökenlerine ve taşınım yollarına bağlıdır. Sedimentin taşınımında rüzgar ve su önemli rol oynar. Sediment, organik madde ile karışık halde olan kil, silt ve kumu içeren çok ince, orta ve kaba daneli minerallerin karışımından oluşur (Şekil 1.1.).

Dane Çapı	Zemin Cinsi	
256 mm ve üzeri	Kaya	Çakıl
64 - 256 mm	Taş	
2 - 64 mm	Çakıl taşı	
0.0625 - 2 mm	Kum	
0.002 - 0.0625 mm	Silt	
0.002 mm ve daha küçük	Kil	

Şekil 1. 1. Sedimenti oluşturan mineral yapının dane çapına göre sınıflandırılması

Sulak alanlardaki sediment yapı drenaj kaynaklı ve fotosentez kaynaklı olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır. Bu yapılar sırasıyla taşınım kaynaklı (o bölgede bulunmayan: allochthonous) ve yerel kaynaklı (o bölgede bulunan: autochthonous) olarak adlandırılır. Ayrıca genel renklerine bakılarak da kabaca kahverengi ve yeşil yapılar olarak isimlendirilirler (Chapra, 1997). Akarsu yatağındaki sediment yapı su hızı ile birlikte sığ kısımlarda aşınarak uzak mesafelere taşınabilirler. Bu taşınım 3 şekilde olabilir (Manahan, 1994):

1. Çözülmüş madde taşınımı; sedimentin veya mineral yapının akışkan içinde taşınması,
2. Askıda madde taşınımı; sediment yapının süspansiyon şeklinde suyla taşınması,

3. Yatak taşınımı; akarsu uzunluğu boyunca dipten sürüklenerek sedimentin taşınması

Chapra'ya (1997) göre sediment ,

1. Organik madde içeriği,
2. Yoğunluk,
3. Büyüklüğüne göre taşınabilir ya da yerel sediment olma özelliğini belirlemektedir.

Tüm akarsular bir miktar askıdaki sedimenti taşıyarak yatak boyunca sürüklerler. Taşınım dane ağırlığına bağlıdır. Spesifik ağırlıkları yaklaşık 2.65 olan katı maddeler kanal tabanına çökme eğilimi gösterirler. Ancak türbülanslı bir akım ile karşılaştıklarında çökemezler. Küçük boyutlu (spesifik ağırlığı 2.65'den küçük olan) partiküller süspansiyonda kalırlar (Linsley ve ark., 1992). Dolayısıyla sediment yapıda olan organik ya da inorganik maddeler, sedimentle taşınmakta ve su kütlesi içinde yer almaktadır.

Sediment yapıya geçiş ise bazı temel çökelme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Örneğin; demir (II), demir (III)'e oksitlenir (Denklem 1.1) ve suda çözünmeyen demir hidroksit olarak sedimentte çöker (Manahan ,1994).

(1.1)

Sorpsiyon ve iyon değişimi de sediment yapıda gerçekleşen önemli prosesleri oluşturmaktadırlar. Bir akışkandan akışkan içindeki maddelerin sediment yapıya geçiş sorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri ile kontrol edilmektedir. Sorpsiyon prosesi ile sıvı ortamdaki maddeler uygun koşullarda sedimentin yüzeyine tutunabilmektedirler. Sedimentte iyon değişimi ise genellikle katyonlar gibi iyonların sıvı ortamı içerisinde sediment yüzeyine geçiş prosesi olup katyon değiştirme kapasitesi ile ölçülerek ifade edilebilir. Sediment yapının davranışının doğru anlaşılabilmesi için sediment yapıya katkıda bulunan mekanizmaların iyi çözümlenmesi gerekmektedir.

Sediment yapı kimyasal, biyolojik ve kirlilik oluşturan maddeler için depo görevi görmektedir. Kimyasal maddeler ile sediment üzerinde yaşayan canlılar, yaşam süreleri boyunca ilişki halindedirler. Bu maddeler sedimentten canlı bünyesine geçerek sucul ortamdaki besin döngüsüne katılır. Sedimentten canlı bünyesine kirletici transferi

su sediment arafazında gerçekleşir. Bu açıdan suda çözünürlükleri nispeten düşük olan organik madde eğilimli canlının tercihi olan kirleticilerin taşınımı önem kazanmaktadır. Kirleticilerin bir kısmı mikro gözenekler içeren boşluk suyunda birikmektedir, böylelikle sediment üzerindeki canlılara transferi kolaylaşmaktadır (Manahan, 1994). Yapılan bazı çalışmalarda sedimentin kendisi bir kirletici kaynak olarak düşünülmektedir. Sediment yapının daha iyi anlaşabilmesi için kapsamındaki toksik maddeyle üzerindeki yaşam döngüsünü irdeleyen pek çok model geliştirilmektedir (Chapra, 1997).

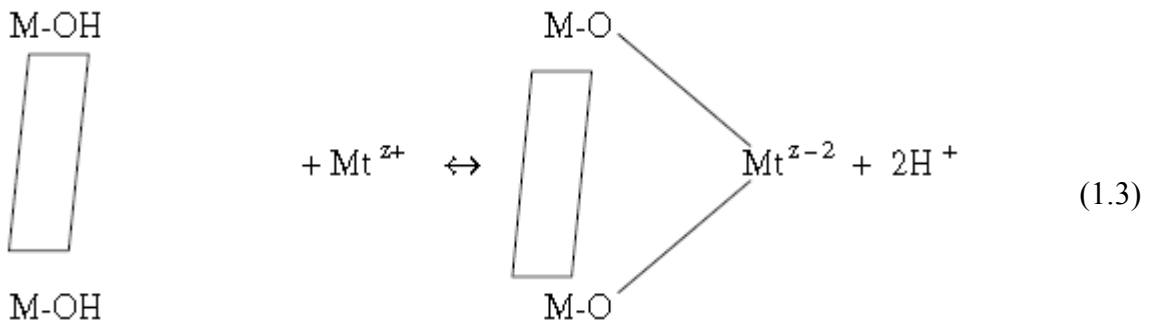
1.2.1. Sedimentte sorpsiyon ve iyon değişimi

1.2.1.1. Sorpsiyon

Suyun içindeki maddelerle sürekli ilişki içinde olan katı yüzeylerde, yüzeylerin özelliğine ve suyun kompozisyonuna bağlı olarak sorpsiyon prosesi gerçekleşebilmektedir. Yüzey ile ilişkide bulunan maddeler arasında metaller de bulunmaktadır ve bunun sonucunda metal oksit yüzeyler oluşmaktadır (Denklem 1.2) (Manahan, 1994). Mt^{z+} metali tanımlarken

(1.2)

metal iyonu ile şelatlar oluşturabilmektedir.

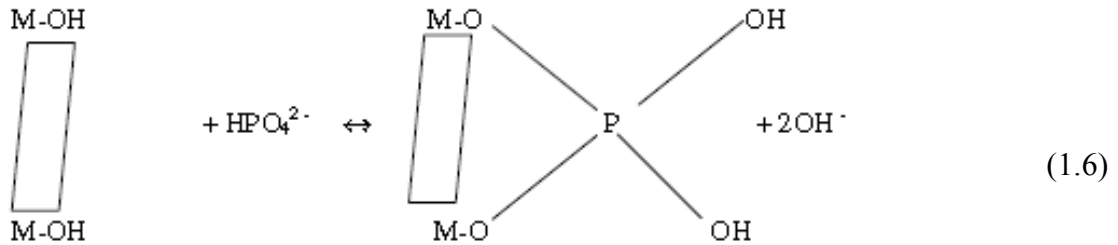


Ligantlarla bağı olan metal bileşikleri ise H^+ iyonu ve OH^- iyonu ile yerdeğiştirebilirler.

(1.4)

(1.5)

Mangan(IV) oksit ve demir (III) oksit gibi metal hidrositler, sulu çözeltiler içinde adsorbe olma eğilimindedirler. Sorpsiyon yeteneği metal hidroksitler veya koloidal MnO_2 gibi hidroksitler ile ilişkilendirilmektedir. Hidroksitler, elektrik yüklerini kaybederek ve H^+ kazanarak 2.8 ile 4.5 arasındaki asidik pH' larda oluşurlar. Doğal suların pH' ı 4.5' i aştığında, MnO_2 kolloidleri negatif yükle yüklenirler. Anyonların katı yüzeylerle sorpsiyonu katyonlarınkinden daha komplekstir. Fosfatlar hidroksil yüzeylere hidroksit iyonları ile yer değiştirerek tutunabilmektedirler (Denklem 1.6).



Anyonların sorpsiyonu çeşitlilik göstermektedir. Fosfatlarda olduğu gibi, sülfatlar da pH 7' nin altında kimyasal bağlarla katı yüzeylere tutunabilmektedir. Klorür ve nitratlar ise elektrostatik çekim kuvvetleri aracılığıyla katı yüzeylere tutunmaktadır (Manahan, 1994).

1.2.1.2. İyon değişimi

Doğal sulardaki inorganik ve organik maddeler açısından sediment önemli bir kaynaktır. Sedimenti sadece ıslak toprak olarak değerlendirmek yanlış olacaktır.

Topraklar atmosferle ve aerobik ortamlarla ilişki halindedir. Özellikle dip sedimenti indirgenme şartlarını oluşturan anaerobik ortamlarla çevrili olabilmektedir. Dip sedimentinde sürekli bir anaerobik biyokimyasal parçalanma devam etmekteyken toprakta bu olay gerçekleşmez (Manahan, 1994).

Sedimentlerin en önemli özelliklerinden biri, etrafını çevreleyen su kütlesi içersindeki katyonları değiştirme yeteneğidir. Katyon değiştirme kapasitesi sedimentin katyonları tutabilmesini ölçmektedir, katyon değiştirme kapasitesi, pH ve tuzluluğa bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, yüksek katyon değiştirme kapasitesi sediment yapıdaki organik materyalin ve katyon varlığının bir göstergesidir (Jang vd, 2005). Lin ve arkadaşları (1998) yüksek organik madde ve yüksek katyon miktarı ile ilişkilendirilen katyon değiştirme kapasitesinin artmasıyla ağır metallerin sedimentte adsorpsiyonunun, arttığını bildirmişlerdir. Temiz yüzeysel kaynaklarda sedimentin katyon değiştirme kapasitesi genellikle 20-30 meq katyon/100 g sediment'dir (Manahan, 1994).

Sediment ve askıdaki katı maddeler, krom, kadmiyum, bakır, nikel, kobalt gibi metal iyonları için önemli bir depo görevini görmektedirler. Bu metaller katyon değiştiren killerde tutunabilmekte, demir mangan hidroksitlerle bağ yapabilmekte ve humik maddelerle şelatlar halinde bulunabilmektedirler (Manahan, 1994). Çizelge 1.1' de yükseltgenme ve indirgenme şartlarındaki metal bileşikleri görülmektedir.

Çizelge 1. 1. İndirgenmiş ve yükseltgenmiş metal bileşikleri (Manahan, 1994)

Metal	Yükseltgen Şartlar	İndirgen Şartlar
Kadmiyum	CdCO_3	CdS
Bakır	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	CuS
Demir	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	FeS, FeS_2
Civa	HgO	HgS
Nikel	$\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NiCO}_3$	NiS
Kurşun	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{PbCO}_3$	PbS
Çinko	$\text{ZnCO}_3, \text{ZnSiO}_3$	ZnS

Sediment yapıdan metallerin çözünmesi ortamda bulunan diğer maddelerin bir fonksiyonudur. Aminoasitler ve deniz suyundaki klorür iyonu çözünmeye yardımcı

etkiler olarak sayılabilir. Ayrıca sedimentler ile metallerin ilişkisi metalin sedimente bağlanma şekillerine, kimyasal formlarına, ortam koşullarına bağlı olarak sediment yapıda bulunan organizma tipleri ile suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin anaerobik özellikteki sedimentlerde, sülfatın sülfüre indirgenmesiyle metal sülfürler oluşmaktadır. Bununla birlikte aşırı havalanma ile sülfür sülfata dönüşerek su kütlesine önemli ölçüde ağır metal bırakabilmektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

1.2.2. Sediment ağır metal ilişkisi

Tehlikeli atıklar kapsamındaki ağır metaller çevresel kirleticilerin başında gelmektedirler. Ağır metaller kontrolsüz endüstriyel atıksu deşarjlarının direkt olarak alıcı ortamlara verilmesiyle önemli ölçüde su ortamına geçmektedirler. Bunun sonucu olarak ağır metaller su ya da dip çamurunda birikerek ya da taşınarak alıcı ortamların sürdürülebilirliğini tehdit etmektedirler. Ağır metal adsorpsiyonuna etki eden parametreler iyi anlaşılabilirse izleme veya giderim safhaları sırasında izlenecek yöntemlerin oluşturulması kolaylaşacaktır.

Ağır metaller ile adsorpsiyon çalışmaları birçok araştırmacı tarafından yapılmaktadır. Bu çalışmalarda ekonomik maliyet optimizasyonu ve adsorpsiyon verimlilikleri değerlendirilmek üzere çeşitli adsorbantlar denenmektedir. Aktif karbon, bentonit (Alpagut ve İpekoğlu, 1996), pirinç kabuğu (Tiwari ve ark., 1995), kalsine edilmiş fosfat (Aklil ve ark., 2004) bunlardan bazılarıdır. Aynı zamanda toprak (Bradl, 2004; Tripathy ve ark., 2003; Sanchez ve ark., 1999) ve sediment yapıda da (Maanan ve ark., 2004; Ariza ve ark., 2003; Tokalioğlu ve ark., 2000) adsorpsiyon çalışmaları yürütülmektedir.

Sedimentin yüzeyindeki ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler metali taşıyan suyun fizikokimyasal yapısının yanı sıra sedimentin yüzey yapısı, metal iyonlarının çeşitliliğidir. Sedimentin yüzeyindeki fizikokimyasal olaylar suyun pH'ından önemli ölçüde etkilenmektedir (Çizelge 1.2). Sedimentte ağır metal adsorpsiyonu düşük pH'larda azken, ortalama pH'larda artarak doygunluk noktasına ulaşır, bu nokta pH-adsorpsiyon sınırı olarak ifade edilmektedir.(Bradl, 2004). Aklil ve arkadaşları (2004) ağır metal adsorpsiyonuna pH'ın etkisini (pH 2-6 aralığında) irdeledikleri çalışmalarında kalsinli fosfat kullanarak ağır metal giderimini

araştırmışlardır. Kullandıkları metallere (Cu, Zn, Pb) çalışmanın pH şartlarında Pb'nin en fazla adsorbe olan metal iyonu olduğu sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmada pH 6'dan sonra Pb adsorpsiyonunun kimyasal çökelme nedeniyle azaldığı Zn ve Cu'nun adsorpsiyon kapasitesinin 4 - 6 pH'ları arasında maksimum, pH 3'ün altında çok zayıf olduğunu belirlemişlerdir. Bunun nedeni olarak H_3O^+ iyonunun yarış etkisinden söz edilmektedir. Maksimum metal adsorpsiyonu için en uygun pH aralığı Zn ve Cu için 5-6, Pb için 5 olarak bulunmuştur. Bir başka laboratuvar çalışmasında ise (Tripathy ve ark., 2003); 3 farklı fizikokimyasal yapıdaki, asidik, nötral ve alkali özellikteki toprak örnekleri üzerinde Cd, Ni ve Pb adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Ramos ve arkadaşları (1995) ise, adsorpsiyonda pH'ın etkisini farklı metallere incelemiş ve pH'ın adsorbata bağlılığını Cr(III)'le yaptığı çalışmada vurgulamıştır. Bu çalışmada maksimum adsorpsiyon pH 5'te ortaya çıktığını saptamıştır.

Çizelge 1. 2. Maksimum metal adsorpsiyonu ve pH ilişkisi

Ağır Metal	Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH	Çalışmacı
Zn	5-6	Aklil ve ark., 2004
Cu	5-6	
Pb	5	
Cr(III)	5	Ramos ve ark., 1995

Lin ve arkadaşlarının (1998) yaptığı bir çalışmada ise sedimentteki organik madde içeriği ile ağır metal birikiminin ilişkisi incelenmiştir. Metallerin hangi fraksiyonlarda biriktiğini belirlemişlerdir. Çalışmadaki sedimentte, ağır metal birikimiyle organik madde içeriği arasında pozitif bir korelasyondan bahsedilmektedir. Aynı çalışmada sedimentte ağır metal birikiminin mevsimsel davranışları da incelenmiştir. Böylece su hacmine ve hidrolik şartlara bağlı olarak ağır metal davranışları gözlemlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Twadowska ve Kyzioł (2003)'un çalışmasında organik madde üzerine ağır metallerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Kullanılan materyalin nötrale yakın pH'ta olduğu belirtilmektedir. Mt-Cl ve Mt-SO₄ olarak ayrı ayrı çalışılmak üzere Cd⁺², Zn⁺², Cu⁺² için solüsyonların kullanıldığı ifade edilmektedir. Her metal için ayrı ayrı yapılan bu

adsorpsiyon çalışmasında Mt-SO₄ adsorpsiyonunun Mt-Cl adsorpsiyonundan daha verimli olduğundan bahsedilmektedir. Bunun nedeni olarak da Me-Cl solüsyonundaki klor anyonlarının sülfat anyonlarına göre bağlanma affinitesinin daha fazla olduğu belirtilmektedir. Çalışmada aynı metallerin hangi fraksiyonlarda bulundukları da araştırılmıştır. Buna göre Mt-Cl sisteminde Cd⁺² ve Zn⁺² iyonlarının çoğunlukla değişebilir ve karbonat formda bulunduğu görülmektedir. Aynı zamanda Zn⁺² 'nin indirgenebilir organik fraksiyonda bulunduğu belirtilmektedir. Cu⁺² çözünmeyen organik formda ve değişebilir formda bulunmaktadır. Mt-SO₄ sisteminde de Cu⁺² 'nin çözünmeyen organik formda olduğu görülmektedir.

Üstün ve Okumuş (2006) tüm metallerin sucul ortamlarda redoks şartlarına bağlı olarak hareketli olduğunu belirtmektedir. Ağır metaller indirgenebilir, sediment boşluk suyunda çözünabilir ve sediment yüzeyine geçerek oksidantlar oluşturacak şekilde çökebilirler. Her metalin fizikokimyasal ve termodinamik parametrelere bağlı olarak kendine özgü bir adsorpsiyon karakteristiği vardır. Ağır metal adsorpsiyonu pH, sıcaklık, organik madde varlığı, kation değiştirme kapasitesi, ortamdaki diğer metaller ile yarış gibi faktörlerce kontrol edilmektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

1.3. Ağır Metaller ve Etkileri

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

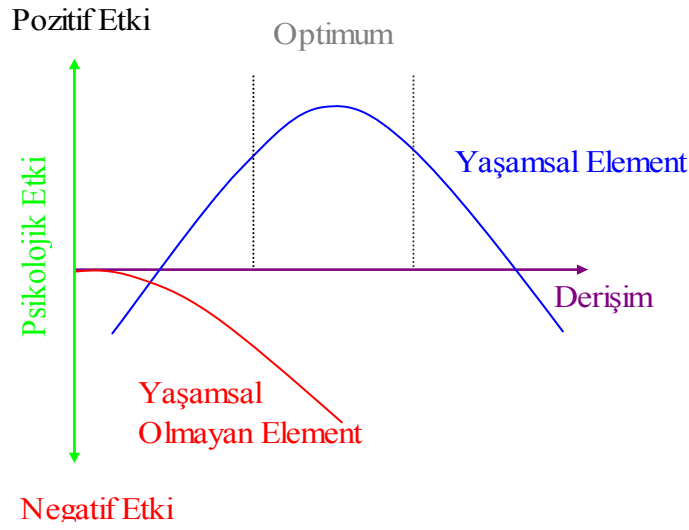
Ağır metallerin ekolojik sistemdeki yayınımları doğal çevrimlerden çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle olmaktadır. Ayrıca kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton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

Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel etkinlikler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri her endüstride farklı türde ve miktarda olmaktadır (Çizelge 1.3).

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

Biyolojik etkinliklere katılma derecelerine göre, ağır metaller yaşamsal ve yaşamsal olmayan metaller olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların; organizma yapısında belirli bir derişimde bulunması gereklidir. Ayrıca bu metaller biyolojik tepkimelere katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmalıdır. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme tepkimesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın, yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimler de dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler (Şekil 1.2). Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel, bitkiler de toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz düzeyde bulunması gereken bir elementtir.

Çizelge 1. 3. Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler (Siegel, 2002)



Şekil 1. 2. Ağır Metal Etkilerinin Derişimle Değişimi (Kahvecioğlu, 2003).

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

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

- Kimyasal tepkimelere etki edenler,
- Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve kalıtsal olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Allerjen olarak etki edenler
- Spesifik etki edenler olarak sıralanabilir.

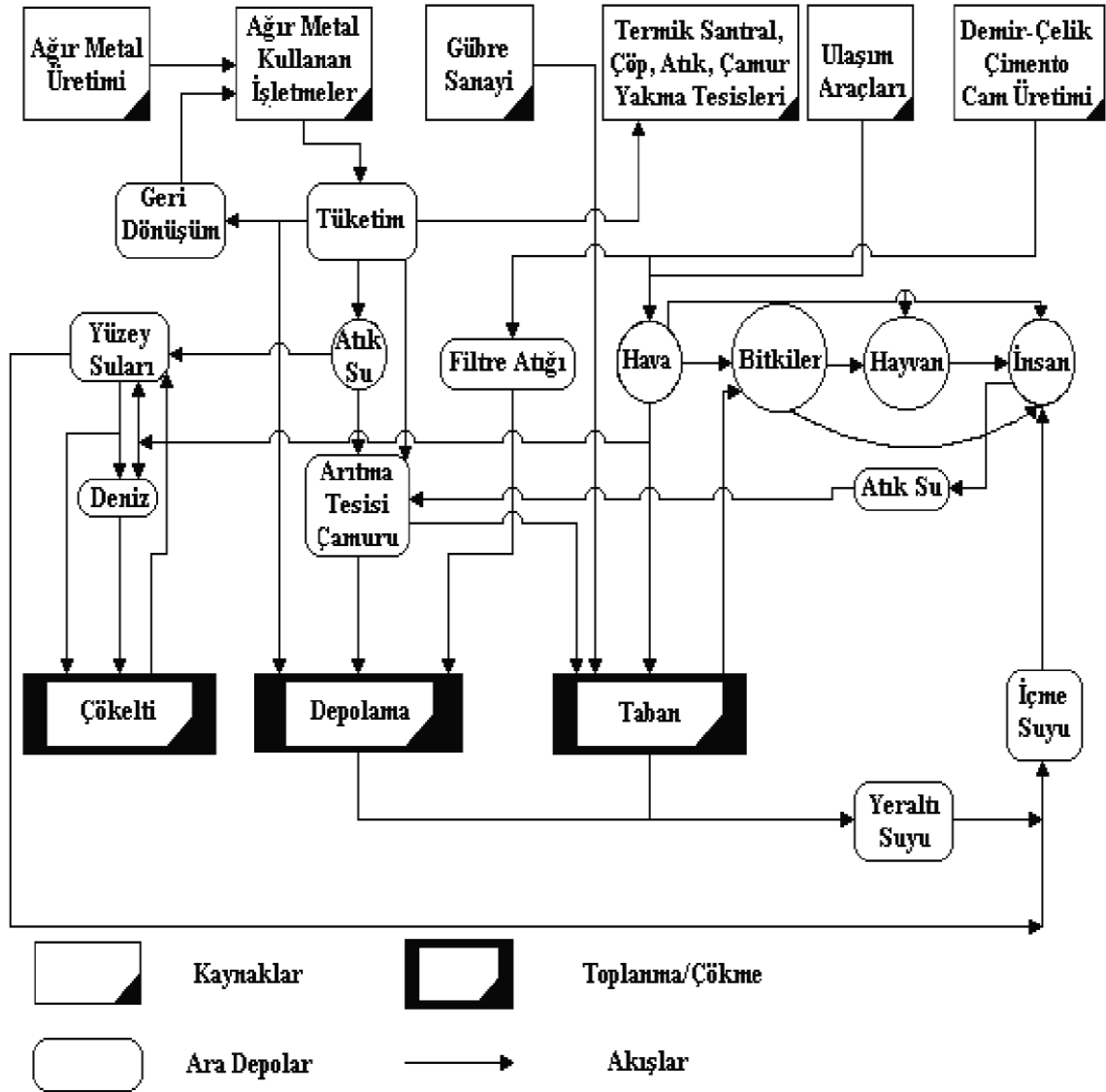
1.4. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması

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

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

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

Ağır metallerin çevreye yayılma süreci incelendiğinde, bu yayılmanın çeşitli sektörlerin farklı işlem kademelerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 1.3.'de farklı sektörlerden çevreye ağır metal yayılması şematik olarak gösterilmiştir (Kahvecioğlu, 2003).



Şekil 1.3. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi (Kahvecioğlu, 2003)

1.5. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri

1.5.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, atom numarası 48, atom ağırlığı 112.4 g/mol, 20 °C'deki yoğunluğu 8.7 g/cm³, erime noktası 321 °C, kaynama noktası 767 °C olan parlak, gümüşü, yumuşak ve şekil verilmesi kolay bir metaldir. Kadmiyum hafif mavimsi ve bir bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktır fakat hava ile temas ettiğinde matlaşır. Asitte çözünür fakat bazlara karşı dirençlidir. Yapı olarak çinkoya benzer fakat çok daha kompleks bileşikler meydana getirir.

Endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan bir metal olan kadmiyum, çinko üretimi esnasında elde edilen bir metaldir. Çinko üretimiyle birlikte yaygınlaşmaya kadar hava, su ve yiyeceklerle doğal olarak fazla miktarda karışmamıştır. Kadmiyumun diğer önemli kaynakları fosil yakıtlar ve atık ürünlerin yanmasıdır. Kadmiyumun doğadaki konsantrasyonu 0.1-0.5 mg/kg civarındadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Çalışkan, 2005).

Kadmiyum endüstride nikel-kadmiyum pillerde, korozyona karşı dayanıklı olması nedeniyle gemi yapımında kullanılan çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak alaşımlarda ve elektronik sanayinde, fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur. Bu ürünlerin kullanımı sonucu doğada kadmiyum kirliliği ortaya çıkar. Kadmiyumun dünyadaki yıllık olarak çevreye yayılım miktarı 25.000-30.000 ton civarında olup bunun büyük bölümü insan faaliyetleri sonucu olmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Pek çok organizma için toksik olan kadmiyum direk sudan, bir dereceye kadar havadan ve besin yoluyla alınarak hem bitkisel hem de hayvansal organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Bütün gıdalarda çok az da olsa bulunur (Çalışkan, 2005).

Özellikle mantarlar başta olmak üzere kabuklular, karaciğer ve böbrek etleri kadmiyumca zengindirler. Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme oranı en yüksek olanıdır. Bu nedenle doğada yayılım oranı oldukça yüksektir. Kadmiyum suda çözünebilmesi nedeniyle Cd⁺² halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sisteme alınır ve akümülyasyon özelliğine sahiptir. Kadmiyum kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla bulaşmadığı için insan vücudunda doğum esnasında hiç

bulunmaz fakat ilerleyen yaşla birlikte artış göstererek 50'li yaşlarda maksimuma ulaşır ve daha sonraki yaşlarda azalan bir grafik izler. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar vücuttan atılabilmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Kadmiyum vücutta %20 gibi çok iyi olmayan bir oranda absorbe ediliyor olsa bile bu diğer birçok metale göre oldukça yüksektir. Kadmiyum içeriği 0.01 mg/m³ olan hava 14 günden fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliklerine neden olabilir. Çünkü kadmiyum bileşikleri genellikle böbrek ve akciğerlerde birikirler ve ilerleyen yaşlarda böbreklerde meydana gelen bu birikim yüksek tansiyona da sebep olabilir. Kısa süreli 0.05 mg/kg düzeyindeki kadmiyum alımı mide rahatsızlığına neden olurken, aynı düzeyde kadmiyumun 14 günden fazla alımında böbrek ve kemiklerde problemlere yol açar (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Dünyada kitlesel Cd zehirlenmesi ile ilgili ilk rapor edilen vakaya Japonya'nın Toyoma kentinde 1950'de karşılaşılmıştır. Dünya literatürüne popüler olarak İtai-itai (ah! ah! tokikasyona maruz kalan bireyin bu şekilde ızdırap çekip inlemesinden esinlenerek) hastalığı olarak geçmiştir. Cd zehirlenmesi kemiklerde yumuşamaya ve böbrek sorunlarına yol açmaktadır. İtai-itai hastalığı, Japonya'da ortaya çıkan 4 önemli su kirlenmesi nedenli hastalıktan biridir. Toksikasyona neden olan Cd dağlık alanlarda yer alan maden işletmelerinden kaynaklanmaktadır (Anonim, 2008a).

Cd zehirlenmesi nedeniyle nehirde balıklar ölmeye başlamış, bu nehrin suyu ile sulanan pirinç tarlalarında pirinçlerde büyüme gerilemesi görülmüştür. Cd ve diğer ağır metaller nehir taban çamurunda ve suda birikmektedir. Bu su daha sonra pirinç sulamada kullanılmaktadır. Pirinç sudaki ağır metalleri özellikle de kadmiyumu absorbe etmektedir. Cd ile kontamine olmuş pirinçleri tüketen insanların vücudunda da Cd birikmektedir (Anonim, 2008a).

Zarar gören halk, Mitsui Madencilikten kirlenme nedeniyle şikâyetçi olmuştur. Bunun üzerine şirket madencilik atıklarının depolandığı bir toplama alanı inşa etmiş ve atıkları bu alanda toplayıp işlem den geçirdikten sonra nehre deşarjını yapmıştır. Ancak oldukça geç kalındığı için bölgedeki halkın çoğu zaten hastalanmış durumdaydı. Zehirlenmenin mahiyeti 1946 yılına kadar iyi anlaşılamamış, muhtemelen bir bakteri çeşidinin yol açtığı bölgesel bir hastalık olarak değerlendirilmiştir. Hastalığın kesin nedenini belirlemek için 1940 ve 1950 li yıllarda tıbbi tetkikler yapılmıştır. Başlangıçta

sebebi kurşun zehirlenmesi olarak tahmin edilmiştir. Ancak 1955'te Dr. Ogino ve arkadaşları hastalık etkeninin Cd olduğunu ortaya koymuştur. Daha sonra çalışmalar devam etmiş olup 1968'de Sağlık Bakanlığı Cd'den kaynaklanan "itai itai" hastalığının semptomları üzerine bir rapor yayınlamıştır. Bu süreçte sudaki Cd seviyelerinin düşürülmesi hastalık kurbanlarının sayısını azaltmış ancak Toyoma dışından başka kentlerden de hastalığa yakalananlar ortaya çıkmaya başlamıştır (Anonim, 2008a).

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmelerde halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrı ile birlikte kusma ilk 24 saatte ortaya çıkarak 3. gün en şiddetli konuma ulaşır ve bir hafta içerisinde tekrar alınmazsa kendiliğinden ortadan kalkar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ise akciğer ve prostat kanseri olgusu görülür. Kronik kadmiyum zehirlenmesi böbrek hasarı ile başlar ve idrarda düşük molekülü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alımı ($60-480 \mu\text{g/g}_{\text{böbrek}}$) kuşlar dahil tüm canlılarda böbrek üzerinde tahrip edici bir etki gösterir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Ayrıca kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku alma yetisinin yitilmesi de görülmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Kadmiyum doğal koşullarda doğal sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunur. Kadmiyum sularda aşırı miktarlarda hatta düşük konsantrasyonlarda bile bulunduğu akuatik organizmalar için şiddetli toksik etki yapabilir (Kruger, 2002).

Kadmiyumun sulardaki kirlilik kaynakları çok çeşitlidir. Fakat genellikle elektro kaplama fabrikaları baş sorumlu olarak kabul edilir. Bunun yanında ikinci el metallerin yeniden değerlendirilmesi işlemleri, motorlu taşıtlardan atılan aerosoller, boya fabrikaları, pek çok kimya endüstrisi de kadmiyum kaynakları arasındadır. Hatta bazen lağımalar bile yüksek oranlarda kadmiyum içerebilmektedirler. Ayrıca tarım (gübre ve pestisitler), fosil yakıtların yanması, kurşun madenciliği ve çinko eritme işlemlerinin de kadmiyum kirliliğine etkisi vardır (Kruger, 2002).

Kadmiyum endüstriyel deşarjlar nedeniyle doğal sularda yaygın olarak bulunur ve sucul canlılar üzerine olumsuz etkiler meydana getirir. Genellikle balıklar kadmiyum toksisitesine karşı oldukça hassastırlar fakat sazan, tatlı su levreği ve tilapia gibi bazı türler kadmiyum belirli yüksek seviyelere kadar tolere edebilirler. Kadmiyumun sucul canlılar üzerindeki başlıca etkileri şunlardır (Kruger, 2002).

-Çinko ve kalsiyum gibi esansiyel metallere rekabet ederek bu metallerin işlevlerini yerine getirmesine engel olur.

-Yapısal proteinler ve enzimlerin normal fonksiyonları için esansiyel olan sülfidril gruplarını bloke ederek enzim faaliyetlerine zarar verir.

-Balığın hücre zarlarının geçirgenliğini etkileyerek ve solungaçlarında yapısal hasarlar meydana getirerek iyon dengesini bozar.

-Larvalarda şekil bozukluklarına ve ölümlere neden olur.

-Perikardiyal ve abdominal ödemler, kısalmış veya bozulmuş kuyruk yüzgeci ve sapları, küçük baş oluşumu (microcephalia) ve dolaşım sistemi hasarlarına neden olur.

-Kan pıhtılaşması ve kan dolaşımında azalmaya neden olur.

-Oksijen kullanımında azalmaya neden olarak solunumu etkiler.

-Pigment formasyonunu etkileyerek vücuttaki renk ve lekelerde azalmaya neden olur.

Dünya sağlık örgütüne göre kadmiyum 1. sınıf kanserojen maddelerdendir (Kahvecioğlu, 2003). Bu nedenle kadmiyumun içme sularındaki maksimum kontaminasyon seviyesi TSE (Türk Standardları Enstitüsü)'ye göre 0.003 mg/L'yi (Anonim, 1997), EPA' ya göre (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı) 0.005 mg/l'yi geçmemelidir (Anonim, 2006a.).

1.5.2. Krom (Cr)

Krom nispeten yaygın bir elementtir ve yer kabuğunda en yaygın ortaya çıkan elementler listesinde 21. sırayı işgal eder (Chwastowska ve ark., 2005). Krom, +2 ile +6 arasındaki yükseltgenme hallerinde bulunabilir. Topraklar ve kayalar az miktarda krom içerebilir ve bu krom neredeyse her zaman üç değerli haldedir (Fawell ve ark., 2004). Çizelge 1.4.'de kromun fiziksel özelliklerine değinilmiştir.

Çizelge 1. 4. Kromun fiziksel özellikleri (Fawell ve ark., 2004)

Özellik	Cr	CrCl ₃	K ₂ CrO ₄	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Erime noktası (°C)	1857	1152	968.3	2266	196
Kaynama noktası (°C)	2672			4000	
Çözünürlük (g/litre)	Çözünmez	Az çözünür	790	Çözünmez	624
Yoğunluk (g/cm ³)	7.14	2.76	2.73	5.21	2.70

Cr(III) ve Cr(VI) içeren bileşiklerin dağılımı, redoks potansiyeline, pH değerine, yükseltgeyici veya indirgeyici bileşikler bulunup bulunmamasına, redoks tepkimelerinin kinetiğine, Cr(III) komplekslerinin veya çözünmez Cr(III) tuzlarının oluşumuna ve toplam krom derişimine bağlıdır. Toprakta Cr(III) baskındır. Cr(VI) organik maddeler sayesinde kolayca Cr(III)'e indirgenebilir ve toprakta bulunması genellikle insan faaliyetlerinin sonucunda olur. Genel olarak Cr(VI) tuzları Cr(III) tuzlarına göre daha fazla çözünürler ve bu da Cr(VI)'nın görece hareketli olmasını sağlar.

Havada krom aerosoller biçiminde vardır. Islak ve kuru tortulaşma yoluyla atmosfenden ayrılabilir. Hem üç değerli hem de altı değerli krom havaya salınır. Analitik güçlükler nedeniyle krom ortam havasındaki krom türünün saptanması nadiren mümkün olur. Ancak bir çalışmaya göre Cr(VI) olarak oranının % 0.01-30 arasında olduğu tahmin edilmiştir (Fawell ve ark., 2004).

Krom, çelik işlerinden, elektro kaplamadan, tabaklama sanayinden, oksitli boyamadan, kimya sanayilerinden ve soğutma suyu kulelerinden atık su boşaltımının sonucu olarak çevreye girer (Chwastowska ve ark., 2005). Endüstriyel atıklar maksimum kirlenme düzeyinin üzerinde krom içerirler (Karthiyekan ve ark., 2005). Krom; deri atölyeleri, çelik işleri, boyama ve krom kaplama, ahşap kaplama, yapay gübre, alüminyum, cam, kurulama, tekstil ve pigment endüstrileri atıkları gibi bazı endüstriyel kirliliğin bir sonucu olarak çok büyük bir kirleticidir. Bu nedenle doğal su, atık su örnekleri ve yağ örnekleri gibi çevredeki örneklerin krom tayini çok önemli hale gelmiştir (Narin ve ark., 2005; Verma ve ark., 2005).

California EPA'daki Çevre Sağlığı Tehlike Değerlendirme Dairesi, altı değerli kromun toplam kromun %7'sini oluşturduğu varsayımını kullanarak, içme sularında kromun 2.5 µg/L olması gerektiği yönünde bir halk sağlığı hedefi belirlemiştir (Chwastowska ve ark., 2005). US EPA maksimum kirleticisi düzey sınırı olarak atık sulardaki Cr(VI) miktarını 0.1 mg/L olarak sınırlamaktadır (Deng ve Bai, 2004; Karthiyekan ve ark., 2005; Narin ve ark., 2005). Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oksidasyonuna uğraması nedeniyle çevresel yönetmelikler genellikle sudaki krom derişimini ve toplam krom değerlerini sınırlamaktadır. Avrupa Birliği Çevre Yönetmelikleri kromun öncelikli ve tehlikeli bir kirleticisi olduğunu vurgulamaktadır. Bugünkü İtalyan yönetmelikleri atık sularda bulunan Cr(VI) için maksimum değeri 200 µg/L ve toplam krom için 2 mg/L olarak saptamaktadır. Ayrıca yer altı suyundaki maksimum değerini 5 µg/L olarak

sınırlamıştır (Di Natale ve ark., 2007). İngiltere'de izin verilen krom miktarı yüzey sularında 15 µg/L ile sınırlanmıştır ve AB ülkelerinde izin verilen azami derişim içme suyunda 50 µg/L değerindedir. Yönetmelikler, solunum yolları için olası bir kanserojen madde olarak altı değerli kromun havadaki oranının sürekli izlenmesi gerektiğini belirtir. Kapalı ortamlarda havadaki toplam krom derişimi 0.5 mg/L ile, Cr(IV) ise 0.05 mg/L ile sınırlandırılmıştır (Chwastowska ve ark., 2005). Brezilya yasalarında ise atık sudaki Cr(VI) düzeyi 0.1 mg/L olarak kontrol edilmektedir (Ruotolo ve Gubulin, 2004). WHO (Dünya Sağlık Örgütü), içme suyundaki Cr(VI) miktarını 50 µg/L olarak sınırlamaktadır (Narin ve ark., 2005).

Ancak genel olarak Cr(VI)'nın atık sular için maksimum derişim limiti 0.1 mg/L olarak sınırlandırılmıştır (Verma ve ark., 2005; Dubey ve Gopal, 2007). İçme suları içinse limit 0.05 mg/L'dir (Raji ve Anirudhan, 1997; Baran ve ark., 2007; Dubey ve Gopal, 2007; Malkoç ve Nuhoğlu, 2007). Motomizu ve ark. (2003), yağmur suyunda ortalama toplam krom miktarının 0.2-1 µg/L olduğunu belirtmiştir. Yüzey sularının doğal krom içeriği yaklaşık 0.5-2 µg/L, erimiş krom içeriği ise 0.02-0.3 µg/L civarındadır. Genel olarak yer altı sularındaki krom derişimi düşüktür (<1 µg/L) (Fawell ve ark., 2004). Kromun toplam deniz suyunda sınır değeri 0.3 mg/L'dir (Türk Deniz Araştırmaları Vakfı TÜDAV, 2004).

Krom bileşikleri doğada ve sulu çözeltilerde Cr(III) ve Cr(VI) iyonları halinde bulunur (Agarwal ve ark., 2005; Di Natale ve ark., 2007; Dubey ve Gopal, 2007). Krom kompozitleri en tehlikeli su kirleticileridir. Bu kompozitler doğal prosesler tarafından (volkanik aktivite, kayaların aşınması gibi) sürekli olarak sulu ortamda serbest halde bulunurlar (Di Natale ve ark., 2007).

Doğada Cr(VI) genellikle CrO_4^{2-} bileşikleri halinde bulunur (Hsu ve ark., 2007). Öncelikli olarak CrO_4^{2-} kromat ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dikromat şeklinde bulunan Cr(VI) diğer değerlikli hallerinden daha yüksek toksisite düzeyinde bulunur (Agarwal ve ark., 2005). Sulu çözeltilerde Cr(VI), kromik asit (H_2CrO_7) ve onun tuzları ($\text{pK}_1= 0.8$, $\text{pK}_2= 6.5$) dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunur. Nötral çözeltilerde düşük derişimlerde ise CrO_4^{2-} formunda yer almaktadır (Korngold ve ark., 2003). Sulara Cr(VI) pH 1 – 6 değerleri arasında, asidik şartlarda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunur iken, pH 6'ya yaklaştıkça CrO_4^{2-} iyonu ortamda daha

baskın hale gelmektedir. pH > 6 olan ortamlarda ise Cr(VI) tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır (Stasinakis ve ark., 2003).

Toksikolojik çalışmalar bazı elementlerin toksisite derecesinin elementin kimyasal şekline bağlı olduğunu göstermektedir. Cr(III) eser derişimlerde bitki ve hayvanlarda olduğu kadar insan bünyesi için gerekli bir öğedir. Oysaki Cr(VI) potansiyel bir kansorejik etkindir (Andriâ- Cerezo ve ark., 1999; Agarwal ve ark., 2005; Karthiyekean ve ark., 2005; Di Natale ve ark., 2007; Dubey ve Gopal, 2007; Hsu ve ark., 2007). Cr(III), karbonhidrat ve yağların metabolizması için vazgeçilmez bir besindir. Cr(III), normal glikoz toleransının devamlılığı için gereklidir (Liang ve ark., 2003; Narin ve ark., 2005; Dubey ve Gopal, 2007). Cr(VI), mutajenik ve kanserojenik etki içerikli şiddetli ve kronik bir toksisiteye sahiptir (Liang ve ark., 2003; Narin ve ark., 2005; Verma ve ark., 2005; Baran ve ark., 2007; Nakiboğlu ve Sevindir, 2006). Cr(III), Cr(VI)'ya oranla zararsız ve hareketsizdir. Cr(VI) sulu ve yağlı ortamda kolayca hareket eder ve deriden adsorbe olabilen güçlü bir oksidasyon etkenidir (Liang ve ark., 2003; Dubey ve Gopal, 2007). Tolerans düzeyi aşıldığı zaman Cr(VI) insanda fiziksel, sinirsel ve biyolojik sistemlere zararlı etkiler verebilmektedir (Valix ve ark., 2005). Cr(VI) formu Cr(III)'den 500 kez daha toksiktir (Low ve ark., 1998; Kumar ve ark., 2007). Cr(VI) yağlar içinde daha kolay transfer olur (Low ve ark., 1998).

Tahriş olmuş deriye geçmesiyle akciğer kanserine, böbrek, karaciğer ve mide hasarlarına neden olmaktadır (Kumar ve ark., 2007). Kromat ve dikromat iyonları sindirim organlarına etki eder ve yaygın deri iltihabına, ellerde ve kollarda etkili ülserlere neden olur (Rojas ve ark., 2004). Cr(VI) iyonuna uluslararası kanser araştırma bürosu (IARC) tarafından önem verilmektedir. Cr(VI) DNA transferine modifiye olabilen çok güçlü bir kanserojendir (Ruotolo ve Gubulin, 2004).

Atık sularındaki krom bileşikleri balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Cr(VI) deniz suyunda fotosentezi bozar, deniz alglerinde üremeyi engeller, deniz balıklarında ölüme neden olur. Balıklar için sudaki toksik miktarı 73.18 µg/L'dir (TÜDAV, 2004).

Bugünkü teknolojiler genellikle endüstriyel atık sularından krom uzaklaştırmak için çöktürme, membran filtrasyonu, aminli çözücü ekstraksiyonu, iyon değıştirme, aktif karbon adsorpsiyonu, elektron yakalama ve çeşitli biyolojik prosesleri içeren yöntemleri benimsemektedir (Bayat ve ark., 2002; Baran ve ark., 2007; Di Natale ve ark., 2007).

Kimyasal redüksiyon, iyon değişimi, buharlaştırma ve derişim, elektroliz, elektron kaplama, iyon yüzdürme, aktif çamur prosesi kullanılan diğer prosedürlerdir (Valix ve ark., 2005). Endüstriyel atık sularından Cr(VI) uzaklaştırmak için uygulanan geleneksel metotlar redüksiyon, kimyasal çöktürme, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyonu, çimentolama, soğuk ayırma, ters ozmoz, iyon değiştirme, elektrolitik gibi metotlar sınırlı uygulamalara sahiptir. Çünkü sıklıkla yüksek madde kaybına ve yüksek operasyon maliyetine neden olurlar.

Adsorpsiyon ise Cr(VI) uzaklaştırmak için etkili ve çok yönlü bir metottur. (Agarwal ve ark., 2005; Malkoç ve Nuhoğlu, 2007). Metot diğerlerinden daha düşük maliyete sahiptir (Malkoç ve Nuhoğlu, 2007). Geniş sayıdaki uygun doğal materyaller veya endüstriyel ya da yapay operasyonlardan elde edilen atık ürünler ucuz sorbentler olarak bir potansiyele sahiptir (Agarwal ve ark., 2005).

Krom tayini için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif çiftli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), spektrofotometre gibi çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır.

AAS, su örneklerindeki ağır metal iyonları tayini için basit ve oldukça kullanışlı bir tekniktir. Fakat ağır metaller için $\mu\text{g/L}$ düzeyinde düşük hassasiyet gerektirmesi tekniğin ana problemidir. Doğadaki ve atık sulardaki örneklerin krom miktarı genellikle $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir (Narin ve ark., 2000). Atomik absorpsiyon spektroskopisi saptama sınırları 0.05-0.2 $\mu\text{g/L}$ aralığındadır (Fawell ve ark., 2004). Bu limit bir ön deriştirme prosedürü kullanılarak aşılabılır. Katı faz ekstraksiyonu tekniği AAS analizi için ağır metal iyonlarının ön deriştirmesi ve matriks karışımların eliminasyonunda artan bir uygulama haline gelmiştir (Zhu ve ark., 2002; Liang ve ark., 2003; Narin ve ark., 2005). Andriâ- Cerezo ve ark. (1999), katı faz ekstraksiyon kullanımının eş zamanlı ön deriştirmeye ve Cr(III) ile Cr(VI)'nın ayrılmasına izin verdiğini belirtmişlerdir.

Sulu çözeltilerden Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için birçok doğal ve sentetik adsorban kullanılmıştır. Bunlardan bazıları tamarind talaşı (Verma ve ark., 2005), gümüşle okside edilmiş yer fıstığı kabuğundaki karbon (Dubey ve Gopal, 2007), hevea brasiliensis talaşı ile modifiye edilmiş aktif karbon (Karthiyekean ve ark., 2005), tamarindus - hint tohumu (Agarwal ve ark., 2005), silika jelle kaplı AFC (anilin- formaldehit kompleksi) polimeri (Kumar ve ark., 2007), aktif kömür (Di Natale ve ark., 2007), aktif çamur (Stasinakis ve ark., 2003), fabrika atık çayı (Malkoç ve Nuhoğlu, 2007), çapraz bağlı kitosan (Rojas ve

ark., 2004), uçucu Türk külü (Bayat, 2002), kömür (Lakatos ve ark., 2001), poliakrilonitril lifleri (Deng ve Bai, 2004), anyon değiştiriciler (Korngold ve ark., 2003).

1.5.3. Kobalt (Co)

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kursun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “Kobold” tanımlamasından almıştır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbern Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır.

Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (% 0.25 Co) dışında, tahmini rezerv 5.7x10⁶ ton olarak tahmin edilmektedir. Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Günümüzde kobaltın en büyük maden üretici ülke Zaire (% 52) ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Birleşik Devletleri’ dir.

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekteşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20 nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11 µm) 3–4 günde yarı yarıya çözöldüğü ortaya konulmuştur. Suda çözünörlüğü olmayan kobalt oksit (Co₃O₄) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde bir kaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile

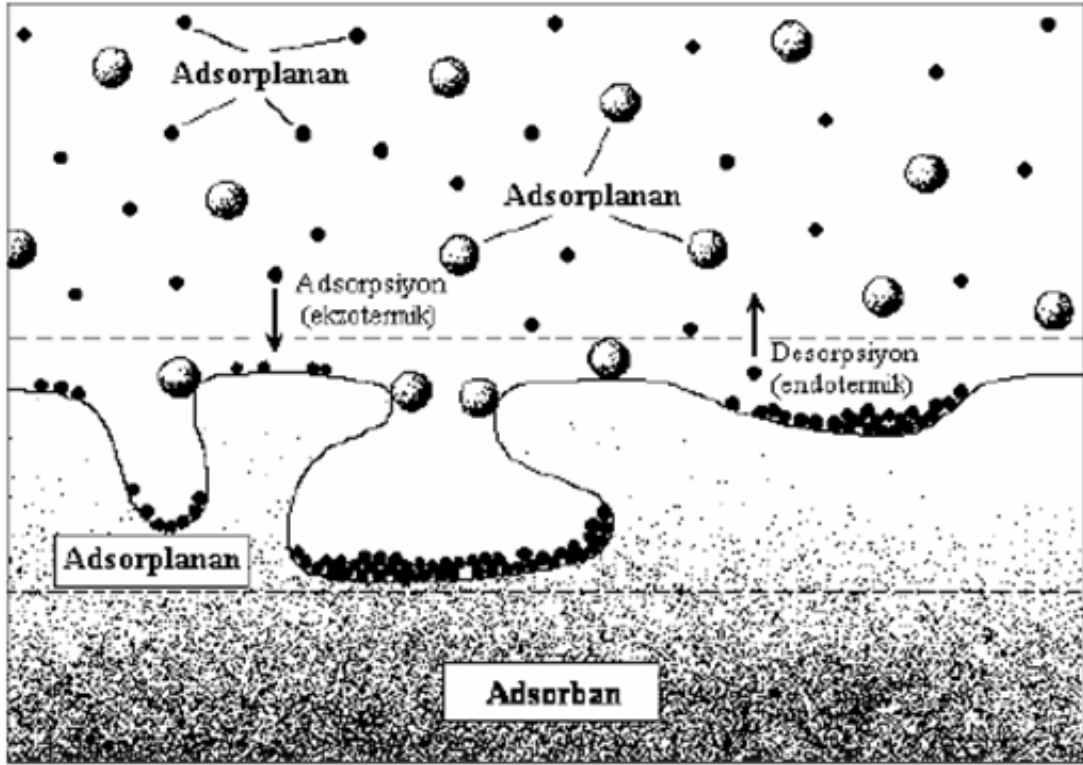
alındığında % 75' i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar (eritem) şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır.

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır.

Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücrelerini üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitaminin bileşenidir. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg' dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri (bakla tohumu, ıspanak, lahana, salata, pancar, incir) de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır (Atanassova, 1999).

1.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) adı verilir (Çiçek, 2005).



Şekil 1.4. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon sürecinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorban yüzey arasında derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbanın yüzey özellikleridir. Adsorban yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltide çözünmüş maddeler, adsorban yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorban yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur (Berkem ve Baykut 1980, Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisii daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir.

Yapay katılar ise; aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Atom veya moleküller katı bir cisim içerisinde kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi altında bir arada dururlar. Katı cismin iç kısımlarında bulunan bir molekül, diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş, yani tüm çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiş vaziyettedir. Oysa yüzeyde bulunan uzanmış kuvvetler tek başlarına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerinin de çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddeti doğururlar. Bu ise daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerine nazaran tercihlili olarak tutulacağını gösterir.

Çözeltilerden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğinden birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Çözücü sistemi daha çok seven bir madde, adsorbe olacağı yüzeye doğru hareketinde daha az etkilidir. Tersine, bir hidrofobik madde, sulu çözeltilerden daha fazla adsorbe olacaktır. Organik kirleticilerin çoğunun, hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar içeren molekül yapıları vardır. Bu durumda, molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde etkin olmaya ve adsorpsiyona eğilim gösterirken, hidrofilik kısmı mümkün olduğu kadar çözelti fazında kalmaya eğilim gösterir. Adsorpsiyonda ikincil ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbana elektriksel çekilmesinden, van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır. Çözeltilerden adsorpsiyonu üç bölümde incelemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

1.6.1. Fiziksel adsorpsiyon

Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetlerle aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısıнын miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tanyıldızı, 1999).

1.6.2. Kimyasal adsorpsiyon

Eğer, çözünen ve adsorban kimyasal bağ yapıyorsa, olay kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket etmeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorban ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyona, fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşumu söz konusudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tantekin, 2006).

1.6.3. Yerdeğiştirme (iyon değişim) adsorpsiyonu

Yer değiştirme adsorpsiyonu, yüzeyde yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterdeki çözünmüş maddelerin çekilmesi olayıdır. Eşit yüklü iyonlar için, moleküler büyüklük adsorpsiyonun tercih şeklini belirler, genellikle daha küçük iyon tercih edilir (Tantekin, 2006).

Adsorpsiyon olaylarının çoğu, bu üç adsorpsiyon türünün bileşimidir. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek genel olarak kolay değildir (Çiçek, 2005).

1.6.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyona etki eden yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, yabancı çözünenlerin etkisi, ortam pH'ı, sıcaklık ve adsorban cinsi gibi faktörler aşağıda açıklanmaktadır.

1.6.4.1. Yüzey alanı

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

1.6.4.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

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

Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü bu karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler, tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon yüklü türler için minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Çözücü polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisine ait genel kural şudur: polar çözünen, polar

adsorban tarafından, apolar çözücünden daha aktif bir şekilde adsorplanırlar. Fakat polar çözücüyü apolar adsorbana tercih eder.

1.6.4.3. Yabancı çözünenlerin etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir.

1.6.4.4. Ortam pH'ı

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanırlar. Diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ı tarafından etkilenir.

1.6.4.5. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır (Tekir, 2006).

1.6.4.6. Adsorbanın cinsi

Adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon hızı ve kapasitesini büyük ölçüde etkilemektedir.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının denge derişimi veya basıncıyla değişimini ifade etmek için geliştirilmiş adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bu izotermilerin türetilmesinde adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiğinden faydalanılmaktadır (Ruthven, 1984).

1.6.5. Adsorpsiyon dengesi ve izotermeler

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözültide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermeleri adsorbanın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir.

Adsorpsiyon izotermeleri bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözültilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da derişiminin sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözültideki adsorplanacak madde derişimleri adsorban üzerindeki adsorplanan derişimlerine karşı noktalanır.

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0.95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Kayacan, 2007).

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorban ve atık su, çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre adsorban tekrar kullanılabilecek duruma getirilebilmektedir.

Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılmaktadır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atık suların arıtımında kullanılabilmektedir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilmektedir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Aşağı akışlı düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı akışlı kolonlar sabit veya kabarmış yataklı olarak kullanılmaktadır. Kabarmış yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır.

1.6.6. Adsorpsiyon eşitlikleri

Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için çeşitli izoterm modelleri uygulanır bunlardan en çok kullanılanları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi izoterm modelleridir.

1.6.6.1. Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler (Tanyıldızı, 1999).

Langmuir modelinde adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile

kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi düzenlidir. Adsorpsiyon hızı adsorplanacak maddenin derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış madde miktarı ile doğru orantılıdır (Kayacan, 2007).

Langmuir modeli, şu denklem ile ifade edilir;

$$\text{---} \quad (1.7)$$

Langmuir denkleminin uygun doğrusal şekli;

$$\text{---} \quad (1.8)$$

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

q_m : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz.) mg adsorplanan/g adsorban şeklinde ifade edilir.

b : Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç arttırıldığında b sabiti de artacaktır.

b değerini basınç (P) ve adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri Θ değerinden yazacak olursak;

$$\Theta = bP/(1 + bP) \quad b = \Theta/(1 - \Theta)P \quad (1.9)$$

Adsorpsiyon miktarı gaz basıncı ve adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayıları ile orantılıdır. Yüzeydeki toplam aktif yerlerin sayısı N ise adsorpsiyon ve desorpsiyon, yüzey örtülmesindeki değişime göre denklemleri:

$$d\Theta / dt = k_a P N (1 - \Theta) \quad d\Theta / dt = -k_d P N \Theta \quad (1.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada b değeri de $b = k_a / k_d$ olacaktır.

- k_a ve k_d** : Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri
 Θ : Adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri
 $d\Theta$: Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim
 dt : Zaman değişimi

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Genç, 2005; Kayacan, 2007). Adsorpsiyonun elverişlilik durumunu gösteren R_L değeri Çizelge 1.5.'de verilmiştir.

$$R_L = 1/(1+bC_0) \quad (1.11)$$

C_0 : Başlangıç Konsantrasyonu

Çizelge 1. 5. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki (Genç, 2005; Hameed and Daud, 2008).

R_L Değerleri	Adsorpsiyon
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

1.6.6.2. Freundlich modeli

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Kayacan,2007).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.12)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

q_e : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal derişimi (mg/L)

K_F : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir $[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}]$. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izoterm in doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

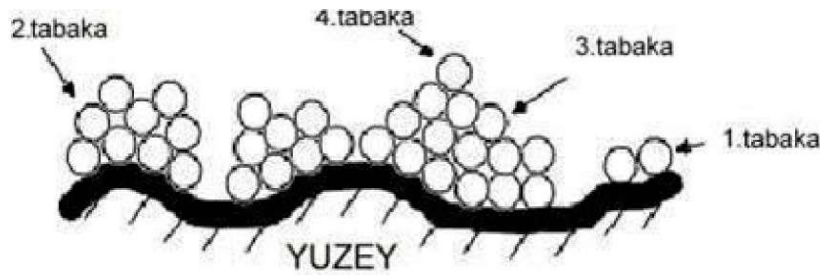
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.13)$$

$\log q_e$ 'nin, $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak

adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Kayacan, 2007).

1.6.6.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) modeli

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorplanan yüzeyinin düzenli olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorplananın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına olanak tanımaktadır. Şekil 1.5'de bu izotermie ait temsili bir gösterim mevcuttur (Kayacan, 2007).



Şekil 1.5. BET izoterminin şekil olarak gösterimi

Bir adsorbanın karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbanın yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmet-Teller çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için bir izoterm geliştirmişlerdir. BET izotermi ile gözenekli bir katının yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Çok tabaklı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu eşitlik;

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C}{C-1} \frac{x}{1-x} \quad (1.14)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P^0 , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen şartlarda bir sabit olup şu şekilde tayin edilir;

$$(1.15)$$

Bu eşitlikte E_1 , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_2 , ise gazın yoğunlaşma ısısıdır. Eşitliği çözümlerden adsorpsiyonda kullanmak için denge basıncı P/P^0 yerine bağlı denge derişimi C/C^0 alınmalıdır. $(P/P^0)/V(1-P/P^0)$ değerine karşılık P/P^0 değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile V_m ve C sabitleri bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra adsorbanın yüzey alanı hesaplanır (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

1.6.6.4. Temkin izotermi

Adsorpsiyon ısısı ile adsorbat-adsorban etkileşimi, Temkin ve Pyzhev tarafından 1941 yılında incelenmiş ve yeni bir izoterm modeli türetilmiştir Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir (Nunes ve ark., 2009; Hameed ve Daud, 2008).

Temkin izoterm modelinde, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığı kabul edilmektedir. Ancak, Temkin modelinde adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir. Temkin izoterm modelinin, daha çok katı elektrolitik yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyona uyum göstermesi, kenar ve köşelerindeki enerjinin daha ortaldaki alanlardan farklı olmasından, başka bir ifade ile yüzey üzerinde birçok alanın farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmesinden kaynaklanmaktadır (Bockris ve ark., 2000; Thomas ve Thomas, 1997).

—

$$(1.16)$$

1.16 numaralı eşitlikte yer alan q_e denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (kJ/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K), T ortam sıcaklığını (K), K_t Temkin izoterm sabitini (L/mg) temsil etmektedir. Temkin izoterm model denklemi lineerleştirildiğinde (1.17) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e, B = (RT)/b \quad (1.17)$$

Deneysel çalışmalarda çizilen $q_e - \ln C_e$ grafiği ile K_t ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir (Baylan, 2013).

Bu eşitlikte;

R: İdeal Gaz sabiti (0.008314 kJ/mol K)

T: Ortam sıcaklığını Sıcaklık (K)

K_t : Temkin izoterm sabitini (L/mg)

b : adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (kJ/mol)

1.6.6.5. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat, D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler (Ceyhan, 2001).

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho, 2002). D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşi gösterir. D-R izotermi;

$$\ln q_e = \ln q_m - k \epsilon^2 \quad (1.18)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemlerde;

ϵ : polanyi potansiyeli : $RT \ln(1+1/C)$

q_e : adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı (mol/iyon/gAdsorban)

q_m : adsorbanın maksimum kapasitesi (mol/iyon/gAdsorban)

C : metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k_{D-R} : D-R izotermi sabiti

R : Evrensel gaz sabiti ($8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/(mol.K))

T : sıcaklık (K)

$\ln q_e - \epsilon^2$ grafiğinin eğiminden k ve q_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen " k_{D-R} " değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E),

$$E = (2k)^{-1/2} \quad (1.19)$$

formülünden hesaplanabilir. E değerinin $8-16$ kJmol⁻¹ değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 kJmol⁻¹'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJmol⁻¹'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Hatay, 2006).

1.6.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, "thermo" yani sıcaklık ve "dynamic" yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal tepkime sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir.

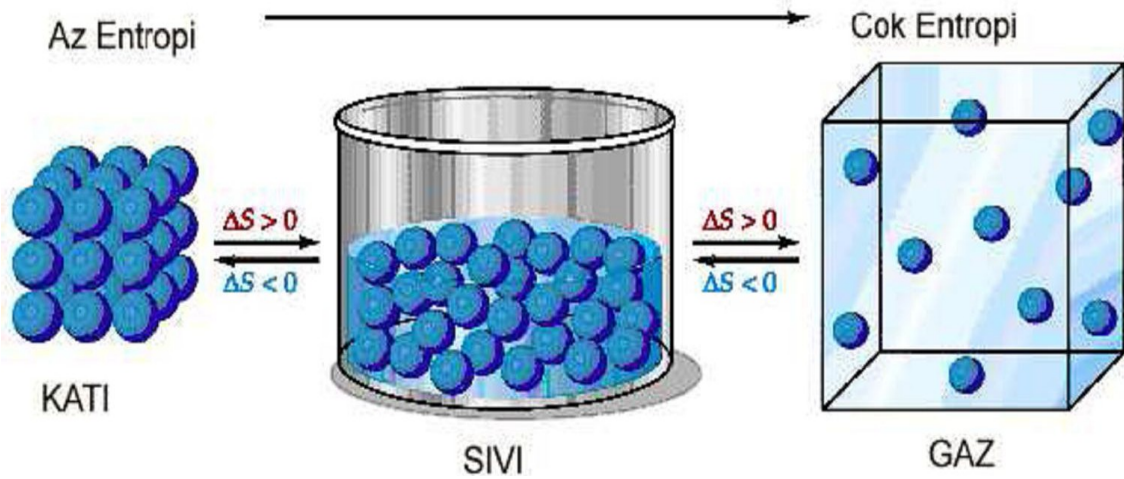
Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile tepkimeye giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar.

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısı olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısı özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına "ısı kapsamı" ya da "entalpi" denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH° ile simgelenir. Standart ΔH° değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

"Entropi" terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemdeki işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgidaki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişiklikleri incelenir. Şekil 1.6'dan da görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.



Şekil 1.6. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi tepkimenin kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir ölçüt olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge ölçütüdür. Fakat denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir. Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerji) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Tez ile ilgili olarak bizi ilgilendiren Gibbs serbest enerjisidir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG° negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG° sıfırdır. ΔG° 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise tepkimenin zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir.

Kısaca, enerjinin tamamı "entalpi (H)", kullanılabilen enerji "serbest enerji (G)" ve kullanılamayan enerji de "entropi (S)" ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.20)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (J/mol K)

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

$$K_c = C_a / C_e \quad (1.21)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

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

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (1.22)$$

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

$$\ln K_c = [\Delta S^\circ - \Delta H^\circ / T] 1/R \quad (1.23)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Kayacan, 2007).

1.6.8. Adsorbanlar

Atık su arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda kirletici maddeyi uzaklaştırmaya yarayan katı maddeye adsorban adı verilir. Adsorpsiyon süreçlerinde çok çeşitli maddeler denenmekle birlikte kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kabiliyetleri büyük ölçüde adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir adsorbanın adsorplama kabiliyetini etkileyen faktörlerin başında adsorbanın gözenek hacmi, yüzey alanı ve yüzey özellikleri gelmektedir. Aktif karbon, kullanılan adsorbanlar arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbanlardan biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da dahil bir çok sahada uygulama alanı bulmuştur. Adsorpsiyon işleminde aktif karbon dışında silika jel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkinleştirilmiş killer ve bazı boksitler de kullanılabilir. Ayrıca son yıllarda termik santral atığı olan uçucu küller de adsorban olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyonda adsorbanın rolü, adsorplanacak türleri seçici bir şekilde adsorplayabilecek yüzey alanı sağlamaktır. Seçiciliğin yüksek olması ilk istenilen şarttır. Ancak adsorbanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması da aranılan en önemli özelliklerdendir. Bu özellik, adsorpsiyon için gerekli adsorplayıcı tasarımının yapılmasında ve tesis maliyetinin belirlenmesinde yarar sağlayacaktır. Yüksek kapasiteli adsorbanlar elde etmek için genelde mikro gözenek boyuta sahip malzemeler kullanılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları genellikle gözenekler içerisinde difüzyon ile kontrol edildiğinden, bu faktörlerin adsorban seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir (Çiçek, 2005).

1.7. Sedimentin Karakterizasyonunda ve Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Aletsel Yöntemler

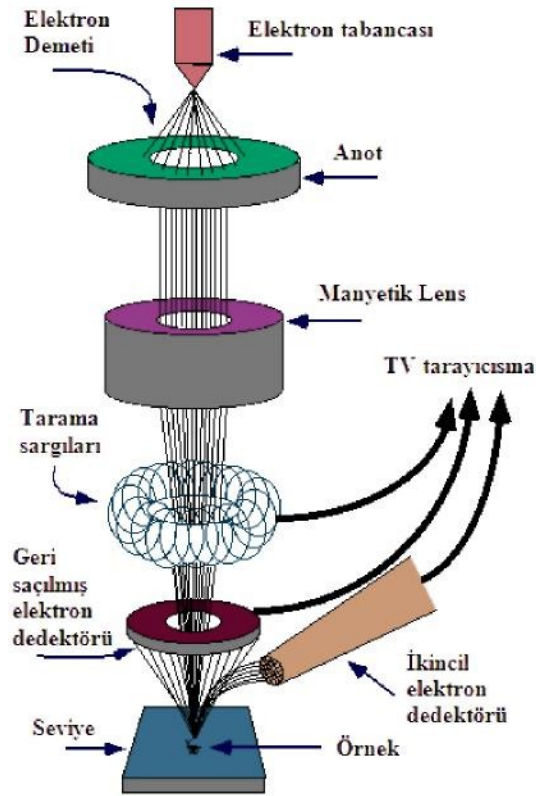
1.7.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu

cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir ((Kılıç, 2009).

Taramalı Elektron Mikroskobunda (*SEM*) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir Şekil 1.7.'de taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü verilmiştir.



Şekil 1.7. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

Taramalı Elektron Mikroskobunda (*SEM*) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir Şekil 1.7.'de taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü verilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu; optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apartürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek 10^{-4} Pa civarında bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile

örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla aynı anda tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin alışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Tatlı, 2003).

1.7.2. Gözenek dağılımı ve yüzey alanının belirlenmesi

Yüzey alanı belirlenmesinde ve gözenek dağılımının incelenmesinde adsorpsiyon izotermi kullarılmaktadır. Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim kuvvetinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Yüzey alanı ölçümü ve gözenek dağılımı belirlenmesinde Quantachrome marka Nova 2200 model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi N₂'un fiziksel adsorbsiyonu prensibi ile çalışan cihazda BET izotermi yardımıyla katı maddelerin yüzey alanı ölçülmektedir. BET yüzey alanı ölçüm cihazı da denilen cihazın çalışma prensibi katı yüzeylerinden önce gaz N₂'u geçirmesi daha sonra bu azotu sıcaklık ortamını yoğuşma sıcaklığına kadar düşürerek katı maddenin mikro gözeneklerini dolduracak şekilde N₂ adsorblanmasını sağlamak ve adsorblanan azot miktarını ölçmek esasına dayanır. Cihaz ayrıca düşük kısmi basınçlarda veri alabildiği

için mikro gözenek dağılımı hakkında da bilgi verebilmektedir. Cihazda herhangi bir örneğin yüzey alanının belirlenmesinde önce örnek 105°C sıcaklıkta 3 saat kurutulur sonra numune tartımı alınarak cam bir örnek hücresine konulur ve ölçümler adsorpsiyon basamaklarında alınır (Smith, 1981).

Sistemde önce katı numune içindeki bütün gözenekler gaz giderme işlemiyle boşaltılmaktadır. Daha sonra numuneden azot gazı geçirilirken numune hücresi sıvı azot içerisine girer ve gözenekler içerisindeki azotun gözenek yüzeylerinde yoğunlaşarak adsorplanması sağlanır. Daha sonra bir dedektör yardımıyla azot gazı dedekte edilmekte ve uygun korelasyonlarla yüzey alanı ile gözenek dağılımı belirlenmektedir.

1.7.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorptasyonu üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar:

- 1) Yakın infrared absorpsiyon bölgesi,
- 2) Orta infrared absorpsiyon bölgesi,
- 3) Uzak infrared absorpsiyon bölgesi,
- 4) En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi,

dir. Bu bölgelerde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları Çizelge 1.6.'da verilmiştir (dalga sayısı 1 cm deki dalga sayısıdır).

Çizelge 1. 6. İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları

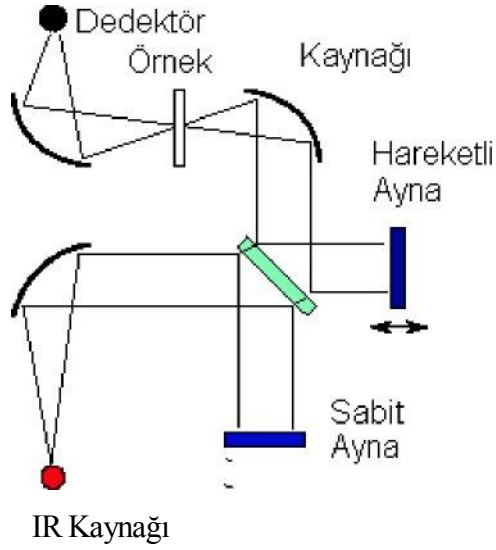
<i>Bölge</i>	<i>Dalga boyu, nm</i>	<i>Dalga sayısı, cm⁻¹</i>
Yakın	780-2500	12800-4000
Orta	2500-50000	4000-200
Uzak	50000-1000000	200-10
Çok	2500-15000	4000-670

İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm; dalga sayıları 4000 – 400 1/cm arasında olan ışınlardan yararlanılır (Gündüz, 2005).

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur (Şekil 1.8). Nerst çubuğu, Globalar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarındandır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır (Gündüz, 2005).

İnfrared spektroskopisi en çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler (Treybal, 1981; Gündüz, 2005).

Katı maddelerin spektrumları katı halde nujol veya potasyum bromür içinde veya çözelti haline getirilerek alınır. KBr, IR alanında absorpsiyon yapmadığı için tercih edilmesine rağmen kolay nem kapamayan bir madde olduğundan OH bölgesinde pik vererek spektrumun karışmasına neden olabilir. Katı örneklerden disk hazırlamakta kullanılan genel yöntem toz haline getirilmiş örneklerle KBr'nin 1/100 oranında karıştırılması ve uygun basınçta sıkıştırılmasıdır Katı bir maddenin spektrumunun alınmasında kullanılan diğer bir yöntem de onu uygun bir çözücüde derişik bir çözelti (%0.1-1.0 gibi) haline getirmektir. Örnek sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları da özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınır (Treybal, 1981; Gündüz, 2005).



Şekil 1.8. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü (Kılıç,2009)

Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600-1200 1/cm aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600 1/cm dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri incelenir (Treybal, 1981; Gündüz, 2005).

1.7.4. Termal (ısı) analiz yöntemi

Bir minerale veya bir maddeye uygulanan ısı işlemlerle, ısıtma veya soğutma sırasında meydana gelen reaksiyonlar nedeni ile olan kütle ve enerji değişimleri bulunmasında kullanılan yöntemlere, ısı analiz yöntemleri denir.

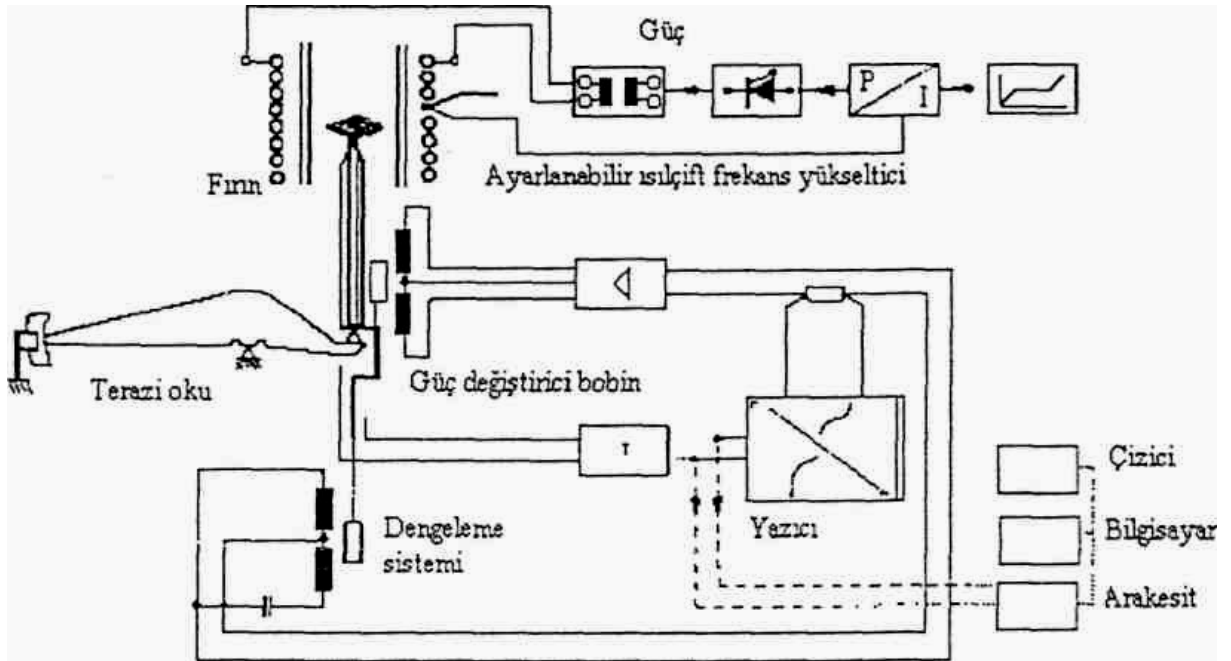
Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır (Bülent, 1999).

1.7.4.1. TGA (termogravimetrik) analiz

Termogravimetri, gelişimi tartılabilir bir değişimle meydana gelen bütün fizikokimyasal sistemler için uygulanabilir (Duval, 1963; Coats,1964, Murphy, 1983). Termogravimetrik analiz yönteminin oluşması konusunda çalışmalarda bulunmuş Duval'e göre aralıksız ölçüm fikri, yirminci yüzyılın başlarında ilk olarak Nemst ve

Riesenfeld (1903)'den gelmektedir. Bunun sonucunda ısı dengelerin Honda (1915) tarafından bulunması ile bu yöntem oluşturulmuştur (Duval, 1963).

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine *termogram* veya *termal bozunma eğrileri* denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Gülcan, 2012). Şekil 1.9.'da yöntemde kullanılan cihazın şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.9. Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri (Ergun, 2009)

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur (Gülcan, 2012).

Kullanılan numune miktarı 5mg ile 50mg arasında değişmektedir. Örneğin koyuluğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi

kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir (Gülcan, 2012).

Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar artırılabilir şekilde programlanabilir (Gülcan, 2012).

Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter (Gülcan, 2012).

Yapılan çalışmaya bağlı olarak termogravimetrik analiz üç değişik şekilde uygulanır.

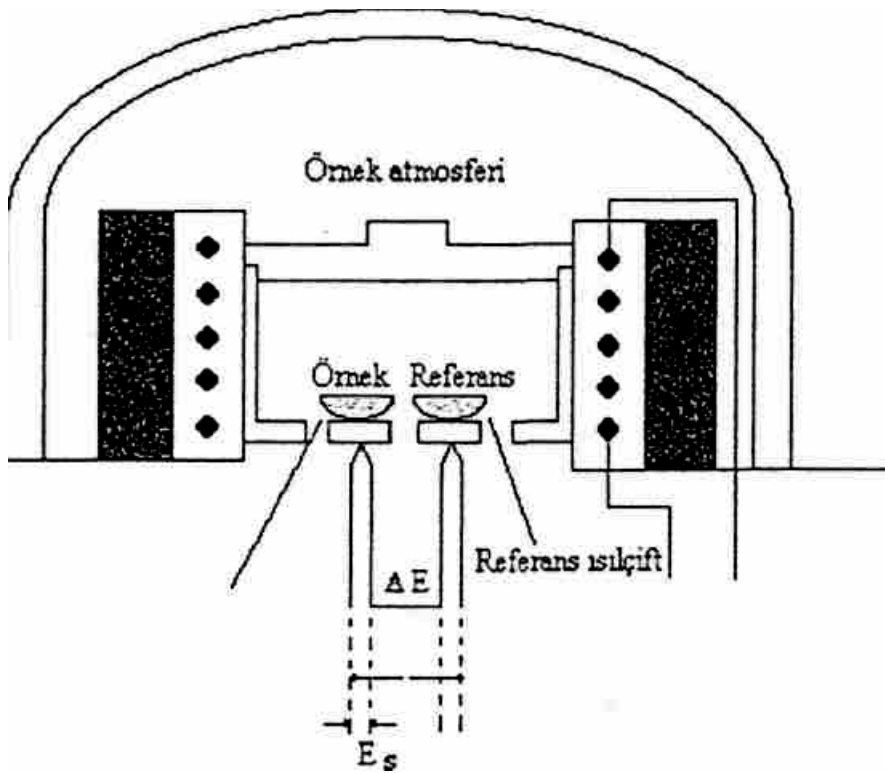
1. Örneğin kütlesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği "izotermal termogravimetri",
2. Örneğin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı "quasi-izotermal termogravimetri",
3. Örneğin sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen doğrusal hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı "dinamik termogravimetri" (Dinamik termogravimetri genellikle TGA olarak adlandırılmaktadır) (Bülent, 1999).

1.7.4.2. DTA (diferansiyel termal analiz)

Bu termal analiz yöntemi; ısııl açıdan inert davranan referans bir madde ile analizi yapılmak istenen örneğin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesidir (Mackenzie, 1970). Bu yöntemde kullanılan cihaza ait bir gösterim Şekil 1.9.'da verilmiştir.

DTA tekniğinde, ayrı ayrı tutucularda bulunan örnek materyal ve de inert referans (kalsine edilmiş alüminyum ya da kaolenit) materyali aynı kaynak tarafından adım adım dereceli olarak ısıtılır. Thermocouple test materyali ve de referans materyaline yerleştirilir. Test edilen örnekte gerçekleşen termal reaksiyon (ki bu reaksiyon endotermik ya da ekzotermik olabilir) iki tutucuda thermocouple tarafından

ölçülen sıcaklıkların arasındaki farkın artışına sebep olur. Eğer, test örneği ve de referans materyalinden elde edilen sıcaklıklar arasındaki fark (DT) referans materyalinden elde edilen sıcaklığa (T) karşı işaretlenirse DTA eğrisi elde edilir. Örneğin bulunduğu tutucuda herhangi bir termal reaksiyon oluşmadığı müddetçe T eksenine paralel düz bir çizgi kaydedilir. Termal bir reaksiyon oluştuğunda DTA eğrisi üzerinde bir pik oluşur. Bu pik ekzotermik ya da endotermik olabilir ve de pike ait olan, sırasıyla ortaya çıkan ya da absorblanan enerjinin büyüklüğüyle orantılıdır (Yariv, 2004).



Şekil 1.10. Diferansiyel ısı analiz cihazı (Smykatz, 1974)

Endotermik prosesler negatif, egzotermik prosesler ise pozitif sıcaklık farkına neden olmaktadır. Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal reaksiyon; sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride $[\Delta T = f(t)]$ bir maksimum oluşmasına neden olur. Bu maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında bilgi oluşturulur. Çizilen eğriye DTA eğrisi denir; sıcaklık farkı (ΔT) ordinatta, zaman veya sıcaklık ise apsiste yer alır ve soldan sağa artar.

DTA yöntemi ile incelenebilen endotermik reaksiyonlar, dehidratasyon, (absorbe edilmiş ve yapıya bağlı suyun, H_2O veya OH olarak uzaklaşması) yapısal bozunma, erime, buharlaşma, süblimasyon, ısı etkisi ile olan yapısal dönüşmeler, manyetik dönüşme (ferromanyetik bir maddenin manyetiklik özelliğinin giderilmesi) ve indirgemedir. Egzotermik reaksiyonlar ise oksidasyon (yanma), dondurma prosesleri, kristal yapının yeniden düzenlenmesi ve soğuma sırasında olan yapısal dönüşümlerdir (Yılmaz, Y., 2007).

Modern cihazlarda DTA ile TGA eş zamanlı olarak kaydedilir. Eş zamanlı kaydedilen DTA-TGA kullanılarak, faz dönüşümüne bağlı olarak oluşan ve de ağırlık kaybına bağlı olarak oluşan pikleri birbirinden ayırt etmek mümkündür. DTA, kil minerallerini termal reaksiyonlarının çalışılmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu reaksiyonlar arasında; adsorblanmış suyun dehidrasyonu, kil metafazı dönüşümünü takiben oluşan dehidroksilasyon kil iskeletine ait olan hidroksillerden suyun oluşumu ve metafazın kristalin fazına yeniden kristalleşmesi bulunmaktadır. Metafazın yeniden kristalleşmesi ekzotermik bir reaksiyon iken diğer ikisi endotermiktirler.

DTA' da ki pik sıcaklıkları her mineral için karakteristiktir ve de DTA eğrileri bir çok kil tipinin tanımlanması ve tespiti için geçerli ve kabul gören eğrilerdir. Eş zamanlı DTA-TGA, şişen ve şişmeyen kil minerallerini birbirinden ayırmak için kullanılmıştır. $100^{\circ}C$ civarında oluşan yoğun endotermik su oluşumunu işaret eden bir pik ve bununla birlikte gözlemlenen önemli ölçüdeki ağırlık kaybı, şişen kil mineralleri için oldukça karakteristiktir. Şişmeyen minerallerde de bu pik gözlenebilir ancak hem çok zayıftır hem de eşlik eden ağırlık kaybı oldukça azdır. Şişmeyen killerin DTA-DTG eğrilerinde gözlemlenen bu pikin oluşum nedeni, yüzeysel suyun buharlaşmasıdır. Termal analiz öncesinde, örneğin $80^{\circ}C$ 'de mesela bir vakum altında kurutulması ile bu problem halledilebilir (Yariv, 2004).

1.7.5. X-ışınları flüoresans analizi (XRF) ve x-ışını difraksiyon analizi (XRD)

1.7.5.1. X-ışınları flüoresans analizi (XRF)

X-ışınları flüoresans (XRF) spektroskopisi elemental kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hızlı, duyarlı, kullanım kolaylığı, malzemeye zarar vermeme ve düşük fiyat gibi özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmadaki önemi daha da artmaktadır (Biber, 2010).

XRF malzemenin bütün kimyasal kompozisyonunu tanımlayan analitik bir metottur. Malzemeler katı, sıvı, toz veya diğer biçimlerde olabilir. Bazı durumlarda XRF, kaplamaların tabaka kompozisyonu ve kalınlıklarını belirlemede kullanılır.

Metot hızlı, kesin ve yapıya hasar verici değildir. Genellikle küçük numuneler gerektirir. Metallerde, seramiklerde, yağ, polimer, plastik, yiyecek endüstrisi, madencilik, mineraloji ve jeoloji, artık malzemeler ve çevresel su analizleri gibi birçok alanda uygulanmaktadır. XRF ayrıca eczacılık ve araştırma için çok yararlı bir tekniktir.

Spektrometre sistemi iki ana grup içine ayrılabilir. Bu sistemler enerji dağılımlı sistem (EDXRF) ve dalga boyu dağılımlı sistem (WDXRF) dir. Elementlerin analizinin olabilirliği ve onların ortaya çıkarılabilme seviyeleri temel olarak spektrometre sisteminin kullanımına bağlıdır. EDXRF için elementsel alan sodyumdan (Na) uranyuma (U) kadar iken, WDXRF için ise bu alan daha geniştir ve Berilyumdan (Be) uranyuma (U) kadar gitmektedir. Konsantrasyon derecesi ppm altı seviyelere kadar inmektedir. Genel olarak bilinen yüksek atom numaralı elementlerin bulunmalarının hafif elementlere göre daha iyi olmasıdır.

XRF analizinde tekrarlanabilirlik çok yüksektir. İyi standart bir örnek bulunduğu zaman mümkün olan çok doğru sonuçlar verir. Ölçüm zamanı elementlerin numaralarına yani kararlılık durumlarına bağlıdır. Bu süre saniye ve otuz dakika arasında değişir. Bir ölçümden sonra analiz zamanı sadece birkaç saniyedir [25].

XRF içinde bir kaynak ile üretilen X-ışınları numuneye ışınlanır. Çoğu durumda kaynak bir x-ışını tüpüdür ama farklı radyoaktif malzemeler alternatif olarak kullanılabilir. Numune içinde elementlerin tanınması, belirli enerji ile (optik ışık içinde eşdeğer renkler) flüoresans x-ışını radyasyonu yayılmasıdır. Belirli enerjiler bu

elementlerin karakteristiğidir ve farklı bir renk için farklı bir enerji eşdeğeri vardır. Numune ile gönderilen radyasyonun enerji ölçümü ile renklerin tanımlanması ve elementlerin ortaya çıkması sağlanır. Bu adıma niteleyici analiz denir. Gönderilen enerjinin yoğunluk ölçümü numune içinde her bir elementin ne kadar bulunduğunu tanımlar ve bu adıma niceleyici analiz denir [25].

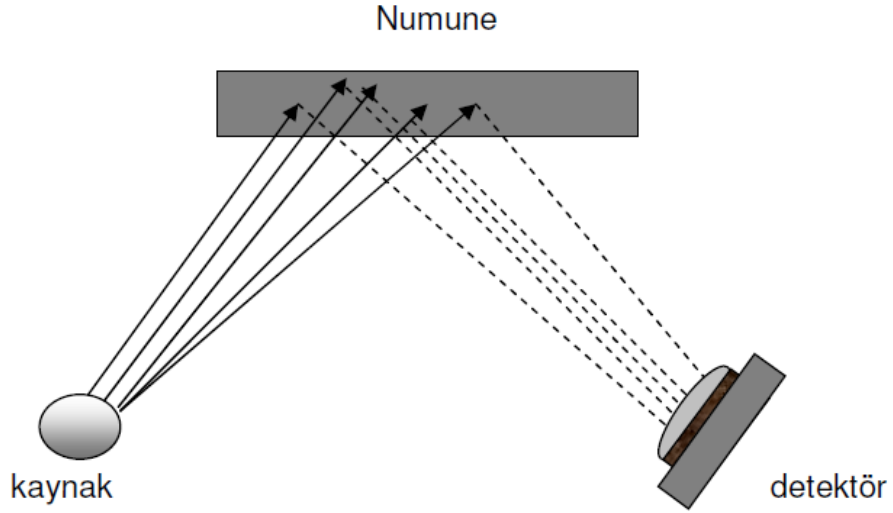
Temel fizik araştırmalarında, metallurji de, alaşım analizlerinde, endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizlerinde, tıp, biyokimya, (kan ve doku analizlerinde), maden filizlerinin analizlerinde, arkeolojik ve sanat eserlerinin tahribatsız olarak incelenmesi ve çevre araştırmaları (hava, su, toprak kirliliği) gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Aynı anda birçok elementin analizini yapabilmesi ve maliyetinin düşük olması XRF'in avantajlarıdır (Bertin, 1975).

Bütün XRF spektrometreleri temel olarak 3 ana bölümden oluşur.

- Uyarıcı Kaynak
- Numune
- Detektör

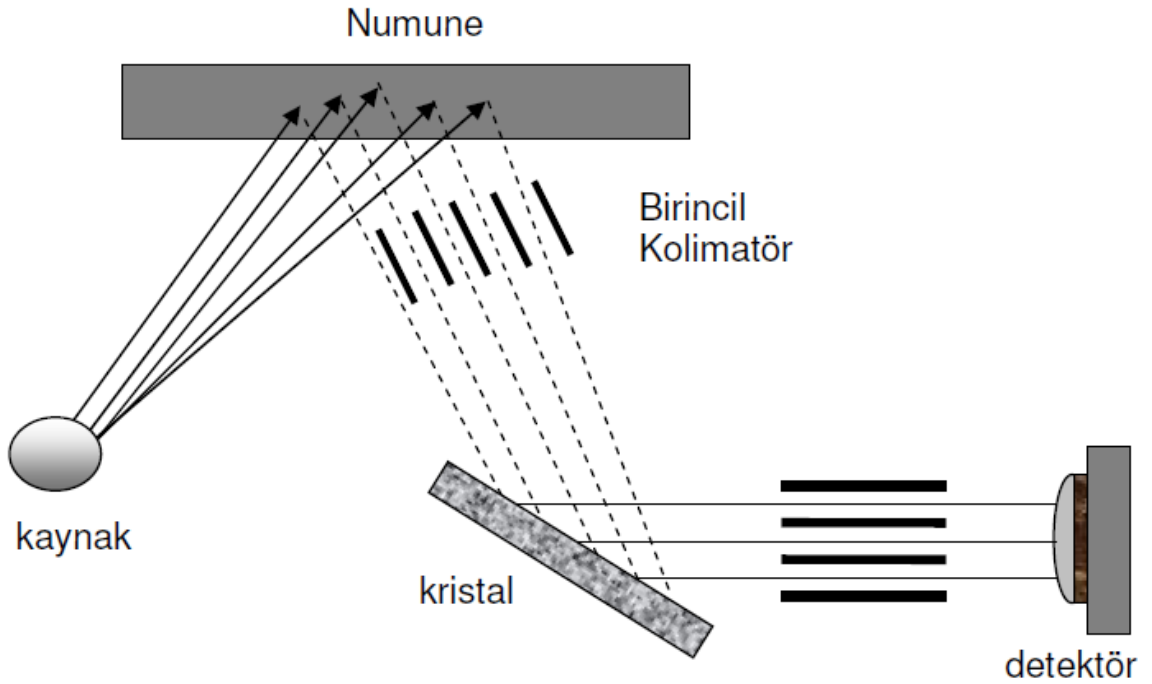
Kaynak, numuneyi uyarmak ve karakteristik X- ışınlarının yayınlanması için kullanılır. Numuneden yayımlanan X- ışınları ise detektör yardımıyla ölçülür. Yukarıda da bahsedildiği gibi, temel özellikleri aynı olmakla beraber, XRF spektrometreleri iki gruba ayrılmaktadır.

EDXRF : EDXRF spektrometreleri numuneden gelen farklı enerjili karakterisitik X- Işınlarını ölçebilen bir detektöre sahiptir. Detektör, numune içerisindeki elementlerden yayımlanan karakteristik ışınları ayırma özelliğine sahiptir. Bu olaya enerji dipersiyonu (ayırımı) denir. EDXRF' şematik gösterimi şekil 1.11.'de verilmiştir.



Şekil 1.11. EDXRF (Brouver, 2003)

WDXRF : Numuneden yayımlanan karakteristik ısınlarını dalga boyuna göre ölçen bir sistemdir. WDXF nin temel kısımları EDXRF ile aynıdır. Yani uyarıcı kaynak, numune ve detektörden oluşur. Fakat ölçüm sisteminde belirgin farklılıklar vardır.



Şekil 1.12. WDXRF(Brouver, 2003)

WDXRF, gelen karakteristik ışınları dalga boylarına göre ayırmak için bir kolimatör seti ve bir kırılma kristali kullanır. Numuneden yayımlanan karakteristik ışınlar kristal üzerine düşürülerek dalga boylarına göre ayrılmaları sağlanır. Kırılan ışınlar farklı doğrultularda yayılacaklarından belirli açılarda yerleştirilen detektörler, belirli doğrultularda yayımlanan karakteristik ışınların ölçümleri yapılır. WDXRF' şematik gösterimi şekil 1.12.'de verilmiştir (Brouwer, 2003).

1.7.5.2. X-ışını difraksiyon analizi (XRD)

1912 yılında, X-ışınlarının kristallerinden difraksiyonu keşfedilmiştir. Bu keşif sayesinde katı bir kristalden saçılan X-ışınlarının saçılma açıları ve şiddetleri, kristal kusurları, tercihli yönelmeler, değişik şekillerde kristalleşme, düzensiz yapılaşma ve kristal yapı hakkında bilgiler verir (Cullity, 1979).

X- Işını Difraksiyon Analizi, kristal yapıların belirlenmesinde oldukça önemli bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli Bragg Yansıması'na dayanır. Gönderilen x- ışını örnek üzerinden yansır (kırılır) ve bir dedektör yardımıyla algılanan ışın software aktararak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir.

X-ışınlarının difraksiyonu olayı; paralel monokromatik ve dalga boyu λ olan X-ışınlarının, bir kristal üzerine Bragg açısı denilen ve gelen ışın bir kristal düzlemleri arasındaki açı θ olacak şekilde düşmesidir. Bragg yasası $n\lambda=2d\sin\theta$ gerçekleşirse difraksiyon oluşur.

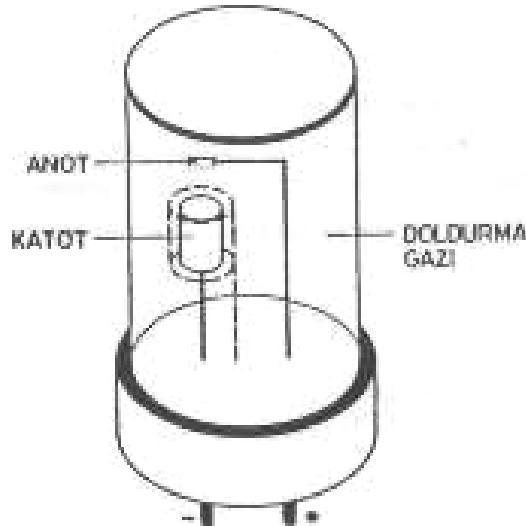
Kristallerden difraksiyonda X-ışınının kullanılmasının nedeni, dalga boylarının, kristallerde komşu iki atom arası uzaklık mertebesinde olmasıdır (Birgül, 1979). Difraksiyon çalışmalarında kullanılan X-ışınlarının dalga boyları 0,5-2,5 Å aralığındadır. Bragg kanununun gerçekleşmesi için λ 'yı ya da θ 'yı sürekli değiştirmek gerekir. Üç farklı metod kullanılır. Laue metodunda; λ değişken, θ sabittir, döner kristal metodunda; λ sabit, θ kısmen değişkendir. Toz metodunda ise; λ sabittir θ değişken (Cullity, 1979).

1.7.6. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

1.7.6.1. Temel kavramlar

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

Oyuk Katot Lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir (Şekil 1.13).



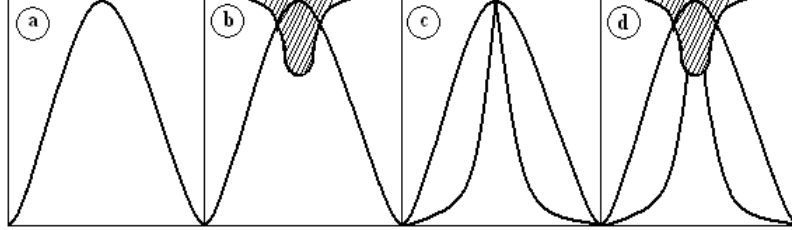
Şekil 1.13. Oyuk Katot Lambası

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

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

Daha önce gördüğümüz sürekli ışık kaynakları (hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları) atomik absorpsiyon için ilk bakışta çok çekici ışık kaynaklarıdır. Bu lambalar, çok iyi bir kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Fakat daha önce de belirtildiği gibi, atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Şekil 1.14'de (a), monokramatörün aralığını tamamen dolduran sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımayı, (b) ise bu ışımanın şiddetinde atomların absorpsiyonu sonucu oluşan azalmayı göstermektedir. Görüldüğü gibi, bu azalma ihmal edilebilecek kadar azdır. (c) de ise, oyuk katot lambasından gelen ışımanın aynı monokramatör aralığı kullanıldığında zaman elde edilen spektral dağılımı görülmektedir. Atomların absorpsiyonu sonucu bu

ışık şiddetindeki azalma (d), çok belirgin olup, kolayca ölçülebilir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanımları uygun değildir.



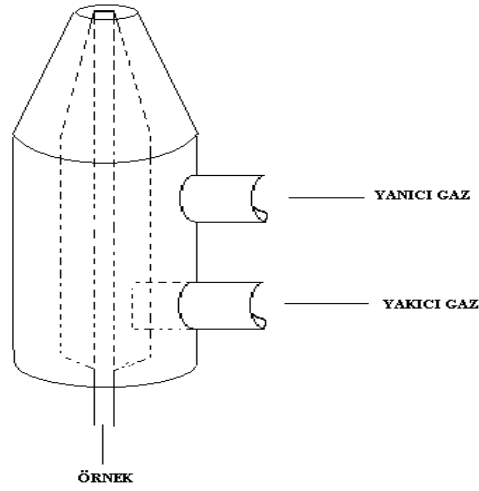
Şekil 1.14. AAS' de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım (a)Sürekli ışık kaynağının monokromatör aralığındaki spektral dağılımı, (b) atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma, (c) oyuk katot lambasının monokromatör aralığındaki spektral dağılımı, (d) atomların absorpsiyonu nedeniyle oyuk katot lambasının şiddetindeki azalma

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

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı(pnömatik) bir sisleştirci yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka, CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , H_2 , OH , NO , N_2 gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

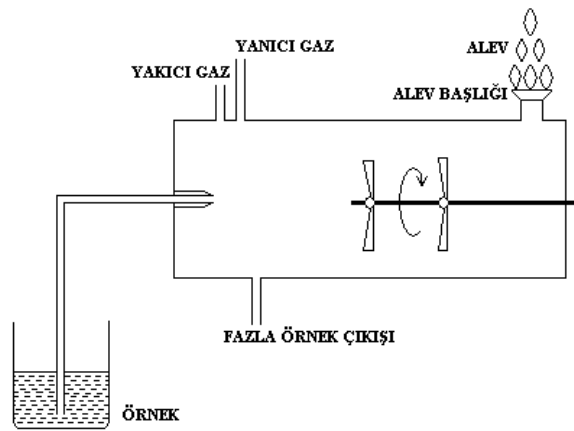
Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmasız tür yakıcılarda, örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar,

birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşırlar (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Ön karıştırmaz yakıcı

Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Ön-karıştırmalı yakıcı

Çizelge 1.7’de, en çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen-hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksitler oluşturlar. Bunların atomlaşması için ise, çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3-1.0 ml çözelti kullanılır.

Çizelge 1. 7. ASS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

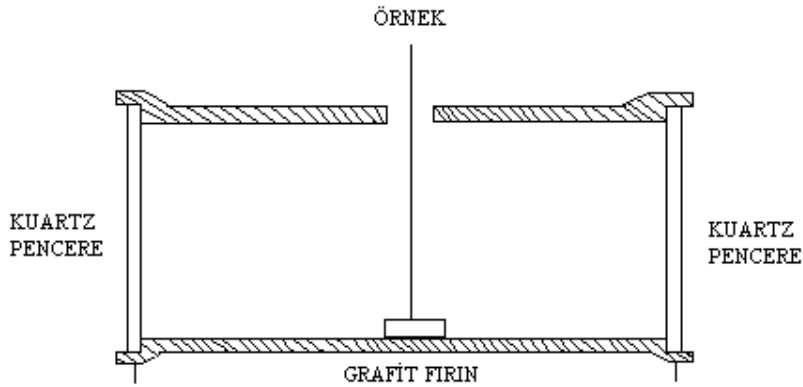
Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Diazotoksit(N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

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

katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.

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

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en çok kullanılan elektro termal atomlaştırıcı türü, bulucusunun adından dolayı Massmann grafit fırını olarak adlandırılır. Bu atomlaştırıcı, uçlarına uygulanan düşük gerilimde (10V) yüksek akımla (500A) ısıtılır ve bu tür ısıtma, atomlaştırıcının istenilen sıcaklığa ve çalışılan elementin atomlaşması için gerekli sıcaklığın ayarlanabilmesini sağlar. Massmann tipi grafit fırınlarda da sistemin içinden ve dışından sürekli azot veya argon gazı geçirilerek oksijenin etkisi engellenir. Şekil 1.17'de gösterilen elektro termal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır.

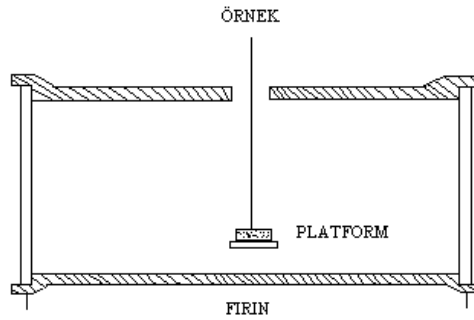


Şekil 1.27. Elektro termal atomlaştırıcı

Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın, 30 s süreyle çözücünün kaynama noktasının bir üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 °C seçilir. Kütleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir çünkü sıcaklığın fazla artırılması, ilgilenilen

elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350–1200 °C arasında seçilir ve fırın 45 s süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır.

Işık yolundaki atom derişimini arttırmak için atomlaşma basamağında fırının ısıtma hızı olabildiğince yüksek olmalıdır. İleride ayrıntılı olarak görüleceği gibi, özellikle grafit fırın atomlaştırıcılarda zemin absorpsiyonu ve örnek çözeltisinin bulunduğu ortamın(matriks) etkisinden gelen engellemeler atomik absorpsiyon spektroskopisinde çok karşılaşılan sorunlardır. Bunun en önemli nedeni, atomlaşmanın başladığı anda fırın sıcaklığının sabit bir değere ulaşmamış olması ve fırının orta noktası ile uçları arasındaki sıcaklık farklarıdır. Bu sorunun önüne geçilebilmesi için, analiz elementinin sabit sıcaklıkta kullanılması ile sabit sıcaklıkta atomlaşma sağlanabilir. Modern atomik kaynakları kullanılmaktadır. Sabit sıcaklıkta atomlaşma için önerilen bir başka yöntem de platform tekniğidir. Şekil 1.18’de görüldüğü gibi bu teknikte, fırın içerisine yine grafitten yapılmış bir platform yerleştirilir ve örnek çözeltisi bu platformun üzerine enjekte edilir.



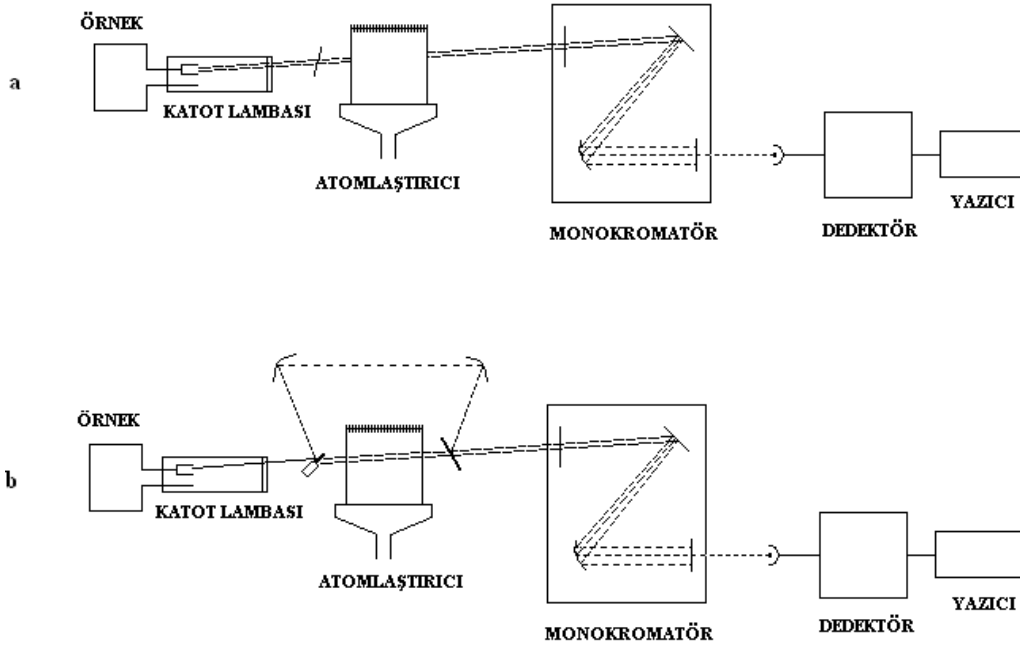
Şekil 1.38. Platform tekniği

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

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

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

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



Şekil 1.49. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri: (a) Tek ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre, (b) Çift ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre

1.7.6.2. Engellemeler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeleri, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

1) Kimyasal engellemeler; Atomlaştırıcılardan oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması atom derişimin azalmasına, dolayısıyla absorbans değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki, alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenabilir. Örneğin hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal

engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer. Örneğin, fosfat varlığında kalsiyumun analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece, lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek kalsiyum fosfatın oluşmasını engeller.

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



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

3)Atomik adsorpsiyon spektroskopisi yönteminde spektral engellemeler, hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalgalıboyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalgalıboyunda ışık adsorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar çünkü detektöre ulaşması gereken daha az ışıma ulaşır ve absorbands değer büyür. Elementlerin dar adsorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır. Spektral engellemelere yol açabilecek çakışmalar, Tb ve Mg için 285.52 nm, Cr ve Os için 290.0 nm, Ge ve Ca için 422.7 nm'deki hatlardır. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır.

Öte yandan, adsorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışıma analiz için seçilen ile aynı dalga boyunda ise, be kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü detektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışıma ulaşır ve absorbans değeri küçülür. Bunun önüne geçmek için detektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücüsünün frekansına ayarlanır ve böylece detektör bu frekans dışındaki ışımaları algılamaz.

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

Absorbsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırmalarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırmacıda analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplar.

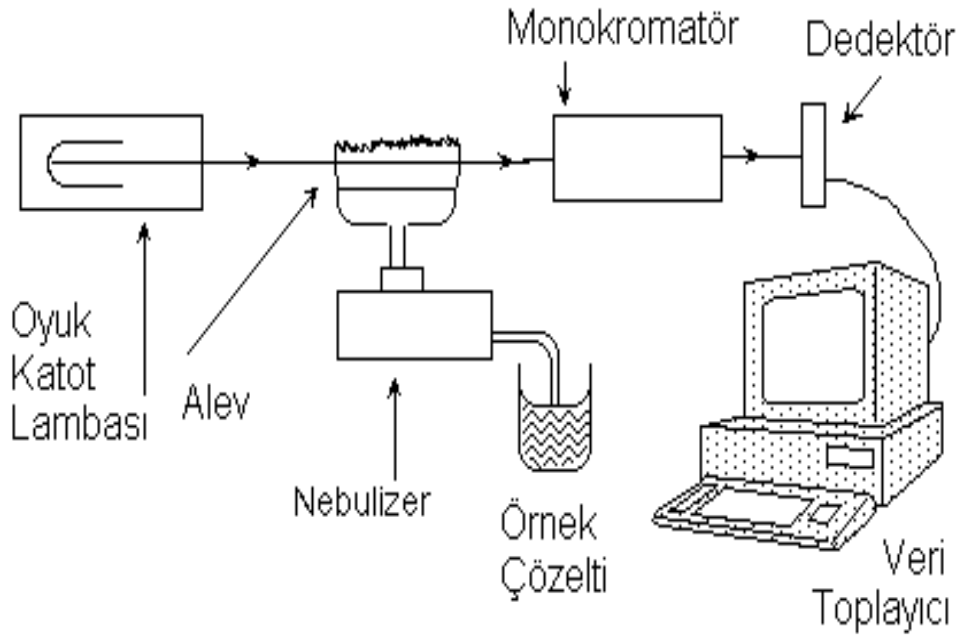
Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırmacılarla yapılan analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler.

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

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

Çift-hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalgaboyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin atomlarının absorbans ile zemin

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



Şekil 1.20. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü (Kılıç, 2009)

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Birçok ülkede endüstriyel atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığını tehdit eden inorganik ve organik atıkların giderilmesinde adsorpsiyon; kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon gibi etkin yöntemlerden biridir. Son yıllarda araştırmacılar atık suların adsorpsiyonuna dayalı arıtma proseslerinde ekonomik ve sağlığa zararsız olan adsorban kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmaktadırlar. Ağır metaller, organik pigmentler, radyoaktif elementler gibi bazı kimyasalların adsorpsiyonunda killer adsorban olarak çalışılan materyallerdendir.

İnorganik kirlilikler, özellikle ağır metal iyonları su kirliliğinin büyük bir bölümünü oluştururlar. Pek çoğu toksik ve kanserojen özellikte olup suya karışırlarım zaman insan sağlığını ve su kaynaklarındaki doğal yaşamı ciddi şekilde tehdit ederler. Sanayinin birçok dalında ham materyallerin işlenmesinde ağır metaller kullanılır.

Krom(Cr), kayalar, hayvan, bitki, toprak, volkanik toz ve gazlarda doğal olarak bulunan bir element olup, çevrede birkaç formu olabilir. Bunlardan en yaygını; CrO , Cr^{+3} , Cr^{+6} 'dır. Çelik üretiminde, alaşım yapımında, metal endüstrisinde, krom kaplamada ve paslanmayı kontrol edici madde olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda boya, tuğla ve deri endüstrisi ile gıda koruyucu madde olarak kullanılmaktadır. Kromun farklı tipleri organizmalarda farklı toksik etkilere sahiptir (ATSDR, 2003).

Kobalt(Co), çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol yada kobalt alaşımı ürünlerin yanmasıyla girer. Havada parçacık halinde bulunup, birkaç günde su veya toprağa düşerek, parçacıklara bağlanır. Bazı kobalt bileşikleri suda çözülebilir, çevrede yok olmaz ancak form değiştirir. Çevredeki radyoaktif kobalt miktarının artmasının tek sebebi radyoaktif bozulmadır. Solunum, gıda ve içme suyuyla düşük miktarda kobalt alımı söz konusudur. İnsan sağlığına hem zararlı hem de faydalı olabilir (ATSDR, 2003).

Kadmiyum(Cd), pek çok organizma için toksik olan Cd, direk sudan, bir dereceye kadar havadan ve besin yoluyla alınarak, hem bitkisel ve hem de hayvansal organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Bütün gıdalarda çok az da olsa bulunur. Özellikle mantarlar basta olmak üzere kabuklular, karaciğer ve böbrek etleri kadmiyumca zengindir. Nefes yoluyla insanlarda alımı akciğer hastalığı, yüksek kan

basıncı, su ve gıdalarla alımı karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıkları kemiklerde hassasiyet, demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve çoğu ölümcül olabilir. Cd, larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan sucul organizmalar için oldukça toksiktir. Balıkta iyon dengesinin bozulmasına sebep olan Cd zehirlenmesi kalsiyum metabolizmasını engelleyerek de zararlı olur. EPA (Enviromental Protection Agency)'ya göre içme sularında 5 ppb'den fazla olmaması önerilir (ATSDR, 2003; Türkmen, 2003).

Bunun için, istenmeyen kirliliğin uzaklaştırılmasında birçok yöntem arasında adsorpsiyon yöntemi ve bazı avantajlarından dolayı kil minerallerini içeren adsorbentler tercih edilmektedir(Yıldız ve ark., 2004; Shen, 2001; Reddy ve ark., 1999; Sheng ve ark., 1996). Adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında en temel basamak denge adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesidir(Özcan ve ark., 2004;Ghosh ve Bhattacharyya, 2002; Gökmen ve Serpen, 2002).

Toprak içindeki kirliliğin akibetini tahmin etmek için, onların bir kil sistemi içerisindeki davranışları hakkındaki bilgimizi geliştirmemiz gerekir. Ağır metallerin doğal ortamdaki serbest konsantrasyonunu ayarlayan en önemli işlem, örneğin katı yüzeye adsorpsiyon ve çözeltiye salınma, yüksek oranda ara yüzey kimyasal reaksiyonlarına dayanır. Sonuç olarak, birçok çalışma çözölmüş metallerin doğal olarak oluşan oksit yüzeyleriyle olan etkileşimine odaklanmıştır. (Barbier, 2000).

Dünyanın en büyük soda gölü olması (Kepme) , eşine rastlanmayacak büyüklükte ve güzellikte dipten yükselen güncel karbonat sütunları içermesi (Kepme ve ark., 1991; Öztürk, 2002), inci kefalı olarak bilinen endemik bir balık türünü barındırması (Akgül, 1980; Sarı, 2001) ve su seviyesinde yaşanan değişimler (Kepme, 1977; Kadioğlu ve ark., 1997) , Van Gölü'nü dünyanın en ilginç göllerinden biri yapar. Bu nedenlerle göl üzerine sayısız araştırmalar yapılmış ve sonuçları çoğunlukla uluslararası dergilerde yayınlanmıştır(Kepme ve ark, 1991, Arp ve ark., 2001).

Van Gölü sediment örneklerinde Öztürk ve arkadaşları ağır metal birikimini araştırmışlardır (Öztürk ve ark., 2005). Bununla birlikte, göl sedimentlerinin farklı yöntemlerle aktive (adsorplama kapasitesi arttırılmış) edilerek adsorban olarak kullanılabilirliği hakkında veri eksikliği de söz konusudur.

Sediment örnekleri ağır metal kirliliğinin boyutlarını bize gösterir. Ağır metal iyonları, çevresel ortamda kalıcı ve zehirli kirleticilerdir. Endüstriyel atık sular çevre

kirliliğinin önemli unsurlarından biridir (Ireland ve ark., 1991). Bu metal iyonları metabolik zehirler ve enzim inhibitörleridir (Friberg ve ark., 1979). Zihinsel bozukluklara ve yarı-kalıcı beyin hasarlarına neden olabilmektedirler. Metaller, kalıcı çevresel zehirler olarak sınıflandırılmaktadır. Çünkü etkileri kimyasal veya biyolojik olarak giderilememektedir (Blake ve ark., 1998). Zehirli metaller çevreye; kömür yakılması, otomobil emisyonu, pil, maden endüstrisi, tabakhaneler ve alaşım endüstrisi gibi birçok değişik kaynaktan verilmektedir (Brajter ve ark., 1990). Literatürde, endüstriyel atık suların kirliliğin giderilmesi, için birçok yöntem önerilmiştir. Çöktürme, membran filtrasyonu, iyon-değişim ve çöktürme/adsorpsiyon bu yöntemlere örnek olarak verilebilir. Bu teknikler arasında, adsorpsiyon; yüksek etkinliği, kolay uygulanabilmesi, maliyet ve zengin adsorban çeşitliliği nedeniyle en çok kullanılanlar arasındadır (Reed, 1997). Atık sulardaki metal iyon derişiminin istenen seviyelere indirilebilmesi ve bazı durumlarda elde edilen değerli metal iyonlarının tekrar kullanımı, adsorbanlara ilgiyi arttırmaktadır (Beuvais ve Alexandratos, 1998; Harkins ve Schweitzer, 1991; Kantipuly ve ark., 1990; Saito, 1991; George ve ark., 1999; Beatty ve ark., 1999; Chanda ve Rempel, 1997; Mahmoud, 1999; Kim, 1999; Tsuneda, 1991; Navarro ve ark., 1996). Metallerin uzun süreli çevresel etkilerinin tahmin etme olasılıkları sınırlıdır. Toprak veya sediment sistemlerinin kompleks olması nedeniyle ve büyük etkili faktörlerin değişkenliği topraklarda veya sedimentlerde metallerin hareketliliği üzerinde uzun süreli tahmin etmek oldukça güçtür. Bu büyük belirsizliklere rağmen laboratuarda özütleme deneylerinin metallerin hareketliliği için mantıklı tahminler ve böylece destekleyici tahminler sağlanabilmektedir (Track ve ark., 1999). Özütleme; toprak, kirlenmiş toprak, çamur, sedimet, kompost, katı atık ve inşaat malzemeleri gibi katı maddeler içindeki bileşenlerin su ile teması sonucu çevreye salındığı bir prosestir. Önemli olan bu bileşenlerin oranını ve büyüklüğünü anlamaya çalışmaktır. Ağır metallerin geri salınımının büyüklüğü ve oranı; ağır metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, bileşenlerin kimyasına ve materyallerin bulunduğu çevrenin kimyasal özelliklerine (pH, oksidasyon potansiyeli, redüksiyon potansiyeli gibi) ve suyla etkileşimine (miktarı, temas alanı) bağlıdır (Vander Sloot ve ark., 2004).

Yapılan araştırmada, iki değişik kil minerali olan illit ve baydellit minerallerini kullanarak Pb elementinin fiksasyonu çalışılmış olup, her iki kil mineralinin de farklı yüzey alanlarına sahip olmasına rağmen Pb elementinin fiksasyon değerlerinin hemen

hemen aynı olduğunu gözlemlemiş, bu nedenle immobilizasyonu asıl etkileyen faktörün yüzey alanı değil pH olduğunu ve pH'ın düştüğünde immobilizasyonunda düştüğünü saptamıştır (Luczak, 1998).

Kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmasında Ca-montmorillonit, illit ve kaolinitin Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarını adsorplamasını araştırmışlar ve Cr(III)'un her üç kil minerali içinde en çok adsorplanan element olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında araştırma ile Pb(II)'nin illit ve kaolinite büyük bir eğilim gösterdiğini ve Cu(II)'nin aynı düzeyde bir eğilimi montmorillonite karşı gösterdiğini, aynı zamanda solüsyon pH'sının yükseldiği durumlarda minerallerin adsorpsiyonunun da yükseldiğini saptamışlardır (Hongping ve ark., 2000). Doğal killerin ağır metalleri adsorbe etme kapasiteleri ve adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimini araştırmışlar, su içerisindeki ağır metal seviyesi 1000 mg/L konsantrasyonlarda Cu ve Zn ağır metallerini içeren stok çözeltiler, doğal kil olarak ise KDK'sı yüksek olan bentonit ve montmorillonit kullanmışlardır. Sonuç olarak Cu ağır metali için bentonit kilinin adsorpsiyon kapasitesinin montmorillonit kiline göre daha yüksek olduğu ve Zn elementi için ise her iki kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesinin eşit olduğu belirtilmiştir (Aydın ve ark., 2004).

Yol kenarında farklı yerlerden ve farklı derinliklerden alınan 58 adet toprak örneğini X-ray fluorescence, C-S analizi, atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde ve X-ray difraksiyonunda incelemişler. Çalışmada 0-15 cm'den alınan toprak örneklerinde ağır metal konsantrasyonunun, diğer katmanlarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu ve ağır metal varlığının derinlik ve organik karbon miktarı arttıkça azaldığı belirlenmiştir (Türer ve ark., 2000).

Sedimentler ve topraklarda ağır metallerin biyolojik uygunluğu ve özütlenmesi, metallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Toprakta ve sedimentde metaller, alumina-silikat yapılarına bağlanabilir veya organik madde, sülfidler sabitlenebilir, mineral fazlara adsorbe olabilir, tekrar çökme ve değişebilen alanlara bağlı dağılabilen metaller özel mineral faz formunda olabilmektedir. Katı / sıvı özütlenme prosesi, iki adım içermektedir: metallerin çözünürlüğü ve suyla sedimentlerin yıkanarak çözünmüş metallerin geri alınmasıdır. Potansiyel metal özütlenme sıvı/katı oranı 100 (sıvı/katı 100) ve pH 4'de katılardan metalin ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Yüksek seyreltmede metal ekstraksiyonu (sıvı/katı oranı 100), metal çözünürlüğünü sınırlayarak

azaltmaktadır. Özütlemede, pH'nın 4 seçilmesinin nedeni, toprak ve sedimet örneklerini karşılaştırmak ve en yüksek çevresel şartlarının gerçekleştiği ortamlara benzetmektedir (Singh ve ark., 2000).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Krom(III) Nitrat Tetra Hidrat: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Co(II) Nitrat Hekza Hizdrat: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Kadmiyum(II) Nitrat Tetra Hidrat: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- Nitrik Asit: HNO_3

3.2. Orijinal Sedimentin Gölden Alınması

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kampüsünün iskelesinden tekneyle güneye doğru; 250 – 300 metre açıklarına gidilerek, gölün 35 – 40 metre derinliğinde sediment (dip çamuru) örneği alındı. Alınan örnek sediment oda sıcaklığında kendiliğinden kuruması sağlandı.

3.3. Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Hazırlanması

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denilmektedir. Derinlikleri genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar gözenekli katılar olarak tanımlanmaktadır (Rouquerol ve ark., 1999). Gözeneklilik ise toz veya tanecikte bulunan gözeneklerin toplam hacminin toz veya taneciğin görünen hacmine oranıdır.

Genişliği 2 nm' den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm' den büyük olanlara ise makrogözenek denir. Çoğu katılarda makro, mezo ve mikrogözenekler birlikte bulunmaktadır. Bazı katılarda makrogözenekler, bazılarında mezogözenekler, bazılarında ise mikrogözenekler çoğunluktadır. Kimyasal işlem ve ısıtma işleminden daha çok mikro ve mezogözenekler etkilenir. Makrogözenekler ise yüksek basınçtan etkilenmektedir. Belli sıcaklıklarda partiküllerin birbirine kaynarak sinterleşmesi ile önce mikrogözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kalkar. Yeterince yüksek basınç uygulandığında daha çok partiküller arasındaki boşluklardan kaynaklanan makrogözenekler mezo ya da

mikrogözenek boyutuna inerler (Sarıkaya, 2004). Bir katı içindeki mikro ve mezogözeneklerin sayısı yanında özgül yüzey alanı asit ve bazlarla işlenerek arttırılabilmektedir (Önal, 1991). Tozların hazırlanma yöntem ve koşullarının partiküllerin şekli ve boyutu yanında gözenekli yapısına da etkisi büyüktür. Gözenekli katıların en önemli özelliklerinden biri adsorplama güçlerinin yüksek oluşudur.

Asit ile aktifleştirme, mineralde zaten bulunan gözenekleri mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan arttırma işlemidir. Asit aktivasyonu sırasında kilin katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{2+} katyonları yanında kristal örgüsünde yer alan Al^{3+} , Fe^{3+} ve Mg^{2+} katyonları da H^+ iyonları ile yer değiştirerek uzaklaşır. Uzaklaşan katyonların yerleri mikro gözenek olarak ortaya çıkmaktadır. Asit aktivasyonu ilerledikçe mikro – gözenekler arası duvarların ortadan kalkması ile mezogözenekler oluşmaktadır. Böylece aktivasyondaki asit miktarına bağlı olarak kilin özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri değişmektedir. Bu değişimler kilin mineralojik bileşimi yanında kimyasal bileşimine de bağlıdır (Dvcharenko, 1973; Sarıkaya, 1985).

Asit aktivasyonunda; geri soğutucu bağlanmış, pyrex camdan yapılmış bir reaktör kullanılmıştır. Isıtmada Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS 31 marka ısıtıcı kullanılmıştır. Reaktöre konulan 50 gram sediment üzerine yavaş yavaş 250 ml 5N HNO_3 çözeltisi eklenmiş ve kaynama sıcaklığında (yaklaşık $105^{\circ}C$) sürekli karıştırılarak 3 saat bekletilmiştir. Reaksiyon ürünleri süzölmüş ve 20 kez distile su ile yıkanarak asit artıkları uzaklaştırılmıştır. Son yıkamada örnek, santrifüj edildikten sonra etüvde $60^{\circ}C$ 'de 48 saat süreyle nemin uzaklaştırılması için bekletilmiştir. Örnek önce havanda ezilerek kurutma sırasında oluşan topaklanmalar öğütölmüş ve 235 mesh elekten geçirilerek desikatöre saklanmıştır.

3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Krom, kobalt ve kadmiyum iyonlarının orjinal ve asit ile yüzeyi değiştirilmiş sediment (Asit ile Aktive edilmiş sediment) üzerinde $25^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ 'deki adsorpsiyonu 5 farklı derişim (10, 25, 50, 75, 100 ppm) ve 5 farklı pH (2, 4, 6, 8, 10) değeri ile çalışılmıştır ve istenilen pH'ı elde etmek için nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. 250 ml'lik erlenlerin içerisine derişimleri ve pH'ları ayarlanmış metal çözeltileri (250

ml'lik) içersine 1 g sediment (adsorban) eklendikten sonra termostatlı su banyosuna yerleştirilmiştir, sıcaklık sabit tutulup, mekanik karıştırıcılar yardımıyla, karıştırma hızı sabit tutularak, 120 dakika (Deneysel kısma başlanmadan önce denge süresinin tespiti için kör denemeler yapılmış olup, denge süresinin yaklaşık olarak 120 dakika olduğu tespit edilmiştir) adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi bittikten sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında çözeltide kalan ağır metal miktarı AAS'de okutulup veriler alınarak adsorpsiyon izoterm parametreleri ile adsorpsiyon termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

3.5. Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Karakterizasyonu

3.5.1. Yüzey morfolojisi

Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sediment kesit yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM, QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu, 1.2 nm çözünürlüktedir.) kullanılarak incelenmiştir. Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin neminden arınması için 3 gün boyunca etüvde bırakılmıştır (Sıcaklık, +105 °C). Sediment örnekleri ince altın tabaka ile kaplanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır.

3.5.2. Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi

Çalışmamda kullanılan Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin spesifik yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları BET (Nova 2200e Quantochrome Instruments) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

Yüzey alanı ölçüm işlemi iki ana basamaktan oluşmaktadır. Bunlardan ilki gaz uzaklaştırma işlemidir. Öncelikle Orijinal Sediment örneği dikkatlice tartılarak ve örnek haznesine yerleştirilmiştir, vakumda 105 °C'de, 3 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır (degas işlemi uygulanmış). Böylece katı yüzeyinde ve açık gözeneklerde bulunan nem ve gazlar uzaklaştırılmıştır. Daha sonra gazı uzaklaştırılmış örnek hazinesinde bulunan Orijinal Sediment örneğinin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek

için önce adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon işlemi gerçekleşir. Gözenek alanı, Gözenek hacmi bulunur ve Adsorpsiyon/desorpsiyon verileri elde edilir. Elde edilen veriler ışığında sedimentin sahip olduğu mikro, mezo, makro gözenek hacmi ve mikro, mezo, makro gözenek alanı belirlenir. Aynı işlemler Asit ile Aktive edilmiş Sediment için tekrar yapılır.

3.5.3. FTIR çalışmaları

Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin yapı analizi FTIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sediment örnekleri (2 mg) potasyum bromür (KBr, 98 mg, IR Grade) ile karıştırılmış ve pelet haline getirilmiştir. Peletlerin FTIR spektrumu $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında çekilmiştir.

3.5.4. DTA – TGA çalışmaları

Kil örneklerinde ısı analiz yöntemleri, mineral saf ve iyi kristallenmiş olduğunda iyi sonuçlar verir. Mineral karmaşık yapıda ise safsızlıklar içeriyorsa ve kristallenmesi iyi değilse elde edilen sonuçlar anlaşılabilir biçimde olup güçlükle değerlendirilir (Snell ve Ettre, 1971).

DTA yöntemi, serbest bırakılan veya soğurulan ısıнын gözlenmesi yoluyla kimyasal tepkimeleri ve faz değişimlerini izleme tekniğidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, bir katının yapısal değişimleri ile ilgili çalışmalarda kullanılır. Kil örneği ile inert bir karşılaştırma maddesi bir fırın içinde sabit hızla ısıtılırken bir diferansiyel termoçift yardımıyla iki hücre arasındaki sıcaklık farkları ölçülür. Sıcaklığa karşı sıcaklık farkları ($T - \Delta T$) grafiğe geçirilirse DTA eğrisi elde edilir. Eğri üzerinde ısı veren(ekzotermik) ve ısı alan(endotermik) tepkimelere karşılık olarak birbirine zıt yönde pikler meydana gelir. Enerjinin açığa çıkışma ve soğurulmasına neden olan her olay eğride bir pik oluşturur.

Bu yöntemin TGA'ya üstünlüğü, su kaybı, parçalanma v.s. gibi ağırlık kaybına neden olan tepkimelere ek olarak faz değişimi ve kristal dönüşümü gibi ağırlık değişimi olmayıp enerji alışverişine neden olan olayları da pikler yardımıyla belirtmesidir.

Genellikle ısı verenlerde pikler yukarı, ısı alanlarda ise aşağı doğrudur (Snell ve Ettre, 1971).

İlk olarak 1887 yılında Le Chatelier tarafından DTA yapılmıştır. Le Chatelier, kaolin örneğini ısıtırken 550 °C'de sıcaklık yükselişinde bir duraklama, 950 °C dolayında ise bir artma gözlemiştir. Dürün ısı alan bir tepkimeye, ikicisinin ise ısı veren bir tepkimeye karşılık olduğunu söylemiştir (Murphy, 1958).

Kil minerallerinin kristallenmesine göre pikler, DTA da yayvan veya sivri uçlu olabilmektedir. İyi kristallerime sivri uçlu, zayıf kristallerime ise yayvan piklere neden olmaktadır (Akıncı, 1968).

Elde edilen eğriler değerlendirilirken standart eğrilerden yararlanılır. Pik alanları, hem tepkime ısısıyla hem de madde miktarıyla orantılıdır.

105 °C'de belirli bir süre ısıtmadaki ağırlık kaybı, "serbest nem" diye adlandırılır. 1000 °C 'ye kadar ısıtmadaki ağırlık kaybı ise "kızdırma kaybı" diye nitelendirilir. Kızdırma kaybı, adsorplanmış su ve kristal örgü suyu kayıplarını içerdiği gibi, ısıtma sırasında parçalanabilecek olan karbonat ve sülfatlar varsa onların CO₂ ve SO₃ kayıplarını da içerir. Adsorplanmış su ve kristal örgü suyu kaybı, 650 °C'deki kayıp olarak alınır. 650 – 1000 °C arasındaki kayıp ise CO₂ ve SO₃ kaybını verir.

TGA incelemeleri; Belirli bir zaman aralığında bir örneğin sıcaklığı sabit bir hızla arttırılırken, örneğin asırlığını izleme tekniğidir. Ağırlık kaybı zamana veya sıcaklığa karşı ölçülür.

Killerde kristal örgü suyu, -OH iyonlarından kaynaklanır ve örgünün belli başlı kısmını oluşturur. Su giderme, adsorplanmış ve kristal örgü suyu kayıplarını kapsar ve bu işlem kristalin yıkımına neden olur (Grim, 1968). Su giderme işleminde kristalin iskelet yapısı değişmez. Ancak kristal örgü suyunun tamamına yakını çıkarıldığında yapı çökmeye başlayarak sinterleşme olur ve adsorplama gücü azalır. Suyun uzaklaşması iç yüzeyin artmasını sağlamasına karşın, yapının çökmesi sonucu yüzey alanı azalır.

Sıcaklığa karşı % su kaybı grafiğe geçirilirse su giderme eğrileri elde edilir. Eğer sıcaklığa karşı kil örneklerinin azalan ağırlıkları grafiğe geçirilirse ilk grafikte yatay eksene göre simetrik olan su giderme eğrileri elde edilir ve bu ikinciler aynı zamanda termogravimetrik analiz eğrileri (termogramlar) olarak da adlandırılır.

3.5.5. XRF - XRD alışmaları

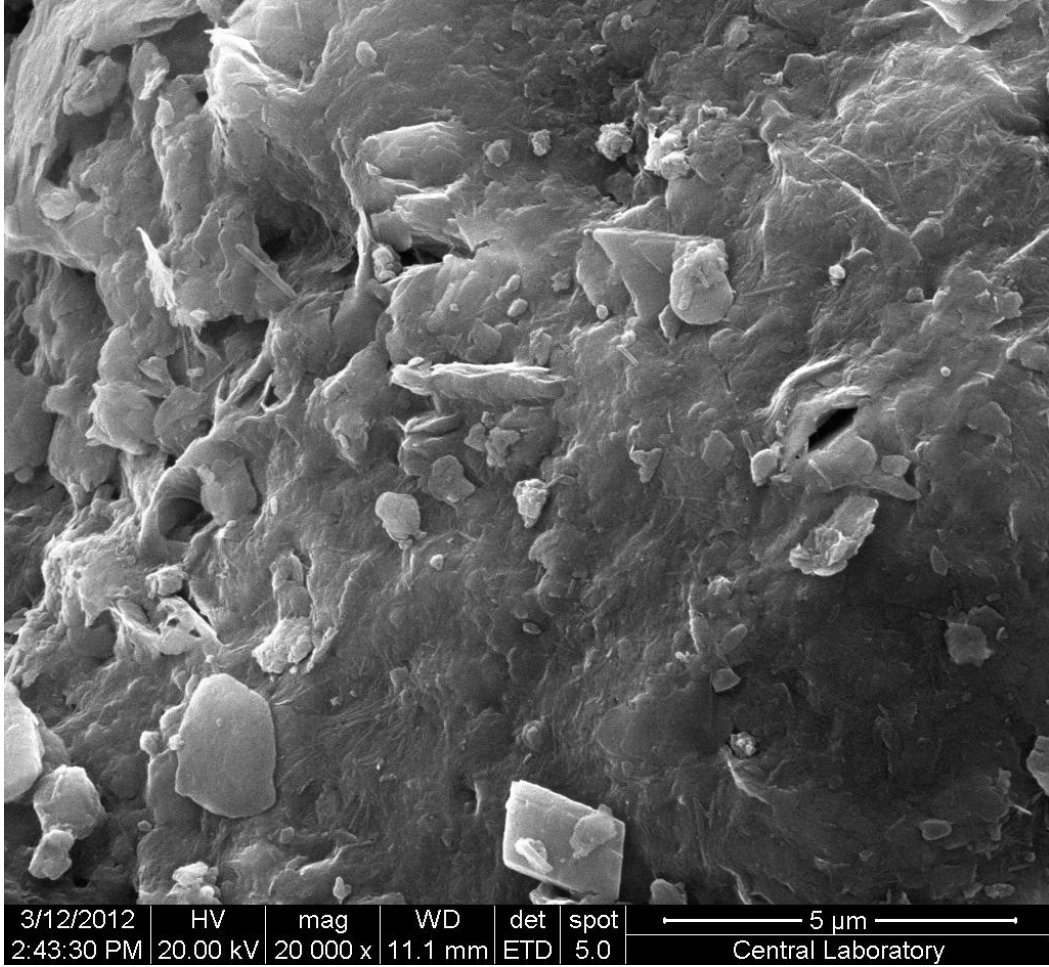
Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sediment 105 °C’de kurutulmuştur. Analiz sonuçları ARL XRF cihazının UQ programında çalışılmıştır.

Orijinal Sedimentin XRD’si, Cu X – ışını tüplü Rigaku DMAX III C XRD analiz cihazı ile 2° – 70° arasında gerçekleştirilerek çalışılmış ve detay kil analizi yapılmıştır.

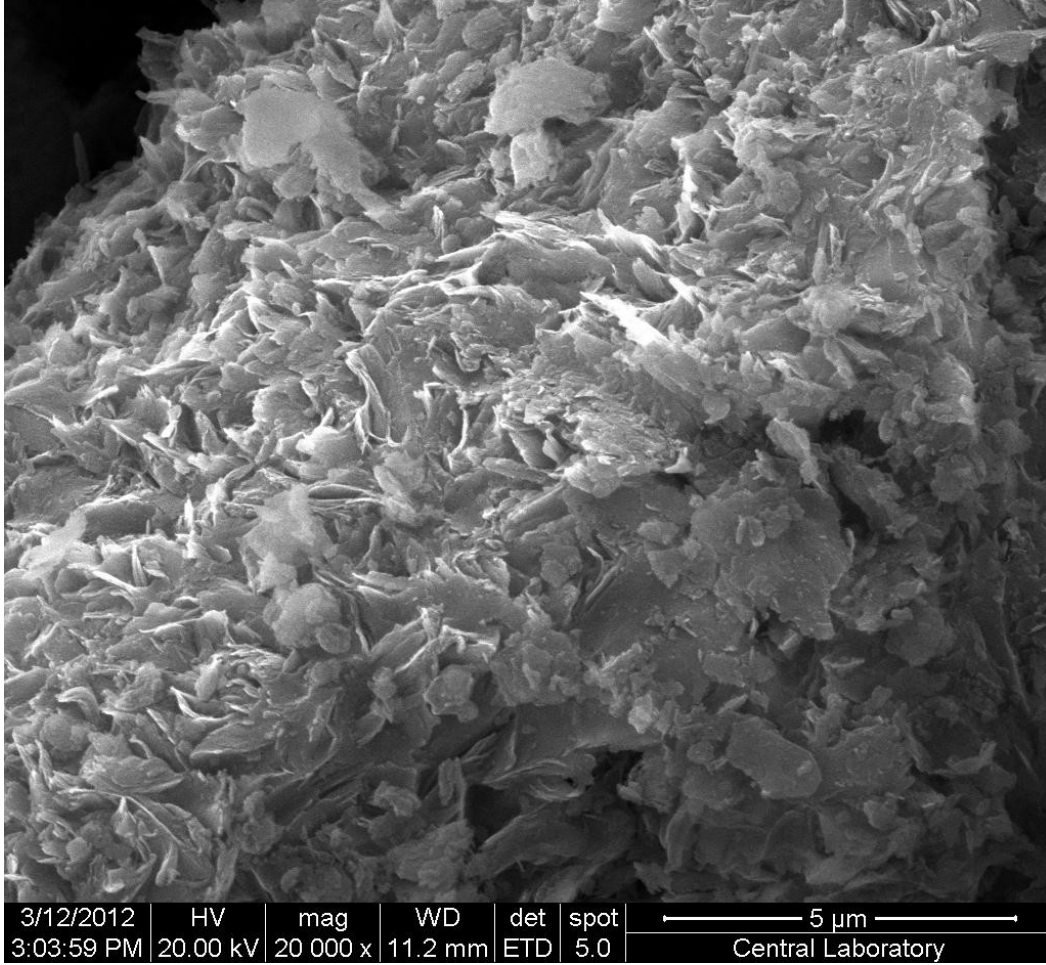
4.BULGULAR

4.1. Yüzey Morfolojisi

Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sediment yapısının SEM Görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de verilmiştir. Resimler incelendiğinde farklılıklar görülmektedir.



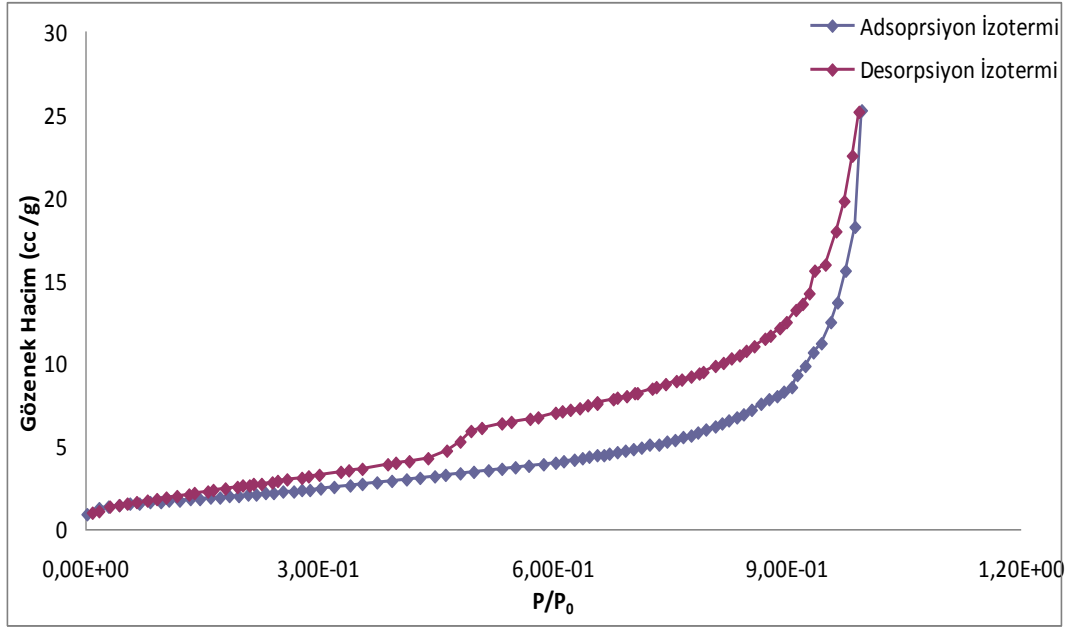
Şekil 4.1. Orijinal Sedimentin SEM Mikrofotografı



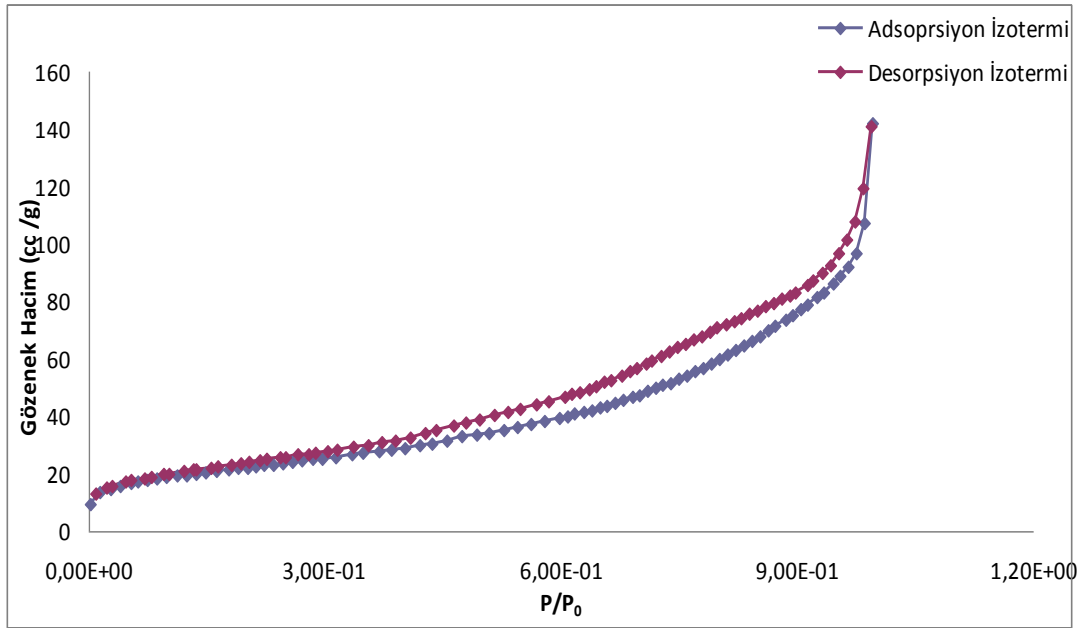
Şekil 4.2. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin SEM Mikrofotografı

4.2. Yüzey Alanı Ölçümleri

Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sediment spesifik yüzey alanı BET yöntemi ile sırasıyla $7.512 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $79.456 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Orijinal Sedimentin mikro, mezo ve makro gözenek alanı sırasıyla $2.826 \text{ m}^2/\text{g}$, $3.329 \text{ m}^2/\text{g}$, $1.357 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu hesaplanmıştır. Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin mikro, mezo ve makro gözenek alanı sırasıyla $30.707 \text{ m}^2/\text{g}$, $43.743 \text{ m}^2/\text{g}$, $5.006 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu hesaplanmıştır. Bu artış; Sedimentin yüzey analizleri izotermeleri incelendiğinde yapılan asit işlemlerinde yapıdaki karbonat grupları karbondioksit olarak parçalanıp ortamı terk ettiğinden kompozitin yüzey alanını arttırmıştır. Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive Edilmiş Sediment Sedimentin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de görülmektedir.



Şekil 4.3.Orijinal Sedimentin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

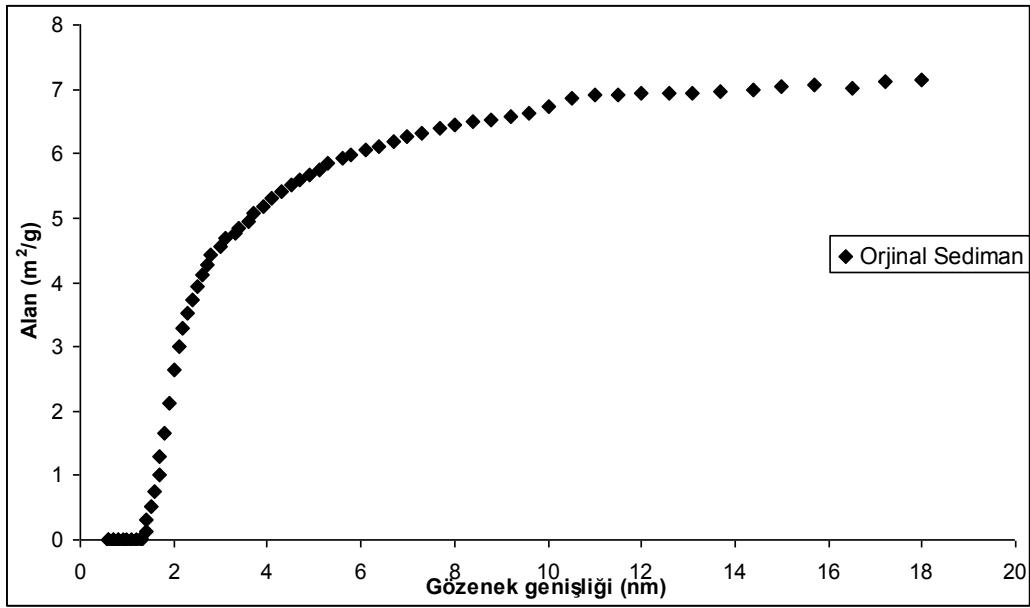


Şekil 4.4. Asit ile Aktive edilmiş Sediment adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

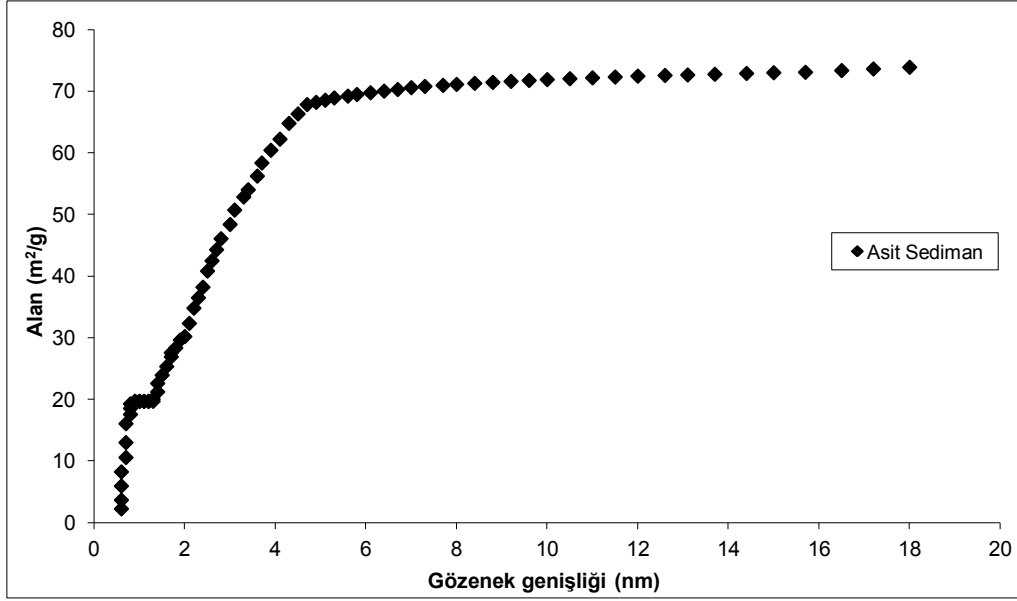
Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin gözenek yapıları Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT) yöntemin veri sonuçları Şekil.4.5-4.6'da verilmektedir.

Orijinal sedimentin gözenek boyut dağılımı incelendiğinde 2-18 nm arası mezo gözeneğin yanında 1.3 – 2 nm arası mikro gözenekler görülmektedir. Şekil. 4.3.'de Orijinal sediment içerisinde 1 – 2 nm aralığında mikro gözeneklerin hakim olduğu yüzey alanı değerleri de görülmektedir. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin yapısında mikro ve 2 – 18 nm arası çoğunlukla mezo gözenekler hakim olmaktadır. Yüzeyi asit ile değiştirilmiş sedimentin yapısı göz önüne alındığında bu beklenen bir sonuç olmaktadır. Şekil. 4.4.'de görüldüğü gibi

Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin çok yüksek bir yüzey alanı elde edildiği ve gerek mikro gözenek gerekse mezo gözeneklerdeki homojen oluşum daha net görülmektedir. Orijinal sedimentte mikro gözenekler 1.3 – 2 nm aralığında şekillenirken, Asit ile Aktive edilmiş Sediment daha geniş bir aralıkta şekillenmektedir. Her iki örneğimizin homojen (mikro ve mezo) gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin gözenek çapları incelendiğinde; daha ziyade mezogözenek yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. Orijinal Sedimenta ait gözenek boyut dağılımı

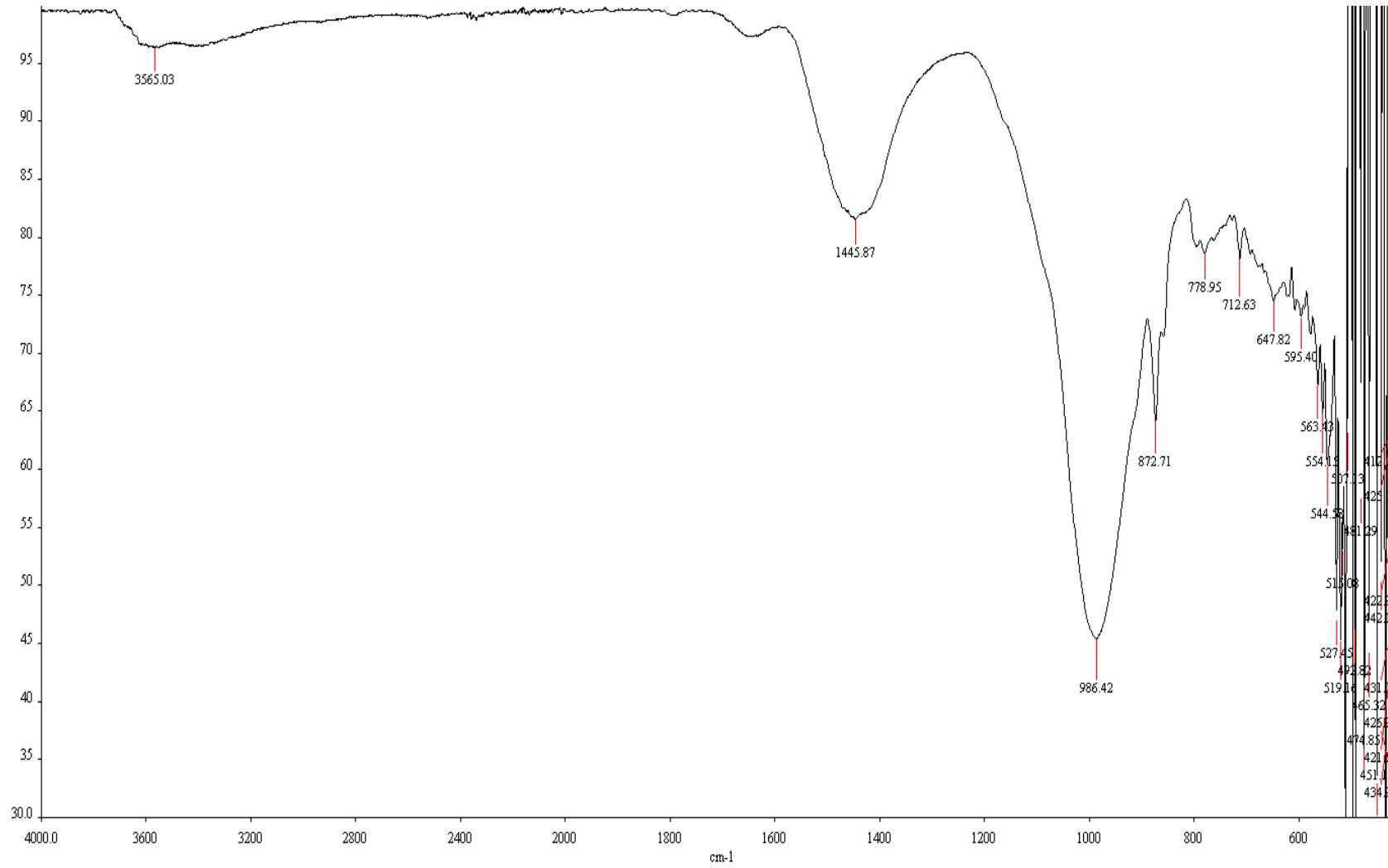


Şekil 4.6. Asit ile Aktive edilmiş Sedimente ait gözenek boyut dağılımı

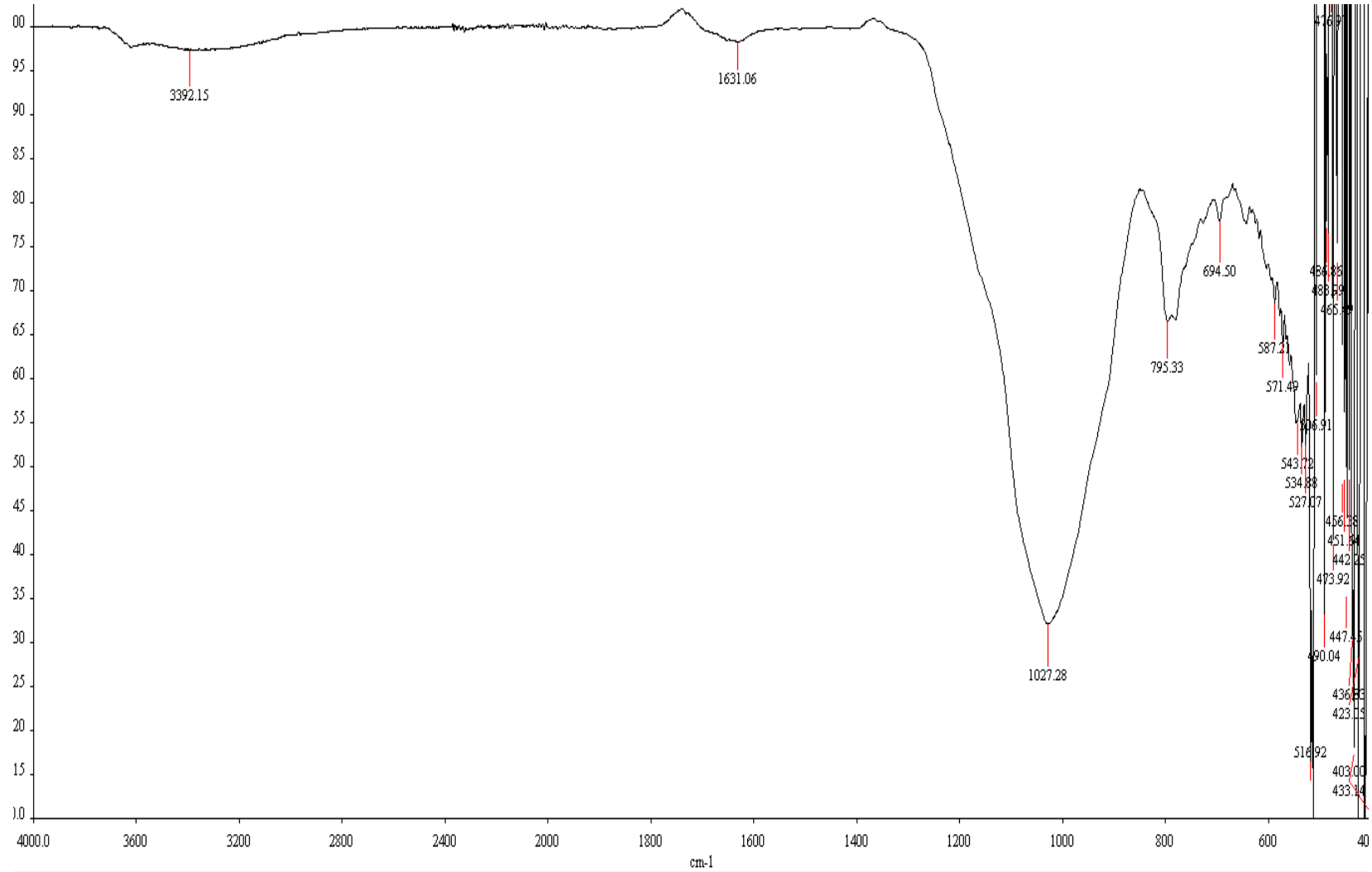
4.3. Yüzey Hacmi Ölçümleri

Orijinal Sediment ve Asit ile Aktive edilmiş spesifik yüzey hacmi BET yöntemi ile sırasıyla 0.027 cc/g ve 0.151 cc/g bulunmuştur. Orijinal Sedimentin mikro, mezo ve makro gözenek hacmi sırasıyla 0.005 cc/g, 0.010 cc/g, 0.012 cc/g olduğu hesaplanmıştır. Asit ile Aktive edilmişin mikro, mezo ve makro gözenek hacmi sırasıyla 0.034 cc/g, 0.075 cc/g, 0.041 cc/g olduğu hesaplanmıştır.

Orijinal FTIR spektrumu incelendiğinde 1445.87 cm^{-1} ($1420\text{-}1470 \text{ cm}^{-1}$) karbonata ait pik, kullanılan kompozit numunenin ağırlıklı olarak mineral karbonatlarından oluştuğu söylenebilir. Yine $3565\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ yapıya bağlı H_2O daki O-H esneme bandıdır ve 1636 cm^{-1} daki pik ise bağlı bulunan suyun O-H bükülme bandıdır. Ayrıca 875 cm^{-1} deki pikde yapıda bulunan karbonatlardan kaynaklanmaktadır. 950 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} deki pikler ise silikat yapısındaki Si-O titreşimine aittir. FTIR spektrumları incelendiğinde asit işlemine tabi tutulan örneklerde yapıdaki karbonatlar parçalanıp CO_2 olarak ortamdan ayrıldığından orijinal yapıdaki karbonata ait pikler yok olmuştur.



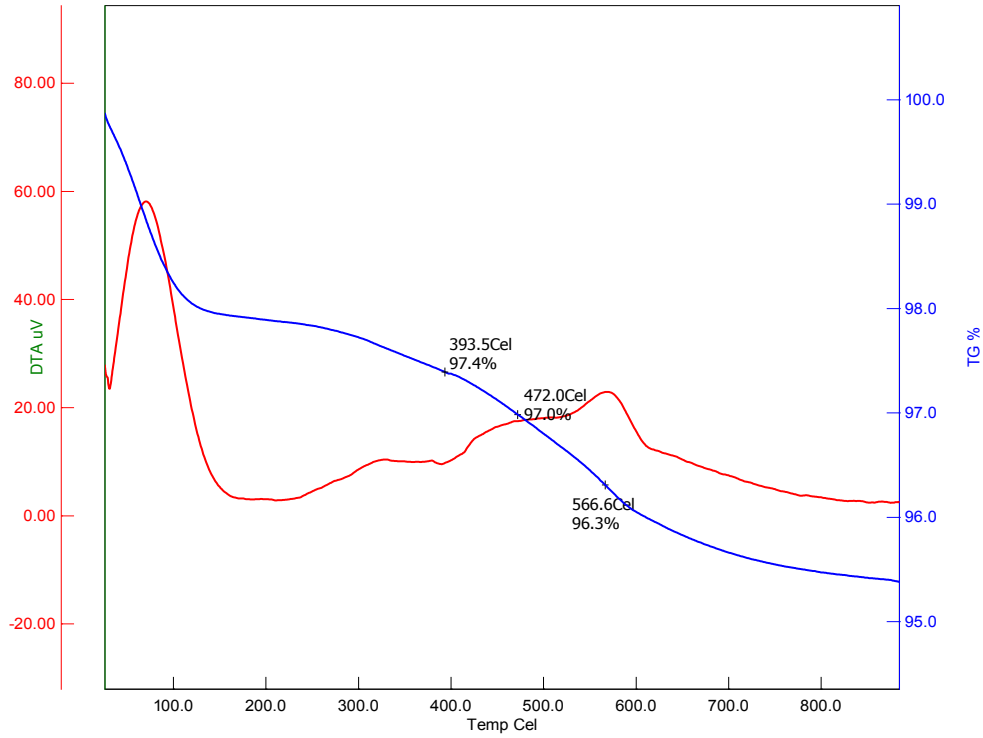
Şekil 4.7. Orijinal Sedimentin FTIR spektrumu



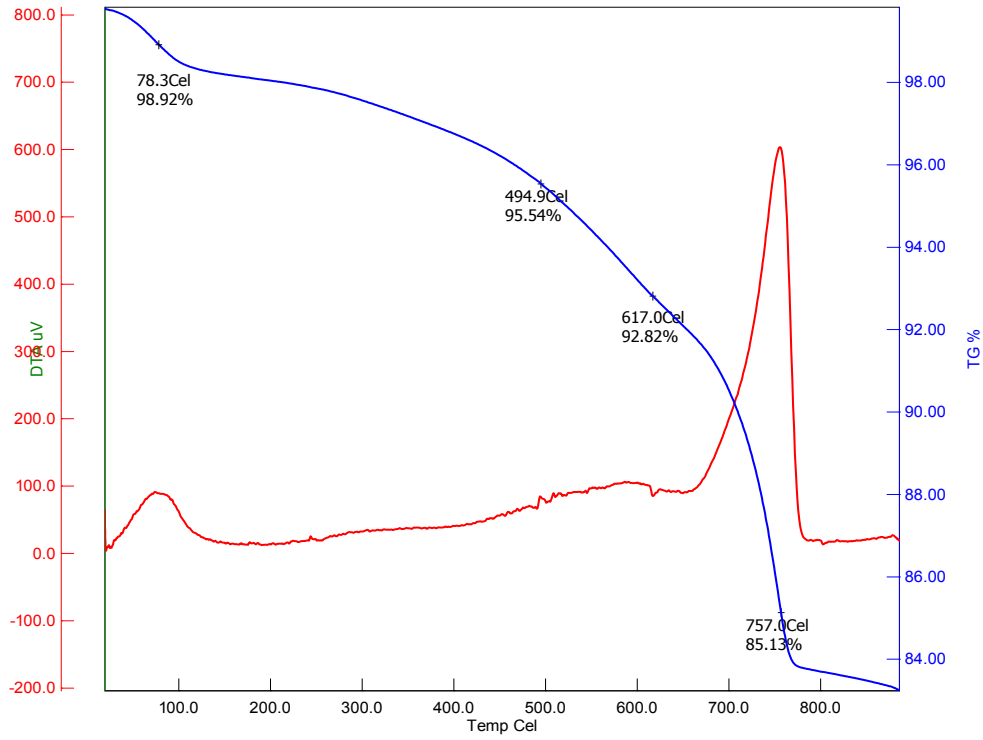
Şekil 4.8. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin FTIR spektrumu

4.5. DTA – TGA Çalışmaları

70-100 °C aralığındaki Kayılar kompozitin tutmuş olduğu nemden kaynaklanır. Fiziksel olarak tutunan sudur.asit işlemleri görmüş örnek, protonlandığından dolayı daha fazla su adsorbe ettiğinden belirtilen aralıkta ki kütle kaybı daha fazla görülür. 300-500°C aralığındaki kayıplar ise bağlı olan suyun uzaklaşmasına aittir.Kütle kaybı az olur.550-800°C aralığında ki kayıplar yapıdaki CO₃ iyonları ve matellere bağlı (M-OH) OH kaybına karşılık gelmektedir.Asit işlemleri kompozitte karbonat yapısı bozulduğundan dolayı belirtilen aralıktaki kaybı daha azdır.Belirtilen aralıkta en büyük kaybın orijinal örnekte olduğu görülür.



Şekil 4.9. Orijinal Sedimentin DTA – TGA eğrileri



Şekil 4.10. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin DTA – TGA eğrileri

4.6. XRF - XRD Çalışmaları

XRD spektrumu incelendiğinde incelenen kompozit örneğinin kil veya saf mineral olmadığı görülmektedir. İncelenen örneğin spektrumundaki 2θ aralıklarına bakıldığında 2 teta 20 ve 27 de büyük ölçüde Quartz olduğu, 29 ve 30 daki büyük pikten de görüleceği üzere karbonat ağırlıklı olduğu görülmektedir. 2 teta değeri 2-10 aralığındaki pik smektit grubu killere aittir. 2 teta 10-12 aralığındaki pik illit grubu kile aittir. 15 deki pik kaoline 21 deki pik ise kaolin ve vermükilite aittir. Diğer pikler ise metal oksitlerine bağlı piklerdir. Analiz sonuçlarını XRF tablosundaki verilerde doğrulamaktadır.

Detay kil sonucu;

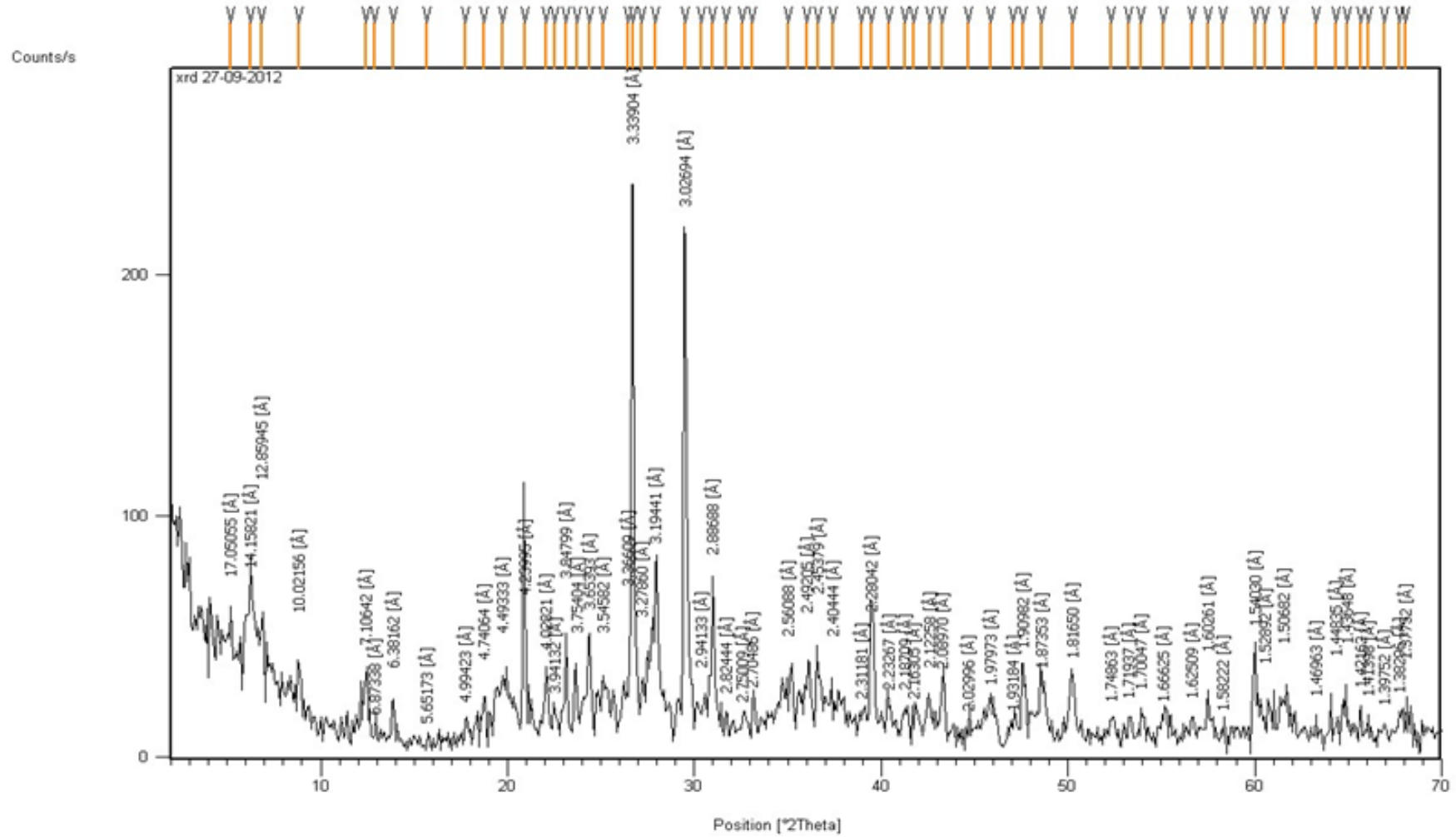
1. Simektit
2. Klorit grubu mineral
3. İllit
4. Çok az Kaolin

Çizelge 4. 1. Orjinal Sedimentin XRF tablosu (Bileşenlerin % değerleri)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	A.Za.
42.6	9.0	6.4	13.4	7.3	2.6	1.8	0.7	0.2	0.1	14.95
SO ₃	Cl	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₅	NiO	ZnO	Co ₃ O ₄	CdO	SrO	ZrO ₂	
0.27	0.41	0.02	0.06	0.04	0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.02	

Çizelge 4. 2. Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin XRF tablosu (Bileşenlerin % değerleri)

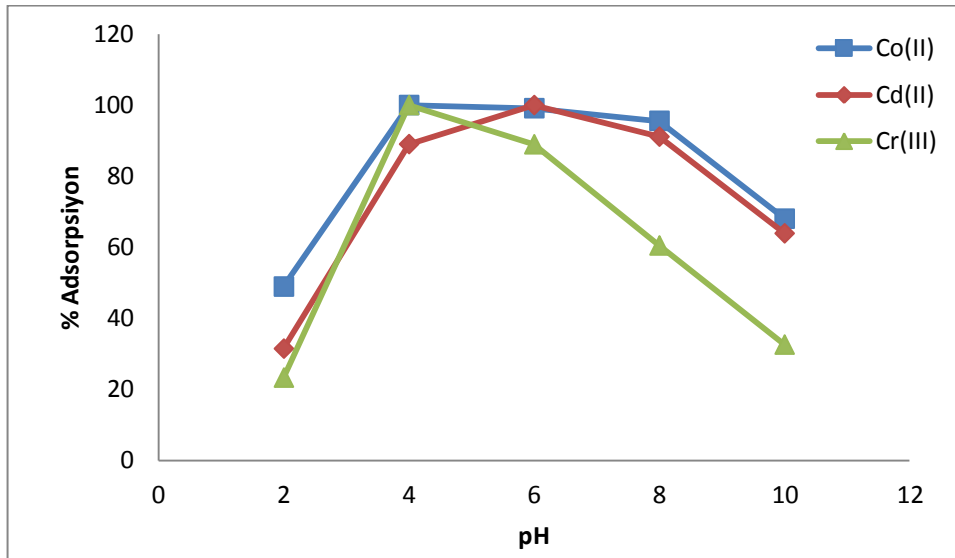
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	A.Za.
78.1	9.5	2.2	0.8	0.9	2.0	1.7	1.0	0.1	<0.1	3.40



Şekil 4.11. Orijinal Sedimentin XRD spektrumu

4.7. Orijinal Sedimentin Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

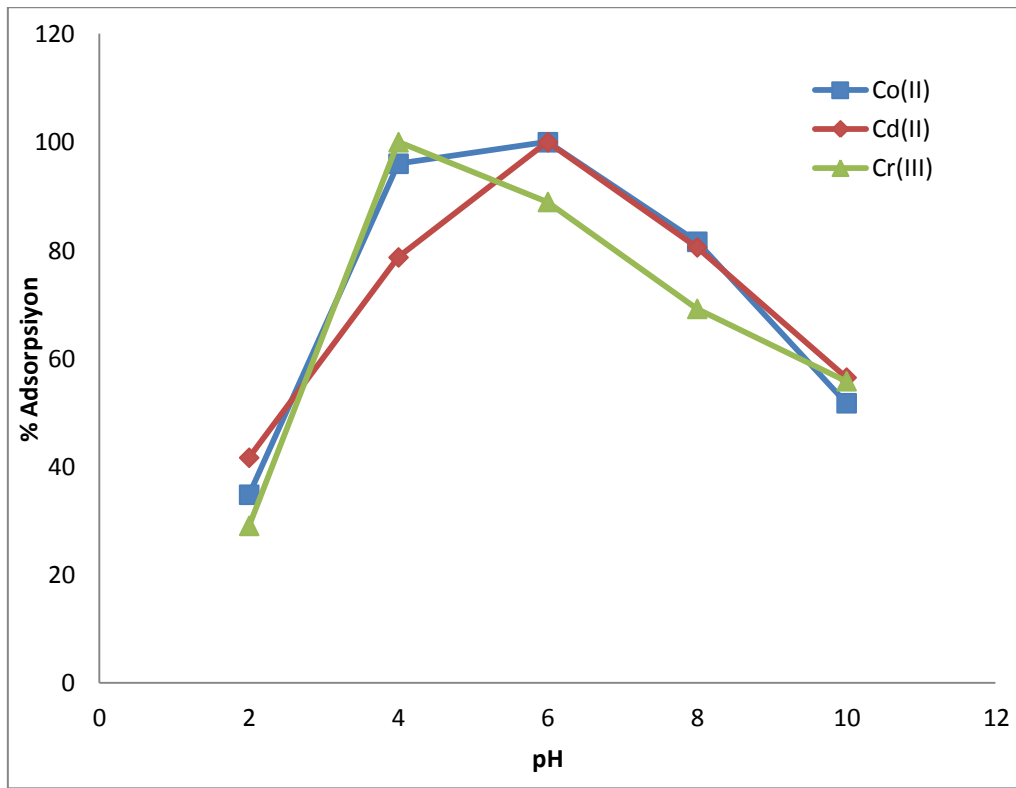
Adsorpsiyon çalışmalarında pH en önemli faktörlerden birisidir. Orijinal Sedimentin adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla pH'ı 2.0-10.0 aralığında 25 ppm derişiminde Co (II), Cd (II) ve Cr (III)'un farklı çözeltileri kullanılmıştır. Çözelti pH'ı hem adsorbanın yüzeyindeki bağlanma bölgeleri ve fonksiyonel grupları hem de adsorbat türlerinin yük profillerini etkiler ve bunun sonucu olarak da adsorban ve adsorbat türleri arasındaki etkileşimler üzerine önemli etkilere sahiptir. (Krishnan ve ark., 2003). Orijinal Sedimentin Co (II), Cd (II) ve Cr (III) adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 4.10' da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, ağır metallere Co (II) adsorpsiyonunun pH 4.0 ve 6.0' da, Cd (II) adsorpsiyonunun pH 6.0' da, Cr (III) adsorpsiyonunun pH 4.0' de maksimum olduğu gözlenmiştir. Çözeltinin pH'sı bazık oldukça adsorpsiyonun azaldığı ve kullandığımız adsorbentin bazık karakterli olmasından kaynaklandığını ifade edebiliriz.



Şekil 4.12. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (C_1 : 25 ppm, T_1 :298 K)

4.8. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

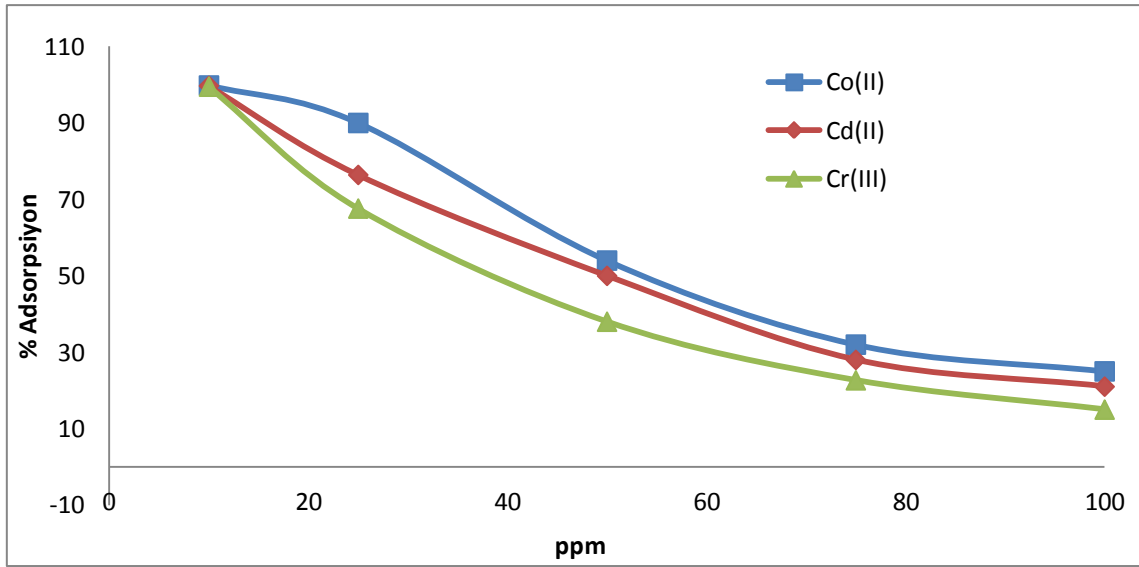
Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla pH'ı 2.0-10.0 aralığında 25 ppm derişiminde Co (II), Cd (II) ve Cr (III)'un farklı çözeltileri kullanılmıştır. Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Co (II), Cd (II) ve Cr (III) adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 4.13' de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, ağır metallerden Co (II) ve Cd (II) adsorpsiyonun pH 6.0'da, Cr (III) adsorpsiyonunun ise pH 4.0'de maksimum olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.13. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (C_1 : 25 ppm, T_1 :298 K)

4.9. Orijinal Sedimentin Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi

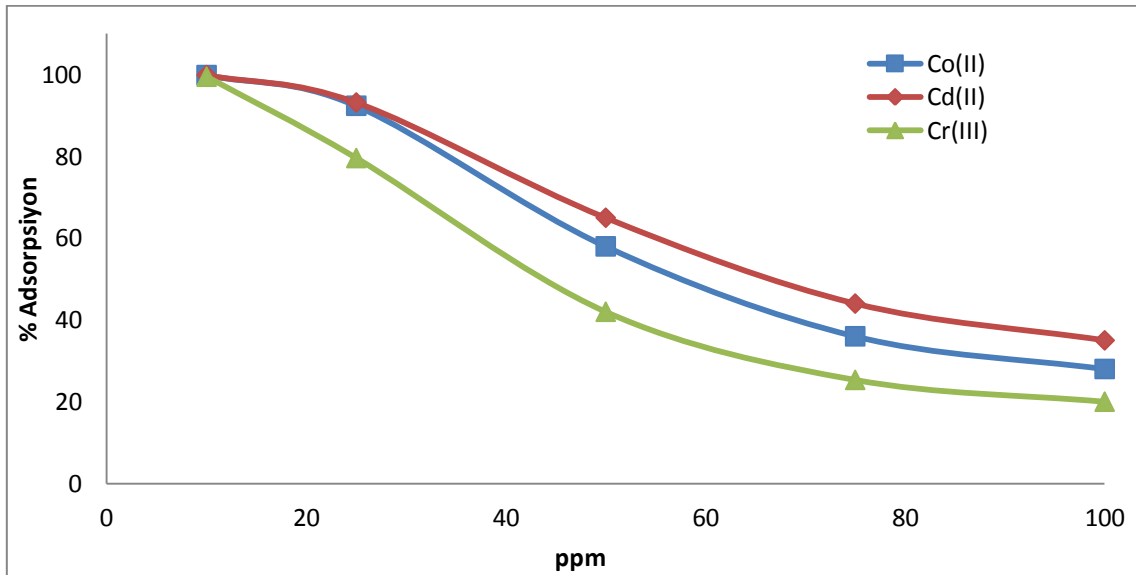
Orijinal Sedimentin adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini belirlemek amacıyla çözelti 1.0-100.0 ppm aralığında farklı çözeltiler kullanılarak değıştirilmiştir. Orijinal Sedimentin Co(II), Cd(II) ve Cr(III) adsorpsiyonunun derişim ile değışimi Şekil 4.14' de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, ağır metal adsorpsiyonunun derişim artıkça % adsorpsiyon değerin düştüğü ve düşük derişimde maksimum adsorpsiyon sağladığı gözlenmiştir. Çünkü derişim artıkça metal iyonları hem hidratlaşma da hemde kümelenmede artış göstereceğinden serbest iyon olarak veya küçük hidratları halinde bulunamaz. Bu durum, Orijinal Sedimentin üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) çözeltilerinin adsorpsiyonu içinde en yüksek adsorpsiyon sağlayan ağır metal iyonu sırasıyla Co(II) > Cd(II) > Cr(III) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi [Co(II) ve Cr(III) pH:4, Cd(II) pH:6, T₁: 298K]

4.10. Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi

Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini belirlemek amacıyla çözelti 1.0-100.0 ppm aralığında farklı çözeltiler kullanılarak değiştirilmiştir. Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin Co (II), Cd (II) ve Cr (III) adsorpsiyonunun derişim ile değişimi Şekil 4.15' te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, ağır metal adsorpsiyonun yüzeyi asit ile değiştirilmiş sedimentin mikro gözenek alanı ile mikro hacminin artmasından ve negatif uçların artmasıyla orijinal sedimente göre adsorpsiyon değerinin arttığı, derişimin artmasıyla % adsorpsiyonun düştüğü ve düşük derişimde maksimum adsorpsiyon sağladığı gözlenmiştir. Çünkü derişim arttıkça metal iyonları hem hidratlaşma da hem de kümelenmede artış göstereceğinden serbest iyon olarak veya küçük hidratları halinde bulunamaz. Bu durum, Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin üzerine Co (II), Cd (II) ve Cr (III) çözeltilerinin adsorpsiyonu içinde en yüksek adsorpsiyon sağlayan sırasıyla Cd (II) > Co (II) > Cr (III) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi(Co(II) ve Cr(III) pH:4, Cd(II) pH:6, T₁: 298K)

4.11. Adsorpsiyon İzotermi

Ağır metal katyonlarının sıvı fazdan katı faza geçişi sırasında tersinir bir tepkime söz konusudur (Bereket ve ark., 1997). Böyle bir katı-sıvı sistemde adsorplama olayı, adsorplanan madde ile çözelti arasında dinamik denge oluşuncaya kadar devam eder. Denge halinde madde sıvı ve katı fazlarda belli bir dağılım gösterir. Katı ve sıvı fazlardaki madde oranı adsorpsiyon olayındaki denge durumunun ölçüsüdür.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta çözeltide kalan denge adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim miktarının adsorpladığı adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorban ve adsorplanan miktarlarının önceden belirlenmesinde ve prosesin kapasite ve fizibilitesinin belirlenmesinde deneysel izotermi son derece önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermi kuramsal modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon izotermi tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir (Atalay, 2007). Ancak Voice ve Weber (1983)'in belirttiği gibi, bu modeller bir deneysel veriye tam olarak uyabilirken bir diğerinde başarısız olabilmektedir. Genel olarak uygulanabilecek bir model henüz geliştirilememiştir.

Bu çalışmada; orijinal ve Asit ile Aktive edilmiş Sediment kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki kobalt, krom ve kadmiyum ağır metalleri T_1 : 298 K, T_2 : 303 K, T_3 : 313 K deki sıcaklıklarda çözeltiden adsorpsiyonu ayrı ayrı incelenmiştir. 1 gram sediment numuneleri ve 250 mililitre çözelti her bir deneme (orijinal sediment, Asit ile aktive edilmiş Sediment, sıcaklık ve pH) için kullanılmıştır.

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

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, eşitlik (4.1) ve (4.2)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiştir ve hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

$$\text{Langmuir bağıntısının lineerformu; } C_{eq}/q_e = 1/(q_m \cdot b) + C_{eq}/q_m \quad (4.1)$$

$$\text{Freundlich bağıntısının lineerformu; } \log q_e = \log k_f + n \log C_e \quad (4.2)$$

C_e : Çözeltinin denge derişimi (mg/L)

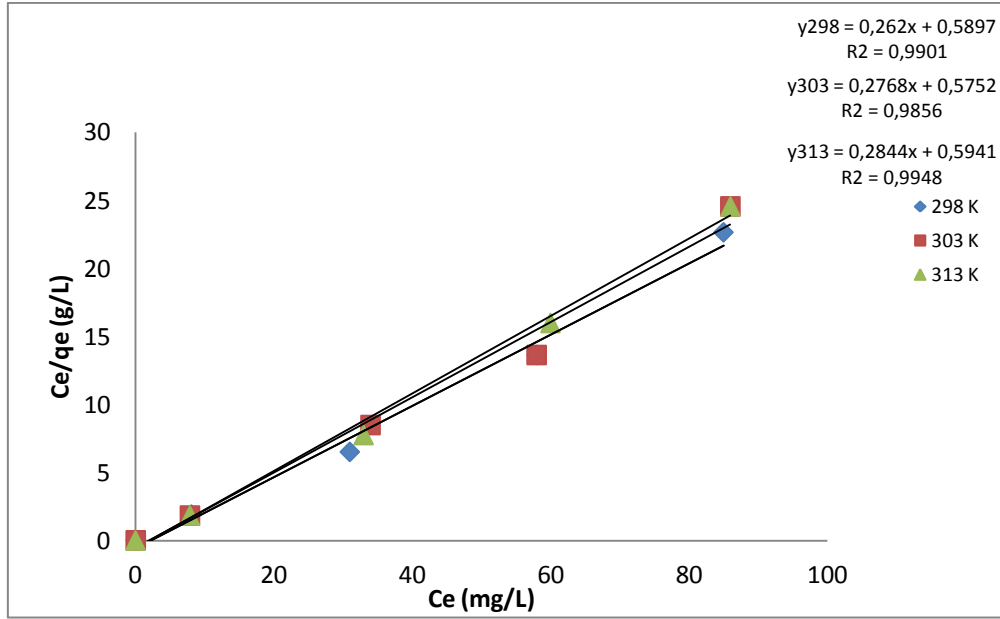
q_e : Dengede adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı (mg/g)

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

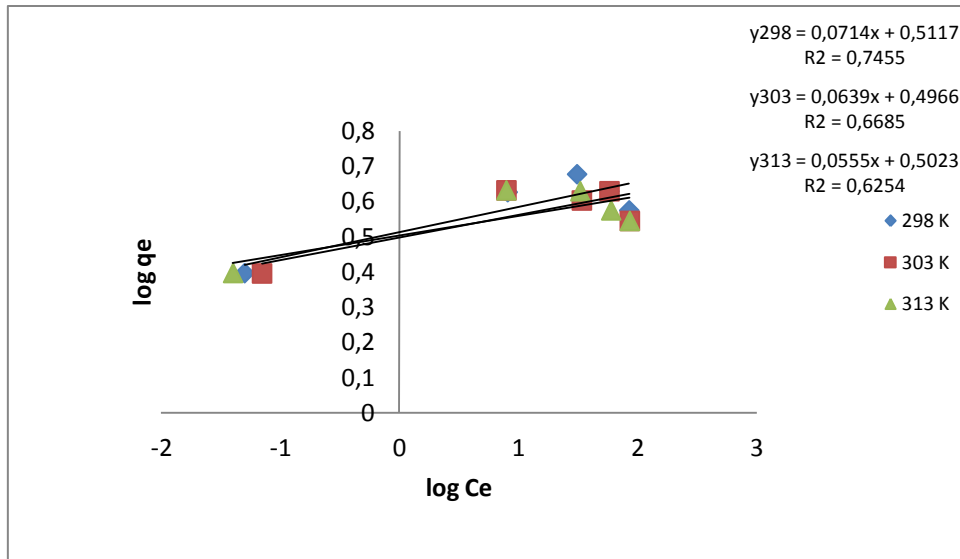
b : Langmuir sabiti; adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)

n : Freundlich sabiti

K_F : Freundlich sabiti (mg/g)



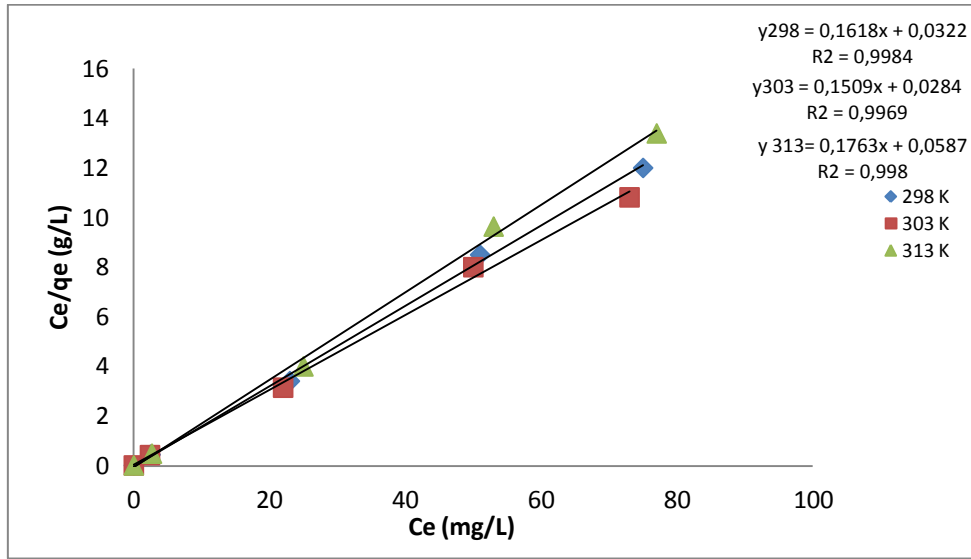
Şekil 4.16. Orijinal sediment üzerine Cr(III) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4)



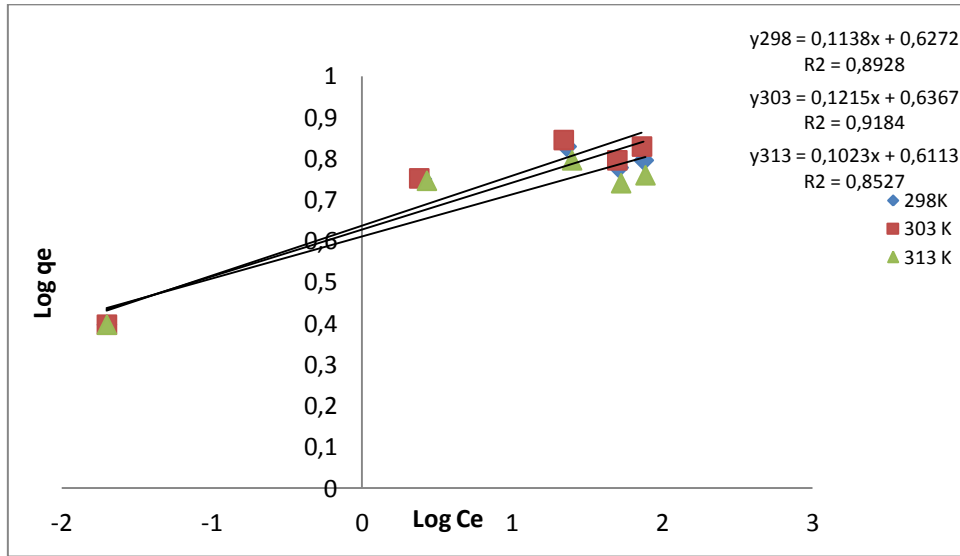
Şekil 4.17. Orijinal sediment üzerine Cr(III) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:4)

Çizelge 4.3. Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4.0)

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
298	0.4443	3.8168	0.9901	14.0056	3.2486	0.7455
303	0.4812	3.6127	0.9856	15.6595	3.1376	0.6685
298	0.4787	3.5162	0.9948	18.0180	3.1791	0.6254



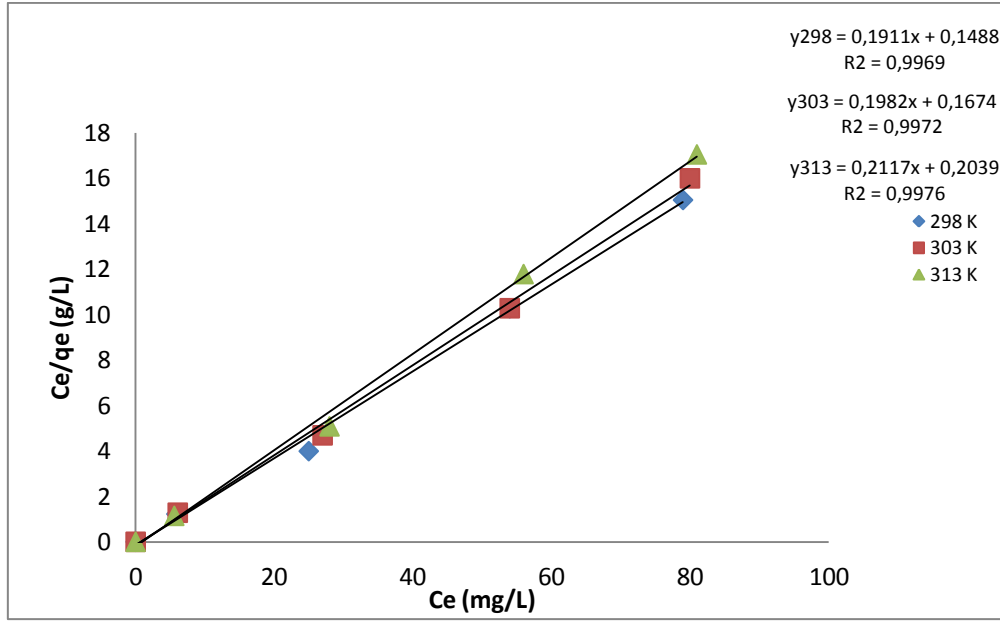
Şekil 4.18. Orijinal sediment üzerine Co(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4)



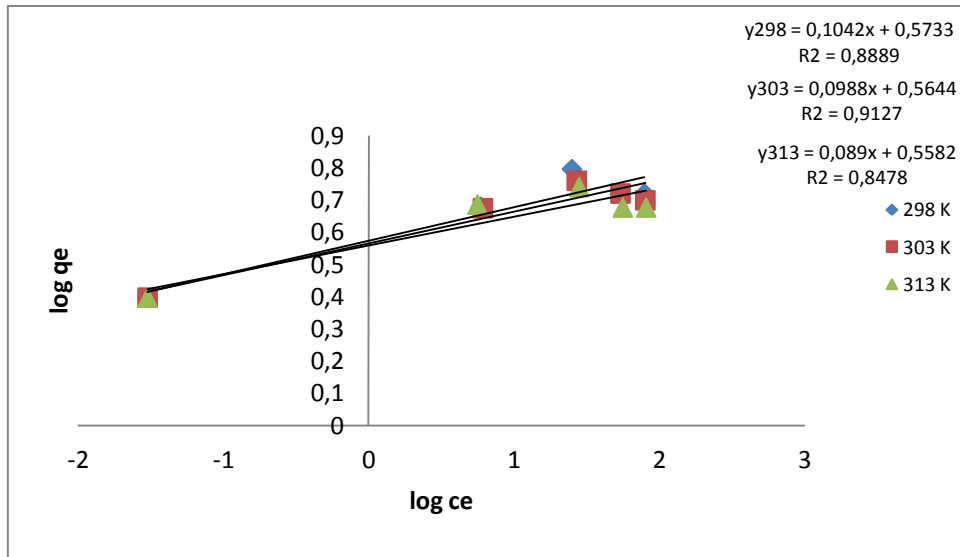
Şekil 4.19. Orijinal sediment üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:4)

Çizelge 4.4. Co(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4)

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _f (mg/g)	R ²
298	5.0248	6.1805	0.9984	8.7873	1.8724	0.8928
303	5.3134	6.6269	0.9969	8.2305	1.8902	0.9184
313	3.0034	5.6721	0.9980	9.7752	1.8428	0.8527



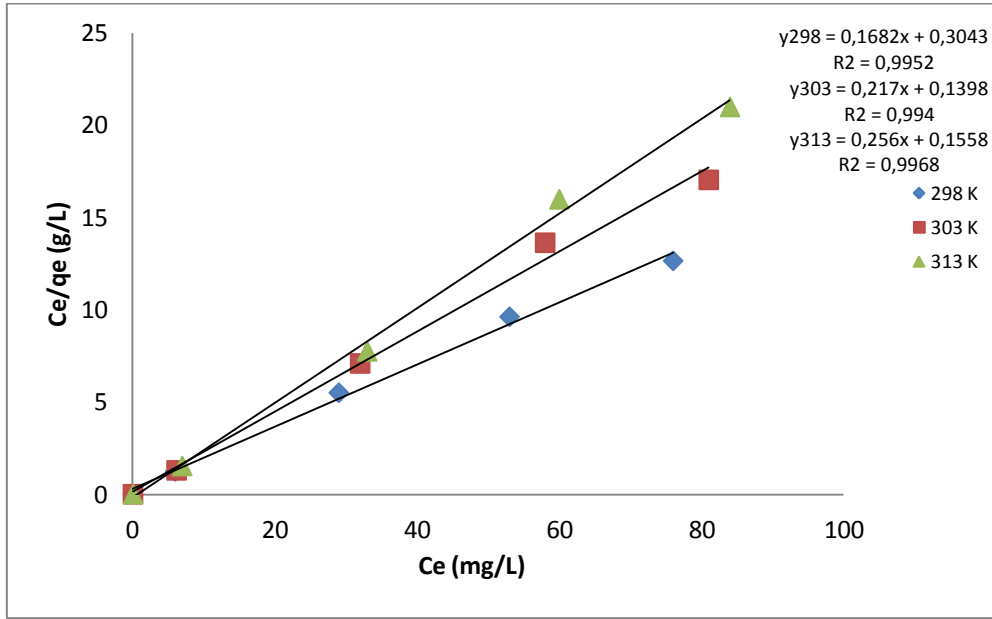
Şekil 4.20. Orijinal sediment üzerine Cd(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:6)



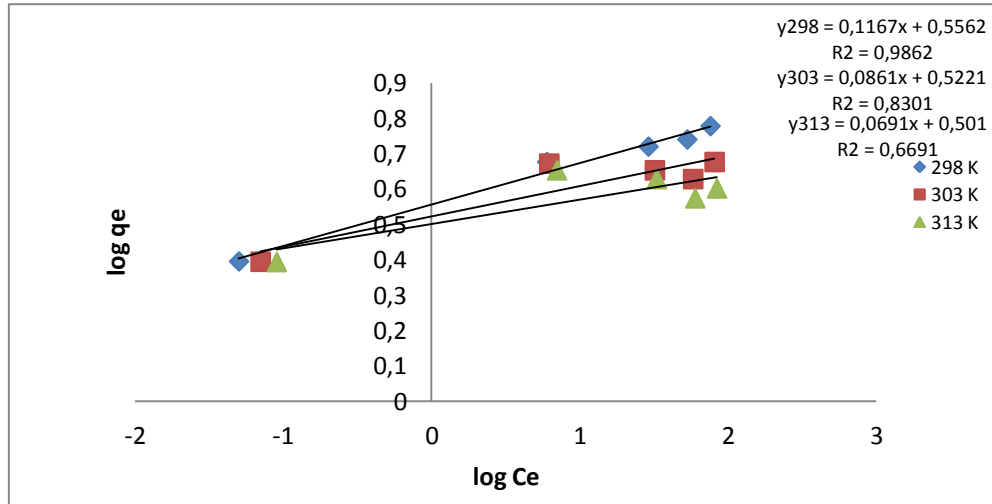
Şekil 4.21. Orijinal sediment üzerine Cd(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:6)

Çizelge 4.5. Cd(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:6.0)

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
298	1.2843	5.2329	0.9969	9.5969	1.7741	0.8889
303	1.1840	5.0454	0.9972	10.1215	1.7584	0.9127
313	1.0383	4.7237	0.9976	11.2360	1.7475	0.8478



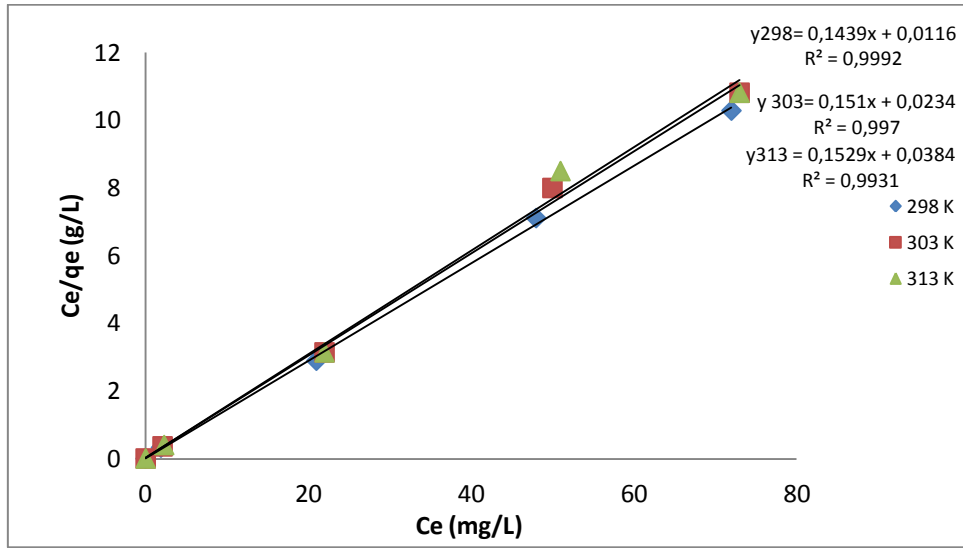
Şekil 4.22. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4)



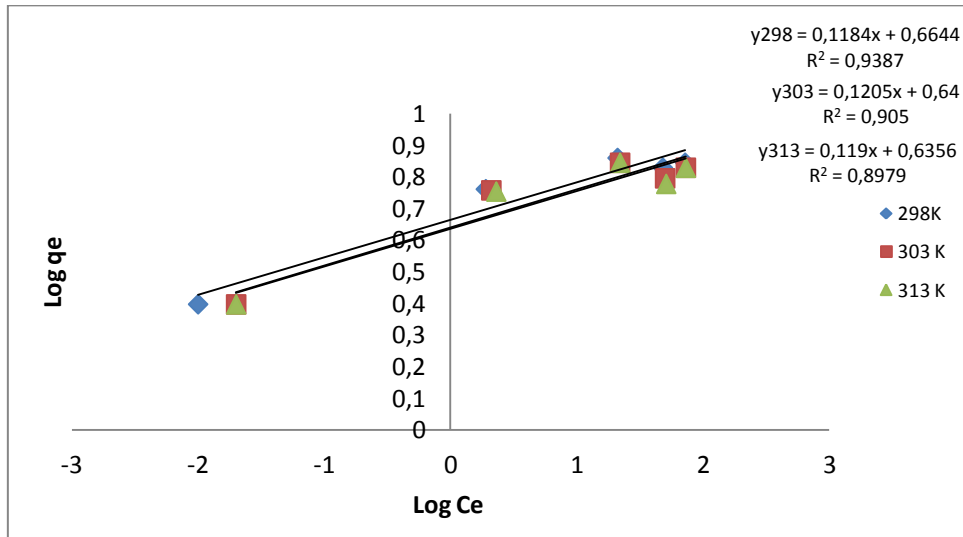
Şekil 4.23. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:4)

Çizelge 4.6. Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4)

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
298	0.5527	5.9453	0.9952	8.5562	1.7440	0.9862
303	1.5522	4.6083	0.9940	11.6144	1.6856	0.8301
313	1.6431	3.9063	0.9968	14.4718	1.6504	0.6691



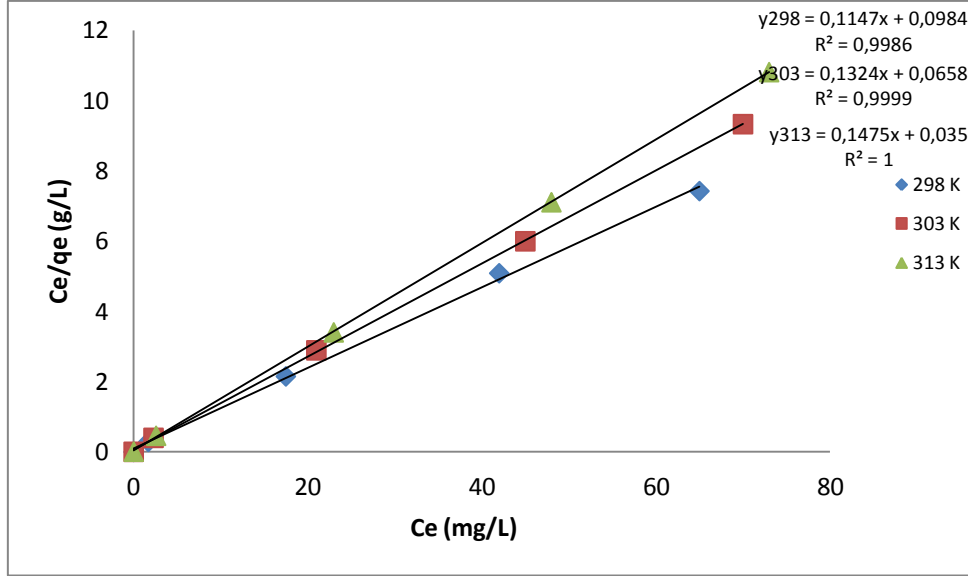
Şekil 4.24. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)



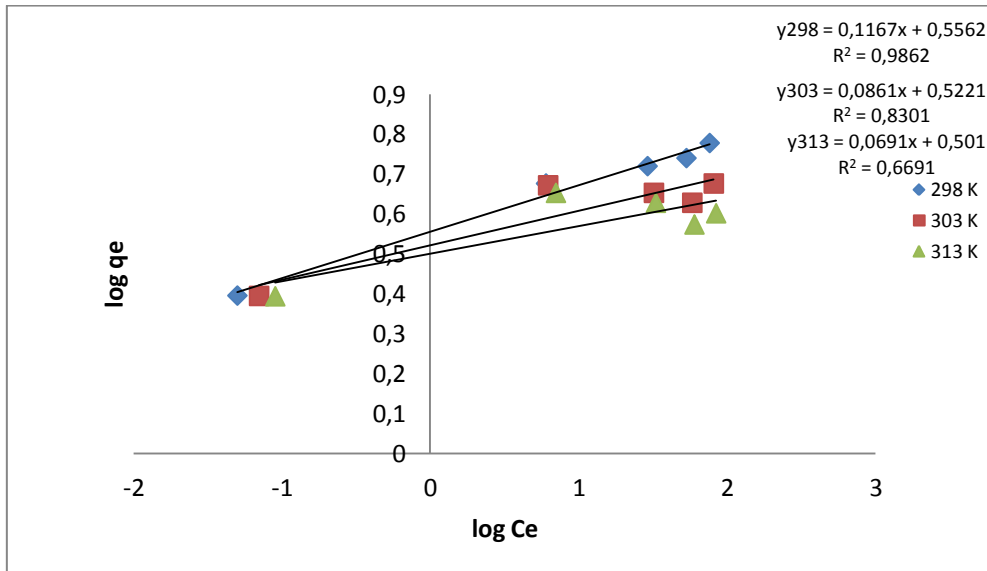
Şekil 4.25. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:4.0)

Çizelge 4.7. Co(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:4.0)

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
298	12.4052	6.9493	0.9992	8.4459	1.9433	0.938
303	6.4530	6.6225	0.9970	8.2988	1.8965	0.905
313	3.9818	6.5400	0.9931	8.4034	1.8882	0.897



Şekil 4.26. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)

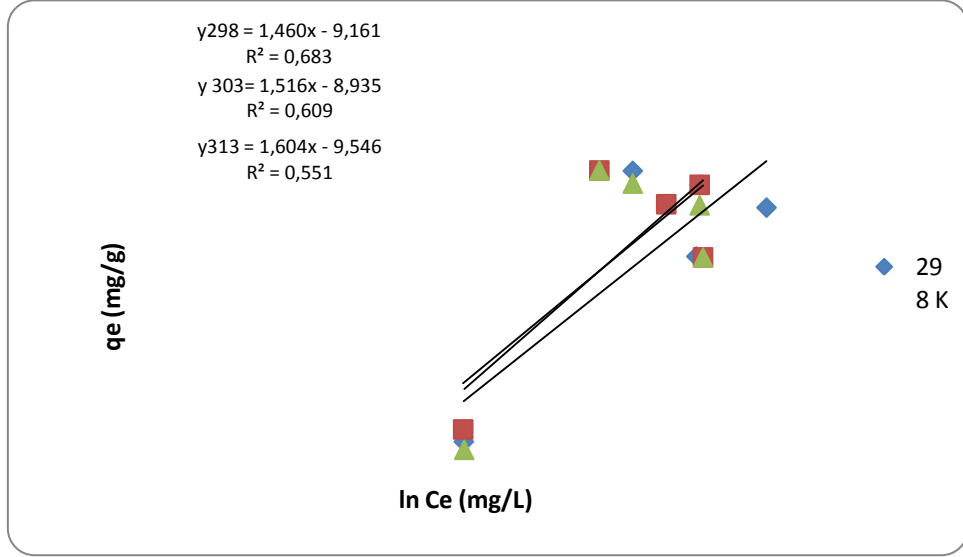


Şekil 4.27. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. (pH:6)

Çizelge 4.8. Cd(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri (pH:6)

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
298	1.1657	8.7184	0.9986	8.8560	5.0362	0.9864
303	2.0122	7.5529	0.9999	11.6144	4.5248	0.8301
313	4.2143	6.7897	1	14.4718	8.4742	0.6691

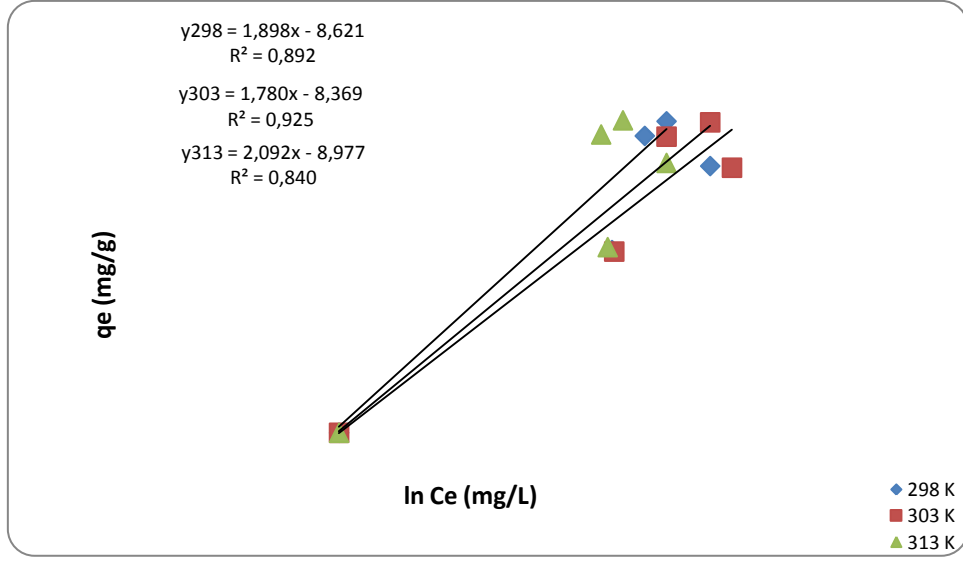
4.12. Temkin İzotermi



Şekil 4.28. Orijinal Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.9. Cr(III) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4.0)

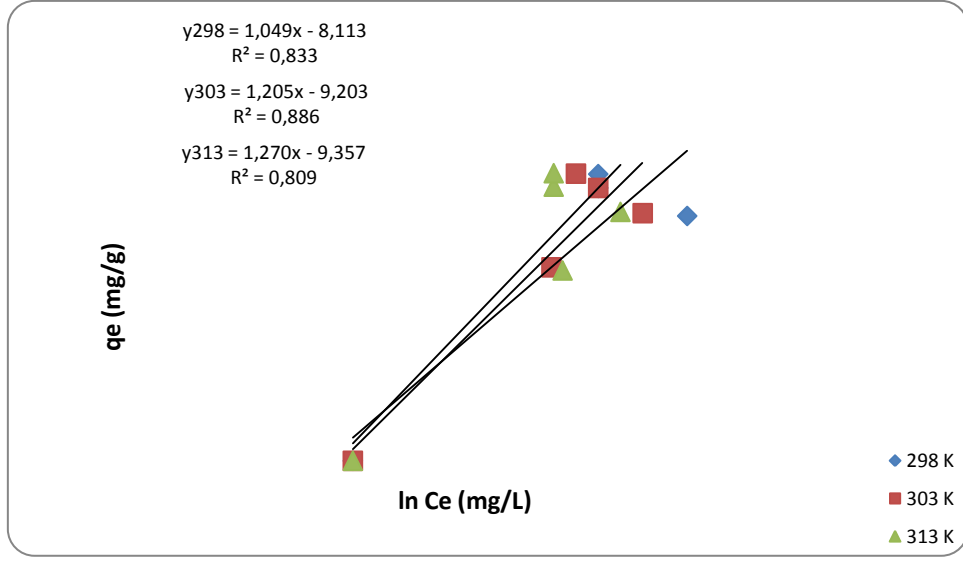
Temkin			
T (K)	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	1.6970	0.0019	0.683
303	1.6617	0.0028	0.609
313	1.6224	0.0026	0.551



Şekil 4.29. Orijinal Sediment üzerine Co(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.10. Co(II) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4.0)

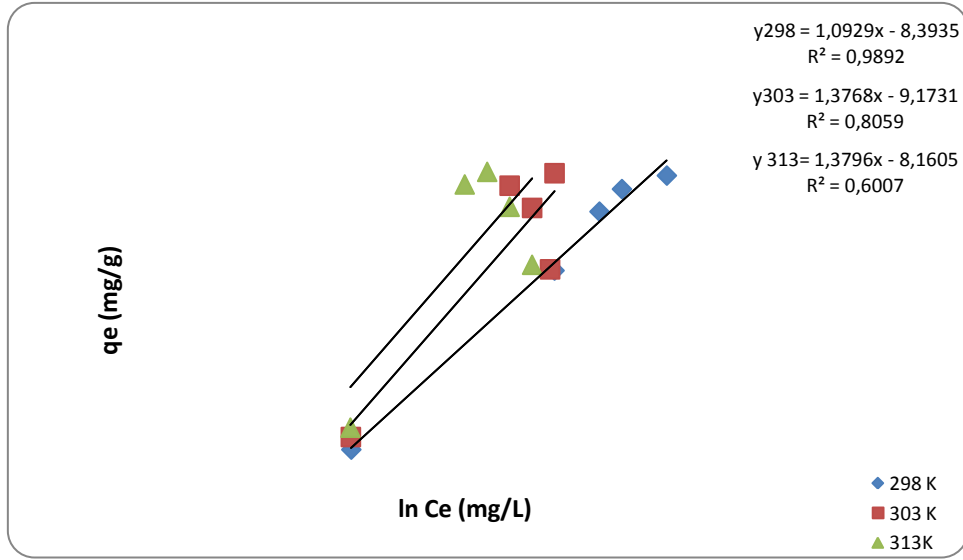
Temkin			
T (K)	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	1.3054	0.0107	0.892
303	1.4152	0.0091	0.925
313	1.2439	0.0137	0.840



Şekil 4.30. Orijinal Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)

Çizelge 4.11. Cd(II) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:6.0)

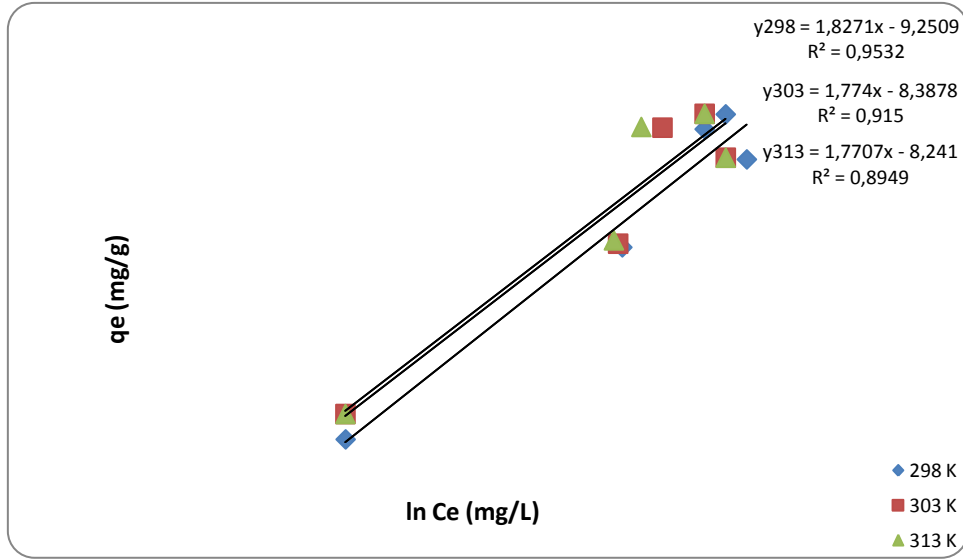
Temkin			
T (K)	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	2.3618	0.0004	0.833
303	2.0906	0.0005	0.886
313	2.0490	0.0006	0.809



Şekil 4.31. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.12. Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4)

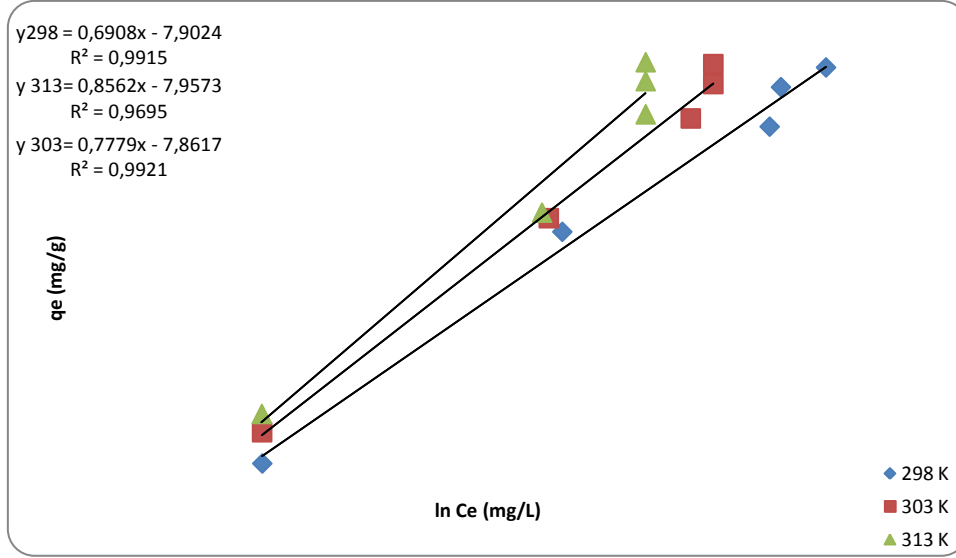
Temkin			
T (K)	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	2.2670	0.0005	0.9892
303	1.8297	0.0013	0.8059
313	1.8863	0.0027	0.6007



Şekil 4.32. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.13. Co(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:4.0)

Temkin			
T (K)	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	1.3560	0.0063	0.9532
303	1.4200	0.0088	0.9150
313	1.4696	0.0095	0.8949



Şekil 4.33. Asit ile Aktive Edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)

Çizelge 4.14. Cd(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Temkin parametreleri (pH:6.0)

Temkin			
T (K)	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	3.5865	0.0001	0.9915
303	3.2384	0.0004	0.9921
313	3.0393	0.0009	0.9695

Temkin izoterm modeli, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğunu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul etmektedir (Vannice, 2005; Bockris ve ark., 2000).

Cr(III), Co(II) ve Cd(II) iyonları için yapılan deneylerde Temkin izoterm modelinde değerlendirildi (Şekil 4.28 – 4.33) ve $0.9921 \geq R^2 \geq 0.551$ arasında olduğu görüldü. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili olan K_T sabiti ve adsorpsiyon ısını ifade eden b sabiti değerleri Çizelge 4.9 – 4.14’de verilmiştir. Çalışılan Orijinal sediment ve modifiye sedimentte sıcaklık arttıkça K_t değerlerinin artması maksimum adsorpsiyon kapasitesinin artmasına ve adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilişkinin kuvvetlenmesi şeklinde yorumlanabilir.

Genel olarak Cr(III), Co(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon ısısının adsorbent ve addorbat etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça lineer olarak azlmaktadır.

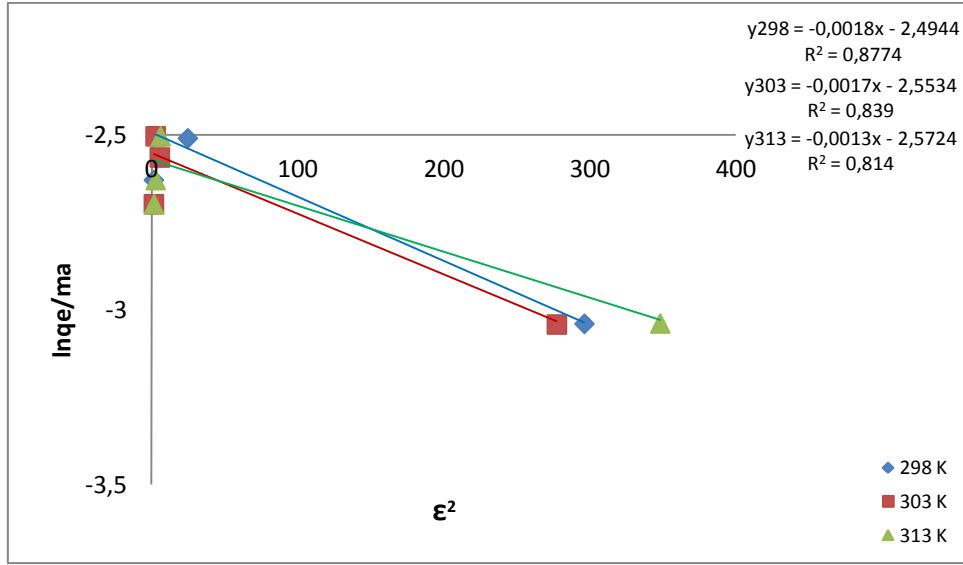
4.13. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi için ise $\ln q_e/m_a$ 'ya karşı ϵ^2 grafiğe geçirilmiştir. Grafiğin eğiminden D-R sabiti (k_{D-R}), kesimden adsorplayan maddenin maksimum sorpsiyon kapasitesi (q_m) bulunmuştur.

D-R izoterminden elde edilen " k_{D-R} " değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E),

$$E = (2k)^{-1/2}$$

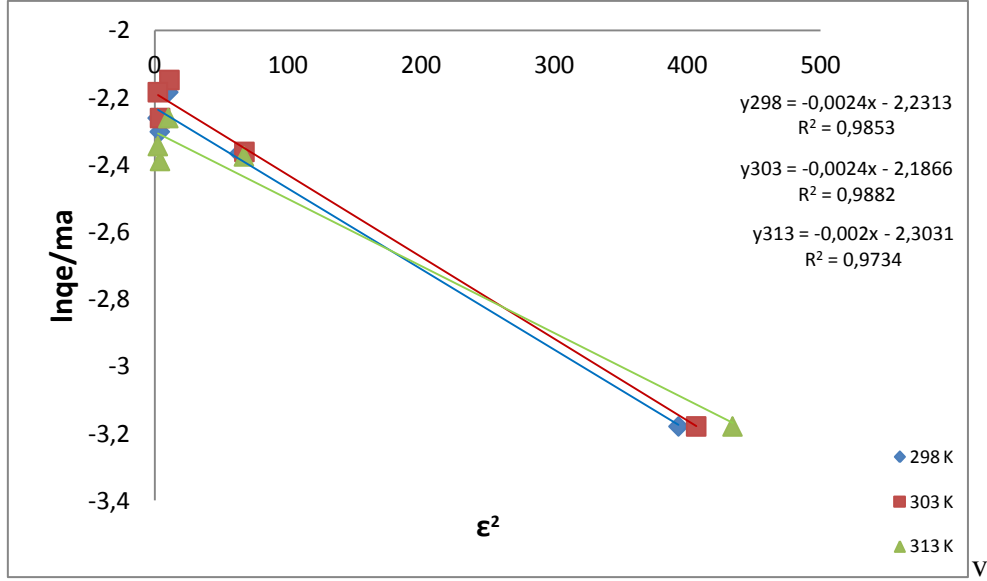
formülünden hesaplandı. E değerinin 8-16 kJmol^{-1} değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 kJmol^{-1} 'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJmol^{-1} 'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Hatay, 2006).



Şekil 4.34. Orjinal sediment üzerine Cr(III) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.15. Cr(III) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)

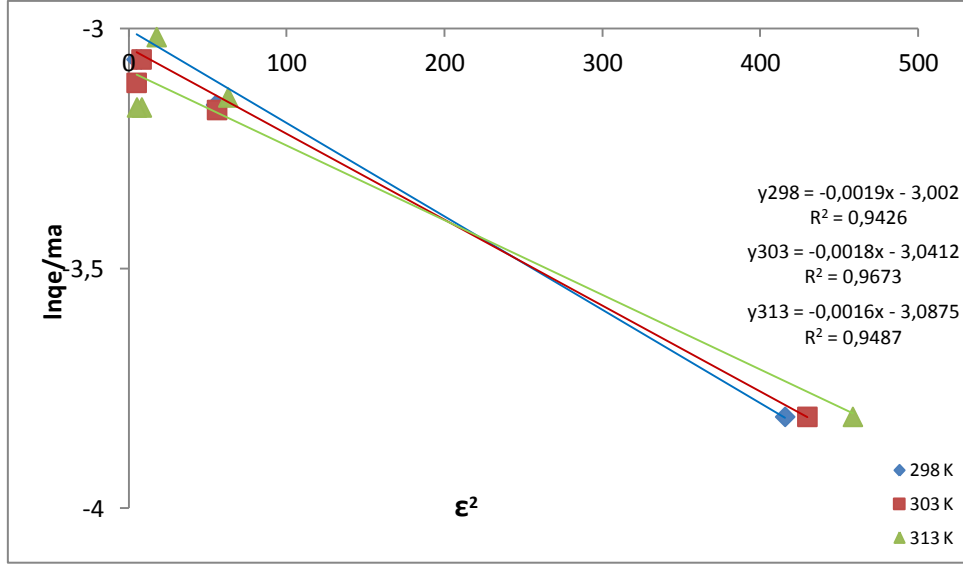
Dubinin-Radushkevich (D-R)				
T (K)	qm (mol/g)	k_{D-R} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R^2
298	0.0825	2.4944	16.7	0.8774
303	0.0778	2.5534	17.1	0.839
313	0.0764	2.5724	19.6	0.814



Şekil 4.35. Orijinal sediment üzerine Co(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.16. Co(II) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)

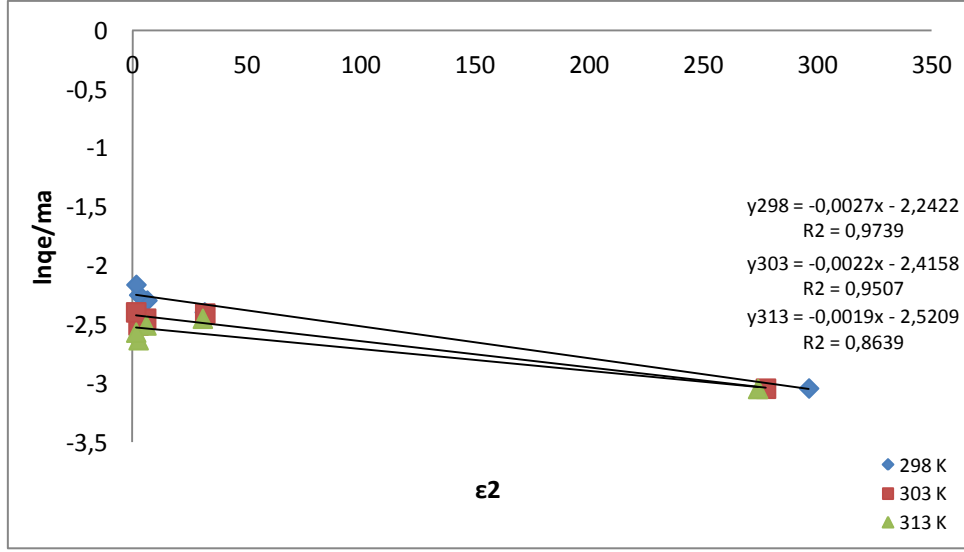
Dubinin-Radushkevich (D-R)				
T (K)	q_m (mol/g)	k_{D-R} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R^2
298	0.1074	2.2313	14.4	0.9853
303	0.1123	2.1866	14.4	0.9882
313	0.0999	2.3031	15.8	0.9734



Şekil 4.36. Orijinal sediment üzerine Cd(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)

Çizelge 4.17. Cd(II) iyonlarının orjinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:6.0)

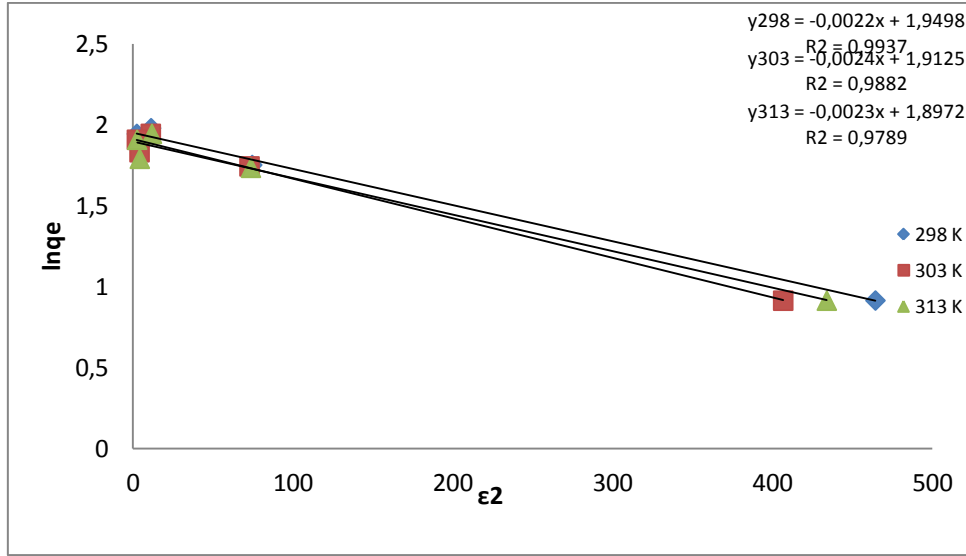
Dubinin-Radushkevich (D-R)				
T (K)	qm (mol/g)	k_{D-R} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²
298	0.0497	3.0020	16.2	0.9428
303	0.0478	3.0412	16.7	0.9677
313	0.0456	3.0875	17.7	0.9487



Şekil 4.37. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cr(III) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.18. Cr(III) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)

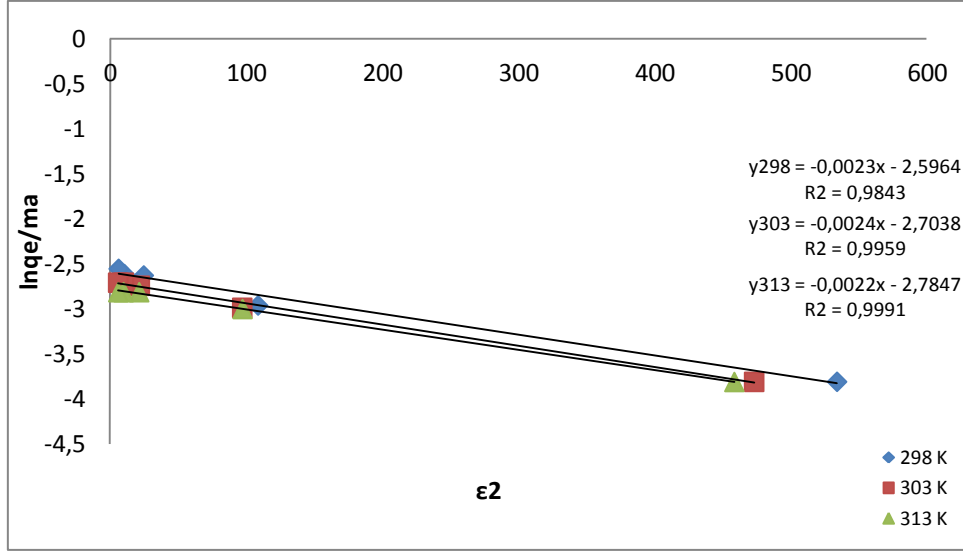
Dubinin-Radushkevich (D-R)				
T (K)	qm (mol/g)	k _{D-R} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²
298	0.1062	2.2422	13.6	0.9739
303	0.0893	2.4158	15.1	0.9507
313	0.0804	2.5209	16	0.8639



Şekil 4.38. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Co(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:4.0)

Çizelge 4.19. Co (II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:4.0)

Dubinin-Radushkevich (D-R)				
T (K)	qm (mol/g)	k_{D-R} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²
298	0.1173	2.1434	15.1	0.9937
303	0.1130	2.1807	14.4	0.9882
313	0.1112	2.1960	14.7	0.9789



Şekil 4.39. Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine Cd(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi (pH:6.0)

Çizelge 4.20. Cd(II) iyonlarının Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich (D-R) parametreleri (pH:6)

Dubinin-Radushkevich (D-R)				
T (K)	qm (mol/g)	k _{D-R} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²
298	0.0745	2.5964	14.7	0.9843
303	0.0670	2.7038	14.4	0.9959
313	0.0617	2.7847	15.1	0.9991

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar asit ile aktive edilmiş sedimentin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesinin arttırılabildiğini göstermiştir (Çizelge 4.15 – 4.20).

Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının sediment üzerine adsorpsiyonunda E değerinin 16 kJmol⁻¹'den daha büyük olmasından tutulmanın kimyasal olduğunu, Co(II) iyonun adsorpsiyonunda E değerinin 8-16 kJmol⁻¹ değerleri arasında yer alması, adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi olduğu saptanmıştır. Modifiye edilmiş sedimentin Co(II), Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının E değerinin 8-16 kJmol⁻¹ değerleri arasında yer almasından adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.15 – 4.20).

4.14. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde Gibbs serbest entalpisi (ΔG°) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) değerleri önemli yer tutar. Bu nicelikler sırayla eşitlik (1.20), (1.21), (1.22), (1.23)'de yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.20)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerji (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c , eşitlik 1.19 yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = C_a / C_e \quad (1.21)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantasyonu (mg/L)

C_e : Çözültide kalan madde konsantasyonu (mg/L)

Eşitlik 1.16 yardımı ile bulunan K_c 'nin başlangıç madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı çizilen grafikten bulunan (doğrunun kesim noktası) (K_c°), Eşitlik 1.18'de yerine yazılırsa adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c^\circ \quad (1.22)$$

$$\text{—————} - \quad (1.23)$$

R : Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

Eşitlik.1.23 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH° ve ΔS° hesaplanmaktadır. ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Kabak, 2008).

Çizelge 4.21. Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:4.0)

Sıcaklık (K)	K_c° , Sabit	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol
298	122.39	-11.9102		
303	87.554	-11.2662	-15.7850	0.0915
318	152.9	-13.0889		

Çizelge 4.22. Co(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:4.0)

Sıcaklık (K)	K_c° , Sabit	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol
298	308.6	-14.2016		
303	308.8	-14.4415	0.0731	0.0474
318	308.23	-14.9133		

Çizelge 4.23. Cd(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:6.0)

Sıcaklık (K)	K_c° , Sabit	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol
298	204.28	-13.1794		
303	204.19	-13.3994	-0.0235	0.0443
318	204.35	-13.8437		

Çizelge 4.24. Cr(III) iyonlarının asit ile aktive edilmiş sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:4.0)

Sıcaklık (K)	Kc°, Sabit	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol
298	122.87	-11.9199		
303	87.957	-11.2778	28.9144	-0.0575
318	68.388	-10.9952		

Çizelge 4.25. Co(II) iyonlarının asit ile aktive edilmiş sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:6.0)

Sıcaklık (K)	Kc°, Sabit	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol
298	614.97	-15.9099		
303	309.49	-14.4471	30.9048	-0.0519
318	309.01	-14.9199		

Çizelge 4.26. Cd(II) iyonlarının asit ile aktive edilmiş sediment üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:6.0)

Sıcaklık (K)	Kc°, Sabit	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol
298	615.74	-15.9130		
303	309.01	-14.4432	53.1514	-0.1261
318	206.78	-13.8745		

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Krom, kobalt ve kadmiyum iyonlarının orjinal ve asit ile yüzeyi değiştirilmiş sediment (Asit ile Aktive edilmiş sediment) üzerinde 25 °C, 30 °C, 40 °C'deki adsorpsiyonu 5 (10, 25, 50, 75, 100) farklı derişim (ppm) ve 5 (2, 4, 6, 8, 10) farklı pH değerinde araştırılmıştır. Krom, kobalt ve kadmiyum iyonlarının orjinal ve modifiye edilmiş sediment üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, adsorplanan ağır metallerin miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir ve yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 120 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Sulu çözeltilerden kobalt, krom ve kadmiyum ağır metal iyonlarının doğal ve asit ile aktive edilmiş sedimentin üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin çözelti pH'ı, ağır metal iyonlarının konsantrasyonu karıştırma süresi ve sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Doğal ve modifiye sediment örneklerinin farklı ağır metallere alım verimlilikleri ve dağılım katsayıları karşılaştırılmıştır.

Asit ile aktivasyonda sediment içindeki kil minerallerinin kristal yapısından uzaklaşan Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} gibi iyonların boşalan yerlerinde ortaya çıkan mikro ve mezogözeneklerden dolayı özgül gözenek hacmi ve bu gözeneklerin duvarlarından dolayı ise özgül yüzel alanı yükselmiştir (Yalçın, 2010). Vangölü sedimentinin yüzey alanı $7.512 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. asit ile modifiye sedimentin BET yüzey alanları belirlendiğinde; Kimyasal olarak HNO_3 seçildiğinde ise sedimentin yeterince yüksek yüzey alanı ($79.456 \text{ m}^2/\text{g}$) elde edilmiştir. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen yüksek yüzey alanlı Vangölü sedimentinin çözeltilerden krom, kobalt, kadmiyum metalini adsorplama kapasitesi ve çözelti pH'ı ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

Langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde ideal maksimum adsorpsiyon sağlayan pH'larda çalışılmıştır. pH:4, $T_3=313 \text{ K}$ 'de; Co(II) ve Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $R^2 > 0.998$ ve $R^2 > 0.9948$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde Co(II) ve Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $R^2 > 0.8527$

ve $R^2 > 0.6254$ olarak hesaplanmıştır. pH:6, $T_3=313$ K'de; Cd(II) iyonunun orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonunun Langmuir izoterm korelasyon faktörü $R^2 > 0.9976$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde Cd(II) iyonunun orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $R^2 > 0.8478$ olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlara göre Langmuir izoterm sabitleri için çizilen eğrilerde bulunan korelasyon faktörü R^2 değerleri Freundlich değerlerine göre daha yüksek olduğu için Cr(III), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine daha iyi uyum sağlamaktadır. Aynı durum modifiye sediment içinde genel olarak geçerli olduğu görülmektedir. Langmuir izotermine; Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki $0 < R_L < 1$ olarak hesaplanmış ve elverişli olduğu ifade edilebilir.

% Adsorpsiyonunun pH'ın değişimiyle değişim göstermektedir. Örneğin; ağır metallerden Co(II) adsorpsiyonun pH: 4 ve 6.0'da, Cd(II) adsorpsiyonun pH 6.0'da, Cr(III) adsorpsiyonunun pH 4.0'de maksimum olduğu gözlenmiştir. Çözeltilerin pH'sı bazık oldukça adsorpsiyonun azaldığı ve kullandığımız adsorbentin bazık karakterli olmasından kaynaklandığını ifade edebiliriz. Bu durum, Orijinal ve Asit ile Aktive Edilmiş Sedimentin üzerine Co(II), Cd(II) ve Cr(III) çözeltilerinin adsorpsiyonu için en uygun ideal pH'nın Co(II)'nin pH:4, Cr(III)'ün pH:4 ve Cd(II)'nin pH:6 olması ile açıklanabilir.

Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametrelerden biri olan ΔH^0 değerinin negatif bulunması da prosesin ekzotermik olduğunu işaret etmektedir. Cr(III) iyonlarının modifiye sediment üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu ΔH^0 değerlerinin pozitif işaretli bulunmasından anlaşılmaktadır (Bkz. Çizle 4.21 ve Çizelge 4.24).

Cd(II) iyonlarının modifiye sediment üzerindeki adsorpsiyonu için ΔS^0 değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyon sırasında Cd(II) iyonlarının çözeltisi ve Asit ile Aktive edilmiş Sedimentin katı – çözelti arayüzeyinde düzensizliğinin azaldığını göstermektedir (Bkz. Çizelge 4.26).

Gibbs serbest enalpisi ΔG 'lerin negatif çıkması adsorpsiyonun hem orijinal hem de modifiye sediment üzerinde de kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Bkz.Çizelge 4.21 – Çizelge 4.26).

Adsorpsiyon verimliliklerine bakıldığında orijinal sediment üzerinde en çok adsorbe edilen sırasıyla $\text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(III)}$ iyon çözeltilerinin olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde modifiye sediment üzerinde en çok sırasıyla $\text{Cd (II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(III)}$ iyon çözeltilerinin olduğu gözlenmiştir. Cr(III) iyonlarının hem orijinal sediment, hem de Asit ile Aktive edilmiş Sediment üzerine adsorpsiyonu diğer iki ağır metale göre daha az adsorpsiyon olayı gerçekleşmiştir.

Çözeltideki ağır metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla iyon miktarlarının arttığı ve aynı zamanda ağır metal iyonlarının çözeltisinin orijinal ve modifiye sediment ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon olayının arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun karışma zamanı ile doğru orantılı olarak arttığı ve bu artışın ilk dakikalarda hızlı daha sonra sabitleştiği görüldü. Bu adsorpsiyon olayında beklenen bir durumdur. Literatürdeki bilgilerde bu durumu desteklemektedir (Koyuncu ve ark., 2005; Çalışkan ve ark., 2005; Çokadar ve ark., 2003; Abollino ve ark., 2003; Akyüz ve ark., 2001; Kul, 1999).

Cr(III) iyonlarının orijinal sediment üzerindeki adsorpsiyonu için ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon sırasında Cr(III) iyonları çözeltisi ile orijinal sediment arayüzeyinde düzensizliğinin arttığını göstermektedir (Bkz. Çizelge 4.21).

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar asit ile aktive edilmiş sedimentin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesinin artırılabilirdiğini göstermiştir (Çizelge 4.15 – 4.20). Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının sediment üzerine adsorpsiyonunda E değerinin 16 kJmol^{-1} 'den daha büyük olmasından tutulmanın kimyasal olduğunu, Co(II) iyonun adsorpsiyonunda E değerinin $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$ değerleri arasında yer alması, adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi olduğu saptanmıştır. Modifiye edilmiş sedimentin Co(II) , Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının E değerinin $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$ değerleri arasında yer almasından adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.15 – 4.20).

Cr(III) , Co(II) ve Cd(II) iyonları için yapılan deneylerde Temkin izoterm modelinde değerlendirildi (Şekil 4.28 – 4.33) ve $0.9921 \leq R^2 \leq 0.551$ arasında olduğu görüldü. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili olan K_T sabiti ve adsorpsiyon ısını ifade eden b sabiti değerleri Çizelge 4.9 – 4.14'de verilmiştir. Çalışılan Orijinal sediment ve modifiye sedimentte sıcaklık arttıkça K_T değerlerinin artması maksimum adsorpsiyon kapasitesinin artmasına ve adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilişkinin

kuvvetlenmesi şeklinde yorumlanabilir. Genel olarak Cr(III), Co(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon ısısının adsorbent ve adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça lineer olarak azalmaktadır.

Kimyasal aktivasyon prosesinde, aktivasyonun gerçekleşmesi sebebiyle orijinal malzemeye göre yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip katı ürün elde edilmektedir.

Uygun koşullarda çalışıldığında vangölü sedimentinin ve asit ile modifiye sedimentin atık sulardan ağır metallerin gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Kobalt, krom ve kadmiyum iyonlarının sediment üzerindeki adsorpsiyonunda değişik aktifleşme metodlarının uygulanması ve deneysel parametrelerin genişletilerek ayrı ayrı incelenmesi, adsorbent miktarının değiştirilerek çalışılması, adsorbat derişiminin değiştirilmesi ile çalışma ileriye yönelik daha da genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, **37** (7) : 1619-1627.
- Agarwal, G., S., Bhuptawat, H., K., Chaudhari, S., 2005. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus Indica seeds. *Bioresource Technology*, **97**: 949-956.
- Akgül, M., 1980 .Van Gölü kapalı havzasında yaşayan inci kefalinin (Chalcarburnus tarichi, PALLAS 1811) biyo-ekolojisi üzerine Araştırmalar. *TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi Biyoloji Tebliğleri*, s. 533- 544.
- Akıncı. Ö.,1968. Bilecik bölgesi kaolin yatakları ve civarının jeolojisi, kaolinlerin seramik özellikleri. *Maden Tetkik Arama Dergisi*, **70**: 67 – 82.
- Akıncı. Ö.,1968. Seramik killeri ve jeolojisi. *Maden Tetkik Arama Dergisi*, **71**: 63 – 72.
- Aklil, A., Mouflih, ve M., Sebti, S., 2004. Removal of Heavy Metal Ions From Water Using Calcined Phosphate As A New Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials A*, **112**: 183 – 190.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Ozer N.M., 2001. FT-IR spectroscopic investigations of benzidine and bipyridyls adsorbed on diatomite form Anatolia. *Journal of Molecular Structure*, **565-566**: 493-496.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Mohai, F., 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones. *Chemosphere*, **39** (12): 2087-2096.
- Alpagut, M. ve _pekoglu, A.N., 1996. Atık Sulardan Fenol Giderimi. *UKMK - 2. Bildiri Kitabı*, istanbul, 9-13 Eylül 1996.
- Andriá-Cerezo, D., M., Llobat-Estellés, M., Maurî-Aucejo, A., R., 1999. Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **51**: 531-536.
- Anonim, 2006a. *2006 Edition of The Drinking Water Standarts and Health Advisories*. Office of Water U.S Environmental Protection Agency, Washington, DC. USA.

- Anonim, 2006b. Cadmium (Cd) – Chemical properties, healt and environmental effects. www.lenntech.com/periodic-chart-elements/Cd-en.htm, Erişim tarihi: 21.01.2008.
- Anonim, 2008a. İtai-itai disease. http://en.wikipedia.org/wiki/Itai-itai_disease, Erişim tarihi:21.01.2008
- Ariza, J.L.G., Beltran, R., ve Bermejo, J.C.S., 2003.Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). *Environmental International*, **29**: 69 – 77.
- Arp, G., Reimer, A. ve Reitner J., 2001. Photosynthesis – Induced Biofilm Calcification and Calcium Concentrations in Phanerozoic Oceans. *Science*, **292**, 1701- 1704.
- Arslan, B., 2013. *Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr₂Ca₂Cu_{3-x}Sn_xO_{10+δ} Süperiletken Sisteminin Termal, Yapısal, Mekanik, Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinde Cu-Sn Kısmi Yerdeğişimi Etkisinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Atalay, N., 2007. *Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Atanassova, I., 1999. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. *Water, Air and Soil Pollutio*,**74**: (11) : 113, 115 - 125.
- ATSDR, 2003. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov>, Erişim tarihi: 21.01.2008.
- Aydın, M.E., Özcan, S., Sarı, S., 2004. Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması. *1. Ulusal Çevre Kongresi*, 13–15 Ekim.
- Bakan, G., şenel, B., 2000. Samsun Mert ırmağı – Karadeniz Deşarjında Yüzey Sediman (Dip Çamur) ve Su Kalitesi Araştırması. *Turk J. Engin Environ Sci.*, **24**, 135 – 141.
- Baran, A., Bıçak, E., Hamarat Baysal, S., Önal, S., 2007. Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents. *Bioresource Technology*, **98** (3): 661 – 665.

- Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces, a Physicochemical and Engineering Aspects*, **166**: 153-159.
- Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes. The case of chromium(VI) and cadmium(III). *Journal of Hazardous Materials*, **95** (3): 275-290.
- Baylan, N., 2013. *Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Beatty, S.T., Fischer, R.J., Hagers, D.L., Rosenberg, E., 1999. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**: 4402.
- Bereket, G., Aroğuz, A. Z., Özel, M. Z., 1997. *J. Coll and Interface Sci.*, **187**, 338.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No :42, s:1111.
- Bertin, E.P., 1975. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Second Edition, Plenum Pres, New York, 1079s.
- Beuvais, R.A., Alexandratos, S.D., 1998. *React. Funct. Polym.*, **36**: 113.
- Biber, Ş., 2010. *Sigara Külünün XRF Tekniği İle Elemental Analizi* (yüksek lisans tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Birgül, O., Diksic, M., Yaffe, L., 1979. X-ray fluorescence analysis of Turkish Clays and Pottery, *Archaeometry*, **21**(2): 203-218.
- Blake, D.A., Blake, R.C., Khosraviani, M., Pavlov, A.R., 1998. Immunoassays for metal ions. *Anal. Chim. Acta*, **376**: 13 - 19.
- Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., and Gamboa-Aldeco, M., 2000. *Modern Chemistry 2A: Fundamentals of Electroics*, Cilt:2, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, ABD.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**: 1 – 18.
- Brajter, K., Dabek-Zlotorzynska, E., 1990. *Talanta*, **37**: 613.
- Brouwer, P., 2003. *Theory of XRF*, Panalytical BV, Netherland, ISBN: 90- 9016758-7.

- Bülent, Y., 1999. *Magnezit cevherlerinin kalsinasyon mekanizması ve kinetik modellemesi* (doktora tezi). Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ceyhan, Ö., Baybaş, D., 2001. Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite. *D., Turk J Chem*, **25**, 193- 200, © TÜBİTAK.
- Chanda, M., and Rempel, G.L., 1997. *React. Funct. Polym.*, **35**: 97.
- Chapra, S, C., 1997. **Surface Water – Quality Modeling**, McGraw-Hill, Inc., Singapur.835.
- Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlinska, E., Pszonicki, L., 2005. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **66**: 1345-1349.
- Coats, A, W., Redfern, J.P., 1964. *Kinetic parameters from thermogravimetric data*.
- Copp., A.N., 1986. *Thermogravimetric analysis*, American Ceramic Society Bulletin.
- Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction. **Addison Wesley Publishing Company, Inc.**, London, 22.
- Çalışkan, E., 2005. *Asi Nehri’nde Su, Sediment ve Karabalık(Clarias gariepinus burchell, 1822)’ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması* (yüksek lisans tezi). Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Çalışkan, N., Kul, A.R., Şener, S., 2005. Sulu Çözeltilerden Pb(II)’nin Diatomit Üzerindeki Adsorpsiyonu. *12.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 591-592.
- Çiçek, H., 2005. *Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi), Fırat Ü. Fen Bil. Ens., 114 s.
- Çokadar, H., İleri R., Ateş, A., İzgi B.,2003. Nikel(II) iyonunun sulu ortamdaki granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Çev-Kor Dergisi*,**12**, **46** : 38-42.
- Daud W.M.A.W., Ali W.S.W., 2004. Comparison on pore development of activated corbom produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource Technology*, **93**: 63-69.

- Deng, S., Bai, R., 2004. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. *Water Research*, **38**: (9), 2424-2432.
- Di Natale, F., Lancia, A., Molina, A., Musmarra, D., 2007. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials*, **145** (3): 381 – 390.
- Dubey, S., P., Gopal, K., 2006. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, **145** (3): 465 – 470.
- Duval, C., 1963. *Inorganic thermogravimetric analysis*, 2nd Edition. Elsevier.
- Dvcharenko, F.D., Tarasevich, Y., Belik, F.A., 1973. Influence of acid activation on the structure and adsorptive properties of clay minerals. *Kolloidnyi Zhurnal*, **35**: 467 - 475.
- Ergun, Ü., 2009. *Ono ve Onno Tipindeki Schiff Bazlarının Geçiş Metalleri Komplekslerinin Termal Bozunma Tepkimelerinde Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi ve Bazı Koordinasyon Bağ Enerjilerinin Hesaplanması* (doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fawell, J., K., Lund, U., Mintz, B., 2004. *Chromium in Drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality.
- Friberg, L., Nordberg, G.F., and Vouk, B., (eds), 1979. *Handbook on the Toxicology of Metals*, North-Holland, Biomedical Press, Amsterdam.
- Genç, N., 2005. Applicability Of Agricultural By-Product As Adsorbent in Wastewater Treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **2**.
- George, B., Rajasekharan Pillai, V.N., Mathew, B., 1999. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**: 3432.
- Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002, Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, **20**(6): 295-300.
- Gökmen, V., Serpen, A., 2002, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering*, **53**(3):221-227.
- Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, N. Y.

- Gülcan, M., 2012. Anorganik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. http://www.vyu.edu.tr/abis/admin/dosya/4942/dosyalar/4942_04122013172042_23946.pdf. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van. Erişim Tarihi : 01.05.2014.
- Gündüz, T. 2005. *Instrumental Analiz*. 9. Baskı, FT-IR: 321-399, AAS: 533-597, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
- Hameed, B. H. and Daud, F. B. M., 2008. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat. *Chemical Engineering Journal*, **139**, 48-55.
- Hameed, B.H., Daud, F.B.M., 2008. Adsorption Studies Of Basic Dye On Activated Carbon Derived From Agricultural Waste: *Hevea Brasiliensis* Seed Coat. *Chemical Engineering Journal*, **139**: 48–55.
- Harkins, D.A., Schweitzer, G.K., 1991. Preparation of site-selective ion-exchange resins. *Sep. Sci. and Technol.*, **26** (3): 345 - 342.
- Hatay, İ., 2006. *Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu ve Adsorban Olarak Uygulamaları* (yüksek lisans tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo Second-Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, **34**, 451.
- Hongping, H., Jiugau, G., Xiande, X., Jinlian, P. 2000. Experimental Study of the Selective Adsorption of Heavy Metals onto Clay Minerals. *Chinese Journal of Geochemistry*, **19**(2):105–109.
- Hsu, L., C., Wang, S., L., Tzou, Y., M., Lin, C., F., Chen, J., H., 2007. The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). *Journal of Hazardous Materials*, **142** (1-2): 242 – 249.
- Ireland, M.P., , H.K. Dillon, M.H. Ho (eds), 1991. *in: Biological Monitoring of Heavy Metals*, Wiley, New York.
- Jang, A., Seo, Y., ve Bishop P.L., 2005. The Removal of Heavy Metals in Urban Run Off by Sorption on Mulch. *Environmental Pollution*, **133**: 117 – 127.
- Kabak, H., 2008. *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi* (doktora tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

- Kadioğlu, M., Şen, Z. ve Batur, E., 1997, The greatest soda – water lake in the world and how it is influenced by climatic change. *Ann. Geophysicae*, **15**: 1489- 1497.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2003. Metallerin Çevresel Etkileri. *Tmmob Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, **136**: 47 – 53.
- Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H.D., 1990. *Talanta*, **37**: 491.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000. Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology*, **18**: 177-184.
- Karthikeyan, T., Rajgepal, S., Miranda, L., R., 2005. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **B124**: 192-199.
- Kayacan, S., 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Ü. Fen Bil. Ens., 85 s.
- Kepme S., 1977. *Hyrographie, Warven Chronologie und Organisce Geochemiedes Van Sees, Öst Türkei*, (Ph. D. Thesis). Mitteilungen aus dem Geologisch–Palaontologischen Institut der Universität Hamburg, 47: 208 p.
- Kepme, S., Kazmierczak, J., Landman, G., Konuk, T., Reimer, A., Lipp A., 1991. Largest microbiolites discovered in Lake Van, Turkey. *Nature*, **349**: 605– 608.
- Kılıç, M., 2009. *Euphorbia rigida’ dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Eskişehir.
- Kim, J.S., Yi, J., 1999. *Sep. Sci. Technol.*, **34**: 2957.
- Korngold, E., Belayev, N., Aranov, L., 2003. Removal of chromates from drinking water by anion exchangers. *Separation and Purification Technology*, **33**: 179-187.
- Koyuncu, H., Kul, A., Ceylan, H., Yıldız, N., Çalıklı, A., 2005. 3-Hidroksibenzaldehitin Doğal ve Aktive Edilmiş Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları. *12.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 243-244.
- Krishnan, K.A., Sheela, A., Anirudhan, T.S., 2003. Kinetic andbequilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelatesbon activated carbons. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **78**: 642-653.

- Kruger, T., 2002. *Effects of zinc, copper and cadmium on Oreochromis mossambicus freeembryos and randomly selected mosquito larvae as biological indicators during acute toxicity testing* (MSc thesis, not published) Rand Afrikaans University, Faculty of Science, Johannesburg S.A.
- Kul, A.R., 1999. *Çözelti ortamında bulunan bazı organik maddelerin ticari aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonlarının incelenmesi*, (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van.
- Kumar, P., A., Ray, M., Chakraborty, S., 2007. Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, **143** (1-2): 24 – 32.
- Lakatos, J., Brown, S., D., Snape, C., E., 2001. Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams. *Fuel*, **81**: 691-698.
- Liang, P., Shi, T., Lu., H., Jiang, Z., Hu, B., 2003. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by nanometer titanium dioxide micro-column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **58**: 1709-1714.
- Lin, J.G., ve Chen, S.Y., 1998. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, **24** (3): 345 – 352.
- Linsley, R, K., Franzini, J, B., Freyberg, D, L., ve Tchobanoglous, G., 1992. *Water - Resources Engineering, Fourth Edition*, McGraw-Hill, Inc., Singapur.841.
- Low, K., S., Lee, C., K., Ng, A., Y., 1998. Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls. *Biosource Technology*, **68**: 205-208.
- Luczak, B. 1998. Fixation of Pb-Cations By two Different Types of Clays from the Polish Lowland in Warsaw's Surroundings. <http://www.prgue2000.fsu.edu/content/pdf/156.pdf>. Erişim Tarihi: 01.09.2006.
- Maanan, M., Zourarah, B., Carruesco, C., Aajjane, A, ve Naud, J., 2004. The Distribution of Heavy Metals in the Sidi Maussa Lagoon Sediments (Atlantic Moroccan Coast). *Journal of African Earth Science*, **39**: 473 – 483.
- Mackenzie, R.C., 1970. *Differential thermal analysis*, I. Academic Press. London, pp. 497-537.
- Mahmoud, M.E.,1999. *Anal. Chim. Acta*, **398**: 297.

- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2007. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, **54** (3): 291 – 298.
- Manahan, S.E., 1994. *Environmental Chemistry-6th Edition*, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA.811.
- Motomizu, S., Jitmanee, K., Oshima, M., 2003. On-line collection/concentration of trace metals for spectroscopic detection via use of small-sized thin solid phase(STSP) column resin reactors. Application to speciation of Cr(III) and Cr(VI). *Analytica Chimica Acta*, **499**: 149-155.
- Murphy, C. B., 1958. *Anal. Chem.*, **30**: 867.
- Murphy, C.B., 1964. *Thermal analysis*, *Analy.Chem.* **36** (5), p.347.
- Nakiboğlu, N., Sevindir, H.C., 2006. Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **10-2**, 284-291.
- Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Dogan, M., 2000. Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column. *Talanta*, **52**: 1041-1046.
- Navarro, R.R., Sumi, K., Fujii, N., Matsumura, M., 1996. *Wat. Res.*, **30**: 2488.
- Nunes, A. A., Franca, A. S., and Oliveira, L. S., 2009. Activated Carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource Technology*, **100**, 1786-1792.
- Önal, M. 1991. *Bentonitik bir kilin adsorplama özelliklerinin değerlendirilmesi*, (yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2004. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite *Journal of Colloid Interface Science*, **280**(1): 44-54.
- Özmert S., 2005. *Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma*, (yüksek lisans tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Öztürk, B., Balkıs, N., Güven, K.C., Aksu, A., Görgün, M., Ünlü, S., Hanilci. N., 2005. Investigations on the Sediman of Lake VAN II. Heavy metals, sulfur, hydrogen

- sulfide and Thiosulfuric acid S-(2-amino ethyl ester) contents. *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, **11**: 125- 138.
- Öztürk, H., 2002, Van Gölü'nde Güncel Karbonat Çökelim Mekanizması. *Türkiye, Sualtı Bilim ve Teknolojisi Toplantısı 2002, Bildiriler Kitabı*, Boğaziçi Üniversitesi Yayın No: 751, s. 215-219.
- Raji, C., Anirudhan, T., S., 1997. Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. *Water Research*, **32**: 3772-3780.
- Ramos, R.L., Rubio, L.F., Coronado, R.M.G. ve Barron, J.M., 1995. Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *Chemical Tech. Biotechnol.*, **62**: 64-67.
- Reddy, B.M., Kumar, M.V., Ratman, K.J., 1999. Selective oxidation of *p*-methoxytoluene to *p*-methoxybenzaldehyde over V₂O₅/CaO-MgO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **181**(1):77-85.
- Reed, B.E., Lin, W., Matsumoto, M.R., Jensen, J.N., 1997. *Water Environ. Res.*, **69**: 444.
- Rojas, G., Silva, Flores, J., A., Rodrigues, A., Ly, M., Maldonado, H., 2004. Adsorption of chromium onto-cros-linked chitosan. *Separation and Purification Technology*, **44**: 31-36.
- Rouqureol, F., Rouquerol, J. and Sing, K. 1999. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press., London.
- Ruotolo, L., A., M., Gubulin, J., C., 2004. Chromium(VI) reduction using conducting polymer films. *Reactive & Functional Polymers*, **62**: 141-145.
- Ruthven, D.M., 1984. *Principles Of Adsorption Annd Adsorption Process*, John Wiley And Sons, New York.
- Saito, T., 1991. Transport of Cadmium(II) Ion through a Supported Liquid Membrane Containing a Bathocuproine. *Sep. Sci. and Technol.*, **26** : 1495 - 1506.
- Sanchez, A., G., Alastuey, U., A., ve Querol, X., 1999. Heavy Metal Adsorption by Different Minerals:Application to the Remediation of Polluted Soils. *The Science of the Total Environment*, **242**: 179-188.
- Sarı, M. 2001. *Van Gölü İnci Kefali (Chalcarburnus tarichi, PALLAS 1811)*. Çekül Yayınları,İstanbul, 150s.
- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara, 633-653.

- Sarıkaya, Y., 2004. *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Biçer, C., Biçer, N., Bozdoğan, I., 1985. Killerin ağartıcı özellikleri. *II. Ulusal Kil Sempozyumu*, HÜ, Ankara, s. 507 - 512.
- Shen, Y.H., 2001. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, **44**(5): 989-995.
- Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., 1996. Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.*, **30**(6):1483-1489.
- Siegel, F. R., 2002. *Enironmental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals*, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Singh, S.P., Ma, L.Q., Track, F.M. ve Verloo, M., 2000. Trace metal leachability of land-disposed dredged sedimans. *J. Environ Qual.*, **29**: 1124 – 1132.
- Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd edition, McGraw- Hill, New York, 280-284.
- Smykatz, M., Kloss, W., 1974. *Differential thermal analysis Application and Results in minerology*, Springer, Berlin, 1974.
- Snell, F. D., Ettre L.S., 1971. *Encyd. Ind. Chem. Anal.*, **10**: kitercience Publ.
- Stasinakis, A., S., Thomaidis, N., S., Mamais, D., Karivali, M., Lekkas, T., D., 2003. Chromium species behaviour in the activated sludge process. *Chemosphere*, **52**: 1059-1067.
- Tantekin, T., 2006. *Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Tanyıldızı, M.Ş., 1999. *Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu Ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması* (yüksek lisans tezi). Fırat Ün. Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Tatlı, İ.A., 2003. *Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Tekir, O., 2006. *Fındık Zürafundan Aktif Karbon Eldesi Ve Bazı Ağır Metallerin İyonlarının Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Thomas, J. M., and Thomas, W. J., 1997. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH, Weinheim, Almanya.
- Tiwari, D.P., Singh, D.K. ve Saksena, D.N., 1995. Hg (II) Adsorption from Aqueous solution Using Rice-Husk Ash. *Journal of Environmental Engineering*, **121**(6): 47 – 48.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., ve Elçi, L., 2000. Determination of Heavy Metals and Their Speciation in Lake Sediments by Flame Atomic Absorption Spectrometry after a Four Stage Sequential Extraction Procedure. *Analytica Chimica Acta*, **413**: 33 – 40.
- Track, F.M.G., Singh, S.P., Verloo, M.G., 1999. Leaching behavior of Cd, Cu, Pb, and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Environmental Pollution*, **106**: 107-114.
- Treybal, R.E., 1981. *Mass-Transfer Operations*. 3.Edt., McGraw-Hill International Editions, Singapore, 566-567.
- Tripathy, S., Veeresh, H., Chaudhuri, D., Hart, B.R., ve Powell, M.A., 2003. Sorption and Distribution of Adsorbed Metals in Three Soils of India. *Applied Geochemistry*, **18**: 1723 – 1731.
- Tsuneda, S., Saito, K., Furusaki, S., Sugo, T., Okamoto, J., 1991. Metal collection using chelating hollow fiber membrane. *Journal of Membrane Science*, **158**: 221 – 234.
- TÜDAV, 2006. *İnternet sitesi*. <http://www.tudav.org.tr>. Erişim tarihi: 07.09.2004.
- Türer, D., Maynard, B., Sansalone, J.J. 2000. Heavy Metal Contamination in Soils of Urban Highways: Comparison Between Runoff and Soil Concentrations at Cincinnati, Ohio. *Water, Air and Soil Pollution*, **132**: 293–314.
- Türkmen, A., 2003. **İskenderun körfezi’nde deniz suyu, askıdaki katı madde, sediment ve dikenli taş istirdyesi’inde (Spondylus Spinosus Schreibers, 1973) oluşan ağır metal birikimi üzerine araştırma** (doktora tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Twardowska, I., Kyzioł, J., 2003. Sorption of Metals onto Natural Organic Matter as a Function of Complexation and Adsorbent–Adsorbate Contact Mode. *Environment International*, **28**: 783– 791.

- Ustun, B., ve Okumus, E., 2006. Orchestration Conditions in Heavy Metal Adsorption onto Sediment. *Sixth International Conference on Coastal Environmental 2006*, Wessex Institute of Technology, 5-7 Haziran 2006, Rodos – Yunanistan.
- Uzunoğlu, O., 1999. *Gediz Nehrinden Alınan Su ve Sediman Örneklerinde Bazı Ağır Metal Konsantrasyonlarının Belirlenmesi* (yüksek lisans tezi). Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Valix, M., Cheung, W., H., Zhang, K., 2005. Role of heteroatoms in activated carbon for removal of hexavalent chromium from wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, **B135**: 395-405.
- Van der Slooth, H.A., R.N.J. Comans, J.C.L Meessen and J.J Dijkstra, 2004. *Leaching methods for soil, sludge and treated biowaste*. ECN Environmental Risk Assessment Final Report, page76.
- Vannice, A., 2005. *Kinetic of Catalytic Reactions*, Springer, New York, ABD.
- Verma, A., Chakraborty, S., Basu, J., K., 2005. *Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents*. Separation and Purification Technology.
- Voice, T. C. and Weber, W. J., 1983.*Jr.*, *Water Research*, **17**, 1433.
- 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.
- Yalçın, E., 2010. *Bentonitik Killer Üzerinde Etilen Glikol Monoetil Eter Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yariv, S., 2004. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, **24**, 225-236.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997.*Enstrümental Analiz Yöntemleri*, İkinci Baskı. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. 64(1):93-95.
- Yıldız, N., Erol, M., Aktaş, Z., Çalimli, A., 2004. Adsorption of aromatic hydrocarbons on BTEA–bentonites. *Adsorption Science Technology*, **22**(2):145-154.
- Zhu, X., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Xieng, S., 2002. Speciation of chromium(III) and chromium(VI) by in situ separation sequential determination with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **471**: 121-126.

ÖZ GEÇMİŞ

1980 yılında Diyarbakır’da doğdu. İlk-Orta ve Lise eğitimini Diyarbakır’da tamamladı. 1998 yılında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden, 2002 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2003 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Kimya Alan Öğretmenliği Dalında Tezsiz Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2004 - 2006 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansını tamamladı. 2008 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora başladı. 2009 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesinde Öğretim görevlisi olarak başladı ve halen çalışmakta.