

**GALAKTURONİK VE GLUKURONİK ASİTLERİN KROMUN  
TOPRAK YÜZEYİNE ADSORPSİYONUNA ETKİLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**ZEYNEP ÇETİN**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

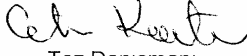
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

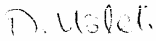
**Yrd.Doç.Dr. Çetin KANTAR**


**MERSİN**

**KASIM – 2008**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

  
Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR

  
Jüri Üyesi  
Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ

  
Jüri Üyesi  
Yrd. Doç. Dr. Cüneyt GÜLER

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../...../..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

## ÖZ

Çevre kirliliğinin aşırı boyutlara ulaştığı günümüz dünyasında topraklardaki ağır metal kirliliği evrensel bir sorun haline gelmektedir. Ağır metallerle kirlenmiş toprakları temizleme çalışmaları çevre mühendisliği alanındaki en zor konulardan biridir. Kirlenmiş toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile kirleticilerin toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler, temizleme faaliyetlerinin maliyetlerini yükseltmektedir. Tez kapsamında; Cr-galakturonik asit/Cr -glukuronik asit kompleks oluşumlarının daha iyi anlaşılması için iyon değişimleri deneyleri ve bu tip üronik asitlerin Cr'un toprak yüzeyine adsorpsiyonu ve yeraltı sistemlerinde hareketliliğine etkilerinin belirlenmesi amacıyla kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda; pH 7,7' nin altında organik ligand varlığında toprak yüzeyine Cr(VI) adsorpsiyonunda belirli bir artış gözlemlenmektedir. Organik ligand varlığında Cr(VI) adsorpsiyonunda görülen bu artış Cr(VI)'nın toprak yüzeyinde Cr(III)'e indirgenmesi ile izah edilebilmektedir. Bilindiği üzere Cr(III), Cr(VI)'ya oranla daha şiddetli bir şekilde toprak yüzeyine adsorbe olabilmektedir.

Cr(III) ile yapılan adsorpsiyon deneyleri ise çok geniş bir pH aralığında galakturonik ve glukuronik gibi üronik asitlerin Cr(III)'un toprak yüzeyine adsorpsiyonunda azalmalara neden olduğunu göstermektedir. Cr(III) adsorpsiyonunda görülen bu azalma Cr ile ligandların kompleks oluşturması ve ligandların toprak yüzeyinde sınırlı sayıda bulunan reaktif bölgeleri doldurarak Cr' yi su fazında bırakması ile izah edilebilir.

İyon değişimi deneylerinden elde edilen sonuçların kimyasal bir modelde modellenmesi sonucunda mikrobiyal ekzopolimerik maddenin yapısını oluşturan üronik asitlerin Cr(III) ile kompleks oluşturmada büyük rol oynadığı saptanmıştır. Özellikle Cr(III) üronik asitlerde bulunan karboksil fonksiyonel gruplar ile 1:1-1:2 Cr:ligand kompleksleri oluşturmaktadır.

Tezde elde edilen diğer bir veride, elektrostatik olmayan yüzey kimyası (YKM) modellerinin bu tip kompleks sistemlerin modellenmesinde kullanılabileceğinin ispatlanmasıdır. Tez bu özelliği ile bir ilke öncülük yapmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** krom; galakturonik asit; glukuronik asit; kompleks oluşumu; adsorpsiyon

## ABSTRACT

Contamination of soils with heavy metals has become a global problem recently. Recent studies have focused on environmental factors affecting metal ion behavior in subsurface systems such as complex physical, chemical and biological properties of contaminated soils and processes affecting metal ion stability in soils (e.g., adsorption, complexation, oxidation-reduction).

The purposes of current thesis are to: 1) understand the role of uronic acids such as galacturonic and glucuronic acids on Cr(III) and Cr(VI) sorption and transport in agricultural soils, 2) determine the complexation behavior of Cr(III) with uronic acids, and 3) simulate Cr(III) sorption to soils using a non-electrostatic surface complexation modeling approach (SCM).

The ion exchange experiments indicate that Cr(III) forms a mixture of 1:1 and 1:2 Cr-ligand complexes with both galacturonic and glucuronic acids. The formation of such complexes plays an important role on Cr(III) speciation under slightly neutral to acidic conditions.

Batch sorption experiments show that organic ligands affect the sorption behavior of both Cr(III) and Cr(VI) on soil surfaces. In experiments involving Cr(VI), the addition of organic ligands such as galacturonic and glucuronic acids enhances Cr(VI) uptake by soils at pHs less than 7,7 depending on the concentration of ligand and pH used. The enhanced Cr(VI) uptake by soils at pHs < 7,7 may be explained through either the catalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) by the surface bound organic matter/Fe-oxides and/or dissolved metal ions.

Batch sorption studies involving Cr(III) indicate that uronic acids e.g., galacturonic and glucuronic acids led to a decrease in Cr(III) sorption under slightly acidic to alkaline pH conditions due to complexation of Cr(III) with organic ligands and competition of organic ligands against Cr(III) ions for surface sites.

The results also show that semi empirical surface complexation modeling approach can be successfully used in modeling ternary mineral/metal/ligand systems.

**Key words:** Chromium, galacturonic acid, glucuronic acid, complex formation, adsorption.

## TEŞEKKÜR

Zorlu ve yorucu bir çalışmanın ürünü olan bu tez çalışmasında deneyimleri ve bilgisiyle bilimsel anlamda gelişmeye büyük katkısı olan Danışman Hocam Yrd.Doç.Dr. Çetin KANTAR' a,

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkânlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne,

ICP-MS analizleri için Mersin Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümüne ve Prof. Dr. Musa ALPARSLAN'a,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimini benimle paylaşan saygıdeğer hocalarıma,

BAP- FBE ÇM (ZÇ) 2006 -4 ve TÜBİTAK 105 Y 272 No' lu projeler kapsamındaki desteklerinden dolayı BAP ve TÜBİTAK 'a,

Manevi destekleri ile motivasyonuma katkıda bulunan ev arkadaşlarıma,

Dolu enerjisi ile hayatıma renk katan ve benim için özel bir yeri olan Belgin ŞENEL' e,

Canım kardeşime ve varlıkları ile beni mutlu eden aileme,

Hayatı anlamlı kılan AKDENİZ' e,

Sonsuz teşekkürü bir borç bilir, saygı ve sevgilerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	IX
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>5</b>
2.1. TOPRAK .....	5
2.1.1. Toprağı Oluşturan Mineraller.....	5
2.1.2. Toprak Organik Maddesi .....	6
2.1.3. Toprak Kimyası .....	7
2.1.3.1. Yükün sıfır olduğu nokta (point of zero charge) .....	7
2.1.3.2. İyon değişimi mekanizması .....	8
2.1.3.3. Şelatlaşma mekanizması.....	8
2.1.3.4. Yükseltgenme- indirgenme reaksiyonlar.....	9
2.2. ADSORPSİYON.....	9
2.2.1. Topraktaki İnorganik Maddelerin Adsorpsiyon Prosesindeki Yeri.....	10
2.2.2. Topraktaki İnorganik Maddelerin Yüzey Fonksiyonel Grupları ve Mineral Tipleri .....	10
2.2.2.1. Sürekli yükü olmayan oksitler ve aluminosilikatlar.....	11
2.2.2.2. Yüzey hidroksil gruplarının tipleri.....	12
2.2.2.3. Sürekli yapısal yükü olan filosilikat mineralleri.....	12
2.2.3. Topraktaki Organik Maddelerin Adsorpsiyon Prosesindeki Yeri.....	13
2.2.3.1. Topraktaki organik maddelerin fonksiyonel grupları ve yük karakteristikleri .....	13
2.2.4. Yüzey Kompleksleri .....	14
2.2.4.1. Toprak organik maddesi ve inorganik maddesi arasındaki kompleks oluşumu .....	16
2.2.4.2. Topraktaki metal - organik kompleksler .....	16

Hidroliz özellikleri.....	17
Sert ve yumuşak karakteristikler .....	18
2.3. KROM.....	18
2.3.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	20
2.3.2. Topraktaki Krom Türleri .....	22
2.3.3. Topraktaki Krom (VI)' nın Krom (III)'e İndirgenmesi .....	23
2.4. GALAKTURONİK VE GLUKURONİK ASİTLER .....	25
2.5. METAL ADSORPSİYON MODELLEMESİ .....	26
2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	29
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>31</b>
3.1. MATERYAL .....	31
3.1.1. Araştırmada Kullanılan Malzemeler .....	31
3.1.1.1. Toprak örneği .....	31
3.1.1.2. Galakturonik ve glukronik asitler .....	31
3.1.1.3. Krom(III) tuzu .....	31
3.1.1.4. Krom(VI) tuzu .....	31
3.1.1.5. İyon değiştirici reçine .....	32
3.1.2. Araştırmada Kullanılan Cihazlar .....	32
3.1.2.1. UV-visible spektrofotometre .....	32
3.1.2.2. ICP MS .....	32
3.2. METOT .....	33
3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprağın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi .....	33
3.2.1.1. Nem .....	33
3.2.1.2. Suya doygunluk .....	33
3.2.1.3. Toplam tuz .....	33
3.2.1.4. Toprak reaksiyonu.....	33
3.2.1.5. Kireç (CaCO <sub>3</sub> ).....	34
3.2.1.6. Organik madde.....	34
3.2.1.7. Toplam karbon.....	34
3.2.1.8. Alınabilir fosfor.....	34
3.2.1.9. Alınabilir potasyum.....	34

3.2.1.10. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) .....	34
3.2.1.11. Toplam Cr analizi.....	35
3.2.1.12. Cr (VI) analizi .....	35
3.2.1.13. Suda çözünebilir Cr (VI) analizi .....	35
3.2.1.14. Spesifik yüzey alanı .....	35
3.2.1.15. Tekstür (Bünye) .....	35
3.2.1.16. Geçirgenlik analizi .....	36
3.2.1.17. Kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi .....	36
3.2.2. İyon Değişimi Deneyleri .....	36
3.2.2.1. Reçinenin yıkanması .....	36
3.2.2.2. Reçine kapasitesinin belirlenmesi .....	36
3.2.2.3. İyon değişimi deneyi .....	37
3.2.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri .....	38
3.2.3.1. Cr (VI)'nın toprak yüzeyine adsorpsiyonu .....	38
Zamana bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu .....	38
Toprak miktarına ve krom konsantrasyonuna bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu .....	38
Galakturonik ve glukronik asite bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu ....	39
3.2.3.2. Cr (III)'ün Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonuna Galakturonik ve Glukronik Asitlerin Etkisi .....	39
3.2.3.3. Glukronik Asit Adsorpsiyon Deneyleri.....	40
<b>4. BULGULAR VE TARTIşMA.....</b>	<b>41</b>
4.1. TOPRAK ÖRNEğİNİN BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	41
4.2. İYON DEğİşİMİ DENEY SONUÇLARI.....	44
4.2.1. Reçine Kapasitesini Belirleme Deney Sonuçları .....	44
4.2.2. Reçine-Cr(III) İzoterm Deney Sonuçlarının Modellenmesi .....	44
4.2.3. Cr(III)-Galakturonik/Cr(III)-Glukuronik Asit Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Bulunması .....	48
4.3. KESİKLİ ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI.....	52
4.3.1. Cr(VI)'nın Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Üronik Asitlerin Etkisi.....	52



4.3.1.1. Zamana bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu .....	52
4.3.1.2. Toprak miktarına ve krom konsantrasyonuna bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu .....	53
4.3.1.3. Galakturonik ve glukronik asitlerin Cr(VI)'nın toprak yüzeyine adsorpsiyonuna etkileri .....	54
4.3.2. Cr(III)'ün Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Üronik Asitlerin Etkisi .....	59
4.3.2.1. Glukronik asit adsorpsiyon deney sonuçları .....	61
4.3.3. Cr(III)'ün pH ve Konsantrasyona Bağlı Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonunun Modellenmesi.....	61
4.3.4. Glukuronik Asitin Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonunun Modellenmesi	64
4.3.5. Glukuronik Asitin varlığında Cr(III)'ün Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonunun Modellenmesi.....	66
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	68
<b>KAYNAKLAR</b> .....	70
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
Şekil 1.1. Cr(VI)'nin pH'a bağlı değişik mineral yüzeylerine adsorpsiyonu.....	3
Şekil 2.1. Yüzey hidroksil gruplarının bazı türleri.....	11
Şekil 2.2 2:1 Kil mineralleri-metal iç küre-dış küre kompleks oluşumu.....	15
Şekil 2.3. Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı.....	19
Şekil 2.4. Krom (VI) 'nin pH ya bağlı sulu çözeltideki türleri.....	22
Şekil 2.5. Krom bileşiklerine ait Eh-pH Diyagramı.....	24
Şekil 2.6. Galakturonik (a) ve Glukuronik (b) asitin kimyasal yapısı.....	25
Şekil 4.1. Toprak XRD spektrumu.....	43
Şekil 4.2. Reçine titrasyon eğrisi.....	44
Şekil 4.3. İyon değişimi izotermi.....	47
Şekil 4.4. İyon değişimi deney sonuçları.....	49
Şekil 4.5. Atmosferik basınç altında sulu çözeltilerde pH'ya bağlı Cr(III) bileşikleri.....	51
Şekil 4.6. Cr(VI)'nin 100 g/L toprak yüzeyine zamana bağlı adsorpsiyonu.....	53
Şekil 4.7. pH' ya bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu.....	54
Şekil 4.8. Galakturonik asitin Cr(VI)'nin adsorpsiyonuna etkileri.....	55
Şekil 4.9. Glukuronik asitlerin Cr(VI)'nin adsorpsiyonuna etkileri	56
Şekil 4.10. Galakturonik asitin toprak Fe oksitlerinin çözünmesine etkisi	58
Şekil 4.11. pH ya bağlı Cr(III) adsorpsiyonuna galakturonik ve glukuronik asitlerin etkisi.....	60
Şekil 4.12. pH' ya bağlı glukuronik asit adsorpsiyonu.....	61
Şekil 4.13. Glukuronik asit varlığında Cr(III)'ün toprak yüzeyine adsorpsiyonu.....	63
Şekil 4.14. Glukuronik asitin toprak yüzeyine adsorpsiyonunun modellenmesi.....	65

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>SAYFA</u>
Çizelge 2.1. Toprakta bulunan bazı birincil ve ikincil mineraller.....	6
Çizelge 2.2 Bazı minerallere ait pH-PZC değerleri.....	8
Çizelge 2.3. Yüzey hidroksil gruplarının yoğunluğu.....	12
Çizelge 2.4. pH'a bağlı olarak organik maddelerin ve kil fraksiyonlarının toprak katyon değişim kapasitesine katkıları.....	14
Çizelge 2.5. pH ve iyonik güce bağlı olarak montmorilinit-Pb adsorpsiyon kompleks tipleri.....	15
Çizelge 2.6. Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	21
Çizelge 2.7. Sulu ortamlarda pH'a bağlı Cr(III) bileşikleri.....	23
Çizelge 4.1. Araştırmada kullanılan toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	41
Çizelge 4.2. Toprak örneğine ait bazı kimyasal parametreler.....	42
Çizelge 4.3. Su fazı Cr(III) hidroliz reaksiyonları ve Cr-galakturonik/ Cr-glukuronik asit kompleksleri oluşum sabitleri.....	46
Çizelge 4.4. Elektrostatik olmayan YKM modeli parametreleri.....	64

## 1. GİRİŞ

20. yüzyılın ortalarında hızlı nüfus artışı ve buna bağlı olarak tarımsal alandaki ve sanayideki gelişmeler toprakların kirlenmesini hızlandırmıştır. Çevre kirlenmesinin aşırı boyutlara ulaştığı günümüz dünyasında ise topraklardaki ağır metal kirliliği evrensel bir sorundur. Ağır metal kirliliği tarımsal alanları giderek tehdit etmekte ve besin zinciri ile insan sağlığına önemli düzeyde zarar vermektedir [1]. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınının söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağın bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler [2].

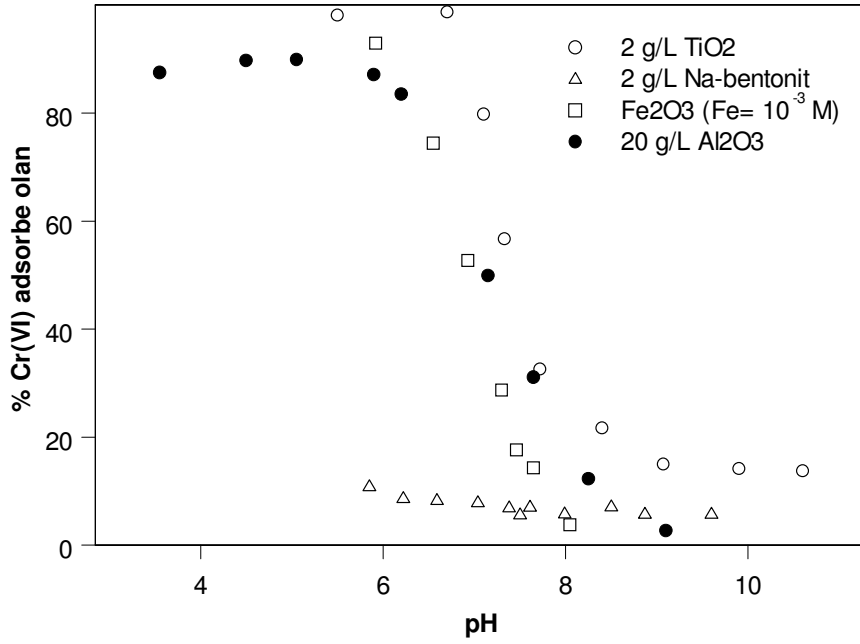
Başta Mersin ili olmak üzere Türkiye'nin birçok ilinde bulunan yeraltı su kaynakları ve tarım toprakları, gerek doğal yollardan gerekse endüstriyel ve madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan krom kirliliği tehdidi altındadır. Krom, metal ve kromatlar şeklinde bulunan ve genel olarak korozyon önleyici uygulamalarda, daha az miktarlarda ise vernik, mürekkep ve boya maddeleri üretiminde kullanılan bir metaldir. Serpantin içeren topraklarda yüksek konsantrasyonlarda bulunur [3]. Pek çok toprakta Cr konsantrasyonu iz düzeylerde olmasına rağmen, serpantin içeren topraklarda 46000 ppm düzeyine ulaşabilmektedir [4,5]. Mersin ilinin kuzeyinde yer alan serpantinlerde, özellikle Mersin-Fındıkpınarı civarında, Cr madenleri olduğu ve bu madenlere yakın topraklarda ve yeraltı sularında krom kirliliğinin olduğu bilinmektedir.

Köleli [6] tarafından yapılan çalışmaya göre Mersin ilinde mevcut değişik tarım arazilerinden alınan toprak numunelerinin toplam Cr içeriğinin, toprak Kirliliği

Yönetmeliği'ne göre tolere edilebilir sınır değerin çok üstünde olduğu görölmüştür. Toprakta bulunan Cr bileşiklerinin bitkiler tarafından alınarak besin zincirine girmesi ve toprakta bulunan kromun toz halinde havaya karışması veya deri yoluyla vücuda alınması gibi farklı yollarla krom insan sağlığını tehdit etmektedir.

Cr(III) bileşiklerinin ve metalik kromun toksik etkisi kesin olarak kanıtlanmış değildir. Buna karşılık Cr(VI) bileşikleri Cr(III) bileşiklerine göre 100-1000 kez daha toksiktir ve insanlarda akut ve kronik olmak üzere toksik özelliğe sahiptirler. Cr(VI)'nın yüksek dozlarda alındığı takdirde kanserojen etki gösterdiği, hayvanlar üzerinde yapılan deneylerle ispatlanmıştır [7].

Cr(VI)'nın yeraltı suyundaki mobilitesi Cr(III)'e göre daha fazladır. Bunun nedeni Cr(VI) bileşiklerinin toprak yüzeyine adsorpsiyonun nispeten daha az oluşudur. Bu durum yeraltı suyu kaynaklarının Cr(VI) ile kirlenme olasılığını artırmaktadır. Şekil 1.1'de Cr(VI)'nın pH'a bağlı değişik saf mineral yüzeylerine adsorpsiyonu verilmektedir. Görüldüğü üzere, Cr(VI) adsorpsiyonu hem ortamın pH'sına hem de adsorbent olarak kullanılan mineral çeşidine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Demir ve alüminyum oksitler Cr(VI) için birer kuvvetli adsorbant özelliği taşıırken, killi topraklar nispeten zayıf adsorbant özellik gösterirler. Cr(VI) bileşiklerinin aksine Cr(III) bileşiklerinin toprak ve kil tarafından adsorpsiyonu artan pH ile birlikte artmaktadır.



Şekil 1.1 Cr(VI)' nin pH'a bağlı olarak değişik mineral yüzeylerine adsorpsiyonu. Cr(VI) = 10<sup>-6</sup> M; I= 0,1 M NaNO<sub>3</sub> [8].

Toprakta Cr adsorpsiyonuna ve dolayısıyla hareketliliğine etki eden birçok kimyasal faktör bulunmaktadır. Toprak pH'sı, Cr konsantrasyonu, indirgenme-yükseltgenme potansiyeli, kromla bileşik oluşturabilen inorganik ve doğal organik asit iyonları konsantrasyonları (fulvik asit, humik asit, sitrat), toprak yüzey kimyası ve topraktaki reaktif bölge miktarı önemli kimyasal faktörler arasında yer almaktadır [9]. Son yıllarda yapılan çalışmalara göre bakteriler tarafından üretilen ekzopolimerik maddelerin de (EPS) metallere çok güçlü bileşikler oluşturup, metallerin bitkiler tarafından alınmasından, biyoyararışlılığı ve yeraltı sistemlerinde taşınımına kadar bir çok alanda etkili olduğu görülmüştür [10-16].

Cr-EPS kompleks oluşumu ve toprak yüzeyine Cr adsorpsiyonu Cr'un yeraltı sistemlerinde hareketliliğine etki eden önemli proseslerin başında gelmektedir. EPS, bakterilerin değişen ortam koşullarına uyum sağlamak için ortama yaydıkları ve molekül ağırlığı bir kaç binden bir kaç milyon daltona ulaşan organik moleküllerdir. Molekül ağırlığı ve içeriği ortam koşullarına bağlı olarak farklılık göstermektedir

[17]. Ortamda mikrobiyal respirasyon ile CO<sub>2</sub> oluşumu, oluşan organik asitlerin etkisi ile ortam pH'sının değişmesi veya ortamdaki besin azlığı gibi durumlar EPS oluşumunu tetikler [18-19]. Metallerin EPS ile bileşik oluşturmasının en önemli nedeni, EPS içerisinde bulunan ve genelde negatif yüklü karboksil, amino ve fosfat gibi reaktif fonksiyonel grupların bulunmasıdır [12,20]. Özellikle, karboksil gruplar asidik EPS fonksiyonel gruplarının temelini oluşturmakta ve metallerle bileşik oluşturmada büyük rol üstlenmektedir [12,19].

Toprakta mevcut bu tip organik moleküller kimyasal koşullara bağlı olarak metalleri indirgemekte veya yükseltgemektedir [21-28]. Bu nedenle krom ile kirli toprakların temizlenmesi ve yeraltı sularında Cr mobilitesinin azaltılması, EPS gibi organik moleküllerin Cr ile girdiği etkileşimler ve buna bağlı olarak gerçekleşen bazı mikrobiyal proseslerin tam olarak anlaşılmasına bağlıdır.

Bu tezde galakturonik ve glukuronik asit gibi EPS'nin yapı taşlarını oluşturan üronik asitlerin yeraltı sistemlerinde kromun adsorpsiyonuna ve taşınımına etkileri araştırılmıştır. Tezde, EPS'ye göre daha az kompleks ve EPS'nin temel yapı taşları olarak bilinen glukuronik asit ve galakturonik asit gibi üronik asitlerin kullanılmasının sebebi; kromun, bu tip organik maddeler ile girdiği etkileşimlerin tam olarak anlaşılması ile daha kompleks Cr-EPS etkileşimlerin açıklığa kavuşmasına olanak sağlamasıdır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. TOPRAK

Toprak içinde yaşam bulunan ve yerkabuğunun en üst kısmının bir parçasıdır. Aşağı doğru katı veya gevşek kayaçlarla, yukarıda bitki örtüsü veya atmosferle sınırlanmış olup, yan taraflarında komşu topraklar vardır. Bir toprak, farklı cins ve büyüklükte minerallerden ve organik maddelerden ve humustan oluşur. Mineraller ve humus, ortamda belirli bir şekilde dizilmişler, beraberce belirli boşluklar sistemi olan bir toprak yapısı oluşturmuşlardır. Bu boşluklar sistemi çeşitli büyüklükte ve şekilde gözeneklerden oluşmuştur ve bu gözeneklerde toprak çözeltisi, yani çözünmüş tuzlar ve gazlar içeren toprak suyu ile havası bulunur [29].

Topraklarda katı maddeler, toplam hacmin yaklaşık % 50 sini ve kalan % 50'yi ise toprak suyu ve toprak havası oluşturur. Toprağın katı bölümü, inorganik (mineral) maddeler ile çürüme ve humifikasyonun çeşitli aşamalarında bulunan organik maddeden oluşur. İnorganik toprak fraksiyonu kum, silt ve kil iriliklerindeki parçacıklardan oluşur.

#### 2.1.1. Toprağı Oluşturan Mineraller

Mineraller iki veya daha fazla elementin birleşmesinden oluşan inorganik bileşiklerdir. Kayalar ise minerallerin bir araya gelmesinden oluşmuşlardır. Kayaların fiziksel parçalanma ve kimyasal ayrışmaları sonucunda yapılarındaki mineraller toprağa geçer. Toprakta bulunan mineraller birincil ve ikinci olmak üzere iki grupta incelenirler.



Çizelge 2.1. Toprakta bulunan bazı birincil ve ikincil mineraller [29].

Topraktaki Birincil Mineraller	Topraktaki İkincil Mineraller
Kuvars	Kaolinit
Feldspatlar	Montmorillonit
Piroksenler	Götit
Amfiboller	Gibsit
Mikalar	Kalsit

### 2.1.2. Toprak Organik Maddesi

Toprak organik maddesi toprak kimyasında önemli rol oynar. Toprak organik maddesinin ana bileşenleri C (%52-58), H (%3,3-4,8), O (%34-39) ve N (%3,7-4,1)'tur. Daha az miktarlarda da P ve S elementlerini içerir [30].

Toprak organik maddesinin bütününe humus denir. Topraktaki ileri derecede değişime uğramış; moleküllü ve içinde doku yapısı belirlenmeyen organik bileşiklere humik maddeler denir. Humik maddeler, çoğunlukla koyu renkli, yüksek moleküllüdürler. Parça büyüklükleri düşüktür (2 µm); büyük bir spesifik (özellik) yüzeye sahip olup su ve diğer moleküllerle iyonları geri dönüşümlü olarak tutma özelliği gösterirler. Ayrıca ağır metalleri geri dönüşümsüz şekilde tutarlar. Humik olmayan maddelerin ayrışmasından meydana gelen fenol, monosakkarit, aminoasit ve peptid gibi basit organik bileşiklerden oluşurlar [29].

Topraktaki organik kolloidlerin katyon tutma ve değiştirme kapasiteleri kil minerallerinden çok yüksek olduğundan topraktaki bitki besin elementlerinin toprakta tutulmalarına geniş ölçüde yardım ederler. Organik maddenin 100 gramının katyon değiştirme kapasitesi 150-250 mili ekvalen arasındadır.

### 2.1.3. Toprak Kimyası

#### 2.1.3.1. Yükün sıfır olduğu nokta (PZC)

Yükün sıfır olduğu nokta, toprak ve toprak bileşenleri için en kullanışlı parametrelerden biridir. Yüzeyin net yükünün sıfır olduğu pH değerini gösterir. Ölçülen pH, PZC'den düşükse yüzey net yükü pozitif, yüksekse net yükü negatiftir. Toprak bileşenleri geniş bir PZC değerine sahiptir. Bazı mineraller için pH-PZC değerleri çok düşük iken, bazı mineraller için çok yüksektir (Çizelge 2.2). Oksitler yüksek PZC değerine sahipken, organik maddeler ve silikatlar düşük PZC değerine sahiptir. Düşük PZC değeri, toprak net yükünün negatif olduğunu ve katyon adsorpsiyonu için daha elverişli bir ortam olduğuna işaret eder [30].

Çizelge 2.2 Bazı minerallere ait pH-PZC değerleri [29].

Materyal	pH-PZC
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1
$\alpha$ -Al(OH) <sub>3</sub>	5
$\gamma$ -AlOOH	8,2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,5
$\alpha$ -FeOOH	7,8
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
Fe(OH) <sub>3</sub> (amorf)	8,5
MgO	12,4
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	2,8
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	7,2
SiO <sub>2</sub>	2,0
Feldispat	2,0-2,4
Kaolinit	4,6
Montmorillonit	2,5

### 2.1.3.2. İyon değişimi mekanizması

Topraklarda iyon değişimi, kil minerallerinin, inorganik bileşiklerin, organik maddenin ve köklerin yüzeylerinde meydana gelir. Bu yüzeylerde herhangi bir iyonun tutulması, ortamda bulunan minerallerin çeşidine ve toprak çözeltisinin kompozisyonuna bağlıdır. Katyon ve anyon değişimi karşılaştırıldığında tarım topraklarında katyonların, anyonlara göre daha fazla olması ve moleküler olarak katyon tutma kapasitesinin daha yüksek bulunması nedenleriyle katyon değişiminin daha önemli olduğu görülür.

İyon değiştiricinin “iyonlaşabilen fonksiyonel grupları” (-COOH, SO<sub>3</sub>H vd.), fonksiyonel gruplara bağlı “yerleşik iyon” (H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> vd.), çözeltide bulunan “misafir iyon” (H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> vd.) ve “matriks” (su molekülleri, çözeltide çözünmüş türler vb.), iyon değişimi işleminde rol alır ve verimliliği etkiler. Mekanizma; kısaca şoyledir: Misafir iyon matriksi terk eder ve yerleşik iyon ile yer değiştirir. Metal iyonu hümik asit tarafından tutulduğunda, mobilitesi ayarlanır ve buna ilaveten; salınan protonlar ortamın pH’sını da etkiler [30].

### 2.1.3.3. şelatlaşma mekanizması

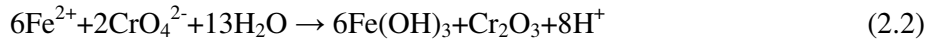
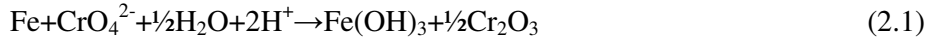
şelatlaşma mekanizması iyon değişim mekanizmasına çok benzer; temel farklılık şudur: İyon değişimi mekanizmasında, metal iyonu fonksiyonel gruplardaki bir tek donör atom tarafından yerleşik iyon ile yerdeğiştirmek suretiyle tutulur. şelatlaşma mekanizmasında ise, metal iyonu fonksiyonel gruplardaki birden fazla (genellikle iki) donör atom tarafından tutulur ve *şelat* diye isimlendirilen halkalı bir yapı meydana gelir. şelat genellikle, metal iyonu ile birlikte beş atomdan meydana gelen halkalı bir yapıdır. şelatlaşma mekanizması ile oluşan bağlara koordine kovalent bağ adı verilir ve bu bağlar, iyon değişimi mekanizması esnasında oluşan elektrostatik bağlardan farklıdır. şelatlar, iyon değişimi ile oluşan yapıdan genellikle daha kararlıdır [31].

#### 2.1.3.4. Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları

Elementlerden Fe, Mn, C, N ve S ün indirgenme – yükseltgenme reaksiyonları topraktaki birçok kimyasal ve biyolojik olayı etkiler. Eletron verilmesine yükseltgenme, eletron alınmasına da indirgenme denir.

Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi Mn (III,IV) (hidroksit)'lerin minerolojisine, topraktaki miktarına ve toprak pH 'sına bağlıdır. Bunlara ek olarak organik karbon içeren maddeler, Fe(II), sülfidler ve diğer bazı indirgeyici maddeler Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesine neden olmaktadır [31].

Kromun topraktaki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarından bazıları, aşağıda verilmiştir [32,33].



## 2.2. ADSORPSİYON

Toprağın birçok katı, gaz ve çözülmüş haldeki maddeleri yüzeyinde tutma yani adsorbe etme yeteneği vardır. Adsorpsiyon hem elektrostatik, hemde kovalent güçlerle veya her ikisiyle de gerek yüklü gerek yüklenmemiş yüzeylerde gerçekleşebilir. Toprakta yaygın olan bir adsorpsiyon şekli katyonların negatif yüklü toprak öğelerine adsorbe edilmeleridir. Değişebilir katyonlar toprakların katyon yükünü oluştururlar bunların toplamı da katyon değişim kapasitesidir. Bir toprağın değişim kapasitesi, kil minerallerinin ve hümin maddelerinin miktarına, kullanılabilir yüzeylerinin büyüklüğüne ve yükün büyüklük cinsine bağlıdır [29].

Topraklar yalnız katyonları değil anyonları da absorbe edip, anyon adsorpsiyonunda da spesifik olan ve spesifik olmayan adsorpsiyon vardır. Spesifik olmayan adsorpsiyon adsorbentlerin yüzeyinde bulunan pozitif yükler tarafından

gerçekleştirilir. Spesifik olmamasının nedeni, sadece denge çözeltisindeki konsantrasyonlarına ve değerliklerine bağlı olarak çeşitli anyonların adsorpsiyonlarına katılmalarıdır. Spesifik adsorpsiyon ise belirli anyonlarla adsorbentler arasındaki karşılıklı ilişkiye dayanır. Özellikle alüminyum ve demiroksitlerle, yüzeylerindeki Al ve Fe atomlarıyla anyonlarıyla reaksiyona girdiği bazı kil mineralleri bunlardandır.

#### 2.2.1. Topraktaki İnorganik Maddelerin Adsorpsiyon Prosesindeki Yeri

Toprakta bulunan inorganik maddeler, yüzeylerinde bulundurdukları fonksiyonel gruplar ve bunların yük karakteristikleriyle toprağa adsorbent özelliği kazandırır. Bu fonksiyonel grupların elektriksel olarak yüklenmesi üzerinde, toprak pH'sının önemli bir etkisi vardır ve fonksiyonel grupların yüküne bağlı olarak iyon seçiciliği söz konusudur [34,35].

#### 2.2.2. Topraktaki İnorganik Maddelerin Yüzey Fonksiyonel Grupları ve Mineral Tipleri

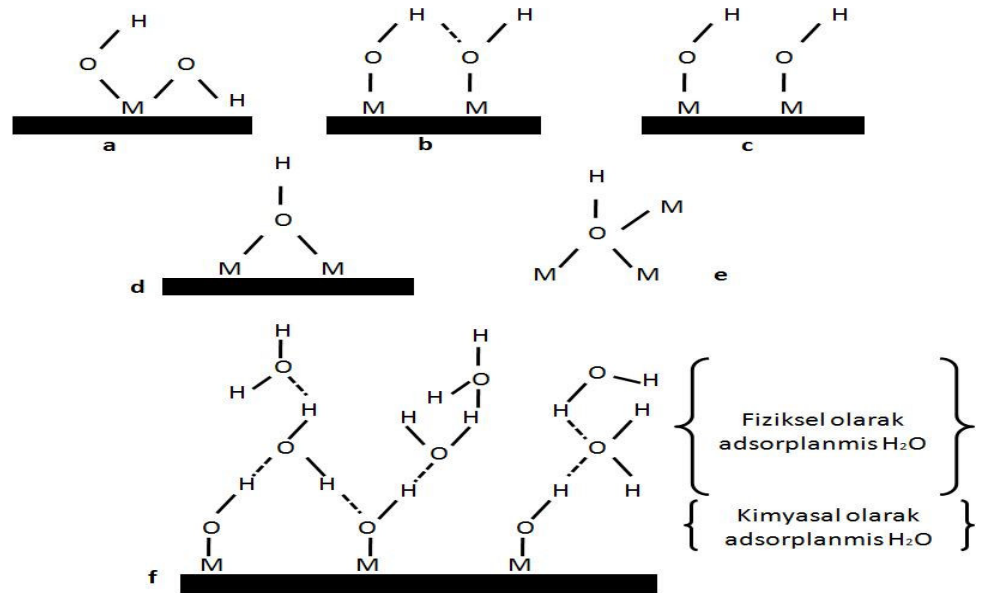
Yüzey fonksiyonel grupları ara yüzeyin elektriksel özelliklerini, bu grupların yoğunluğu da adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Bu bilgiler ışığı altında, yüzey fonksiyonel gruplarının tanımı, yüzey kompleksleşmesi teorisinin temelini oluşturur.

Mineraller, su jeokimyasında adsorbent olarak kabul edilir. Hidroksit mineraller, proton verebilen yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptir. Bu nedenle bu katı fazlara olan adsorpsiyon pH'ya bağlıdır. Aluminosilikat mineralleri sürekli yüke sahip olan ve olmayan olarak iki gruba ayrılabilir. Sürekli yükü olmayan aluminosilikat mineralleri proton verebilen yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptir. Killer, mikalar, zeolitler ve Mn oksit türlerinin birçoğunda olduğu gibi sürekli yüke sahip olan mineraller, proton verebilen fonksiyonel gruplara ek olarak, iyon değişimi yapabilen sitelere de sahiptir. Tuz tipi minerallerdeki yüzey fonksiyonel grupları

kalsit yüzeyindeki  $\text{Ca}^{2+}$  veya  $\text{CO}_3^{2-}$  gibi katyon veya anyonlara sahiptir. Sülfid mineralleri indirgenme reaksiyonlarında büyük öneme sahiptir. Bu mineraller, hem proton verebilen hem de tuz tipi yüzey fonksiyonlarına sahip olmalarına rağmen, metal iyonu sorpsiyonu esas olarak çökelme reaksiyonları tarafından kontrol edilir [35].

### 2.2.2.1. Sürekli yükü olmayan oksitler ve alüminosilikatlar

Yüzey hidroksil grupları, oksit ve alüminosilikat minerallerinde kompleksleşme sitelerini oluşturur. Bu grupların çeşitli türleri Şekil 2.1’ de verilmiştir. Yüzeyde bulunun mevcut M (metal) ve O (oksit), kimyasal kuvvetlerin dengesizliğinden kaynaklanır. Yüzey hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağları, su ve su buharı, suyun fiziksel adsorpsiyon tabakasını oluşturur [35].



Şekil 2.1. Yüzey hidroksil gruplarının bazı türleri [35].

### 2.2.2.2. Yüzey hidroksil gruplarının tipleri

Oksit ve alümino silikatların kristal yapılarının analizi, farklı tipteki yüzey hidroksillerinin farklı reaktifliğe sahip olduğunu göstermektedir. Örneğin götit ( $\alpha$ -FeOOH), reaktifliği FeOH grubundaki oksijenin koordinasyon çevresine bağlı olan dört farklı tipte yüzey hidroksili içerir. Değişik minerallere ait yüzey hidroksil gruplarının yoğunluğu Çizelge 2.3'te verilmiştir. FeOH sitelerinden üçü Fe(III) iyonlarının oksijenle oluşturduğu farklı koordinasyon türevleridir. Dördüncü ise Fe(III) iyonlarına suyun kemorsorpsiyonunun bir sonucu olan lewis-asit siteleridir. Su koordineli lewis asiti siteleri, proton verici siteler olarak davranabilir. Alüminosilikatlar hem alümino( $\equiv$ AlOH), hem de silanol( $\equiv$ SiOH) gruplarını içerir. Kaolinit ise alüminol, silanol ve su adsorplanmış lewis asit sitesi olarak üç farklı yüzey hidroksil grubu içerir [35].

Çizelge 2.3. Yüzey hidroksil gruplarının yoğunluğu [35].

Mineral faz	Site yoğunluk aralığı	Proton alıcı gruplar	Proton verici gruplar
	Site sayısı/nm <sup>2</sup>	Site sayısı/nm <sup>2</sup>	Site sayısı/nm <sup>2</sup>
A-FeOOH	2,6-16,8	4,4	6,7
A-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0-22,0	-	-
Ferrihidrit	0,1-0,9 mol/mol Fe	-	-
A-Al(OH) <sub>2</sub>	2,0-12,0	2,8	5,6
$\Gamma$ -Al(OH) <sub>2</sub>	6,0-9,0	-	-
SiO <sub>2</sub>	4,5-12,0	0,0	Tamamı
Kaolinit	1,3-3,4	0,35	1,0

### 2.2.2.3. Sürekli yapısal yükü olan filossilikat mineralleri

Kil mineralleri birçok sistemde önemli bir adsorbenttir. Kaolinit, simektit, vermikülit ve illitik mika da bulunan mineraller, yüksek yüzey alanına, küçük partiküllere sahip olmaları ve geniş bir yelpazede bulunmaları nedeniyle önemlidir. Bu mineraller yüzeydeki hidroksil gruplarına ek olarak siloksan halkalı ( $\equiv$ Si<sub>2</sub>O)

grupları da içerirler. Yüzey fonksiyonel grubu olarak siloksan halkaları, kil minerallerinin kristal kafes yapılarındaki sürekli yükün varlığının nedenidir [35].

### 2.2.3. Topraktaki Organik Maddelerin Adsorpsiyon Prosesindeki Yeri

Toprakta bulunan organik maddeler, tıpkı toprak inorganik bileşenlerinde olduğu gibi, yüzeylerinde bulundurdukları fonksiyonel gruplar ve bunların yük karakteristikleriyle toprağa adsorbent özelliği kazandırır. pH artışıyla organik maddeler yüzeylerindeki  $H^+$  iyonunu kaybederek, özellikle topraktaki katyonlar için negatif yüklü adsorpsiyon siteleri oluşturur [34, 35].

#### 2.2.3.1. Topraktaki organik maddelerin fonksiyonel grupları ve yük karakteristikleri

Topraktaki organik maddelerin katyon değiştirme kapasitesi kil minerallerinden daha fazladır. Topraktaki miktarlarının az olması durumunda bile, anyonların toprakta taşınımını geciktirirler. Organik maddeler pH değerinin ancak 3'den yüksek olması durumunda negatif olarak yüklenirler. pH'nın artması durumunda, proton vermek veya fonksiyonel gruplardan  $H^+$  iyonunun ayrılması suretiyle negatif olarak yüklenme artış gösterir. Karboksilik ve fenolik grupların toprak doğal pH'sında proton verme özelliği olmasından dolayı, toprağın negatif yüklenmesinde önemli rol oynarlar. Toprak organik maddesinin ve kil fraksiyonlarının pH'ya bağlı katyon değişim kapasitesi Çizelge 2.4' te verilmiştir [30].

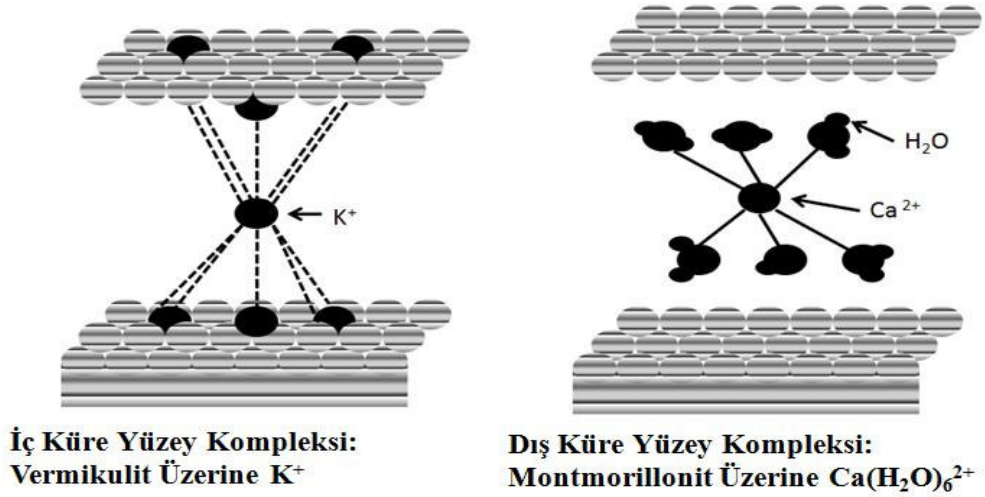


Çizelge 2.4. pH'a bağlı olarak organik maddelerin ve kil fraksiyonlarının toprak kation değişim kapasitesine katkıları [30].

pH	Kil Kısım (cmol/kg kil)	Organik Kısım (cmol/kg TOM)	TOM'nin % kation değişim kapasitesi
2,5	38	36	19
3,5	45	73	28
5,0	54	127	37
6,0	56	131	36
7,0	60	163	40
8,0	64	215	45

#### 2.2.4. Yüzey Kompleksleri

Toprak çözeltisinde bulunan bir iyon ve molekülün yüzey fonksiyonel gruplarıyla etkileşerek kararlı moleküller oluşturması yüzey kompleksi olarak adlandırılmaktadır. İç küre ve dış küre olmak üzere iki tür yüzey kompleksi bulunmaktadır. Eğer yüzeyle bağlı olan molekül veya iyon arasında su mevcutsa, kompleks türü dış küre, mevcut değilse kompleks türü iç küredir (Şekil 2.2). Dış küre kompleksler, elektrostatik kolombik etkileşimleri içerdiğinden, kovalent ve iyonik bağlı iç küre komplekslerden daha zayıftır. Dış küre kompleksleşme, dengede olmayan ve hızlı bir şekilde oluşabilen bir prosestir. İç küre kompleksleşme ise dengeli ve daha yavaş oluşan bir prosestir. Dış küre ve iç küre kompleksleşme aynı anda da gerçekleşebilmektedir [30].



Şekil 2.2 2:1 Kil mineralleri-metal iç küre-dış küre kompleks oluşumu [30]

pH, yüzey yükü, iyonik güç, sorbent tipi ve kompleks veya ürün sorpsiyon tiplerine zamanın etkisi, kompleks oluşumunda önemli çevresel faktörlerdir. Bunlardan özellikle iyonik gücün etkisi, kompleks türünün belirlenmesinde önemlidir. İyonik gücün ve pH'nın montmorillonit üzerine Pb adsorpsiyonundaki etkisi Çizelge 2.5'de verilmiştir [30].

Çizelge 2.5. pH ve iyonik güce bağlı olarak montmorillonit-Pb adsorpsiyon kompleks tipleri [30]

I (M)	pH	Çözeltilerden % Giderim	Adsorbe edilen Pb(II) (mmol/kg)	Birincil Adsorpsiyon Kompleksi
0,1	6,77	86,7	171	İç küre
0,1	6,31	71,2	140	İç küre ve dış küre
0,006	6,76	99,0	201	İç küre ve dış küre
0,006	6,40	98,5	200	Dış küre
0,006	5,83	98,0	199	Dış küre
0,006	4,48	96,8	197	Dış küre

#### 2.2.4.1. Toprak organik maddesi ve inorganik maddesi arasındaki kompleks oluşumu

Organik asitler, organik amin katyonları ve amino asitler, Al ve Fe oksit gibi metal oksit içeren kil mineralleriyle kompleks oluşturabilmektedir. Bu olayda özellikle ince kil fraksiyonu rol oynar. Bu nedenle kil fraksiyonu içinde, kaba kilden ince kile doğru humin maddelerin miktarı artar; yani kilin yüzey alanı arttıkça humin maddeleride artış gösterir. Kil mineralleri ile humin maddeleri arasındaki bağlanma mekanizmalarından biri; organik katyonlarla kil minerallerinin negatif yükleri arasındaki iyon bağı ile bağlanmasıdır [29]. Organik asitler, toprak doğal pH'sında negatif olarak yüklenir fakat bu yüklenme pH'ya bağlı bir yüklenmedir. Asidik grupların pKa değerinin altında, H bağı ve van der Waals kuvvetlerinin hakim olduğu bir adsorpsiyon şekli gözlenebilmektedir. Protein ve iyonlaşabilen bazı organik maddeler, montmorillonit gibi genişleyebilir, silikat tabakaları ara yüzeyine adsorplanabilmektedir [30].

Kil üzerine organik katyonların adsorpsiyonu, organik katyonların molekül ağırlıklarına bağlıdır. Büyük organik katyonlar kil mineralleri üzerine, inorganik katyonlardan daha fazla adsorbe olur. Çünkü organik katyonlar daha uzun moleküler yapıya ve daha yüksek molekül kütlesine sahiptir [34].

Organik moleküllerdeki fonksiyonel grupların doğası, şekli, boyutu, konfigürasyonu, polaritesi, polarizasyon kabiliyeti ve suda çözünürlüğü, toprak kolloidleri tarafından organik kimyasalların adsorpsiyonunda çok önemli bir yer tutmaktadır.

#### 2.2.4.2. Topraktaki metal - organik kompleksler

Topraktaki organik maddelerle metal iyonlarının kompleksleşmesi, topraktaki metal kirleticilerin mobilize veya immobilize olması üzerinde önemlidir.

Organik maddelerle toprağın mineral komponentleri arasında çok sayıda karşılıklı ilişkiler vardır. Özellikle demir ve alüminyum gibi toprak için gerekli olan metallerin toprakta ayrışması toksik ağır metallerin toprakta metal-oksit bileşikler oluşturarak mineral ayrışmasını ve metallerin toprakta birleşmesini etkiler. Ayrıca bitkilere mikro besin elementlerinin sağlanması ve topraktaki potansiyel toksik ağır metallerin ekolojik etkililiği de organik kompleks yapıcılarının dinamiği ile sıkı ilişki içindedir.

Humik asitler mikrobiyal metabolizma sonunda oluşan, kökler tarafından salgılanan, organik çöplerin ayrışması sırasında açığa çıkan organik kompleks yapıcılarıdır. Metallerin organik kompleks yapıcılara bağlanması fonksiyonel gruplar sayesinde gerçekleşir. Bunlar karboksil (-COOH), karbonil (=C=O), fenolik hidroksil (aromat, -OH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), amino (-NH<sub>2</sub>) gibi gruplardır. Metal ile organik ligant arasındaki bağlanma iki şekilde olabilir:

- 1) Elektrostatik güçler sayesinde pozitif yüklü metal iyonları ile negatif yüklü fonksiyonel gruplar arasında
- 2) Metal ile fonksiyonel grupların oksijen ve azot atomları arasında ortak elektron çifti üzerinden kovalent bağlantı şeklinde gerçekleşir.

Organik ligandlarla metaller arasındaki bağlanmada COOH ve fenolik OH<sup>-</sup> grupları katkıda bulunmuşsa bağlantı bir proton vererek gerçekleşir. Metal ve organik ligantların özelliklerine ve konsantrasyonlarına ayrıca toprak reaksiyonuna bağlı olarak çok değişik cinsten ve stabilitede kompleksler oluşur. Ağır metaller, toprak çözeltisinde çoğunlukla, şelat yapılı anyon kompleksler halinde bulunur [29].

Metallerle organik ve inorganik ligandlar arasındaki etkileşim, elementlerin hidroliz özelliklerine, kompleksleşme sitelerindeki elektron verici atomların ve metallerin sertlik ve yumuşaklık tiplerine bağlıdır [30].

**Hidroliz özellikleri:** Periyodik cetveldeki inorganik elementler OH<sup>-</sup> veya O<sup>2-</sup> ile reaksiyonları esas alınarak 3 gruba ayrılmaktadır. 1. Grup elementleri, çözünmeyen okzokompleksler (Ör: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ve oksiasitler (Ör: As(OH)<sub>3</sub>)'den oluşmaktadır.

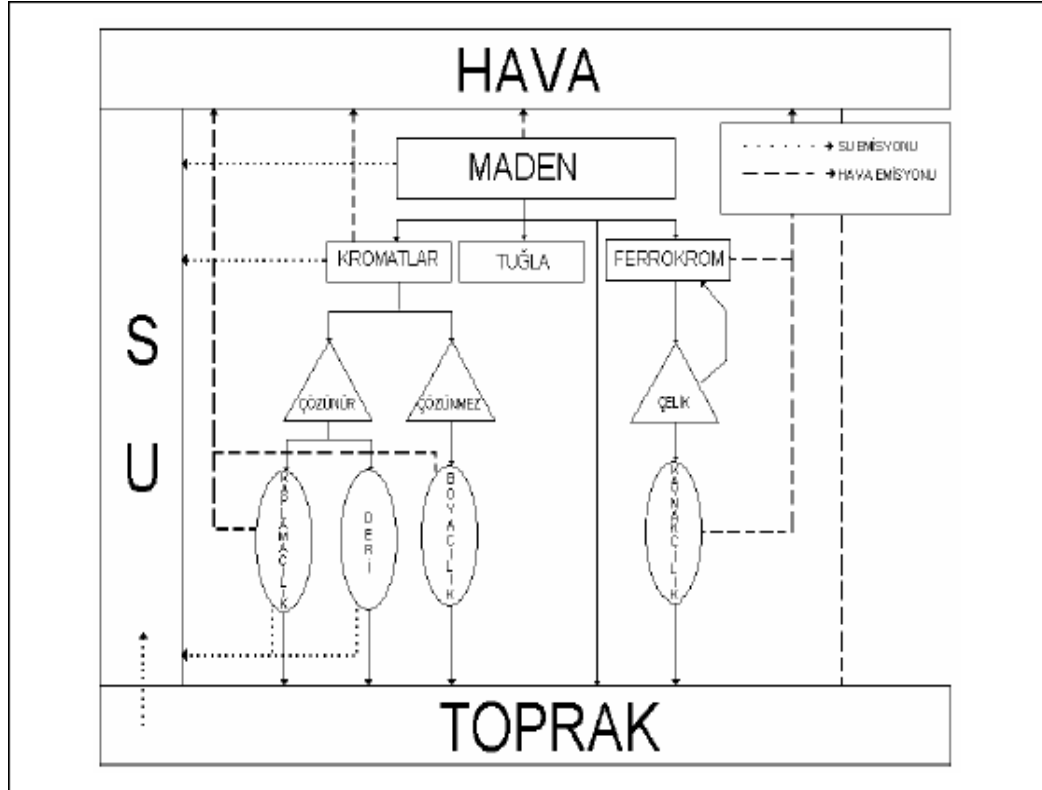
2. Grup elementleri hidrat katyonları olarak da oluşabilen yüksek çözünürlüğe sahip elementlerdir (Ör: Fe(III)). 3. Grup elementleri ise yüksek pH'larda bile stabil olmayan hidroksil komplekslere sahip değildir (Ör: Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). Sudaki temel ligand OH<sup>-</sup>'dir. OH<sup>-</sup>'den başka diğer ligandlar sadece 3. Grup elementleriyle ve bazı 2. Grup elementleriyle birleşebilmektedirler. 1. grup elementleri ile birleşemezler. Krom 2. Grup elementlerinden biridir [30].

**Sert ve yumuşak karakteristikler:** Elementler yumuşaklık ve sertlik karakteristiklerine göre de sınıflandırılabilir. Alkali ve toprak alkali gibi sert katyonlar iyonik ve elektrostatik reaksiyonlardan etkilenmektedir. Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> gibi elementler ise kovalent bağlarla reaksiyona girmektedirler. Geçiş metalleri ise orta güçte kompleksler oluşturmaktadır. Krom bir geçiş elementi olduğundan dolayı bu özelliği taşımaktadır [30].

### 2.3. KROM

Krom, ilk kez Fransız kimyacı Vauquelin tarafından 1798'de Sibiryadaki kırmızı kurşun madenlerinde keşfedilmiştir. Yunanca renk anlamına gelmektedir. Yeryüzündeki Cr miktarı 100-300 µg/g aralığında değişmektedir. Cr hava, toprak ve su ekosistemlerinde doğal olarak bulunmaktadır. Topraktaki doğal bulunurluğu 10-50 mg/kg arasındadır. Tatlı sulardaki konsantrasyonu genellikle 0,1-117 µg/L arasındayken denizlerdeki konsantrasyonu 0,2-50 µg/L arasındadır. Atmosferdeki Cr konsantrasyonu ise oldukça farklılık göstermekte olup 5x10<sup>-6</sup>-1,2x10<sup>-3</sup> µg/m<sup>3</sup> arasındayken kirli alanlarda 0,015-0,03 µg/m<sup>3</sup> arasındadır [36].

Krom, tabak yapımı, boyama, alaşım, kimyasal maddelerin yapımı, maden sanayii, pigment, tekstil ve elektro kaplamacılıktaki yaygın kullanımına bağlı olarak çeşitli endüstriyel alanlardan doğal su ekosistemlerine girmektedir [37,38].



Şekil 2.3. Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı [38].

Antropojenik aktiviteler kromu, su, toprak ve hava ekosistemlerinde ciddi bir kirletici potansiyeli haline getirmiş ve Cr'un çevredeki biyolojik bulunurluğunu ve biyohareketliliğini arttırmıştır.

Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır. Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde) ortalama 30-200 µg'dır bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar [39,40]. Krom eksikliği, kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr<sup>6+</sup> farklı tipte kanser oluşumuna sebep olmaktadır. Hegzavalent krom (Cr<sup>6+</sup>) trivalent kroma (Cr<sup>3+</sup>) göre daha toksiktir [40,41]. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren Cr<sup>3+</sup> (oksidant değildir, tahrip edici değildir, hücre zarına geçmez) kanserojen bir madde olarak düşünülmemektedir. Ancak Cr<sup>6+</sup> hücre zarından kolaylıkla geçerek Cr<sup>3+</sup> a indirgenir hegzavalent kromun biyolojik etkisi bu

indirgenmede reaksiyonundan kaynaklanır.  $Cr^{6+}$  hücre içindeki ögelere  $Cr^{3+}$  gibi bağlanarak bu ögelerin fonksiyonlarına zarar verir ve bu redüksiyonun toksik özellik taşıdığı varsayılmaktadır [39]. Altı değerlikli krom bileşikleri deri, sindirim sistemi ve akciğerler için temas ettikleri durumlarda tahriş edici ve korozyif özellik gösterirler.

### 2.3.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 olan krom, periyodik tablonun VI-B grubun da bulunmaktadır. Geçiş elementlerinden olup, elektronik konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$  şeklindedir [42]. Kroma ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Yer kabuğunda en fazla bulunan elementler açısından sıralama yapıldığında, Al, Mg, Fe, Ti gibi elementlerden sonra gelerek 6. sırada yer alan krom, tabiatta genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunur [44]. Krom elde edilmesinde en yaygın halde kullanılan mineral kromittir ( $FeO.Cr_2O_3$ ) ve bu cevher yüksek miktarda (%50’den fazla) krom oksit içermektedir.

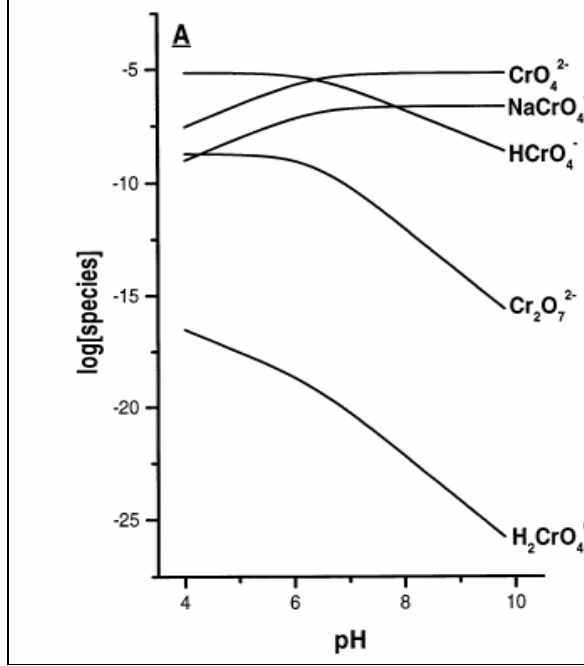
En çok bilinen krom bileşikleri, alkali kromat ve bikromatlar ( $NaCrO_4$ ,  $Na_2Cr_2O_5.2H_2O$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ), çeşitli kromsülfatlar ( $Cr_2(SO_4)_3.xH_2O$ ) ve kromik asit anhidritidir ( $CrO_3$ ). Krom, “0” dan “VI” ya kadar olan yükseltgenme basamaklarının herhangi birinde bulunabilir. Bulunduğu bileşiklerde genellikle, +2, +3 ve +6 değerlikli olmakla birlikte, +1, +4 ve +5 değerlikli krom ihtiva eden bileşikleri de vardır.  $Cr(III)$ , daha düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı oksidasyon basamağı en kararlı krom formudur [45].

Çizelge 2.6. Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [43].

Ortalama atomik kütle	51,9961
Kaynama noktası	294 K, 2672°C, 4828°F
Boyca genleşme katsayısı	$62 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/ } ^\circ\text{C}$
Yoğunluğu	7,19 g/cm
Elektrik iletkenliği	$0,0744 \times 10^6 / \text{cm}$
Isı iletkenliği	0,937 W/cmK
Niteliği	Sert kırılğan gri renkli geçiş metali
Yanabilirlik sınıfı	Yanıcı olmayan katı
Erime noktası	2130K, 1857°C 3375°F
Molar hacmi	$7,78 \text{ cm}^3 / \text{mol}$
Fiziki hali (Katı)	(20°C 1 atm)
Isınma ısısı	0,45 J/gK
Nötron/proton/elektron sayısı	28/24/24
Atomik yarı çapı	1,85 Å
Atomik hacim	$7,23 \text{ cm}^3 / \text{mol}$
İyonik yarı çapı	0,52 Å
Kovalent yarı çapı	1,18 Å
Kristal yapısı	Kübik merkezli
Elektron konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Her enerji seviyesindeki elektron sayısı	2, 8, 13, 1

Cr(VI), oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir. Sulardaki Cr(VI) iyonu farklı iyon formlarında ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  iyonları ortamda daha fazla bulunur iken, pH 6'ya yaklaştıkça  $\text{HCrO}_4^-$  iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir.  $\text{pH} \geq 6$  olan ortamlarda ise Cr (VI)'nın tamamen  $\text{CrO}_4^{2-}$  iyonu halinde bulunmaktadır [46,47].



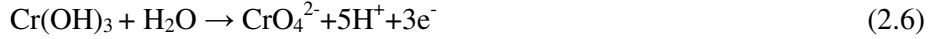


Şekil 2.4. Krom (VI)'nın pH ya bağlı sulu çözeltideki türleri [48].

Cr(III)'ün sudaki mevcudiyeti, ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır. Oksijenin yok denecek kadar az olduğu çözelti sistemlerinde, Cr(III) tamamen ortamda baskın halde bulunmakla birlikte, alkali şartlarda Cr(OH)<sub>3</sub> halinde çökerek çözelti ortamından ayrılmaktadır [48]. Suda oluşabilen Cr(III) iyonları Çizelge 2.7'de verilmiştir.

### 2.3.2. Topraktaki Krom Türleri

Kromun yeraltı sistemlerinde mobilitesi, biyoyararlılığı ve toksisitesi birçok fiziksel ve kimyasal faktöre bağlıdır. Bunların arasında oksidasyon basamağı (değerliği), toprak yüzeyine adsorpsiyon, iyon değiştirme reaksiyonları, organik ve inorganik ligandlarla şelatlaşma ve indirgeme-yükseltgeme reaksiyonları başta gelmektedir. Doğada krom genelde Cr(III) ve Cr(VI) oksidasyon basamaklarında bulunur. Redoks koşullarına (pE) ve pH'a bağlı olarak suda Cr(III) formunda Cr<sup>3+</sup>, CrOH<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> ve Cr(OH)<sub>3</sub> iyonları halinde (Çizelge 2.7), Cr(VI) formunda HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> olarak bulunur. Cr(III) ile Cr(VI) arasındaki redoks reaksiyonları ise aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [49].



Çizelge 2.7. Sulu ortamlarda pH' a bağlı Cr(III) bileşikleri [48]

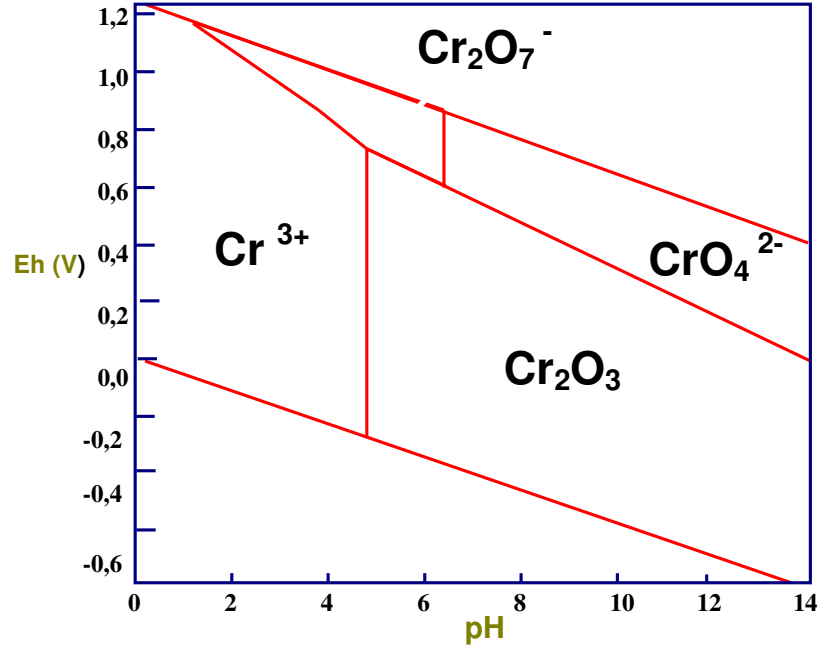
Reaksiyon	log K( I = 0)
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3.57
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-9.84
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-16.19
$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-27.65
$2\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-5.0
$3\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-10.75

Organik maddeler elektron vericisi görevi yapıp Cr(VI) bileşiklerini Cr(III) bileşiklerine dönüştürmektedir [21,22,25,50].

### 2.3.3. Topraktaki Krom (VI)' nın Krom (III)'e İndirgenmesi

Cr(VI) gibi mobil bir kirleticinin daha az mobil olan Cr(III) haline gelmesinde çeşitli inorganik ve organik indirgeyicilerin rolü çok yüksektir.

Çoğu zaman toprakların ve sedimentlerin vadoz zonları inorganik redüktantları (Fe(II), H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>) yeteri kadar içermeyebilir. Aerobik toprak ve sedimentlerde ise Cr(VI)'nın daha az çözünür ve daha az aktif olan Cr(III)'e indirgenmesini alkenler, alkoller, alifatik ve aromatik asitler gibi organik bileşikler sağlar.

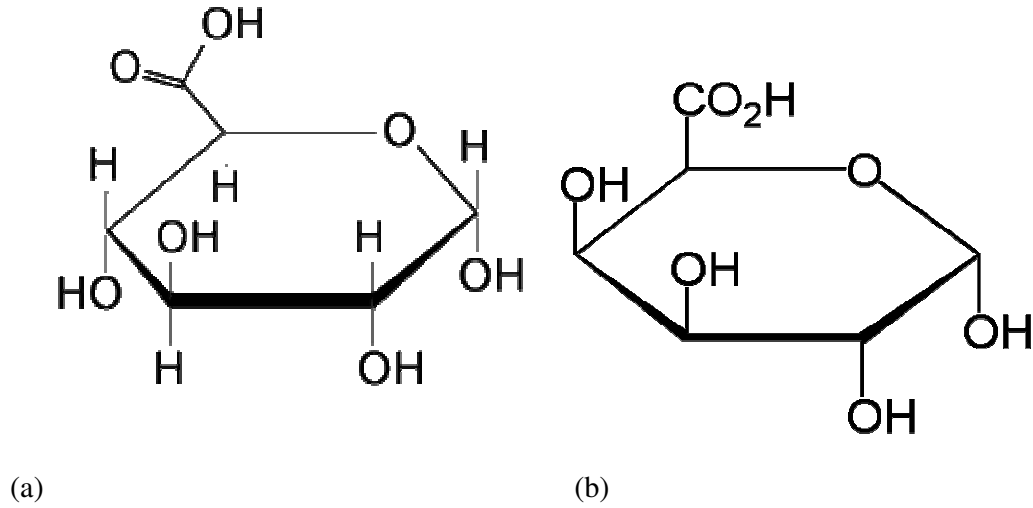
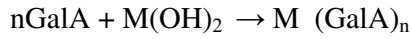
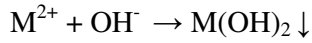


Şekil 2.5.. Krom bileşiklerine ait Eh-pH diyagramı [32]

Kromun kimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için Eh-pH (potansiyel-pH) diyagramından krom bileşiklerinin oksidasyon seviyelerine göre değişimi kullanılır. Şekil 2.5’de görüldüğü üzere, pH 7-13 aralığında kromit minerali ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) oksitlenerek kromata ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) dönüşmektedir. Asidik koşullarda ( $\text{pH} < 5$ ) suda mevcut en temel Cr(III) iyonu ise  $\text{Cr}^{3+}$  iyonudur.  $\text{Cr}^{3+}$  iyonu oksitleyici koşullar altında pH’ya bağlı olarak kromik asit ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) veya dikromata ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) dönüşmektedir [32].

## 2.4. GALAKTURONİK VE GLUKURONİK ASİTLER

Galakturonik ve glukuronik asitler bakteriyel egzo polimer maddelerin (EPS) alt yapısını oluşturan üronik asitlerdir [17]. Üronik asitler bir monosakkaritin aldehit karbonundan uzaktaki primer alkol grubunun karboksilik aside yükseltgenmesiyle oluşan organik asitlerdir; glukozdan oluşan glukuronik asit bir üronik asittir [51]. Pektinin ve glukozun yapısında bulunan serbest karboksil grupları çok değerlikli metallerle güçlü bağlar oluşturabilmektedirler. Pektinin bir parçası olan galakturonik asit ve glukozun bir parçası olan glukuronik asitler de yapılarında bulunan karboksil grup nedeniyle toksik metal gideriminde kullanılmaktadırlar. D-galakturonik asitin metallerle bağlanması aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [52]:



Şekil 2.6. Galakturonik (a) ve glukuronik (b) asitin kimyasal yapısı [53]

## 2.5. METAL ADSORPSİYON MODELLEMESİ

Günümüzde metal iyonlarının toprak mineralleri gibi katı bir yüzeye adsorpsiyonunun modellenmesi iki şekilde yapılmaktadır. Bunlar izoterm modelleri gibi fiziksel modeller ile yüzey kimyası modelleri gibi kimyasal modellerdir. İzoterm parametreleri (Langmuir, Freundlich) ile suda mevcut bir iyonun katı bir madde yüzeyine adsorpsiyonunun modellenmesi çok yaygın bir metottur. Ancak, son yıllarda izoterm modellerine alternatif olarak geliştirilen jeokimyasal yüzey kimyası modelleri (YKM) sık bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip modeller halen geliştirme aşamasında olup, birkaç arazi uygulaması dışında daha çok laboratuvar sonuçlarının modellenmesinde kullanılmaktadır [52-55].

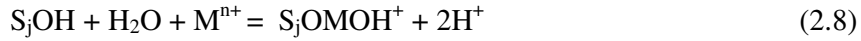
Yüzey kimyası modelleri toprak/su ara fazında gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin bir takım yüzey ve su reaksiyonları ile ifade edilmesine olanak sağlamaktadır. Böylece bir metalin hem suda hem de toprak yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları aynı jeokimyasal çatı altında toplanmış olmaktadır. Metallerin sudaki bileşiklerinin dağılımı ortam koşullarına özellikle suyun pH'ına, metal konsantrasyonu ve sudaki metallerle bileşik oluşturabilecek ligandların konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu koşullarından herhangi birinde zamana ve yere bağlı olarak meydana gelebilecek bir değişiklik toprak yüzeyine adsorbe olabilecek metal miktarını etkileyecektir. YKM modellerin en büyük özelliği, değişken koşullarda metal adsorpsiyonunu ve taşınımını tahmin edebilme kapasitesine sahip olmalarıdır.

YKM modelleri, katı/sıvı arafazında gerçekleşen elektrostatik olayları dikkate alıp almamalarına bağlı olarak “elektrostatik” ve “elektrostatik olmayan” olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Elektrostatik YKM'ler katı/sıvı arafazında gerçekleşen elektrostatik olayları bir takım hipotezler ile izah edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu hipotezler arasında sabit kapasitans, çift tabaka ve üçlü tabaka modelleri başta gelmektedir [9].

Ancak bu tip modellerde, parametre çokluğu modellemecileri elektrostatik olmayan YKM'leri geliştirmeye zorlamıştır. Bu tip modellerde elektrostatik etkinin adsorpsiyon üzerinde etkisinin az olduğu veya pH ile iyonik şiddete bağlı olarak pek fazla farklılık göstermediği varsayılmaktadır. Elektrostatik etkinin modellere dahil edilmemesi modelde kullanılan parametre sayısının azalmasına ve dolayısıyla model belirsizliğinin azalmasına olanak sağlamaktadır.

Literatürde verilen bazı çalışmalar, çift tabaka YKM modeli kullanarak, metallerin katı yüzeyine adsorpsiyonunu başarılı bir şekilde modellemiştir. Bu çalışmalarda, katı yüzeyine metal adsorpsiyonu [ $S_jOMOH^+$  ve  $S_jOM^{n+}$ ] yüzey kompleksleri ile ifade edilmektedir. Literatürdeki bazı çalışmalarda metallerin toprak yüzeyine adsorpsiyonu aşağıda verilen reaksiyonlar ile tanımlanmaktadır:



Bu reaksiyon metallerin herhangi bir katı (toprak) yüzeyine adsorpsiyonunu göstermekte olup,  $S_jOH$  toprak yüzeyindeki bir fonksiyonel grubu, j ise toprak yüzeyinde mevcut değişik adsorplama kuvvetine ve adsorplama kapasitesine sahip grup (site) tipini,  $S_jOM^{n+}$  ve  $S_jOMOH^+$  ise metalin toprak yüzeyinde bulunan herhangi bir fonksiyonel grup ile oluşturduğu yüzey kompleksini göstermektedir. Modelde, reaksiyon (2.7) ve (2.8) için yüzey kompleks denge oluşum sabitleri ( $K_j$ ) ise sırasıyla aşağıda gösterildiği şekilde tanımlanmaktadır:

$$K_{S_jOM^{n+}} = [S_jOM^{n+}][H^+] / [S_jOH][M^{n+}] \quad (2.9)$$

$$K_{S_jOMOH^+} = [S_jOMOH^+][H^{+2}] / [S_jOH][M^{n+}] \quad (2.10)$$

Burada parantez içinde verilen miktarlar o bileşiğin aktivitesini gösterirken, yüzey kompleksleri için aktivite katsayısı 1 olarak kabul edilmektedir. Tezde,

elektrostatik YKM modelini geliştirmek için FITEQL adı verilen ve non-linear optimizasyon yapabilen bir türleştirme programı kullanılmaktadır [56].

Günümüzde elektrostatik olmayan YKM modelleri nispeten daha basit olan sistemlerde (tek mineralli ve/veya tek kirletici maddeli) başarı ile denenmiştir [55,57]. Ancak, bu tip modeller herhangi bir inorganik/organik ligand varlığında ve toprak gibi bir heterojen sistemde metal adsorpsiyonu ve taşınımı modellenmesi için halen test edilmemiştir.

Bu nedenle Cr'nin toprak yüzeyine adsorpsiyonuna EPS'nin yapı taşları olan üronik asitlerin etkileri elektrostatik olmayan bir YKM modeli ile modellenmiştir. Bu tip bir modelin böyle bir kompleks sistemde ilk kez uygulanması bakımından yapılan bu çalışma büyük bir önem arz etmektedir.

## 2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hongping ve ark. [58], kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında Ca-montmorillonit, illit ve kaolinitin  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Cr}^{+3}$  iyonlarını adsorplamasını araştırmışlar ve  $\text{Cr}^{+3}$ 'ün her üç kil minerali içinde en çok adsorplanan element olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında araştırma ile  $\text{Pb}^{+2}$ 'nin illit ve kaolinite büyük bir eğilim gösterdiğini ve  $\text{Cu}^{+2}$ 'ninde aynı düzeyde bir eğilimi montmorillonite karşı gösterdiğini, aynı zamanda solüsyon pH'sının yükseldiği durumlarda minerallerin adsorpsiyonunun da yükseldiğini saptamışlardır.

Kantar ve ark. [53] bir çalışmasında, EPS'nin yapısında bulunan galakturonik, glukuronik ve alginik asitin toprakta Cr(VI) taşınımı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Mersin bölgesinden alınan toprak örneği üzerinde gerçekleştirilen araştırmada, kesikli sorpsiyon ve kolon deneyleri yapılarak, bu organik ligandların Cr(VI) ile girdiği etkileşim açıklanmaya çalışılmıştır. Daha sonra bu deneyler organik ligandlar olan galaktronik, glukronik ve alginik asitin farklı konsantrasyonları denenerak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, artan toprak konsantrasyonuna bağlı olarak kromun adsorbe olduğu site sayısının artmasıyla adsorpsiyonun arttığı, pH'nın artmasıyla ve organik asit varlığında Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığı, Cr(VI)'nin toprakta kalma süresinin arttığı vurgulanmıştır.

Zhou ve ark.[59] çalışmalarında, kaolinit minerallerinin Cr adsorpsiyonunu montmorillonitten daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Aynı zamanda Cr adsorpsiyon reaksiyonunun hızlı olduğunu ve ılıman bir sıcaklıkta ilk 2 saatte dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. Kaolinit minerallerinin Cr adsorbe etme kapasitesinin pH 2-7 arasında artan pH ile yükseldiğini, daha yüksek pH'larda ise düştüğünü bulmuşlardır.



Puzon ve ark. [28] bir çalışmasında, organo-Cr(III) komplekslerinin topraktaki mobilitesini incelemişlerdir. Cr(VI) sağlayıcısı kimyasal olarak  $K_2Cr_2O_7$ ' ın kullanıldığı deneylerde Cr(VI) konsantrasyonu spektrofotometrik olarak difenil karbazit yöntemiyle, toplam krom ise ICP-MS ile analiz etmişlerdir. Organo-Cr(III) kompleksleri olarak ise sitrat-Cr(III), histidin-Cr(III) ve malat-Cr(III) komplekslerinin kullanıldığı çalışma kolon deneyleri esası üzerine kurulmuştur. Çalışma sonucunda organo-Cr(III) komplekslerinin literatürde belirtilen diğer metal-organik kompleksleri gibi toprak kolonunda hareketli olduğu saptanmıştır.

Shirvani ve ark. [60], paligorskit, sepiyolit ve kalsit üzerine kadmiyum sorpsiyonunu organik ligandlar varlığında inceledikleri bir çalışma yapmışlardır. Langmuir ve Freundlich modellerini sonuçlara uyarlamak amacıyla sorpsiyon kinetik deneyleri yapmışlardır. Çalışmada öncelikle BET  $N_2$  yöntemiyle minerallerin yüzey alanı, amonyum asetat yöntemiyle de katyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir. Mineraller arasında en fazla yüzey alanına ve katyon değiştirme kapasitesine sahip olanın paligorskit olduğu belirlenmiştir. Yapılan modelleme sonucu kadmiyumun paligorskite adsorpsiyonu Langmuir ( $r^2 = 0,988$ ), sepiyolite adsorpsiyonu Freundlich ( $r^2=0,978$ ), kalsite adsorpsiyonu ise Langmuir ( $r^2=0,995$ ) izotermleriyle açıklanmıştır. Minerallerin kadmiyuma olan adsorpsiyon ilgisi sepiyolit > paligorskit > kalsit olarak saptanmıştır. Aynı deneyler organik ligand varlığında da gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar; asetat ve sitrat varlığında kadmiyum sorpsiyonun azaldığını göstermiştir.

### 3. MATERİYAL VE METOT

#### 3.1. MATERİYAL

##### 3.1.1. Araştırmada Kullanılan Malzemeler

###### 3.1.1.1. Toprak örneği

Örnekler Mersin-Fındıkpinarı Kuzucu mevkiinden Jackson [61] tarafından belirttiği şekilde 0-25 cm derinlikten alınmıştır. Küresel konumlandırma sistemi (GPS) ile belirlenen örnek alma noktasının koordinatları 36 ° 50 3 kuzey ve 34 ° 24 3 batı ve denizden yüksekliği 704 m'dir. Bu noktanın seğilmesinin nedeni bölgede (Mersin'de) önceden yapılan ön etüt çalışmalarında bu toprağın toplam Cr içeriğinin yok denecek kadar az olmasıdır.

###### 3.1.1.2. Galakturonik ve glukuronik asitler

Araştırmada Galakturonik asit sağlayıcısı olarak (Merck)  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$  ve (Fluka) Glukuronik asit sağlayıcı  $C_6H_9NaO_7 \cdot H_2O$  olarak kullanılmıştır.

###### 3.1.1.3. Krom(III) tuzu

Araştırmada Cr(III) sağlayıcısı kimyasal madde olarak, (Merck)  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  tuzu kullanılmıştır.

###### 3.1.1.4. Krom(VI) tuzu

Araştırmada Cr(VI) sağlayıcı kimyasal madde olarak, (Merck)  $K_2Cr_2O_7$  kullanılmıştır.

#### 3.1.1.5. İyon değiştirici reçine

Araştırmada, Dowex 50WX8 katyon tipi iyon değiştirici reçine kullanılmıştır.

### 3.1.2. Araştırmada Kullanılan Cihazlar

#### 3.1.2.1. UV-visible spektrofotometre

Cr(VI)'nın galakturonik asitli ve glukuronik asitli adsorpsiyon deneyleri difenil karbazid yöntemiyle Cr(VI) belirlemek için Shimadzu UV- 160 A marka UV-Visible spektrofotometre kullanılmıştır.

#### 3.1.2.2. ICP-MS

Toplam Cr analizlerini yapmak için Agilent 7500ce marka ICP-MS kullanılmıştır.

## 3.2. METOT

### 3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprağın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu özellikler 105 Y 272 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında bulunmuştur [62].

#### 3.2.1.1. Nem

Toprak örnekleri kurutma fırınında (etüvde) 105° C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar 48 saat kurutularak hesaplanmıştır. Geride kalan kütle, fırın kurusu toprak kütlesi olarak ifade edilmiştir [63].

#### 3.2.1.2. Suya doyunluk

Richards [64] tarafından bildirildiği şekilde toprağa doyuncaya kadar saf su ilave edilerek tayin edilmiştir.

#### 3.2.1.3. Toplam tuz

Doygunluk ekstraktındaki iletkenliğin, iletkenlik ölçer ile ölçülmesiyle bulunmuş ve yüzde (%) olarak ifade edilmiştir [65].

#### 3.2.1.4. Toprak reaksiyonu

Richards [64] tarafından bildirildiği şekilde hazırlanan suyla doyun toprakta, cam elektrotlu pH metre ile tayin edilmiştir.

#### 3.2.1.5. Kireç (CaCO<sub>3</sub>)

Kacar [63] tarafından ifade edildiği şekilde Scheibler kalsimetresi ile tayin edilerek yüzde (%) olarak ifade edilmiştir.

#### 3.2.1.6. Organik madde

Kacar [63] tarafından bildirildiği şekilde modifiye Walkley-Black yöntemine göre tayin edilerek, sonuçlar yüzde (%) olarak ifade edilmiştir.

#### 3.2.1.7. Toplam karbon

Toplam organik maddenin %58'inin organik karbondan oluştuğu varsayımıyla, organik maddenin 1,72'ye oranından hesaplanmıştır [63].

#### 3.2.1.8. Alınabilir fosfor

Olsen ve ark. [66] tarafından geliştirilen metoda göre 0,5 M sodyum bikarbonat (pH=8,5) ile ekstrakt edilerek tayin edilmiştir. Sonuç kg/da olarak birimlendirilmiştir.

#### 3.2.1.9. Alınabilir potasyum

Richards [64] tarafından bildirildiği gibi ekstrakt çözeltisi olarak 1 N NH<sub>4</sub>OAc (pH 7,0) kullanılmış ve çözeltiye geçen potasyum alev fotometresi ile okunmuş ve kg/da olarak belirlenmiştir.

#### 3.2.1.10. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)

Kacar [63]'a göre sodyum asetat metoduna göre me/100 g olarak belirlenmiştir.

#### 3.2.1.11. Toplam Cr analizi

Toprağın toplam Cr konsantrasyonu EPA 3050B metoduna göre ekstrakte edilip EPA 7190 metoduna göre ICP-MS ile belirlenmiştir [67].

#### 3.2.1.12. Cr (VI) analizi

Toprağın Cr(VI) konsantrasyonu EPA 3060A metoduna göre ekstrakte edilip EPA 7196A metoduna göre analiz edilmiştir [67].

#### 3.2.1.13. Suda çözünebilir Cr (VI) analizi

DIN 38414-S4 metoduna göre 1:10 toprak:çözelti oranında 48 saat 230 rpm'de çalkalanan ve santifüj edilen süzükte (aliquot) difenil karbazid metoduna göre belirlenmiştir [68].

#### 3.2.1.14. Spesifik yüzey alanı

Carter ve ark. [69] tarafından belirtilen etilen glikol mono etil eter (EGME) yöntemine göre belirlenmiştir.

#### 3.2.1.15. Tekstür (Bünye)

Toprakların kum, silt ve kil fraksiyonları Bouyoucus [70] tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar yüzde (%) olarak ifade edilmiştir. Toprağın tekstür sınıfı, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir.

### 3.2.1.16. Geçirgenlik analizi

Sabit su seviyeli permeabilite setinde toprağın su geçirme (hidrolik iletkenlik) zelliği ölçülmüştür [65].

### 3.2.1.17. Kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi

Toprağın SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve diğer kimyasal bileşenleri Trakya Cam A.Ş’de XRF RIGAKU RIX 2000 marka ve model X-Ray Floresans cihazı ile belirlenmiştir.

## 3.2.2. İyon Değişimi Deneyleri

### 3.2.2.1 Reçinenin yıkanması

İyon değişimi deneyleri DOWEX 50WX8-200 tipi katyon değişimi reçine kullanılarak yapılmıştır. Reçine önce yıkanıp daha sonra sodyum formuna dönüştürülerek deneylerde kullanılmıştır. Reçinenin yıkanması ve sodyum formuna dönüştürme prosedürü Lenhart tarafından ifade edildiği şekilde yapılmıştır [71].

### 3.2.2.2. Reçine kapasitesinin belirlenmesi

Yıkamış ve sodyum formunda saklanan reçinenin katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi için 0,411 gram reçine tartılmış ve 1 cm iç çaplı bir kolona konulmuştur. Kolondan yeteri miktarda saf su geçirilerek kolon içersinde hava kabarcıklarının oluşumu engellenmiştir. Bu işlemi takiben reçine dolu kolondan 50 mL 1 M’lık HCl zeltisi geçirilmiştir. HCl zeltisinden sonra kolondan saf su geçirilmiştir. Yıkama suyunun pH değerisi sabit bir değere ulaşana kadar saf su ile yıkamaya devam edilmiştir. Bu işlemi takiben kolondan 50 mL 1 M’lık NaCl zeltisi geçirilmiş ve kolondan geçen zelti toplanarak 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zeltisi ile son pH (end point) noktasına kadar titre edilerek reçinenin katyon değişim kapasitesi belirlenmiştir.

### 3.2.2.3. İyon değişimi deneyi

Cr(III)-galakturonik asit ve Cr(III)-glukuronik asit komplekslerinin oluşum denge (kararlılık) sabitlerinin hesaplanması için kesikli iyon değişimi deneyleri yapılmıştır. Bütün iyon değişim deneyleri 50 ml'lik Oak Ridge santrifüj tüplerinde, 0,01 M NaCl çözeltisinde, oda sıcaklığında ( $24 \pm 2$  °C) ve 2 ayrı pH değerinde (pH 3 ve 4) yapılmıştır. Bütün iyon değişi deneylerinde çözelti hacmi 30 mL olarak tutulmuş ve çözelti pH'ları 0,1 M NaOH veya HCl kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. Deneyler iki ayrı aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada organik asitsiz ve sabit bir pH değerinde (3 veya 4) Cr(III)'ün reçine yüzeyine tutunma katsayısı, izoterm deneyleri yardımıyla belirlenmiştir. Bu deneylerde, değişik konsantrasyonlarda reçine (0,08 – 0,9 g/L) ve krom ( $10^{-6}$  - $10^{-4}$  M) kullanılmıştır [12]. Deney tüpleri 48 saat boyunca 175 rpm'de bir çalkalayıcı üzerinde çalkalanarak dengeye gelmeleri sağlanmıştır. 48 saat sonunda son pH'lar tekrar ölçölüp bir yere kaydedilmiştir.

Deney tüpleri yarım saat hareketsiz bekletildikten sonra reğinelerin tüp tabanına çökmesi sağlanmış ve çözelti kısmından 5 mL numune alınarak sulu çözeltide kalan krom konsantrasyonları ICP-MS (Agilent 7500ce) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçölen bu değer, tüplere eklenen toplam krom konsantrasyonundan çıkarılarak reğineye tutunan krom konsantrasyonu belirlenmiştir. ICP-MS cihazının Cr için en düşük analiz limiti  $3,77 \times 10^{-10}$  M olarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada yapılan deneylerde ise Cr ( $10^{-5}$  M) ve reçine konsantrasyonu ( $0,2905 \pm 0,0150$  g/L) sabit tutulmuş ve galakturonik ve glukuronik asit konsantrasyonu ise  $10^{-3}$  ile 0,2 M arasında bir değere getirilmiştir. İzoterm deneylerinde olduğu gibi istenilen koşullarda hazırlanan deney tüpleri 48 saat çalkalandıktan sonra çözelti kısmından alınan numune ile çözeltide kalan ve reğineye tutunan Cr konsantrasyonu belirlenmiştir.



### 3.2.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

#### 3.2.3.1. Cr (VI)'nın toprak yüzeyine adsorpsiyonu

**Zamana Bağlı Cr(VI) Adsorpsiyonu:** Kinetik krom adsorpsiyon deneyleri sabit bir pH' da (pH 4) ve iyonik güçte ( $I = 0,01 \text{ M NaCl}$ ), 600 mL'lik beherlerde yapılmıştır. Beherlerde toplam çözelti hacmi 400 mL olup, 40 gram toprak ihtiva etmektedir. Deney süresinde beherlerin etrafı alüminyum folyo ile kapatılarak karanlık bir ortam oluşturulmuş ve beherler deney bitimine kadar orbital bir çalkalayıcı üzerenizde 275 rpm'de çalkalanarak Cr(VI) ile toprağın iyi bir teması sağlanmıştır. Deneyler süresince bir pH metre yardımıyla pH'da meydana gelen değişiklikler takip edilmiş ve toplam hacmi etkilemeyecek miktarlarda 0,1 M'lık NaOH veya HCl eklenerek pH'nın sabit kalması sağlanmıştır [72].

Çözelti kısmından istenilen zaman aralıkların da 5 mL'lik örnekler alınıp, 5000 rpm'de santrifüjlenip analize hazır hale getirilmiştir. Örneklerin Cr(VI) içerikleri, difenil karbazid yöntemiyle UV-VIS spektrofotometre cihazı ile 540 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Bu amaçla, analizlerde kullanılmak üzere  $10^{-8} \text{ M}$ 'den  $10^{-5} \text{ M}$ 'a kadar standard Cr(VI) çözeltiler hazırlanarak UV- VIS spektrofotometrede Cr(VI) için bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu yöntem ile ölçülebilen en düşük Cr(VI) konsantrasyonu  $5 \times 10^{-8} \text{ M}$  olarak belirlenmiştir. Örneklerin toplam Cr içerikleri ise ICP-MS (Agilent 7500ce) ile belirlenmiştir. ICP-MS cihazının Cr için en düşük analiz limiti  $4,62 \times 10^{-10} \text{ M}$  olarak belirlenmiştir.

**Toprak Miktarına ve Krom Konsantrasyonuna Bağlı Cr(VI) Adsorpsiyonu:** Bu deneyde 50 mL'lik Oak Ridge PPCO santrifüj tüplerinde 20 mL'lik bir toplam hacme sahip olan, değişik konsantrasyonlarda toprak ve krom ihtiva eden, iyonik gücü 0,01 M olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan toprak/su karışımlarının, kinetik deneyler sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda 50 saatlik bir süre ile oda sıcaklığında ( $24 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ve karanlık bir ortamda 275 rpm de çalkalanarak dengeye gelmeleri sağlanmıştır. Bu süre sonucunda çözelti pH'ları ölçülerek not edilmekte ve çözeltiler 5000 rpm de 20 dakikalık bir süre ile

santrifüjlenerek katı/sıvı ayrılması sağlanmıştır. Santrifüjlenmiş karışımların supernatant kısmından 5 mL'lik örnekler alınarak Cr(VI) içeriği için analiz edilmiştir. Cr(VI) analizleri difenil karbazid yöntemiyle yapılmıştır.

***Galakturonik ve Glukuronik Asitlere Bağlı Cr(VI) Adsorpsiyonu:*** Kesikli adsorpsiyon deneyleri, 50 ml'lik Oak Ridge santrifüj tüplerinde 100 g/L toprak konsantrasyonu,  $0-10^{-3}$  M galakturonik asit / glukuronik asit konsantrasyonu ve 0,01 M iyonik şiddet olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Deneyler pH 3 – 8,1 aralığında yapılmış ve deneylerde farklı krom konsantrasyonları kullanılmıştır.

Hazırlanan toprak/su karışımlarının, kinetik deneyler sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda 50 saatlik bir süre ile oda sıcaklığında (24 °C) ve karanlık bir ortamda 275 rpm'de çalkalanarak dengeye gelmeleri sağlanmıştır.

Bu süre sonucunda çözelti pH'ları ölçülerek not edilmekte ve çözeltiler 5000 rpm'de 20 dakikalık bir süre ile santrifüjlenerek katı/sıvı ayrılması sağlanmıştır. Santrifüjlenmiş karışımların supernatant kısmından 5 mL'lik örnekler alınarak Cr(VI) içeriği için analiz edilmiştir. Cr(VI) analizleri difenil karbazid yöntemiyle yapılmıştır.

3.2.3.2. Cr (III)'ün toprak yüzeyine adsorpsiyonuna galakturonik ve glukuronik asitlerin etkisi

Deneylerde 3 g/L toprak,  $10^{-5}$  M Cr(III) ve değişik konsantrasyonlarda organik ligand kullanılmıştır. Deneylerde Cr(III) olarak  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'dan (Merck) hazırlanmış  $10^{-3}$  M stok çözelti kullanılmıştır. Deneyler pH 3,5 – 8 aralığında yapılmıştır ve deney tüplerinde iyonik gücü ayarlamak için 0,01 M NaCl kullanılmıştır. İstenilen koşullarda hazırlanan toprak/su karışımlarının, kinetik deneyler sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda 50 saatlik bir süre ile oda sıcaklığında (24 °C) ve karanlık bir ortamda 175 rpm'de çalkalanarak dengeye gelmeleri sağlanmıştır.

Bu süre sonucunda çözelti pH'ları ölçülerek not edilmiş ve çözeltiler 7600 rpm'de 25 dakikalık bir süre ile santrifüjlenerek katı/sıvı ayrılması sağlanmıştır. Santrifüjlenmiş karışımların supernatant kısmından 1 mL'lik örnekler alınarak Cr(III) içeriği ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir.

### 3.2.3.3. Glukuronik asit adsorpsiyon deneyleri

Cr adsorpsiyon deneylerinde olduğu gibi glukuronik asit adsorpsiyon deneylerinde de benzer bir prosedür takip edilmiştir. İstenilen hacim (20 mL), glukuronik asit konsantrasyonu ve pH'da hazırlanan toprak/su karışımlarının 175 rpm'de 48 saat çalkalanarak dengeye gelmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen numuneler 7600 rpm'de 25 dakika santrifüjlendikten sonra sıvı fazdan 3 mL numune alınarak Hung ve ark. [19] tarafından belirlenen bir yöntemle üronik asit içerikleri belirlenmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. TOPRAK ÖRNEĞİNİN BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Araştırmada kullanılan toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri 105 Y 272 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında saptanmıştır. Bu veriler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir [62].

Çizelge 4.1. Araştırmada kullanılan toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

<b>Toprak Derinliği (cm)</b>	<b>0-25</b>
<b>Özellik</b>	<b>Değer</b>
Nem (%)	11,38
Suya doygunluk (%)	68
Tuz (%)	0,031
Toprak reaksiyonu (pH)	7,57
Kireç (CaCO <sub>3</sub> ) (%)	5,02
Organik madde (%)	3,17
Alınabilir P (kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /da)	1,03
Alınabilir K (kg K <sub>2</sub> O/da)	40
Katyon değişirme kapasitesi (KDK) (me/100 g)	49,48
Özgül yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	229
Kum (0,06-2 mm) (%)	62,91
Silt (0,002-0,06 mm) (%)	20,54
Kil (<0,002 mm) (%)	16,55
Tekstür Sınıfı	SL
Geçirgenlik (cm/h)	14,78

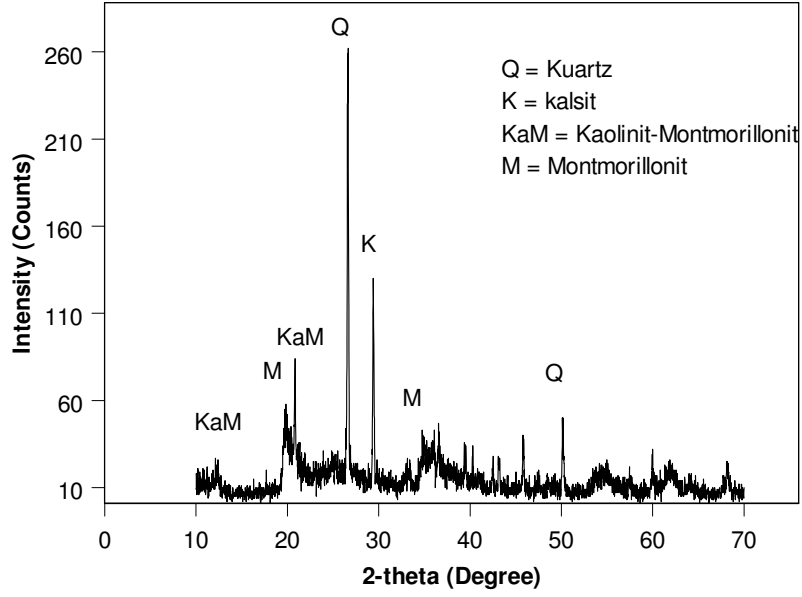
Mersin-Fındıkpınarı Kuzucu mevkiinden 0-25 cm derinlikten alınan toprak örneğinin bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1' deki gibidir. Çizelge

4.1'in incelenmesiyle de anlaşılacağı gibi, alınan toprak örneğinin suya doygunluk oranları %68'dir. Toprak reaksiyonu yaklaşık 7,5 olup hafif alkalın karakterdedir. Toplam tuz oranı ortalama % 0,03 civarında olup tuzsuzdur. Kireç oranı % 5,02 olup orta seviyede kireçlidir. Organik madde içeriği %3,17 gibi iyi bir seviyededir. Fosfor çok az (1,03 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/da) miktarda, potasyum ise fazla (40 kg K<sub>2</sub>O/da) miktardadır. Toprak örneğinin bünye sınıfı kumlu tın (SL) olup hızlı geçirgenliğe sahiptir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.2. Toprak örneğine ait bazı kimyasal parametreler [62].

<b>Toprak Derinliği (cm)</b>	<b>0-25</b>
<b>Özellik</b>	<b>Değer</b>
SiO <sub>2</sub> (%)	35,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	20,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14,12
TiO <sub>2</sub> (%)	1,15
CaO (%)	3,60
MgO (%)	1,12
Na <sub>2</sub> O (%)	0,21
K <sub>2</sub> O (%)	1,30

Toprağın X-Ray Floresans cihazı ile belirlenen kimyasal bileşenleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre toprağın SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>; CaO; MgO; Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O içerikleri % olarak sırayla 34,81; 20,64; 14,32; 1,15; 3,35; 1,11; 0,20 ve 1,31 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Toprak XRD spektrumu [62].

XRF analizleri ile uyumlu olarak XRD analizleride, topraktaki temel minerallerin  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  ve montmorillonit gibi bazı kil minerallerinin olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). XRD çözümlenmelerinde Fe elementini bünyesinde barındıran kristalin fazların gözlenmeyişi XRF analizleri ile belirlenen yüksek  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeriği ile uyumsuzluk oluşturmaktadır.

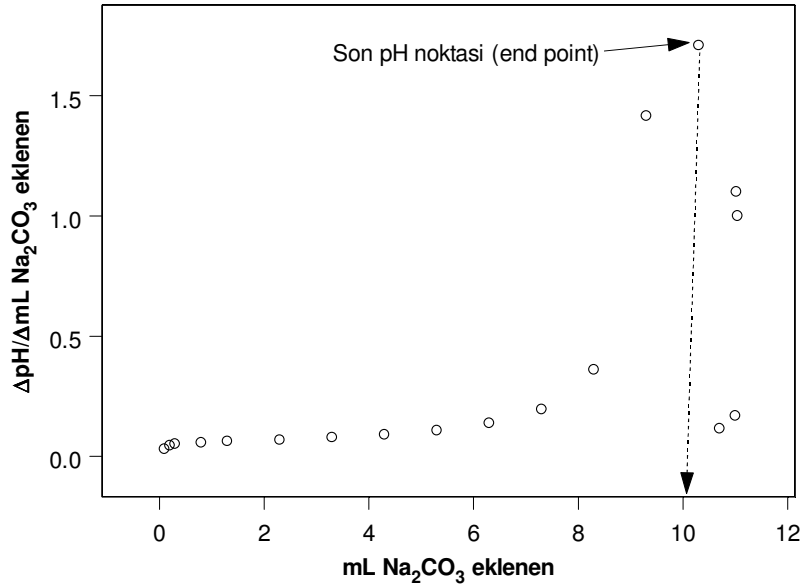
Ancak toprağın bileşiminde amorf demiroksit fazlarının XRD piklerinde gözlenmemesi nedeniyle fazla gözlenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeriğinin amorf fazlardan kaynaklandığını göstermektedir. Toprakların  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriğinin yüksek oluşu bu elementin kil mineralleri yapısında bolca bulunmasıdır.

Toprakların Al- ve Fe- oksit içeriklerinin yüksek oluşu bu tip toprakların metaller için iyi birer adsorbent olduklarını göstermektedir [73]. Ayrıca, toprakların KDK değerinin yüksek oluşuda ulaşılan bu sonucu desteklemektedir. USEPA [67] standart yöntemine göre toprakların toplam Cr ve Cr(VI) konsantrasyonlarının bu yöntem ile belirlenebilen değerlerin altında olduğundan sıfır olarak kabul edilmiştir.

## 4.2. İYON DEĞİŞİMİ DENEY SONUÇLARI

### 4.2.1. Reçine Kapasitesi Belirlenme Denev Sonuçları

Reçine iyon değışim kapasitesi hesaplanması ile ilgili prosedür diğer kaynaklarda detaylı bir şekilde verilmiştir [71,74] . Titrasyon denev sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir. Çalışmada kullanılan reçine için hesaplanan 5.01 mmol/g değeri aynı reçine türü için literatürde verilen rakamlarla çok büyük bir benzerlik göstermektedir [74].

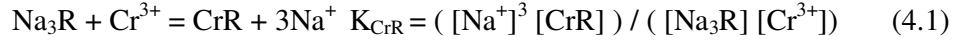


Şekil 4.2. Reçine titrasyon eğrisi. 10,3 mL 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenerek son pH noktasına ulaşılmaktadır. Bu rakam ortalama 5,01 mmol/g reçine konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

### 4.2.2. Reçine-Cr(III) İzoterm Denev Sonuçlarının Modellenmesi

Birinci aşamada gerçekleştirilen denev sonuçlarından elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu izoterm eğrileri bir kimyasal model içerisinde modellenmekte ve Cr-reçine yüzey kompleksi oluşum denge sabiti belirlenmektedir.

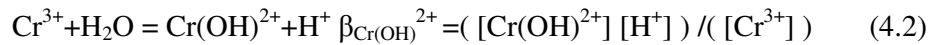
Bütün modeller FITEQL [56] adı verilen ve non lineer optimizasyon yapabilen spesiasyon programında oluşturulmuştur. Bu kimyasal model içerisinde Cr(III)'un reçine yüzeyine tutunması aşağıda verilen iyon değişimi reaksiyonu ile ifade edilmektedir:



Bu reaksiyonda R negatif yüklü reçine yüzeyini ve CrR ise yüzeyde oluşan Cr kompleksini ifade etmektedir. Görüldüğü üzere her bir Cr iyonu ile 3 adet Na iyonu yer değiştirmektedir. Simülasyonlarda reçine konsantrasyonu (mol/L) bağımsız değişken ve reçine yüzeyine tutunan Cr(III) konsantrasyonu (Mol/L) ise bağımlı değişken olarak tutulmaktadır. Modelde reçine konsantrasyonu mol/L olarak ifade edilmekte ve yukarıda hesaplanan reçine katyon değişim kapasitesi (5,01 mmol/g) kullanılarak reçine konsantrasyonu g/L'den mol/L'ye dönüştürülmektedir.

Simülasyonlarda kullanılan su fazı Cr(III) bileşikleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Modellerde su fazı bileşikleri için aktivite katsayılarının hesaplanması Davies denkleminde göre yapılmaktadır. Yukarıda belirtildiği gibi izoterm deneylerinin yapıldığı pH değerlerinde (3 ve 4) su fazında gerçekleşen temel reaksiyon Reaksiyon (4) olup, Rai ve ark. [75] tarafından yapılan bir çalışmaya göre bu reaksiyonun oluşum sabitinin -3,57'den büyük bir değer olduğu saptanmıştır.

Han ve ark. [76] tarafından ise bu reaksiyon için oluşum sabitinin -3,82 olduğu bildirilmektedir. İzoterm deneylerinin pH 3 ve 4'te yapılmasının en büyük nedeni Cr-reçine yüzey kompleksi (Reaksiyon 4.1) oluşum sabiti ile birlikte Reaksiyon (4.2)'nin oluşum denge sabitinin belirlenmesi ve literatürde görülen bu belirsizliğin doldurulmasıdır.





Çizelge 4.3. Su fazı Cr(III) hidroliz reaksiyonları [67] ve Cr-galakturonik \ Cr-glukuronik asit kompleksleri oluşum sabitleri

Reaksiyon	log K( I = 0)	Kaynak
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$-3,486 \pm 0,076^{a, b}$	Bu çalışma
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-10,4	Pettit and Powell [46]
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-18,7	Pettit and Powell [46]
$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-27,8	Pettit and Powell [46]
$\text{HGluc} = \text{Gluc}^- + \text{H}^+$	-3,23	Cleland ve ark. [44]
$\text{HGalac} = \text{Galac}^- + \text{H}^+$	-3,49	Narkhede ve ark. [45]
$\text{Cr}^{3+} + \text{HGalac} = \text{CrGalac}^{2+} + \text{H}^+$	$-1,322 \pm 0,150^{a, c}$	Bu çalışma
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{HGalac} = \text{Cr}(\text{Galac})_2^+ + 2\text{H}^+$	$-2,650 \pm 0,053^{a, c}$	Bu çalışma
$\text{Cr}^{3+} + \text{HGluc} = \text{CrGluc}^{2+} + \text{H}^+$	$-0,127 \pm 0,056^{a, c}$	Bu çalışma
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{HGluc} = \text{Cr}(\text{Gluc})_2^+ + 2\text{H}^+$	$-2,240 \pm 0,209^{a, c}$	Bu çalışma

<sup>a</sup> Sabitler üzerine verilen hata payları Cr analizlerinde ( $\pm \% 2$ ) ve pH ölçümlerinde ( $\pm 0,01$  pH birimi) görülen hata paylarına göre belirlenmiştir.

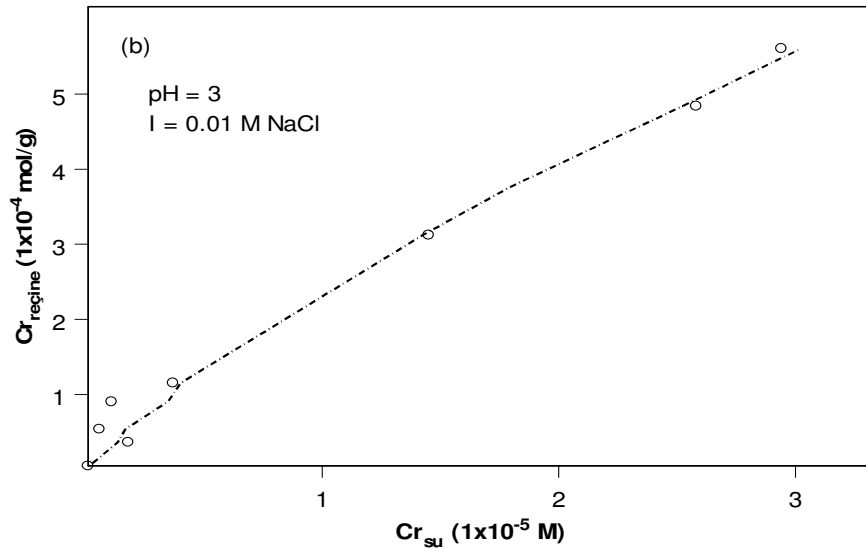
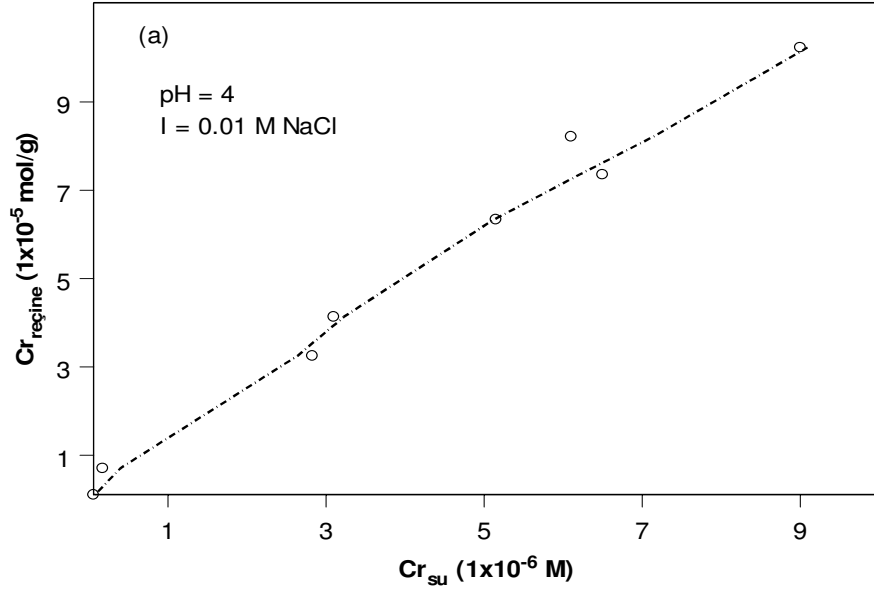
<sup>b</sup> Şekil 4.3’de verilen modelden elde edilmiştir.

<sup>c</sup> Şekil 4.3’de verilen modelden elde edilmiştir.

Şekil 4.3’de deney sonuçları ile birlikte yapılan simülasyonun sonuçları verilmiştir. Simülasyonlar sonucunda, Reaksiyon (4.2) ve Reaksiyon (4.1) için oluşum sabiti sırası ile  $= -3,486 \pm 0,076$  ve  $= -1,888 \pm 0,027$  olarak bulunmuştur. FITEQL içerisinde geliştirilen modelin deneysel veriyi ifade etme başarısı WSOS/DF( weighted sum of squares/degrees of freedom) değeri ile belirlenmekte ve Dzombak ve Morel [77] göre bir modelin istatistiksel olarak geçerli sayılması için bu değer 20’den az olması gerekmektedir.

Yapılan simülasyonlar sonucunda WSOS/DF değeri 1,071 olup, Reaksiyon (4.2) ve Reaksiyon (4.1)’nin oluşum denge sabitlerinin bulunması için yapılan optimizasyonun istatistiksel olarak geçerli olduğu görülmektedir. FITEQL, kimyasal model tarafından öngörülen kütle denkleği ve kütle aksiyon denklemlerine bağlı olarak deneysel veri ve model sonuçları arasındaki farkı azaltarak kompleksleşme reaksiyonunun oluşum denge sabitini tahmin etmektedir.

Görüldüğü üzere Reaksiyon (4.2) için elde edilen değer -3,486 olup, Rai ve ark. [48] tarafından belirtildiği gibi -3,57’den büyüktür.



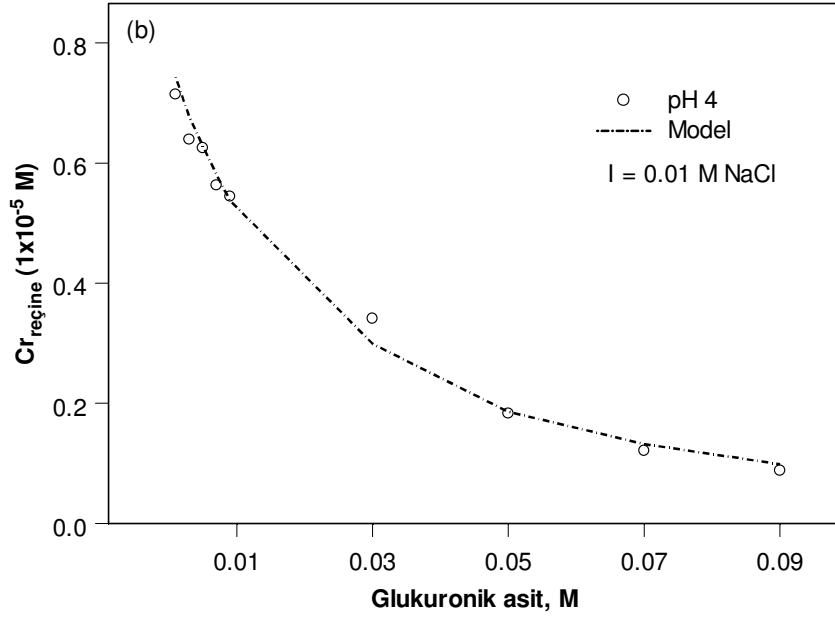
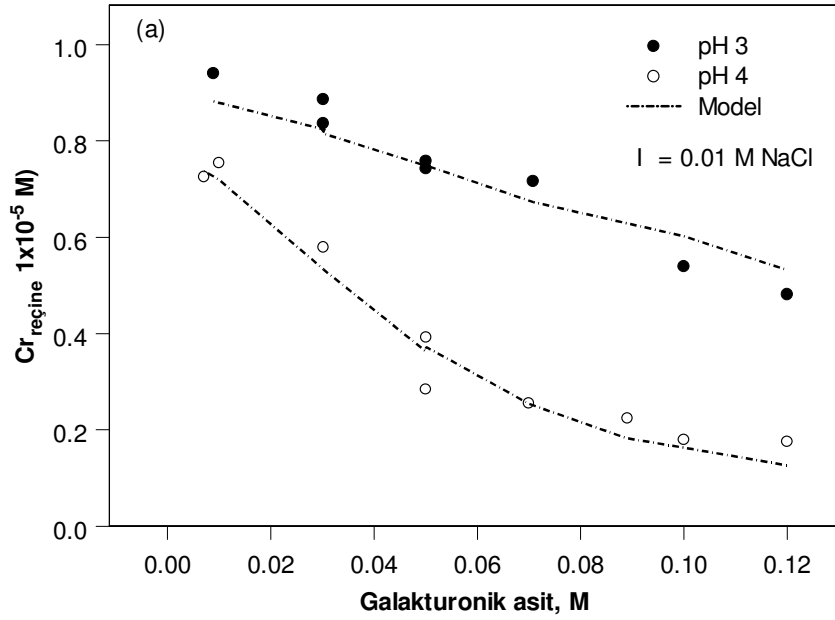
Şekil 4.3. İyon değişimi izotermi, (a) pH=4, (b) pH=3

#### 4.2.3. Cr(III)-Galakturonik / Cr(III)-Glukuronik Asit Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Bulunması

İyon değişimi deney sonuçları sulu fazda oluşan Cr(III)-organik ligand komplekslerinin reaksiyon stokiyometrisi ve oluşum denge sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Şekil 4.4'de organik madde konsantrasyonuna (mol/L) bağlı olarak reçine yüzeyine tutunan Cr konsantrasyonu (mol/L) eğrisi verilmektedir. Görüldüğü üzere hem galakturonik asit hem de glukuronik asit için, artan organik madde konsantrasyonuna bağlı olarak reçine yüzeyine tutunan Cr(III) miktarı azalmaktadır. Bu su fazında Cr-organik ligand kompleksinin oluştuğu ve bu kompleksin reçine sitelerine tutunmadığını göstermektedir.

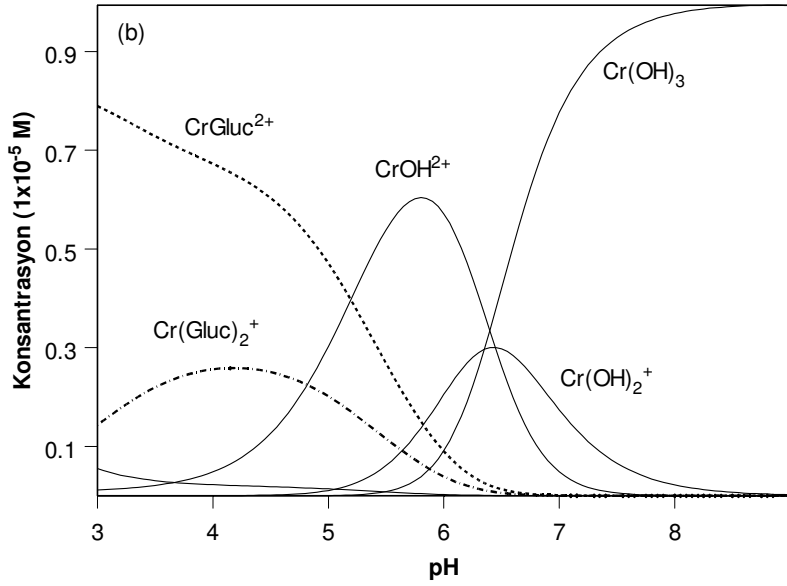
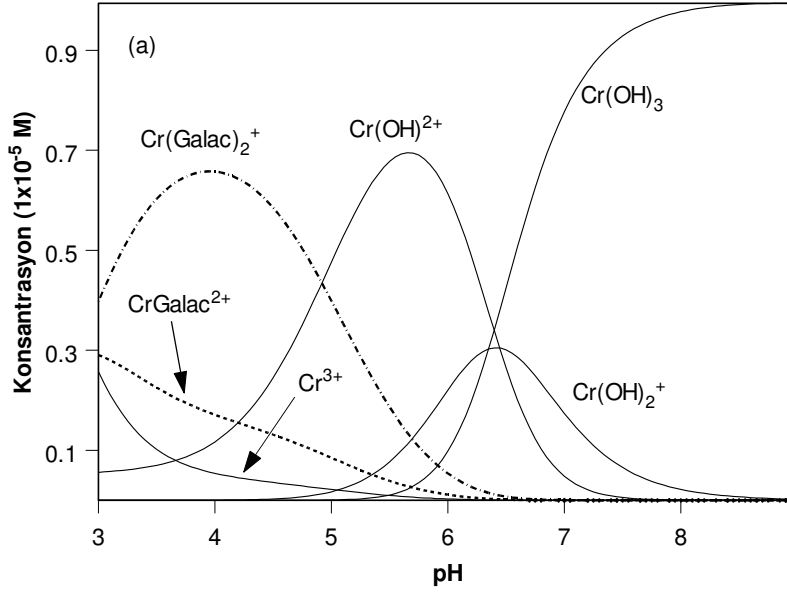
Şekil 4.4'de deney sonuçları ile birlikte yapılan simülasyonun sonuçları verilmektedir. Simülasyonlarda su fazı Cr(III) reaksiyonlarına ilaveten organik ligand iyonlaşma reaksiyonları (Çizelge 4.3) ve Cr(III)-reçine iyon değişimi reaksiyonunu (Reaksiyon 4.1) kullanılmaktadır. Simülasyonlar sonucunda, hem galakturonik asitin hem de glukuronik asitin Cr ile organik madde konsantrasyonuna bağlı olarak 1:1 ve 1:2 Cr-organik ligand kompleksleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 4.3' te simülasyonlar sonucu bulunan Cr-organik ligand reaksiyonları ve bu reaksiyonlar için tahmin edilen oluşum sabitleri ( $\log K_{1i}$ ) verilmektedir.



Şekil 4.4. İyon değişimi deney sonuçları ( $Cr(III)_T = 10^{-5} M$ ;  $I = 0,01 M NaCl$ )  
a) galakturonik asit b) glukuronik asit. Kesikli çizgiler deneysel veriler uydurulmuş model sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere, kompleksleşme reaksiyonlarında hem galakturonik asitin hem de glukuronik asitin yapılarında bulundukları birer karboksilik (COOH) grupların büyük rol aldığı görülmektedir. Bu organik moleküllerde bulunan COOH grupları ortamın pH’ına bağlı olarak protonlarını kaybederek ligandlarına (COO-) dönüşmektedir. Su fazında oluşan bu ligandlar Cr(III) gibi su iyonları ile bağ kurarak metallerin sudaki iyonlarını değiştirmektedir [12,15].

Şekil 4.5’te ise Cr-organik ligand komplekslerinin Cr spesiasyonuna etkileri görülmektedir. Bu grafikler FITEQL içerisinde oluşturulan kimyasal modeller yardımıyla çizilmiş ve modellerde ise Çizelge 4.3’de verilen reaksiyonlar kullanılmıştır. Görüldüğü gibi Cr-ligand kompleksleri çok geniş bir pH aralığında oluşmakta ve Cr spesiasyonu üzerine çok etkili olmaktadır. Oluşan bu komplekslerin yeraltı sistemlerinde Cr adsorpsiyonunu ve dolayısıyla taşınımını etkileyeceği açıktır.



Şekil 4.5. Atmosferik basınç altında sulu çözeltilerde pH'ya bağlı Cr(III) bileşikleri

(Cr(III)T =  $10^{-5}$  M; I = 0,01 M NaCl) a)  $5 \times 10^{-2}$  M galakturonik asit, b)  $5 \times 10^{-2}$  M glukuronik asit.

### 4.3. KESİKLİ ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI

#### 4.3.1. Cr (VI)'nın Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Üronik Asitlerin Etkisi

##### 4.3.1.1. Zamana bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu

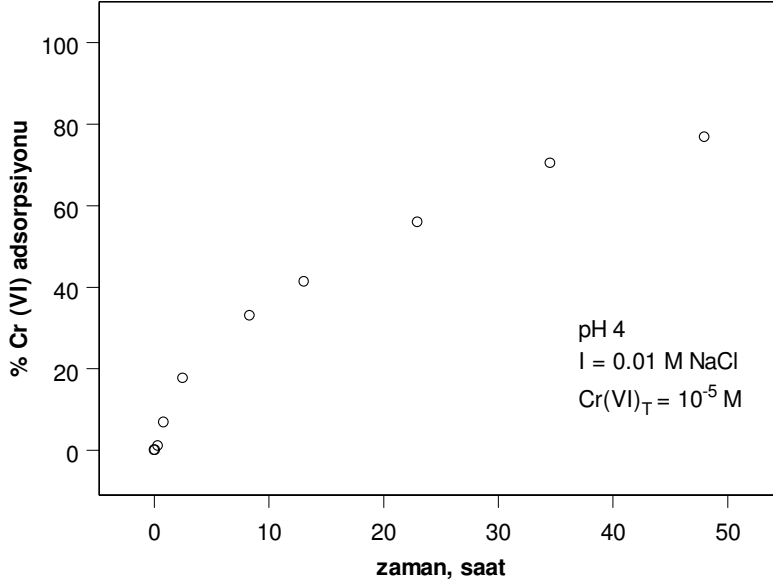
Şekil 4.6'da  $10^{-5}$  M Cr(VI)'nın zamana bağlı 100 g/L toprak yüzeyine adsorpsiyonu gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, ilk sekiz saat içerisinde Cr(VI) adsorpsiyonu hızla artarken geri kalan süre içerisinde adsorpsiyon hızında bir yavaşlama görülmektedir. Cr (VI) adsorpsiyonu 48 saatlik bir süre içerisinde dengeye yaklaşmaktadır.

Bu tip adsorpsiyon kinetiği, Cr(VI) gibi birçok anyonun gösterdiği tipik bir özelliktir [78]. İlk aşamada görülen bu hızlı adsorpsiyon kinetiği bir kimyasal adsorpsiyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Son aşamada görülen yavaş adsorpsiyon kinetiği ise gözenekler arası difüzyon olayının bir sonucu olduğu tahmin edilmektedir [9,79].

Bunlara ilaveten, Redman ve ark. [16] tarafından yapılan bir çalışmaya göre, suda mevcut iyonların toprak yüzeylerine adsorpsiyonu toprakta bulunan Fe- ve Al-oksitler gibi yüzey aktif minerallerin miktarlarına ve erişilebilirliğine bağlıdır.

Toprakta mevcut organik maddelerin, yüzey aktif mineral yüzeylerini kaplamasından arsenat ve kromat gibi anyonların toprak yüzeyine erişilebilirliği azalmakta ve dolayısıyla adsorpsiyonlarında bir azalma gözlenmektedir [16].

Çizelge 4.1'de görüleceği üzere topraklar ortalama % 3,17 oranında organik madde ihtiva etmektedir.



Şekil 4.6. Cr(VI)'nın 100 g/L toprak yüzeyine zamana bağlı adsorpsiyonu

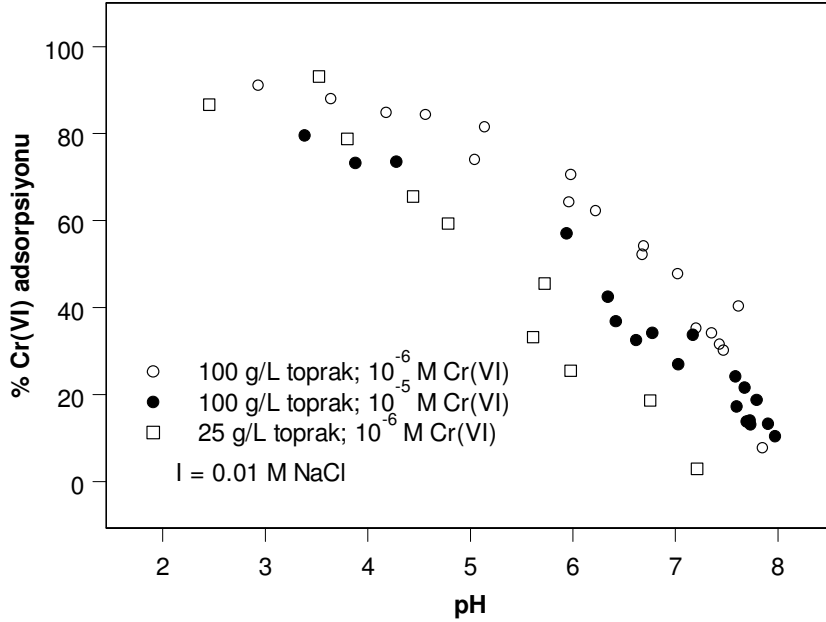
4.3.1.2. Toprak miktarına ve krom konsantrasyonuna bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu

Şekil 4.7'de değişik Cr(VI) ve toprak konsantrasyonlarında pH'a bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu verilmiştir. Görüldüğü üzere, Cr(VI)'nın toprak yüzeyine adsorpsiyonu "ligand-tipi" bir özellik taşımakta olup, adsorpsiyon artan pH ile azalmaktadır. Cr(VI) sulu ortamlarda daha çok negatif değerlikte (örnek:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) iyonlara dönüşürken toprak yüzeyi ise artan pH ile birlikte pozitif yüzey yükünden negatif yüzey yüküne dönüşmektedir [35,73]. Bu durum artan pH ile birlikte Cr (VI) adsorpsiyonunda azalmalara neden olmaktadır.

Bu asidik ortamlarda Cr(VI)'nın toprak kolonunda taşınımının az olacağı ve artan pH ile birlikte alkali koşullarda krom taşınımının artacağı anlamına gelmektedir. Şekil 4.7'de görüleceği üzere Cr(VI) adsorpsiyonu hem katı/sıvı oranına hem de ortamda mevcut toplam Cr(VI) konsantrasyonuna bağlıdır. Cr(VI) toprakta mevcut belirli sayıda yüzey aktif bölgelere ("sitelere") adsorbe olabilmektedir [8,80-82].



Günümüze kadar yapılan çalışmalar, toprakta mevcut Fe- ve Al-oksitlerin Cr(VI) için iyi birer adsorbent olduğunu göstermektedir [82,83]. Ancak, bu tip mineraller toprakta sınırlı miktarda bulunup, Cr(VI) konsantrasyonunda artış veya katı/sıvı oranında azalış toprakta yüzey aktif mineral içeriğinin azalmasına neden olacağından Cr(VI) adsorpsiyonunda azalmaya neden olmaktadır.



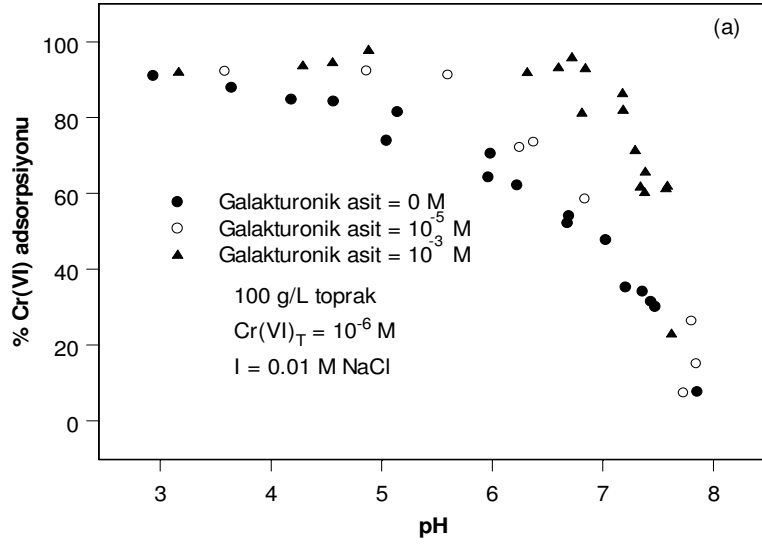
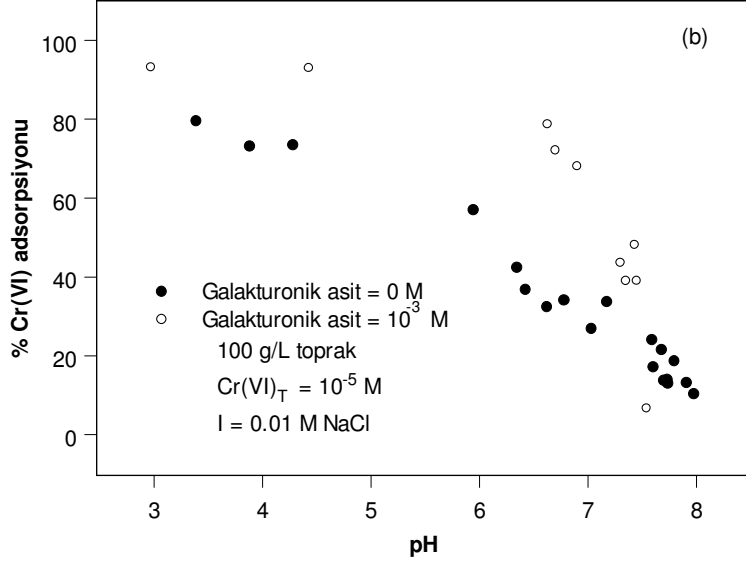
Şekil 4.7. pH' ya bağlı Cr(VI) adsorpsiyonu

4.3.1.3. Galakturonik ve glukuronik asitlerin Cr(VI)'nın toprak yüzeyine adsorpsiyonuna etkileri

Bu deneyde galakturonik ve glukuronik asit gibi bakteriyel ekzopolimerik maddelerin (EPS) alt yapısını oluşturan [17] üronik asitlerin Cr(VI)'nın toprak yüzeyine tutunmasına etkileri araştırılmıştır.

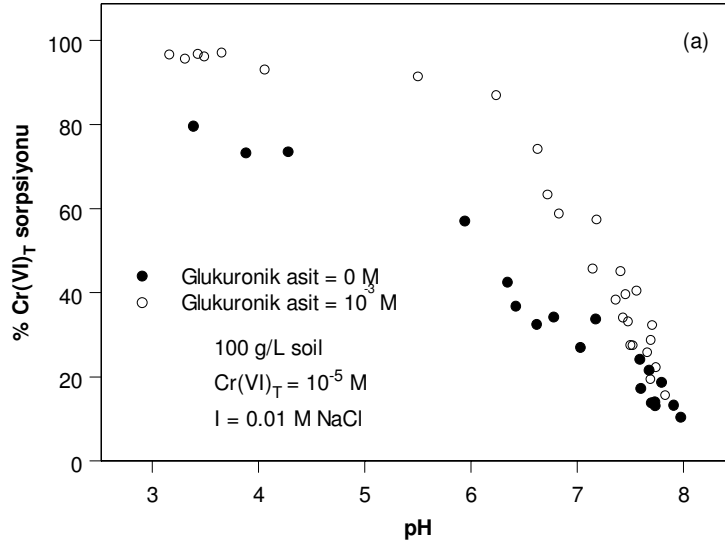
Şekil 4.8'da galakturonik asitin pH'a bağlı Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna etkileri verilmektedir. Galakturonik asitli adsorpsiyon deneyleri Bölüm 3.2.3.1.'de belirtilen yöntemler dahilinde Cr(VI) ile birlikte deney tüplerine istenilen miktarda

galakturonik asit ilave edilerek yapılmıştır. Görüldüğü üzere, Cr(VI) adsorpsiyonu hem galakturonik asit konsantrasyonuna hem de ortamın pH'ına bağlıdır.



Şekil 4.8. Galakturonik asitin Cr(VI)'nin adsorpsiyonuna etkileri  
a)  $\text{Cr(VI)}_T = 10^{-6}$  M; b)  $\text{Cr(VI)}_T = 10^{-5}$  M

Galakturonik asitte olduğu gibi glukuronik asitte, asidik pH koşullarında Cr(VI) adsorpsiyonunda bir artışa neden olmaktadır (Şekil 4.9.).



Şekil 4.9. Glukuronik asitlerin Cr(VI)'nin adsorpsiyonuna etkileri a) glukuronik asit = 10<sup>-3</sup> M

Şekil 4.8 ve 4.9'da görüldüğü üzere, pH 7,7'nin üzerinde organik asitlerin Cr(VI) adsorpsiyonunda çok fazla etkili olmadığı görülmektedir. Düşük pH değerlerinde (pH < 7,7), artan organik ligand konsantrasyonu ile birlikte Cr adsorpsiyonunda gözlenen artış birkaç şekilde izah edilebilmektedir. Bunlar,

a) artan organik ligand konsantrasyonu ile birlikte kimyasal olarak Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesi [84]

b) toprak yüzeyine bağlı organik madde, Fe-oksit gibi yüzey mineralleri ve/veya çözülmüş metal iyonları etkisi altında katalitik Cr(VI) indirgenmesi [24,26,85] olarak sayılabilir.

Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar, doğal organik asitlerin kimyasal koşullara bağlı olarak Cr(VI)'yi Cr(III)'e indirgeyebildiğini göstermiştir [21,23-28,86,87]. Ancak, organik maddeler tarafından Cr(VI) indirgenmesi çok yavaş bir proses olup, haftalar veya hatta aylar almaktadır [24,25]. Çalışmamızdan edindiğimiz ilk bulgulara göre, 50 saatlik reaksiyon süresinde çalışmada kullanılan

organik ligandların topraksız bir ortamda Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyemediği belirlenmiştir. Ayrıca difenil karbazid analizleri ile ICP-MS analizlerinin karşılaştırılması sonucunda suda mevcut kromun çoğunlukla Cr(VI) formunda olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, pH 7,7'den düşük pH'larda Cr(VI) indirgenmesinde suda çözülmüş organik ligandlardan daha çok başka bir mekanizmanın etkili olduğunu göstermektedir.

Literatürde verilen bazı çalışmalara göre, organik ligandlar eşliğinde Cr(VI) indirgenmesinde toprakta mevcut Fe-oksit gibi toprak minerallerinin, suda çözülmüş metal iyonlarının ve/veya toprağa tutunmuş organik ligandların katalitik bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Jardine ve ark. [24] tarafından yapılan bir çalışmaya göre, toprak yüzeyine bağlı doğal organik maddelerin topraksız bir ortama göre daha etkili bir şekilde ve daha kısa sürelerde Cr(VI)'yı Cr(III)'e dönüştürebildiği ve indirgenme reaksiyonun yüzeye bağlı organik madde miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu bilim adamları tarafından XANES spektroskopi cihazı ile yapılan analizler, yüzeyde biriken toplam kromun % 58,8' nin Cr(III) formunda ve gerisinin ise Cr(VI) şeklinde bulunduğunu göstermiştir.

Ancak, doğal organik asitler eşliğinde gözlenen Cr(VI) indirgenme reaksiyonları ancak belirli bazı fiziksel ve kimyasal koşullar altında gerçekleşmektedir [25,26]. Bir çalışmaya göre pH 3'te doğal organik asitlerin Cr(VI)'yı çok etkili bir şekilde indirgediği gözlenirken, pH 7'de ise indirgenme reaksiyon hızının çok yavaşladığı gözlenmiştir [25].

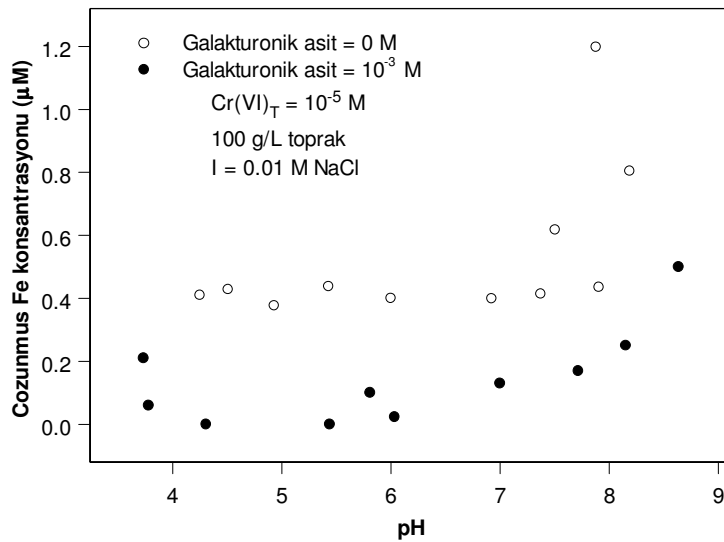
Benzer şekilde Branca ve ark. [87], asidik koşullarda galakturonik asit ile Cr(VI) indirgenme reaksiyonlarının çok hızlı gerçekleştiğini tespit ederken, nötral ve alkalın koşullarda reaksiyon hızının çok yavaşladığını bulmuştur. Deng ve ark. [26], doğal organik asitlerin Cr(VI) indirgemesinde, kil minerallerinin katalitik bir etki göstererek indirgenmeyi hızlandırdığını saptamıştır.

Ayrıca araştırmacılara göre katalitik etki artan pH ile azalmaktadır. Uyguner ve Bekbolet [27], Cr(VI) konsantrasyonun  $10^{-6}$  M'dan daha az olduğu durumlarda humik asitin kromu indirgeyemediğini saptamıştır.

Yaptığımız analizler sonucunda kullanılan toprağın Fe-oksit içeriğinin yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Şekil 4.10'da galakturonik asitin topraktan pH'ya bağlı demir iyonlarının çözünmesine etkisi verilmektedir. Grldğu gibi, pH 7,5'n altında galakturonik asit, galakturonik asitsiz bir ortama oranla daha az Fe çözünmesine neden olmaktadır.

Galakturonik asit ile topraktan Fe znmesinin inhibe olması, çözünmüş demirin ve/veya yüzey Fe-oksitlerin Cr(VI) indirgenmesinde payının yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca Fe(III) iyonları, galakturonik asit ve Cr(VI) ile yapılan bir başka deneyde znmş Fe(III) iyonlarının katalizör görevi üstlendiği ve galakturonik asit ile Cr(VI) indirgenme reaksiyon kinetiğini arttırdığı grlmştir.

Elde edilen diğer sonuçlara göre ise de bu katalitik etkinin artan pH ile azaldığını göstermektedir. Organik ligandlar Fe'yi indirgemekte ve organiklerce indirgenmiş bu demir Cr(VI)'yı indirgeyerek kendisi tekrar oksitlenmektedir [84].



Şekil 4.10. Galakturonik asitin toprak Fe oksitlerinin çözünmesine etkisi

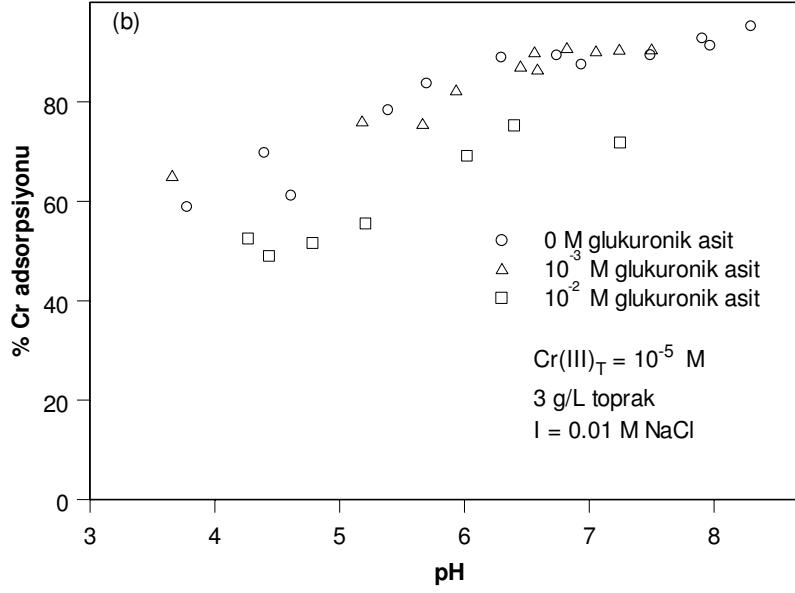
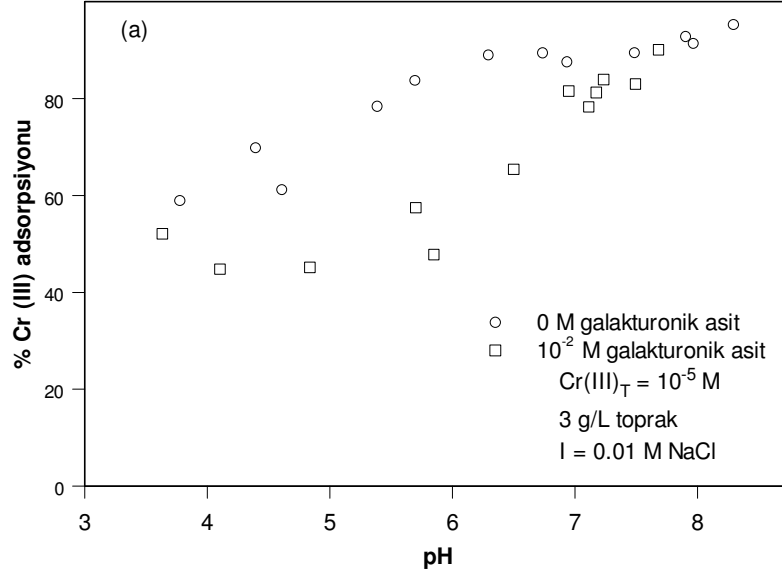
#### 4.3.2. Cr (III)'ün Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Üronik Asitlerin Etkisi

Şekil 4.11'de galakturonik ve glukuronik asit pH'ya bağlı Cr(III) adsorpsiyonuna etkileri verilmektedir. Görüldüğü üzere, Cr(III) metal benzeri bir adsorpsiyon özelliği göstermekte olup, artan pH ile birlikte Cr(III) adsorpsiyonunda bir artış gözlenmektedir.

Düşük pH'larda toprak yüzeyinin pozitif yüklü oluşu ve Cr(III)'ünde suda daha çok  $Cr^{3+}$  veya  $Cr(OH)^{2+}$  iyonları şeklinde bulunması asidik pH değerlerinde Cr(III) adsorpsiyonunda azalmalara neden olmaktadır. Ancak artan pH ile birlikte toprak yüzeyinin negatifleşmesi pozitif değerli Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonlarının artmasına neden olmaktadır.

Ortama üronik asit ilavesi ile birlikte pH 7'nin altında Cr(III) adsorpsiyonunda belirgin bir azalma görülmektedir. pH 7'nin altında Cr(III) adsorpsiyonunda görülen bu azalma, bu pH değerlerinde ortamda adsorbe olamayan Cr-ligand komplekslerinin oluşması ve düşük pH'larda çalışmada kullanılan bu üronik asitlerin toprak yüzeyine adsorbe olarak Cr(III) adsorpsiyonunu azaltması ile izah edilebilir. Bölüm 4.2.3'de verildiği gibi Cr-ligand kompleksleri (Cr-galakturonik; Cr-glukuronik asit;) çok geniş bir pH aralığında oluşmakta ve Cr spesiasyonu üzerine çok etkili olmaktadır.

Oluşan bu komplekslerin yer altı sistemlerinde Cr adsorpsiyonunu ve dolayısıyla taşınımını etkilediği çok açık bir şekilde görülmektedir.

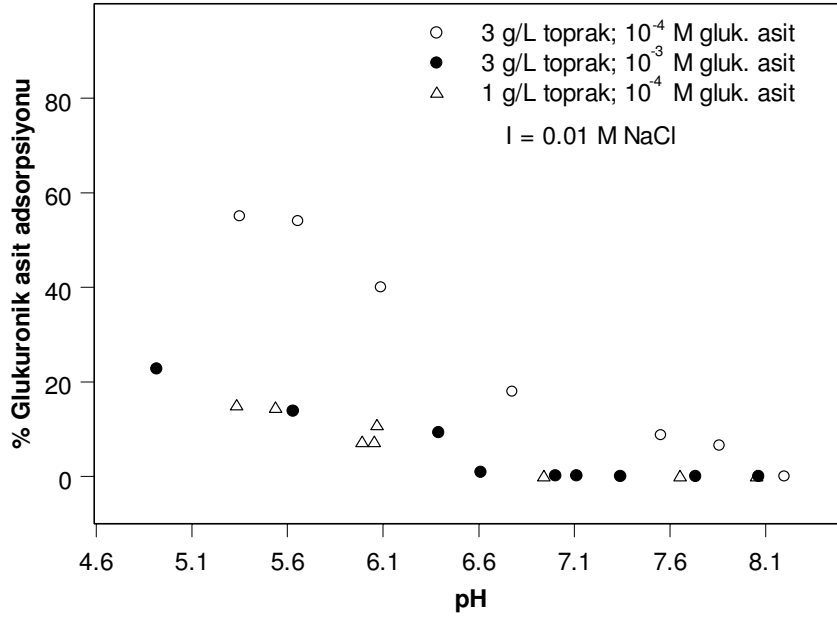


Şekil 4.11. pH ya bağlı Cr(III) adsorpsiyonuna galakturonik ve glukuronik asitlerin etkisi

a) galakturonik asit = ( $10^{-2}$  M) b) glukuronik asit = ( $10^{-2}$  M)

#### 4.3.2.1. Glukuronik asit adsorpsiyon deney sonuçları

Cr(III) adsorpsiyonunu etkileyen diğer bir faktörde, organik ligandların kroma karşı toprak yüzeyine adsorbe olarak Cr(III)'ün bağlanabileceği fonksiyonel grupları “siteleri” doldurmaları gösterilebilir. Şekil 4.12’de glukuronik asitin pH’ya bağlı toprak yüzeyine adsorpsiyonu verilmektedir. Görüldüğü üzere, glukuronik adsorpsiyonu başta pH, toprak/sıvı oranı ve glukuronik asit konsantrasyonu olmak üzere bir takım ortam koşullarına bağlılık göstermektedir. Artan pH ile birlikte glukuronik asitin adsorpsiyon miktarı azalma eğilimine girerek “ligand” tipi bir adsorpsiyon özelliği göstermektedir.



Şekil 4.12. pH'ya bağlı glukuronik asit adsorpsiyonu.

#### 4.3.3. Cr(III)'ün pH'ya Bağlı Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonun Modellenmesi

Literatürde verilen bazı sınırlı sayıda çalışmaya göre, elektrostatik modeller ile Cr'nin tek mineral/toprak yüzeyine adsorpsiyonunun modellenmesinin mümkün olduğudur. Örneğin, Csoban ve Joo [88] çift tabaka YKM modeli kullanarak, Cr'nin



silika ve alüminyum oksit yüzeyine adsorpsiyonunu başarılı bir şekilde modellemiştir. Bu çalışmada, silika yüzeyine Cr(III) adsorpsiyonu  $[SOCrOH^+]$  ve  $[SOCr(OH)_2]$  yüzey kompleksleri ile ifade edilmektedir. Literatürde verilen bu ve diğer çalışmalardan elde ettiğimiz veriler doğrultusunda tezde Cr'nin toprak yüzeyine adsorpsiyonunu aşağıda verilen reaksiyon ile tanımlamaktayız:



Bu reaksiyon kromun herhangi bir katı (toprak) yüzeyine adsorpsiyonunu göstermekte olup,  $S_jOH$  toprak yüzeyindeki bir fonksiyonel grubu,  $j$  ise toprak yüzeyinde mevcut değişik adsorplama kuvvetine ve adsorplama kapasitesine sahip grup (site) tipini,  $S_jOCr^{2+}$  ve  $S_jOCrOH^+$  ise kromun toprak yüzeyinde bulunan herhangi bir fonksiyonel grup ile oluşturduğu yüzey kompleksini göstermektedir. Modelde, Reaksiyon (4.3) ve (4.4) için yüzey kompleks denge oluşum sabitleri ( $K_j$ ) ise sırasıyla aşağıda gösterildiği şekilde tanımlanmaktadır:

$$K_{S_jOCr^{2+}} = \frac{[S_jOCr^{2+}][H^+]}{[S_jOH][Cr^{3+}]} \quad (4.5)$$

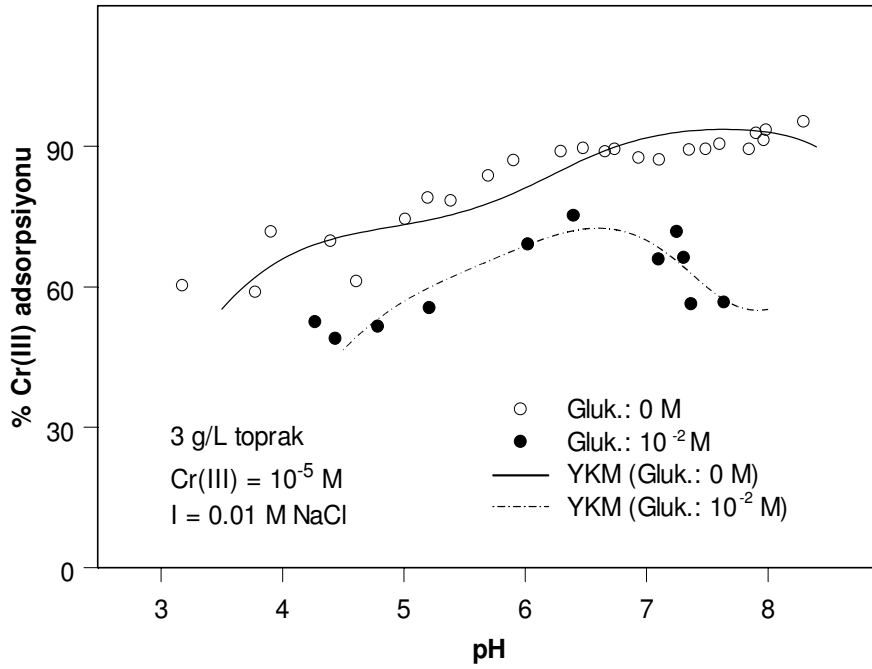
$$K_{S_jOCrOH^+} = \frac{[S_jOCrOH^+][H^+]^2}{[S_jOH][Cr^{3+}]} \quad (4.6)$$

Burada parantez içinde verilen miktarlar o bileşiğin aktivitesini gösterirken, yüzey kompleksleri için aktivite katsayısı 1 olarak kabul edilmektedir. Tezde, elektrostatik YKM modelini geliştirmek için FITEQL [56] adı verilen ve non-linear optimizasyon yapabilen bir spesiasyon programı kullanılmaktadır.

Bilindiği gibi toprak yüzeyleri çok kompleks bir yapıya sahip olup, adsorpsiyon enerjileri farklı olan minerallerden veya fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Bu mineral veya fonksiyonel gruplarının bazıları metalleri kuvvetli bir şekilde adsorbe ederken bazıları ise nispeten daha az kuvvette adsorbe edebilmektedir [77]. Literatürden elde edilen bu saptamalar ışığında tezde toprak yüzeyini kuvvetli ( $S_1OH$

veya zayıf ( $S_2OH$ ) adsorbe edebilen reaktif siteler olarak iki ayrı gruba ayırdık ve her iki grup için yukarıdaki reaksiyonun denge sabitlerini ( $K_j$ ) FITEQL içerisinde optimize ederek belirledik. Modelde, kuvvetli siteler tüm sitelerin % 5'ini oluşturduğu varsayılırken, geri kalan kısmının ise zayıf sitelerden (% 95) oluştuğu varsayılmaktadır [77].

Cr(III) adsorpsiyon verisinin reaksiyon 4.3. ve 4.4. kullanılarak elde edilen YKM simülasyon sonuçları Şekil 4.13.' de verilmiştir.



Şekil 4.13 Glukuronik asit varlığında Cr(III)'ün toprak yüzeyine adsorpsiyonu. Kalın ve kesikli çizgiler elektrostatik olmayan YKM modeli simülasyonlarını gösterip simülasyonlar sonucu optimize edilen yüzey reaksiyonları Çizelge 4.4.' te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Elektrostatik olmayan YKM modeli parametreleri

Reaksiyonlar <sup>a, b</sup>	Log K (I = 0) <sup>c</sup>
<i>Cr yüzey adsorpsiyon reaksiyonları</i>	
$S_1OH + Cr^{3+} = S_1OCr^{2+} + H^+$	2.015 <sup>d</sup>
$S_1OH + H_2O + Cr^{3+} = S_1OCrOH^+ + 2H^+$	-4.073 <sup>d</sup>
<i>Glukronik asit yüzey adsorpsiyon reaksiyonları</i>	
$S_1OH + HL = S_1L + H_2O$	8.177 <sup>e</sup>
$S_2OH + HL = S_1L + H_2O$	5.478 <sup>e</sup>
$S_1OH + HL + Cr^{3+} = S_1LCr^{3+} + H_2O$	12.00 <sup>d</sup>
$S_1OH + Cr^{3+} + HL = S_1OCrL^+ + 2H^+$	9.90 <sup>d</sup>
$S_2OH + Cr^{3+} + HL = S_2OCrL^+ + 2H^+$	-0.50 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Toplam site yoğunluğu 0,000133 mol site/ g toprak

<sup>b</sup> $S_1OH$  kuvvetli siteleri ve  $S_2OH$  zayıf siteleri tanımlar ve kuvvetli sitelerin miktarı toplam sitelerin ancak % 5'ini oluşturur.

<sup>c</sup> Bütün modellerde WSOS/DF değerleri 6,5 altında çıkmıştır. Modellerin istatistiksel açıdan anlamlı olması bu değerlerin 20' nin altında olması gerekmektedir (Dzombak ve Morel, [77]).

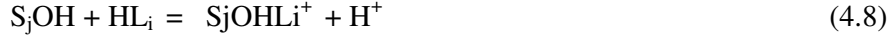
<sup>d</sup> Şekil 4.14'de verilen Glukronik asit adsorpsiyon verisinin YKM modelinde optimize edilmesi sonucu elde edilmiştir.

<sup>e</sup> Şekil 4.13'de verilen Glukronik asit varlığında Cr(III) adsorpsiyon verisinin YKM modelinde optimize edilmesi sonucu elde edilmiştir.

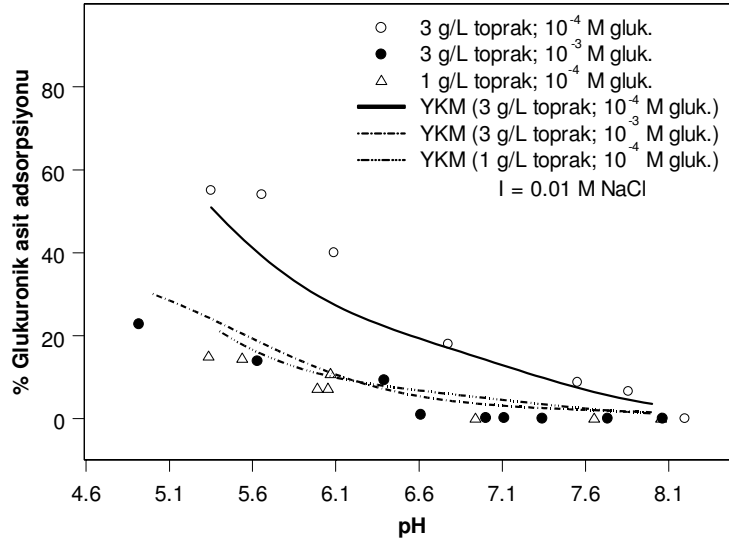
#### 4.3.4. Glukronik Asitin Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonun Modellenmesi

Modellemenin önemli bir diğer aşaması ise toprak-üronik asitler arası etkileşimlerin modellenip, model parametrelerinin belirlenmesidir. Bilindiği üzere YKM'ler doğal organik asitlerin mineral yüzeyleri ile girdiği interaksiyonların modellenmesi için sıkça kullanılmıştır. Bu tip çalışmalarda kullanılan YKM model tipleri çift tabaka ve/veya üçlü tabaka elektrostatik modelleridir [89]. Bu çalışma ile ilk kez bir elektrostatik olmayan YKM modeli mineral-doğal organik ligand etkileşimlerinin modellenmesi için kullanılmıştır. Bu modelde, kullanılan su fazı glukronik asit iyonlaşma reaksiyonları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Literatürde yapılan birçok çalışmaya göre ligandların mineral yüzeyi ile birçok farklı yollarla etkileşime girdiği görülmektedir. Bunların arasında ligand değişimi, katyon köprülemesi, fiziksel adsorpsiyon, katyon değişimi, proton değişimi, hidrojen bağı ve van der Waals etkileşimleri başta gelmektedir [62,89]. Bu çalışmalardan elde

ettiğimiz bulgular doğrultusunda, modelde organik ligandlarının toprak yüzeyi ile girdiği etkileşimleri aşağıda verilen iki reaksiyon tipi ile ifade ettik:



Burada  $S_jL_i$  ve  $S_jOHLi^+$  toprak-ligand kompleksleridir. Modelin Şekil 4.14’de verilen glukuronik asit varlığında elde edilen simülasyon sonuçları Şekil 4.13’de ve elde edilen YKM model parametreleri ise Çizelge 4.4’de verilmiştir. Glukuronik asit için geliştirilen yüzey reaksiyonları ve bu reaksiyonlar için geliştirilen YKM model parametreleri Çizelge 4.4.’te verilmektedir. Yukarıda belirtildiği modelde kullanılan su fazı glukuronik asit iyonlaşma reaksiyonlarında Çizelge 4.3.’de görülmektedir. Yüzey reaksiyonlarına ait oluşum denge sabitleri (model parametreleri), Reaksiyon (4.7) ve (4.8)’nin Şekil 4.14.’de verilen deneysel veriye uydurulması (optimizasyon) sonucu elde edilmiştir. Çizelge 4.4’de görüldüğü üzere krom sadece kuvvetli yüzey fonksiyonel grupları ( $S_1OH$ ) ile etkileşime girmektedir[89].



Şekil 4.14. Glukuronik asitin toprak yüzeyine adsorpsiyonu modellenmesi. Düz ve kesikli çizgiler elektrostatik olmayan YKM modeli simülasyonlarını gösterip simülasyonlar sonucu optimize edilen yüzey reaksiyonları Çizelge 4.4’te verilmiştir.

#### 4.3.5. Glukronik asit varlığında Cr(III)'ün toprak yüzeyine adsorpsiyonunun modellenmesi

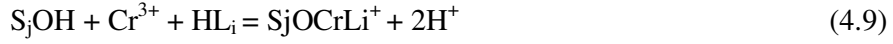
Yukarıda belirtildiği gibi, elektrostatik YKM'ler herhangi bir inorganik/organik ligand eşliğinde metallerin mineral yüzeylerine adsorpsiyonun modellenmesi için kullanılmıştır [89-92]. Ancak, elektrostatik olmayan YKM modelleri böyle bir heterojen sistemde hiç denenmediğinden ne ölçüde başarılı olacağı tam belli değildir. Organik ligand varlığında adsorpsiyonun düştüğünü gösteren Şekil 4.13'ün kullanıldığı modelleme 2 aşamadan oluşmaktadır.

Birinci aşama, toprak/Cr ve toprak/üronik asit alt sistemlerinin ayrı ayrı modellenmesinden oluşmaktadır (Bölüm 4.3.3. ve 4.3.4.). İkinci aşamada ise alt sistemlerin modellenmesi sonucu geliştirilen model parametreleri aynı model içerisinde toplanıp, toprak-Cr-üronik asit ihtiva eden üçlü sistemler arası etkileşimler modellenmektedir. Çizelge 4.3'de verilen su fazı krom reaksiyonları ve glukronik asit iyonlaşma reaksiyonlarına ilaveten, Bölüm 4.3.3. ve 4.3.4.'te geliştirilen toprak-Cr ve toprak-Glukronik asit modelleri birleştirip, üçlü toprak-Cr-glukronik asit sisteminde glukronik asit'nin krom adsorpsiyonuna etkileri tahmin edilmiştir.

Bilindiği üzere organik ligandlar metal adsorpsiyonunu birkaç şekilde etkilerler. Bunlardan bir tanesi, metal iyonu ile kompleks oluşturarak metalin sudaki iyon tiplerini değiştirmeleridir. Toprak yüzeyinde sınırlı sayıda bulunan adsorpsiyon sitelerine (bölgelerine) adsorbe olarak metal adsorpsiyonunu azaltırlar. Ya da toprak yüzeyine adsorbe olarak toprak yüzey yükünü düşük pH'larda pozitiften negatife kaydırırlar. Böylece düşük pH değerlerinde (pH <6) metallerin toprağa adsorpsiyonunu artırmış olurlar.

Modellemenin ilk aşamasında, birleşik modelimizi herhangi bir parametre optimizasyonu yapmadan çalıştırıp birleşik modelin tahmin etme kapasitesini test ettik. Ancak modelin bu üçlü sistemde (toprak-Cr-ligand) Cr adsorpsiyonunu tam olarak ifade etmediğini ve hatta yapılan analizler sonucunda deneysel verinin çok altında bir sonuç verdiğini tespit edilmiştir. Bu sonuçlar glukronik asit varlığında

Cr'nin toprak yüzeyine adsorpsiyonunu etkileyen farklı bir prosesin devam ettiğini göstermektedir. Lenhart ve Honeyman [89]'e göre, bu tip alt modellerin birleştirilmesi sonucu oluşturulan modellerin üçlü toprak-metal-ligand sistemlerinden elde edilen deneysel veriyi olduğundan daha az tahmin etmesinin ana sebebi bu koşullar altından üçlü yüzey toprak-metal-ligand komplekslerinin oluşmasıdır:



Burada  $S_jOCrLi^+$  üçlü yüzey kompleksini göstermektedir. Şekil 4.13'de verilen deneysel veriye yukarıdaki reaksiyonu uydurarak bu reaksiyonun oluşum denge sabitlerini belirledik. Çizelge 4.4'te değişik glukronik asit için geliştirdiğimiz üçlü yüzey reaksiyonları ve bu yüzey reaksiyonları için elde edilmiş oluşum denge sabitleri verilmektedir. Deneysel veri ve model sonuçları Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Bütün modellerde kullanılan Cr-su fazı reaksiyonları Çizelge 4.3'de verilmiştir. FITEQL'de belirlenen WSOS/DF (weighted sum of squares/degrees of freedom) parametresi bir modelin istatistiksel açıdan geçerliliğini göstermektedir ve Dzombak ve Morel [77]'e göre, bu değer 20'nin altında olması gerekmektedir.

Geliştirilen bütün modellerde WSOS/DF değerinin her defasında 6,5'in altında çıkması geliştirilen modellerin istatistiksel açıdan doğruluğunu ispatlamaktadır. Tezin bu kısmından elde edilen veriler, elektrostatik olmayan bir YKM modelinde böyle kompleks bir sistemin modellenmesinde kullanılabileceğini göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamındaki araştırmalar; Cr-galakturonik asit / Cr Glukuronik asit kompleks oluşumlarının daha iyi anlaşılması ve Cr' un toprak yüzeyine adsorpsiyona ve Cr' un yeraltı sistemlerindeki hareketliliğine üronik asitlerin etkisi belirlenmiştir.

Yapılan iyon değişimi deneylerinde galakturonik ve glukuronik asitlerin kromla kompleks oluşmak suretiyle etkileşime girdiği kanıtlanmıştır.

Çalışmamızdan edindiğimiz ilk bulgulara göre, 50 saatlik reaksiyon süresinde çalışmada kullanılan organik ligandların topraksız bir ortamda Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyemediği belirlenmiştir.

Cr(VI)' nın toprak yüzeyine adsorpsiyonunun deney sonuçları asidik ortamlarda Cr(VI)'nın toprak kolonunda taşınımının az olacağını ve artan pH ile birlikte alkali koşullarda krom taşınımının artacağını göstermiştir. pH 7,7' den düşük pH değerlerinde artan galakturonik asit miktarına bağlı olarak Cr(VI) adsorpsiyonunda bir artma olduğu gözlemlenmiştir. Galakturonik asitte olduğu gibi glukuronik asitlerde, asidik pH koşullarında Cr(VI) adsorpsiyonunda bir artışa neden olmaktadır. pH 7,7'nin üzerinde organik asitlerin Cr(VI) adsorpsiyonunda çok fazla etkili olmadığı görölmektedir. Bunun nedeni artan organik ligand konsantrasyonu ile birlikte kimyasal olarak Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi veya toprak yüzeyine bağlı organik madde, Fe-oksit gibi yüzey mineralleri ve/veya çözünmüş metal iyonları etkisi altında katalitik Cr(VI) indirgenmesidir. Artan toprak konsantrasyonu ile kromun adsorbe olduğu site sayısının artması nedeniyle, daha yüksek oranda adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

Cr(III)'ün toprağa adsorpsiyonu testlerinde artan pH'ya bağlı olarak Cr(III) adsorpsiyonu artmıştır. Bunun nedeni sulu çözeltilerde katyon durumunda olan Cr(III)'ün, pH yükseldikçe negatifliğe kayan toprak yüzeyine olan ilgisinin

artmasıdır. Ortama üronik asit ilavesi ile birlikte pH 7'nin altında Cr(III) adsorpsiyonunda belirgin bir azalma görülmektedir. pH 7'nin altında Cr(III) adsorpsiyonunda görülen bu azalma, bu pH değerlerinde ortamda adsorbe olamayan Cr-ligand komplekslerinin oluşması ve düşük pH'larda çalışmada kullanılan bu üronik asitlerin toprak yüzeyine adsorbe olarak Cr(III) adsorpsiyonunu azaltması ile izah edilebilir.

Tezde elde edilen diğer bir sonuçta elektrostatik olmayan yüzey kimyası modellerinin toprak-metal-ligand adsorpsiyon modellerinde kullanılabileceğinin ispatlanmasıdır.

Benzer adsorpsiyon deneylerinin gerçek EPS ile yapılması ve sonuçların karşılaştırılması gereklidir. Bu karşılaştırma sonucunda EPS de bulunan üronik asitlerin adsorpsiyonda ne ölçüde etkili oldukları anlaşılacaktır.



## KAYNAKLAR:

- [1] Scheidegger, A.M., Lamble, G.M. ve Sparks, D.L. "Spectroscopic Evidence for the Formation of Mixed-Cation Hydroxide Phases upon Metal Sorption on Clays and Aluminum Oxides. Journal of Colloid and Interface Science". **186**: 118–128, (1996).
- [2] Kartal G., Kahvecioğlu Ö., Güven A. ve Timur S. "Metallerin Çevresel Etkileri-II", Metalurji Dergisi, **137**: 46-51, (2004).
- [3] Zayed, A.M. ve Terry, N. "Chromium in the environment: factors affecting biological remediation". **249**: 139-156, (2003).
- [4] Kaupenjohann, M. ve Wilcke, W. "Heavy metal release from a serpentine soil using a pH-stat technique". Soil Sci. Soc. Am.J., **59**: 1027-1031, (1995).
- [5] Kruckeberg, A.R., Adıgüzel, N. ve Reeves, R.D. "Gümpses of the Flora and Ecology of Turkish (Anatolian) Serpentes". The Karaca Arboretum Magazine, **5**: 67-86, (1999).
- [6] Köleli, N., "Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey", Chemosphere, **57**: 1473-1478, (2004).
- [7] USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846 2nd Ed. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, D.C., (1984).
- [8] Honeyman, B.D. "Cation and anion adsorption at the oxide/solution interface in systems containing binary mixture of adsorbents: An investigation of the concept of adsorptive additivity. Ph". D. Dissertation, Stanford University, CA USA., (1984).
- [9] Davis, J.A. ve Kent, D.B. "Surface complexation modeling in aqueous geochemistry". In: Mineral-Water Interface Geochemistry", Rev. Mineral., 23, Edited by M.F. Hochella and A.F. White, Mineral, Soc. of Am., Washington, 177-259, (1990).
- [10] Lenhart, J.J. ve Honeyman, B.D. "Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. Geochim. Cosmochim Acta" **63**: , 2891-2901, (1999).

- [11] Lenhart, J.J., Cabaniss, S.E., MacCarthy, P. ve Honeyman, B.D. "Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids". *Radiochim Acta*, **88**: 345, (2000).
- [12] Kantar, C. ve Honeyman, B.D. "Plutonium (IV) complexation with citric and alginic acids". *Radiochimica Acta*, **93(12)**: 757-766, (2005).
- [13] Kantar, C. ve Honeyman, B.D. "Citric Acid Enhanced Remediation of Soils Contaminated with Uranium by Soil Flushing and Soil Washing, *Journal of Environmental Engineering*", **132(2)**:247-255, (2005).
- [14] Kantar, C. "Heterogenous processes affecting metal ion transport in the presence of organic ligands: Reactive transport modeling, *Earth Science Reviews*, **81(3-4)**:175-198, (2007).
- [15] Kantar, C., Jeff, G., Ruth Harper-A., Honeyman, B .D. ve Arokiasamy J. F. "Determination of Stability Constants of U(VI)-Fe(III)-Citrate Complexes Environmental", *Science and Technology*, **39**: 2161-2168, (2005).
- [16] Redman, A.D., Macalady, D.L. ve Ahmann, D. "Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite." *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 2889-2896, (2002).
- [17] Lapidou, C.S. ve Rittmann, B.E. "A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products and active and inert biomass". *Water Res*, **36**: 2711-2720, (2002).
- [18] Davies, D.G. "Regulation of matrix polymer in biofilm formation and disersion. In: Wingender", J., Neu, T.R., Flemming, H.C. (ed). Microbial extracellular polymeric substances: characterization, structure and function. Berlin, Springer, (1999).
- [19] Hung, C.C., Santchi, P.H. ve Gillow, J.B. "Isolation and characterization of extracellular polysaccharides produced by *Pseudomonas Fluorescens* Biovar II." *Carbohydrate Polymers*, **61**:141-147, (2005).
- [20] Wingender, J., Neu, T.R. ve Flemming, H.C. "What are bacterial extracellular polymeric substances? In: Wingender", J., Neu, T.R., Flemming, H.C. (ed). Microbial extracellular polymeric substances: characterization, structure and function. Berlin, Springer, (1999).

- [21] Wittbrodt, P.R. ve Palmer, C.D. "Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid." *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 255-263, (1995).
- [22] Wittbrodt, P.R. ve Palmer, C.D. "Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(II) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances". *Environ. Sci. Technol.*, **30**:2470-2477, (1996).
- [23] Lu, X.Q., Johnson, W.D., Howe, R.F. ve Chen, Y.Y. "Reaction of aquatic humic substances with manganese and chromium". *Aust. J. Chem.* **50**: 173-179, (1997).
- [24] Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, L., Brooks, S.C. ve Bailey, W.B. "Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil", *Environ. Sci. Technol.* **33**: 2939-2944, (1999).
- [25] Gu, B. ve Chen, J. "Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**: 3575-3582, (2003).
- [26] Deng, B., Lan, L., Houston, K. ve Brady, P.V. "Effects of clay minerals on Cr(VI) reduction by organic compounds", *Environmental modeling and assessment*, **84**: 5-18, (2003).
- [27] Uyguner, C.S. ve Bekbolet, M. "Evaluation of humic acid, chromium (VI) and TiO<sub>2</sub> ternary system in relation to adsorptive interactions", *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**: 267-275, (2003).
- [28] Puzon, G.J., Roberts, A.G., Kramer, D.M. ve Xun, L. "Formation of soluble organo-chromium(III) complexes after chromate reduction in the presence of cellular organics", *Environ. Sci. Technol.* **39**: 2811-2817, (2005).
- [29] Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M. ve Kaptan, H. "Toprak Bilimi", Çeviri: Schachtschabel P., Ç.Ü., Ziraat Fak. Genel Yayınları, Adana, 816, (1993).
- [30] Spark D.L. "Environmental Soil Chemistry", Elsevier Science Publishers, USA, 352 s., (2003).
- [31] Şelatlaşma Mekanizması,  
Erişim:<http://www.kimyasal.net/sozluk.php?dil=tr&harf=st> [13 Ekim 2008]
- [32] Proctor D.M. ve Finley B.L. "Chromium In Soil", Lewis Publishers, New York, USA, pp, 562-578, (1997).

- [33] Guha H.; Saiers, J.E.; Brooks, S.; Jardine, P. ve Jayachandran, K. “Chromium transport, oxidation and adsorption in manganese-coated sand”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **49**:311-334, (2001).
- [34] Yong, R.N., Mohamed, A.M.O. ve Warkentin, B.P. “Principles of contaminant transport in soil”, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 327 s., (1992).
- [35] Davis, J.A. ve Kent, D.B. “Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Mineral-Water Interface Geochemistry”, *Rev. Mineral.*, 23, Edited by M.F. Hochella and A.F. White, Mineral, Soc. of Am., Washington, 177-259, (1990).
- [36] Nriagu, J. “Production and Uses of Chromium. In *Natural and Human Environment*”, New York, USA: John Wiley and Sons., **81**: 105, (1988).
- [37] Palmar, C. D. ve Wittbrodt, P. R. “Processes Affecting the Remediation of Chromium- Contaminated Sites”, *Environ. Health Persp.*, **92**: 25- 40., (1991).
- [38] International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria.61, Erişim: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>, 26.10. 2008.
- [39] Vajpayee, P., Sharma, S. C., Tripathi, R. D., Rai, U. N. ve Yunus, M. “Bioaccumulation of Chromium and Toxicity to Photosynthetic Pigments, Nitrate Reductase Activity and Protein Content of *Nelumbonucifera* Gaertn”, *Chemosphere* **39**: 2159- 2169., (1999).
- [40] Walter, M. “Trace Elements in Human and Animal Nutrition-15th Edition” Volume 1 Academic Press, (1987).
- [41] World Health Organization. “Trace Elements in Human Nutrition And Health”, Geneva, (1996).
- [42] Baykut, F. “Modern Genel Anorganik Kimya”, İ.Ü, 735-736. 1979.
- [43] “Krom Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri”, Erişim: <http://eegitim.teknolojikarastirmalar.com/Periyodik/PERIODIC/PERIODIC/Cr.htm>, [16 Ekim 2008]
- [44] Kimbrough, D.E, Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L. ve Mabuni, C. A. “Critical Assessment of Chromium in the Environment”, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 29 (1) 1-46., (1999).

- [45] TOR.,T. “Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Konya.
- [46] Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S. ve Lekkas, T. D. “Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Anal. Chim. Acta*, **478**: 119-127., (2003).
- [47] Wen, B., Shan, X.-Q. ve Lian, J. “Separation of Cr(III) and Cr(VI) in river and reservoir water with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Talanta*, **56**: 681-687, (2002).
- [48] Rai, D., Sass, B.M. ve Moore, D.A. “Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide”, *Inorg. Chem.*, **26** :(3) 345-349, (1987).
- [49] Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K. ve Sabatini, D.A. “Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation”. *Environ. Sci. Technol.* **29**: 1913-1922., (1995).
- [50] Losi, M.E., Amrhein, C. ve Frankenberger, W.T. Jr. “Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil”. *Environ. Toxic. Chem.* **13**: 1727-1735.,(1994).
- [51] Karbonhidratlar, Erişim : <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-05.pdf>, [18 Ekim 2008]
- [52] Synytsya, A., “The complexation of metal cations by D-galacturonic acid: a spectroscopic study”, **339(14)**:2391-405, (2004).
- [53] Kantar Ç., Çetin Z. ve Demiray H. “In situ stabilization of Cr(VI) in polluted soils using organic ligands: The role of galactronic, glucuronic and alginic acids”, *Journal of Hazardous Materials*, **159**:287-293, (2008).
- [54] Lakovic, K., Angove, M. J., Wells, J. D. ve Johnson, B. B. “Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **269**: 37-45, (2004).
- [55] Curtis, G. P., Fox, P., Kohler, M. ve Davis, J. A. “Comparison of in situ uranium  $K_D$  values with a laboratory determined surface complexation model”, *Applied Geochemistry*, **19**: 1643-1653., (2004).

- [56] Herbelin, A.L. ve Westall, J.C. "FITEQL. A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants", Version 4.0, Report 99-01, Department of chemistry, Oregon State University: Corvallis, OR., (1999).
- [57] Davis, J .A., Meece, D. E., Kohler, M. ve Curtis, G. P. "Approaches to surface complexation modeling of Uranium (VI) adsorption on aquifer sediments", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68(18)**: 3621-3641, (2004).
- [58] Hongping, H., Jiugau, G., Xiande, X. ve Jinlian, P. "Experimental Study of the Selective Adsorption of Heavy Metals onto Clay Minerals", *Chinese Journal of Geochemistry*. **19(2)**:105–109, (2000).
- [59] Zhou, D. ve Chen, H. "Cr Adsorption on Four Typical Soil Colloids: Equilibrium an Kinetics", *Journal of Environmental Sciences*. **12**: 325–329, (2000).
- [60] Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F. ve Najafi, B. "Sorpton of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics", *Colloid and surfaces*, **287**: 182 190, (2006).
- [61] Jackson, M. L. "Soil Chemical Analysis", Prentice-Hall, Inc.Eng., Cliffs. N. J. USA, (1962).
- [62] Kantar ve ark., "Yer altı Sistemlerinde Krom bileşiklerinin Biyokimyasal Döngüsü ve Krom ile Kirli Toprakların Biyoremediasyonu İçin Optimum koşulların Belirlenmesi", 105 Y 272 no'lu TUBİTAK projesi 2. Dönem Ara Raporu, Mersin Üniversitesi, Çiftlikköy Kampusu, (2007) "Yayınlanmamıştır"
- [63] Kacar, B. "Toprak Analizleri (Bitki Ve Toprağın Kimyasal Analizleri: III)", A.Ü. Ziraat Fakültesi Eğitim Araştırma Ve Geliştirme Vakfı Yayınları, No:3. Ankara, (1995).
- [64] Richards, L. A. "Diagnosis and Improvement Saline and Alkaline Soils", U. S. Dep. Agr. Handbook 60, (1954).
- [65] Soil Survey Staff, "Soil Survey Manual USDA Agriculture Handbook" No. 18, Soil Conservation Service, U. S. Department of Agriculture, Washington, DC., (1962).

- [66] Olsen, S. R., Cole, C. V., Vatanabe, F. S. ve Dean, L. A. “Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate”, U. S. Dep. Of Agric. Circ., Washington D. C. 939, (1954).
- [67] USEPA, “Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods”, SW-846 2nd Ed. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, D.C., (1984).
- [68] DIN 38414-S4, “German Standard Methods for the Examination of Water, Wastewater and Sludge. Sludge and Sediment Group” (group S): Determination of Leachability by Water, VCH-Verlag, Weinheim, (1984).
- [69] Carter, D.L., M.D. Heilman, ve C.L. Gonzalez. “Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals”, *Soil Sci.*, **100**:356–360, (1965).
- [70] Bouyoucos, G. J. “Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analysis of Soil”, *Agron. J.*, **54 (5)**: 466-465, (1952).
- [71] Lenhart, J. J. “The Application of Surface Complexation Modeling to the Adsorption of Uranium(VI) onto Hematite in the Presence of Humic and Fulvic Acids. Ph.D. Dissertation”, Environmental Science and Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO., [1997].
- [72] Kantar, C., “The role of citric acid in the transport of uranium(VI) through saturated porous media: The application of surface chemical models to transport simulations of bench-scale experiments, Ph.D. Dissertation”, Environmental Science and Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA., (2001).
- [73] Kantar, C. ve Honeyman, B. D. “Citric Acid Enhanced Remediation of Soils Contaminated with Uranium by Soil Flushing and Soil Washing.” *Journal of Environmental Engineering*, **132 (2)**: 247-255., (2006).
- [74] Iyer, S. T., Nandan, D. ve Venkataramani, B.”Alkaline earth metal ion-proton-exchange equilibria on Naflon-117 and Dowex 50Wx8 in aqueous solutions at  $298 \pm 1$  K.” *Reactive & functional Polymers* **29**: 51-57.,(1996).
- [75] Rai, D., Sass, B. M. ve Moore, D. A. “Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide.” *Inorg. Chem.* **26**: 345-349., (1987).

- [76] Han, X., Wong, Y. S. ve Tam, N. F. Y. "Surface complexation mechanism and modeling in Cr(III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. J. Colloid". Interface Sci. **303**: 365-371., (2006),
- [77] Dzombak, D. A. ve Morel, F.M.M."Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide", Wiley, New York., (1990).
- [78] Fuller, C. C., Davis, J. A. ve Waychunas, G. A. "Surface chemistry of ferrihydrite. 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation." Geochim. Cosmochim. Acta **57**: 2271-2282, (1993).
- [79] Waite, T. D., Davis, J. A., Payne, T. E., Waychunas, G. A. ve Xu, N."Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model." Geochim. Cosmochim. Acta, **58(24)**: 5465-5478., (1994).
- [80] Zachara, J. M., Girwin, D. C., Schmidt, R. L. ve Resch, C. T. "Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions",. Environ. Sci. Technol. **21**: 589-594, (1987).
- [81] Mesuere, K. ve Fish, W. "Chromate adsorption and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models", Environ. Sci. Technol., **26**: 2357-2364, (1992a).
- [82] Weerasooriya, R. ve Tobschall, H. J. "Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite. Colloids and Surfaces" A. Physicochem. Eng. Aspects **162**: 167-175, (2000).
- [83] Kent, D., B., Davis, J. A., Anderson, L. C. D. ve Rea, B. A. "Transport of chromium and selenium in a pristine sand and gravel aquifer: Role of adsorption processes". Water Resources Research, **31(4)**:1041-1050., (1995).
- [84] Wittbrodt, P.R. ve Palmer, C.D. "Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid", Environ. Sci. Technol., **29**: 255-263, (1995).
- [85] Tzou, Y. M. Wang, S. M. ve Wang, M. K. "Fluorescent light induced Cr(VI) reduction by citrate in the presence of TiO<sub>2</sub> and ferric ions", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **253**:15-22., (2005).
- [86] Song, J., Townsend, T., Solo-Gabriele, H. ve Jang, J-C. "Hexavalent chromium reduction in soils contaminated with chromated copper arsenate preservative", Soil & Sediment Contamination, **15**: 387-399, (2006).



- [87] Priester, J. H., Olson, S. G., Webb, S. M., Neu, M. P., Hersman, L. E. ve Holden, P. A. “Enhanced exopolymer production and chromium stabilization in *Pseudomonas putida* unsaturated biofilms”, *Applied and Environmental Microbiology*, **72(3)**:1988-1996, (2006).
- [88] Branca, M., Micera, G. ve Dessi, A. “Reduction of chromium (VI) by D-galacturonic acid and formation of stable chromium (V) intermediates”, *Inorganica Chimica Acta*, **153**: 61-65, (1988).
- [89] Lenhart, J.J. ve Honeyman, B.D. “Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 2891-2901, (1999).
- [90] Boily, J.F. ve Fein, J.B. “Experimental study of cadmium-citrate co-adsorption onto  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 2929-2938, (1996).
- [91] Murphy, R. J., Lenhart, J. J. ve Honeyman, B. D. “The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter”, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**: 47-62, (1999).
- [92] Weirich, D. B., Hari, R., Xue, H., Behra, P. ve Sigg, L. “Adsorption of Cu, Cd and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands”, *Environ. Sci. Technol*, **36**: 328-336, (2002).

## **ÖZGEÇMİŞ**

03.11.1982 tarihinde İstanbul'da doğdu. Kenan Evren Anadolu Lisesi'nden 2001 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde öğrenimine başladı. 2005 yılında Çevre Mühendisliği Bölümü'nden lisans derecesini alarak mezun oldu. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.