

HÜMİK ASİTLER VARLIĞINDA AĞIR METAL ADSORPSİYONUNUN TEMEL ÖZELLİKLERİ, MODELLEME İLKELERİ VE ÇEVRESEL BOYUTLARI

Reşat APAK⁽¹⁾, Jülide HIZAL⁽²⁾

^a: İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

^b: Yalova Üniversitesi, Mühendislik fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü
rapak@istanbul.edu.tr

ÖZET

Hüyük maddeler çevrede bulunan doğal organik materyal (NOM) sınıfından, toprakta veya yüzey sularında bitkilerin bozunması sırasında oluşan makromoleküler bileşiklerdir. Hüyük maddeler; fülvik asit, hüyük asit ve hüyük olmak üzere 3 tiptir. Hüyük asitler, fülvik asitlere nazaran daha büyük molekülü olup asidik ortamda çözünmemelerine (pH 3 'de sulu fazda % 85 'i süspande katı fazda) karşılık bazik ortamda koloidal çözelti oluştururlar. Hüyük asitler, ortamda bulunabilen inert elektrolitler varlığında çözünürlüğü azalan, katyon değişim kapasitesi ve spesifik yüzey alanı oldukça yüksek makromoleküllerdir. Yüksek pH 'da egemen olan anyonik grupları, kapladıkları adsorban yüzeyinin yük yoğunluğunu belirgin şekilde değiştirir ki bu durum koloidal stabilitenin artmasına sebep olur.

Hüyük maddeler çevreye olumlu ve olumsuz etkide bulunabilirler; ağır metallerle ve radyonüklidlerle kompleksleşme reaksiyonu vererek, PAH benzeri organik kirleticilerle ise hidrofobik etkileşimlerde bulunarak çevresel kirleticilerin alıkonmasını kolaylaştırabilirler. Hüyük maddeler, kendi başlarına adsorban özellik gösterebilecekleri gibi kil veya feldspat gibi mineraller tarafından adsorplanarak onların adsorpsiyon yeteneklerini arttırabilirler. Buna karşılık, adsorplanmış metal iyonlarıyla suda çözünen kompleksler vererek bunların desorpsiyonunu sağlayabilirler. Sonuçta ağır metal iyonlarının yeraltı sularından toprak minerallerince adsorpsiyonu, hüyük asitler varlığında şiddetlenebileceği gibi zayıflayabilir; bu olgu, kil ya da hidrate oksit tipi adsorban yüzey (S), metal iyonu (M) ve hüyük asit (HA) arasında oluşabilen ikili (S-M, S-HA, M-HA) ve üçlü komplekslerin (S-HA-M ve S-M-HA) göreceli kararlılıklarına bağlıdır. Hüyük asit adsorpsiyonu pH 'ın fonksiyonu olarak "ligand benzeri adsorpsiyon" özelliği gösterir (yani pH arttıkça adsorpsiyon azalır), çünkü artan pH ile hem sıfır yük noktasının üzerinde adsorban yüzeyi, hem de HA fonksiyonel grupları (Ar-COO⁻ ve Ar-O⁻) negatif yüklendiğinden birbirlerini iterler. Ancak özellikle düşük pH 'lardaki adsorpsiyonda yüzey çökmesi de gözlenebilir. Hüyük asitler ortamda bulunmadığında artan pH ile artan bir metal iyonu adsorpsiyonu söz konusudur. HA varlığında üçlü kompleks oluşumu ise genelde metal iyonu adsorpsiyonunu

arttırır, çünkü üçlü yüzey kompleksleri, tekabül eden ikili komplekslerden daha kararlıdır. Ancak hümitik asitle metal katyonu arasında adsorban yüzeyine bağlanmak için bir yarışma olması halinde ve çözünebilen M-A ikili komplekslerinin oluşumuyla, artan pH ile M adsorpsiyonu azalabilir ve bu olgu toksik metal mobilizasyonunu arttırabilir. Bu derlemede hümitik asitler varlığında ve yokluğunda kil ve hidrate oksit tipi mineral yüzeylerinde metal adsorpsiyonunun termodinamik/kinetik özellikleri ve modelleme ilkeleri (örneklerle) tartışılacaktır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, hümitik asit, üçlü yüzey kompleksleri, çevresel etkiler

THE FUNDAMENTALS, MODELING PRINCIPLES and ENVIRONMENTAL EFFECTS of HEAVY METAL ADSORPTION in the PRESENCE of HUMIC ACIDS

ABSTRACT

Humic substances are macromolecular compounds emerging from degradation of plants in soil or surface water. They can be classified under the "natural organic matter (NOM)" category. Three types of humic substance exist in nature, namely fulvic acid, humic acid and humin,. Humic acids generally have larger molecular weights than fulvic acids. Although humic acid is insoluble in acidic media (85% of humic acid is in suspended in the solid phase at pH=3), it gives colloidal solution in basic media. Solubility of humic acid decreases in the presence of inert electrolytes. Humic acids have high cation exchange capacity (CEC) and specific surface area. Anionic groups of humic acid which are dominant at higher pHs dramatically change the charge density of the coated surface resulting in increased colloidal stability.

Humic acids may show both positive and negative effects on the environment; they can enhance the retention of contaminants from environment via complexation with heavy metals and radionuclides and/or hydrophobic interaction with PAH-like organic pollutants. Humic substances are used as adsorbent for organic and inorganic pollutants. They are also adsorbed on a clay or feldspar surface and can intensify the adsorptive capabilities of these sorbents. On the other hand, they can desorb certain adsorbed metal ions by forming water-soluble complexes. Consequently, heavy metal adsorption onto soil minerals from ground water can be enhanced or weakened in the presence of humic acids. It depends on the relative stabilities of binary and ternary complexes formed from hydrated oxide type adsorbent surface (S), metal ion (M) and humic acid (HA).

Humic acids show "ligand like adsorption" as a function of pH (i.e. the adsorbed amount of humic acid decreases with increasing pH), because both the adsorbent surface (having negative charge above pzc: point of zero charge) and

humic acid (by proton dissociation to Ar-COO⁻ and Ar-O⁻ species) are negatively-charged with increasing pH, and consequently repel each other. On the other hand, especially at lower pHs, adsorption can take place together with surface precipitation. Heavy metal adsorption increases with increasing pH in the absence of humic acid. When humic acid is added to the medium, ternary complexes are formed among S, M, and HA, and metal ion adsorption increases because of the higher stability of ternary complexes than of the corresponding binary complexes. In case of a competition between humic acid and metal cation for binding to adsorbent surface, formation of water-soluble metal humate binary complexes (M-A) may decrease metal adsorption with increasing pH, and enhance toxic metal mobilization. This study undertakes to discuss the thermodynamic/kinetic properties and modeling principles of heavy metal adsorption on clay- and hydrated oxide-type mineral surfaces in the presence and absence of humic acids.

Key words: Adsorption, humic acid, ternary surface complexes, environmental effects

1. Giriş

Hüyük maddeler (HM) yüzey suları ve toprak gibi çevresel ortamlarda bulunan ve bitkilerin bozunması sonucu oluşan doğal organik materyal (NOM) sınıfından, makromoleküler bileşiklerdir (He ve Wang, 2011). Yeraltı sularındaki konsantrasyonu 20 ppb, yüzey sularındaki konsantrasyonu ise 30 ppb olan hüyük asit, çevresel ortamlarda bulunabilecek metal iyonlarının formunu belirler ve kolloidlerin stabilitesini artırır. Artan sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde, adsorpsiyon kapasitesinin düşmüş olması hüyük asidin yüzeye bağlanma reaksiyonlarının eksotermik olduğunu göstermektedir (Wang ve ark., 2012). Hüyük asitler, kendileri gibi hüyük maddeler sınıfından olan fülvik asitlere nazaran daha büyük molekülü olup suda gerçek çözelti oluşturmazlar. Kuvvetli bazik ortamda stabil bir kolloidal çözelti verirler. Yüksek pH' da egemen olan anyonik grupları, kapladıkları adsorban yüzeyinin yük yoğunluğunu belirgin şekilde değiştirir ki bu durum kolloidal stabilitenin artmasına sebep olur. Doğal olarak bu kolloidal çözeltinin stabilitesi pH' ya bağımlı olup pH azaldıkça kolloidal olarak dağılmış olan hüyük asit tanecikleri katı halde ayrılmaya başlar. Yapılan denemeler pH 3'de hüyük asidin % 85'inin çökelti fazında olduğunu göstermiştir (Hızal ve Apak, 2006a-b, Hızal ve ark., 2009). Diğer taraftan hüyük asitler, ortamda bulunabilen inert elektrolitler varlığında çözünürlüğü azalan, katyon değişim kapasitesi ve spesifik yüzey alanı oldukça yüksek makromoleküllerdir. Mineral yüzeyinde HA adsorpsiyonu mineral taneciklerinin elektrostatik ve sterik stabilizasyonunun artmasına sebep olur. Bu durum, HA' nın oldukça yüklü ve makromoleküler yapıda olmasından kaynaklanır. Hüyük asit gibi kolloidal organikler, apolar organik kimyasalları bağlayabilir. Hidrofobik etkileşim

sebebiyle hümik ve fulvik asitler katı-çözelti ara yüzeyinde birikme eğilimindedirler. İçerdikleri fenolik ve karboksilik gruplar üzerinden de adsorban yüzeyiyle, metal iyonuyla veya organik maddelerle etkileşebilirler. Metal adsorpsiyonu aynı zamanda hümik asitle koordinatif bağ oluşumundan da etkilenebilir. Bütün bu özellikleri hümik asitlerin, bir kimyasal ayırma yöntemi olan adsorpsiyon prosesinde kullanımına imkan vermekte ve bu sayede gerek ağır metallerin gerekse organik kirleticilerin çevresel ortamlardan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Örneğin, ağır metallerle ve radyonüklidlerle kompleksleşme reaksiyonu vererek, PAH (poliaromatik hidrokarbonlar) benzeri organik kirleticilerle ise hidrofobik etkileşimlerde bulunarak çevresel kirleticilerin alınmasını kolaylaştırabilirler. Buldukları çevre ortamındaki hümik maddelerle PAH' lar arasındaki fizikokimyasal prosesler PAH'ların bir yerden diğer yere taşınımını sağlar ve akıbetini belirler. PAH'ların hümik maddeler üzerindeki adsorpsiyonu her ikisi arasındaki hidrofobik etkileşim sonucu oluşur. Diğer bir teoriye göre, PAH'ların donör, hümik asitin ise akseptör grupları dikkate alındığında her iki molekül arasında oluşabilecek yük transfer kompleksleri adsorpsiyonun temel mekanizmasıdır. Kopinke ve arkadaşları ise PAH'ların HM üzerindeki adsorpsiyonlarının çözünmüş HM'lerin polarite ve aromatikliğiyle bağlantılı olduğunu ifade etmişlerdir (He ve Wang, 2011).

Bu derlemede hümik asitler varlığında ve yokluğunda kil ve hidrate oksit tipi mineral yüzeylerinde metal adsorpsiyonunun termodinamik/kinetik özellikleri ve modelleme ilkeleri (örneklerle) tartışılacaktır.

2. Materyal ve Metot

Bir sorban üzerinde hümik asit sorpsiyonunun ve metal adsorpsiyonuna hümik asit etkisinin (hümik adsorpsiyonuna metal iyonu etkisi) incelenmesini sağlayan denemeler belli bir sistematığe sahiptir.

- Adsorbanın yüzey asitlik özelliklerini belirleyebilmek için ilk adımda adsorbanın belli miktarı, en az 2 ayrı inert elektrolit varlığında alkalimetrik ve asidimetrik titrasyona tabi tutulur.
- Yüzey özellikleri belirlendikten sonra çalışmaya önce tek başına metal adsorsiyonu ve tek başına hümik adsorpsiyonu için izoterm denemeleriyle başlanır. Denemeler sabit pH'da kesikli temas(batch testleri) yöntemiyle, ya adsorban miktarı sabit tutulup adsorbatların başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek ya da adsorbat başlangıç konsantrasyonu sabit tutulup adsorban miktarı değiştirilerek gerçekleştirilir. Deneme sonuçlarından adsorbanın söz konusu adsorbatlar için adsorpsiyon kapasitesi hesaplanır.
- Modelleme çalışmalarını gerçekleştirebilmek için, sabit başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarı kullanılarak pH'ya bağımlı hümik asit adsorpsiyon denemeleri yine kesikli temas yöntemi kullanılarak yapılır.

- Hümik asidin çözünürlüğü pH' ya bağımlı olduğundan, ortamda adsorban olmaksızın sabit başlangıç konsantrasyonunda ve farklı pH' larda çalkalama testleri yapılır. Deneme sonunda her bir test örneği filtreden geçirilerek filtratta spektrofotometrik olarak hümik asit tayini yapılır.
- Üçlü komplekslerin oluşumunu(metal iyonu adsorpsiyonuna hümik asidin etkisi) incelemek için ise denemeler [(HA+kil) + metal iyonu], [(HA+ metal iyonu) + kil] ve [(metal iyonu + kil) + HA] olmak üzere yapılır. Bu denemeler izoterm denemeleri veya pH' ya bağımlı adsorpsiyon denemeleri olarak yapılabilir. Ancak çalışmada modelleme de yapılacaksa pH' ya bağımlı adsorpsiyon testlerinin yapılması daha uygundur.
- Bütün denemeler sabit inert elektrolit konsantrasyonunda gerçekleştirilir.

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

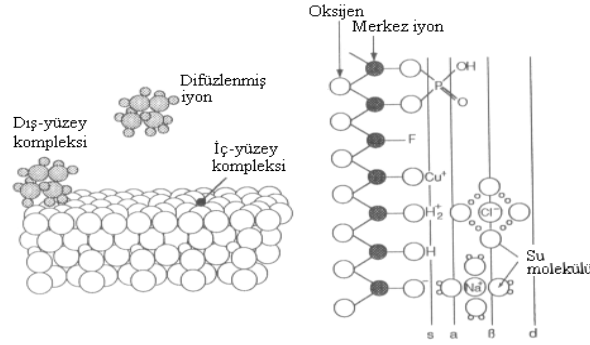
PAH'ların hümik maddeler üzerindeki adsorpsiyonunu incelemek üzere yapılan bir çalışmada, HA çözeltisi kuvvetli ve zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerden geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmış ve her bir fraksiyonun bir organik kirlenici olan antrasenle etkileşimi gözlenmiştir. Denemeler neticesinde pH azaldıkça etkileşimin arttığı görülmüştür. Yine aynı çalışmada ortamda divalent metal katyonu: M^{2+} ların bulunması halinde antrasenin çeşitli HA fraksiyonlarına olan bağlanma sabitlerinin minimumda 2 maksimumda 6 katına çıktığı gözlenmiş ve bu etkinin metal konsantrasyonu arttıkça arttığı ifade edilmiştir. Bu durum büyük ihtimalle (PAH-HA-metal) üçlü komplekslerin oluşumundan kaynaklanmaktadır (He ve Wang, 2011).

Hümik maddeler, kendi başlarına adsorban özellik gösterebilecekleri gibi kil veya feldspat gibi mineraller tarafından adsorplanarak onların adsorpsiyon özelliklerini değiştirebilirler. Sonuçta ağır metal iyonlarının yeraltı sularından toprak minerallerince adsorpsiyonu, hümik asitler varlığında şiddetlenebileceği gibi zayıflayabilir; bu olgu, kil ya da hidrate oksit tipi adsorban yüzey (S), metal iyonu (M) ve hümik asit (HA) arasında oluşabilen ikili (S-M, S-HA, M-HA) ve üçlü komplekslerin (S-HA-M ve S-M-HA) göreceli kararlılıklarına bağlıdır (Hızal ve Apak, 2006a-b).

3.1.İç-küre ve Dış-küre Komplekslerinin Oluşumu

İç-küre kompleksleşmesinde oksit yüzeyi σ -donör (sigma elektronları verici) ligand gibi davranarak merkezi metal iyonu üzerindeki yük yoğunluğunu artırır. İç-küre kompleksinin oluşumu sırasında metal iyonu yüzeye, yüzeyde bulunan hidroksil gruplarının oksijenleri üzerinden koordinatif olarak bağlanır ve bu sırada çözeltiye hidrojen iyonu verilir(Hızal, 2000).

Dış-küre adsorpsiyonu ise elektrostatik bağlanmaları içerir (Şekil 1). İç-küre ve dış-küre adsorpsiyonunu birbirinden ayırt edebilmek için ortamın iyonik kuvvetini değiştirerek çalışmak gerekir. İyonik kuvvete bağımlılık dış-küre kompleksleşmesinin varlığına işaret eder. Çünkü burada daha az stabil olan elektrostatik etkileşimler söz konusudur.

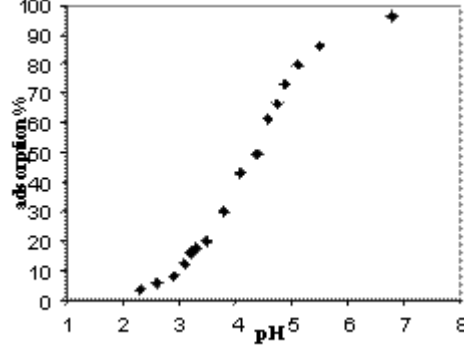


Şekil. 1 İç- ve dış-küre komplekslerinin oluşumu

İç-küre kompleksleşmesi yüzey protonlarının kopmasını ve metalin $\equiv\text{S-O}^-$ mevkilerine bağlanmasını içerdiğinden pH'a büyük ölçüde bağımlıyken dış-küre kompleksleşmesi aynı ölçüde bir pH bağımlılığı göstermez.

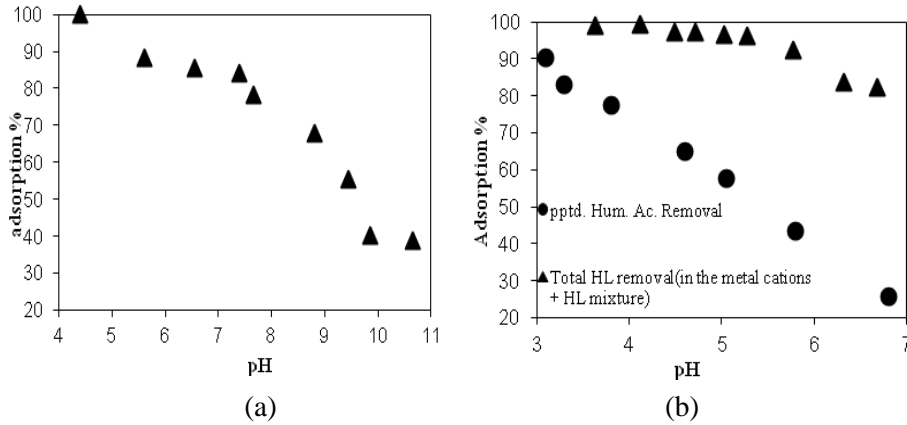
3.2.Metal ve Ligand Benzeri Adsorpsiyonlar

İç-küre kompleksleşmesiyle yüzeye bağlanan metal katyonlarının adsorpsiyonu pH arttıkça artar. Çünkü düşük pH' larda yüzeyin pozitif yükü ve metal katyonu birbirini iterken pH yükseldikçe yüzeyde deprotonasyon gerçekleşir ve yüzeyin negatif yük yoğunluğunun artmasıyla birlikte metal iyonunun adsorpsiyonu da artar. Bu şekildeki adsorpsiyon metal-benzeri adsorpsiyon olarak isimlendirilir (Şekil 2) (Park ve ark., 1995).



Şekil 2. Cu(II)'nin kil minerali üzerindeki metal benzeri adsorpsiyonu

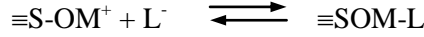
Hümik asit adsorpsiyonu pH'ın fonksiyonu olarak “ligand benzeri adsorpsiyon” özelliği gösterir (yani pH arttıkça adsorpsiyon azalır), çünkü artan pH ile hem sıfır yük noktasının üzerinde adsorban yüzeyi, hem de HA fonksiyonel grupları (Ar-COO⁻ ve Ar-O⁻) negatif yüklendiğinden birbirlerini iterler. Bu durum pH yükseldikçe adsorpsiyonun düşmesine sebep olur (Şekil 3a). Ancak özellikle düşük pH'lardaki hümik asit adsorpsiyonunda yüzey çökmesi de gözlenebilir. Bu sebeple deneme sonuçları, adsorpsiyonun çalışıldığı pH aralığı için elde edilmiş hümik asidin çözünürlük grafiği eşliğinde değerlendirilir (Şekil 3b) (Hızal ve Apak, 2006a-b; Hızal ve ark., 2009).



Şekil 3. a) Hümik asidin ligand benzeri adsorpsiyonu, b) Hümik asit (burada HL ile gösterilmiş) adsorpsiyonunun hümik asidin pH'ya bağımlı çözünürlüğüne kıyasla değerlendirilmesi

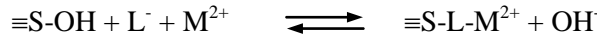
3.3.Metal Adsorpsiyonuna Ligand Etkisi

Yüzeyle kompleksleşmiş merkezi metal iyonunun koordinasyon küresi tam dolmadığından ortamda bulunabilecek diğer ligandlar bu küreyi doldurabilirler (İç – küre komplekslerinin oluşumu). Bu durumda reaksiyon denklemi;

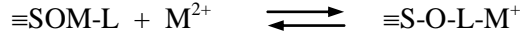


şeklinde yazılır.

Diğer taraftan polidentat (çokdişli) bir ligandın varlığında;



reaksiyonu sonucu OH^- salınmasıyla üçlü yüzey kompleksi oluşur ya da yüzeyde daha önce tutulmuş ligand, çözeltideki metalin, üçlü kompleks oluşumuyla adsorpsiyonuna katkıda bulunabilir.

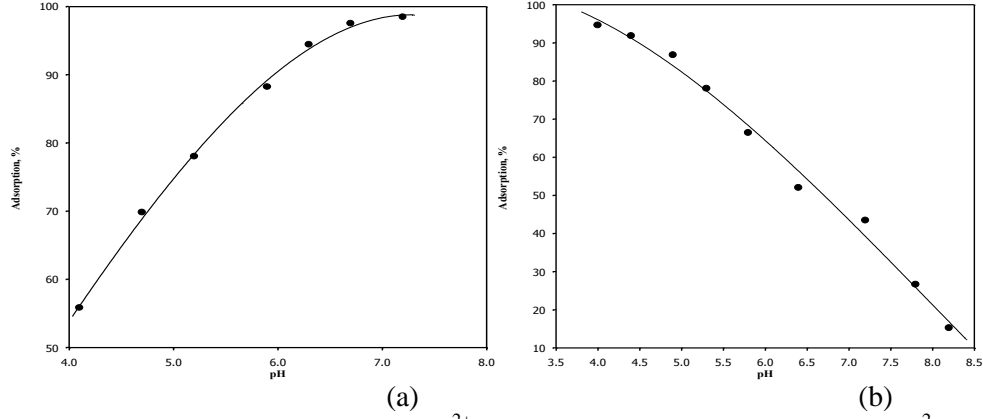


Çözeltide ligandın bulunması metal adsorpsiyonuna, adsorpsiyonu arttıracak veya azaltacak yönde etki eder. Metal, ligand ve $\equiv\text{S-OH}$ yüzeyinin bulunduğu sistemde, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti, metal-yüzey kompleksinin oluşum sabitinden yüksekse metal ligandla bağlanmayı tercih edecek ve adsorpsiyonu düşecektir. $\equiv\text{S-L-M}^+$ üçlü yüzey komplekslerinin oluşması halinde ise metal adsorpsiyonu artar. Bu, daha çok düşük pH'larda gerçekleşen bir durumdur (Bailey ve ark., 1999).

Çalışma grubumuz tarafından, kırmızı çamur üzerinde, Cu(II), Cd(II), ve Pb(II) adsorpsiyonunu EDTA gibi polidentat bir ligandın varlığında incelemiş ve yüzeye olan tüm bağlanmaların stabilite sabitleri hesaplanmıştır (Güçlü ve Apak 2000; Güçlü ve Apak, 2003). Söz konusu çalışmaya göre metal-EDTA sisteminin adsorpsiyonunu şöyle özetleyebiliriz:

- i) M^{2+} ve yüzey arasında kovalent bağların kurulmasıyla SOM^+ tipi iç-küre kompleksi oluşumu (Şekil 4a: metal benzeri adsorpsiyon),
- ii) metal iyonu-EDTA kompleksi (MY^{2-}) ile pozitif yüklü yüzey arasında elektrostatik etkileşim sonucu $\text{SOH}_2^+ \text{---} \text{Y}^{2-}$ tipi dış-küre komplekslerinin oluşumu (Şekil 4 b: ligand benzeri adsorpsiyon),
- iii) MY^{2-} kompleksinin serbest karboksil grupları üzerinden H-bağlarının oluşumu yoluyla; SOHYM^{2-} tipi kompleksler

EDTA varlığında hidrate oksit tipi yüzeylerde metal adsorpsiyonunun modellenmesi, EDTA, metal ve yüzeyle yaptığı üçlü komplekslerin oluşum mekanizmasının açıklanması aynı zamanda metal-hümat adsorpsiyonunun anlaşılmasına katkıda bulunabilir.



Şekil 4. a) Metal benzeri Cu^{2+} adsorpsiyonu, b) Ligand benzeri CuY^{2-} adsorpsiyonu ($C_0=5$ mM)

Literatürde, hümik asit adsorpsiyonuyla ilgili olarak farklı adsorbanlar ve metaller kullanılarak yapılan birçok çalışma yer almaktadır (He ve Wang, 2011; Wang ve ark., 2011; Xu ve ark., 2008; Li ve ark., 2010; Illes ve Tombacz, 2006; Ko ve ark., 2007; Liang ve ark., 2011; Jada ve ark., 2006). Tüm çalışmalarda hümik asidin varlığı metal adsorpsiyonunu artırıcı yönde etki etmiştir. Adsorban yüzeyleri hümik asit veya fülvik asitle kaplandıktan sonra bu kaplamaların metal adsorpsiyonuna etkilerinin incelendiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Hümik asitle kaplanmış olan yüzeydeki metal iyonu adsorpsiyonu, fülvik asitle kaplanmış olan yüzeydeki adsorpsiyondan daha yüksektir ki bu durum, hümik asidin moleküler yapı itibarıyla fülvik asitten daha büyük olması ve dolayısıyla daha fazla fonksiyonel gruba sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Liang ve ark., 2011). Diğer taraftan hümik asidin yüzeyi bazı organik moleküllerle modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması yoluna da gidilmiştir (Chen ve ark., 2011).

3.4. Modellerin Oluşturulması

Yüzey koordinasyonunu açıklayan genel reaksiyonlar, metal, ligand, proton ve hidroksil iyonlarıyla yüzey yükünü paylaşan yüzey mevkileriyle ilgilidir. Bütün yüzey kompleksleşme modelleri, bu reaksiyonlar gereği yüzeye kuvvetle bağlanmış metal iyonlarının adsorpsiyonunu içerir. Modeller arasındaki farklılıklar, katı-sıvı ara yüzeyindeki elektrik çift tabakadan ve zayıf bağlı iyonların bulunduğu hallerden kaynaklanır. Bunun sonucu olarak her model, kütlelerin etkimesi kanunu uygulaması için farklı elektrostatik düzeltme faktörleri kullanır.

Genel olarak iç-küre kompleksinin oluşumuyla yürüyen reaksiyon için;

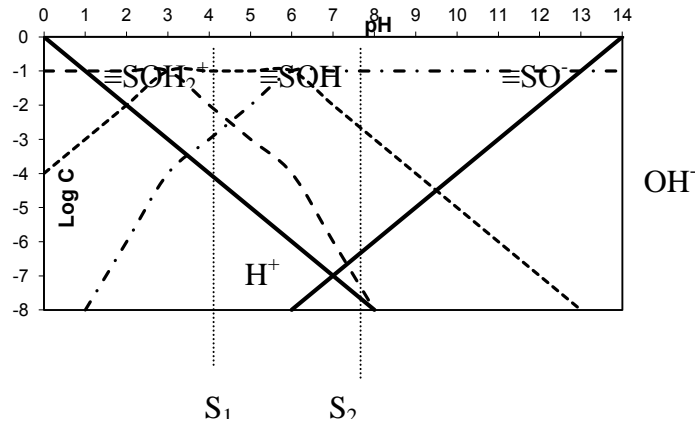


yazarsak, yüzey hidroksil grubundan bir protonun ayrılıp yerine metal kationunun geçmesini, $\equiv\text{S-OH}$ şeklinde sembolize ettiğimiz yüzey hidroksil gruplarının asitlik özelliklerinin bir sonucu olarak açıklayabiliriz.

Adsorban-su ara-yüzeyinde, katı faz üzerinde yükün oluşmasına sebep, fazların temas yüzeyinde silanol, alüminol gruplarının sulu faza diffüzyonudur. Bu grupların amfoter karakteri de dikkate alındığında sulu fazın pH'ına bağlı olarak söz konusu gruplar protonasyona veya deprotonasyona uğrayacaklardır.



denge reaksiyonları gereğince ortamın pH'ına da bağlı olarak sistemde $\equiv\text{SOH}_2^+$, $\equiv\text{SOH}$ ve $\equiv\text{SO}^-$ olmak üzere üç farklı yüzey türü bulunmaktadır. pH değiştirildikçe bu türler dönüşümlü olarak ortamda hakim hale geçerler. Böyle bir sistem için pH'ya bağlı logaritmik tür dağılım diyagramı çizilecek olursa (LogC-pH) üç yüzey türü ve iki sistem noktası içeren bir grafik elde edilir (Şekil 5).

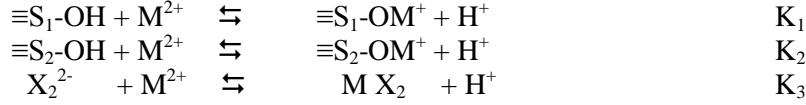


Şekil 5. pH'ya bağlı yüzey tür dağılım diyagramı ($[\equiv\text{SOH}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{p}K_1 = 3$, $\text{p}K_2 = 6$)

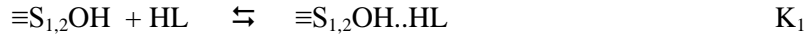
İki sistem noktası arasında $\equiv\text{SOH}$ türü hakim olmakla beraber ortamda azalan $\equiv\text{SOH}_2^+$ ve artan $\equiv\text{SO}^-$ türleri konsantrasyonu da henüz ihmal edilemeyecek durumdadır. Bu iki türün konsantrasyonlarının eşitlendiği noktada (yani türlere ait eğrilerin kesiştiği noktada) $\equiv\text{SOH}_2^+$ ve $\equiv\text{SO}^-$ türleri ekivalenttir ve zaten $\equiv\text{SOH}$ türü hakim olduğundan sistem tamamen yüksüzdür. İşte bu nokta "sıfır yük noktası (pzc veya point of zero charge)" olarak isimlendirilir. Teorik olarak sıfır yük noktasının altında ki pH'larda yüzeyin (+), üzerinde ise (-) yüklü olduğu söylenir. Dolayısıyla

düşük pH' lardan yüksek pH' lara giderken yüzeyin elektrostatik yükü (ve yük konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey potansiyeli) devamlı olarak değişir. Bu nokta, yüzey kompleksleşme modeli oluşturulurken dikkate alınması gereken en önemli parametre olup bu değişim pH ve iyonik kuvvetin bir fonksiyonudur. Bu yüzden modelleme çalışmalarına başlamadan önce, adsorbanın farklı iyonik kuvvetlerde ayarlı asit-baz çözeltileriyle titre edilerek yüzey asitlik özelliklerinin belirlenmesi gerekir.

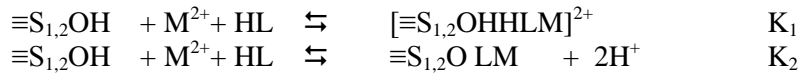
Modelleme çalışmalarında, asidimetrik-alkalimetrik titrasyon ve pH' ya bağımlı adsorpsiyon denemelerinin ardından adsorpsiyona katılan yüzey gruplarının tahmini ve adsorbatın bu gruplarla olan reaksiyonlarının belirlenmesi gerekir ki bu bir modelleme çalışmasının en önemli adımıdır. Bu noktada çalışılan adsorbanın XRF, XRD ve BET analiz sonuçları dikkate alınır. Örneğin konvansiyonel olmayan kırmızı çamur, uçucu kül veya hidrate oksit tipi diğer adsorbanlar için silika ve alümina yüzeyleriyle olan etkileşimler hakimken kaolen tipi veya simektit tipi kil minerallerinde (ki bunlar sabit negatif yüklü yüzeylere sahiptir) pH' a bağımlı adsorpsiyon yapan silika ($\equiv\text{S}_1\text{OH}$) ve alümina ($\equiv\text{S}_2\text{OH}$) yüzeyleriyle birlikte pH' dan bağımsız olarak adsorpsiyon yapan sabit negatif yüklü yüzeyin (X_2^{2-}) de pozitif yüklü adsorbat iyonlarıyla reaksiyona girmesi söz konusu olur. Özellikle düşük pH' larda metal adsorpsiyonundan büyük ölçüde sorumlu olan yüzey türü X_2^{2-} olmaktadır.



Hümik asitler, özellikle düşük pH' larda her iki pH bağımlı yüzeyle de H bağları oluşturarak reaksiyona girer.



Metal katyonu ve hümik asidin bir arada bulunduğu sistemlerde ise yüzey, metal katyonu ve hümik asit arasında metal katyonunun veya hümik asidin köprü oluşturduğu üçlü komplekslerin oluşumu söz konusu olur.



Özellikle metal-hümik asit-mineral adsorban sistemlerinde yapılan modelleme çalışmalarının pratik amaçları doğrultusunda, adsorbanın silanol ve alüminol olarak tanımlanan yüzey mevkilerinin, asitlik sabitleri yakın olmak koşuluyla hümik asidin karboksilli asit ve fenolik mevkileriyle bütünleşik hareket ettiği varsayılabilir.

3.5.Çevresel Uygulamalar

Yirminci yüzyılın özellikle ikinci yarısında yüzey suları ve yeraltı suları fazla miktarda metal kirliliği problemiyle karşı karşıya kalmıştır. Metal kirliliğinin giderilmesinde flokülasyon ve iyon değişimi gibi prosesler atıksulardan etkin olarak metal katyonlarının uzaklaştırılmasını sağlarlar da ekonomik olmamaları sebebiyle dünya daha ucuza mal olabilecek yeni prosesler arama trendine girmiştir (Yiacoumi ve Chen, 1999). Bu kapsamda aktif karbon gibi sorbanların kullanıldığı adsorpsiyon prosesi, sulardan organik ve anorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmıştır. Son dönemlerde, alginat ve çitosan gibi biopolimerik malzemeler gerek metal katyonlarını bağlayabilecek O ve N donör gruplar içermeleri gerekse organik kirleticilerle hidrofobik etkileşimlerde bulunabilecek veya H bağları oluşturabilecek yapılar içermeleri sebebiyle tercih edilir olmuşlardır. Bu noktada hümik asitler de aynı özelliğe sahip olmaları sebebiyle organik ve anorganik kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla ve/veya hidrate oksit tipi adsorbanlarda metal alıkonmasını artırmak amacıyla kullanılabilirlerdir.

Diğer taraftan yine son yıllarda oldukça gözde olan çevresel amaçlı diğer bir proses solidifikasyon/stabilizasyon prosesidir. Günümüzde bitüminizasyon, emülsifiye asfalt, modifiye sülfür çimentosu, polietilen ekstrüzyonu, pozzolan/portland çimentosu, radyoaktif atık solidifikasyonu, çamur stabilizasyonu, çözünür fosfatlar ve vitrifikasyon/eritilmiş cam gibi çeşitli solidifikasyon/stabilizasyon prosesleri uygulanmaktadır. Yine araştırma grubumuzla yaptığımız bir projede Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) katyonlarının uçucu kül ve kırmızı çamur üzerinde adsorpsiyonu sağlanmış ve daha sonra metal iyonu yüklü adsorbanlar beton harçlarında çimento bazında belli oranlarda kullanılarak beton kütle içinde hapsedilmişlerdir. Daha sonra oluşturulan beton kütleler pH' sı 4 olan karbonik asit, pH' sı 8 olan bikarbonat çözeltisi ve %0,1' lik hümik asit çözeltisi içinde yaklaşık 200 gün bekletilmişlerdir. Bu süre zarfında belli periyotlarla liç çözeltileri değiştirilmiş ve bu çözeltilerde yapılan metal iyonu analizleri neticesinde sadece %1' lik hümik asit çözeltisinde metal iyonuna rastlanmıştır. Beton kütle içerisinde immobilizasyonu sağlanmış olan metal katyonları az da olsa hümat kompleksleri halinde sulu çözeltilere geçmişlerdir(Apak ve ark., 2000).

Toksik ve radyoaktif metal kirliliklerinin mobilizasyonunda (hareketli hale geçişinde) genel olarak organik bileşikler ve özelde hümik ve fülvik asitler önemli rol alabilir. Örneğin nükleer tesislerde çeşitli dekontaminasyon işlemlerinde kullanılan EDTA (etilendiamin tetraasetik asit), nükleer atık olarak depolanmış radyoaktif Co-60'ı mobilize edebilir, çünkü Co(II)-EDTA kompleksi demir ve alüminyum oksitlerin başı çektiği toprak minerallerinde kolay adsorplandığı halde Co(III)-EDTA aynı kolaylıkla tutulmaz ve serbest kalır. EDTA kobalt için yüksek bir ligand alanı sağladığından EDTA varlığında alçak-spin'e zorlanan bir d^7 -iyonu olan Co(II) aşırı (tetragonal) bir bükülmeye uğrar ve bir elektronunu kolayca verir.

Böylece toprak ve yer altı suyunda hareketli olan Co(III)-EDTA kompleksine yükseltgenir (Means ve ark., 1978). Toprakta bulunabilen Mn(IV)-oksitler bu yükseltgenmeyi katalizler. Hanford ve Novovoronezh nükleer tesis atıklarının depolandığı yerlerde bu mekanizmaya uygun radyoaktif kobalt mobilizasyonu gözlenmiştir.

Hümik ve fulvik asitler daha çok sudaki Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II)' nin uzaklaştırılması için kullanılırlar (Rule, 1999). Diğer taraftan hümik asit bitkilerin gelişimi açısından son derece faydalı olması sebebiyle özellikle domates ve salatalık bitkileri için, nitrat ve amonyak azotu içeren ve aşırı kullanımı halinde çevresel anlamda zararlı olan suni gübre yerine kullanılmaktadır (Khazaie ve ark., 2011). Ayrıca çevresel kirlilikleri elimine etmek amacıyla kullanılan mikroorganizmaların aktivasyonunu sağlamak üzere besi yeri olarak kullanım alanı bulur (Jackson, 1993). Mosley yaptığı bir çalışmada yağ atıklarıyla kirlenmiş bölgelerin temizlenmesinde, hümik asit kullanımının standart yöntemlere kıyasla daha ucuz ve etkin bir temizlik sağladığını ifade etmiştir. Hümik asit yağları bakterilerin de yardımıyla yağ asidi ve şekere parçalamaktadır (Mosley, 1998). Son olarak, hümik asit çevresel amaçlı olarak PAH' ların degradasyonunda kullanılır. Şöyle ki, PAH ailesinden bir bileşik olan pirenlerin biodegradasyonla uzaklaştırılması bunların suda çözünür olmamasından dolayı zordur. Çözünürlüğü artırıcı ajan olarak sentetik sürfaktanlar (yüzey aktif maddeler) kullanmak yerine hümik asit kullanılır. Hümik asit piren ile reaksiyona girerek psödo-misel oluşturmak suretiyle pirenin çözünürlüğünü artırır ve böylece mikrobiyal aktivite için uygun ortamı yaratır ve pirenin bozunmasını sağlar (Holman ve ark., 2002).

4. Sonuç

Hümik maddeler, kendi başlarına adsorban özellik gösterebilecekleri gibi kil veya feldspat gibi mineraller tarafından adsorplanarak onların adsorpsiyon özelliklerini değiştirebilirler. Sonuçta ağır metal iyonlarının yeraltı sularından toprak minerallerince adsorpsiyonu, hümik asitler varlığında artabilir veya azalabilir; bu olgu, kil ya da hidrate oksit tipi adsorban yüzey (S), metal iyonu (M) ve hümik asit (HA) arasında oluşabilen ikili (S-M, S-HA, M-HA) ve üçlü komplekslerin (S-HA-M ve S-M-HA) göreceli kararlılıklarına bağlıdır. Söz konusu ikili ve üçlü kompleksler iç-küre kompleksleri olup kararlıdır. Metal köprülü (S-M-HA) üçlü komplekslerin oluşumu daha çok yüzey grupları metal katyonunun koordinasyon küresini tam olarak dolduramamışsa gerçekleşir. Üçlü komplekslerin oluşumu, hemen daima metal adsorpsiyonunu arttıracak yönde etki eder. Yüzeye bağlanmalar hidrate oksit yüzeyindeki -OH gruplarından proton salımına sebep olduğu için ikili ve üçlü komplekslerin oluşumuyla gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonları şiddetle pH'ya bağlıdır. Bu bağımlılık metal ve ligand adsorpsiyonları için karakteristiktir. Hümik asit, asidik bir ligand olması sebebiyle "ligand benzeri adsorpsiyon" özelliği gösterir. Ancak düşük pH' larda çözünürlüğünün de azalıyor olması sebebiyle söz konusu pH' lardaki adsorpsiyon

yüzeyle çökelmesiyle birlikte gerçekleşebilir. Metal katyonlarının adsorpsiyonu endotermik karakterdeyken, humik asidin yüzeye olan etkileşimine ait reaksiyon eksotermik bir reaksiyondur. Metal iyonu, humik asit ve adsorbanın bir arada bulunduğu sistemlerde reaksiyon ürünler lehinedir. Bu da üçlü komplekslerin termodinamik olarak daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bütün bu sözde geçen reaksiyonlar katı ile sıvının temas yüzeyinde gerçekleşir ve bu sebeple de modelleme çalışmaları yapılırken özellikle temas yüzeyindeki çift tabaka kapasitesi (sığası) tayin edilmelidir. Ayrıca modelleme çalışmaları için elzem olan ikinci nokta yüzey asidik özelliklerinin belirlenmesidir. Bütün bu değişkenler belirlendikten sonra ortamdaki metal katyonlarının hidroliz dengeleri ve humik asidin çözünürlük eğrisi de dikkate alınarak modeller oluşturulur. Adsorpsiyon modelleme çalışmaları, toprak ve yeraltı sularından humik asitler varlığında toksik ve radyoaktif metal migrasyon davranışlarını anlamaya da hizmet eder.

Kaynaklar

- Apak R., Güçlü K., Turgut M.H., 1998, Modeling of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) Adsorption on Red Mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 203:122-130.
- Apak R., Tütem E., Kılınçkale F., Ayhan S., Hızal J., Güçlü K., Hügül M., Kalaycı Z., 2000, "Sulardan Ağır Metal Giderilmesinde Kullanılan Metalurjik Katı Atıkların Kararlılaştırma-Katılaştırma Teknolojisiyle Bertaraf Edilmesi", TÜBİTAK, YDABÇAĞ-207.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., 1999, A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Res.*, 33:2469-2479
- Chen J., Liu Q.L., Hu S.R., Ni J.C., He Y.S., 2011, Adsorption mechanism of Cu(II) ions from aqueous solution by glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate porous membrane adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 173:511-519.
- Güçlü K., ve Apak R., 2000, Modeling of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions, *J. Colloid and Interface Sci.*, 228:238-252.
- Güçlü K., ve Apak R., 2003, Modeling the adsorption of free and heavy metal complex-bound EDTA onto red mud by a nonelectrostatic surface complexation model, *J. Colloid and Interface Sci.*, 260:280-290.
- He Y.Y., Wang X.C., 2011, Adsorption of a typical polycyclic aromatic hydrocarbon by humic substances in water and the effect of coexisting metal ions, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 379: 93-101.
- Hızal J., Doktora tezi, 'Kil Mineralleri Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyonunun Modellenmesi, Danışman: Prof. Dr. Reşat APAK, İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000

- Hızal J., Apak R., 2006a, Modeling of Copper(II) and Lead(II) Adsorption on Kaolinite-Based Clay Minerals Individually and in the Presence of Humic Acid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 29 : 1-13.
- Hızal J., Apak R., 2006b, Modeling of cadmium(II) adsorption on clay minerals individually and in the presence of humic acid, *Applied Clay Science*, 32: 232-244.
- Hızal J., Apak R., Hoell W., 2009, Modeling Competitive Adsorption of Copper(II), Lead(II) and Cadmium(II) by Kaolinite-Based Clay Mineral / Humic Acid System, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28:493-506.
- Holman, N., Nieman K., Darwin L., Miller C.D., Martin M.C., McKinney W.R., Sims. R.C., 2002, Catalysis of PAH Biodegradation by Humic Acid Shown in Synchrotron Infrared Studies. *Environmental Science and Technology*, 36: 1276–1280
- Illes E., Tombacz E., 2006, The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, 295:115-123.
- Jackson, W.R., 1993, *Humic Fulvic and Microbial Balance: Organic Soil Conditioning: An Agricultural Text and Reference Book*. Jackson Research Center, Colorado.
- Jada A., Akbourn R.A., Douch J., 2006, Surface Charge and Adsorption from Water onto Quartz Sand of Humic Acid, *Chemosphere*, 64:1287-1295.
- Khazaie H.R., Eyshi Rezaie E., Bannayan M., 2011, Application times and concentration of humic acid impact on aboveground biomass and oil production of hyssop (*Hyssopus officinalis*), *Journal of Medicinal Plants Research*, 5: 5148-5154.
- Ko I., Davis A.P., Kim J.Y., Kim K.W., 2007, Effect of Contact Order on the Adsorption of Inorganic Arsenic Species onto Hematite in the Presence of Humic Acid, *J. Hazardous Materials*, 141:53-60.
- Li Y., Yue Q.Y., Gao B.Y., 2010, Effect of humic acid on the Cr(VI) adsorption onto Kaolin, *Applied Clay Science*, 48:481-484.
- Liang L., Lv J., Luo L., Zhang J., Zhang S., 2011, Influence of Surface –coated Fulvic and Humic Acids on the Adsorption of Metal cations to SiO₂ Particles, *Colloids and Surface A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 389:27-32.
- Means J. L., Crerar, D. A., Duguid, J. O., 1978, Migration of radioactive wastes: Radionuclide mobilization by complexing agents, *Science* 200:1477-1481.
- Mosley, R., 1998, The Effects of Humates on Remediation of Hydrocarbon and Salt Contaminated Soils. *International Petroleum Environmental Conference*.
- Park Y.J., Jung K.H., Park K.K., 1995, Effect of Complexing Ligands on the Adsorption of Cu(II) onto the Silica Gel Surface. I. Adsorption of Ligands, *J. Colloid and Interface Science*, 171:205-210

- Rule J.H., 1999, Trace metal cation adsorption in soils: Selective chemical extractions and biological availability, in: Adsorption and its applications in industry and environmental protection, Vol:2, Ed: Dabrowski A., Elsevier, New York, sayfa: 319-346
- Wang M., Liao L., Zhang X., Li Z., Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite, Applied Clay Science, doi: 10.1016/j.clay.2011.09.012.
- Xu D., Zhou X., Wang X., 2008, Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequence, Applied Clay Science, 39:133-141.
- Yiacoumi S., Chen J., 1999, Modeling of metal ion sorption phenomena in environmental systems, in: Adsorption and its applications in industry and environmental protection, Vol:2, Ed: Dabrowski A., Elsevier, New York, sayfa: 285-317.