



## Ağır Metallerin Çeşitli Gözenekli Malzemeler Üzerinde Adsorpsiyonu

Ayşe Dilek ATASOY<sup>1</sup> , Benan YAZICI KARABULUT<sup>\*2</sup> 

<sup>1,2</sup>Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 63190, Şanlıurfa, Türkiye

(Alınış / Received: 17.01.2019, Kabul / Accepted: 03.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,  
Boksit,  
Montmorillonit kili,  
Tuğla kili

**Özet:** Bu çalışma ile çevre ve insan sağlığı açısından büyük sorunlar oluşturan ağır metallerin oldukça düşük maliyetli, ekonomik ve kolay elde edilebilen malzemeler ile giderilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, ekonomik ve giderim verimi yüksek bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak, sulardan  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  giderimi amaçlanmıştır. Batch metoduna göre yapılan çalışmada adsorban olarak boksit, montmorillonit kili ve tuğla kili kullanılmıştır. Bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit kili üzerindeki adsorpsiyon denge süresine 1 saatte, kurşun ve nikel adsorpsiyonuna 20 dk'da, tuğla kili adsorbanı üzerinde kurşun adsorpsiyonuna 40 dk'da, nikel adsorpsiyonuna ise 4 saatte ulaşılmıştır. Her kil tipi için optimum adsorban dozları belirlenmiştir. Bakır, çinko, kurşun ve nikel ağır metallerinin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile iyi uyum sağladığı görülmüştür.

## Adsorption of Heavy Metals with Various Porous Materials

### Keywords

Adsorption,  
Bauxite,  
Montmorillonite clay,  
Clay brick

**Abstract:** The removal alternatives of toxic heavy metals by the cheap and easy supplied materials were investigated in this study. Especially the heavy metals cause very important problems in the environment. The aim of the study was to remove  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  from the water by the cheap and the effective adsorption method. Batch method was used in the study and several porous materials such as bauxite, montmorillonite clay and clay brick were used as the adsorbents. To reach equilibration time, copper and zinc adsorption on montmorillonite and bauxite took an hour, lead and nickel adsorption on montmorillonite took 20 minutes, lead adsorption on clay brick took 40 minutes and nickel adsorption on clay bricks took 4 hours. Optimum adsorbent doses were determined for each clay type. Experimental data for all heavy metals adsorption on adsorbents fitted well with both Langmuir and Freundlich equations.

### 1. Giriş

Gelişen endüstrilerin çeşitli çalışma alanlarında metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla birlikte atık sulardaki ağır metal miktarları da artmaktadır. Bu durum da insan sağlığı açısından ve doğanın dengesini korumak adına çok büyük riskler taşımaktadır. Özellikle ağır metal endüstrilerinin toprağı ve suyu kirletmesi, havaya karışan zararlı maddelerin yağmur, kar gibi doğa olaylarıyla suya ve toprağına karışması, evsel atık suların toprak ve suya karışması, denize dökülen petrol türevlerinin ve katı atık maddelerin artış göstermesi gibi pek çok örnek, doğanın dengesini bozmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir. Sulardan ağır metal giderim sorunu her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. As, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn gibi çeşitli ağır metallerin toksik ve

kanserojen etkileri vardır. Aynı zamanda canlı organizmalarda birikme eğilimi de gösterirler. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla arttırmaktadır [1].

Adsorpsiyon, atık arıtımında düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebebiyle en çok tercih edilen ileri arıtım yöntemlerinden biridir. Aktif karbon en çok kullanılan adsorban çeşididir. Ancak pahalı ve geri kazanımının zor olması nedeniyle ucuz ve doğal adsorbanlar bulma gereksinimi doğmuştur. Ucuz ve doğal olan bentonit, zeolit gibi killer adsorpsiyon işlemlerinde çoğunlukla kullanılmaktadır [2]. Bamgbose vd. (2010), sulu çözeltilerde demir ve kadmiyum iyonlarını uzaklaştırmak için, 25 °C'de konsantrasyon ve temas süresi gibi parametreler çalışmışlardır. Deneyler batch metodu ile yapılmıştır.

\*İlgili yazar: benanyazici@harran.edu.tr

Sonuçlar metal iyonları adsorpsiyonu için kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu ortaya koymuştur. FTIR çalışmasında kitosan ve metal kitosan komplekslerinin karakteristik pikleri incelenmiştir. Demir ve kadmiyum adsorpsiyon kinetiği tüm konsantrasyon değerleri Langmuir izotermi kullanıldığında tanımlanamamış fakat deneysel veriler Freundlich izotermi için uygun bulunmuştur [3]. Bamidele ve Emmanuel (2010), tarafından yapılan çalışmada sülfat ve fosfatla modifiye edilmiş bentonit kilinin  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  için adsorpsiyon ve katyon değişim kapasitesi incelenmiş ve yüksek adsorpsiyon ve katyon değişim kapasiteleri elde edilmiştir. Parametreler Freundlich ve Langmuir izotermine göre değerlendirilmiş, Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür [4]. Wang ve Li (2011), tarafından yapılan çalışmada, Çin'de Songhua Nehri üzerinde toplanan yüzeysel sediment örneklerinden elde edilen kil minerallerinin adsorpsiyon kapasitesinin işlenmemiş yüzeysel tortulardan Cu ve Zn için sırasıyla 1,6 ve 2,5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir [5]. Tümsek vd. (2012), bentonit, sepiyolit ve zeolit kullanarak sulu çözümlerden nikel iyonlarının giderimi üzerine çalışmışlardır. Çözelti pH değeri ve sıcaklığının adsorpsiyon üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermine göre değerlendirilmiştir. Doğal killerin adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözümlerden ağır metal giderimi üzerine ucuz ve bol bulunan bir alternatif adsorban olduğu görülmüştür [6]. Bir diğer çalışmada bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killer üzerinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan çalışmada denge süresine 1 saat sonunda ulaşıldığı, bakır ve çinko adsorpsiyonunun adsorban dozu ve pH'ın artmasıyla yükseldiği bulunmuştur. Bakır ve çinko adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile iyi uyum sağladığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin  $Cu^{+2}$  giderimi %98,  $Zn^{+2}$  giderimi %97; boksitin ise  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  giderimi %99 olarak bulunmuştur [7]. Baştuğ (2008) ise yaptığı çalışmada, palmiye kökenli aktif karbon üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun çalkalama süresini 40 dk olarak belirlemiştir. Pb iyonları her iki adsorban üzerinde ilk 20 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. 20 dk sonunda Pb iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası olarak 20 dk kabul edilmiştir. Ancak Pb iyonlarının tuğla kili üzerinde 40 dk'ya kadar adsorbe olmaya devam ettiği gözlemlenmiş olup, 40 dk sonunda dönüm noktasına ulaştığı için Pb iyonlarının tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre 40 dk olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Pb iyonları yaklaşık %97,74, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık %98,65 oranında adsorbe olmuştur [8]. Dönmez (2006), yaptığı çalışmada doğal kil minerallerinden olan fosfat kayası, klinoptilolit ve perlit ile atıksulardan  $Pb^{+2}$  iyonlarının 1 g/L adsorban

miktarlarında, 100 mg/L başlangıç  $Pb^{+2}$  çözeltisi konsantrasyonunda adsorpsiyonunu incelemiş, en uygun çalkalama süresini her üç kil minerali için 15 dk belirlemiştir [9]. Yerlikaya (2008), yaptığı çalışmada bor endüstri atığı tarafından nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş, bu iki ağır metalin adsorban tarafından taşınmasını 90 dk içinde dengeye ulaştığını gözlemlemiştir [10]. Benzer alanda yine bor endüstri atığı kullanılarak bakırın adsorpsiyonu incelenmiş ve en uygun adsorban miktarı 2 g/L olarak belirlenmiştir [11]. Doğal bentonit ile atıksudan  $Pb^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada ise adsorpsiyonun 40 dk'da dengeye ulaştığı tespit edilmiştir [12]. Çevik vd. (2008), doğal bentonit minerallerinin nikel iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerinde çalışmış, optimum bentonit miktarını 0,6 g/L olarak belirlemiştir [13]. Argun (2007) yaptığı çalışmada, HCl ile modifiye edilmiş çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş, Freundlich izotermine uyduğunu tespit etmiştir.  $K_f$  değerlerini sırasıyla; 2,65, 2,42 ve 0,61 olarak bulunmuştur [14]. Türkyılmaz (2011), yaptığı çalışmada kurşunun, mordenit kullanılarak sulu çözümlerden adsorpsiyon prosesi ile gideriminin optimizasyonunu Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Toth izotermine uygulayarak değerlendirmiş; kurşun adsorpsiyon verilerinin en iyi Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği bulunmuştur [2].

Adsorpsiyon üzerinde pH etkisi de önemlidir. Bu konuda yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Çirakoğlu (2008), yaptığı çalışmada, valeks tanin reçinesi üzerinde çinkonun adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun pH değerini 4 olarak belirlemiştir. Pb adsorpsiyon çalışmasında pH etkisi tam olarak gözlemlenmemiştir. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde yapılan Ni adsorpsiyon çalışmasında ise en uygun pH değeri her iki adsorban için 9 olarak kabul edilmiştir. Bunun nedeni artan pH ile adsorban yüzeylerinin daha negatif yüklü hale gelmesi ve nikel ile adsorbanların daha kolay etkileşime girebilmesidir [15].

Bu çalışmada amaç; boksit, montmorillonit kili ve tuğla yapımında kullanılan islahiye kili ile bakır, çinko, kurşun ve nikelin adsorpsiyon ile giderim oranlarını belirlemek ve optimum adsorban miktarları ve temas sürelerini ortaya çıkarmaktır. Böylece bölgede bol bulunan, ucuz ve kolay elde edilebilir materyallerin sulardan ağır metal gideriminde kullanım imkânları araştırılacaktır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Numunelerin hazırlanması

Boksit minerali, Seydişehir Alüminyum İşletmelerinden temin edilerek İTÜ maden fakültesi laboratuvarlarında kil boyutunda öğütülmüştür. Saf

su ile yıkanarak etüvde 105 °C'de kurutulmuş ve tekrar ufalanarak kil boyutunda elenmiştir. Yapısında %32,4 böhmite, %26 kaolinite, %24,1 kalsite ve %21,1 hematite bulunduğu belirlenmiştir. Montmorillonit kili, Kanada Saskatchewan Üniversitesi'nde safsızlıklarından arındırılmış ve Çevre Mühendisliği laboratuvarlarına getirilmiştir. Montmorillonit 2:1 tipi kil sınıfına dahildir. Yapısal olarak, oktahedral bir tabaka ile birlikte bulunan alüminyum tabakayı çevreleyen iki tetrahedral yapı silika levhalarından oluşmaktadır. Net yüzey yükü izomorfik yer değiştirme nedeniyle negatiftir. Mineral içeriği %28,6 kalsiyen montmorillonit, %15,1 albit, %13 kuvars ve %8,1 trioktahedral illit yüzdelere sahiptir. Tuğla kili ise Gaziantep ili İslâhiye ilçesi Türkbahçe Köyü'nde faaliyet gösteren İstuk Tuğla Kiremit San. ve Tic. A.Ş. tarafından tuğla imalatı sırasında hammadde olarak kullanılmak üzere aynı adreste bulunan kil ocağından temin edilmiştir. %15,2 düşük kuvars, %34,2 muskovit, %25,6 dolomit ve %21,5 kaolinit içeriğinden oluşmaktadır. Tüm materyaller öğütülüp elendikten sonra 0.02 mm'den küçük boyutlarda hazırlanmış ve adsorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır.

## 2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Cu ve Zn çözeltilerini hazırlamak için (100 mg/L), CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O bileşiminden 392,8 mg; ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O bileşiminden 439,74 mg alınarak 1 L saf suda çözünmüş ve 1'er L'lik Cu ve Zn çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir. Pb ve Ni çözeltilerini hazırlamak için de (100 mg/L), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiminden 0,16 g; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşiminden 0,5 g alınarak 1 L saf suda çözünmüş ve 1'er L'lik Pb ve Ni çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir. Adsorpsiyon testleri Batch metoduna göre yürütülmüştür yani proses kesikli olarak işletilmiştir. Deneylerde 50 ml'lik polipropilen tüpler kullanılmıştır. Adsorpsiyon yüzdeleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{Adsorpsiyon oranı (\%)} = (C_0 - C_t) \times 100 / C_0 \quad (1)$$

C<sub>0</sub>: (mg/L) başlangıç metal konsantrasyonu, C<sub>t</sub>: (mg/L) ise çözeltideki metal konsantrasyonunu göstermektedir. Temas süresini belirlemek için adsorban dozu 10 g/L olarak seçilmiştir. Boksit, montmorillonit ve tuğla kili ile yapılan çalışmalarda 25 ml çözelti ile çalışılmıştır (0,25 g adsorban/25 ml çözelti).

## 2.3. Optimum temas süresi ve adsorban dozu

Zaman çalışmasında Cu ve Zn başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L, Pb ve Ni başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olarak seçilmiştir. Çalkalama işlemleri 150 rpm ayarlı çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığında ve doğal pH değerlerinde çalışılmıştır (Cu+boksit için pH: 5,65,

Zn+boksit için pH: 5,6; Cu+montmorillonit için pH: 5,45, Zn+montmorillonit için pH: 6,30, Ni+montmorillonit için pH: 6,68, Ni+islâhiye tuğla kili için pH: 6,86; Pb+montmorillonit için pH: 6,51, Pb+islâhiye tuğla kili için pH: 6,83). Çalkalama sonrasında çözelti şırınga filtrelerden geçirilmiş ve elde edilen sıvıda Cu ve Zn analizleri Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon marka ICP cihazında yapılmıştır.

Adsorban miktarlarının etkisini belirlemek için başlangıç metal konsantrasyonları 77,6 mg/L Cu, 70 mg/L Zn, 100 mg/L Pb ve 100 mg/L Ni alınarak optimum temas süresince çalkalama yapılmıştır. Tüm kil tipleri için 1 ila 30 g/L aralığında farklı adsorban dozları denenmiştir.

## 2.4. Veri analizi

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre yapılmıştır:

$$(C_e/C_s) = (1/Q_0 \times b) + (C_e/Q_0) \quad (2)$$

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) \times \log C_e \quad (3)$$

Bu denklemlerde b değeri Langmuir sabiti, Q<sub>0</sub> adsorbe edilebilecek olan maksimum Cu, Zn, Pb ve Ni miktarıdır. Denklem C<sub>e</sub>/C<sub>s</sub> ve C<sub>e</sub> değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi 1/Q<sub>0</sub> değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise 1/Q<sub>0</sub>\*b değerini vermektedir. K<sub>f</sub> ve 1/n<sub>f</sub> deneysel Freundlich sabitleri, C<sub>s</sub> (mg/g) kile adsorbe olan miktar, C<sub>e</sub> (mg/ml) ise çözeltideki Cu, Zn, Pb ve Ni miktarı olarak verilmiştir. Denklem log C<sub>e</sub> ve log C<sub>s</sub> arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi 1/n<sub>f</sub> değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, log K<sub>f</sub> değerini verecektir.

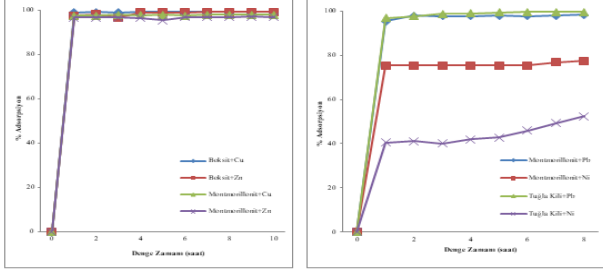
## 3. Bulgular

### 3.1. Adsorpsiyonda çalkalama süresinin etkisi

Cu ve Zn iyonları boksit ve montmorillonit üzerinde ilk 15 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. 1 saat sonra en yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığı için dönüm noktası olarak 1 saat kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit ve boksit üzerinde başlangıç Cu konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık %98 ve %99'u adsorbe olmuştur. Zn konsantrasyonunun ise yine sırasıyla montmorillonit ve boksit üzerinde %97 ve %99'u adsorbe olmuştur. 1 saatten sonra adsorpsiyon değerlerinde değişme olmamıştır (Şekil 1).

Pb iyonları montmorillonit üzerinde ilk 20 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermiş olup tuğla kili üzerinde 40 dk'ya kadar adsorbe olmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. 20 dk. sonunda Pb iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası olarak 20 dk.,

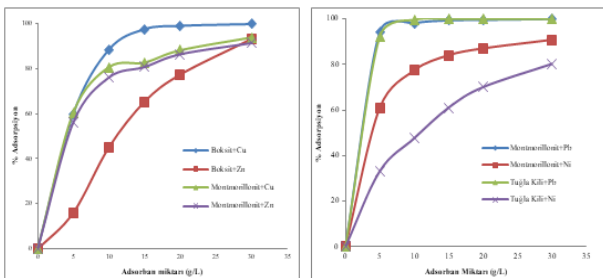
tuğla kili için dönüm noktası 40 dk. olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Pb iyonları yaklaşık %97,74, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık %98,65 oranında adsorbe olmuştur. Ni iyonlarının montmorillonit üzerinde çalkalama süresi 20 dk. olarak kabul edilmiştir. Ni iyonlarının tuğla kili üzerinde adsorbe olması için geçen süre de 4 saat olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Ni iyonlarının yaklaşık %75,30'unun, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık %45,89'unun adsorbe olduğu görülmüştür (Şekil 1).



Şekil 1. Boksit, montmorillonit ve tuğla kili üzerinde zamana bağlı Cu, Zn, Pb ve Ni adsorpsiyon değerleri

### 3.2. Adsorpsiyonda adsorban miktarının etkisi

Başlangıç Cu, Zn, Pb ve Ni konsantrasyonları sırasıyla 77,55, 69,90, 103,2 mg/L ve 92,29 mg/L olarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon değerleri tüm killer için artan kil dozu ile belirli oranlarda artmıştır. Bu durum, artan adsorban konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon için gereken spesifik yüzey alanının da artması ile açıklanabilir. Ancak, belirli bir değerden sonra bir dönüm noktasına ulaşılmıştır (Şekil 2). Montmorillonit üzerinde Cu ve Zn adsorpsiyonu ve boksit üzerinde Cu adsorpsiyonu 10 g/L dozu için %70'in üzerinde iken, boksit üzerinde Zn adsorpsiyonu %45 düzeyinde kalmıştır. Her iki kil için 30 g/L adsorban miktarlarında maksimum adsorpsiyona ulaşılmıştır, ancak bu değer ekonomik olmayacağı düşünülmüştür.



Şekil 2. Adsorban miktarlarına bağlı olarak Cu, Zn, Pb ve Ni adsorpsiyon değerleri

Montmorillonit üzerinde Pb adsorpsiyonu adsorban miktarı arttıkça yükselmiş ancak 10 g/L adsorban miktarında %98,12 adsorpsiyon düzeyinde iken daha sonra pek fazla değişim olmamıştır. Montmorillonit üzerinde Ni adsorpsiyonu için en uygun adsorban miktarı %84,03 adsorpsiyon verimini veren 15 g/L değeri kabul edilmiştir. Tuğla kili üzerinde Pb

adsorpsiyonu için adsorban miktarı montmorillonit kili gibi 10 g/L, Ni adsorpsiyonu için %61,04 adsorpsiyon verimini veren 30 g/L adsorban miktarı kabul edilmiştir. Farklı kil ve metaller ile yapılan çalışma sonuçlarına göre belirlenen ve en yüksek adsorpsiyonun sağlandığı "optimum adsorban miktarları" Tablo 1'de sunulmuştur. Bundan sonra yapılan çalışmalarda bu optimum dozlar kullanılmıştır.

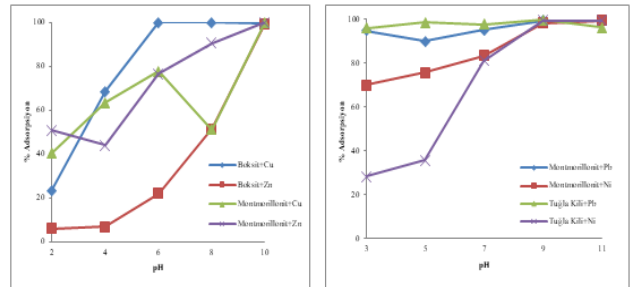
Tablo 1. Farklı killer için belirlenen optimum adsorban miktarları

Çalışmanın yapıldığı kil ve metal ikilisi	Optimum adsorban miktarı (g/L)
Montmorillonit+Pb	10
Montmorillonit+Ni	15
Montmorillonit+Cu	10
Montmorillonit+Zn	10
Boksit+Cu	10
Boksit+Zn	30
Tuğla kili+Pb	10
Tuğla kili+Ni	30

### 3.3. Adsorpsiyonda pH etkisi

Üç kil tipi üzerinde ağır metal adsorpsiyonunda pH etkisi Şekil 3'te görülmektedir. pH 2 iken boksit ve montmorillonit üzerinde Cu adsorpsiyonu sırasıyla, %23 ve %40, Zn adsorpsiyonu ise %6 ve %21 bulunmuştur. Cu ve Zn adsorpsiyonu, boksit ve montmorillonit üzerinde pH değeri yaklaşık olarak 11 seviyelerinde maksimum düzeye ulaşmıştır. Cu ve Zn'nin özellikle boksit üzerindeki adsorpsiyon kapasiteleri pH artışından büyük oranda etkilenmişlerdir. pH değeri 2'den 11'e yükselirken Cu %41'den %98'e, Zn adsorpsiyonu ise %6'dan %100'e yükselmiştir. Bu durum iyon yüklerinin, adsorban yüzeyindeki elektriksel çekim kuvvetini büyük oranda etkilediğini ve değiştirdiğini ortaya koymaktadır (Şekil 3).

Hem montmorillonit hem de tuğla kili için Ni ve Pb adsorpsiyonunda pH etkisi beklenildiği gibi gerçekleşmiş olup, pH değeri 3'ten 11'e yükselirken, Ni iyonlarının adsorpsiyonunun montmorillonit için adsorpsiyon yüzdesi %70,24'ten %99,59'a, tuğla kili üzerinde ise %28,37'dan %99,59'a yükseldiği görülmektedir. Pb iyonlarının adsorpsiyonunun montmorillonit için adsorpsiyon yüzdesi %95,08'den %99,53'e, tuğla kili için ise %96,09'dan %96,47'ye yükseldiği görülmüştür (Şekil 3).



Şekil 3. Boksit, montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Cu, Zn, Pb ve Ni adsorpsiyonunun pH ile değişimi

**Tablo 2.** Bakır, Çinko, Kurşun ve Nikel adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

Adsorban	$K_f$ (mL/g)	$\log K_f$ (mL/g)	$n_f$	$1/n_f$	$R^2$
Boksit (Cu)	4,179	0,6211	4,098	0,244	>0,97
Montmorillonit (Cu)	1,978	0,2964	2,088	0,4788	>0,96
Boksit (Zn)	2,882	0,4597	6,230	0,1605	>0,95
Montmorillonit (Zn)	1,868	0,2715	2,037	0,4907	>0,98
Montmorillonit (Pb)	7,967	0,9013	2,911	0,3435	>0,86
Tuğla Kili (Pb)	9,729	0,9881	5,637	0,1774	>0,90
Montmorillonit (Ni)	1,548	0,1898	2,045	0,4891	>0,97
Tuğla Kili (Ni)	1,029	0,0126	3,341	0,2993	>0,98

**Tablo 3.** Bakır, Çinko, Kurşun ve Nikel adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

Adsorban	$Q_0$ (mg/g)	$1/Q_0$ (g/mg)	$b$ (L/mg)	$1/Q_0*b$ (g/L)	$R^2$
Boksit (Cu)	9,115	0,1097	0,757	0,1448	0,98
Montmorillonit (Cu)	8,136	0,1229	0,402	0,3052	0,96
Boksit (Zn)	5,197	0,1924	1,095	0,1756	0,99
Montmorillonit (Zn)	4,290	0,1298	0,386	0,3356	0,95
Montmorillonit (Pb)	37,313	0,0268	0,252	0,1064	0,98
Tuğla Kili (Pb)	25,062	0,0399	7,634	0,0983	0,98
Montmorillonit (Ni)	24,938	0,0401	0,028	1,4469	0,97
Tuğla Kili (Ni)	3,398	0,2943	0,169	1,734	0,97

### 3.4. Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi

Bakır ve çinko adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için Freundlich adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ( $R^2>0,95$ ). Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu  $K_f$  değeri 4,179 ve 2,882 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur (Tablo 1). Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uyduğu ve montmorillonit üzerinde nikel adsorpsiyonunun  $K_f$  değerinin 1,548, tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunun  $K_f$  değerinden 1,029 yüksek bulunmasıyla Ni adsorpsiyonunda montmorillonitin tuğla kiline göre adsorplama kapasitesi daha yüksek olduğu görülmüştür. Kurşununun (Pb) tuğla kili ve montmorillonit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon katsayıları sırasıyla 9,729 ve 7,967 olarak bulunmuştur. Kurşun adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyumu  $R^2=0,98$  ile daha yüksek olmuştur (Tablo 2).

### 3.5. Langmuir izotermine göre değerlendirilmesi

Bakır ve çinko adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için Langmuir adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ( $R^2>0,95$ ). Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu  $Q_0$  değeri 9,115 ve 5,97 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur (Tablo 3). Kurşun ve nikel adsorpsiyonunun her iki adsorban üzerinde Langmuir izotermine uygunluk sağladığı; montmorillonit üzerinde, kurşun ve nikel adsorpsiyonu sırasıyla  $Q_0$  değeri 37,313 ve 24,938 ile tuğla kilinden daha yüksek bulunarak montmorillonitin kurşun ve nikeli adsorplamada tuğla kilinden daha yüksek kapasitede olduğu anlaşılmaktadır.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, bakır çinko, kurşun ve nikelin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla, düşük

maliyetli birer malzeme olan montmorillonit, tuğla kili ve boksit kullanılarak en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmeye çalışılmıştır. Cu ve Zn için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri 1 saat olarak esas alınmıştır.  $Pb^{+2}$  iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası 20 dk, tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre ise 40 dk olarak kabul edilmiştir.  $Ni^{+2}$  iyonlarının montmorillonit üzerinde çalkalama süresi 20 dk, tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre ise geçen süre 4 saat olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarını belirlemek için yapılan deneylerde ise, 10 g/L'lik adsorban dozunda Cu, Zn ve Pb konsantrasyonlarının yaklaşık büyük bir kısmı adsorbe olduğundan, sonraki çalışmalar da adsorban miktarları 10 g/L olarak seçilmiştir. Montmorillonit üzerinde nikel adsorpsiyonu için dönüm noktası pek belirgin olmadığı için en uygun adsorban miktarı %84,03 adsorpsiyon verimini veren 15 g/L, tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunda 30 g/L adsorban miktarı kabul edilmiştir. Optimum adsorban dozları belirlendikten sonra bu miktarların üzerinde malzeme kullanımı önerilmemektedir. Giderim maliyetlerini arttıracığı ve kirlenmiş adsorban malzemenin son bertarafında yaşanacak sıkıntılar da göz önünde bulundurularak optimum dozların uygulanması önem arz etmektedir. Adsorpsiyonda pH'nın etkisini ve en uygun değeri belirlemek için yapılan deneylerde, pH değeri boksit üzerinde Cu ve Zn için sırasıyla 7,5 ve 10,9, montmorillonit kili üzerinde ise 10,9 ve 10,6 olarak tespit edilmiştir. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde yapılan nikel adsorpsiyon çalışmasında en uygun pH değeri her iki adsorban için 9 olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit ve boksit üzerinde başlangıç Cu konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık %98 ve %99'u adsorbe olmuştur. Zn konsantrasyonunun ise yine sırasıyla montmorillonit ve boksit üzerinde %97 ve %99'u adsorbe olmuştur.

Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin  $Pb^{+2}$  giderimi %97,74,  $Ni^{+2}$  giderimi %75,30; tuğla kilinin  $Pb^{+2}$  giderimi %98,65,  $Ni^{+2}$  giderimi ise %45,89 olarak bulunmuştur. Boksit ve montmorillonit kili üzerinde Cu ve Zn adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi yapılmış ve çıkan değerler ( $R^2 > 0,95$ ) adsorpsiyonun her iki izoterm de uyduğunu göstermiştir. Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur. Montmorillonit üzerinde, kurşun ve nikel adsorpsiyonu tuğla kilinden daha yüksek çıkmıştır.

#### Kaynakça

- [1] Fırat, B., 2007. Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 154s, Ankara.
- [2] Türkyılmaz, H., 2011. Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 85s, Isparta.
- [3] Bamgbose, J. T., Adewuyi, S., Bamgbose, O., Adetoye, A. A., 2010. Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. African Journal of Biotechnology, 9(17): 2560–2565.
- [4] Bamidele, I., Unuabonah, I. E., Olu-Owolabi, B. I., 2010. Adsorption of  $Zn^{+2}$  and  $Cu^{+2}$  onto sulphate and phosphate-modified bentonite. Applied Clay Science, 51: 170-173.
- [5] Wang, X., Li, Y., 2011. Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals. Journal of Hazardous Materials, 189(2011): 719–723.
- [6] Tümsek, F., Karabacakoğlu, B., 2012. Nikel (II) iyonunun sulu ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile giderilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14(2):1-6.
- [7] Bilgiç, B., 2013. Bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killer üzerinde adsorpsiyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 78s, Şanlıurfa.
- [8] Baştuğ, F., 2008. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyonu ile ağır metal giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, Isparta.
- [9] Dönmez, R., 2006. Doğal kil mineralleri kullanarak atık sulardan kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 117s, Manisa.
- [10] Yerlikaya, E., 2008. Atık sulardan nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 69s, Kütahya.
- [11] Karakaya, G., 2008. Atık sulardan bakır (II) ve kobalt (III) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Kütahya.
- [12] Özcan, A. S., 2010. Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği. BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(2): 85-97.
- [13] Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., BİLGİLİ, S., 2008. Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi, Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul.
- [14] Argun, M. E., 2007. Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar kullanarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 170s, Konya.
- [15] Çırakoğlu, S., 2008.  $Zn^{+2}$ 'nin valeks tanin reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106s, Sakarya.