

Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği

Asiye Safa Özcan¹

Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Yunusemre Kampüsü, 26470 Eskişehir.

Özet

Doğal bentonit, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığından, kolaylıkla bulunabilmesinden ve fiyatının ucuz olmasından dolayı ağır metallerin giderilmesinde en çok kullanılan adsorbanlardan biridir. Bu çalışmada, doğal bentonit öncelikle Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışınları kırınımı (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ve termogravimetrik (TG) analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra doğal bentonit, farklı pH, sıcaklık ve derişimlerde sulu çözeltiden kurşun(II) iyonlarını adsorplama yeteneğinin belirlenmesi için adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğal bentonitin sulu çözeltiden ağır metallerin giderimi için etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, karakterizasyon, adsorpsiyon, ağır metal, kurşun(II) iyonları.

The Characterization of Natural Bentonite and Its Adsorption Ability of Lead(II) Ions

Abstract

Natural bentonite is one of the most commonly used adsorbent in the removal of heavy metals because of its low cost, easily availability and high mechanical and chemical stability. In the present study, natural bentonite was firstly characterized by using Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and thermogravimetric (TG) analysis methods. Secondly, natural bentonite was used as an adsorbent for the determination of the adsorption ability of lead(II) ions from aqueous solution at various pHs, temperatures and concentrations. The obtained results indicate that natural bentonite is an effective adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions.

Keywords: Bentonite, characterization, adsorption, heavy metal, lead(II) ions.

¹ Asiye Safa ÖZCAN, asozcan@anadolu.edu.tr

1. Giriş

Yüzyıllar boyunca zararlı etkileri bilinmeden ağır metaller, takı ve silah gibi birçok eşya yapımında kullanılmıştır. Endüstrileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlamasıyla ağır metal kirliliği yüksek boyutlara ulaşmış ve bunun neden olduğu daha önceden bilinmeyen zehirlenmeler ortaya çıkmıştır. Ticari ve endüstriyel aktivitelerin artmasıyla da ağır metaller en önemli çevre kirleticilerinden biri olmuştur. Son yıllarda dünya nüfusundaki hızlı artış, buna bağlı olarak enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği, tarım ilaçlarının ve kimyasal gübrelerin kullanımı ve teknolojik ürünler çevre kirliliği sorununun önemini iyice arttırmakta ve pek çok zararlı atık oluşumuna yol açmaktadır. Özellikle tarımda kullanılan kimyasal gübreler içeriğinde; civa, kurşun ve diğer ağır metalleri bulundurmaktadır ve bu kimyasallar yağmur suları ile toprağın altına geçerek yeraltı sularının kirlenmesine neden olabilmektedir. Bu tür katı ve sıvı atıklar bilinen klasik arıtım süreçleri ile yeterli düzeyde arıtılamamakta, etkili bir arıtım ise ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstriyel kuruluşun önemli bir sorunu olan atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik ve uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik bilimsel araştırmalar yapılmaktadır.

Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atık sularında ağır metal içeren çimento, demir-çelik, cam endüstrileri ve çöp ve atık yakma tesisleri vb. gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik, kadmiyum ve gümüş gibi metal iyonlarını bulundurmaktadır. Bu tür atıkların etkili bir arıtım yapılmadan göl, nehir, deniz ve okyanus gibi alıcı ortamlara verilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik etkiler yaratmaktadır. Ayrıca arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanamayan bu tür dayanıklı maddeler, özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb.) içinde çok küçük miktarlarında bile toksik etki yaptığı için arıtımı engellediği görülmektedir. Metal kirliliği içeren atık suları; başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir-çelik, bakır, çinko, krom vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun-batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık ve tekstil endüstrileri oluşturmaktadır [1].

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Eser elementler gibi bazı ağır metaller (Örneğin; bakır, selenyum, çinko vb.) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için elzemdirler. Bununla birlikte yüksek derişimlerde ağır metal zehirlenmesi oluşabilmektedir.

Ağır metaller son yıllarda çevreyi oluşturan zincirin her halkasına girmişlerdir. Bunlar; su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Ağır metaller yalnızca sulu yaşama olan zararları ve bitkiler üzerindeki toksik etkileri ile değil, aynı zamanda toprakta birikme potansiyeli ve insan besinlerine girebilmesi ile de önemlidir. Bununla birlikte hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol veya toz olarak solunurlar [2,3]. Söz konusu elementlerden

bazıları canlı dokularında eser element veya mikro element olarak adlandırılmakta ve kültür bitkileri tarafından küçük çapta da olsa besin amacı ile adsorbe edilmektedirler. İnsan ve hayvan dokularında da bu elementlerin eser miktarları gerekli, fakat gerek biyolojik birikim süreci ve gerekse canlıların bu elementlerin yoğun olarak buldukları ortamlarda doğrudan olumsuz etkileri altında kalmaları önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Üstelik bu etkinin doğal ortamlarda kalıcı olabileceği göz önünde tutulursa, sorunun boyutları daha net bir şekilde anlaşılabilir. Bu tür ağır metaller; insan, bitki ve hayvan sağlığını önemli ölçüde tehdit etmektedirler. Ağır metallere birisi olan kurşun; hava, su, toprak ve solunum yolu ile besinlere karışarak biyolojik sistemlere girmekte ve son derece zehirleyici etkilere yol açmaktadır. Kurşun, atmosfere metal ve bileşik olarak yayılan ve her durumda toksik özellik gösteren ve çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Kurşun madenciliği ve işlenmesi, ergitme, pirinç malzeme, akümülatör, batarya ve kurşun alkali üretimi, kaynak ve lehim işleri, kurşunlu boya yapımı ve kullanımı, matbaacılık, seramik ve plastik endüstrisinde kullanımı, yiyecek kaplarının, su borularının ve tel kabloların kurşunla kaplanması vb. işlemler kurşun kirlenmesine neden olarak çevreyi etkilemektedir.

Kurşun; kemik, karaciğer, böbrek ve kaslarda biriken bir metaldir. İnsan sağlığına birçok zararlı etkisi vardır. Normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilmektedir. Bu nedenle kullanım sularının kurşunsuz olması istenir, ancak 0,05 ppm izin verilebilir bir sınır değerdir. Hayvanlara verilen içme sularında bu değer 0,5 ppm, sulama sularında ise 5 ppm'dir. Bunun yanı sıra kurşunun toksisitesini; kurşunun çözünmüş halde veya bir bileşiği halinde bulunması, bu bileşiğin türü, ortamın pH'sı ve diğer toksik elementlerin varlığı etkilemektedir [2,3]. Kurşun zehirlenmesi ile hipertansiyon, bulantı, obezite ve davranış bozukluğu gibi pek çok rahatsızlıklar oluşur. Endüstriyel atık sulardaki kurşun iyonu derişimi 200-500 ppm aralığındadır. Bu aralık çok yüksek olup, 0,1-0,05 ppm değerlerine indirilmesi gerekmektedir [4-7].

Ağır metal iyonlarını kirli sulardan uzaklaştırmak için; çöktürme, iyon değişimi, koagülasyon, kompleksleştirme, ters osmoz, elektrodializ ve çözücü ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Tüm bu yöntemlerin, iyonların tamamının giderilememesi, yüksek kirlilik düzeylerinde etkin olamamaları, yüksek enerji tüketimi ve oluşan toksik çamur veya atıksuyun tekrar arıtılması gibi dezavantajları vardır. Adsorpsiyon yöntemi ise; kullanılan adsorbanın ucuz ve bol miktarlarda bulunabilmesi, hızlı sonuç vermesi, tekrarlanabilirliği ve kolay uygulanabilirliği ile en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Ağır metaller, sulu çözeltilerden çeşitli adsorbanlar kullanılarak uzaklaştırılabilirler. Bu amaçla; aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, kil mineralleri vb. gibi çeşitli adsorbanlar kullanılabilir [8]. Çok düşük derişimlerde uygulanabilirliği, çok az miktarda tortu oluşumu, kullanılan adsorbanın geri kazanımı ve düşük maliyeti bu yöntemin en önemli avantajlarıdır [9]. Bu işlem, suda ve havada kirliliği en aza indirebilmek adına global bir önem taşımaktadır [10]. Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorban aktif karbon olmasına karşın, aktif karbonun ekonomik yönden pahalı olması ve geri kazanımındaki zorluklar, araştırmacıları yeni, ucuz, doğal ve yerel adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu tür adsorbanların bir türü olan killer (bentonit, sepiyolit, zeolit, illit vb.) bu amaçla sıklıkla kullanılmaktadır [11].

Killer, sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm'den küçük olan çok ince taneli silikat mineralleridir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu

minerallerin içerisinde ihmâl edilemeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunmaktadır. Tüm kil minerallerinin iki farklı yapıtaşından oluştuğu belirlenmiştir. Düzgün dörtyüzlü olan birinci yapıtaşının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunmaktadır. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak koşuluyla köşelerinden altılı halkalar halinde birleşmesiyle tetrahedral tabaka veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Düzgün sekizyüzlü olan ikinci yapıtaşının merkezinde alüminyum iyonu ve köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunmaktadır. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedral tabaka veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Yük denkleğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedrallerin yalnızca $2/3$ 'nün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyumun yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedralin merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası oluşur. Kil mineralleri bu tabakaların yapılarına göre; iki tabakalı, üç tabakalı ve karışık tipte olabilir. İki tabakalı kil minerallerinde birim hücre bir tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı killerde iki tetrahedral ve bir oktahedral tabaka bulunur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir [12].

Montmorillonit kristali alttan ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gibbsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gibbsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Alüminyumca zengin volkanik kül ile lavların ayrışmasından oluşan, ağırlıklı olarak smektit grubu kil minerallerinden meydana gelen ve diğer kil minerallerini de içeren killerin kalitelerini fazla bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit, yer değiştirerek başka yabancı maddelerle birlikte bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına da bentonitik kil denir [12]. Ülkemizin çeşitli yörelerinde halkımızın kullandığı baş kili, çamaşır kili, bebe toprağı ve pekmez toprağı gibi killer de genellikle bentonitik killerdir. Mineralojik olarak; büyük oranda montmorillonit içeren killer “bentonit” olarak tanımlanır [13]. Bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek plastikliğe sahip olması, endüstride geniş kullanım alanı bulmasına yol açar. Bentonitler endüstride; yağların ağartılmasında, katalizörlerin hazırlanmasında, hampetrolün arıtılmasında, şarabın berraklaştırılmasında, evcil hayvan barınaklarındaki kokunun giderilmesinde, atık suyun arıtılmasında vb. alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır.

Kil minerallerinin genel yapısında, katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki tetrahedral yapıların bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alümina tabakasındaki Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesi nedeniyle yapıda negatif yük fazlalığı meydana gelmektedir. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek yapıda elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden, bu katyonlar değişebilen katyonlar olarak adlandırılmaktadır [12].

Bu çalışmada, öncelikle smektit grubunda yer alan doğal bentonit farklı yöntemler kullanılarak karakterize edilmiş, daha sonra da doğal bentonit, sularda kirlilik yaratan ve bir ağır metal olan Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde adsorpsiyona pH, sıcaklık ve derişim etkileri araştırılmıştır.

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Adsorbanın hazırlanması

Deneysel olarak kullanılan doğal bentonit, Çanakkale yöresinden temin edilmiştir. Doğal bentonit, ilk olarak deiyonize su ile yıkanıp, süzgeç kâğıdından süzülüp ve sonra bir kapsüle alınarak 110°C'de Binder marka etüvde 3 saat bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra değirmende öğütülmüş ve 63 µm'lik bir elekten (Fritsch) elenmiştir. Son olarak deneylerde kullanılmadan önce 110°C'deki etüvde tekrar kurutularak ağzı kapaklı şişelerde saklanmıştır.

2.2. Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kimyasal bileşimi

Doğal bentonitin karakterizasyonu amacıyla ilk önce; 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu ile BET (Brunauer-Emmett-Teller) yöntemi (Quantachrome Nova 2200E Surface Area&Pore Size Analyzer) kullanılarak özgül yüzey alanı hesaplanmıştır. Daha sonra Bohem titrasyon yöntemi ile killerde son derece büyük bir öneme sahip olan katyon değişim kapasitesi (KDK) belirlenmiştir [14]. Bu yöntemle göre bentonitten 0,1 g tartılıp bir erlenmayere konulmuş ve üzerine 20 mL, 0,1 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. Çözeltinin dengeye gelmesi için çözelti 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışım süzülüp ve çözeltide kalan NaOH derişimi, 0,1 M HCl çözeltisi ile fenolftalein indikatörü eşliğinde titre edilerek belirlenmiştir. Buradan harcanan NaOH miktarının bulunmasıyla, Na⁺ iyonu ile yer değiştiren katyonlar için bentonitin KDK'sı hesaplanmıştır.

Doğal bentonitin yapısında bulunan metal oksit bileşimleri enerji dispersive X-ışınları spektrometresi bağlantılı taramalı elektron mikroskopu (SEM-Cam Scan S4) ile analiz edilmiştir. Bentonitte kristalin fazın varlığı Cu K_α radyasyonu kullanılarak X-ışınları difraktometresinde (XRD-Rigaku Rint 2000) belirlenmiştir.

Doğal bentonitin Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu Perkin Elmer marka, Spektrum 100 model FT-IR (Waltham, USA) cihazında KBr ile pelet haline getirilerek alınmıştır. Ayrıca doğal bentonitin termogravimetrik analizi (TG) Setaram marka, Labsys TGDTA model thermal analyzer (Caluire, France) cihazında 40-1000°C sıcaklık aralığı ve 10°C dk⁻¹ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

2.3. Adsorpsiyon deneyleri

Bu çalışmada kirliliğe neden olan kurşun(II) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Deneysel olarak Aldrich firmasından alınan Pb(NO₃)₂ tuzundan hazırlanan 1000 ppm'lik stok çözelti ve bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltiler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri için öncelikle uygun pH'ı belirlemek amacıyla, 20°C'de ve farklı pH'larda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunun için 100 mL'lik erlenmayere, 100 ppm derişiminde kurşun(II) iyonları içeren çözeltiden 50 mL alınarak üzerine 0,05 g doğal bentonit eklenmiştir. Karışımın pH'sını, istenilen pH değerlerine ayarlamak için, farklı derişimlerdeki HCl veya NaOH veya sodyum asetat tampon çözeltilerinden uygun miktarlarda eklenerek 60 dk boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım kaba süzgeç kâğıdından süzülerek süzüntüler uygun oranda seyreltilmiş ve bu örnekler, Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (Perkin Elmer AAnalyst 800) kullanılarak analiz edilmişlerdir.

Bu çalışmadaki çözeltiler ppm düzeyinde olduğu için örnekler hava-asetilen alevinde analiz edilmiştir. Cihazda analiz yapılırken, öncelikle kurşun metalinin oyuk katot lambası cihaza takılmıştır. Cihazda çalışma akımı 7,5 mA ve dalga boyu olarak da 283,3 nm seçilmiştir. Analiz için, kurşun(II) iyonlarının standart çözeltileri hazırlanmış ve metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okumalar yapılmıştır. Elde edilen verilerden cihazdaki yazılım programı kullanılarak derişime (C) karşı absorpsiyon (A) değerleri grafiğe geçirilmiş ve böylece kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Her deney sonrasındaki süzöntü analizlerinden önce, bu kalibrasyon grafiği tekrar oluşturulmuştur. Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan metal iyonu derişimi, gerekli oranlardaki seyreltmeler yapıldıktan sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak belirlenmiş ve buradan adsorbanın adsorpladığı miktarlar hesaplanmıştır.

Deneylerde sabit sıcaklık ve pH'da, farklı derişimlerdeki (100 ppm, 125 ppm, 150 ppm ve 175 ppm) 1 L'lik kurşun(II) iyon çözeltileri, 1 g adsorban eklenmesiyle karıştırılmıştır. Belirli aralıklarla karışımdan örnekler alınıp, uygun oranlarda seyreltilerek AAS'de analiz edilmişlerdir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Adsorbanın karakterizasyonu

Deneylerde adsorban olarak kullanılan doğal bentonitin özgül yüzey alanı BET (Brunauer-Emmett-Teller) yöntemi kullanılarak $78,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bulunmuştur. Bentonitin kation değişim kapasitesi (KDK) Bohem titrasyon yönteminden $111,3 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ hesaplanmıştır.

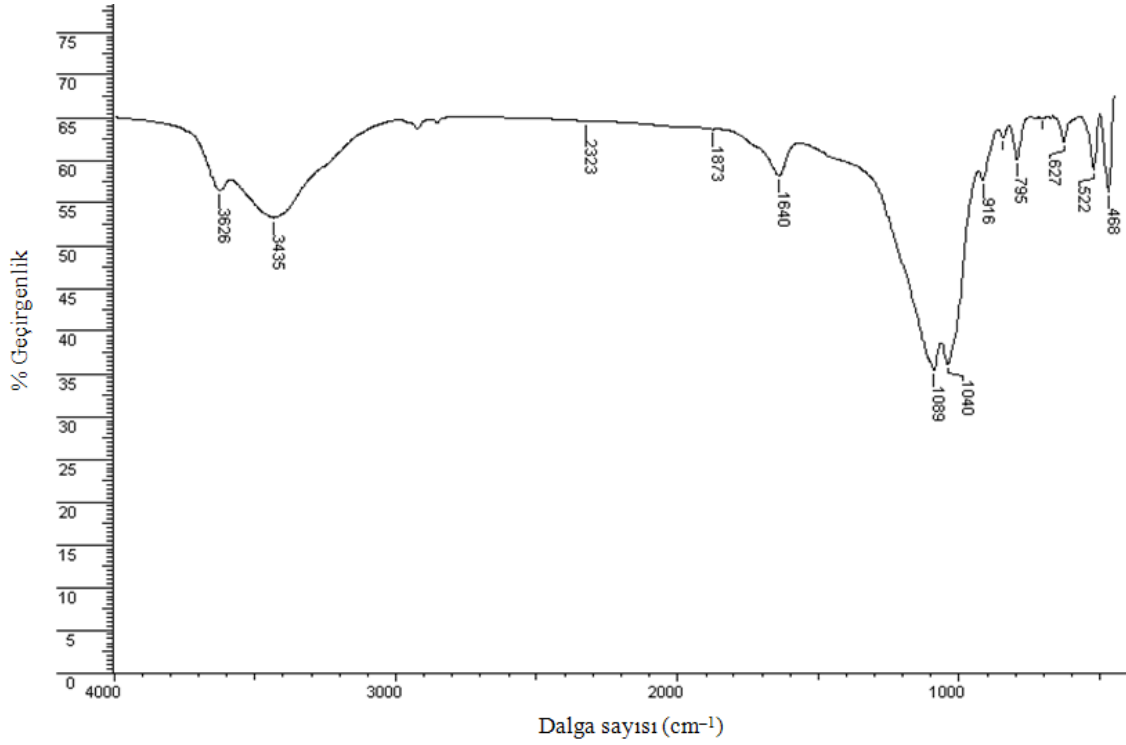
Doğal bentonitin taramalı elektron mikroskopu (SEM) bağlantılı dispersive X-ışınları spektrometresi kullanılarak elde edilen kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Doğal bentonitin kimyasal bileşimi.

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Ateş kaybı
% Bileşim	70,75	16,18	2,12	1,62	1,25	0,70	0,18	0,11	6,63

Tablo 1'de verilen doğal bentonitin metal oksit bileşimi incelendiğinde kildeki ana bileşenin; silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) olduğu ve Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO ve TiO₂'nin de safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. XRD sonuçları ise bentonit yapısının çoğunluğunun montmorillonitten oluştuğunu ve yapıda serbest halde kuvars bulunduğunu göstermektedir. Bu verilere göre adsorpsiyon için önemli olan başlıca türlerin SiO₂ veya Al₂O₃ olduğu söylenebilir.

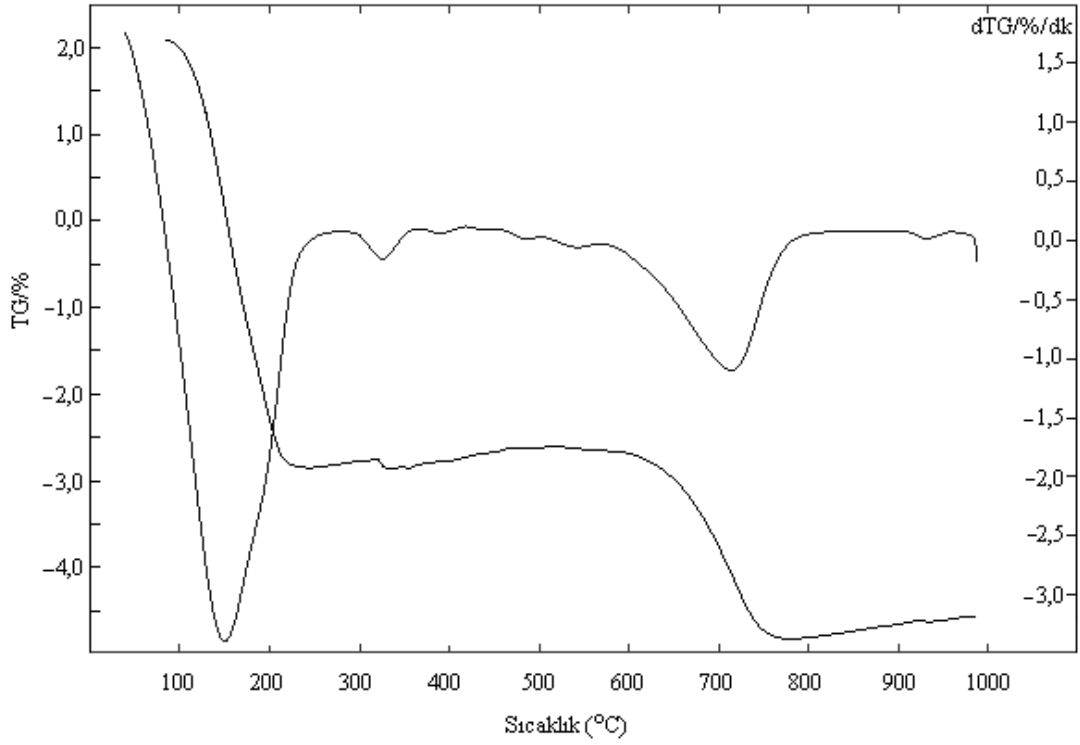
Doğal bentonitin içerdiği fonksiyonel grupları bulmak amacıyla alınan FT-IR spektrumu Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Doğal bentonitin FT-IR spektrumu.

Doğal bentonitin FTIR spektrumunda (Şekil 1) 3435 ve 3626 cm^{-1} 'de Si-O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin gerilim titreşim bandı gözlenmiştir. 3435 cm^{-1} 'de ise adsorplanan su moleküllerinin yayvan bandı gözlenmiştir. 1640 cm^{-1} 'de gözlenen band suyun hidroksilinin deformasyon bandıdır. 1040 cm^{-1} dolaylarında gözlenen oldukça büyük pik, tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşimiyle ilgilidir. Son olarak 522 cm^{-1} ile 468 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırasıyla oktahedral Si-O-Al ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinin varlığını göstermektedir.

Doğal bentonitin termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz ile ilgili olan pikleri Şekil 2'de sunulmaktadır.



Şekil 2. Doğal bentonit için TG ve DTG eğrileri.

Doğal bentonite ait TG ve dTG eğrileri incelendiğinde (Şekil 2), 100-200°C sıcaklık aralığında adsorplanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybı (%6,23) görülmektedir. 600-800°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı (%5,80) ise yapıdaki –OH gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

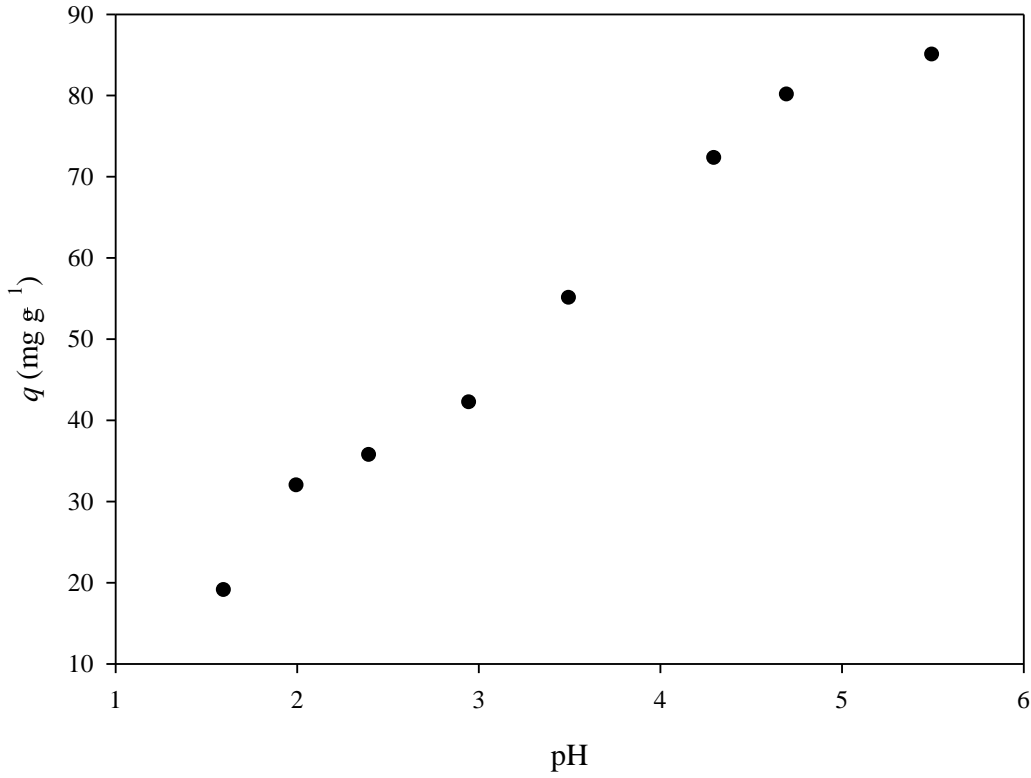
3.2. Adsorpsiyona pH etkisi

Adsorpsiyona pH etkisi için; bentonit üzerine farklı pH'larda, 100 ppm kurşun(II) iyonlarını içeren çözeltiler 60 dk karıştırılmış ve elde edilen adsorpsiyon sonuçları Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Bentonit üzerine farklı pH'larda 100 ppm kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon sonuçları.

pH	q (mg g^{-1})
1,60	19,00
2,00	31,90
2,40	35,65
2,95	42,12
3,50	55,00
4,30	72,22
4,70	80,02
5,50	84,95

Tablo 2'den yararlanılarak çizilen Şekil 3'de bentonit üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi gösterilmektedir.



Şekil 3. Bentonit üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi.

Şekil 3'den de görüldüğü gibi kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için pH arttıkça adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Bununla birlikte, düşük (asidik) pH'larda adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. Asidik pH'larda adsorpsiyonun çok az olmasının nedeni, asidik ortamda H_3O^+ iyonu derişimi çok fazla olduğu için, adsorban yüzeyinin uç kısımlarının protonlanarak pozitif yük kazanmasıdır. Bu durumda +2 yüklü olan kurşun(II) iyonlarının yüzeyle etkileşimi minimum düzeydedir. Buna karşın, daha yüksek pH'larda yüzeyin pozitif yükü azalacağından etkileşim artmaktadır. Ağır metaller, yüksek pH'larda çözünmeyen hidroksitleri halinde çöktüklerinden dolayı deneysel çalışmalarda optimum pH, 5,50 olarak kabul edilmiştir.

3.3. Adsorpsiyona sıcaklık ve derişim etkisi

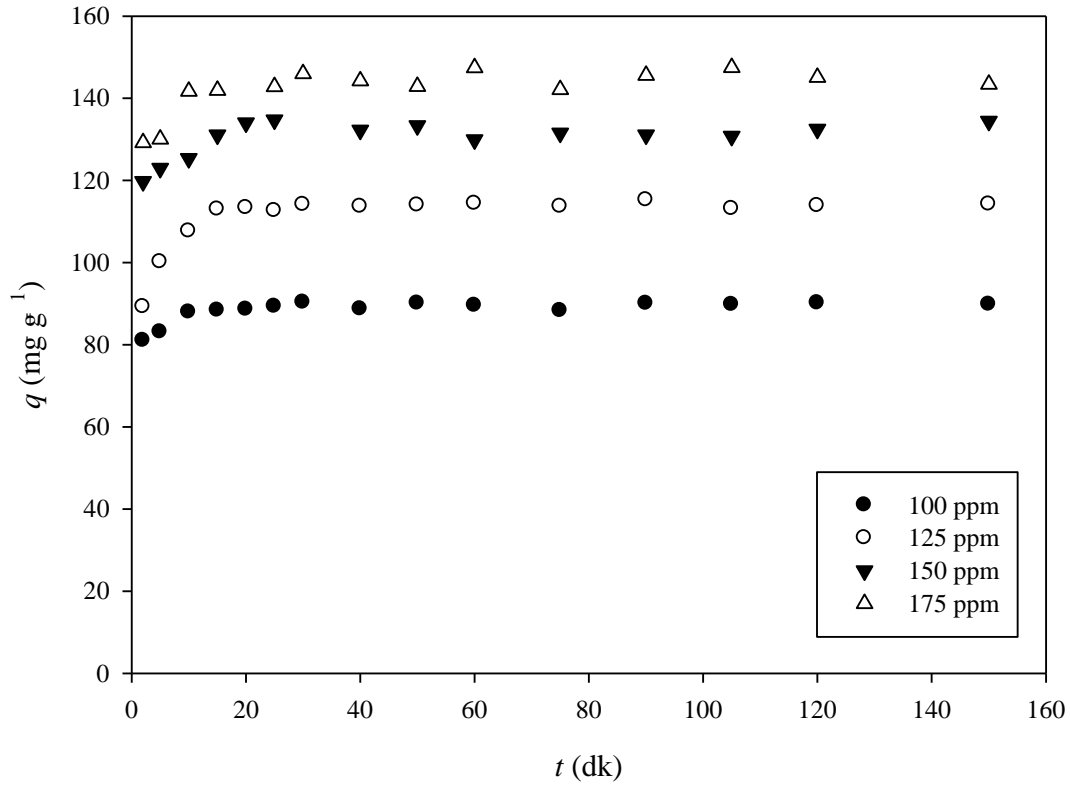
Bentonit kullanılarak; 20°C sıcaklıkta ve pH 5,5'da farklı zaman aralıklarındaki 1 L 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm ve 175 ppm kurşun(II) iyonları çözeltilerinden adsorplanan madde miktarları için deneysel veriler Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3'den yararlanılarak, bentonit üzerine 20°C ve optimum pH'da farklı zaman aralıklarında kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için çizilen grafik Şekil 4'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Bentonit üzerine farklı zaman aralıklarındaki ve farklı derişimlerdeki kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon sonuçları

t (dk)	100 ppm q (mg/g)	125 ppm q (mg/g)	150 ppm q (mg/g)	175 ppm q (mg/g)
2	81,02	89,19	119,74	129,17
5	83,05	100,12	122,96	130,03
10	87,89	107,65	125,35	141,68
15	88,35	112,96	131,09	141,90
20	88,56	113,32	133,99	---
25	89,30	112,63	134,74	142,80
30	90,29	114,11	---	145,98
40	88,66	113,63	132,23	144,20
50	90,06	113,97	133,34	142,86
60	89,55	114,38	129,88	147,44
75	88,27	113,66	131,53	142,10
90	90,00	115,22	131,07	145,55
105	89,77	113,12	130,76	147,47
120	90,17	113,82	132,49	145,09
150	89,81	114,20	134,40	143,40

Şekil 4'den bentonit üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunda derişim arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı sonucuna varılabilir. Ayrıca adsorpsiyonun 40 dk'da dengeye ulaştığı da Şekil 4'e bakılarak anlaşılabilir.

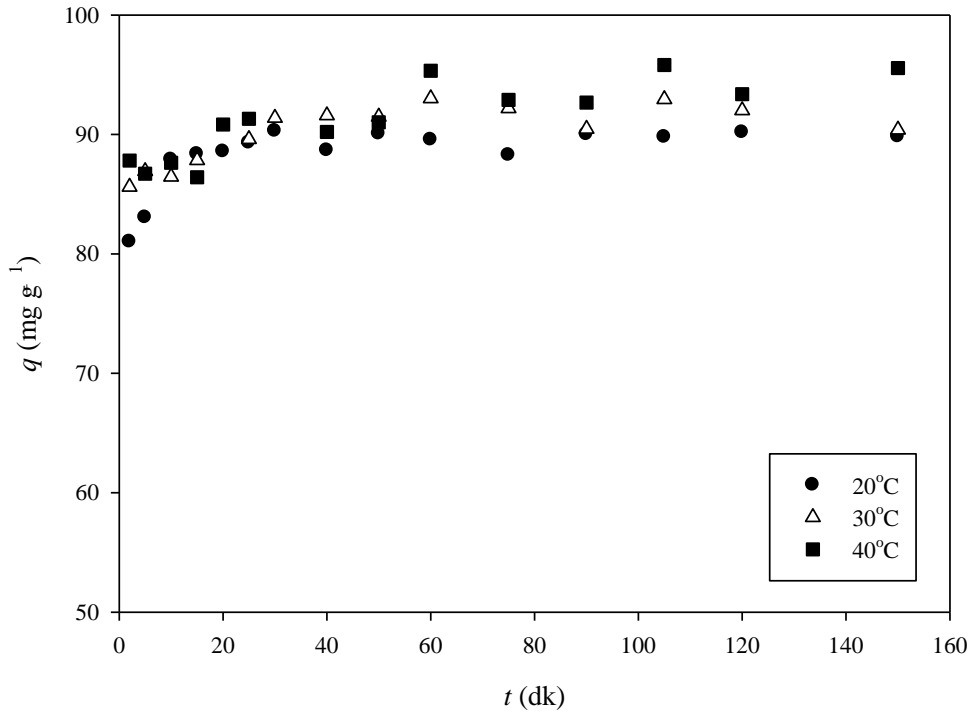


Şekil 4. Bentonit üzerine farklı derişimlerdeki kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Farklı sıcaklıklarda, pH 5,5'de bentonit üzerine farklı zaman aralıklarında 1 L 100 ppm kurşun(II) iyonları çözeltisinden adsorplanan madde miktarları için deneysel veriler Tablo 4'de, bu verilerin kullanılmasıyla elde edilen grafik ise Şekil 5'de sunulmaktadır.

Tablo 4. Bentonit üzerine farklı sıcaklıklarda 100 ppm kurşun(II) iyonları çözeltisinden adsorplanan madde miktarları

t (dk)	20°C q (mg/g)	30°C q (mg/g)	40°C q (mg/g)
2	81,02	85,61	87,82
5	83,05	86,92	86,71
10	87,89	86,46	87,63
15	88,35	87,84	86,41
20	88,56	---	90,84
25	89,30	89,61	91,32
30	90,29	91,39	---
40	88,66	91,60	90,21
50	90,06	91,48	91,02
60	89,55	93,02	95,33
75	88,27	92,20	92,90
90	90,00	90,47	92,67
105	89,77	92,95	95,82
120	90,17	92,02	93,38
150	89,81	90,39	95,56



Şekil 5. Bentonit üzerine farklı sıcaklıklardaki 100 ppm kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Sekil 5 olarak sunulan grafik dikkatli bir şekilde incelendiğinde, sıcaklık artıka adsorplanan madde miktarında belirgin bir artış olmamakla birlikte çok az da olsa artış olduğu söylenebilir. Bu da adsorpsiyon işleminin endotermik bir süreç olduğunu düşündürmektedir.

Bu çalışmada sonuç olarak;

- Adsorban olarak kullanılan bentonit; Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışınları kırınımı (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ve termogravimetrik (TG) analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.
- Adsorpsiyon için en uygun pH değeri 5,5 civarında bulunmuştur.
- Derişim artıka adsorplanan madde miktarı da artmıştır.
- Adsorpsiyon 40 dk'da dengeye ulaşmıştır.
- Sıcaklık artıka adsorplanan madde miktarı da artmıştır.
- Çevre açısından zararlı etkileri olan ağır metal atıklarının giderimi için adsorpsiyonun başarılı bir yöntem olduğu kanısına varılmıştır.
- Adsorban olarak kullanılan bentonitin; adsorpsiyon kapasitesinin yüksek, ucuz, kolay ve bol bulunabilir olması vb. gibi sebeplerden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılması önerilmektedir.

Kaynaklar

- [1] Akikol, İ., Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2005).
- [2] Yeniyol, M. ve Öztunalı, Ö., Sepiyolitın mineralojisi ve oluşumu, **II. Ulusal Kil Sempozyumu**, Hacettepe Üniversitesi, 171–186, Ankara, (1985).
- [3] Sarıkaya, Y., Killerin fizikokimyasal incelenmesi, **Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu**, Çukurova Üniversitesi, 178–188, Adana, (1991).
- [4] Ake, C., Mayura, K., Huebner, H., Bratton, G.R. ve Phillips T.D., Development of porous clay-based composites for the sorption of lead from water, **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, 63, 459–475, (2001).
- [5] Tunalı S., Akar, T., Özcan, A.S., Kiran, I. ve Özcan, A., Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, **Separation and Purification Technology**, 47, 105–112, (2006).
- [6] Kapoor, A., Viraraghavan, T. ve Cullimore, D.R., Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, **Bioresource Technology**, 70, 95–104, (1999).
- [7] Özcan, A.S., Gök, Ö ve Özcan A., Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, **Journal of Hazardous Materials**, 161, 499–509, (2009).
- [8] Tran, H.H., Roddick, F.A. ve O'Donnell, J.A., Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions-I. Adsorption and kinetics, **Water Resources**, 33, 2992–3000, (1999).
- [9] Mohanty, K., Das, D. ve Biswas, M.N., Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation, **Chemical Engineering Journal**, 115, 121–131, (2005).
- [10] Bhattacharyya, K.G ve Susmita S.G., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite, **Journal of Colloid and Interface Science**, 140, 114–131, (2008).
- [11] Özcan, A.S. ve Özcan, A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, **Journal of Colloid and Interface Science**, 276, 39–46, (2004).

- [12] Grim, R E., **Clay mineralogy**, Mc-Graw Hill Company, New York, (1968).
- [13] Akbulut, A., **Bentonit**, MTA Yayınları, No: 32, 78–79, Ankara, (1996).
- [14] Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M. ve Montiel A., Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, **Journal of Hazardous Materials**, 162, 1522–1529, (2009).