

Sulardan Bentonit ile Nikel ve Kadmiyum Gideriminde Sıcaklık, Doz, Boyut ve Temas Süresinin Etkilerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 07.03.2024

Kabul/Accepted: 03.07.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Investigation of the Effects of Temperature, Dose, Size and Contact Time on Nickel and Cadmium Removal from Waters with Bentonite

Özlem GÜLLÜ^{1*} , Nahide Feyza ÇETİN ASLAN² 

¹ Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

² Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Aksaray, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Ağır metaller, birikim özelliği ve akuatik ortamlardan uzaklaştırılmasındaki güçlük gibi nedenlerle suların kalitesinin bozulup kirlenmesine yol açmaktadır. Nikel (Ni) ve kadmiyum (Cd) da bu ağır metaller arasında yer almaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak Eskişehir bölgesinden temin edilen bentonit kullanılarak sulardan nikel ve kadmiyumun giderimi amaçlanmıştır. Bentonit kili üzerine nikel ve kadmiyumun maksimum adsorpsiyonunu sağlamak amacıyla pH değeri, adsorban dozu, karıştırma süresi, hız ve metal iyonu konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiş, analiz edilmiş ve optimizasyonu sağlanmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmıştır. 0.1 mg/L (100 ppb) başlangıç konsantrasyonu için optimum adsorban dozu nikel ve kadmiyum için 1 g/25 mL olarak belirlenmiştir. Deneyler sırasında 30. dakikada adsorpsiyon prosesi denge haline gelmiş, her iki ağır metal için de maksimum giderim verimi ise 40°C'de elde edilmiştir. Adsorban boyutu deneylerinde ise en yüksek verim, Nikel için 0.5 mm olarak belirlenirken kadmiyum için ise >2 mm boyutta tespit edilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyduğu görülmektedir. Çalışma sonucunda, Eskişehir bölgesinden elde edilen bentonit kilinin sulu çözeltiden kadmiyumun ve nikelin uzaklaştırılması için etkili bir şekilde kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon; Nikel, Kadmiyum; Bentonit, İzoterm; Kinetik

Abstract

Heavy metals cause water quality deterioration and pollution due to their accumulation and difficulty removing them from aquatic environments. Nickel (Ni) and cadmium (Cd) are among these heavy metals. This study used bentonite from the Eskişehir region as adsorbent to remove nickel and cadmium from synthetically prepared water. To ensure maximum adsorption of nickel and cadmium on bentonite clay, parameters such as pH value, adsorbent dose, mixing time, speed and metal ion concentration were investigated, analyzed and optimized. The experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich adsorption isotherm. For an initial concentration of 0.1 mg/L (100 ppb), the optimum adsorbent dose was determined as 1 g/25 mL for nickel and cadmium. During the experiments, the adsorption process reached equilibrium at 30 minutes and the maximum removal efficiency for both heavy metals was obtained at 40°C. In adsorbent size experiments, the highest efficiency was determined as 0.5 mm for nickel and >2 mm for cadmium. It is seen that the experimental data fit the Langmuir and Freundlich adsorption models. As a result of the study, it was revealed that bentonite clay obtained from the Eskişehir region can be used effectively for the removal of cadmium and nickel from aqueous solution.

Keywords: Adsorption; Nickel; Cadmium; Bentonite; Isotherm; Kinetics

1. Giriş

Ağır metallerin insan ve çevre sağlığı bakımından tehdit oluşturmasına neden olan biyolojik olarak parçalanamaz olmaları, ayrışmaya karşı dirençli olmaları, birikim yapabilmeleri ve besin zincirine karışarak diğer canlılara ulaşabilme özellikleridir. Bu özellikleri nedeniyle de su ve atık sulardan giderimleri önemli hale gelmektedir. Ağır metallerin giderilmesi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, kimyasal pıhtılaştırma ve çöktürme (Charerntanyarak 1999), ultrafiltrasyon (Landáburu-

Aguirre et al. 2009) ve adsorpsiyon (Jiang et al. 2010, Ahn et al. 2009, Jusoh et al. 2007) gibi çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir (Galindo et al. 2013).

Adsorpsiyon, ağır metallerin giderilmesinde daha verimli, güvenli, ekonomik ve yaygın olarak kullanılan fizyokimyasal bir süreçtir (Kurniawan et al. 2006, Khan et al. 2018). Düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak yapılan adsorpsiyon, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde uygulanmaktadır (Ünlü and Ersöz 2006). Çalışmaya konu olan kadmiyum

(Cd) ve nikel (Ni) ise gelişmekte olan ülkelerde sıkça kullanılmaları ve bozunmayan yapıları nedeniyle büyük endişe kaynağıdır. Kadmiyum, insan ve çevre sağlığı için tehlikeli özelliğe sahip ağır metallere bir tanesidir. Nikel ve bileşiklerinin normal seviyelerin ötesinde teması, alerjik dermatit, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları, gastrointestinal bozukluklar, akciğer fibrozu, akciğer ve burun kanseri dahil olmak üzere insan sağlığını etkileyebilir (Kushwaha et al. 2020; Kayranlı et al. 2022). Son yıllarda, Cd (II) ve Ni (II)'nin sulu çözümlerden uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır (Benguella and Benaissa 2002, Gomez-Salazar et al. 2003, Gupta et al. 2003, Singh et al. 2005, Nwabanne and Ibbokwe 2008, Torab-Mostaedi 2010).

Adsorpsiyon sürecinde aktif karbon (Jusoh et al. 2007), kaolinit (Gupta and Bhattacharyya 2006), doğal ve sentetik zeolitler (Ouki and Kavannagh 1999), pirinç kabuğu (Vieira et al. 2012), killer (Vieira et al. 2010) gibi farklı birçok adsorban kullanılmıştır. Killer, yüksek katyon değişim kapasitesi özelliğine sahip olup kolayca temin edilen düşük maliyetli adsorbanlardır. Ayrıca geri dönüştürülebilir ve sonraki döngüler için yeniden kullanılabilir (Galindo et al. 2013). Smektit grubu kil minerallerinden biri olan bentonitin kristal yapısı üç tabakalı olup şişme özelliği nedeniyle de adsorpsiyon prosesinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tahir and Rauf 2003). Adsorpsiyon prosesi yanında birçok uygulamada en çok tercih edilen kil minerali özelliği taşıyan bentonitin yüksek yüzey alanına sahip olması ve iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olması tercih sebepleri arasındadır (Kalpaklı 2018). Bentoniti oluşturan mineraller, alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristaller (başlıcası montmorillonit)'dir. Bentonit koloidal silis yapılı, sert olmayan, gözenekleri fazla ve şekil alabilen rengi oldukça açık bir kaya olarak gözlemlenir (Temelli 2005). Günümüzde bentonitin kullanım alanları döküm sanayi, petrol endüstrisi, gıda, çimento üretimi, seramik üretimi, kâğıt üretimi, temizleyici kimyasal üretimi, lastik ve kauçuk endüstrileri ve su arıtımı olmak üzere birçok farklı endüstri alanı olarak sayılabilir. Özellikle yüksek ağır metal içeriği olan atıkların bertarafında geniş yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi, organik ve inorganik iyonları adsorplama eğilimi gibi özellikleri nedeniyle fazlaca tercih edilerek oldukça yaygın bir kullanım alanı sunmaktadır (Donat et al. 2005).

Bu çalışmada, bentonit minerali kullanılarak sulu çözümlerden Ni ve Cd adsorplama kapasitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi

üzerinde pH, adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Denge verilerini incelemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Ni ve Cd adsorpsiyonu için Langmuir izotermine Freundlich izotermine göre matematiksel olarak daha anlamlı olduğu belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot/Materials and Methods

2.1. Adsorban

Bentonit, doğal adsorban olarak yaygın kullanılan kil minerallerinden bir tanesidir. %80'den fazla montmorillonit ($5Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 24SiO_2 \cdot 6H_2O(Na_2O, CaO)$) içeren bentonit, smektit grubu kil minerallerinden bir tanesi olup griden siyaha, yeşilden beyaza kadar farklı renklerde olabilmektedir. Genel olarak sabunumsu ve balmumsu bir dış görünüme sahip olan bentonitler su içinde belli bir sıcaklığa kadar bir miktar şişme özelliği gösterir ($600^\circ C$ 'den sonra bu özellik kaybolur) ve kurutulduğunda çatlaklı patlamış mısır görüntüsü verir. Özgül ağırlığı $2.7-2.8 g/cm^3$ olan kuru bentonit, toz haline getirildiğinde yoğunluğu $1.6-1.8 g/cm^3$ aralığına kadar düşebilmektedir (Temelli 2005).

2.2. Yöntem

Cd ve Ni çözeltileri analitik saflıkta kadmiyum klorür ($CdCl_2$) ve nikel klorür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) kullanılarak hazırlanmıştır. Cd(II) ve Ni(II) çözeltileri sırasıyla $1000 mg/L$ Cd(II) ve Ni(II) içeren stok çözeltilerden hazırlanmıştır.

Çalışmada adsorban olarak elek analizi yapılan ve $0,5 mm$, $1 mm$, $2 mm$ ve $>2 mm$ olarak 4 farklı tane boyutlu bentonit numuneleri kullanılmıştır. Daha sonra hassas terazide 0.05 , 0.15 , 0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 ve $3 gr$ olacak şekilde tartılarak farklı boyut ve miktarlarda $25 ml$ 'lik deney tüplerine ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözeltilerden eklenerek pH değerleri $0.1M NaOH$ veya $0.1M HNO_3$ çözeltisi kullanılarak 3 , 4 , 5 , 5.5 , 6 , 6.5 , 7 ve $8'e$ ayarlanmıştır. Hazırlanan örnekler çalkalayıcıya konularak 5 , 10 , 15 , 30 , 45 , 60 , 90 ve $120 dk$ süreyle $180 rpm$ 'de çalkalanmıştır. Deneyler $20^\circ C$, $25^\circ C$, $40^\circ C$ ve $60^\circ C$ sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon giderim verimi hesaplanırken eşitlik (1) kullanılmıştır.

$$\left[\frac{(C_0) - (C_e)}{C_0} \right] * 100 \quad (1)$$

C_0 : Çözeltinin ilk konsantrasyonu ($\mu g/L$),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözelti içerisinde kalan ağır metal konsantrasyonunu ($\mu g/L$)

3. Bulgular

3.1. Adsorban dozunun etkisi

Adsorban dozu, adsorpsiyon proseslerindeki önemli parametrelerden biridir. Çünkü belirli çalışma koşulları altında adsorbatın belirli bir başlangıç konsantrasyonu için bir adsorbanın kapasitesini belirler (Torab-Mostaedi 2010).

Bentonit kullanılarak giderim ve optimum bentonit adsorpsiyon dozunun belirlenebilmesi amacıyla 1 mm boyuta sahip 0.05, 0.15, 0.5 ve 1g (hassas terazide tartılarak) 100 ppb'lik bentonit örnekleri 100 ppb'lik (0.1 ppm) 25 ml Ni-Cd sulu çözeltisine ilave edilmiştir. Numuneler 60 dk süreyle 5°C ortam sıcaklığında çalkalanmıştır. Çözelti üzerinde oluşan sıvı faz enjektörle alınarak numune içerisinde katı madde kalma ihtimaline karşı filtrelenerek 10 ml'lik tüplere konulmuştur. Ölçümler ICP MS cihazında TS EN 17294 metodu ile analiz edilmiş ve optimum adsorban miktarı belirlenmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Adsorban dozu-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Adsorban Dozu (gr)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	0.05	34.341	65.66
	0.15	10.833	89.17
	0.50	9.299	90.70
	1.00	6.477	93.52
Cd	0.05	34.401	65.60
	0.15	8.776	91.22
	0.50	7.703	92.30
	1.00	0.591	99.41

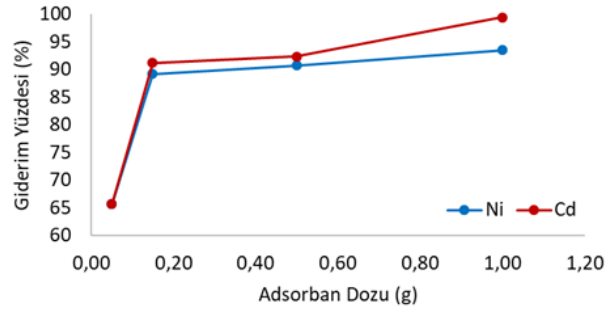
Çalışmada adsorban dozunun 0.05 g'dan 1 g'a çıkarılması ile birlikte adsorbe edilecek çözünen için daha fazla adsorban yüzeyi sağladığından dolayı (Genç et al. 2003; Anna et al., 2015) yüzey alanının artmış ve böylelikle nikel ve kadmiyum iyonları için aktif tutucu sayısının artırmıştır. Sonuç olarak adsorban dozu artışıyla nikel giderim verimi %65.66'dan %93.52'ye, kadmiyum için ise giderim verimi %65.60'dan %99.41'e yükselmiştir (Şekil 1).

Adsorpsiyon giderim verim grafiği incelendiğinde maksimum nikel ve kadmiyum giderimi için optimum adsorban dozunun 1g olduğu görülmektedir.

3.2. Adsorban boyutunun etkisi

Killer, toprakların mineral fraksiyonunun ana bileşenleridir. Küçük partikül boyutları, lamel yapıları ve negatif yüklü yüzeyleri nedeniyle etkili doğal adsorbanlardır, bu da onları iyon değişimi veya elektrostatik çekim için geniş reaktif yüzey alanlarına sahip iyi katyon adsorbanları yapar (Draoui et al., 1999). Çalışmada adsorban boyutunun artmasıyla giderim

veriminde önce düşüş ve sonrasında tekrar yükselme eğilimi gözlenmiştir (Çizelge 2, Şekil 2).

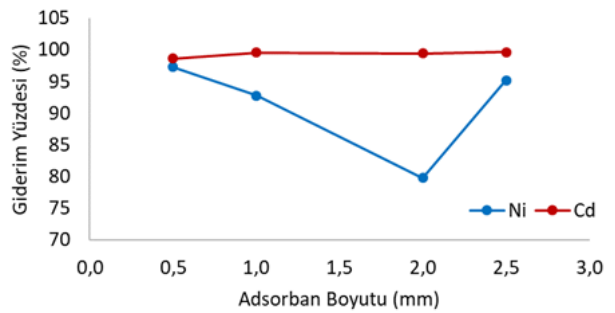


Şekil 1. Adsorban dozunun Nikel ve Kadmiyum giderimine etkisi.

Çizelge 2. Adsorban boyutu-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Adsorban Boyutu (mm)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	0.5	2.701	97.30
	1.0	7.262	92.74
	2.0	20.236	79.76
	>2.0	4.831	95.17
Cd	0.5	1.352	98.65
	1.0	0.449	99.55
	2.0	0.587	99.41
	>2.0	0.346	99.65

Kil adsorbanın gözenek özelliklerinin (yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi gibi) ve partikül boyutunun, adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon oranını belirlemede önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Tsai et al. 2003). Çalışmada kadmiyum konsantrasyonundaki değişim ile adsorban boyutu karşılaştırıldığında adsorban boyutundaki değişimin giderim verimine etkisinin çok fazla olmadığı görülmektedir.



Şekil 2. Adsorban boyutunun Nikel ve Kadmiyum giderimine etkisi

Maksimum nikel giderimi 0.5 mm boyutundaki adsorban kullanılarak elde edilirken kadmiyum için maksimum giderim >2.0 mm boyutundaki adsorbanla yapılan deneylerde elde edilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar da göstermiştir ki parçacık boyutunun küçük

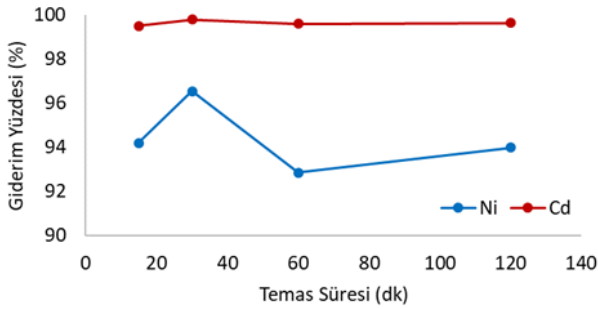
olması yüzey alanını artırmış buna bağlı olarak da adsorplama kapasitesi artmıştır.

3.3. Temas süresinin etkisi

Kadmiyum ve nikel adsorpsiyonu hızlı bir süreç olduğundan dolayı adsorpsiyonun >%95'inin ilk 10 dakika içinde gerçekleştiği ve 1 saat içerisinde dengeye ulaştığı bilinmektedir (Statillan-Medrano ve Jurinak 1975; Chen et al. 2011). Bunun için çalışmada optimum temas süresinin belirlenmesinde 120 dakikalık süre baz alınmıştır. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda nikel gideriminde temas süresi artışıyla giderim verimi ilk önce arttığı daha sonra azalarak bir süre sonra yeniden artışa geçtiği ve başlangıç seviyesine yaklaştığı gözlenirken kadmiyum gideriminde ise temas süresinin artışıyla giderim verimi önce bir miktar artmış sonrasında yine bir miktar azalarak devam ettiği gözlenmiştir (Çizelge 3, Şekil 3).

Çizelge 3. Temas süresi-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Temas Süresi (dk)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	15	5.811	94.19
	30	3.454	96.55
	60	7.138	92.86
	120	6.015	93.99
Cd	15	0.497	99.50
	30	0.201	99.80
	60	0.394	99.61
	120	0.351	99.65



Şekil 3. Temas süresinin Nikel ve Kadmiyum giderim verimine etkisi

Şekilde nikel ve kadmiyum gideriminde maksimum verimin (sırasıyla %96.55 ve %99.80) 30. dk'da elde edildiği görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve daha sonra durağan hale geçtiğini (Kushawa et al. 2020) ifade etmektedir.

3.4. Sıcaklığın etkisi

Çalışma kapsamında optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla bentonit kullanılarak nikel ve kadmiyum gideriminde sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için Ni-Cd çözeltisine 1 mm boyuta sahip 0.15 g bentonit

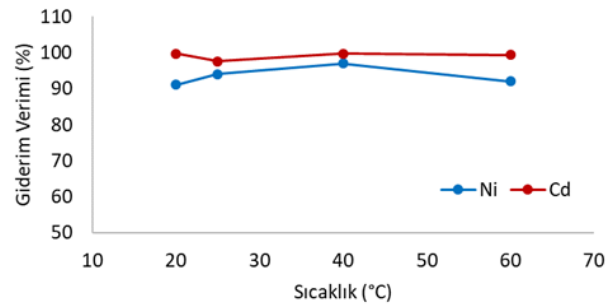
eklenmiş ve 20°C, 25°C, 40°C ve 60°C sıcaklık altında 60 dk süreyle karıştırılarak deney gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4). Elde edilen veriler grafiklendirilerek optimum sıcaklık şartları belirlenmiştir (Şekil 4).

Çizelge 4. Sıcaklık-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Sıcaklık (°C)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	20	8.923	91.08
	25	5.942	94.06
	40	2.969	97.03
	60	7.940	92.06
Cd	20	0.284	99.72
	25	2.430	97.57
	40	0.282	99.72
	60	0.568	99.43

Adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik olduğundan, proses sonucunda negatif entalpi değişimini ifade eder (Taşyürek, 2016; Acar ve Acar, 2022).

Negatif entalpi sürecinde azalan sıcaklık değeri ile adsorplama derecesi artış göstermektedir. Çalışmada hem nikel hem de kadmiyum için 40°C sıcaklığa kadar doğru orantılı olarak artan adsorpsiyon oranı ortam sıcaklığı 60°C'ye ulaştığında yeniden azalma eğilimini yansıtmaktadır.



Şekil 4. Sıcaklığın Nikel ve Kadmiyum giderimine etkisi.

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon sürecini incelemek için, dengede ve sabit sıcaklıkta adsorbanın kütlesi (m) üzerine adsorbe edilen adsorbat miktarı (x) arasında bir grafik çizilir. Bu grafik adsorpsiyon izotermi olarak bilinir. Langmuir tek katmanlı adsorpsiyonu temsil eder Langmuir modelinin geçerliliği, adsorpsiyon bölgelerinin düzgün dağılımı, tek katmanlı adsorban yüzeyinin doygunluk seviyesi ve adsorban yüzey bölgelerinde adsorbe edilen moleküllerin afinitesi gibi farklı parametrelerle açıklanmaktadır. Freundlich modeli adsorban üzerinde çok katmanlı adsorpsiyonu temsil etmektedir (Khan et al. 2018).

İzotermi şekli, bir adsorpsiyon sisteminin "elverişli" veya "elverişsiz" olup olmadığını tahmin ederken de dikkate alınabilir. Bir Langmuir izotermi temel özelliği,

aşağıdaki denklemle tanımlanan boyutsuz bir ayırma faktörü veya denge parametresi R cinsinden ifade edilebilir (Alkan and Doğan 2001; Gonzalez et al., 1988):

$$R = \frac{1}{1+K_L C_e} \quad (2)$$

R değerine göre, izoterm şekli Çizelge 5'te verildiği gibi yorumlanabilir. Şekil 5, $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen Freundlich izotermi göstermektedir. $1/n$ değerlerinin 0 ile 1 arasında olması, seçilen çalışma koşulları altında her iki metal iyonunun da bentonit üzerine adsorpsiyonunun uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5. İzotermi şekli için ayırma faktörü

R Değeri	Adsorpsiyon Tipi
$R > 1$	Elverişli değil
$R = 1$	Doğrusal
$0 < R < 1$	Elverişli
$R = 0$	Döndürülemez

3.5.1 Langmuir İzotermi

Denge adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında temel öneme sahiptir. Sonlu sayıda özdeş bölge içeren bir yüzey üzerine tek katmanlı adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir modeli, çözültiden adsorpsiyon verilerini temsil etmek için en sık kullanılan modeldir. Heterojen bir adsorban için adsorpsiyon izotermi tam şekli KL değerlerinin dağılımına veya daha spesifik olarak adsorban üzerindeki bölgelerin adsorpsiyon enerjilerinin frekans dağılımına bağlı olacaktır (Langmuir 1918, Do 1998). Bu model Eşitlik 3'teki şekilde ifade edilebilir (Torab-Mostaedi 2010):

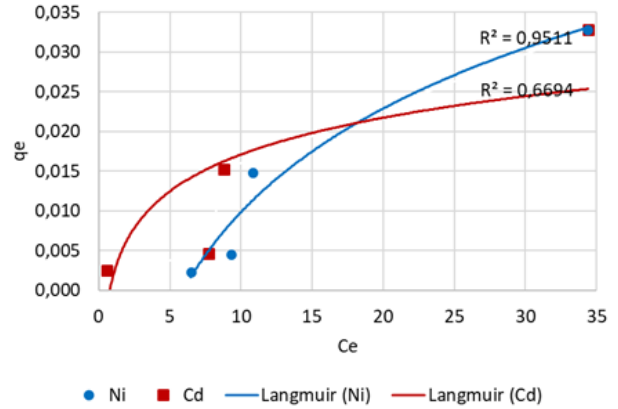
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Burada q_e adsorbent üzerindeki denge metal iyon derişimi (mg/g), C_e çözültideki denge metal iyonu derişimi (mg/L), q_m adsorbent tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini (L/mg) temsil eder.

Bu tip adsorpsiyon şu durumlarda geçerlidir: (i) adsorban yüzeyi homojendir (ii) hem yüzey hem de kütle fazları ideal davranış sergiler ve (iii) adsorpsiyon filmi monomolekülerdir.

Deney sonucunda elde edilen q_e ve C_e verileri grafiklendirilerek Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5 izoterm verileri ile q_e değerlerinin karşılaştırmasını yaparak adsorpsiyon prosesinin yorumlanmasına katkı sağlamaktadır.

Şekil 5'te verilen grafikten R^2 değerleri Cd ve Ni için sırasıyla 0.66 ve 0.95 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Deneysel verilerin Langmuir izotermi ile elde edilen q_e değerleri ile karşılaştırılması

3.5.2 Freundlich İzotermi

Freundlich denkleminin doğrusallaştırılmış formu eşitlik (4)'te verildiği gibidir.

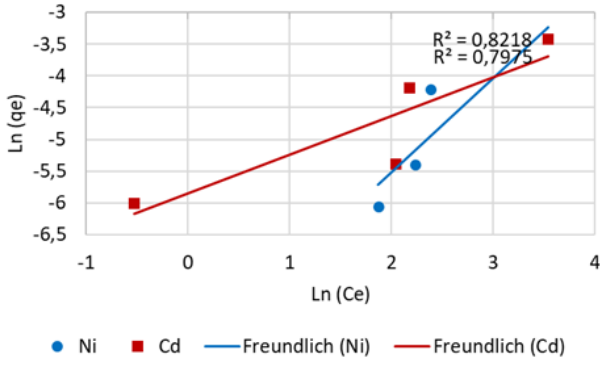
$$\log(q_e) = \log K + \ln(\log C_e) \quad (4)$$

q_e ve C_e 'nin anlamı, Langmuir izotermi altında önceki bölümde tanımlananlara benzerdir. K ve n Freundlich sabitleri olarak bilinir. K sabiti adsorpsiyon derecesi ile ilgilidir ve n adsorpsiyon yoğunluğunun kabaca tahmin edilmesini sağlar (Hema ve Arivoli 2008). Bu sabitlerin değerleri, $\log(q_e)$ vs $\log(C_e)$ grafiğinden belirlenebilir ve bu grafik Freundlich adsorpsiyon grafiği olarak bilinir. Freundlich modeli (Weber 1972, Do 1998) ampirik bir denklemdir ve heterojen yüzeylerde ideal olmayan sorpsiyon ve çok katmanlı sorpsiyon için uygulanabilir. Denklem genellikle Eşitlik 5'te görüldüğü gibi şekilde verilir (Torab-Mostaedi 2010):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Burada K_F adsorplama kapasitesi ile ilgili bir sabittir ve $1/n$ malzemenin heterojen olma özelliğine göre değişiklik gösteren adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden ampirik bir parametredir. Bu modelin sabitlerini elde etmek için Langmuir izotermi doğrusal olmayan formu kullanılır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle çizilen $\ln(q_e) - \ln(C_e)$ karşılaştırma grafiği Şekil 6'da verilmiştir.

R^2 değerleri Cd ve Ni için sırasıyla 0.79 ve 0.82 olarak tespit edilmiştir. Bu şekillerde görülebileceği gibi, elde edilen adsorpsiyon sonuçları en iyi Freundlich izoterm modeli tarafından açıklanmaktadır.



Şekil 6. Deneysel verilerin Freundlich izotermi ile elde edilen q_e değerleri ile karşılaştırılması

4. Sonuçlar ve Tartışma

Su ve atık sulardan ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, ultrafiltrasyon ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Ağır metallerin geri kazanım çalışmalarında; yüksek giderim verimi ve daha az çamur oluşumu gibi avantajları nedeniyle iyon değiştirme, kimyasal çöktürmeye göre daha avantajlı olsa da iyon değişim prosesinde kullanılan reçinelerin maliyetinin yüksek olması yöntemin dezavantajı olarak düşünülebilir. Son yıllarda su/atıksulardan ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli doğal maddelerin kullanıldığı çalışmalar artmıştır. Doğal adsorban olarak özellikle kil minerallerinin kullanıldığı çalışmalarda giderim veriminin yüksek olması adsorpsiyon prosesinin diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmesine neden olmuştur. Adsorpsiyon; gaz, sıvı, buhar veya çözelti içerisindeki çözünmüş taneciklerin katı yüzeyde tutulması olarak tanımlanır. Sulardaki Ni ve Cd'un uzaklaştırılmasında adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı çalışmada adsorban dozu, adsorbanın temas süresi, sıcaklık ve adsorban boyutu özelliklerinin giderimle bağlantısı ve en uygun adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Buna göre adsorban olarak kullanılan bentonitin; Ni adsorpsiyonu en iyi 0.5 mm boyutta gerçekleşirken Cd adsorpsiyonu ise 2mm'den daha büyük boyutlarda optimum sonuç vermiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda optimum temas süresi hem Ni hem Cd için 30 dakika olarak ölçülmüştür. Deneylerde en iyi adsorban dozajı ise hem Ni ve hem de Cd için 1gr olarak belirlenirken en yüksek verimin alındığı sıcaklık değeri 40°C olarak belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma ile ekonomik, çevre dostu ve doğal bir adsorban olan bentonitin Ni ve Cd gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilceği ortaya konulmuştur.

Teşekkür

Yazarlar, çalışmada adsorban olarak kullanılan bentonitin temini için Tolsa Madencilik Şirketi'ne ve analiz çalışmaları

için NEN Mühendislik ve Laboratuvar Hizmetleri Şirketi'ne teşekkür ederler.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Dr. Öğretim Üyesi Özlem GÜLLÜ danışmanlığında Nahide Feyza ÇETİN ASLAN tarafından 24.09.2019 tarihinde tamamlanan "Sulardaki Nikel ve Kadmiyumun Bentonit ile Giderilmesi" başlıklı ve 591152 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazarlar çalışmaya eşit katkı sunmuşlardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Acar B. Ç. ve Acar M. B., 2022. Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi, *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, **1**:1-13. ISSN 2757-5543.
- Alkan, M. and Doğan, M., 2001. Adsorption of Copper(II) onto Perlite. *Journal of Colloid and Interface Science* **243**, 280-291. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7796>.
- Anna B, Kleopas M, Constantine S, Anestis F, Maria B (2015) Adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono-and multi-metal systems. *Environ Earth Sci.*, **73**:5435–5444
- Benguella, B. and Benaissa, H., 2002. Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Water Res.*, **36**, 2463-2474. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00459-6).
- Charerntanyarak, L., 1999. Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation. *Water Science and Technology*, **39** (10-11):135-138. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00304-2).
- Chen, Y. G., Ye, W. M., Yang, X. M., 2011. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China. *Environ Earth Sci.*, **64**, 329–336. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0850-6>.
- Do, D. D., 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., and Cetisli H., 2005. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045>.
- Draoui, K., Denoyel, R., Chgoura, M. and Rouquerol, J., 1999. Adsorption of paraquat on minerals. A

- thermodynamic study. *J. Therm. Anal. Catal.*, **58**, 597-606.
<https://doi.org/10.1023/A:1010152411288>.
- Galindo, L., S., G., Florêncio de Almeida Neto, A., Carlos da Silva, M., G., and Vieira M., G., A., 2013. Removal of Cadmium(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Phase on Sodic Bentonite, *Materials Research.*, **16**(2): 515-527.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000007>.
- Genç, H., Tjell, J. C., McConchie, D. and Schuiling, O., 2003. Adsorption of arsenic from water using natural red mud. *J. Colloid Interf. Sci.*, **264**, 327-334.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00447-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00447-8).
- Gomez-Salazar, S., Lee, J. S., Heywieller, J. C. and Tavlarides, L. L., 2003. Analysis of Cadmium Adsorption on Novel Organo-Ceramic Adsorbents with a Thiol Functionality. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3403-3412.
<https://doi.org/10.1021/ie020840h>.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A. and Socías-Viciano, M., 1988. Removal of Tetramethyl Thiuram Disulphide from Aqueous Solution by Chemically Modified Bentonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **42**, 105-112.
<https://doi.org/10.1002/jctb.280420204>.
- Gupta S. S. and Bhattacharyya K. G., 2006. Removal of Cd(II) from Aqueous Solution by Kaolinite, Montmorillonite and their Poly (Oxo Zirconium) and Tetrabutylammonium Derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, **128** (2-3):247-257.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.008>.
- Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Shamra, M. and Saini, V. K., 2003. Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash-A Sugar Industry Waste. *Water Resour.*, **37**, 4038-4044.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00292-6).
- Jiang M. Q., Jin X. Y., Lu X. and Chen Z. L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto Natural Kaolinite Clay. *Desalination*, **252** (1-3):33-39.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005>.
- Jusoh, A., Shiung, L. S., Ali, N. and Noor M. J. M. M., 2007. A Simulation Study of the Removal Efficiency of Granular Activated Carbon on Cadmium and Lead. *Desalination*, **206** (1-3):9-16.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.048>.
- Kalpaklı, Y., 2018. İşlem Görmemiş Ca-Bentonit Üzerine Çinko Adsorpsiyonunun Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **7**, 2, 1005-1006.
<https://doi.org/10.28948/ngumuh.445491>.
- Kayranlı B., Gök, O., Yılmaz, T., Gök, G., Celebi, H., Seckin, I. Y. and Mesutoğlu, O. C., 2022. Low-cost organic adsorbent usage for removing Ni²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution and adsorption mechanisms. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**, 3547-3564.
<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03653-z>.
- Khan, M. R., Hegde R. A. and Venkatachalam, G., 2018. Removal of Cadmium from Aqueous Solution using Bentonite Clay. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, ISSN 0973-6077 **13**, 4, 353-364.
- Kurniawan, T. A., Chan, G., Y., S., Lo, W. and Babel S., 2006. Comparisons of Low-Cost Adsorbents for Treating Waste Waters Laden with Heavy Metals-Review. *Science of the Total Environment*, **366**, 409-426.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>.
- Kushwaha A, Rani R, Patra JK, 2020. Adsorption kinetics and molecular interactions of lead [Pb(II)] with natural clay and humic acid. *Int J Environ Sci Technol*, **17**, 1325-1336.
<https://doi.org/10.1007/s13762-019-02411-6>.
- Landáburu-Aguirre J., García V., Pongrácz E. and Keiski R. L., 2009. The Removal of Zinc From Synthetic Wastewaters by Micellar-Enhanced Ultrafiltration: Statistical Design of Experiments. *Desalination*, **240** (1-3):262-269.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.077>.
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- Nwabanne, J. T. and Ibbokwe, P. K., 2008. Kinetics and Equilibrium Modeling of Nickel Adsorption by Cassava Peel. *J. Eng. Applied Sci.*, **3**, 829-834.
- Ouki SK and Kavannagh M., 1999. Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites. *Water Science and Technology*. **39** (10-11):115-122.
[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00260-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00260-7).
- Singh, K. K., Rastogi, R. and Hasan, S. H., 2005. Removal of Cadmium from Waste Water Using Agricultural Waste Rush Polish. *J. Hazard. Mater.*, **121**, 51-58.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.002>.
- Tahir, S.S. and e Rauf, N., 2003. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **35**; 2003-2009.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00153-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00153-8).
- Taşyürek, M., 2016 . Sıvı-Sıvı Ara yüzey Adsorpsiyonu ve Kompleks Oluşumunun Gerekliliği ve Yeterliliği Üzerine Tarama-İnceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi*, **15**(2), 96-112.
- Temelli, T. Y., 2005. Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 75 s.

- Torab-Mostaedi M., Ghassabzadeh H., Ghannadi-Maragheh M., Ahmadi S. J. and Taheri H., 2010. Removal of Cadmium and Nickel from Aqueous Solution using Expanded Perlite, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **27**, 02, 299-308.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200008>.
- Tsai, W.T., Lai, C.W., and Hsien K.J., 2003. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**;1, 29-34.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00213-3).
- Ünlü, N. and Ersoz, M., 2006. Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions onto Low Cost Biopolymeric sorbent from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.*, **136**, 2, 272-280.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.013>.
- Vieira M. G. A., Almeida Neto A. F., Gimenes M. L. and Silva M. G. C., 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), 362-371.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.040>.
- Vieira M. G. A., Almeida Neto A. F., Silva M. G. C., Carneiro C. N. and Melo Filho A. A., 2012. Characterization and Use of in Natura and Calcined Rice Husks for Biosorption of Heavy Metals Ions from Aqueous Effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **29** (3), 619-633.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000300019>.
- Weber, T.W. and Chacravorti, R.K., 1974. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers, *AIChE Journal*, **20**, 2, 228-238.
<https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.