

**Pb(II) İYONLARININ AKTİVE EDİLMİŞ KARIŞIK TİPTEKİ KİL İLE SUDAN UZAKLAŞTIRILMASI, İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

ISOTHERM, KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SOME HEAVY METAL ION'S ADSORPTION ON NATURAL AND MODIFIED CLAY MINERALS (SIIRT/KURTALAN)

**Nilgün ONURSAL**

Siirt Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Siirt

**Ali Rıza KUL**

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Van

**Ömer YAVUZ**

Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi

**ÖZET**

Bu çalışmada Pb(II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için asit ile modifiye edilen kil kullanılmıştır. Sıcaklık, konsantrasyon, pH, temas süresi gibi adsorpsiyona etki eden parametreler incelenmiştir. Elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygulanmış, verilerin en çok Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin 298; 303 ve 313 K için sırasıyla 13.67, 21.28, 46.73 mg Pb/g aktive edilmiş kil olduğu bulunmuştur.

Kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay, Weber-Morris ve Elovich modellerine uygulandığında verilerin daha çok, Ho McKay ikinci derece hız denkleminde uyduğu değerlendirilmiştir.

Ayrıca serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik veriler hesaplanmış ve Pb (II) aktif kil için  $\Delta H_0=13.37$  k j/mol,  $\Delta S_0=0.094$  k j/mol ve  $\Delta G_{298}= - 14.64$  kJ/mol,  $\Delta G_{308}= -15.58$  kJ/mol,  $\Delta G_{318}= - 16.52$  kJ/mol olduğu bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Bakır, Kurşun, Adsorpsiyon, Kinetik, Termodinamik, Ham kil ve Aktive edilmiş kil.

**ABSTRACT**

In this study, modified mixed type clay are being used for removal of Pb(II) from aqueous solution. The parameters affecting the adsorption, such as temperature, concentration, pH, contact time were examined. The data were applied to the Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms and Langmuir adsorption isotherm model was evaluated as the best fit in accordance with the data. Adsorption capacities of 298, 303, 313 K were found to be 13,67,21.28 and 46.73 mg Pb/g activated clay, respectively.

When the kinetic data were applied to the Lagergren, Ho-McKay, weber- Morris and Elovich models, it was seen that the data mostly complies with the Ho-McKay pseudo second order equation.

Also, thermodynamic data such as free energy, enthalpy and entropy were calculated and as a results show that  $\Delta H_0=13.37$  k j/mol,  $\Delta S_0=0.094$  k j/mol ve  $\Delta G_{298}= - 14.64$  kJ/mol,  $\Delta G_{308}= -15.58$  kJ/mol,  $\Delta G_{318}= - 16.52$  kJ/mol for adsorption of Pb(II) on activated clay.

**Keywords:** Adsorption, Clay, Copper, Lead, Heavy metal, Thermodynamics, Raw clay and Activated clay.

**1.GİRİŞ**

Ağır metallerin kullanımı oldukça eski dönemlere dayanmaktadır. Dünyada sanayileşme ile beraber metal üretimin artması, çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu çevre sorunları arasında çok önemli yer tutan faktörlerden biri ise, ağır metallerin doğrudan doğayı kirletmesidir.

Ağır metallerin sayısı 60'dan fazla olup bunlardan bakır, kurşun, demir, kobalt, kadmiyum, krom, kalay, nikel, çinko, alüminyum, vanadyum, molibden, mangan en çok bilinenlerdir. Bu elementler doğada genel olarak kararlı bileşikleri olan sülfür, silikat, oksit ve karbonat bileşikleri halindedirler(Çay, 2014).

Doğada önemli kirletici grubunda yer alan ağır metallerin toksik ve kanserojen etkileri bilinmektedir. Ağır metallerin biyolojik süreçlere katılma durumlarına göre, yaşamsal veya yaşamsal olmayan olarak ayrılır. Bu ağır metallerin yaşamsal olarak bulunması yani biyolojik reaksiyonlara katılmaları için, organizmaların yapısında gerektiği oranda bulunmaları ya da düzenli bir şekilde besinler aracılığı ile alınmaları gerekmektedir. Ancak yaşamsal olmayan ağır metallerin eser miktardaki konsantrasyonları dahi ciddi sağlık problemleri oluşturabilmektedir. Ağır metalin yaşamsal değeri organizmadan organizmaya farklılık gösterir. Hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gereken nikel, bitkiler için zararlı bir elementtir. (Filiz, 2007)

Bilinen en eski metallere biri olan Kurşun (Pb) periyodik tablonun 14 numaralı grubunda bulunan yumuşak, gümüşü beyaz veya grimsi bir renge sahip metaldir. Kurşun dövülebilir, biçimlendirilebilir, yoğun ve zayıf elektrik iletkenliği olan bir metaldir.. Antik Çağ'dan beri bilinmektedir ve Romalılar tarafından su taşıma borularında uzun dönem kullanılmasının da işaret ettiği üzere korozyona karşı dayanıklıdır. İÖ 6. ve 7. Binyıla ait dönemlerde İran, Mısır ve Mezopotamya da kurşundan yapılan çeşitli eşyalar yapılan kazı çalışmalarında bulunmuştur. Türkiye de ise İÖ 6500 yıllarına ait olduğu tespit edilen kurşundan yapılmış boncuklar Çatalhöyük'te bulunmuştur. İlk ve orta çağ da kullanılan kurşun özellikle savaş aletlerinde, süs eşyalarında, lehim ve kaplamacılıkta tercih edilmiştir. Daha sonra ise mancınıklar için güller ve kurşun mermiler üretilirken, mimarlıkta da kullanıldığı ortaya çıkmıştır(Çelik, 2010).

Kurşun atom numarası 82 ve atom kütlesi ise 207,19 g/ mol dür. Kurşun doğada birçok kararlı izotopa sahiptir. Doğada bulunma oranlarına göre <sup>208</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, ve <sup>204</sup>Pb yazılabilir(Güneren, 2010).

İlk kullanım yıllarında kurşun Babil'iler tarafından yazıtların kayıt altına alındığı metal levhalar olarak kullanılmıştır. Romalılar ise kurşunu tabletlerde, su borularında, madeni para yapımında ve mutfak eşyası yapımında kullanmıştır. Buna bağlı olarak nihai kullanımın neticesinde gerçekleşen kurşun zehirlenmesi Augustus Ceaser döneminde bilinmekteydi. Doğada çok miktarda bulunan elementler arasında 34.sıradadır (Eskier, 2017)

Kurşunun kullanım alanlarında tercih edilmesinin başlıca kaynağı dövülebilmesi, şekil alabilmesi, düşük erime noktasına sahip olması, yüksek yoğunluğa ve yüksek enerjili radyasyonlara karşı yüksek absorbe etme yeteneğine sahip olması gibi faktörlerdir. Eritilmiş kurşun saf gümüş ve altın için mükemmel bir solvent ve toplayıcıdır.

Kurşun batarya üretimi gibi birçok farklı alanda da kullanıma sahiptir. Mermi yapımında, taşıyıcı alaşım yapımında ve kalay bileşiminde de kullanılmaktadır. Ağır ve endüstriyel makinelerde gürültü ve titreşimi azaltmak için kurşun bileşiklerinden yapılmış levhalar kullanılabilir. Kurşun, kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyonu efektif bir şekilde emdiği için nükleer reaktörler, parçacık hızlandırıcıları, X-ray cihazları ve radyoaktif materyallerin taşınması ve depolanması için geliştirilen kapların etrafında koruyucu bir kalkan olarak kullanılır.

Kurşun ve bileşikleri toksik özellik göstermektedir ve vücut tarafından tutulur ve uzun süre biriktirilir. Bu durum kümülatif zehirlenme olarak da bilinmektedir ve ölümcül miktarlara kadar süreç devam edebilmektedir. Kurşun bileşikleri ele alındığında çözünürlük ve toksitlik seviyesi doğru orantılıdır. Çocuklarda kurşun birikimi kognitif bozukluklara yol açabilmektedir. Yetişkinlerde ise ileri seviyede böbrek hastalıklarına yol açabilmektedir. Kurşun zehirlenmesinin belirtileri arasında karın ağrısı, ishal ve onu takriben kabızlık, bulantı, kusma, baş dönmesi, baş ağrısı ve genel halsizlik yer almaktadır (Dündar ark., 2012).

Bu çalışmada adsorban olarak kil kullanılmıştır. Kil terimi kayaç anlamı taşımasının yanı sıra, toprak ve sedimentler kayaçlardaki mekaniksel olarak yapılan analiz sonuçlarına göre, tanecik boyutunu yani taneciğin iriliğini ifade eden bir kavramdır. Wentworth, 1922 yılında tanecik boyutu 4 mikrondan (1/256 mm ) daha küçük olan taneciklere kil denilmesini teklif etmiştir. Uddin göre; Kil, 2µm'den (25,400 µm= 1 inç) daha küçük partikül boyutuna ve aynı kimyasal bileşim ile ortak kristal özelliğine sahip madencilik familyasının ortak ismidir. (Uddin, 2017)

Özellikle kimya ve mineroloji açısından önemli olan bu kaynağa göre çeşitli amaçlar için kullanılan bu topraklar Samian, Melian ve Kimolian olarak kategorize edilmiştir. Samian (kaolen) kili seramik yapımı işinde, Melian, ince kuvars içerdiğinden resim ve boya malzemesi olarak kullanılıyordu. Kimolian (Ca- montmorillonit) ise iki renkli olup (Beyaz ya da kırmızı) 2000 yıl süresince çamaşır yıkanması (ağartıcı olarak) işinde ve ilaç yapımında kullanılmıştır. Kil minerallerinin karmaşık ve çok çeşitli olmalarının nedeni, bünyelerinde fazla miktarda yabancı madde barındırmalarıdır. Ayrıca oluşum yerlerinin ve özelliklerinin farklı olmasından kaynaklı olarak birçok sınıflandırmaya ayrılabilirler. Bu sınıflandırmalar;

Mineral özelliklerine göre oluşan gruplar;

- Klorit
- Kaolin
- Montmorillonit (smektit)
- Mika
- İllit
- Attapulgit (Malayoğlu,1995)

Killerle ilgili yapılan araştırmalarda , killerin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş olup, kullanım alanlarına göre farklı özelliklere sahip olması aranır. Dört tip olarak ele alınan killerin oluşum durumları aşağıdaki gibi belirlenmiştir. Nemli ve ılıman iklime sahip alanların yüzeyinde kaolinit tipi kil bulunmaktadır. Daha derin yataklarda ise illit ve montmorillonit killeri mevcuttur. Fakat göreceli şekilde silis içermeyen laterit, boksit ve opalin ile bunlardan ayrıcalıklı olan tripolin ise tropikal iklim koşullarını sağlayan bölgelerde oluşmaktadır (Karaağaç, 1981).

Kil minerali tanımı yapılırken, killere etki eden beş faktörün bilinmesi gerekir.

- Kilin mineral bileşimi
- İhtiva ettiği organik maddeler
- Kil dışı mineral bileşimleri
- Çözülen tuzlar ile yer değiştirebilen iyonların bulunması
- Dokusu

Bir kil minerali tanımlanmadan önce bu faktörlerin bilinmesi lâzımdır. Kili meydana getiren kil minerallerinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin hususiyetlerine tesiri bakımından son derece önemlidir(Akıncı, 1968)

Ağır metallerin diğer bir ifadeyle toksik maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması için birçok teknik uygulanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlardan birisi de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon basit tanımıyla, bir maddenin başka maddelerin yüzeylerine tutunması olayıdır. Yöntem olarak adsorpsiyon, ara kesit veya yüzey üzerinde maddenin derişiminin artması yani maddenin yüzeyde birikmesidir. Başka bir tanımlama da ise, adsorpsiyon, moleküllerin sahip oldukları saldırma kuvvetlerinin etkisi ile yüzeye yapışması sürecidir.

Adsorpsiyon olayı ile adsorbanın yüzeyi arasında ilişki vardır. Ayrıca adsorpsiyon olayı maddenin hacminden ziyade yüzeyinin rol oynadığı bir süreçtir. Çünkü moleküller arasındaki kuvvetlerin sınır yüzeyinde dengelenmemesinden kaynaklanır (Berkem & Baykut, 1977). Farklı fazdaki maddeler arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşebilen üç tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon), kimyasal adsorpsiyon (Kemosorpsiyon), iyonik adsorpsiyon' dur.

## 2.MATERYAL VE METOD

### 2.1 Materyal

Siirt İli Kurtalan ilçesi Ağaçalıpınar köyünden temin edilen orijinal kil 110 °C de 24 saat süreyle etüv de kurutulup, desikatörde soğutuldu. Daha sonra hazır hale getirilen kil öğütüldü. Numunenin eleme işlemi, kontrollü elek sarsma cihazı ile ( -100+120), ( -120+140), (-140+170), (-170+200) ve - 200 mesh'lik eleklerde gerçekleştirildi. Elenen kil numuneleri uygun kaplara alınıp ağzı kapalı şekilde kullanıma hazır hale getirildi. Ham kilin aktive edilmesi için 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldı ve karışım karıştırılarak süzüldü. Süzüntüde sülfat iyonları kalmayınca kadar saf su ile yıkandı. Sülfat iyonlarının kalıp kalmadığı BaCl<sub>2</sub> çözeltisi ile kontrol edildi. Elde edilen aktive edilmiş kil 110 °C de 24 saat süreyle etüv de kurutulup, desikatöre konuldu.

XRF ile yapılan kilin kimyasal analiz sonucu aşağıda tablo 1.de verilmiştir.

Tablo 1. Aktive Edilmiş Kilin Kimyasal Bileşimi

Numune Adı	Kimyasal Bileşim %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	KK
Ham Kil	56,0	11,3	9,8	5,8	2,1	1,2	3,1	0,1	0,1	0,8	9,50
AktiveKil	51,7	14,6	3,8	8,6	6,0	3,2	0,9	0,1	0,1	0,7	10,0

KK: 1000 °C deki kütle kaybı

### 2.2. Metod

Adsorpsiyon deneyleri 3 grupta yapıldı. Bunlar kinetik, izoterm ve sıcaklık deneyleridir. Deneylerde ağır metal çözeltileri 25 ml alınarak, daha önceden tartımı yapılan erlenmayer de ki 0,2000'er g lık killerin üzerine bırakıldı. Isıtılmalı çalkalayıcıda (Shaker) uygun zaman dilimlerinde çalkalanıp, katı ve sıvı fazlara ayrılmaları için 15'er dakika santrifüjlendi. Geriye kalan kil ve çözelti uzaklaştırılarak AAS cihazında analiz edildi. Adsorplanan miktarlar 2.1 denklemleri kullanılarak hesaplandı.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t).V}{m} \quad q_e = \frac{(C_i - C_e).V}{m} \quad (2.1)$$

### 2.3 Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorpsiyon izotermi amacı adsorpsiyon mekanizmasının matematiksel yöntemlerle ifade edilmesidir. Burada elde edilecek olan, adsorpsiyon süresince çözeltide kalan madde miktarı ile adsorbanın yüzeyinde biriken madde arasındaki dinamik dengenin olmasıdır. (Güneren, 2010)

Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon çalışmalarında en önemli etkenlerdir. Bu izotermi şöyle sıralanabilir.

- Freundlich modeli
- Langmuir denklemi
- Temkin:
- Dubinin-Radushkevich
- *Freundlich modeline göre, bir adsorbent yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türden adsorpsiyon alanlarından oluşur. Lineerize edilmiş Freundlich ifadesi denklem (2.2) de verilmiştir. ( Baran ve ark. 2019)*

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

Burada; K<sub>F</sub> adsorpsiyon kapasitesini (L/mg); n: adsorpsiyon yoğunluğunu (birimsiz) ifade eder. Langmuir'a göre, adsorbent tek bir tabaka meydana geldiğini ve her bir adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorpladığını kabul eder. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabaka ile kaplanmış olur. Langmuir, özellikle kimyasal adsorpsiyonda ve daha bir çok

halde bir doymuşluk olduğunu ifade eder. Bunu açıklamak için de adsorpsiyonun yüzeydeki dinamik denge durumunu ve tek moleküllü tabaka durumunu ele alarak kendi adıyla anılan teoremi oluşturarak bağıntı haline getirmiştir (Baran ve Düz 2019) (Akyıldız, 2007). Bu bağıntı 2.3 denklemleri ile verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b q_{max}} \quad (2.3)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (2.4)$$

Burada;  $q_m$  : dengedeki g adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder.  $C_i$ : Başlangıç derişimi (mg/L)  $C_e$ : denge derişimi(mg/L);  $V$ : hacim (L);  $m$ : adsorplayıcının kütlesi(g);  $q_{max}$ : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);  $b$ : Lagmuir sabiti (L/mg) ;

Temkin: 1941 Yılında Temkin ve Pyzhev'in çalışmaları, adsorban ile adsorbat ve adsorpsiyon ısıları arasındaki etkileşimi inceleyerek yeni bir izoterm modeli geliştirmişlerdir. Bu çalışmada yüzeydeki tüm moleküllerin enerjilerinin lineer olarak azalmasının nedeni adsorbanın yüzeyinin heterojen yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu izotermde, adsorbe edilen maddeler arasındaki etkileşimler dikkate alınmakla birlikte, çözeltilerde bulunan tüm moleküller için adsorpsiyon entalpisi hesabı geliştirilmiştir. Bununla ilgili bağıntı ise 2.5 te olduğu gibidir.

$$q_e = B \ln AT + B \ln C_e \quad (2.5)$$

$$B = RT/b \quad (2.6)$$

Burada;  $B$  (J/mol) cinsinden adsorpsiyon ısıları ile ilgili Temkin sabiti,  $A$  (L/g) maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti,  $R$  (8,314 J/mol K) evrensel gaz sabiti ve  $T$  (Kelvin) mutlak çözelti sıcaklığıdır.

Dubinin-Radushkevich: Adsorpsiyon türünü belirlemek amacıyla kullanılır. Bu amaçla elde edilen bağıntı 2.7 olarak verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (2.7)$$

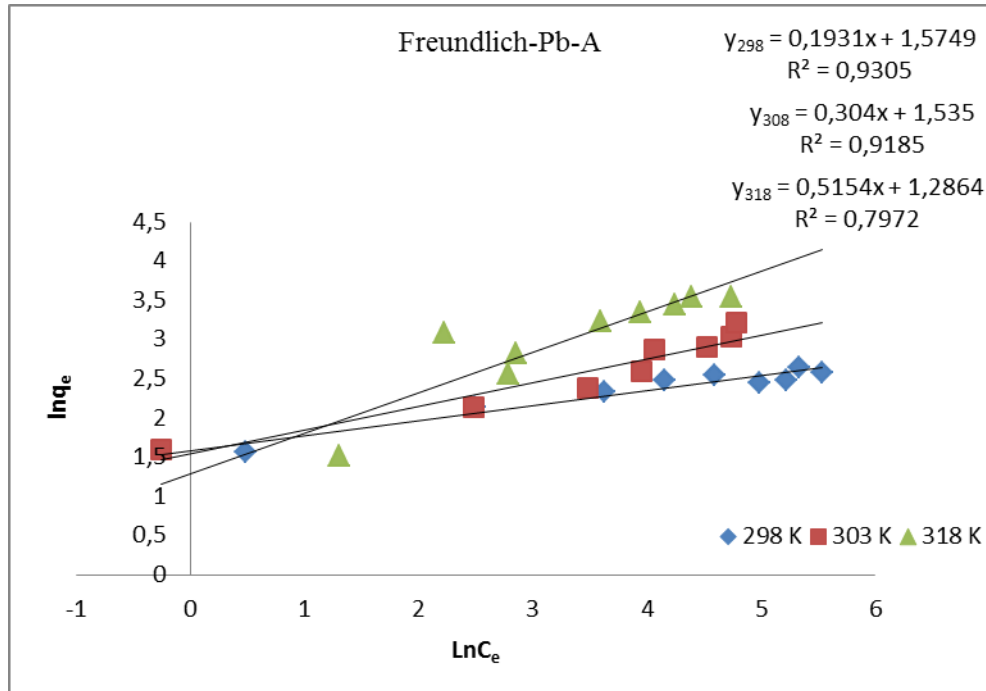
$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad (2.9)$$

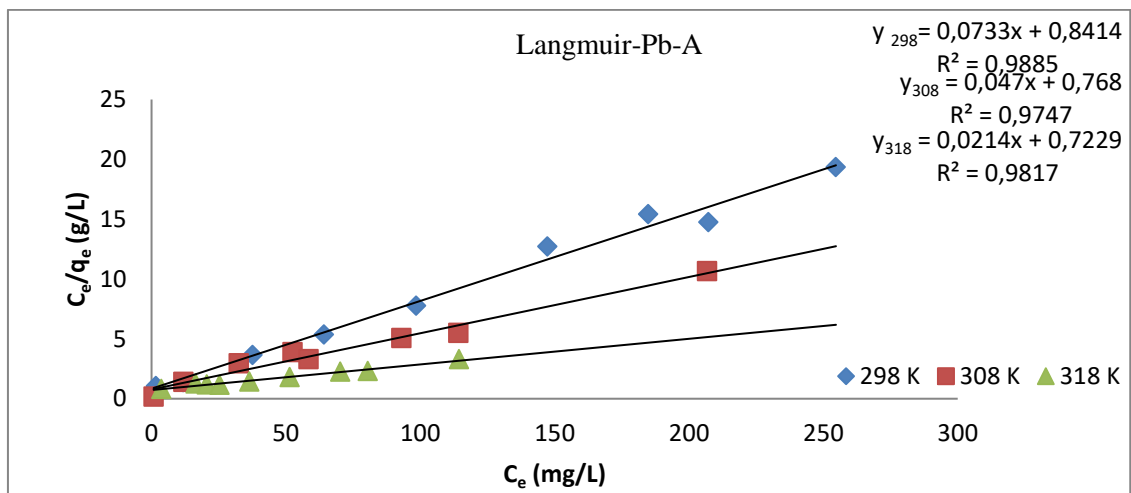
Burada  $q_e$  (mol/g) birim kütle başına adsorplanan metal miktarı,  $q_m$  (mol/g) tek tabaka kapasitesi,  $K_{D-R}$  ,ortalama sorpsiyon enerjisi ile ilgili aktiflik katsayısı ve  $\varepsilon$ , Polanyi potansiyeli,  $C_e$  (mol/L) sulu çözeltilerdeki denge metal derişimi,  $E$  (kJ/mol) ortalama adsorpsiyon enerjisidir ve denklem 2.7 -2.9 denklemleriyle hesaplanabilir.

D-R modeli sabitleri olan  $q_m$  ve  $K_{D-R}$   $\ln q_e$  nin  $\varepsilon^2$  ye karşı grafiğe geçirilince elde edilen doğrunun eğiminden  $K_{D-R}$  kaymasından ise  $\ln q_m$  elde edilir.

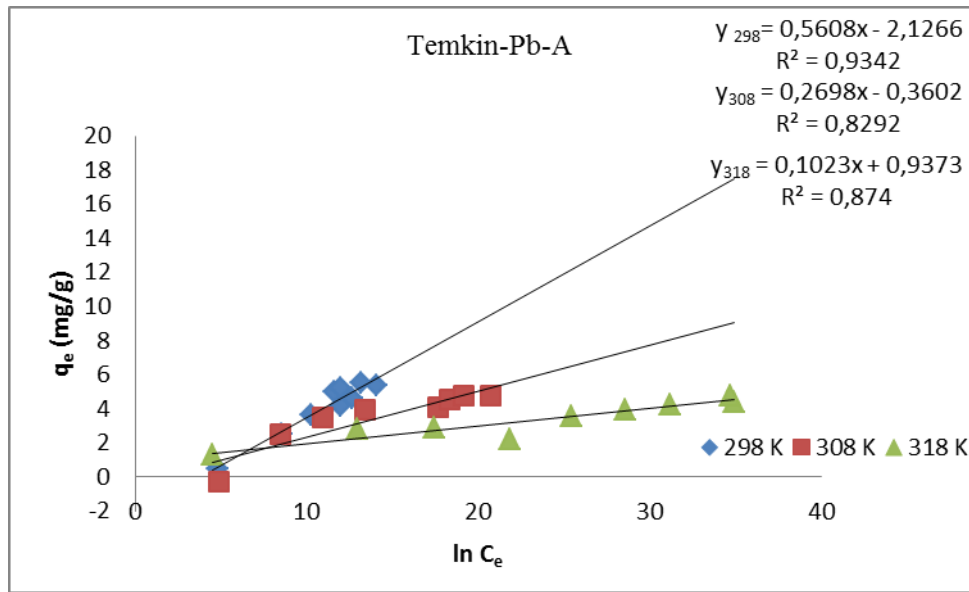
Pb(II) iyonlarının aktive edilmiş karışık tip kil üzerine adsorpsiyonundan elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyarlanarak şekil 1,2,3,4 te verilmiştir.



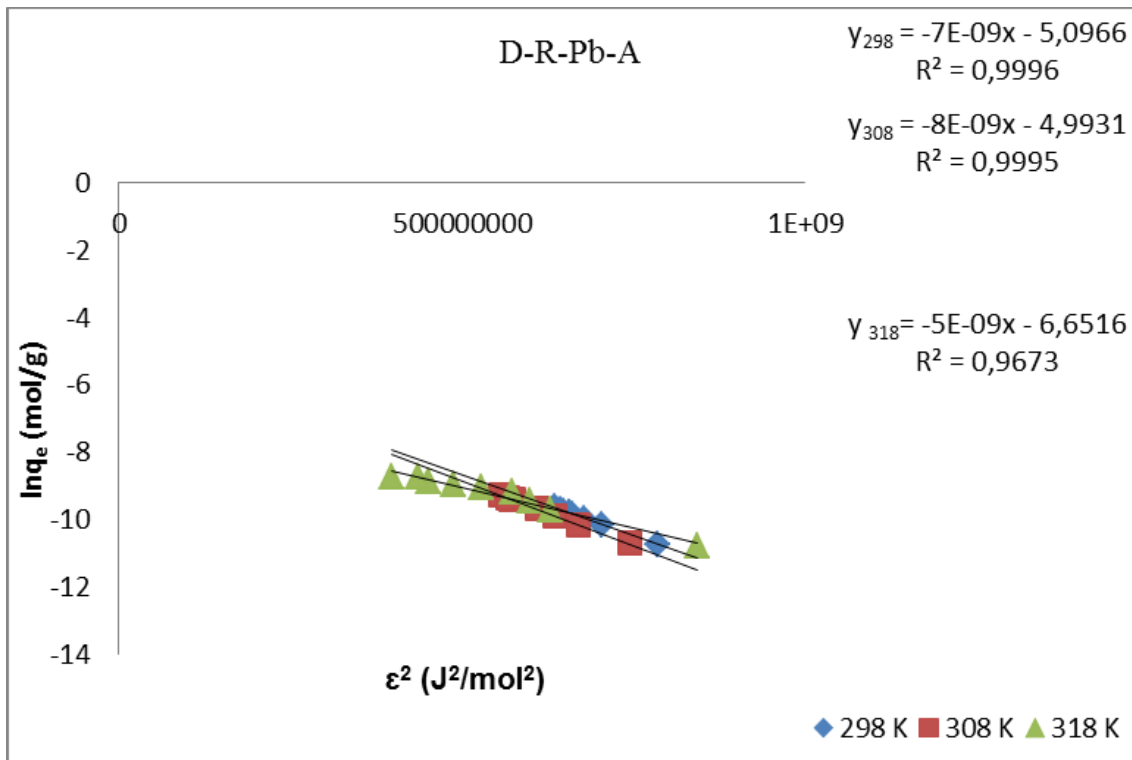
Şekil 1 . Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş karışık tip kil üzerindeki Freundlich izotermi



Şekil 2. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş karışık tip kil üzerindeki Langmuir izotermi



Şekil 3. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş karışık tip kil üzerindeki Temkin izotermi



Şekil 4. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş karışık tip kil üzerinde ki D-R izotermi



**Çizelge 2.** Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyonuna ait, Freundlich Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm parametreleri

<b>Freundlich İzoterm Modeli</b> $\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$					<b>Langmuir Adsorpsiyon İzotermi</b> $C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + C_e/q_{max}$				
T (K)	Denklem	$K_F$	n	$R^2$	Denklem	$K_L$ (L/mg)	$q_{max}$ (mg/g)	$R^2$	
298	$Y=0,1931x-1,5749$	4,83	5,18	0,905	$Y=0,0733x+0,8414$	0,087	13,67	0,9885	
308	$Y=0,304x-1,535$	4,64	3,29	0,9185	$Y=0,047x+0,768$	0,061	21,28	0,9747	
318	$Y=0,515x+2864$	3,62	1,94	0,7972	$Y=0,0214x+0,7229$	0,030	46,73	0,9816	

<b>Temkin İzoterm Modeli</b> $q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$					<b>Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli</b> $\ln q_e = \ln q_{max} - B_{D-R} \epsilon^2 \quad \epsilon = RT(1+1/C_e)$				
T (K)	Denklem	$K_T$	B	$R^2$	Denklem	$K_{D-R}$	E (Kj/mol)	$q_{max}$ (mg/g)	$R^2$
298	$Y=0,5608x-21266$	0,30	1,783	0,9342	$Y=-7.10^{-9}x-5,0966$	$7.10^{-9}$	8,5	1267,5	0,9996
308	$Y=0,2698x-0,3602$	0,91	3,706	0,8292	$Y=-8.10^{-9}x-4,9931$	$8.10^{-9}$	7,9	1405,8	0,9995
318	$Y=0,1023x+0,9373$	1,10	9,775	0,8740	$Y=-5.10^{-9}x-6,6516$	$5.10^{-9}$	10,0	280,6	0,9817

Aktive edilen Kil üzerindeki Pb (II) İzoterm sonucu verilerine bakıldığında ise, Dubinin Radushkevich adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu belirlenmiş olup,  $R^2$  değerlerinin 0,99'in üzerinde olduğu bulunmuştur.

#### 2.4. Temas Süresi ve Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki temas süresini belirleyebildiği gibi, adsorpsiyonun hangi basamaklarda gerçekleştiğini de ifade etmektedir.

Kinetik modeller zamana bağlı olarak aşağıda belirtilen modellerde incelenmektedir.

1. Pseudo Birinci Derece Denklem (Lagergen Denklemi)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_s - q_t) \quad (1.6)$$

Burada  $q_e$  (mg/g) dengedeki birim adsorplayıcı başına adsorplanan metal iyonu miktarı,  $q_t$ , t zamandaki birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarını,  $k_1$ , (dk)<sup>-1</sup> birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. t= 0 iken  $q_t = 0$  ve t= t de  $q_t = q_t$  aralığında iken 1.6 denkleminin integrali alınır;

$$\ln(q_s - q_t) = \ln q_s - k_1 t \quad (1.7)$$

denklemin elde edilir. t'ye karşı  $\ln(q_s - q_t)$  nın doğrusal grafiğinin eğim ve kesim noktalarından  $k_1$  ve  $q_s$  değerleri bulunabilir (Baran ve Düz 2019).

2. Pseudo (yalancı) İkinci Derece Denklem (Ho-Mc Kay)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_s - q_t)^2 \quad (1.7)$$

Burada  $k_2$ , (g/mg\*dk) ikinci dereceden hız sabiti,  $q_s$  (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $q_t$  (mg/g) t zamanındaki adsorpsiyon miktarıdır.



.  $t=0$  iken  $q_t=0$  ve  $t=t$  de  $q_t=q_s$  aralığında iken 1.7 denkleminin integrali alınır;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_s} + \frac{t}{q_s} \quad (1.8)$$

Denklemleri oluştur. Yalancı ikinci derece kinetik model sabitleri olan  $k_2$  ve  $q_s$ ,  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru denkleminin eğim ve kaymasından elde edilir.

3. Elovich Eşitliği

$$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.9)$$

Burada  $\alpha$  (mg/g\*dk) başlangıç sorpsiyon hızı,  $\beta$  (g/mg) kemorsorpsiyon için yüzeyi kaplama ve aktivasyon enerjisinin bir ölçüsüdür.  $\ln t$ 'ye karşı  $q_t$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğimden  $\frac{1}{\beta}$  ve kaymasından ise  $\frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta)$  bulunabilir.

3. Weber-Morris Modeli (Orbak, 2009)

$$q_t = k_i \sqrt{t + C} \quad (1.9)$$

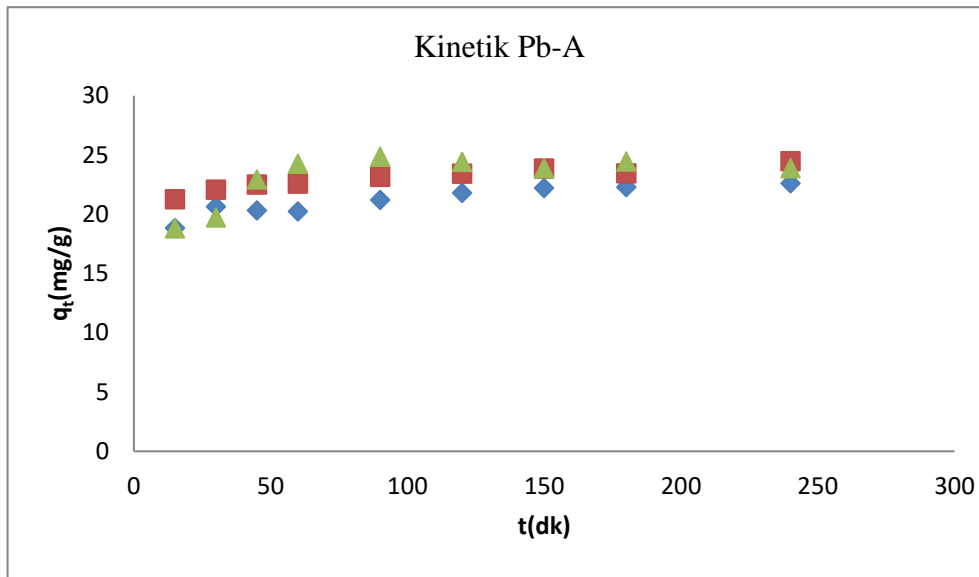
İntrapartikül difüzyon modeli 1.9 denklemi ile ifade edilmiştir. Bu ifadede  $q_t$  (mg/g),  $t$  zamandaki gram başına adsorplanan madde miktarıdır.  $k_i$  (mg/g\*dk)<sup>1/2</sup> hız sabitidir.

$\sqrt{t}$ 'ye karşı,  $q_t$  grafiğe geçirildiğinde çok basamaklı grafik eğrileri elde edilebilir. Adsorpsiyon işlemi üç ana aşamada gerçekleşebilir. Bunlar,

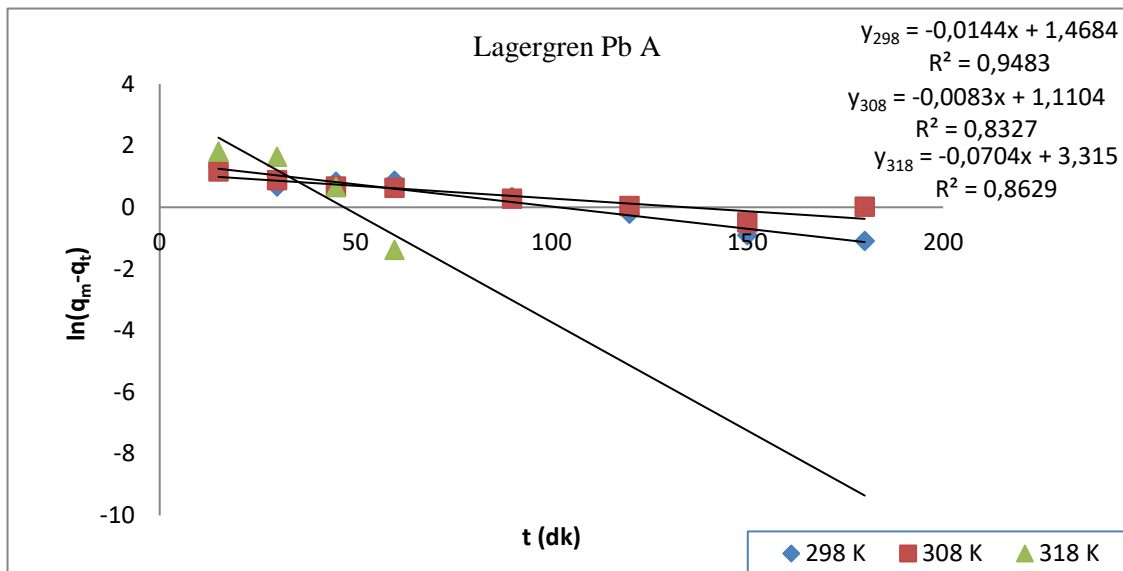
- I- Film difüzyonu
- II- İntrapartikül veya gözenek difüzyonu
- III- İç bölgenin yüzeyindeki adsorpsiyon dur.

Pb II'nin aktive edilen kil üzerindeki sürenin etkisi incelendiğinde ilk 30 dakika adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği ve 120-150 dakika arasında dengeye geldiği görülmektedir. Bunun nedeni başlangıçta adsorbant'ın yüzeyinde aktif yerlerin boş olduğu, böylece Cu(II) iyonlarının boş olan aktif merkezlerle reaksiyon verdiği, zaman ilerledikçe aktif merkezlerin sayısı azaldığı için reaksiyonun hızı da azalmaktadır.

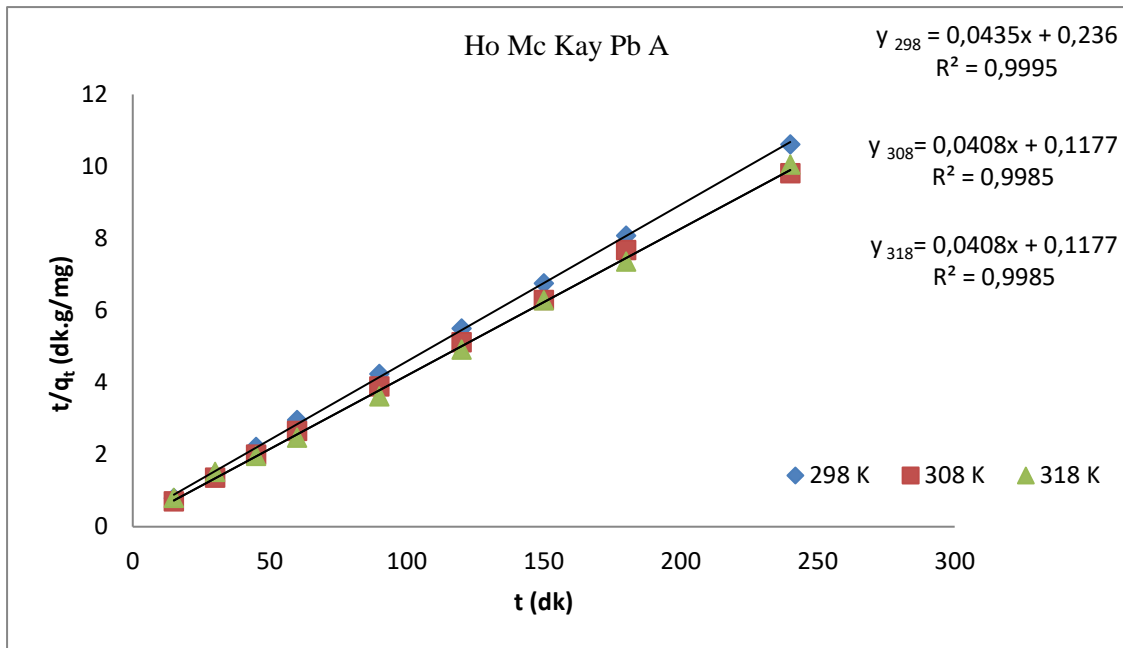
Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili adsorpsiyon verileri Lagergren, Ho Mc Kay, Weber-Morris ve Elovich denklemlerine uygulanmış olup sonuçlar çizelge 3' te ve 5,6,7,8,9 no'lu şekillerde verilmiştir.



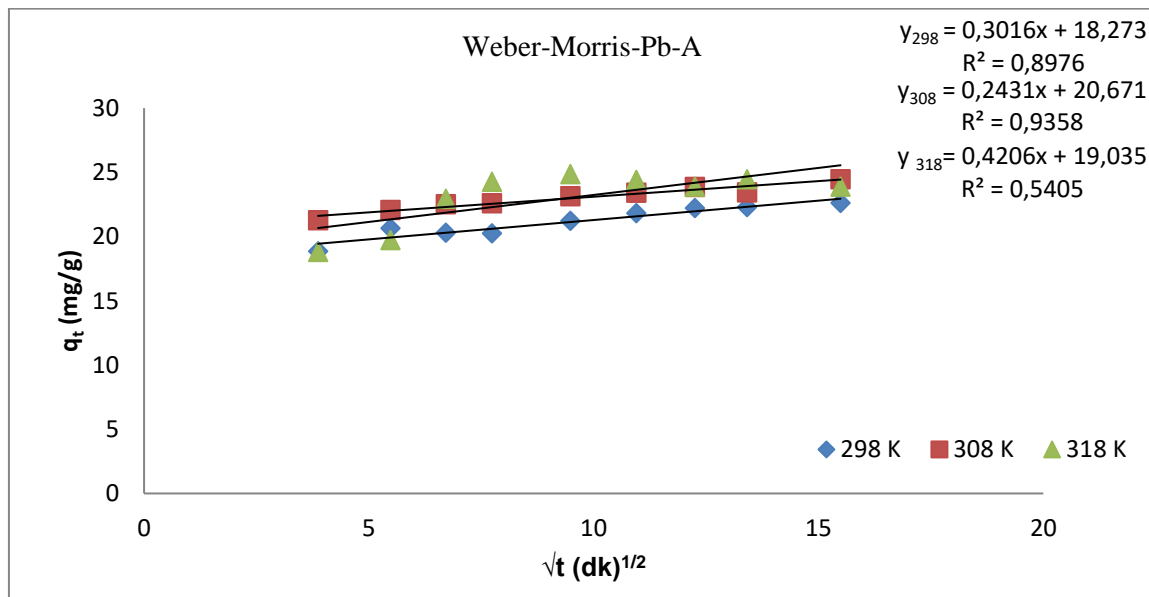
Şekil 5. Farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikler



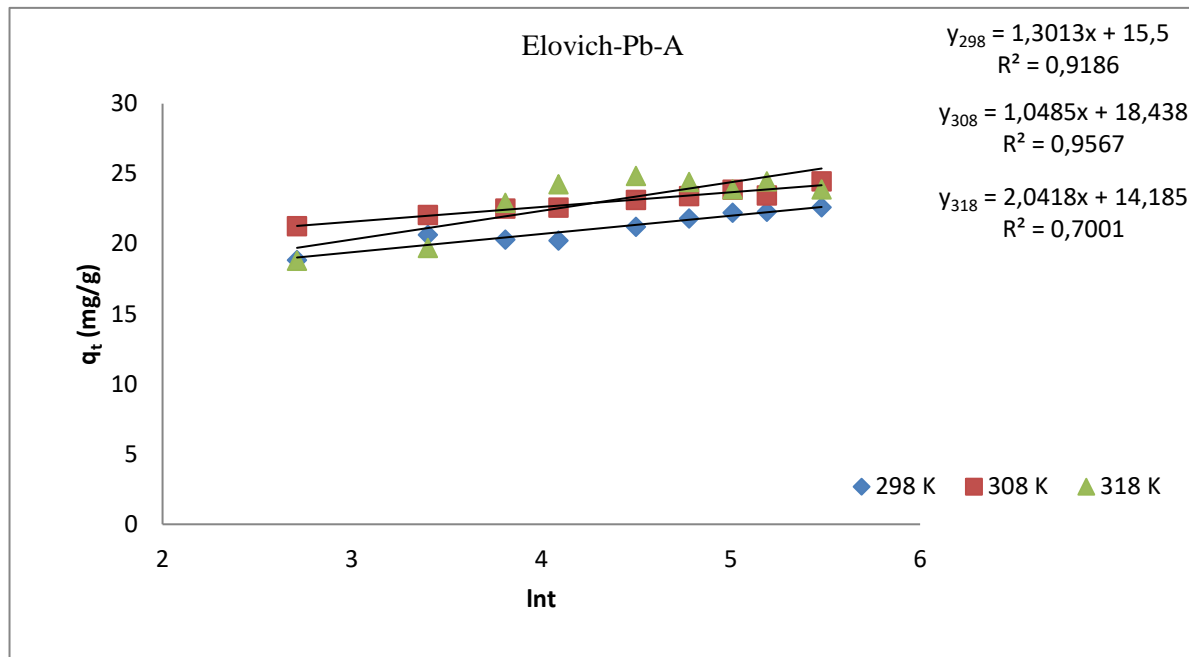
Şekil 6. Farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafikleri



Şekil 7. Farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafikleri



Şekil 8. Farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri



Şekil 9. Pb (II)-A'nın Farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri

Çizelge:3. Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyonuna ait, Lagergren, Ho Mc Kay, Weber-Morris ve Elovich modellerine ait parametreler

Kinetik hız denklemleri incelendiğinde, aktive edilen kilin yalancı Pseudo Second Order (Ho MacKAY-ikinci dereceden) kinetik modeline daha çok uyduğu genelde R<sup>2</sup>'nin 0,95 üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

	Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi $\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$				Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi $t/q_e = t/q_e + 1/k_2 q_e^2$			
Sıcaklık (°K)	Doğru Denklemi	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	lnq <sub>e</sub> (mg/g)	Doğru Denklemi	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg*dak)	q <sub>e</sub> (mg/g)
298	Y=-0,0126x+0,1226	0,6028	0,0126	0,1226	Y=0,1017x+0,1076	0,9963	0,0962	9,83
308	Y=-0,0179x+2,6405	0,6719	0,0179	2,6405	Y=0,0547x+0,9663	0,9512	0,0042	18,28
318	Y=-0,0142x+2,4341	0,8362	0,0142	2,4341	Y=0,0432x+0,9663	0,9665	0,0019	23,15
	Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli) $q_t = C_b + K_{wm} \sqrt{t}$				Elovich Modeli $q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$			
Sıcaklık (°K)	Doğru Denklemi	R <sup>2</sup>	K <sub>WM</sub>	C <sub>b</sub>	Doğru Denklemi	R <sup>2</sup>	β	α (mg/dk*g)
298	Y=0,0453x+9,2792	0,0344	0,0453	9,2792	Y=0,1852x+8,8941	0,0488	5,40	1,33.10 <sup>20</sup>
308	Y=0,794x+8,355	0,7507	0,7940	8,3550	Y=3,101x+2,3083	0,7375	0,32	6,53
318	Y=1,0298x+8,0812	0,8532	1,0298	8,0812	Y=3,7484x+1,2316	0,8253	0,26	5,23

## 2.6 Termodinamik Hesaplamalar

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ile entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS), (1.10) ile (1.11) bağıntıları kullanılarak bulunmuştur.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.10)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.11)$$

Bu eşitliklerde R ideal gaz sabiti (kJ/mol\*K), T mutlak sıcaklık (Kelvin), entropi değişimi ΔS ile entalpi değişimi ΔH ise 1/T ye karşılık gelen lnK<sub>c</sub> grafiğinden 1.11'e göre bulunmuştur.

Elde edilen verilen çizelge 4'te verilmiştir (Baran ve Düz 2019).

**Çizelge 4.** Termodinamik Parametreler

Sıcaklık(Kelvin)	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/mol})$
298	-5,75	107,07	0,3786
308	-9,54		
318	-13,32		

## SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmada, Pb(II) iyonlarının asit ile modifiye edilmiş kilin adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklık, süre, karıştırma hızı, pH gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Pb(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu için gereken optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında genel olarak sistemin Langmuir izotermine uyduğu  $R^2$  değerlerinden anlaşılmıştır. D-R izoterminden elde edilen E değerlerine bakıldığında adsorpsiyonun kimyasal olduğu anlaşılmaktadır.

Kinetik çalışma verileri hızın Pseudo second order (Ho Mc Kay)'a uyduğu  $R^2$  değerlerinden anlaşılmaktadır.

Termodinamik hesaplamalar sonucuna göre, Kurşun iyonlarının aktive edilmiş kil adsorpsiyonunda  $\Delta H_{\text{ortalama}}$  ve  $\Delta S_{\text{ortalama}}$  değerleri pozitif olup; reaksiyon endotermiktir.

$\Delta G$  değerlerinin negatif çıkması sürecin kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade etmektedir. Kurşun iyonlarının sudan uzaklaştırılmasının yüksek sıcaklık değerlerinde daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. Derişim arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı tespit edilmiştir.

*Bu çalışma, ilk yazarın doktora tezinin bir bölümünden alınmış olup, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi BAP 5252 nolu projesi ile desteklenmiştir.*

## KAYNAKLAR

- AKINCI, Ö. (1968). Seramik Killeri Ve Jeolojisi. *Dergipark/0977*.
- AKKAYA, G. (2012). Dicle Üniversitesi İfen Bilimleri Enstitüsü. *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde Ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması Ve Karakterize Edilmesi*.
- Akyıldız, H. (2007). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Atilla Yıldız, Ö. G. (1997). *Infrared Spektroskopisi*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.
- Baran, M. F., Duz, M. Z., Uzan, S., Dolak, İ., Celik, K. S., Kilinc, E. (2018): Removal of Hg(II) from aqueous solution by bacillus subtilis ATCC (B1). – *Journal of Bioprocessing and Biotechniques* 8(4): 1–7.
- Baran, M. F., Duz, M. Z. (2019) Removal of cadmium (II) in the aqueous solutions by biosorption of *Bacillus licheniformis* isolated from soil in the area of Tigris River, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, DOI:10.1080/03067319.2019.1669583.
- Baran, M. F., Duz, M. Z. Biosorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by *Bacillus licheniformis* isolated from Tigris river with a comparative study, *International Journal of Latest Engineering and Management Research (IJLEMR)*, 4(5): 108–121.
- ÇALIŞKAN, F. (2018). *Seramik Hammaddeleri*. [http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/70511/47190/seramik\\_hammaddeleri.pdf](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/70511/47190/seramik_hammaddeleri.pdf). adresinden alınmıştır
- Duman, o. (2012). Selçuk üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. *Doğal Nano Killer İle Atıksulardan Zn+2 Ve Pb+2 Ağır Metallerinin Giderilmesi*.
- ERDOĞAN, Y. A. (2005). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. *Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi*.
- Eskier, U. (2017). *En eski metallere kurşun*. [www.Makaleler.com](http://www.Makaleler.com). adresinden alınmıştır
- ETHEM\*, M. Y. (2010). *Bakırın Özellikleri, Alaşımaları ve Mineralleri*. [www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr). adresinden alınmıştır
- Filiz, E. (2007). İ.T.Ü. fen bilimleri Enstitüsü. *DOĞAL KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN ADSORBANLARLA SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİ*.

- Gorbachev, Z. (1980, 5). [https:// academik.oup.com/bmb/article](https://academik.oup.com/bmb/article). 2002 tarihinde alındı
- Güneren, E. (2010). İstanbul teknik üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü. *SULU ÇÖZELTİDEKİ KURŞUN VE BAKIR İYONLARININ BENTONİT İLE ADSORPSİYONU*.
- GÜNEREN, E. (2010). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. *Sulu Çözeltilerdeki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile adsorpsiyonu*. İstanbul.
- İşçi, Y. (2015). İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ. *FARKLI KİL MİNERALLERİNİN NANOKOMPOZİTLERE ETKİSİ VE VERMİKÜLER/POLİMER NANOKOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ*.
- Jülide YENER, Z. A. (1999). Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 23, 93-104.
- KARADA, A. (2008). BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANA BİLİM DALI.
- KAYACAN, S. (2007). ANKARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS TEZİ. *KÖMÜR VE KOKLARLA SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASI*.
- Koyuncu, F. (2016). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. *Mandalina Kabuklarından Nano-Gözenekli Aktif Karbon Üretilmesi Ve Sulu Fazdan Bazı toksik Boyar Madde Ve Karışımları İçin Adsorplama Yeteneğinin İncelenmesi*.
- Köroğlu, Ç. (2007). İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ. *Ağaçlı Ve Bolluca (istanbul) Yöresi Seramik Killerinin Malzeme Özelliklerinin Araştırılması*.
- Mehmet Firat Baran, M. Z. (2019). Removal of cadmium II in the aqueous solutions by biosorption of bacillus liheniformis isolated from soil in the area of tigris river. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.
- Mustafa Şahin Dündar, H. A. (2012). Çeşitli Endüstriyel Atık Sularda Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. *SAÜ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ/Dergipark*.
- ORBAK, İ. (2009). İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ. *AKTİF KARBON İLE ÇEVRE KİRLİTİCİ BAZI UNSURLARIN GİDERİLMESİ*.
- Önal, G. (2013). YYU Fen Bilimleri Enstitüsü İlköğretim Anabilim Dalı. *Ham Kil Ve Ticari Kil İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması*.
- ÖZCAN, A. S. (2010). Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt 12(2) 85-97 (2010)*.
- ÖZGÜVEN, F. E. (2011). ANKARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ. *BİR BENTONİTİK KİL İÇİNDEKİ SİMEKTİT MİNERALİNİN NİCEL OLARAK BELİRLENMESİ*.
- Paul Djomgoue, D. N. (2013). FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 275-282.
- Rowlawp, R. E. (tarih yok). *DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF CLAY MINERALS AND OTHER HYDROUS MATERIALS*.
- SARI, T. (2009). NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ. *EDİRNE VE ÇEVRESİNDE OTOBAN KENARLARINDAKİ TOPRAKLARDA BAZI AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI*.
- Tuba Büyüksırt, H. K. (2014). FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ VE GIDA ANALİZLERİNDE KULLANIMI. *GIDA*, 235-241.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*.
- Zeynep EREN, F. N. (2004). Pamukkale Üniversitesi mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 253-258.
- Yıldız, C. 2013. *Maxilon Yellow AGL Boyar Maddesinin Bazı Oksit Mineralleri Yüzeyine Adsorpsiyonuna Ait Deneysel Dizaynı ve Optimizasyonu*. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 98
- Yiğitarıslan, S. 2015. *Adsorpsiyon*. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı(II) Ders Notu

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Yüzüncü Yıl Üniversitesi BAP 5252 no'lu proje tarafından desteklenmiştir