

**KAOLEN BAZLI KİL MİNERALLERİ ÜZERİNDE, HÜMİK ASİDİN  
BULUNDUĞU ve BULUNMADIĞI SİSTEMLERDE AĞIR METAL  
KATYONLARININ TEK BAŞINA ve YARIŞMALI  
ADSORPSİYONUNUN YÜZEY KOMPLEKSLEŞME MODELİYLE  
AÇIKLANMASI**

Jülide HIZAL<sup>a</sup>, Reşat APAK<sup>b</sup>, Pelin DEMİRÇİVİ<sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü

<sup>b</sup>: İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim  
Dalı

hizalyucesoy@gmail.com

**ÖZET**

*Kil mineralleri, sahip oldukları sabit negatif yüzey yükleri ve silanol, alüminol gibi pH-bağımlı yüzey fonksiyonel grupları sebebiyle ağır metal katyonu adsorpsiyonu yapabilirler. 1:1 silanol:alüminol yapısındaki kaolen, pH'a bağlı adsorpsiyon mevkilerinden ötürü diğer kil minerallerine göre ağır metal katyonlarına karşı yüksek seçiciliğe sahiptir. Diğer taraftan, çoğunlukla humus maddelerinden oluşan organik bileşenler de ağır metal katyonlarının adsorpsiyonunu arttırıcı etki gösterirler.*

*Çalışmalarda Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) ağır metal katyonlarının kaolen bazlı kil mineralleri üzerinde, hümik asidin bulunmadığı ve bulunduğu ortamlardaki tek başına ve yarışmalı adsorpsiyonları incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizması modellenerek yüzeye bağlanma reaksiyonlarının denge sabitleri hesaplanmıştır. Denemelerde, Kalemaden'in Ömerli'deki tesislerinden temin edilen, kimyasal bileşimi farklı 4 ayrı kil kullanılmıştır. Killer önce 1 M NaOH ve % 20'lik HNO<sub>3</sub> ile, daha sonra nötral olana kadar saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Killerin sıfır yük noktası potansiyometrik titrasyonla saptanmış, her bir metal katyonu için adsorpsiyon kapasitesi tayin edilmiş ve adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Ayrıca hümik asitlerin varlığında ve yokluğunda tek başına ve yarışmalı metal adsorpsiyonu, bu değişkenlerin tüm kombinasyonlarını içerecek şekilde pH'ın fonksiyonu olarak incelenmiştir.*

*Bir sabit yüklü (NaX) ve iki farklı pH-bağımlı mevkili ( $\equiv S_1OH$  ve  $\equiv S_2OH$ ) kaolen yüzeyinde,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  ( $M^{2+}$ ) katyonlarının hümik asit (HL) varlığında ve yokluğundaki adsorpsiyonlarına temel olan yüzey kompleksleşme reaksiyonları modellenmiştir.*

*Tüm şartlarda metal katyonlarının yüzeye bağlanmaları, ikili (yüzey fonksiyonel grubu-metal) ve üçlü (yüzey fonksiyonel grubu-hüyük asit-metal) yüzey komplekslerinin oluşumu neticesinde gerçekleşmektedir.*

**Anahtar kelimeler:** *Adsorpsiyon, ağır metal, kil mineralleri, yüzey kompleksleşme modeli*

## **INTERPRETATION of INDIVIDUAL and COMPETITIVE ADSORPTION of HEAVY METAL CATIONS onto KAOLIN BASED CLAY MINERALS in THE PRESENCE and ABSENCE of HUMIC ACID USING SURFACE COMPLEXATION MODEL**

### **ABSTRACT**

*Clay minerals can adsorb heavy metal cations via both permanent negatively charged and pH-dependent surface functional groups such as aluminol and silanol. Kaolin, having 1:1(silanol:alüminol) structure, has higher selectivity for heavy metal cations than other clays because of its edge sites. On the other hand, organic contents of clays (mostly derived from humus substance) enhance heavy metal cation adsorption.*

*In the studies, individual and competitive adsorptions of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) on kaolin-based minerals were investigated in the presence and absence of humic acid. After modeling adsorption mechanisms, the equilibrium constants of surface binding reactions were calculated. Four types of clay minerals having different chemical composition were used in the experiments. The clay minerals were supplied from Kalemaden. Adsorbents were washed with 1 M NaOH and 20%(v/v) HNO<sub>3</sub>, successively, then rinsed with distilled water until neutral pH. Point of zero charge of clay adsorbents was determined using potentiometric titration method. Adsorption isotherms were drawn for each heavy metal cation – clay systems and the adsorption capacities of clays for Cu(II), Cd(II) and Pb(II) were calculated from the linearized isotherm equations. Also, competitive and individual adsorptions of metal ions in the presence and absence of humic acid were investigated as a function of pH including all combination of these variables.*

*Taking into account that kaolin surface has a negatively charged surface(NaX) and two types of pH-dependent edge sites ( $\equiv S_1OH$  and  $\equiv S_2OH$ ), basic surface complexation reactions were modeled for each condition. Accordingly, metal cations bind to surface as a result of forming binary(surface functional group-metal cation) and ternary(surface functional group-hüyük asit-metal cation) surface complexes under all working conditions.*

**Key words:** *Adsorption, heavy metal, clay minerals, surface complexation modeling*

## 1. Giriş

Humus maddeleri fülvik asit, hümik asit ve hümin olmak üzere 3 tiptir. Bunlardan fulvik asit küçük moleküllü ve suda yüksek çözünürlüğe sahip bileşendir. Hümik asit, fülvik aside nazaran daha büyük moleküllü buna karşılık bazik ortamda koloidal çözelti oluşturan asidik ortamda ise çözünmeyen bileşendir. Hümik asidin bileşimi kaynağına göre değişir. Hümin ise bir makromolekül olup suda, alkali ve asidik çözeltilerde hiç çözünmez.. Bileşiminde humus bulunması toprağın katyon değişim kapasitesini arttırır. Çünkü hümik bileşenlerin kendisi katyon değişim kapasitesi ve spesifik yüzey alanı oldukça yüksek bir makromoleküldür(Wang ve ark, 2011). Humus, koloidal taneciklerden oluşur. Bu koloidal tanecikler yapılarındaki karboksil (-COOH), amin (-NH<sub>2</sub>), hidroksil (-OH) ve fenol (Ar-OH) fonksiyonel gruplarından dolayı negatif yüklüdürler. Yüzeydeki bu negatif yükün büyüklüğü ortamın pH'sına bağlı olarak değişir. Yüksek pH'larda sözkonusu fonksiyonel grupların tamamı protonlarını kaybedeceğinden negatif yük de artacaktır(Brady, 1990). Hümik asitte bu fonksiyonel gruplardan hangisinin bulunduğu özellikle oluşan metal komplekslerinin kararlılığını belirlemek açısından önemlidir. Hümik asidin metallerle (özellikle Fe(III)) negatif yüklü kompleksler oluşturduğu bilinmektedir(Hiraide, 1992). HSAB (Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar) teorisi dikkate alındığında, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının, hümik asidin sert karakterdeki O ve N atomları üzerinden kararlı kompleksler oluşturması, Cd(II)'nin ise yarı yumuşak Lewis asidi karakterinde olmasından dolayı S atomları üzerinden hümik asitle kompleksleşmesi beklenir(Plavsic ve ark., 1991). Belirli bir hümik asidin asitlik sabitleri literatürde pK<sub>a1</sub> = 3,94; pK<sub>a2</sub> = 5,49 ve pK<sub>a3</sub> = 8,29 olarak belirtilmektedir (Westall, 1982). Burada birinci asitlik sabiti karboksil gruplarından, ikinci asitlik sabiti amin gruplarından ve üçüncü asitlik sabiti de fenol gruplarından ileri gelmektedir. Hümik asidin çözünürlüğü pH arttıkça artarken inert elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalır(Kipton ve ark., 1992).

Hümik asit hem bir adsorban üzerinde adsorbe olabilen hem de kendisi bir adsorban olarak davranabilen bir materyaldir. Adsorbat olarak hümik asit, herhangi bir adsorban üzerinde ligand benzeri adsorpsiyon özelliği gösterir.

Ligandlar için kimyasal (spesifik) adsorpsiyonunun mekanizması ligand değişimidir. Buna göre yüzeydeki hidroksil grupları ligandlarla yer değiştirir. Yüzey kompleks oluşumunun derecesi kuvvetle pH'a bağlıdır. Düşük pH'larda yüzey, ≡SOH<sub>2</sub><sup>+</sup> halinde bulunduğundan yüzeyle ligand arasında H köprülerinin kurulması sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Yüksek pH'ta ise hem yüzey hem de ligandın deprotonasyonu sonucu her ikisi de (-) yükleneceğinden birbirlerini kuvvetle iterler. Adsorpsiyon pH'ya bağımlı olarak gerçekleşir ve pH arttıkça azalır. Bu şekildeki adsorpsiyon ligand-benzeri adsorpsiyon olarak isimlendirilir(Sposito, 1986).

Killer, diğer adsorbanlardan farklı olarak pH' ya bağımlı adsorpsiyon yapan silanol ve alüminol gibi aktif yüzey mevkilerinin yanı sıra sabit negatif yüklü(izomorfik süstitüsyon sonucu oluşan) yüzeylere sahiptir. Bu yüzey üzerindeki adsorpsiyon pH' ya bağımlı olmayan adsorpsiyondur. Ancak metal katyonlarıyla çalışılması halinde, pH yükseldikçe metal katyonunun gerek çökme eşik pH'sına ulaşılması açısından gerekse silanol ve alüminol yüzeylerine bağlanması açısından sabit negatif yüklü yüzeydeki bağlanmalarda bir azalma gözlenir. Özellikle Cd<sup>2+</sup> gibi iyonik karakteri yüksek katyonlar varlığında bu sabit negatif yüklü yüzey üzerindeki elektrostatik adsorpsiyon daha fazla önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon olayını modelleyebilmek için FITEQL, MINEQL veya MINTEQA3 gibi bilgisayar programları yaygın olarak kullanılmaktadır(Tiffreau ve ark., 1995). Bu programlar, hidrojen iyonu, metal iyonu ve metal komplekslerinin adsorpsiyonlarının modellenmesine ve yüzeye bağlanma sabitlerinin hesaplanmasına imkan verirler. Bu programlardan, metal, ligand ve proton adsorpsiyonu dahil olmak üzere az çözünen tuzların çözünürlüklerinin ve zayıf asitlerin asitlik sabitlerinin hesaplanmasında faydalanılmaktadır. Giriş verileri olarak metal konsantrasyonu, inert elektrolit konsantrasyonu ve sorbanın yüzey türlerinin başlangıç konsantrasyonu verilir. Programın, istenilen değerleri yakınsama yöntemiyle doğru olarak hesaplayabilmesi için adsorban yüzeyi ve sulu çözelti kompozisyonu çok iyi tanımlanmalıdır. Bu amaçla programa, giriş bilgileri olarak metalin sulu çözeltide dönüştüğü türler, bu reaksiyonlara ait denge sabitleri ve yüzey fonksiyonel gruplarına metalin bağlanmasına ait reaksiyonlar verilir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Adsorbanların Hazırlanması

Denemelerde Kalemaden' in Şile-Ömerli'deki tesislerinden temin edilen farklı kimyasal bileşime sahip 3 ayrı kaolen tipi kil minerali kullanıldı. Kuru adsorbanlara ait kimyasal bileşim değerleri Tablo 1' de yer almaktadır. Killer, %20' lik HNO<sub>3</sub> ve 1 M NaOH ile yıkanmasının ardından saf suyla yıkama suyu nötrleşene kadar yıkandı. Süzildükten sonra 80 °C' de kurutuldu. Adsorbanlara ait spesifik yüzey alanları BET/N<sub>2</sub> adsorpsiyon metodu kullanılarak ölçüldü(Mattson 1000 FTIR Spektrometer IR spektrofotometresi, Quantachrome (Monosorb)).

### 2.2. İzoterm Denemeleri

Ağır metal katyonlarının başlangıç çözeltileri, konsantrasyonları 10-600 ppm arasında olacak şekilde 1000 ppm stok çözeltilerinden alınan belli hacimlerin uygun seyreltmeleriyle hazırlandı. Denemeler, 20 g ve 50 g kil süspansiyonları

kullanılarak, 25 °C' de, pH' yı ayarlamak üzere asit veya baz ilavesi olmaksızın, 0,1 M NaClO<sub>4</sub> varlığında, 15 saat süreyle rotatörde(Snijders) yapıldı.

Deneme süresi dolduktan sonra süspansiyonlar mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve süzüntüde pH(Orion 410A+) ölçümünün ardından Varian SpectrAA 220/FS AAS Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak metal katyonu konsantrasyonu tayin edildi.

### 2.3. pH' ya Bağımlı Metal Adsorpsiyonu Denemeleri

Denemelerde 10 ppm metal katyonu başlangıç çözeltilerinde çalışıldı. Katı:sıvı oranı 20 g ve 50 g olarak şekilde alınan adsorban miktarı ve metal katyonu çözeltisi hacmi karıştırılarak oluşturulan süspansiyonların pH'ları, %20' lik HNO<sub>3</sub> ve 1 M NaOH' un çok küçük miktarlarıyla, 2 < pH < 7 arasında ayarlandıktan sonra 25 °C' de 15 saat rotatörde çalkalandı. Süre sonunda süspansiyon filtre edildi ve filtratta pH ölçümünün ardından FAAS' de metal katyonu tayin edildi. % Adsorpsiyon değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı:

$$\% \text{ Ads.} = (C_0 - C_E) \times 100 / C_0$$

### 2.4. pH' nın Fonksiyonu Olarak Yarışmalı Metal Adsorpsiyonu

Kil örnekleri, herbiri 10 ppm konsantrasyonundaki Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) karışım çözeltisinde disperse edildi. Denemeler, 20 g/L katı:sıvı oranında, 0,1 M NaClO<sub>4</sub> varlığında, 25 °C' de 15 saat rotatörde çalkalandı. Örneklerin pH' sı 2-7 arasında derişik HNO<sub>3</sub> ve NaOH kullanılarak ayarlandı. 15 saat sonra dispersiyon filtre edildi ve filtratların pH ölçümlerinin ardından FAAS' de her bir metal katyonu için uygun lamba(OKL) kullanılarak metal konsantrasyonları tayin edildi.

### 2.5. Hümik asit Çözünürlük Denemeleri

Kolloidal, %0,1'lik hümik asit stok çözeltisi, 0,5 g hümik asitin(Fluka, %97 saflıkta) pH' sı 12 olana NaOH çözeltisinde 15 saat karıştırılarak çözülmesiyle hazırlandı. Stok çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzüldükten sonra bundan alınan belli hacim uygun miktarlarda seyreltilerek %0,004' lük çalışma çözeltileri hazırlandı. 10 mL %0,004' lük hümik asit içeren örneklerin pH' ları %20' lik HNO<sub>3</sub> ve 1 M NaOH' un çok küçük hacimleri kullanılarak ayarlandı. Örnekler 15 saat çalkalanmanın ardından filtre edildi. Filtrat 2 kısma ayrıldı; ilk kısımda pH ölçümleri yapıldı. İkinci kısım çözelti 370 nm' de suya karşı okunarak çözeltideki hümik asit konsantrasyonu tayin edildi. Tüm denemeler 0,1 M inert elektrolit varlığında gerçekleştirildi.

## 2.6. pH' ya Bağımlı Hümik Asit Adsorpsiyon Denemeleri

50 g/L katı:sıvı oranına sahip kil süspansiyonları %20'lik HNO<sub>3</sub> ve 1 M NaOH' un çok küçük hacimleriyle yapılan pH ayarlamalarının ardından 15 saat çalkalandı. Deneme süresinin sonunda süspansiyon filtre edildi, filtrat 2 kısma ayrıldı; ilk kısımda pH ölçümleri yapıldı, ikinci kısım UV-Görünür Alan Spektrofotometresinde 370 nm' de suya karşı okundu ve çözeltideki hümik asit konsantrasyonu tayin edildi. Tüm denemeler 0,1 M inert elektrolit varlığında gerçekleştirildi. Net adsorpsiyon değerleri, pH' ya bağımlı adsorpsiyon grafikleriyle çözünürlük grafiklerinin birlikte değerlendirilmesiyle elde edildi.

## 2.7. Farklı pH'larda Birarada Humik Asit ve Metal Katyonu Adsorpsiyonu

Kil süspansiyonları(50 g/L), pH' ları, %20' lik HNO<sub>3</sub> ve 1 M NaOH' un çok küçük miktarlarıyla, 2< pH<7 arasında ayarlandıktan sonra 25 °C' de 15 saat rotatörde çalkalanmak suretiyle %0,004' lük hümik asit + 10 ppm metal nitrat tuzuyla reaksiyona sokuldu. Tüm denemeler 0,1 M NaClO<sub>4</sub> varlığında gerçekleştirildi. deneme süresinin sonunda filtre edilen adsorbat iki kısma ayrıldı. İlk kısım, pH ölçümlerinin ardından 370 nm' de suya karşı UV-Görünür Alan Spektrofotometresinde okundu. İkinci kısımda ise metal katyonlarının konsantrasyonları FAAS kullanılarak tayin edildi.

## 2.8. pH' nın Fonksiyonu Olarak Hümik Asit Varlığında Yarışmalı Metal Adsorpsiyonu

Kil dispersiyonları(20 g/L), pH' ları ayarlandıktan sonra 25 °C' de 15 saat rotatörde çalkalanmak suretiyle %0,004' lük hümik asit + 10 ppm Cu(II) + 10 ppm Cd(II) + 10 ppm Pb(II) içeren karışım çözeltisiyle reaksiyona sokuldu. Tüm denemeler 0,1 M NaClO<sub>4</sub> varlığında gerçekleştirildi. 15 saat sonra filtre edilen adsorbat iki kısma ayrıldı. İlk kısım, pH ölçümlerinin ardından 370 nm' de suya karşı UV-Görünür Alan Spektrofotometresinde okundu. İkinci kısımda ise metal katyonlarının konsantrasyonları FAAS kullanılarak tayin edildi.

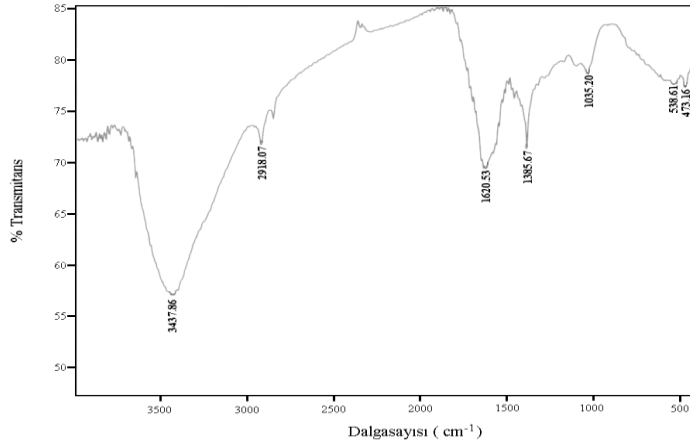
## 3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Killere ait kimyasal bileşim, spesifik yüzey alanı ve toplam organik karbon(TOC) değerleri Tablo 1' de yer almaktadır.

	Kil 1	Kil 2	Kil 3
SiO <sub>2</sub> (%)	54,96	45,49	60,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	28,11	38,12	24,00
TiO <sub>2</sub> (%)	1,06	0,17	0,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,93	0,91	2,40
CaO(%)	0,06	0,27	0,20
MgO(%)	0,99	0,08	0,60
Na <sub>2</sub> O(%)	0,27	0,09	0,20
K <sub>2</sub> O(%)	2,17	0,22	1,90
BET(m <sup>2</sup> /g)	17,80	26,68	7,93
TOC(ppm)	2052	808	2100

**Tablo 1.** Denemelerde kullanılan killerin XRF, BET ve TOC analizleri sonuçları

Hümkik asidin IR analizi sonucu elde edilen spektrumdan (Şekil 1) denemelerde kullanılan hümkik asidin, karboksil(1620 cm<sup>-1</sup>) ve fenol(1385, 1035 cm<sup>-1</sup>) fonksiyonel gruplarına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 1.** Hümkik aside ait IR spektrumu

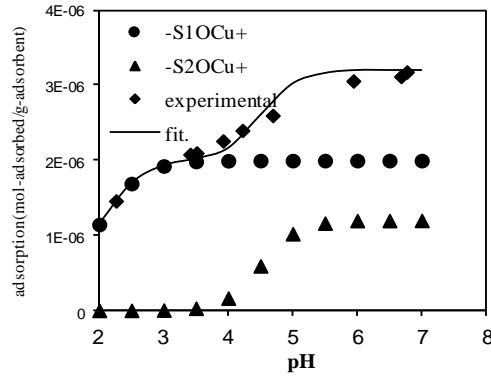
### 3.1. İzoterm Denemelerinin Sonuçları

Adsorbanların, linearize Langmuir denklemi kullanılarak mmol/g cinsinden hesaplanan metal tutma kapasitelerinin büyüklük sıralaması, 0,1 M inert elektrolit varlığında, Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) kationları için  $Q_{Cu} > Q_{Pb} > Q_{Cd}$  olarak bulunmuştur(Hızal ve Apak, 2006 a,b). Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin birarada

çalışıldığı durumlarda ise adsorpsiyon kapasitelerinin büyüklük sıralamasının  $Q_{Pb} > Q_{Cd} > Q_{Cu}$  şeklinde değiştiği görülmüştür (Hızal ve Apak, 2009). Cu(II)'nin düşük adsorpsiyonu, 'edge site' dediğimiz pH bağımlı ve kovalent bağlı adsorpsiyon yapabilen yüzey mevkilerinin toplamının üç metal arasında paylaşılmasıyla açıklanabilmektedir.  $Q_{Pb} > Q_{Cd}$  sıralaması ise Cd(II)'nin sabit negatif yüklü yüzeye bağlanması, Pb(II)'nin organik bağlar oluşturma yatkınlığı gibi özel durumları sebebiyle aynı kalmıştır. Birarada metal adsorpsiyonu için de metal kationlarının tek başlarına buldukları zamanki yüzey reaksiyonları öngörülmüştür (3 yüzey mevkine bağlanma).

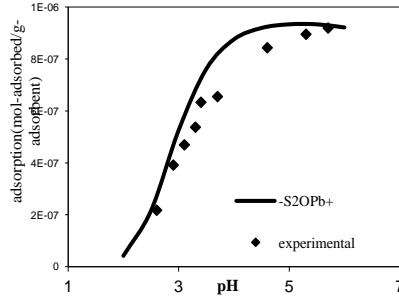
### 3.2. pH' ya Bağımlı Tek Başına Metal ve Yarışmalı Metal Adsorpsiyonu Denemelerinin Sonuçları

Tek başına metal adsorpsiyonuna ait pH-%adsorpsiyon grafikleri incelendiğinde maksimum adsorpsiyona ulaşılma pH aralığının genelde bütün sistemler için  $3 < \text{pH} < 5$  gibi geniş bir pH aralığında olduğu gözlenmiştir (Şekil 2).

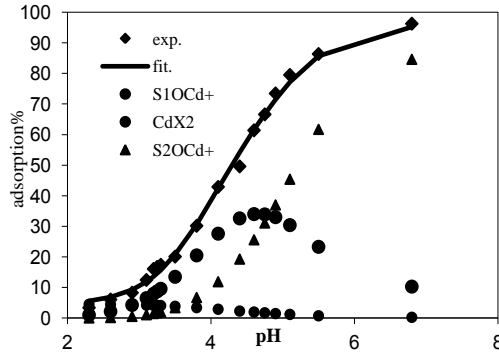


(a)





(b)



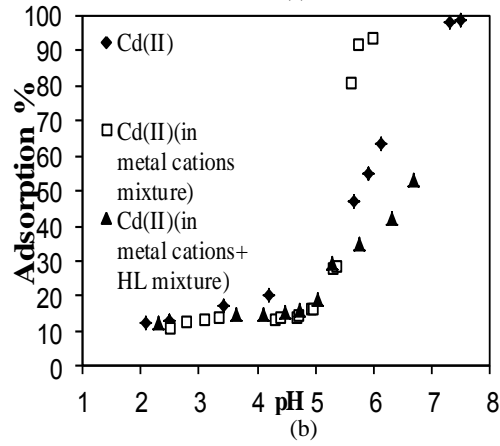
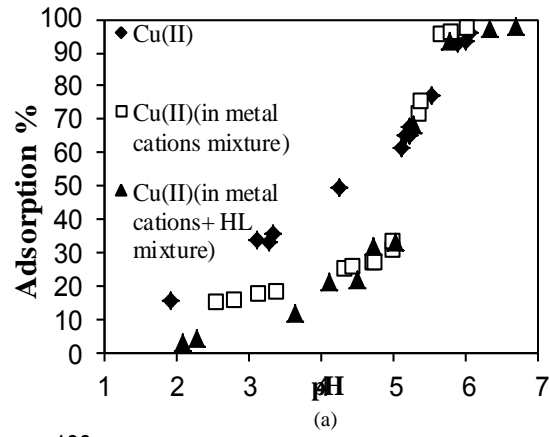
(c)

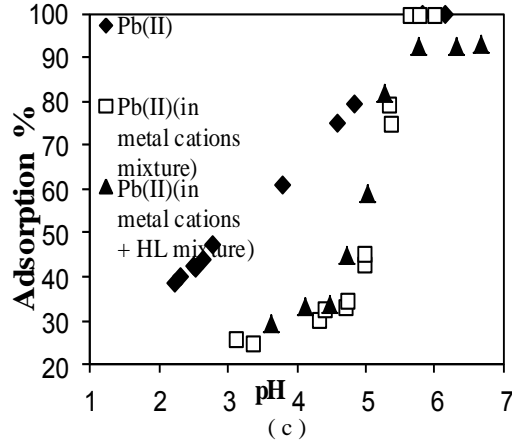
**Şekil. 2** a)Cu(II)-Kil-I ; b) Pb(II)-Kil-I; c) Cd(II)-Kil-I sistemleri için FITEQL 3.2 (0,1 M NaClO<sub>4</sub> varlığında 10 ppm metal çözeltisi ve 50 g/L katı-sıvı oranı) programı yardımıyla oluşturulan modele ait adsorpsiyon (mol adsorblanan/g adsorban) - pH diyagramı

Şekil. 3'ten de görüleceği üzere metal karışımının adsorpsiyonu sırasında maksimum adsorpsiyona ulaşılma pH aralığı daralmıştır. Bu da ikinci yüzeyle olan etkileşimin azalması anlamına gelir ki zaten modelden hesaplanan  $\equiv S_1OH$  yüzeyine bağlanma sabiti, ikinci yüzeye bağlanma sabitinden oldukça yüksek çıkmıştır(Tablo 2).

**Tablo. 2** Metal katyonlarının tek başına ve bir arada bulunduğu durumlar için, FITEQL 3.2 programıyla hesaplanan yüzey komplekslerinin oluşum sabitleri

Log K	Tek Başına Metal Adsorpsiyonu			Yarışmalı Metal Adsorpsiyonu		
	$\equiv\text{S}_1\text{OM}^+$	$\equiv\text{S}_2\text{OM}^+$	$\text{MX}_2$	$\equiv\text{S}_1\text{OM}^+$	$\equiv\text{S}_2\text{OM}^+$	$\text{MX}_2$
<b>Cu(II)</b>	2,36	0,13	2,86	-0,78	-1,80	3,43
<b>Cd(II)</b>	-0,07	-1,97	3,20	-2,79	-2,25	5,27
<b>Pb(II)</b>	1,48	-0,42	2,06	-0,70	-1,28	3,56



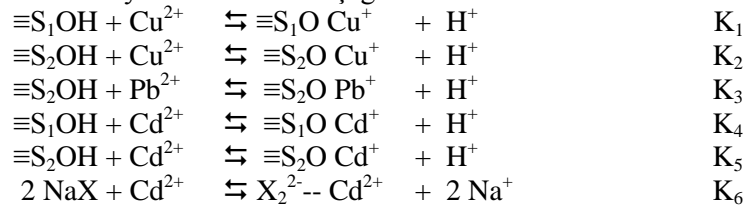


Şekil. 3 a) Cu(II)-Kil 3; b) Cd(II)-Kil 3; c) Pb(II)-Kil 3 sistemleri için, 0,1 M NaClO<sub>4</sub> varlığında 10 ppm metal çözeltisi ve 50 g/L katı-sıvı oranında, tek başına, metal karışımı çözeltisinden ve hümik asidin bulunduğu metal karışımı çözeltisinden adsorpsiyonuna ait % adsorpsiyon - pH diyagramı

### 3.3. Model Oluşturulurken Yapılan Kabuller

Killer üzerinde ağır metal kationlarının adsorpsiyonuna ait yapılan çalışmalarda, adsorpsiyondan sorumlu yüzey türlerinin  $\equiv S_1OH$  olarak sembolize edilen silanol grupları,  $\equiv S_2OH$  olarak gösterilen alüminol grupları ve özellikle  $Cd^{2+}$  için  $X_2^{2-}$  olarak gösterilen sabit negatif yüklü yüzeyin olduğu kabul edilmiştir. Metalin yüzeye çıplak  $M^{2+}$  (hidrokso komplekslerine dönüşmeksizin) olarak bağlandığı ve yüzeye  $\equiv SOM^+$  şeklinde monodentat yüzey kompleksleri oluşturduğu kabul edilmiştir. Ayrıca katı-sıvı arayüzeyindeki elektrik tabaka için Diffüz Tabaka Modeli (DLM) kullanılmıştır. Söz konusu metal kationlarının hidroliz ürünleri ve bunlara ait denge sabitleri literatürden Cu(II) için;  $CuOH^+$  -  $\log K = -8,22$ ,  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  -  $\log K = -10,62$ ; Cd(II) için;  $CdOH^+$  -  $\log K = -9,97$ ,  $Cd_2OH^{3+}$  -  $\log K = -8,40$ ; Pb(II) için;  $PbOH^+$  -  $\log K = -7,70$ , olarak bulunmuştur (Hızal ve Apak, 2006 a,b).

Söz konusu reaksiyon denklemleri aşağıdadır:

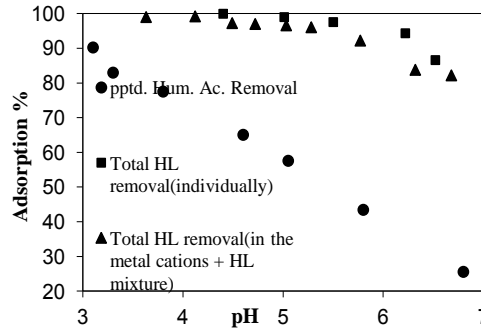


Denklemlerde görüldüğü üzere Cu(II) ve Cd(II),  $\equiv S_1OH$  ve  $\equiv S_2OH$  yüzeylerinin her ikisiyle de etkileşirken daha yüksek pH'lara kadar hidroliz olmayan Pb(II), sadece daha bazik alüminol mevkileriyle kompleksleşmektedir.

Ayrıca Cd(II) iyonunun diğerlerine göre daha iyonik karakterde olması sebebiyle sabit negatif yüklü yüzeyle de elektrostatik etkileşime girmektedirler. Metal katyonlarının bir arada bulunmadığı ve ortamda kompleksleyici ligandların olmadığı durumlarda metal-yüzey ikili komplekslerinin oluşumu sözkonusudur. Yukarıdaki kabul ve reaksiyonlar kullanılarak FITEQL programından elde edilen modele ait veriler ile modelin başlangıcını oluşturan deneysel dataaların uyumu Şekil 2’de görülmektedir.

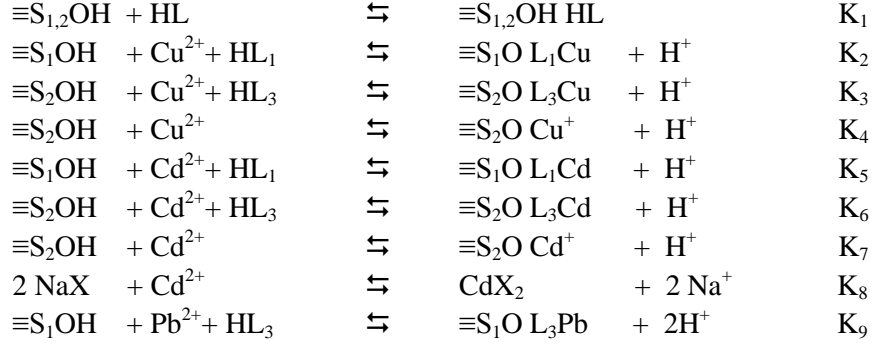
### 3.4.Hümik Asit Çözünürlük ve pH’ ya Bağımlı Adsorpsiyon Denemelerinin Sonuçları

Hümik asit varlığında tek metal ve bir arada metal adsorpsiyonuna gelince; Çalışılan HL’nin IR spektrumunda karboksil ve fenol gruplarına ait pikler gözlemlendi(Şekil 1) için model bu iki fonksiyonel(L<sub>1</sub> ve L<sub>3</sub>) grup üzerinden oluşturuldu. Asidik ortamdaki çözünürlüğü çok düşük olduğundan adsorpsiyon çalışmalarında hümik asite ait olarak elde edilen veriler hümik asidin söz konusu pH aralığındaki çözünürlük eğrisiyle birlikte değerlendirilir. Hümik asit, metal-hümat ikili ve yüzey-metal-hümat üçlü komplekslerinin oluşum sabitlerine bağlı olarak ağır metal adsorpsiyonunu artırır veya azaltır. Hümik asitin kendisi ligand benzeri adsorpsiyon gösterir(Şekil 4) ve kil üzerindeki adsorpsiyonu yüksek pH’larda bile oldukça yüksek olduğundan hümik asitin ayrıca kilin içeriğinde bulunabilecek organik bileşiklerle de hidrofobik etkileşimlerde bulunduğu düşünülmektedir.



**Şekil. 4** Hümik asitin tek başına ve metal karışımı çözeltisinden adsorpsiyonuna ait % adsorpsiyon- pH diyagramı(%0,004'lük HL konsantrasyonunda, 50 g/L katı-sıvı oranında ve 0,1 M inert elektrolit varlığında)

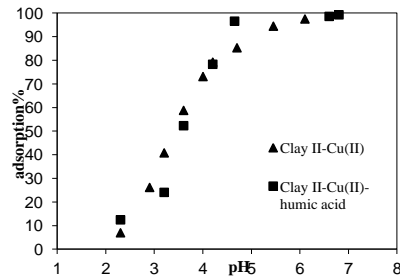
HL<sub>1</sub> ve HL<sub>3</sub>, hümik asidin karboksilik ve fenolik gruplarını göstermek üzere hümik asit içeren çözeltideki metal adsorpsiyonu için aşağıdaki reaksiyonlar yazılır(Hızal ve Apak, 2006 a,b):



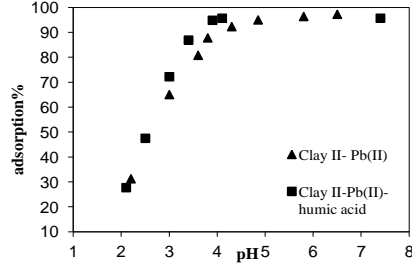
Reaksiyon denklemlerinden de görüldüğü gibi asitlik sabiti birbirine yakın olan gruplar( $\equiv S_1OH$  ve hümik asidin karboksilat grubu(L1) gibi) kendi aralarında etkileşime girmektedir.

Cu(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonu için hümik asit gibi kuvvetli bir Lewis bazı varlığında,  $\equiv S_1OH$  yüzeylerinin M(II) alıkonmasındaki önemini kaybettiğini söyleyebiliriz. Toplam metal adsorpsiyonundan, S<sub>2</sub>OM, S<sub>1</sub>OL<sub>1</sub>M ve S<sub>2</sub>OL<sub>3</sub>M üçlü yüzey kompleksleri sorumludur.

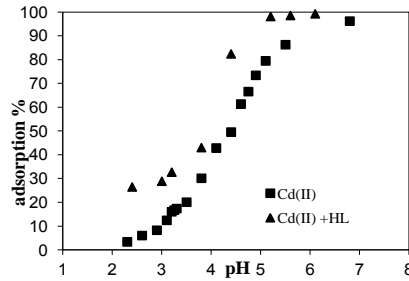
Hümik asit varlığında Cu(II) adsorpsiyonunun metalin tek başına olduğu zamankine göre daha dar bir pH aralığında maksimuma ulaştığı(Şekil 5a) buna karşılık adsorpsiyonunun düşük pH'larda azaldığı, yüksek pH'larda arttığı gözlenmektedir.



(a)



(b)

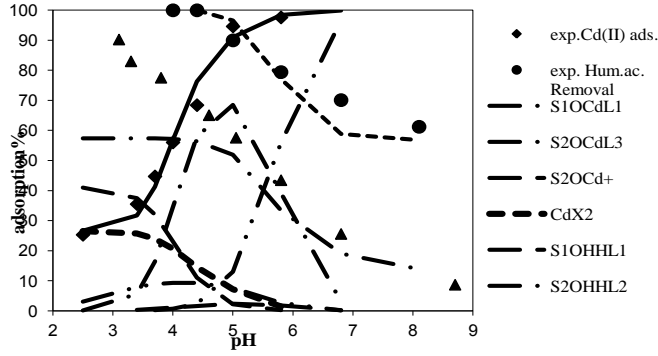


(c)

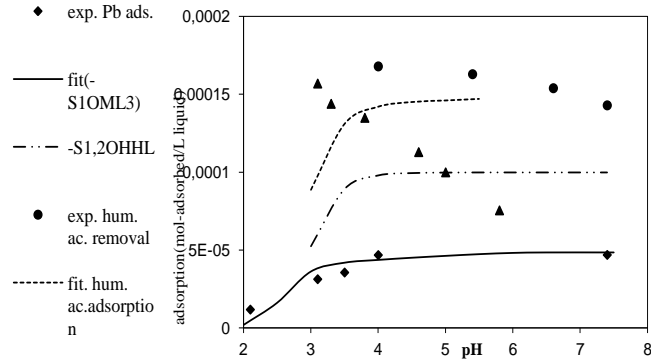
**Şekil. 5** Kil-II üzerinde Cu(II)(a), Pb(II)(b) ve Cd(II)(c) tek başına ve hümik asit varlığındaki adsorpsiyonuna ait pH-% adsorpsiyon grafiği(% 0,004'lük hümik asit ve 10 ppm metal konsantrasyonunda, 0,1 M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi varlığında, 50 g/L katı-sıvı oranında)

Hümik asit varlığında Pb(II) adsorpsiyonunuda ise pH-%ads. eğrisinin maksimum adsorpsiyona ulaşma pH aralığı aynı kalmış ve tüm pH'lardaki adsorpsiyonu belirgin bir artma göstermemiştir(Şekil 5b). Buna karşılık tek başına adsorpsiyonunda sadece  $\equiv S_2OH$  yüzeyini tercih eden Pb(II)'nin hümik asit varlığında hümik asitle kaplanmış  $\equiv S_1OH$  yüzeyi üzerinde adsorplandığı görülmüştür. Bunun da sebebi hümik asitin kil yüzeyinde daha aktif yeni gruplar oluşturması olarak açıklanabilir.

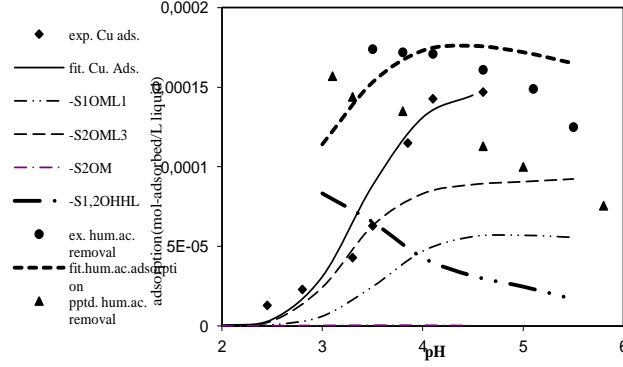
Şekil-5c'den de görüldüğü gibi hümik asit varlığında tüm pH'larda Cd(II) adsorpsiyonu belirgin bir şekilde artmıştır. Ancak özellikle düşük pH'larda iç-küre komplekslerinin adsorpsiyonu azalmış ve sabit negatif yüklü yüzeyle olan elektrostatik bağlanma etkin hale gelmiştir(Şekil-6).



Şekil. 6 Cd(II)-hümik asit-kil I üçlü sisteminin % adsorpsiyon - pH diyagramı(50 g/L katı-sıvı oranı, %0,004'lük hümik asit ve 10 ppm metal konsantrasyonunda, 0,1 M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi varlığında)



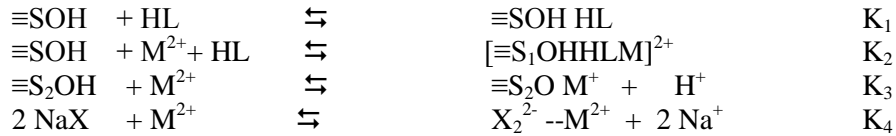
Şekil. 7 Pb(II)-hümik asit-kil I üçlü sisteminin adsorpsiyon (mol adsorplanan/L çözelti) - pH diyagramı(50 g/L katı-sıvı oranı, %0,004'lük hümik asit ve 10 ppm metal konsantrasyonunda, 0,1 M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi varlığında)



**Şekil. 8** Cu(II)-hümik asit-kil I üçlü sisteminin adsorpsiyon (mol adsorplanan/L çözelti) - pH diyagramı(50 g/L katı-sıvı oranı, %0.004'lük hümik asit ve 10 ppm metal konsantrasyonunda, 0.1 M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi varlığında)

Şekil 6-8'deki diyagramlardan da görüldüğü gibi FITEQL kullanılarak elde edilen modele ait veriler deneylerden elde edilen sonuçlara oldukça yakındır. Bu da oluşturulan modelin, ikili ve üçlü yüzey komplekslerinin oluşumunu içeren sistemi tam olarak açıklayabildiğini göstermektedir.

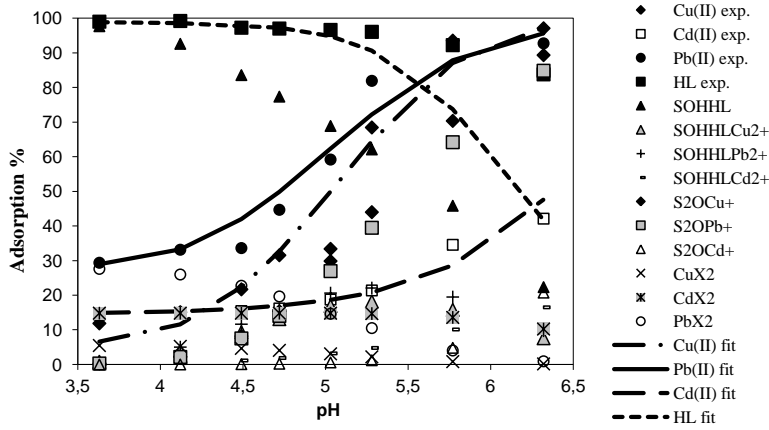
Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) karışımının hümik asit varlığındaki adsorpsiyonunda ise tüm metal katyonlarının adsorpsiyonunda tek başına adsorplandıkları zamankine göre bir düşme gözlenir. Özellikle düşük pH'larda Cu(II) adsorpsiyonu, metal karışımı halindeki adsorpsiyonunun da altında kalırken Pb(II) adsorpsiyonunun yüksek pH'lara kadar metal karışımı adsorpsiyonuyla aynı kaldığı, Cd(II) adsorpsiyonunun ise düşük pH'larda diğer iki durumla aynı seyrettiği yüksek pH'larda ise oldukça düştüğü görülür.



Yüzeyin hümik asitle kaplandığını ve oluşan yeni aktif uçların çözeltideki metal katyonları ile iç küre kompleksleri oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da pH - % adsorpsiyon grafiklerindeki keskin sıçramayı açıklar. Yine burada da yüzeye bağlanırken metal katyonları arasında bir yarışma söz konusudur. Bu arada metal katyonları kaplanmamış yüzeylere de çıplak metal katyonu halinde tutunurlar. Yukarıdaki reaksiyonlar kullanılarak yapılan FITEQL modellemesinde,



adsorpsiyona katılan tüm reaksiyonlar için % adsorpsiyon değerleri hesaplanmış, bunlar için elde edilen toplam adsorpsiyon değerlerinin deneysel verilere oldukça yaklaştığı gözlenmiştir(Şekil 9).



**Şekil. 9** Cu(II), Cd(II), Pb(II)-hüyük asit-Kil 3 sisteminin % adsorpsiyon - pH diyagramı(50 g/L katı-sıvı oranı, %0,004'lük hüyük asit ve 10 ppm metal konsantrasyonunda, 0,1 M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi varlığında)

#### 4. Sonuç

Çalışmada tek başına ve yarışmalı Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu hüyük asidin bulunduğu ve bulunmadığı haller için Çok Mevkili Langmuir Modeli kullanılarak ifade edilmiştir. HL' nin bulunmadığı hallerdeki metal adsorpsiyonu, sabit negatif yüklü yüzey( $X_2^{2-}$ ) ve pH-bağımlı yüzeyler olan silika( $\equiv S_1OH$ ) ve alümina ( $\equiv S_2OH$ ) yüzeyindeki koordinatif bağlanmalarla açıklanmış ve FITEQL.32 bilgisayar programı kullanılarak modellenmiştir. Hüyük asidin bulunduğu hallerde ise metal iyonları  $X_2^{2-}$  ve  $\equiv S_2OH$  yüzeylerine bağlanır.  $\equiv S_1OH$  mevkileri ise HL ile işgal edilir ve oluşan bu yeni yüzeyler metal iyonlarıyla yüzey-ligand(HL)-metal üçlü komplekslerini oluşturur. Örneğin Cd(II) adsorpsiyonu için yorumda bulunacak olursak gözlenen Cd(II) adsorpsiyonu, zayıf asidik ve nötral pH' larda  $\equiv S_2OCd$  ve  $\equiv S_1OHHLM$  türlerinin toplamı, düşük pH' larda ise  $X_2^{2-}-Cd^{2+}$  şeklindedir.

Hüyük asit varlığında kil minerali, anorganik iyon değiştiriciden ziyade katlayıcı sorban gibi davranmaktadır. Hüyük asit varlığında, hakim üçlü yüzey-

HL-metal komplekslerinin stabilite sabiti, hümik asidin olmadığı durumlarda oluşan ikili komplekslerin stabilite sabitlerinden daha yüksektir. Dolayısıyla pH' ya karşı çizilen %adsorpsiyon grafiklerindeki S tipi eğriler, hümik asidin bulunduğu hallerde daha keskin bir sıçrama gösterir.

Denemelerde yarışmalı adsorpsiyondan en az etkilenen iyonun Cd(II) olduğu gözlenmiştir. pH' nın fonksiyonu olarak, çıplak ve hidrolize metal iyonu ve hümik asidin, kaolen bazlı kil minerali üzerindeki metal hümat adsorpsiyonu basit bir şekilde açıklanmıştır. Sonuçlar, yer altı suları, killi ve humuslu topraklar gibi gerçek sistemler için de geçerli olup bu sayede çevresel ortamlarda ağır metal iyonlarının mobilizasyonu açıklanabilmektedir.

\* Teşekkür: Yazarlar, Kalemaden' e adsorbanları sağladıkları için ve İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine çalışmayı BYP-926/17022006 numaralı projeye desteklediği için teşekkür ederler.

### **Kaynaklar**

- Apak R., Güçlü K., Turgut M.H., 1998, Modeling of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) Adsorption on Red Mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 203:122-130.
- Apak R., Hızal J., Ustaer C., 1999, Correlation between the Limiting pH of Metal Ion Solubility and Total Metal Concentration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 211:185-192.
- Brady N.C., 1990, *The Nature and Properties of Soils*, Macmillan Publishing Company, 10. Baskı, ISBN: 0-02-313361-9, New York,
- Hiraide M., 1992, Heavy Metals Complexed with Humic Substances in Fresh Water, *Analytical Sciences*, 8: 453-459
- Hızal J., Apak R., 2006 a, Modeling of Copper(II) and Lead(II) Adsorption on Kaolinite-Based Clay Minerals Individually and in the Presence of Humic Acid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 29 : 1-13.
- Hızal J., Apak R., 2006b, Modeling of cadmium(II) adsorption on clay minerals individually and in the presence of humic acid, *Applied Clay Science*, 32: 232-244.
- Hızal J., Apak R., Hoell W., 2009, Modeling Competitive Adsorption of Copper(II), Lead(II) and Cadmium(II) by Kaolinite-Based Clay Mineral / Humic Acid System, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28:493-506.
- Kipton H., Powell J., Town R.M., 1992, Solubility and Fractionation of Humic Acid; Effect of pH and Ionic Medium, *Analytica Chimica Acta*, 267: 47-54

Plavsic M., Cosovic B., Miletic S., 1991, Comparison of the Behaviours of Copper, Cadmium and Lead in the Presence of Humic Acid in Sodium Chloride Solutions, *Analytica Chimica Acta*, 255: 15-21

Sposito G., 1986, Distinguishing Adsorption from Surface Precipitation. *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, Davis, J.A., Hayes, K.F., Ed.; ACS Symposium Series 323; Am. Chem. Soc., ISBN: 0841210047, Washington, DC, 217-228.

Tiffreau, C., Lutzenkirchen, J., Behra, P., 1995, Modeling the Adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 172: 82-93.

Wang M., Liao L., Zhang X., Li Z., Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite, *Applied Clay Science*, doi: 10.1016/j.clay.2011.09.012.