

Ponza ile bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon karakteristikleri

Adsorption characteristics of copper and lead ions with pumice

Zümra BAKICI TANAYDIN^{*1,a}, Mehmet Kayra TANAYDIN^{2,b}, Muharrem İNCE^{2,c} Nizamettin DEMİRKIRAN^{3,d}

¹Munzur Üniversitesi, Güzel Sanatlar, Tasarım ve Mimari Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, 62000, Tunceli

²Munzur Üniversitesi, Tunceli MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojisi Bölümü, 62000, Tunceli

³İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 44280, Malatya

• Geliş tarihi / Received: 01.10.2021

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 26.01.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 19.02.2022

Öz

Bu çalışmada, kesikli sistemde, ponza kullanılarak çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorban miktarı etkisi (0.1-0.5g), Cu(II) ve Pb(II) iyon çözeltilerinin derişim etkisi (Cu(II) için; 3.2-31.8 ppm, Pb(II) için; 10.2-103.6 ppm), çözeltilerin pH etkisi (Cu(II) için 3-6.1(doğal pH), Pb(II) için 3-5.25(doğal pH)) gibi değişken parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorban miktarının 0.4 g, çözelti iyon derişiminin 6.4 ppm ve pH değerinin 6.1 olduğu optimum şartlarda %91 bakır giderim verimi elde edilirken adsorban miktarının 0.4 g, çözelti iyon derişiminin 20.7 ppm ve pH değerinin 5.2 olduğu optimum şartlarda %97.7 kurşun giderim verimi elde edilmiştir. Deneysel olarak bulunan adsorpsiyon verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izoterm modelleri uygulanarak modellenmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli deney verilerine en uygun model olarak belirlenmiştir. Bakır için ponzanın maksimum adsorplama kapasitesi 2.55 mg g⁻¹, kurşun için bu değer 10.28 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiklerinin yalnızca ikinci mertebeden kinetik modeline daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar, diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında ponzanın sulu çözeltilerden ağır metallerin gideriminde etkin, ekonomik ve alternatif bir adsorban malzemesi olabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Cu (II), Pb (II), Ponza

Abstract

In this study, it was aimed to remove Cu(II) and Pb(II) ions from solutions using pumice in batch system. Effect of adsorbent amount (0.1-0.5g), effect of concentration of Cu(II) and Pb(II) ion solutions (for Cu(II); 3.2-31.8 ppm, for Pb(II); 10.2-103.6 ppm), pH effect of solutions The effects of variable parameters such as 3-6.1(natural pH) for Cu(II), 3-5.25(natural pH) for Pb(II) were investigated. While 91% copper removal efficiency was obtained under optimum conditions where adsorbent amount was 0.4 g, solution ion concentration was 6.4 ppm and pH value was 6.1, 97.7% lead removal efficiency was obtained under optimum conditions where adsorbent amount was 0.4 g, solution ion concentration was 20.7 ppm and pH value was 5.2. The experimentally found adsorption data were modeled by applying Langmuir, Freundlich, Temkin and Harkins-Jura isotherm models, and the isotherm constants were calculated. In the adsorption of copper and lead ions, the Freundlich isotherm model was determined as the most suitable model for the experimental data. The maximum adsorption capacity of pumice was found to be 2.55 mg g⁻¹ for copper and 10.28 mg g⁻¹ for lead. It was determined that the adsorption kinetics were more compatible with the pseudo-second-order kinetic model. Standard free energy change (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) values were determined at different temperatures.. The results obtained in the study showed that pumice can be an effective, economical and alternative adsorbent material in the removal of heavy metals from aqueous solutions when compared with other adsorbents.

Keywords: Adsorption, Cu(II), Pb(II), Pumice

*a Zümra BAKICI TANAYDIN; cheemicalengineer@gmail.com, Tel:(0428) 213 18 15, orcid.org/0000-0003-0376-0956

^b orcid.org/0000-0003-1696-0754

^c orcid.org/0000-0003-2347-1748

^d orcid.org/0000-0001-9021-2477

1. Giriş

1. Introduction

Dünya üzerindeki insan nüfusunun artması ve yoğun endüstrileşmeden dolayı çevresel açıdan pek çok problem ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin başında atık sularda ve toprakta biriken bakır, kurşun, cıva ve nikel gibi ağır metal iyonlarının varlığıdır (Lin & Juang, 2002; Tanaydın vd., 2020; Turan & Ozgonenel, 2013). Bu tip ağır metal iyonlarının canlı hücrelere girdiği zaman ciddi sağlık problemlerine yol açtığı bilinmektedir (Öztürk & Şahan, 2015). Çevre ve insan sağlığı için tehlikeli olan bu metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla ters ozmos, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon gibi birçok yöntem uygulanmaktadır (El-Eswed vd, 2012). Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon prosesi, kirlilik oluşturuvcu türlerin oldukça yüksek bir verimle giderilebilmesi, kolay uygulanabilmesi, pahalı cihazlar gerektirmemesi ve adsorban olarak farklı maddelerin kullanılabilmesine imkan tanimasından dolayı, atık sulardan metal iyonlarının ve boyar maddelerin uzaklaştırılmasında yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Öztürk & Şahan, 2015). Adsorpsiyon prosesi karmaşık bir proses olup çözeltinin pH'sı ve iyonik gücü, adsorbanın yapısı, adsorplanacak maddenin yapısı ve derişimi bu prosesi yakından etkilemektedir (Ikhsan vd., 1999; Williams, 2014).

Endüstriyel atık sularda bakır iyonları metal kaplama, soğutma suyu sistemleri ve elektrokaplama gibi uygulamalar sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bu tip endüstriyel işlemler neticesinde oluşan atık sulardaki bakır derişimi 20-2200 mg L⁻¹ arasında değişebilmektedir. ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) atık sularda müsaade edilebilir bakır iyonları derişimini maksimum 1.3 mg L⁻¹ olarak belirtmiştir. Dolayısıyla endüstriyel atık sulardaki bakır derişimi çevre koruma amacıyla belirtilen değerin altında tutulmalıdır (Hasan vd., 2008).

Kurşun insan, hayvan ve bitkiler için zararlı bir ağır metal olup, kemikli dokularda kalsiyum yerine geçerek vücutta birikir (Irani vd., 2011). Kurşun zehirlenmesi insanlarda anemi, hipertansiyon, kabızlık, bulantı, kusma, gelişim bozuklukları ve zihinsel yetersizlik gibi birçok ciddi rahatsızlıklara sebep olduğu gibi bitkilerin ve hayvanların ölümüne de neden olabilir. Kurşun kirliliği depolama pilleri, boya pigmentleri, radyoaktivite kalkanları ve kablo kaplamaları ile gerçekleşmektedir. Endüstriyel atık sularda kurşun iyonları kaynağına bağlı olarak 200-500 mg L⁻¹

arasında değişebilmektedir. Uluslararası Sağlık Örgütü tarafından (WHO) içme suyunda izin verilen maksimum kurşun miktarının 0.01 mg L⁻¹'yi geçmemesi belirtilmiştir (Ghassabzadeh vd., 2010; Irani vd., 2011; Vivian vd., 2017).

Ağır metal gideriminde hindistan cevizi kabuğu, üzüm atığı, badem kabukları, doğal killer, kaktüs ve çam yaprakları, pamuk sapı, mısır koçanı, kül-kömür karışımı, çay atıkları, silikajeller gibi malzemeler adsorban olarak kullanılabilir (Etaş vd., 2010; Madrakian vd., 2012; Parlayıcı & Altun, 2018). Doğal kil mineralleri, doğada kolayca bulunmaları ve büyük reaktif yüzey alanlarından dolayı topraklardaki primer (birincil) emici yüzeylerdir (Puls, 1986). Sahip oldukları sabit negatif yüzey yükleri sebebiyle toprakta ve suda bulunan ağır metal iyonlarını adsorplayabilirler (Hızal vd., 2012). Yüksek yüzey alanına sahip olan ve iyon yükü fazla olan bu kil mineralleri adsorpsiyon çalışmalarında alternatif adsorbentler olarak kullanılabilirler.

Ponza hafif ve gözenekli yapıya sahip bir volkanik kildir (Akbal, 2005). Bu tip killer literatürde endüstriyel atık çözeltilerden bakır, kobalt, kurşun, kadmiyum, nikel vb. ağır metal iyonlarının giderilmesinde oldukça fazla kullanılmıştır. Kimyasal bileşimi; %60-70 SiO₂, %13-15 Al₂O₃ ve bunun yanında az miktarda Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O ve eser miktarda TiO₂, SO₃ içerir (Tözüm, 2009). Türkiye toplam ponza rezervleri bakımından dünyada ikinci sırada bulunmaktadır. Doğu Anadolu ve İç Anadolu bölgeleri ponza rezervleri bakımından zengindir. Isparta, Nevşehir, Kayseri, Van, Iğdır, Bitlis, Kars, Ağrı ve İzmir'de yoğun ponza yatakları bulunmaktadır (Yanık, 2007). Ponza, dünyada başlıca inşaat, kimya ve tarım sektörlerinde geniş bir alanda kullanılmaktadır. Türkiye'de ise çoğunlukla kot taşlama olarak bilinen kot giysilerin ağartılmasında uygulama alanı bulmaktadır (Benek, 2015).

Literatürde doğal killerin ağır metal gideriminde kullanılabilirliği üzerine çalışmalar mevcuttur (Öztürk & Şahan, 2015; Şahan & Öztürk, 2014; Kul vd., 2019).

Bu çalışmanın amacı mevcut çalışmalardan farklı olarak ponza üzerine bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon özelliklerini incelemektir. Bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde sulu çözeltilerin adsorban miktarı, başlangıç pH'sı, bakır ve kurşun iyonlarının çözelti derişimlerinin etkileri ve temas süresi ile pH etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon dört farklı izoterm modeline uygulanmış ve adsorpsiyon sabitleri

hesaplanmıştır. Adsorpsiyon olayının kinetiği ve termodinamiği detaylı olarak incelenmiştir. Bu çalışma, farklı çalışma koşulları altında (adsorban miktarı, pH, sıcaklık gibi) bakır (II) ve kurşun (II) iyonlarının sulu ortamlardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması için Bitlis yöresinden temin edilen düşük maliyetli ve çevre dostu, işlem görmemiş ponzanın giderim kapasitesinin araştırılmasıdır.

2. Materyal ve metod

2. Material and method

2.1. Adsorban

2.1. Adsorbent

Deneyleerde kullanılan ponza kili Türkiye’de Bitlis yöresinden temin edilmiştir. Safsızlıklarından arındırmak için su ile birkaç defa yıkanarak oda koşullarında 1 yıl kurutulmuş ve agat havanda öğütülmüştür. -100 mesh boyutundan altında kalan kısım adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Adsorplama mekanizmalarının belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası ponza kilinin 400 ve 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR-ATR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi- Zayıflatılmış Toplam Yansıma) analizi JASKO 6700 marka cihaz ile yapılmıştır. Adsorban olarak kullanılan ponzanın yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) (Micromeritics 3 Flex 3 portlu) yüzey alanı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2. Method

Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının sulu çözeltileri $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’ın (300 ppm), (Merck, %98) ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ’in (1000 ppm) stok çözeltileri ile hazırlanmıştır. Sulu çözeltileri hazırlamak için ultra saf su (Elga, PURELAB flex 18.2 $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$ dirençli) kullanılmıştır. Kesikli denemeler, Cu(II) veya Pb(II) çözeltilerine bilinen miktarda adsorban ilavesi yapılarak, 150 mL’lik beherlerde, oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) ve 200 devir/dakika (rpm) karıştırma hızında (WiseStir MSH-20D) gerçekleştirilmiştir. Farklı çözelti derişimleri ve farklı temas süreleri için gerçekleştirilen deneylerde başlangıç pH ayarlamaları için 0.1M H_2SO_4 (Merck, %98) ve 0.1M NaOH (Merck, \geq %99) kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminin sonunda çözeltide kalan metal derişimleri atomik adsorpsiyon spektrometre (AAS) (Perkin Elmer Analyst 800) yardımıyla ölçülmüştür. Adsorpsiyon verimi (%) ve kapasitesi (q_e , mg g^{-1}) Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ Adsorplanan Cu, Pb} = \left[\frac{c_i - c_t}{c_t} \right] * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(c_i - c_t) * V}{M} \quad (2)$$

c_i = Adsorpsiyon öncesi çözeltideki başlangıç iyon derişimi (mg L^{-1})

c_t = Adsorpsiyon sonunda çözeltideki iyon derişimi (mg L^{-1})

M=Adsorban miktarı (g)

V=Çözelti hacmi (L)

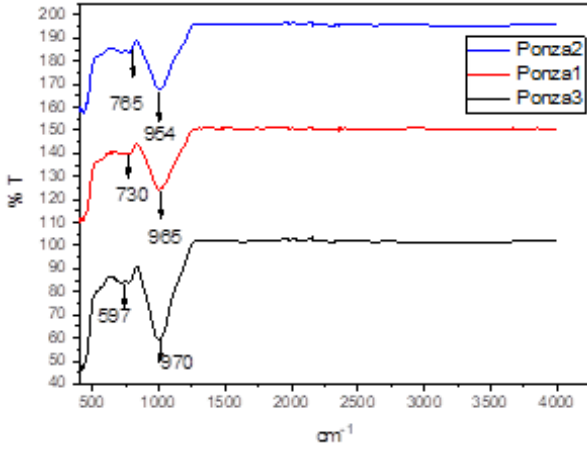
3. Bulgular

3. Results

3.1. FT-IR analiz sonucu

3.1. FT-IR analysis result

FTIR; karboksil, karbonil, hidroksil, amino ve diğer fonksiyonel grupların spektrumları ile ikili ve üçlü bağların spektrumları hakkında bilgi veren analiz yöntemidir (Harman & Genisoğlu, 2016). FTIR spektrometresi ile adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrasında ponza üzerinde 400 ile 4000 cm^{-1} arası dalga boylarında genel tarama yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 1’de gösterilmiştir. Ponza1 bakır adsorpsiyonu sonrasında, ponza2 kurşun adsorpsiyonu sonrasında ve ponza3 adsorpsiyon öncesini temsil etmektedir. Ponza3’ün FTIR spektrumundaki 597 cm^{-1} ’de görünen piki, yapıyı oluşturan amorf kuvarsın Si-O eğilme mukavemet titreşimlerinden kaynaklanmış olabilirken, 970 cm^{-1} ’de görünen güçlü pik ise Si-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmanın FTIR spektrumları ile literatürde verilen çalışmalar arasında bazı farklılıklar mevcuttur. Literatür, suyun OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 3400 cm^{-1} ’de civarındaki bir pik olduğunu ileri sürmektedir. Ancak kullanılan ponzanın fiziksel ve kimyasal farklılıklarından ve farklı tane boyutlarında kullanılmalarından kaynaklanabilir (Ersoy vd., 2010). Ponza 1 ve ponza 2’de görülen sırasıyla 965 ve 954 cm^{-1} pikleri Si-O gerilme titreşimleri ile uyum içindeyken, 730 ve 765 cm^{-1} pikler metal-O bağlarına atfedilir (Viyajakamur vd., 2012; Harman & Genisoğlu, 2016).



Şekil 1. Ponza1, ponza2 ve ponza3'ün FT-IR spektrumları

Figure 1. FT-IR spectra of pumice1 (ponza 1), pumice2 (ponza 2) and pumice3 (ponza 3)

Tablo 1. Ponzanın BET cihazı verilerinden elde edilen yüzey alan değerleri
Table 1. Surface area values of pumice obtained from BET device data

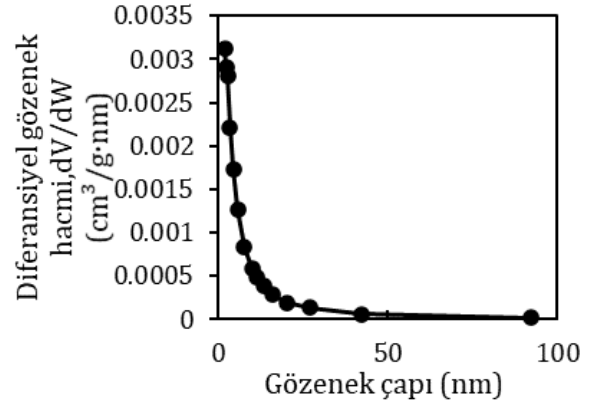
Özellikler	
Tek noktalı Yüzey Alanı, ($m^2 g^{-1}$)	6.83
BET Yüzey Alanı, ($m^2 g^{-1}$)	26.44
BJH Desorpsiyon Yüzey Alanı, ($m^2 g^{-1}$)	15.64
Por Hacmi, ($cm^3 g^{-1}$)	0.024
Ponzanın Ortalama Gözenek Çapı, (nm)	6.0596

Ponzanın gözenek çapı ve gözenek hacim grafiği, gözeneklerin bağıl basınçta sıvı ile doldurulduğu varsayımı temelinde dayanan BJH desorpsiyon metodu ile belirlenmiştir. Gözenek çapı-diferansiyel gözenek hacim grafiği Şekil 2'de verilmiştir. Buna göre ponza adsorbanında daha çok mezogözenekli yapılar bulunmaktadır. Mezogözenekli yapılar ponzada 2-20 nm arasında dağılmışlardır. Genel olarak 2 nm'den küçük gözenekler mikro gözenek, 2 nm < gözenek genişliği < 50 nm mezo gözenek ve 50 nm'den büyük olanlar makro gözenekler diye adlandırılırlar (Phuong vd, 2016). Tablo 1'e göre ponzanın ortalama gözenek çapı 6.0596 nm olması bu durumu desteklemektedir.

3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı sonucu

3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area result

Yüzey alanı analizi sonuçlarından ponzanın yüzey alanı $m^2 g^{-1}$ olarak elde edilmiş ve Tablo 1'de verilmiştir. Tek noktalı yüzey alanı değerleri BET verilerinin $P/P_0=0.30$ olduğu değerlerde, BET yüzey alanı değerleri BET verilerinin $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında hesaplanmıştır. Doğu Azerbaycan'ın (İran) Tikmeh Dash bölgesinden elde edilen ham ponzanın yüzey alanı $28 m^2 g^{-1}$ olarak belirtilmiştir (Samarghandi vd., 2013; Samarghandi, vd, 2012).



Şekil 2. Ponzanın gözenek çapı- diferansiyel gözenek hacim grafiği

Figure 2. Pore diameter-differential pore volume graph of pumice

3.3. Optimum adsorban miktarının belirlenmesi

3.3. Determination of the optimum amount of adsorbent

Adsorpsiyon reaksiyonuna adsorban miktarının etkisi, iyonların farklı derişimleri için farklı miktarlarda katı kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi iyon derişimine ve kullanılan adsorban miktarına yakından bağlı olduğu için, bu

deneylerde her bir iyon derişiminde uygun adsorban miktarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 g ponza kullanılmışken Pb(II) iyonları için 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 g ponza kullanılmıştır. Çözelti pH değerleri, ilgili iyonun çalışılan başlangıç derişimindeki doğal pH'sı olarak alınmıştır. Farklı derişimlerde bakır ve kurşun iyonları içeren çözeltilerin ölçülen pH (serbest pH) değerleri sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3'te gösterilmiştir. Sulu çözeltilerin hacmi 50 mL, karıştırma hızı 200 rpm ve temas süresi 24 saat olarak sabit alınmıştır. Şekil 3(a) ve (b)'de, farklı çözelti derişimindeki ponza miktarı etkisinin sonuçları gösterilmiştir. Buna göre, eşit ponza miktarında çözelti derişimin artmasıyla adsorbe edilen bakır ve kurşun miktarı azalmıştır. 0.5g ponza kullanılarak 24 saat süren kesikli adsorpsiyon deneylerinde bakır için 3.2 ppm, 6.4 ppm, 19.1 ppm, 31.8 ppm ve kurşun için 10.2 ppm, 20.7 ppm, 62.2 ppm, 103.6 ppm başlangıç derişimlerinde adsorplanan bakır ve kurşun yüzdeleri sırasıyla %99.5, %99, %80, %70.4 ve %99.5, %99, %97.8 ve %79 olarak tespit edilmiştir. Şekil 3(a) ve (b)'den görüldüğü üzere gerek bakır gerekse de kurşun iyonlarının adsorplanmasında her bir derişim için 0.4 g ve 0.5 g katı miktarı ile elde edilen sonuçların yakın

olduğu gözlenmiştir. 0.4 g ponza kullanılarak yapılan deneylerde 24 saat adsorpsiyon süresi sonunda bakır için 3.2 ppm, 6.4 ppm, 19.1 ppm, 31.8 ppm ve kurşun için 10.2 ppm, 20.7 ppm, 62.2 ppm, 103.6 ppm derişimleri için adsorpsiyon veriminin sırayla %99.5, %93, %73, %62.5 ve %99, %98, %95, %72'dir. Bu nedenle adsorpsiyon verimini etkileyen diğer bağımsız değişkenler incelenirken ponza miktarı 0.4 g olarak belirlenmiştir.

Tablo 2. Bakır çözeltisinin farklı derişimlerdeki serbest pH değerleri

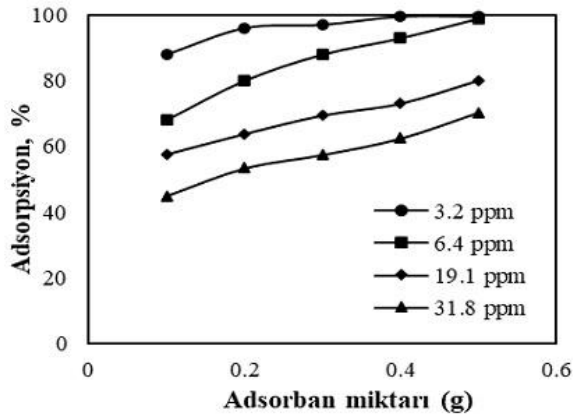
Table 2. Free pH values of copper solution at different concentrations

Derişim, ppm	3.2	6.4	19.1	31.8
pH	6.3	6.1	5.96	5.85

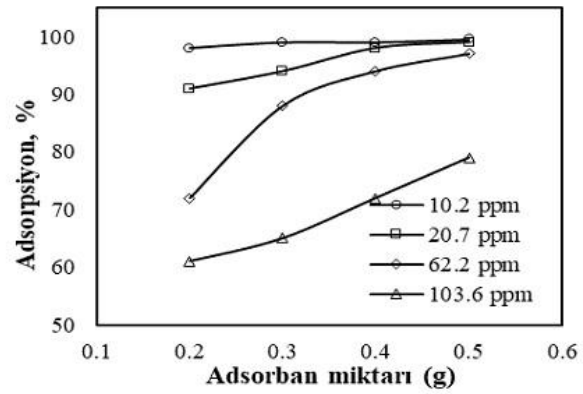
Tablo 3. Kurşun çözeltisinin farklı derişimlerdeki serbest pH değerleri

Table 3. Free pH values of lead solution at different concentrations

Derişim, ppm	10.2	20.7	62.2	103.6
pH	5.52	5.25	5.15	5.1



(a)



(b)

Şekil 3. (a) Bakır (b) kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (Karıştırma hızı 200 rpm, temas süresi 24 h ve serbest pH değerleri)

Figure 3. Effect of adsorbent amount on adoption of (a) copper (b)lead ions (Stirring speed 200 rpm, contact time 24h, and values of free pH)

3.4. Optimum pH değerinin belirlenmesi

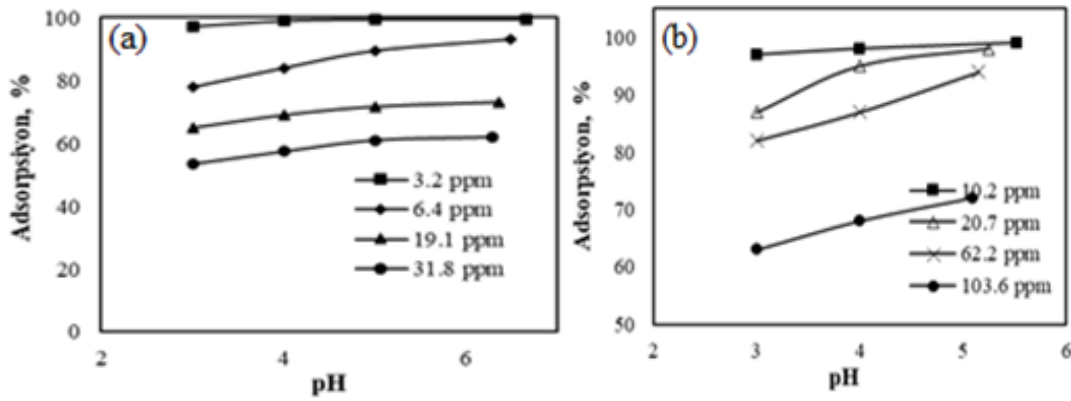
3.4. Determination of the optimum pH value

Farklı çözelti derişimlerinde farklı başlangıç pH değerlerinde adsorpsiyon değişimini görmek ve her bir derişim değeri için uygun bir pH'ın etkisinin belirlenmesi amacıyla bazı deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde adsorban

miktarı 0.4 g, çözelti hacmi 50 mL, karıştırma hızı 200 rpm ve temas süresi 24 saat olarak alınmıştır. Şekil 4 (a) ve (b)'de farklı çözelti derişimlerinde uygun pH'nın belirlenmesi için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları gösterilmiştir. Buna göre aynı pH'da çözelti konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan bakır ve kurşun miktarı azalmıştır. Başka bir ifadeyle iyon derişimi aynı olduğu zaman

başlangıç pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Bütün başlangıç derişimleri için en yüksek bakır ve kurşun giderimi çözeltilerin serbest pH değerlerinde yapılan deneylerden elde edilmiştir. Bakır için 3.2 ppm (pH=6.3), 6.4 ppm (pH=6.1), 19.1 ppm (pH=5.96) ve 31.8 ppm'lik (pH=5.85) çözeltilerle yapılan deneylerin verimleri sırayla %99.5, %93, %73 ve %62.5'dir. Kurşun derişiminin 10.2 ppm (pH=5.52), 20.7 ppm (pH=5.25), 62.2 ppm (pH=5.15) ve 103.6 ppm (pH=5.1) olduğu deneylerde sırasıyla %99, %98, %95 ve %72'dir. pH'nın düşük olduğu değerlerde, yüzeydeki pozitif yük artışından Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları ile yüzey alanındaki Si-OH^{2+} arasında elektrostatik itme kuvveti artar ve adsorpsiyon düşük olur (Tosun vd., 2016). pH'nın yüksek olduğu değerlerde yüzeydeki pozitif yükün azalmasından dolayı Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları ile yüzey alanındaki pozitif yük arasında

çekme kuvveti artar, bundan dolayı adsorpsiyon verimi yükselir (Irani vd, 2011). Daha fazla pH artışı ile metal iyonları ve protonlar arasındaki rekabet artarak, kimyasal çökelme olasılığı olabilir (Sharma vd., 1991). Ayrıca ponzanın sıfır yük noktası (pH_{pzc}) Khan vd, (2015) yöntemi izlenerek değeri 6.5 olarak belirlenmiştir. Buna göre hem bakır (II) (pH=6.1) hem (Pb (II) (pH=5.2) iyonları için $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğundan dolayı ponza adsorbentinin yüzeyi pozitif yüklenir. Cu (II) ve Pb (II) iyonları kolombik kuvvet ile adsorpsiyon yüzeyine tutunurlar (Halas vd., 2017). Ponza kili serbest pH'larında sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda Pb(II) iyonu için Cu(II)iyonuna göre daha seçicidir. Adsorpsiyon verimini etkileyen diğer bağımsız değişkenler incelenirken pH değeri çözeltilerin serbest pH'ları olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. (a) Bakır (b) kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda optimum pH grafiği (Karıştırma hızı 200 rpm, temas süresi 24 h ve adsorbent miktarı 0.4 g)

Figure 4. (a) Copper (b) lead ions optimum pH plot for adsorption (Stirring speed 200 rpm, contact time 24h, and adsorbent amount 0.4g)

3.5. Çözelti derişiminin etkisi

3.5. Effect of solution concentration

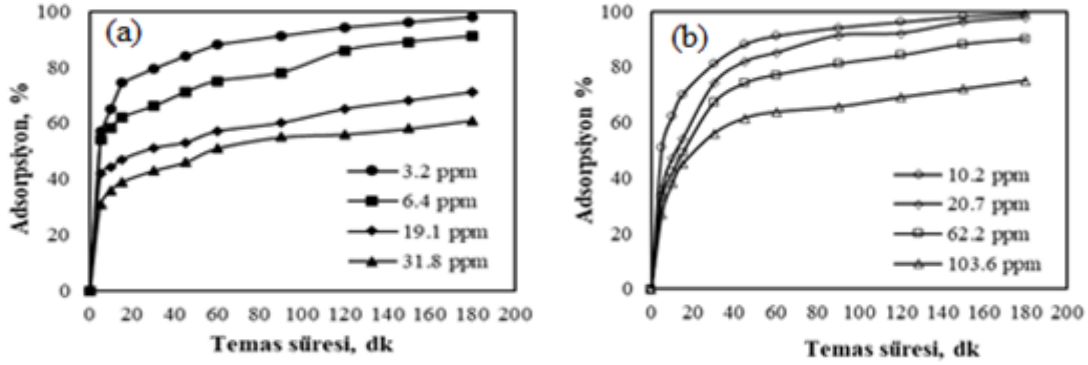
Bakır ve kurşun iyonlarının ponzaya adsorpsiyonunda metal derişimleri sırayla 3.2-31.8 ppm ve 10.2-103.6 ppm aralığında çalışılmıştır. Deneysel şartlar; çözelti hacmi (50mL), karıştırma hızı (200rpm), ponza miktarı (0.4g) ve başlangıç pH değeri (Tablo 2 ve Tablo 3'teki serbest pH'lar) sabit alınmıştır. Şekil 5 (a) ve (b)'de bu deneylerin grafiklerinden görüleceği gibi temas süresinin artmasıyla adsorbe olan bakır ve kurşunun adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Başlangıç derişimlerinin tümü için ilk 15 dakika temas süresi sonunda adsorpsiyonun hızlı gerçekleştiği ve daha sonra yavaş gerçekleştiği gözlenmektedir. Yine bu şekillerden, 90 dakika temas süresinden sonra dengeye ulaşıldığı söylenebilir. Bakır iyonlarının başlangıç derişimi

3.2 ppm, 6.4 ppm, 19.1 ppm ve 31.8 ppm olduğunda 15 dakikalık temas süresi sonunda sırasıyla %74.3, %62, %47 ve %39'luk bir adsorpsiyon verimine ulaşılmışken, 180 dakikalık işlem süresi sonunda ise aynı başlangıç derişimleri için sırasıyla %98, %91 %71 ve %61'lik bir adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Kurşun iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan deneylerde ise 10.2 ppm, 20.7 ppm, 62.2 ppm ve 103.6 ppm başlangıç derişimleri için 15 dakikalık temas süresi sonunda kurşun iyonlarının sırasıyla %70, %54, %51 ve %45'i adsorplanmışken 180 dakikalık süreyle yapılan deneyler sonucunda kurşun iyonlarının aynı başlangıç derişimleri için sırasıyla %99, %97.7 %92 ve %75'lik bir verim elde edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda Pb(II) için elde edilen adsorpsiyon verimlerinin Cu(II) için elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Kurşun iyonları bakır iyonlarına göre daha yüksek afiniteye sahip olduğundan Si-OH₂ ve Al₂O₃ yapısına sahip olan ponzaya daha iyi bağlanması bakır iyonuna göre daha yüksek adsorpsiyon

verimi sağlamıştır (Chotpantararat, 2011). Bundan sonra yapılan deneylerde Cu(II) derişimi için 6.4 ppm ve Pb(II) derişimi ise 20.7 ppm olarak seçilmiştir.



Şekil 5. (a) Bakır (b) kurşun adsorpsiyonunda çözelti derişiminin etkisi (Karıştırma hızı 200 rpm, adsorban miktarı 0.4 g ve serbest pH değerleri)

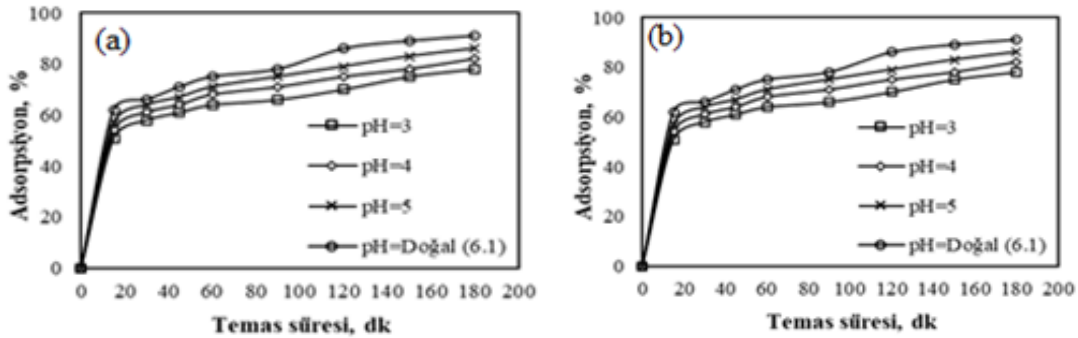
Figure 5. (a) Effect of solution concentration on copper (b) lead adsorption (Stirring speed 200 rpm, adsorbent amount 0.4g, and values of free pH)

3.6. Farklı temas süreleri için pH etkisi

3.6. pH effect for different contact times

Farklı temas sürelerinde sulu çözeltilerden bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH'nin etkisini incelemek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Yapılan bu deneylerde sulu çözelti hacmi, karıştırma hızı ve adsorban miktarı sırasıyla 50 mL, 200 rpm ve 0.4 g değerlerinde sabit alınmışken temas süresi 0-180 dakika aralığında değiştirilmiştir. Başlangıç bakır ve kurşun derişimleri sırayla 6.4 ppm ve 20.7 ppm olarak alınmıştır. Bakır adsorpsiyonunda pH değerleri 3, 4, 5 ve 6.1 (serbest pH) iken kurşun adsorpsiyonu için yapılan deneylerde pH değerleri 3, 4, 5.25

(serbest pH) olarak alınmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 6 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Şekillerden görüleceği gibi pH değerinin artmasıyla iyonların çökmesi söz konusu olabileceğinden doğal pH değerinden yüksek pH değerlerinde deneyler yapılmamıştır. Çözelti pH'sı azaldıkça daha asidik bir çözelti oluşur. Bu durumda ponza yüzeyinde hidrojen iyonlarının daha fazla adsorplanması söz konusu olabilir ve pozitif yüklü bakır ve kurşun iyonlarının adsorplanma veriminin azalmasına sebep olabilir. Her iki iyonun doğal pH değerlerinde yapılan deneylerde 180 dakika temas süresi sonunda bakırın %91'inin ve kurşunun %97.7'sinin adsorplandığı belirlenmiştir.



Şekil 6. (a) Bakır (b) kurşun adsorpsiyonunda pH'nin etkisi

(Karıştırma hızı 200 rpm, temas süresi 180 dk ve adsorban miktarı 0.4 g)

Figure 6. Effect of pH on copper (b) lead adsorption

(Stirring speed 200 rpm, contact time 180 minute, and adsorbent amount 0.4g)

3.7. Adsorpsiyon izotermi

3.7. Adsorption isotherms

Sulu ortamlarda adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimleri ifade eden ve birçoğu ampirik olan izoterm modelleri geliştirilmiştir. Bu

izoterm modellerinden Langmuir (Ismail vd., 2014; Tosun vd, 2016), Freundlich (Karapınar & Donat, 2009), Temkin (Kar vd., 2019; Okumuş & Doğan, 2019) ve Harkins-Jura (Kar vd., 2019) izoterm modelleri bu çalışmada uygulanmıştır.

Langmuir izoterm denklemi;

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * K_L} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (3)$$

c_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltilde adsorplanmamış maddenin denge derişimi ($mg L^{-1}$)

q_e = Adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ($mg g^{-1}$)

q_{max} = Tek tabakalı adsorban kapasitesi ($mg g^{-1}$)

K_L = Langmuir izoterm sabiti ($L mg^{-1}$)

Freundlich izoterm denklemi;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} * \log c_e \quad (4)$$

c_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltilde adsorplanmamış maddenin denge derişimi ($mg L^{-1}$)

q_e = Adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ($mg g^{-1}$)

K_F = Freundlich sabiti ($mg g^{-1}$) ($L mg^{-1}$)^{1/n}

n = Sabit

Temkin izoterm denklemi;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (5)$$

K_T = Denge bağlanma sabiti ($L g^{-1}$)

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Genel gaz sabiti, $8.314 (J mol^{-1} K^{-1})$

b = Temkin izoterm sabitidir.

Harkins-Jura izoterm denklemi;

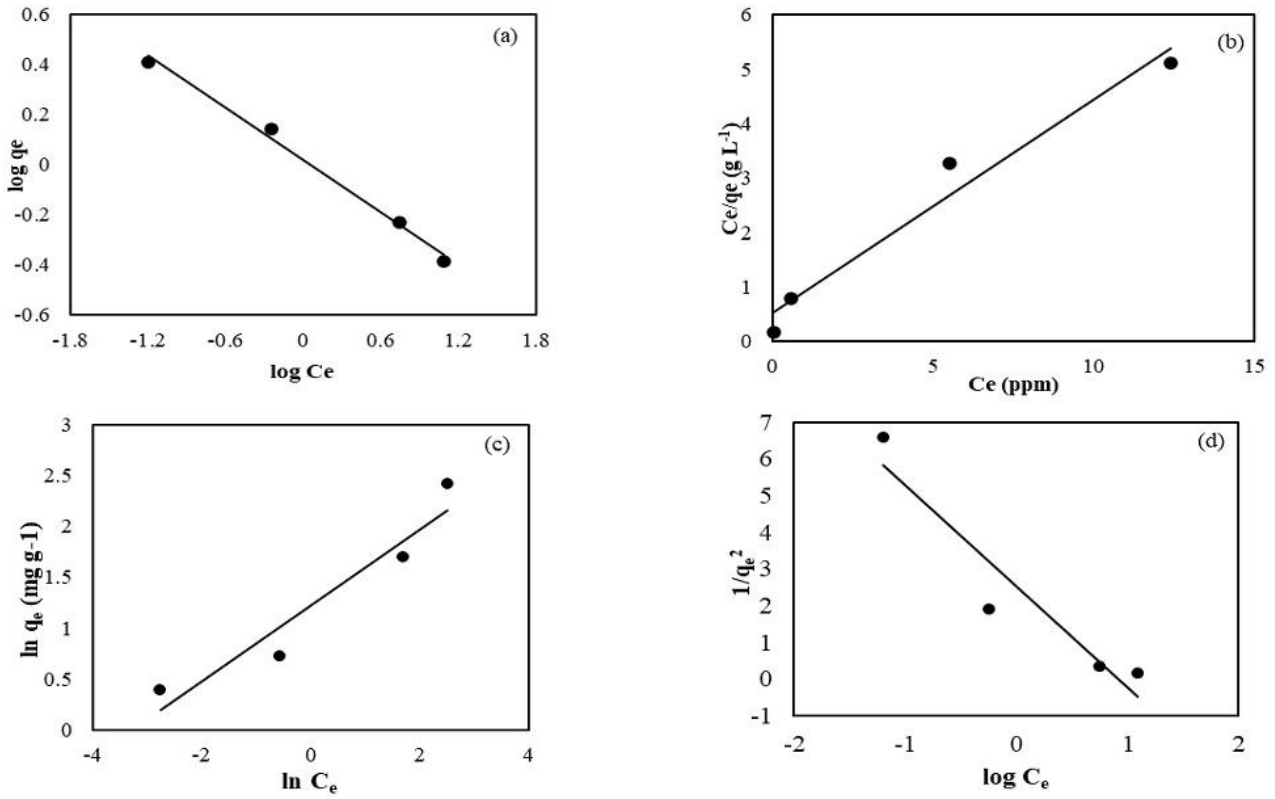
$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B_H}{A_H}\right) - \left(\frac{1}{A_H}\right) \log C_e \quad (6)$$

B_H, A_H = Harkins-Jura izoterm sabitleridir.

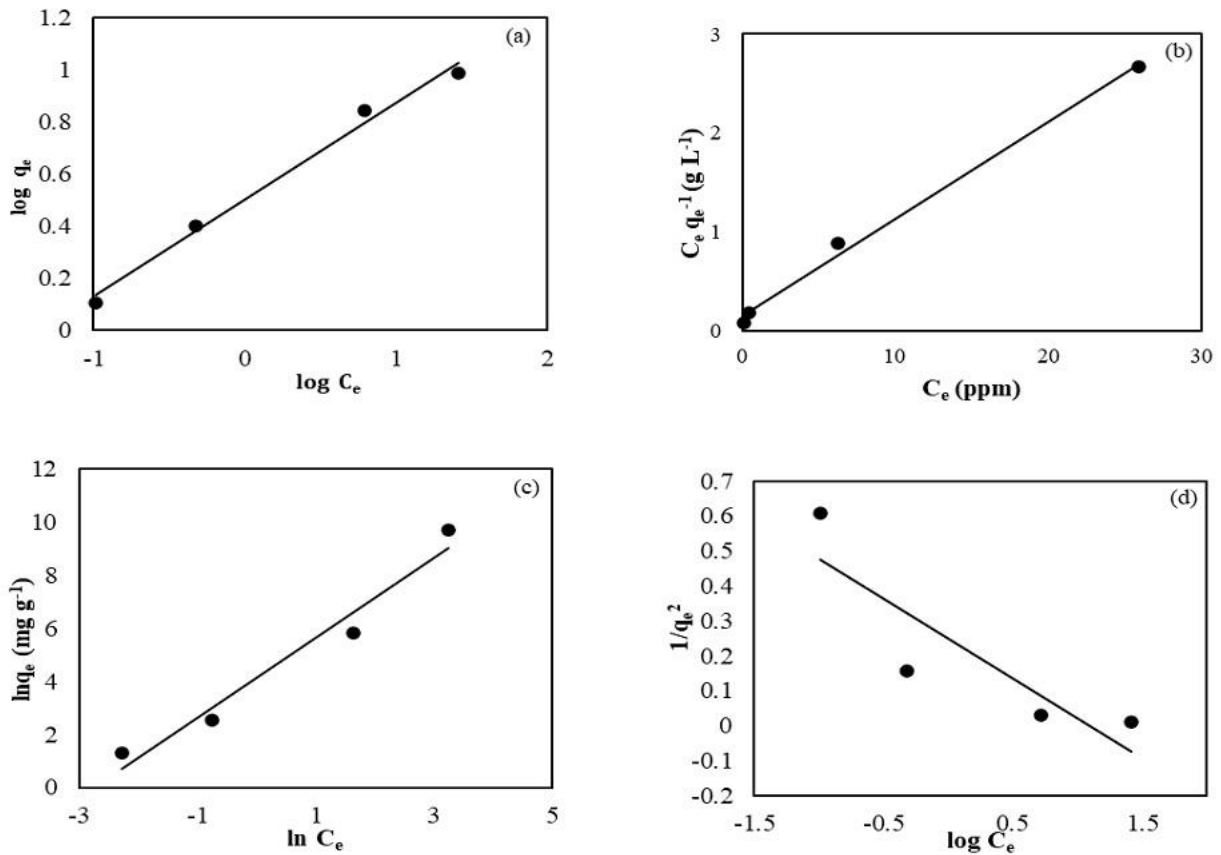
Ponza ile bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunun, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izotermine uygunluğunu görmek için sırasıyla Eşitlik (3)'ten $c_e q_e^{-1}$ 'ye karşı c_e , Eşitlik (4)'ten $\log(q_e)$ 'ye karşı $\log(c_e)$, Eşitlik 5'ten q_e 'ye karşı $\ln c_e$ ve Eşitlik 6'dan $1/q_e^2$ 'ye karşı $\log c_e$ grafikleri oluşturulmuştur. Bakırın Freundlich modeli için yüksek regresyon katsayılı ($R^2=0,993$) doğru elde edilmiştir ve Şekil 7(a)'da gösterilmiştir. Langmuir, Temkin ve Harkins-Jura modelleri için sırasıyla düşük regresyon katsayılı ($R^2=0,9647$), ($R^2=0,9149$) ve ($R^2=0,9002$) doğrular elde edilmiş ve sırasıyla Şekil 7(b), (c) ve (d)'de gösterilmiştir. Kurşunun Freundlich modeli için yüksek regresyon katsayılı ($R^2=0,9956$) doğru elde edilmiştir ve Şekil 8 (a)'da gösterilmiştir. Langmuir, Temkin ve Harkins-Jura modelleri için sırasıyla düşük regresyon katsayılı ($R^2=0,9869$), ($R^2=0,9619$) ve ($R^2=0,7601$) doğrular elde edilmiş, Şekil 8 (b), (c) ve (d)'de gösterilmiştir. Bütün izoterm denklemlerinin izoterm parametreleri için elde edilen değerler Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. İzoterm denklemlerinin izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları
Table 4. Isotherm parameters and regression coefficients of isotherm equations

Metal İyonu	Langmuir		
	$q_{max}(mg g^{-1})$	$K_L(L mg^{-1})$	R^2
Cu(II) _{aq}	2.55	0.76	0.9647
Pb(II) _{aq}	10.28	0.52	0.9869
Freundlich			
	1/n	$K_F(mg g^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}$	R^2
Cu(II) _{aq}	0.3465	1.044	0.993
Pb(II) _{aq}	0.3638	3.097	0.9956
Temkin			
	RT/b	$K_T(Lmg^{-1})$	R^2
Cu(II) _{aq}	0.3728	26.50	0.9149
Pb(II) _{aq}	1.5055	15.47	0.9619
Harkins-Jura			
	A_H	B_H	R^2
Cu(II) _{aq}	0.36	0.92	0.9002
Pb(II) _{aq}	4.37	1.09	0.7601



Şekil 7. Bakır için (a) Freundlich (b) Langmuir (c) Temkin (d) Harkins-Jura izotermleri
 Figure 7. (a) Freundlich (b) Langmuir (c) Temkin (d) Harkins-Jura isotherms for copper



Şekil 8. Kurşun için (a) Freundlich (b) Langmuir (c) Temkin (d) Harkins-Jura izotermleri
 Figure 8. (a) Freundlich (b) Langmuir (c) Temkin (d) Harkins-Jura isotherms for lead

3.8. Adsorpsiyon kinetiği

3.8. Adsorption kinetics

Adsorpsiyon sürecinin mekanizmasının incelenmesi ve adsorpsiyon hızının belirlenmesi amacıyla en çok kullanılan iki model olan yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik modeller kullanılmıştır (Wang vd., 2010; Ismail vd., 2014; Tosun vd., 2016) Eşitlik (7)'de ve Eşitlik (8)'de bu kinetik model eşitlikleri verilmiştir.

Yalancı I. derece kinetik model;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (7)$$

Yalancı II. derece kinetik model;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

q_e =Dengede adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg g⁻¹)

q_t =t anında adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg g⁻¹)

k_1 =Birinci derece reaksiyon hız sabiti (dk⁻¹)

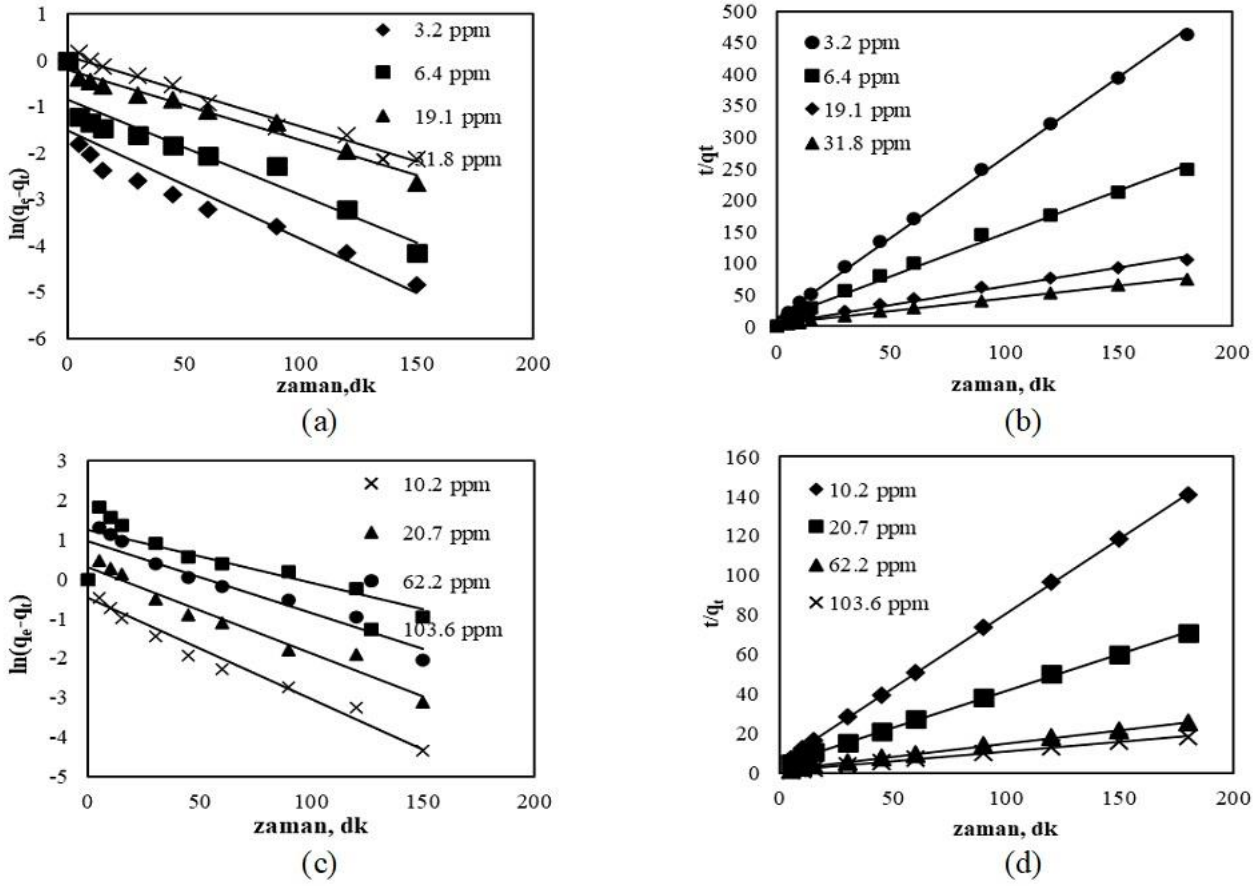
k_2 =İkinci derece reaksiyon hız sabiti (g mg⁻¹ dk⁻¹)

t=Adsorpsiyon süresi (dakika) olarak ifade edilir.

Ponza ile bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunun kinetiğini tayin etmek için deneysel datalar kullanılarak Eşitlik (7)'den zamana (t) karşı $\ln(q_e - q_t)$ ve Eşitlik (8)'den zamana (t) karşı t/q_t grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen grafiklerdeki yalancı I. ve II. derece kinetik için elde edilen q_e , k_1 , k_2 , R^2 değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Bu tablodan görüleceği gibi yalancı II. derece için daha yüksek regresyon katsayıları elde edilmiştir. Böylece ponzayla bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunun doğruların eğim ve kaymalarından faydalanarak yalancı II. derece kinetiğe uyduğu ve kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edilmiş olabileceği söylenebilir (Bayram vd., 2020). Şekil (9) (a) ve (b) bakırın, (c) ve (d) kurşunun sırasıyla I. ve II. derece kinetik model için elde edilen grafikleri gösterilmiştir.

Tablo 5. Bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda kinetik model sonuçları
Table 5. Kinetic model results in adsorption of copper and lead ions

Metal İyonu	Yalancı I. Derece Kinetik Model			Yalancı II. Derece Kinetik Model		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
Cu(II)_(aq)(ppm)						
3.2	1.11	0.0152	0.9835	0.394	0.483	0.9983
6.4	0.814	0.0151	0.9709	0.730	0.172	0.993
19.1	0.434	0.0206	0.8935	1.69	0.069	0.9912
31.8	0.218	0.0234	0.812	2.44	0.050	0.9941
Pb(II)_(aq)(ppm)						
10.2	3.55	0.0135	0.6523	1.32	0.110	0.9998
20.7	2.63	0.0181	0.8415	2.67	0.031	0.9994
62.2	1.35	0.0218	0.9587	7.39	0.010	0.9989
103.6	0.62	0.0257	0.9661	10.06	0.008	0.9979



Şekil 9. (a) Bakırın yalancı I. derece (b) yalancı II. derece kinetik grafiği (c)kurşunun yalancı I. derece (d)yalancı II. derece kinetik grafiği

Figure 9. Plots of pseudo-first(a) and second order (b)of kinetic models for copper, Pseudo first (c) and seconder-order (d) of kinetic models for lead

3.9. Termodinamik çalışma

3.9. Thermodynamic study

Termodinamik deneyler sırasıyla 20, 30, 40 ve 50 °C'de gerçekleştirilmiştir. Spesifik adsorpsiyon serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (9)$$

Bu eşitlikte R evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve T(K) sulu iyon çözeltisinin sıcaklığıdır. K_0 ise aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$K_0 = \frac{\alpha_s}{\alpha_e} = \frac{v_s q_e}{v_e c_e} \quad (10)$$

Bu eşitlikte α_s ve α_e sırasıyla adsorbe olan iyonların ve çözeltideki iyonların dengedeki aktiviteleri, v_s ve v_e adsorbe olan iyonların ve çözeltideki iyonların aktivite katsayılarıdır. q_e (mg g^{-1}) ve c_e (mg L^{-1}) ise sırasıyla dengedeki adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen iyon miktarı ve çözeltideki adsorplanmamış denge konsantrasyonunu ifade eder. Çözeltideki iyon

konsantrasyonu azalıp sifıra yaklaştığında aktivite katsayısı 1'e yaklaşır.

Standart serbest enerji değişimi (ΔG° , kJ/mol), entalpi değişimi (ΔH° , kJ/mol) ve entropi değişimi (ΔS , kJ/mol K) arasındaki ilişki aşağıdaki gibi gösterilebilir;

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

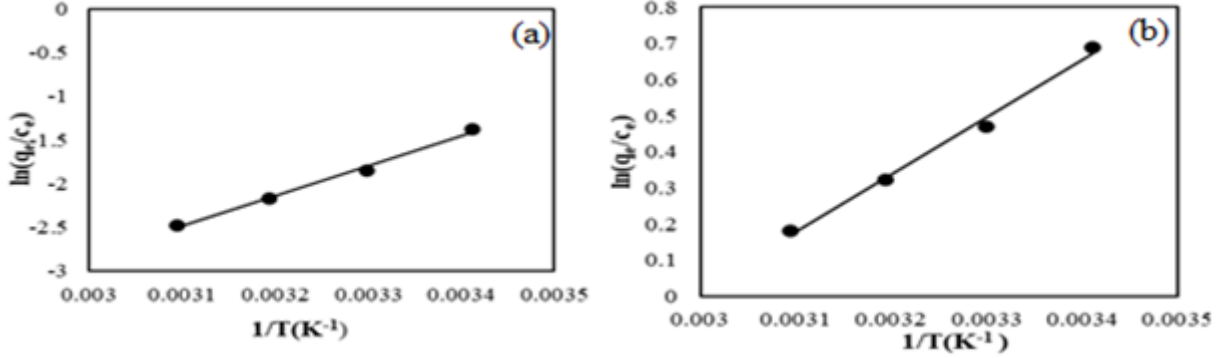
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (12)$$

$\ln K_0$ 'a karşı $1/T$ çizilerek düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ ve kayması ise $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ 'dir. Farklı sıcaklıklarda ponza üzerine Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için $\ln K_0$ 'a karşı $1/T$ grafiği sırasıyla Şekil 10 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler ise Tablo 6'da gösterilmiştir.

Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyonunda ΔS° 'nin büyüklüğü ve işareti ($\Delta S^\circ < 0$), adsorpsiyon sırasında katı-sıvı fazda Cu(II) ve Pb(II)

hareketliliğin daha az rastgele olduğunu gösterir. Ayrıca, Cu(II) için pozitif ΔG° değeri adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelmediğini, termodinamik açıdan uygulanabilirliğinin az olduğunu, Pb(II) için negatif ΔG° değeri adsorpsiyonun kendiliğinden

meydana geldiğini, termodinamik açıdan uygulanabilirliğinin fazla olduğunu göstermektedir (Qu vd., 2010). Negatif ΔH° değerleri ise adsorpsiyon prosesinin dış ortama ısı veren bir reaksiyon şeklinde meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 10. Ponza üzerine a) Cu (II), (b) Pb(II) adsorpsiyonu için $\ln K_0$ 'a karşı $1/T$ grafiği
Figure 10. $\ln K_0$ vs. $1/T$ plot for a) Cu(II), (b) Pb(II) adsorption on pumice

Tablo 6. Ponza üzerine Cu(II) ve Pb(II) iyonunun adsorpsiyonu için termodinamik parametreler
Table 6. Thermodynamic parameters for the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ion on pumice

T(K)	Cu(II)			Pb(II)		
	ΔG°	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔH°	ΔS°
		-28.7	-0.11		-13.2	-0.039
293	3.53			-1.77		
303	4.63			-1.38		
313	5.73			-1.08		
323	6.83			-0.60		

3.10. Ponzanın diğer adsorbentler ile karşılaştırması

3.10. Comparison of pumice with other adsorbents

Cu(II) ve Pb(II) iyonları için farklı adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 7'de verilmiştir. Tabloda verilenlere göre ponzanın Cu(II)'ye adsorpsiyon kapasitesinin başka bir ponza dışındaki diğer

adsorbentlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Tablo 7'de Pb(II) iyonlarına adsorpsiyonuna bakıldığında ise Abgani kili ve Van ponzası dışında diğer adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, çalışmada kullanılan ponzaya kullanılabilirliğini arttırmak için herhangi bir ön işlem uygulanmamasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 7. Cu(II) ve Pb(II) iyonları için ponzanın çeşitli adsorbentlerle adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Table 7. Comparison of the adsorption capacities of pumice with various adsorbents for Cu(II) and Pb(II) ions

Adsorbent	Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans	Adsorbent	Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
İmmobilize bentonit	54.07	Erdem vd, (2009)	Bentonit Kili	51.19	Al-Jilil vd, (2015)
Piroluzit (MnO ₂)	26.74	Demirkıran, (2014)	Kaolinit	11.50	Gupta ve Bhattacharyya, (2008)
Ponza	1.43	Öztürk ve Şahan, (2015)	Abgani kili	0.82	Dawodu vd, (2012)
Na-bentonite	17.87	Zhi-rong and Shao-qi, (2010)	Sudi Arabistan kili	30.0	Al-Jilil vd, (2009)
Gotit	37.25	Mohapatra vd, (2010)	Gotit	109.20	Mohapatra vd, (2010)
Genişletilmiş perlit	8.62	Sarı vd, (2007)	Genişletilmiş perlit	13.39	Sarı vd, (2007)
Kaolinit	4.42	Shahmohammadi vd, (2011)	Türkiye Illitic kili	238.98	Ozdeş vd, (2011)
Siderit	19.80	Dankova vd, (2015)	Van ponzası	5.22	Kul vd, (2019)
Montmorillonit	7.61	Ijagbemi vd, (2009)	İşlem görmüş bentonit	110.0	Faghihian vd, (2009)
Ponza	2.55	Bu çalışma	Ponza	10.28	Bu çalışma

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Optimum şartlar; adsorban miktarı (0.4g), bakır başlangıç çözelti derişimi (6.4ppm) ve kurşun başlangıç çözelti derişimi (20.7ppm), bakır için (serbest) pH 6.1 ve kurşun için (serbest) pH 5.25 iken ve 180 dakikalık işlem süresi sonunda en yüksek adsorpsiyon verimi %91 bakır ve %97.7 kurşun bulunmuştur. 6.4 ppm bakır ve 20.7 ppm kurşun çözelti derişimlerinde ponzanın maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla 2.55 mg g⁻¹ ve 10.28 mg g⁻¹'dir. Literatür sonuçlarına benzer olarak çözeltilerin serbest pH değerlerinde (bakır (pH=6.1) ve kurşun (pH=5.25)) maksimum adsorpsiyon verimi bulunmuştur. Bundan daha yüksek pH'larda adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Deneysel verilerin bakır ve kurşunun adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeline uygun olduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece davranış gösterdiği belirlenmiştir. Ponza üzerine adsorpsiyon prosesi sırasında standart serbest enerji değışimi (ΔG°), Cu(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla pozitif ve negatif değerlidir. Bu sonuç Pb(II) için adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden olabileceğini gösterirken Cu(II) için reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmeyeceğini göstermektedir. Ayrıca entalpi değışim değerlerinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin isı vererek gerçekleştiğini göstermektedir.

Teşekkür/ Katkı Belirtme

Acknowledgement

Bu çalışma; MFTUB014-03 nolu Araştırma Projesi olarak, Munzur Üniversitesi tarafından finanse edilmiştir. Katkılarından dolayı MUNİBAP'a teşekkür ederiz.

Yazar Katkısı

Author contribution

Bu makalenin yazarları çalışmanın planlanması, deneylerin yapılması ve sonuçların yorumlanmasına birlikte katkı sağlamışlardır.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

Al-Jilil, S.A., & Alsewailem, F.D. (2009). Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater, *Applied*.

- Clay Science*, 42(3-4), 671–674.
https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.012
- Al-Jilil, S.A. (2015). Kinetic study of adsorption of chromium and lead ions on bentonite clay using novel internal series model. *Trends in Applied Sciences Research*, 10(1), 38–53.
https://dx.doi.org/10.3923/tasr.2015.38.53
- Akbal, F. (2005). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 286(2), 455–458.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.036
- Bayram, T., Bucak, S., & Ozturk, D. (2020). BR13 dye removal using sodium dodecyl sulfate modified montmorillonite: equilibrium, thermodynamic, kinetic and reusability studies. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 158, 108186.
https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108186
- Benek, V. (2015). *Van bölgesindeki doğal pomza taşının bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılması* [Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Chotpanarat, S., Ong, S., Sutthirat, C., & Osathaphan, K. (2011). Competitive sorption and transport of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , and Zn^{2+} in lateritic soil columns. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 391–396.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.058
- Dankova, Z., Bekényiová, A., Štyriaková, I., & Fedorová, E. (2015). Study of Cu(II) adsorption by siderite and kaolin. *Procedia. Earth and Planetary Science*, 15, 821–826.
https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.08.131
- Dawodu, F.A., Akpomie, G.K., & Ejikeme, P.C.N. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on the adsorption of lead (II) from solution by “Agbani Clay”. *Research Journal of Engineering Sciences*, 1(6), 9–17.
- Demirkıran, N. (2015). Copper adsorption by natural manganese dioxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(2), 647–653.
https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63648-2
- El-Eswed, B., Alshaaer, M., Yousef, İ.R., Hamadneh, I., & Khalili, F. (2012). Adsorption of Cu (II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) onto kaolin/zeolite based- geopolymers. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2(4), 119–125.
http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2012.24B032
- Erdem, B. Özcan, A., Gök, Ö., & Özcan, A.S. (2009). Immobilization of 2,2-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 418–426.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.112
- Ersoy, B., Sarişik, A., Dikmen, S., & Sarişik, G. (2010). Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water. *Powder Technology*, 197(1-2), 129–135.
http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2009.09.005
- Ertaş, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H., & Usta, M. (2010). Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 421–427.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.041
- Faghihian, H., & Nejati-Yazdinejad, M. (2009). A comparative study of the sorption of Cd (II) and Pb(II) ions from aqueous solution by local bentonite and clinoptilolite. *Adsorption Science & Technology*, 27(1), 107–115.
https://doi.org/10.1260/026361709788921588
- Ghassabzadeh, H., Torab-Mostaedi, M., Mohaddespour, A., Maragheh, M.G., Ahmadi, S.J., & Zaheri, P. (2010). Characterizations of Co (II) and Pb (II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite. *Desalination*, 261(1-2), 73–79.
http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.028
- Gupta, S.S., & Bhattacharyya, K.G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 46–58.
https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.048
- Halas, P., Kolodynska, D., Plaza, A., Geca, M. & Hubicki, Z. (2017). Modified fly ash and zeolites as an effective adsorbent for metal ions from aqueous solution. *Adsorption Science & Technology*, 35(5-6), 519–533.
https://doi.org/10.1177/0263617417700420
- Harman, B.I., & Genisoğlu, M. (2016). Synthesis and characterization of pumice-supported nzwı for removal of copper from waters. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1–10.
https://doi.org/10.1155/2016/4372136
- Hasan, S., Ghosh, T.K, Viswanath, D.S., & Boddu, V.M. (2008). Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 826–837.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.078
- Hızal, J., Apak, R., & Demirçivi, P. (2012). Kaolen bazlı kil mineralleri üzerinde, hümik asidin bulunduğu ve bulunmadığı sistemlerde ağır metal katyonlarının tek başına ve yarışmalı adsorpsiyonunun yüzey kompleksleşme modeliyle açıklanması. *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi*, 14(1), 63–81.
- Ijagbemi, C.O., Baek, M. & Kim, D. (2009). Montmorillonite surface properties and sorption

- characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 538–546. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.085>
- Ikhsan, J., Johnson, B.B., & Wells, J.D. (1999). Comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217(2), 403–410. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6377>
- Irani, M., Amjadi, M., & Mousavian, M.A. (2011). Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178, 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.011>
- Ismail, A.I.M., El-Shafey, O.I., Amr, M.H.A., & El-Maghraby, M.S. (2014). Pumice characteristics and their utilization on the synthesis of mesoporous minerals and on the removal of heavy metals. *International Scholarly Research Notices*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2014/259379>
- Kar, F., Yılgin, M., & Duranay, N. (2019). Aktifleştirilmiş zeolit ve polivinilprolidon kullanılarak sulu çözeltiden metilen mavisinin giderilmesinde adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(1), 1–14. <https://doi.org/10.29130/dubited.472089>
- Karapınar, N., & Donat, R., (2009). Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination*, 249(1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.046>
- Khan, T. A., Chaudhry, S.A., & Ali, I. (2015) Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 202, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.021>
- Kul, A.R., Elik, H., & Benek, V. (2019). Van pomzasi üzerinde kurşun iyonunun adsorpsiyon kinetiği. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 35(2), 26–31.
- Lin, S.H., & Juang, R. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 315–326. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00026-2)
- Madrakian, T., Afkhami, A., & Ahmadi, M. (2012). Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99(15), 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.025>
- Mohapatra, M., Mohapatra, L., Singh, P., Anand, S., & Mishra, B.K. (2010). A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite. *International Journal of Engineering Science and Technology*. 2(8), 89–103. <https://doi.org/10.4314/ijest.v2i8.63784>
- Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T.H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561–570. <https://doi.org/10.31590/ejosat.535977>
- Öztürk, D., & Şahan, T. (2015). Design and optimization of Cu(II) adsorption conditions from aqueous solutions by low-cost adsorbent pumice with response surface methodology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(4), 1749–1756. <https://doi.org/10.15244/pjoes/40270>
- Parlayıcı, Ş., & Altun, T. (2018). Kitosan kaplı kaolin boncukların sulu çözeltilerden krom(VI) uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanımı. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknik Dergisi*, 6(1), 140–151. <https://doi.org/10.15317/Scitech.2018.121>
- Phuong, D.T.M., Miyanishi, T., Okayama, T., & Kose, R. (2016). Pore characteristics & adsorption capacities of biochars derived from rice residues as affected by variety and pyrolysis temperature. *The American Journal of Innovative Research and Applied Science*.
- Puls, R.W. (1986). *Adsorption of heavy metals on soil clays*. [PhD Thesis, The University of Arizona].
- Qu, J., Tian, X., Jiang, Z., Cao, B., Akindoliea, M.S., Hu, Q., Feng, C., Feng, Y., Meng, X., & Zhang, Y. (2020). Multi-component adsorption of Pb (II), Cd(II) and Ni(II) onto microwavefunctionalized cellulose: kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and application for electroplating wastewater purification. *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121718. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121718>
- Ozdes, D., Duran, C. & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal Environmental Management* 92(12), 3082–3090. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.022>
- Samarghandi, M.R., Zarrabi, M., Sepehr, M.N., Amrane, A., Safari, G.H., & Bashiri, S. (2012). Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and

- thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 9(1), 9. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-9>
- Samarghandi, M.R., Zarrabi, M., Amrane, A., Soori, M.M., & Sepehr, M.N. (2013). Removal of acid black dye by pumice stone as a low cost adsorbent: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(11), 2137-2147. <http://dx.doi.org/10.30638/eemj.2013.265>
- Sarı, A, Tuzen, M., Cıtaç, D., & Soylak, M. (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 387-394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.052>
- Shahmohammadi- Kalalagh, Sh., Babazadeh, H., Nazemi, A.H., & Manshourı, M. (2011) Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian Journal Environmental Sciences*. 9(2), 243–255.
- Sharma, Y.C., Prasad, G.& Rupainwar, D.C. (1991). Removal of Ni(II) from aqueous solutions by sorption. *International Journal of Environmental Studies*. 37(3),183-191. <https://doi.org/10.1080/00207239108710629>
- Şahan, T., & Öztürk, D. (2014). Investigation Pb(II) adsorption onto pumice samples: application of optimization methods based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(5), 819-831. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-013-0673-8>
- Tanaydın, B.Z., Tanaydın, M.K., İnce, M., & Demirkıran, N. (2020). Bakır ve kadmiyumun perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2), 208-218. <https://doi.org/10.29132/ijpas.746970>
- Tosun, E., Tanaydın, M.K., Özdemir, Turhan, G.D., & Demirkıran, N. (2016). Sulu çözeltilerden lewaitit S-108 katyon değişim reçinesiyle bakır iyonlarının adsorpsiyonu. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(5), 77-87.
- Tözüm, S. (2009). Ponza ile zeytin atık sularından (karasu) adsorpsiyonla kirleticilerin giderimi. [Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Turan, N.G., & Ozgonenel, O. (2013). Study of montmorillonite clay for the removal of copper (II) by adsorption: full factorial design approach and cascade forward neural network. *The Scientific World Journal*, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2013/342628>
- Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., & Dharmendirakumar, M. (2012). Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine- B from aqueous solutions by the use of natural adsorbent perlite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(1), 157-170.
- Vivian, J., Matna, K., & Guyo, U. (2017). Removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using alkaline-modified pumice stone powder (PSP): equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 748-759. <http://dx.doi.org/10.3906/kim-1701-40>
- Wang, L., Lin, C., & Wu, F. (2010). Kinetic study of adsorption of copper (II) ion from solution using rice hull ash. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(5), 599-605. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.01.003>
- Williams, D. (2014). *Essential biomaterials science* (1st ed.). Cambridge Universty Press,
- Yanık, S. (2007). *Bazık pomzaların beton agregası olarak kullanılabilirliği* [Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Zhi-rong, L., & Shao-qi, Z. (2010) Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, *Process. Safety and Environmental. Protection*. 88(1), 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.09.001>