

Bakır ve Kadmiyumun Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması

Zümra Bakıcı Tanaydın^{1*}, Mehmet Kayra Tanaydın², Muharrem İnce², Nizamettin Demirkıran³

¹Munzur Üniversitesi, Güzel Sanatlar, Tasarım ve Mimarlık Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Tunceli, Türkiye

²Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal Prosesler Bölümü, Tunceli, Türkiye

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

*zbakici@munzur.edu.tr^{ID}, mtanaydin@munzur.edu.tr^{ID}, muharremince@munzur.edu.tr^{ID}, nizamettin.demirkirani@inonu.edu.tr^{ID}

Makale gönderme tarihi: 02.06.2020, Makale kabul tarihi: 28.12.2020

Öz

Bu çalışmada adsorpsiyon metodu ile sulu ortamdan Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının giderimi için perlitin etkinliği incelenmiştir. Perlit adsorbenti kullanılarak sulu çözeltilerden Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen başlangıç derişimi, başlangıç pH'ı, adsorbent miktarı ve temas süresi gibi parametreler incelenmiştir. Bakır iyonlarının başlangıç derişimi, başlangıç pH değeri, adsorbent miktarı, temas süresi sırasıyla 3.2 ppm, doğal pH 6.49, 2 g, 180 dakika adsorpsiyon süresince bakır iyonlarının %94'ü adsorplanırken, kadmiyum iyonlarının başlangıç derişimi, başlangıç pH değeri, adsorbent miktarı, temas süresi sırasıyla 5.6 ppm, doğal pH 5.25, 2 g, 180 dakika iken %77'si adsorplanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin bakır iyonları için Langmuir izotermine ve kadmiyum iyonları için de Freundlich izotermine uyduğu, bakır ve kadmiyum iyonlarının kinetik verilerinin yalnızca ikinci derece modele uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonun termodinamik parametrelerini içeren, Gibbs serbest enerji değışımi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri 20°C'de bakır için sırasıyla 3.1 kJ mol⁻¹, -55.52 kJ mol⁻¹, -0.2 kJ mol⁻¹ K⁻¹ ve kadmiyum için sırasıyla 7.14 kJ mol⁻¹, -28.02 kJ mol⁻¹, -0.12 kJ mol⁻¹ K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar perlit üzerine bu metal iyonlarının adsorpsiyonu 20-50°C arasında ekzotermik olduğunu ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Cd(II), Cu(II), perlit

Adsorption of Copper and Cadmium with Perlite and Comparison of Adsorption Properties

Abstract

In this study, the effectiveness of perlite for the removal of Cu (II) and Cd (II) ions from aqueous medium was investigated by adsorption method. Using perlite adsorbent, parameters such as initial concentration, initial pH, adsorbent dosage and contact time affecting Cu (II) and Cd (II) ions adsorption from aqueous solutions were investigated. Initial concentration of copper (II) ions, initial pH value, adsorbent amount, contact time respectively 3.2 ppm, natural pH 6.49, 2 g, during the 180 minutes adsorption 94% of copper ions adsorbed, the initial concentration of cadmium (II) ions solution, initial pH, adsorbent amount, contact time 5.6 (ppm), natural pH 5.25, 2 g, 180 minutes, respectively, 77% adsorbed. It was determined that the adsorption data fit the Langmuir isotherm for copper ions and Freundlich isotherm for cadmium ions, and the kinetic data of copper and cadmium ions fit the false second order model. Including the thermodynamic parameters of adsorption, Gibbs free energy change (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) values calculated at 20°C are for copper 3.1 kJ mol⁻¹, -55.52 kJ mol⁻¹, -0.2 kJ mol⁻¹ K⁻¹, respectively and for cadmium, 7.14 kJ mol⁻¹, -28.02 kJ mol⁻¹, -0.12 kJ mol⁻¹ K⁻¹, respectively. The results showed that the adsorption of these metal ions on the perlite is exothermic and feasible at 20-50°C.

Keywords: Adsorption, Cd (II), Cu (II), perlite

GİRİŞ

Sanayinin gelişmesiyle beraber çeşitli proseslerle açığa çıkan atık sularda ağır metal iyonları bulunmaktadır. Ağır metal iyonları doğanın

biyolojik yapısını bozduğu gibi insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle sulu çözeltilerde bulunan toksik maddelerin düşük maliyetli ve kolay çevre dostu yöntemlerle

derişimlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Ucuz, kolay ve verimli bir proses olan adsorpsiyon ağır metal iyonlarının gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Karapınar ve Donat, 2009).

Adsorpsiyon, iki fazın birbirinden ayrıldığı ara yüzeyde gerçekleşen tutunma olayı olarak tanımlanır. Adsorpsiyon prosesinin uygun maliyetli olabilmesi kullanılan adsorbent cinsine göre değişmektedir. Adsorbent olarak çok kullanılan aktif karbon maliyetinin yüksekliği ve geri kazanımının zor olmasından dolayı, bu prosese alternatif olabilecek daha ucuz ve daha doğal adsorbentlere yönelik çalışmalar artmaktadır. Doğal killer bu anlamda adsorpsiyon prosesi için çok kullanılan adsorbentlerdir (Atasoy ve Karabulut, 2019).

Doğal bir kil olan perlit, gözenekli bir yapıya sahip olup, hafif, inert ve yanmazlık özelliği ile %2-5 arasında su içeren asidik bir volkanik camı kayadır (Gökmen, 2016). Yapısındaki su molekülleri katılma esnasında molekülün içinde kalır. Bu nedenle perlit molekülleri genellikle amorf ve hidratlı yapıya sahiptir (Zujovic ve ark., 2018). Ham perlit, yaklaşık olarak 870°C'ye ısıtıldığında ham perlitin içindeki suyun buharlaşmasıyla genişler ve düşük bulk yoğunluğuna sahip bir hücreli materyale dönüşür (Pichor ve Janiec, 2009; Alkan ve Doğan, 1998). Perlit; böcek ve bitki öldürücü ilaçlarda, plastik, reçine ve boyalarda dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Dünya perlit rezervleri, en çok ABD, Ermenistan, Japonya, İtalya, Türkiye ve Yunanistan ülkelerinde bulunmaktadır. Türkiye'de ise dünya perlit rezervlerinin %74'ü bulunmaktadır. Perlit'in kimyasal bileşiminde yaklaşık %71-75 SiO₂, %12.5-18 Al₂O₃, %2.9-4.0 Na₂O₃, %0.5-5.0 K₂O ve eser miktarda Cr, Ba, PbO, CaO, MgO, FeO, SO₃, TiO₂ bulunmaktadır (Doğan, 2001; Elmas, 2014).

Ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi için adsorpsiyon yönteminin uygulandığı çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur. Adsorbent olarak geliştirilmiş perlit kullanılarak sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının giderilmesinin uygulandığı bir çalışmada, çözeltinin pH derişimi, adsorbent miktarı, temas süresi ve çözeltisinin sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda pH ve adsorbent miktarı sırasıyla 6 ve 10 gram olduğu deney koşullarında kadmiyum giderimi %88 olarak elde edilmiştir (Torab-Mostaedi ve ark., 2010). Cu (II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması

için düşük maliyetli geliştirilmiş perlit kullanılmıştır. Adsorpsiyon izoterminin, Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiş ve tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 8.62 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur (Sarı ve ark., 2007). Geliştirilmiş perlit kullanılarak Cu (II) iyonları adsorpsiyonunda, ΔG°, ΔH° ve ΔS° termodinamik değerleri hesaplanmış ve 20-50°C arasında ekzotermik olduğu belirlenmiştir (Ghassabzade ve ark., 2010). Mathialagan ve Viraraghavan tarafından yapılan bir çalışmada, ham perlit ile pH: 6 değerinde %55 maksimum kadmiyum giderimi sağlanmış ve adsorpsiyon kapasitesi 0.42 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir (Mathiagan ve Viraraghavan, 2002).

Bu çalışmada; adsorbent olarak perlit kullanılmış olup, Cu (II) ve Cd (II) iyonları içeren çözeltiler ile adsorpsiyon işlemi yapılmış ve bu iki iyon için adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerle her iki iyon için adsorpsiyonu temsil eden izoterm modelleri belirlenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Çalışmada adsorbent olarak Bitlis ilinden temin edilen perlit kullanılmış olup, bir yıl boyunca doğal olarak kurutulduktan sonra öğütülmüş ve -100 mesh'in altında kalan kısım bu deneysel çalışmada kullanılmıştır. Saf perlit, Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını tutmuş perlit numunelerinin kimyasal yapılarının öğrenilmesi amacıyla IR spektrumları 400 ve 4000 cm⁻¹ arasında FT-IR spektrometresi ile yapılmıştır.

Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren çözeltiler CuSO₄.5H₂O'nun (Merck, % 98) ve Cd(NO₃)₂.4H₂O (Merck, %100) saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri 25°C sabit sıcaklığa ve karıştırma hızı 200 rpm'ye (devir/dakika) ayarlanarak yapılmıştır. Belirlenen başlangıç derişiminde 50 mL Cu(II) veya Cd(II) iyon çözeltileri erlene yerleştirildikten sonra bilinen miktarda adsorbentin çözeltiye ilavesiyle deneyler başlatılmıştır. Kesikli deneylerde çözeltilerin istenilen başlangıç pH değerleri her deney için 1M NaOH ve seyreltik H₂SO₄ (Merck, d=1.84 g cm⁻³, %95-97) çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. Her bir deney sonunda çözeltideki Cu (II) ve Cd (II) iyonu miktarı grafit fırın atomik adsorpsiyon spektrometresi (GFAAS) (Perkin Elmer Analyst 800) ile belirlenmiştir. Deneylerde Cu(II) ve Cd (II) adsorpsiyon yüzdesi Eşitlik 1 ile hesaplanmıştır.

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

Eşitlik 1’de, c_i (ppm) başlangıçta ve c_t (ppm) t süresi sonunda çözeltideki bakır ve kadmiyum iyonlarının derişimidir. Adsorbent adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg g^{-1}) aşağıdaki Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

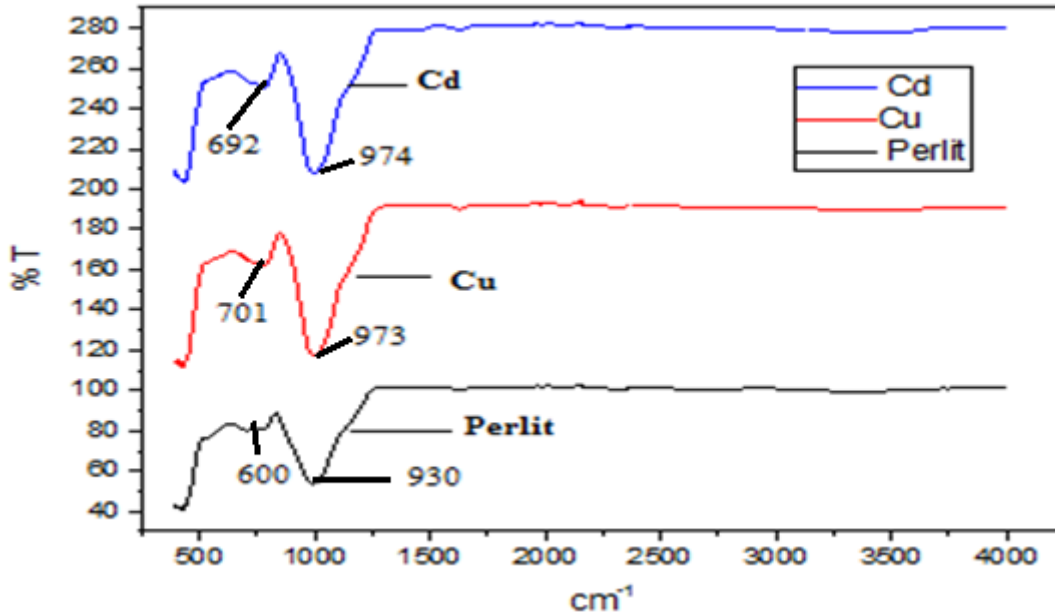
$$q_e = \frac{(c_i - c_e) * V}{M} \quad (2)$$

c_i ve c_e sırasıyla; çözeltinin adsorpsiyon öncesi ve çözeltinin denge anındaki iyon derişimleri (ppm), M adsorban miktarı (g) ve V ise çözelti hacmine (L) eşittir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

FT-IR Analizi

Saf haldeki perlit ile Cu (II) ve Cd (II) iyonlarını tutmuş haldeki perlitin FT-IR spektrumları Şekil 1’de gösterilmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde saf perlitte bir ana pik yaklaşık 930 cm^{-1} ’de ve bir küçük pik 600 cm^{-1} ’de görülmektedir. Saf perlit spektrumunda, $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki keskin ve önemli adsorpsiyon bandı Si-O-Si’nin titreşimi ile iyi bir uyum içindedir (Vijayakumar ve ark., 2012). 500 ile 600 cm^{-1} arasında gözlenen pik metal-O bağlanması ile ilgilidir. Bu nedenle Cu-O ve Cd-O bağlanması ile ilgili olduğunu göstermektedir (Bayat ve ark., 2019).



Şekil 1. Ham perlitin saf halde, bakır iyonunu ve kadmiyum iyonunu tutması halindeki FT-IR spektrumları

Adsorpsiyon için Farklı Derişimlerdeki Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi Optimum Adsorbent Miktarının Belirlenmesi

Çeşitli bakır ve kadmiyum iyonları derişimlerinde uygun adsorbent miktarını belirlemek amacıyla bakır iyonları $1.6\text{-}6.4$ ppm ve kadmiyum iyonları için $2.8\text{-}22.5$ ppm çözelti derişimlerinde 0.5-

3 g aralığında adsorbentler kullanılarak bir seri deney yapılmıştır. Yapılan deneylerde çözelti hacmi (50 mL), çözeltilerin (doğal pH) değerleri, karıştırma hızı (200 rpm) ve temas süresi 24 saat olarak alınmıştır. Farklı derişimlerde bakır ve kadmiyum iyonları içeren çözeltilerin ölçülen pH (doğal pH) değerleri Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Farklı derişimlerde bakır çözeltilerinin doğal pH değerleri

Derişim (ppm)	1.6	3.2	4.8	6.4
pH	6.65	6.49	6.35	6.28

Çizelge 2. Farklı derişimlerde kadmiyum çözeltilerinin doğal pH değerleri

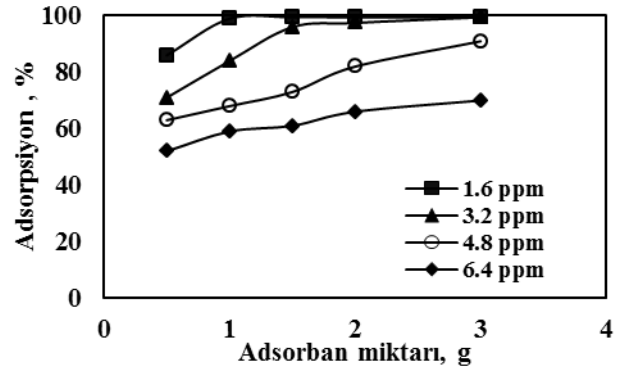
Derişim (ppm)	2.8	5.6	11.2	22.5
pH	5.52	5.25	5.15	5.1

Optimum perlit miktarlarının belirlenmesi amacıyla farklı çözeltilerde adsorplanan bakır iyonu yüzdesi Şekil 2 ve kadmiyum iyonu yüzdesi Şekil 3’de verilmiştir. Bu şekillerden, aynı perlit miktarı için başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan bakır ve kadmiyum iyon miktarlarında azalma olduğu anlaşılmaktadır. Her bir derişim için en yüksek adsorbent miktarı olan 3 g perlit kullanılarak yapılan deneylerde 24 saat adsorpsiyon süresi sonunda 1.6-6.4 ppm arasındaki bakır iyonu içeren çözeltilerde adsorplanan bakır yüzdeleri sırasıyla %99.5 - %70 arasında değişirken, yapılan kadmiyum deneylerinde ise 24 saat adsorpsiyon süresi sonunda 2.8-22.5 ppm arasındaki kadmiyum iyonu içeren çözeltilerde adsorplanan kadmiyum yüzdeleri ise %99.5 - %63 olarak belirlenmiştir. 2 g perlit kullanılarak yapılan deneylerde 24 saat adsorpsiyon süresi sonunda 1.6-6.4 ppm aralığında bakır ve 2.8-22.5 ppm kadmiyum derişimleri için adsorpsiyon veriminin sırayla %99.5-%66 ve %98-%49 aralığında olduğu belirlenmiştir. Böylece diğer parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine olan etkileri incelenirken perlit miktarı (2 g) olarak seçilmiştir.

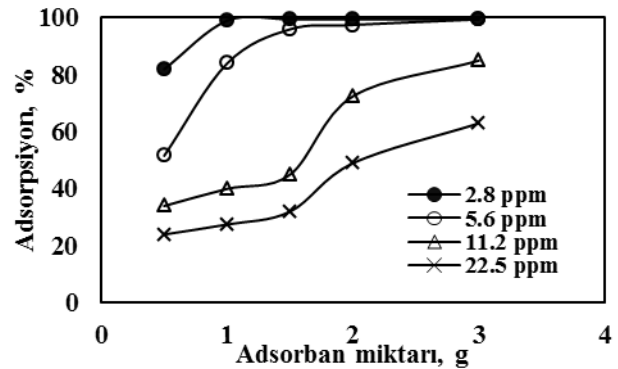
Optimum pH değerinin belirlenmesi

$\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cd}(\text{NO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin perlitte adsorpsiyonunda pH’nın etkisinin incelenmesi amacıyla pH değerleri bakır iyonları için 3-6.65 ve kadmiyum iyonları için 3-5.52 arasında farklı derişimlerde bir seri deney yapılmış ve bu deneylerde her bir iyon derişiminde optimum pH’nın tespit edilmesi amaçlanmıştır. Deneylerdeki çalışma şartları çözeltiler hacmi (50 mL), adsorbent miktarı (2 g), karıştırma hızı (200 rpm) ve temas süresi 24 saattir. Optimum pH’nın belirlenmesi amacıyla farklı çözeltilerde adsorplanan bakır iyonu yüzdesi Şekil 4 ve kadmiyum iyonu yüzdesi Şekil 5’te verilmiştir. Bu şekillerden, aynı pH için başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan bakır ve kadmiyum miktarında azalma olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek bakır ve kadmiyum adsorpsiyonu başlangıç derişimlerinin tümünde çözeltilerin doğal pH değerlerinde yapılan deneylerden elde edilmiştir. 1.6-6.4 ppm

aralığındaki bakır çözeltilerinde adsorpsiyon verimi %99.5-%70 arasında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Bakır iyonlarının farklı çözeltilerde perlitte adsorpsiyonunda optimum perlit miktarının belirlenmesi



Şekil 3. Kadmiyum iyonlarının farklı çözeltilerde perlitte adsorpsiyonunda optimum perlit miktarının belirlenmesi

Başlangıç Cd (II) iyon derişiminin 2.8-22.5 ppm aralığındaki deneylerde ise %99-%43 kadmiyum giderim verimine ulaşılmıştır. Düşük pH değerlerinde, yüzey alanında pozitif yük (proton) yoğunluğunun artışından dolayı metal iyonları (Cu (II) ve Cd (II)) ile yüzeydeki pozitif yüklü (Si-OH^{2+}) kenar grupları arasında elektrostatik itme kuvveti artar ve böylece düşük adsorpsiyon gözlemlenir. pH artışı ile yüzey alanında pozitif yük yoğunluğunun azalmasından dolayı metal iyonları ile yüzeydeki pozitif yüklü kenar grupları arasında elektrostatik

çekme kuvveti artar ve böylece daha yüksek adsorpsiyon gözlemlenir. Ancak belli pH'dan sonra (doğal pH) pozitif yüklü metal iyonunun hareketliliği azalarak metal iyonlarının çökmesi söz konusu olduğundan adsorpsiyon azalmaya başlamaktadır.

Bakır-Kadmiyum İyonlarının Adsorpsiyonu Üzerine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

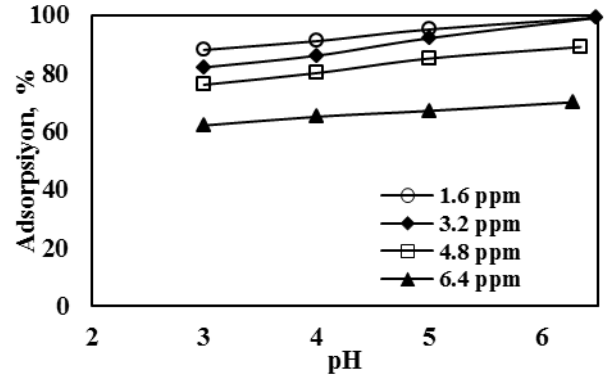
Bakır iyonlarının başlangıç derişimi 1.6-6.4 ppm ve kadmiyum iyonlarının başlangıç derişimi 2.8-22.5 ppm aralığında farklı temas sürelerinde (0-180 dakika aralığında) perlit üzerine adsorpsiyonunda yapılan deneylerde çözelti hacmi (50 mL), karıştırma hızı (200 rpm), perlit miktarı (2 g) ve başlangıç pH'ları her bir Cu (II) ve Cd (II) çözeltileri için kendi doğal pH değerleri alınmıştır. Şekil 6 ve Şekil 7 bu deneylerin grafiklerini göstermektedir.

Bu grafiklerde temas süresinin artmasıyla perlitte tutunan bakır ve kadmiyum iyon miktarları artmaktadır. 90. dakikadan sonra adsorpsiyonun dengeye ulaştığı söylenebilir. Bakır iyonlarının başlangıç derişimi 1.6 ppm, 3.2 ppm, 4.8 ppm ve 6.4 ppm iken 180 dakika işlem süresi sonunda %97, %94, %84 ve %65'lik bir adsorpsiyon verimine ulaşıldığı belirlenmiştir.

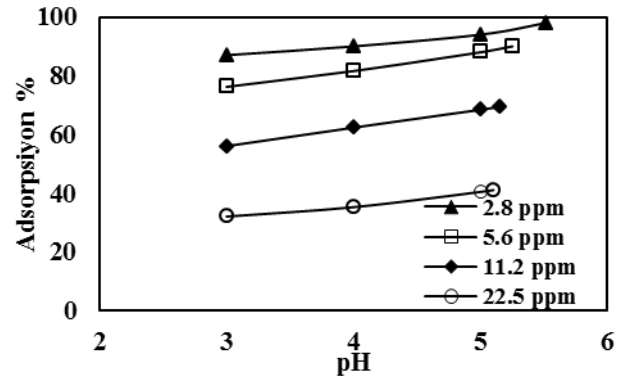
Kadmiyum adsorpsiyonu deneylerinde ise 2.8 ppm, 5.6 ppm, 11.2 ppm ve 22.5 ppm başlangıç derişimleri için 180 dakika yapılan deneyler sonucunda kadmiyum iyonlarının sırasıyla %88, %77, %59 ve %47'lik bir verim elde edilmiştir. Bu deneyler sonucunda Cu (II) ve Cd (II) iyonları için diğer parametrelerin adsorpsiyon verimleri üzerine etkileri incelenirken başlangıç çözelti derişimleri sırasıyla (3.2 ppm) ve (5.6 ppm) olarak alınmıştır.

Perlitte bakır ve kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneyler sonucunda, bakır iyonu (3.2 ppm) için elde edilen adsorpsiyon miktarı yaklaşık 0.16 mg olurken kadmiyum iyonları için elde edilen adsorpsiyon miktarı yaklaşık 0.22 mg değerindedir.

Bakır ve kadmiyum çözeltilerinin pH değeri yükseldikçe H⁺ iyonu derişimi artacağından, negatif yüklü perlit yüzeyi ile ilişkisi daha kolay gerçekleşebilir (Doğan ve ark., 1999).



Şekil 4. Bakır iyonlarının farklı başlangıç derişimleri ve başlangıç pH değerlerinde adsorpsiyon için optimum pH değerinin belirlenmesi

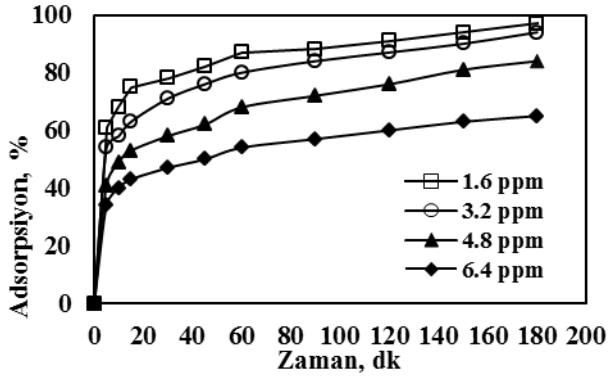


Şekil 5. Kadmiyum iyonlarının farklı başlangıç derişimleri ve başlangıç pH değerlerinde adsorpsiyon için optimum pH değerinin belirlenmesi

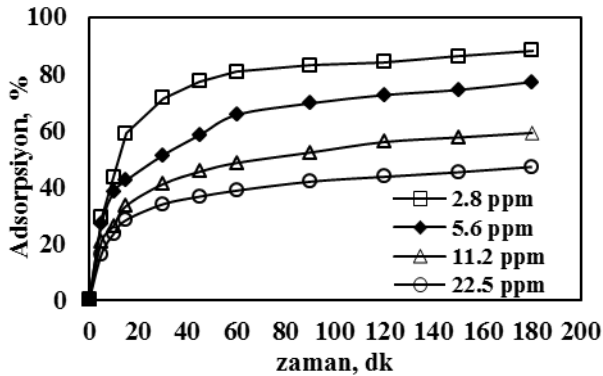
Bakır ve Kadmiyum İyonlarının Adsorpsiyona pH'nın Etkisi

Farklı pH değerlerinde 0-180 dakika aralığında perlit üzerine bakır ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda çözelti hacmi (50 mL), perlit miktarı (2 g), başlangıç çözelti derişimleri bakır iyonu için (3.2 ppm), kadmiyum iyonu için (5.6 ppm) ve karıştırma hızı (200 rpm'de) sabit tutulmuştur.

Bakır adsorpsiyonunda başlangıç pH değerleri 3, 4, 5 ve 6.49 (3.2 ppm çözeltinin doğal pH değeri) iken kadmiyum adsorpsiyonu için yapılan deneylerde başlangıç pH değerleri 3, 4, 5 ve 5.25 (5.6 ppm çözeltinin doğal pH değeri) değerlerinde değiştirilmek suretiyle incelenmiştir.



Şekil 6. Farklı başlangıç konsantrasyonlu bakır çözeltilerinin zamanla adsorpsiyonu



Şekil 7. Farklı başlangıç konsantrasyonlu kadmiyum çözeltilerinin zamanla adsorpsiyonu

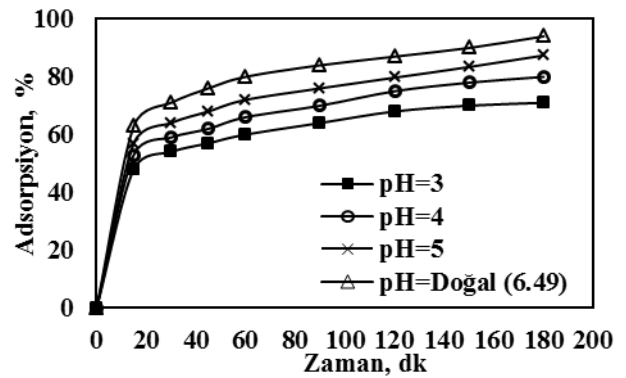
Şekil 8 ve 9'dan görüleceği gibi başlangıç pH değerinin ve temas süresinin artmasıyla pH değerlerinde iyonların çökmesi söz konusu olabileceğinden doğal pH değerinden yüksek pH değerlerinde deneyler yapılmamıştır. Çözelti pH'ı azaldıkça daha asidik bir çözelti oluşur. Bu durumda perlit yüzeyinde hidrojen iyonlarının daha fazla adsorplanması söz konusu olabilir ve pozitif yüklü bakır ve kadmiyum iyonlarının adsorplanma veriminin azalmasına sebep olabilir.

Adsorpsiyon İzotermelerinin Modellenmesi

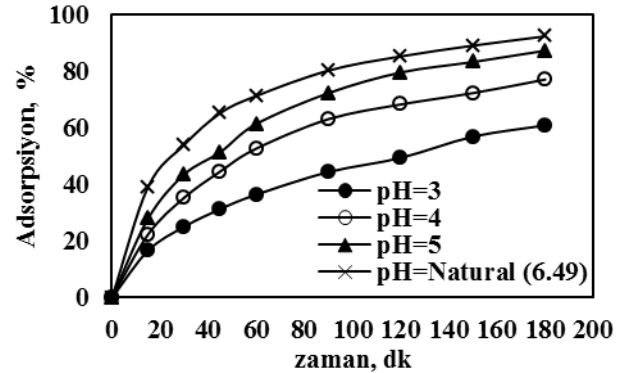
İzoterm, adsorpsiyon prosesinde adsorbent ve adsorplanan madde arasındaki dengeyi ifade eder. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, homojen yüzeylerde adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı madde yüzeyinde sabit tek tabaka oluşturduğu izotermidir. Adsorplama hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Langmuir izoterm denklemi:

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

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte c_e adsorplanan iyonun denge durumunda çözeltide adsorplanmamış maddenin derişimi (mg L^{-1}), q_e adsorbantın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}), q_{max} adsorbantın maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}) ve K_L (L mg^{-1}) ise Langmuir adsorpsiyon sabitidir.



Şekil 8. Bakır için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon zaman değerleri



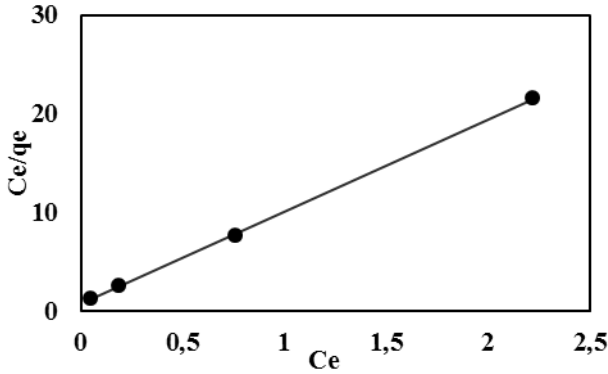
Şekil 9. Kadmiyum için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon zaman değerleri

Bakır ve kadmiyum iyonlarının perlit adsorbenti üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline uygunluğunun tespit edilmesi amacıyla Eşitlik 3'e göre c_e 'ye karşı c_e/q_e grafiği Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir.

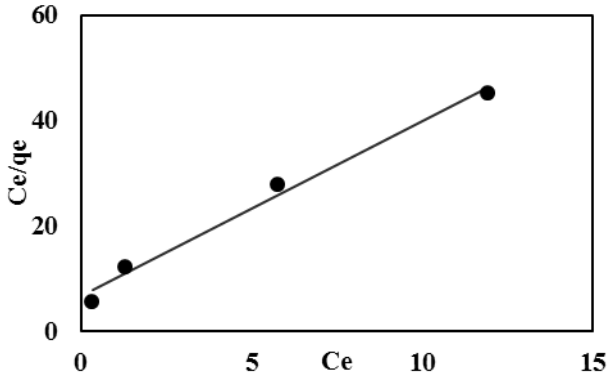
Grafiklerin kesim noktası ve eğimden yararlanarak q_{max} ve K_L değeri hesaplanmış ve elde edilen bu sabitlerin değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeyde birden fazla tabaka oluşturan izoterm modeldir. Freundlich izoterm denklemi;

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



Şekil 10. Bakırın perlit ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 11. Kadmiyumun perlit ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte; eşitlikte c_e adsorplanan iyonun denge durumunda çözeltide adsorplanmamış maddenin derişimini (mg L^{-1}), q_e adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}), K_F adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabiti (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n} ve n adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabiti ifade etmektedir.

Bakır ve kadmiyum iyonlarının perlit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline uygunluğunun tespit edilmesi amacıyla Eşitlik 4'e göre $\log(c_e)$ 'ye karşı $\log(q_e)$ grafikleri sırayla Şekil 12 ve 13'te verilmiştir. Grafiklerin kesim noktası ve eğimden yararlanarak $1/n$ ve K_F değeri hesaplanmış

ve elde edilen bu sabitlerin değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3'ten görüleceği gibi gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında denge verileri bakır iyonu için iki modele de uyum sağlamakla beraber regresyon katsayısının Freundlich izoterm modelinde daha yüksek bulunmasından dolayı Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu ve kadmiyum iyonunun ise Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Cu (II) iyonlarının tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.107 mg g^{-1} iken Cd(II) iyonlarının tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.301 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi

Bakır ve kadmiyum iyon çözeltilerinin perlit üzerine adsorpsiyonunun kinetik analizi amacıyla kullanılan iki model yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebeye kinetik model eşitlikleri Eşitlik 5'te ve 6'da aşağıda verilmiştir (Tosun, 2016; İsmail, 2014; Wang, 2010).

Yalancı birinci mertebeye kinetik model;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (5)$$

Yalancı ikinci mertebeye kinetik model;

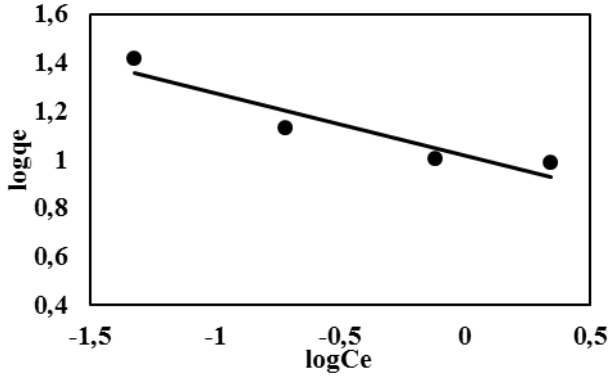
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (6)$$

Bu eşitliklerde q_e denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg g^{-1}), q_t t anında adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg g^{-1}), k_1 yalancı birinci mertebeye adsorpsiyon için hız sabiti (dk^{-1}), k_2 yalancı ikinci mertebeye adsorpsiyon için hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) ve t adsorpsiyon süresi (dakika) olarak ifade edilir.

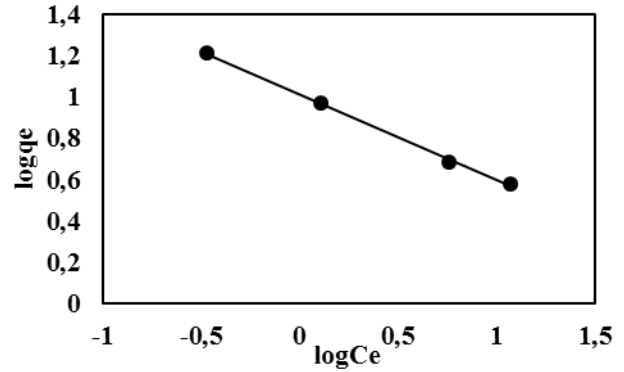
Perlit ile bakır ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik analizinde deneysel veriler kullanılarak Eşitlik 5 ve Eşitlik 6'da kinetik model eşitlikleri uygulanmıştır. Yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye regresyon katsayıları Çizelge 4'de verilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği gibi yalancı ikinci mertebeye için daha yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Şekil 14'te bakırın ve Şekil 15'te kadmiyumun yalancı ikinci mertebeye

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.746970

kinetik model için elde edilen grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 12. Bakırın perlit ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Şekil 13. Kadmiyumun perlit ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 3. Langmuir ve Freundlich izotermine ait sabitlerin değerleri

Metal İyonu	Langmuir izotermi		
	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$K_L(L\ mg^{-1})$	R^2
Cu(II)_{aq}	0.107	13.18	0.9998
Cd(II)_{aq}	0.301	0.513	0.9877
	Freundlich izotermi		
	$1/n$	$K_F(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$	R^2
Cu(II)_{aq}	-0.2563	10.36	0.8764
Cd(II)_{aq}	-0.4128	10.26	0.9987

Çizelge 4. Bakır ve kadmiyum iyonlarının perlit ile adsorpsiyonunda regresyon katsayıları

Metal İyonu	Yalancı I. Mertebe	Yalancı II. Mertebe
	Kinetik Model	Kinetik Model
Cu(II)_(aq) (ppm)	R^2	R^2
1.6	0.3027	0.9942
3.2	0.3248	0.9894
4.8	0.3943	0.9795
6.4	0.5433	0.9851
Cd(II)_(aq) (ppm)	R^2	R^2
2.8	0.3283	0.9902
5.6	0.3341	0.9776
11.2	0.3584	0.9763
22.5	0.3826	0.9803

Termodinamik Parametreler

Perlit ile bakır (II) ve kadmiyum (II) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağımlılığını değerlendirmek için, serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerdeki değişimler aşağıdaki Eşitlik 7-10 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_C = \frac{q_e}{c_e} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (\text{Van't Hoff eşitliği}) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (9)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

K_c denge sabiti, q_e (mg L^{-1}); dengedeki adsorplanmış bakır (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının miktarı, C_e (mg L^{-1}) çözeltide adsorplanmamış bakır (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının denge konsantrasyonu, R gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve T (K) sıcaklıktır.

Termodinamik parametreler Şekil 16 ve Şekil 17'de $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğim (ΔH°) ve kayma (ΔS°) değerlerinden hesaplanmaktadır. Cu(II) ve Cd (II) iyonları için ΔH° değeri sırasıyla -55.52 , $-28.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'e eşittir. Bu negatif değerler 20 - 50°C arasındaki sıcaklıklarda perlit'deki metal iyonlarının adsorpsiyon doğasının ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° değerleri Cu(II) ve Cd (II) iyonlarının adsorpsiyonu için sırasıyla -0.20 , $-0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Negatif ΔS° değerleri, iyonların perlit üzerine adsorpsiyonu sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde azalan rastgeleliliği göstermektedir (Ghassabzadeh et.al.,2010). Gibbs serbest enerji değerleri Eşitlik 9'dan direkt olarak hesaplanılmıştır. ΔG° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyon doğasının termodinamik olarak uygulanabilirliğinin düşük olduğunu ve kendiliğinden gerçekleşmeyeceğini gösterir. Şekil 18'de ΔG° ile sıcaklık arasındaki değişim gösterilmiştir.

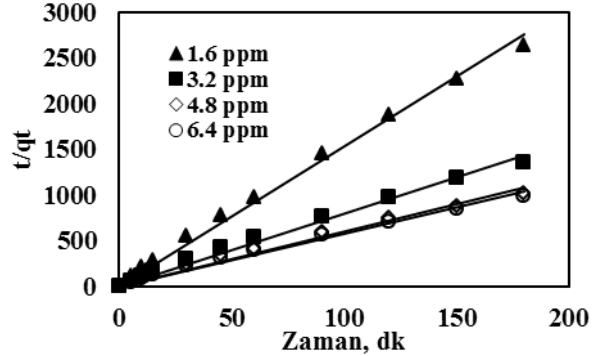
Sıcaklık artışı ile ΔG° değerlerindeki artış adsorpsiyonun fizibilitesi daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük olduğunu gösterir. Cu(II)'nin perlit üzerine adsorpsiyonu, Cd(II)'den daha hassastır çünkü Cd(II) iyonuna göre daha büyük reaksiyon entalpisine (ΔH°) sahiptir.

SONUÇLAR

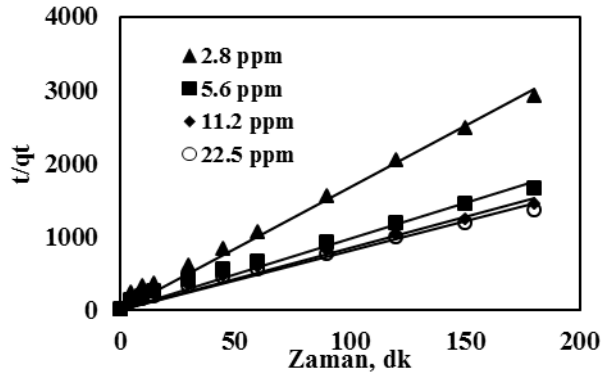
Bu çalışmada bakır ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu amaçla, düşük maliyetli ve ülkemizde bolca bulunan bir malzeme olan perlit kili kullanılarak en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmeye çalışılmıştır.

Bakır ve kadmiyum adsorpsiyonunda çözeltilerin başlangıç derişimi, çözeltilerin başlangıç pH'sı, adsorbent dozu ve optimum pH değerinin etkisi araştırılmıştır. Adsorbent dozu ve çözeltilerin başlangıç pH'sının artması ile adsorbe edilen bakır ve kadmiyum yüzdesinin arttığı, çözeltilerin başlangıç konsantrasyonunun artması ile iyon yüzdelерinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bütün Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonları

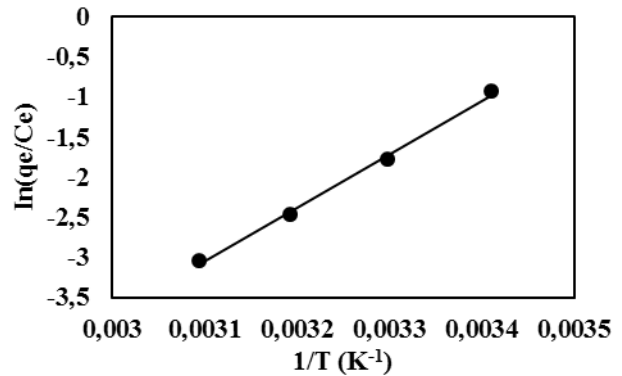
için doğal başlangıç pH değerinde maksimum adsorpsiyon bulunmuştur.



Şekil 14. Bakır iyonunun adsorpsiyonu için yalnızca ikinci mertebe kinetik grafiği



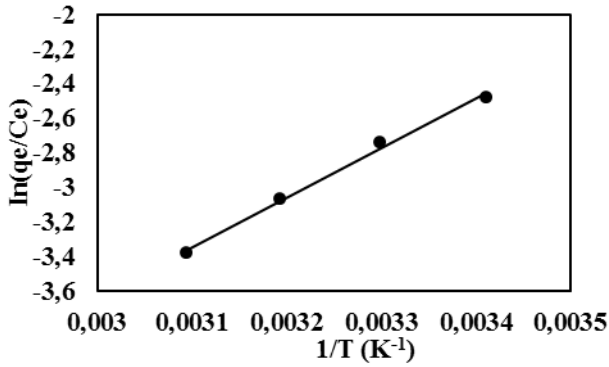
Şekil 15. Kadmiyum iyonunun adsorpsiyonu için yalnızca ikinci mertebe kinetik grafiği



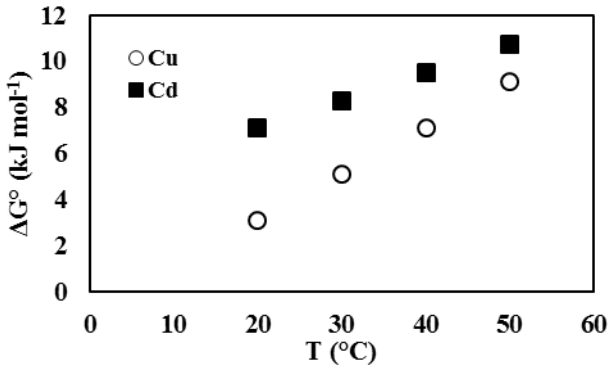
Şekil 16. Perlit üzerine Cu (II) iyonunun adsorpsiyonunda ΔH° ve ΔS° tahmini için $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$

DeneySEL şartlara göre sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyum iyonlarının hemen hemen hepsi adsorpsiyonla çıkarılmıştır. Adsorbent miktarı (2 g), bakır başlangıç iyon derişimi (3.2 ppm) - kadmiyum

başlangıç iyon derişimi (5.6 ppm), bakır için (doğal) pH 6.49 ve kadmiyum için (doğal) pH 5.25 iken ve 180 dakikalık işlem süresi sonunda en yüksek adsorpsiyon verimi %94 (0.16 mg) bakır ve %77 (0.22 mg) kadmiyum bulunmuştur.



Şekil 17. Perlit üzerine Cd (II) iyonunun adsorpsiyonunda ΔH° ve ΔS° tahmini için $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$



Şekil 18. Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ile sıcaklık arasındaki ilişki

Ayrıca perlitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 0.107 ve 0.301 mg g⁻¹ bulunmuştur.

İzoterm ve kinetik çalışmalarda denge verileri Cu(II) için Langmuir izoterm modeline ve Cd (II) için Freundlich izoterm modeline daha iyi uyduğu ve yalancı ikinci derece kinetik model kinetik verilerini daha iyi açıkladığı bulunmuştur.

Bu, etkileşimlerin kimyasal olduğu ve adsorpsiyon alanlarının kadmiyum iyonları için heterojen olan bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Termodinamik parametreler adsorpsiyon doğasının ekzotermik olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

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

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar bu çalışmada herhangi bir şekilde çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Alkan, M., Doğan, M., 1998. Surface titrations of perlite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 207:90-96.
- Atasoy A.D, Karabulut Y.B., 2019. Ağır metallerin çeşitli gözenekli malzemeler üzerinde adsorpsiyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23:427-432.
- Bayat, R., Derakshi, P., Rahimi, R., Safekordi, AA., Rabbani, M., 2019. A magnetic ZnFe₂O₄/ZnO/perlite nanocomposite for photocatalytic degradation of organic pollutants under LED visible light irradiation. *Solid State Sciences*, 89:167-171.
- Doğan, M., Alkan, M., Onganer, Y., 1999. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto perlite. *Water Air and Soil Pollution*. 120(3):229-248.
- Doğan, M., 2001. Sulu ortamda perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Elmas, A., 2014. Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-Mostaedi, M., Zaheri, P., maragheh, G., Taheri, H., 2010. Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 177:950-955.
- Gökmen, F.Ö., 2016. SiO₂ içeren nanokompozit hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonu ve çeşitli uygulamalarda kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 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, Article ID 259379.

- Karapınar, N., Donat, R.,** 2009. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite. *Desalination*, 249:123-129.
- Mathialagan, T., Viraraghavan, T.,** 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B94:291-293.
- Pichor, W., Janiec, A.,** 2009. Thermal stability of expanded perlite modified by mullite. *Ceramics International*, 35:527-530.
- Sarı, A., Tuzen, M., Cıtaç, D., Soylak, M.,** 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 148:387-394.
- Torab-Mostaedi, M., Ghassabzadeh, H., Ghannadi-Maragheh, M., Ahmadi, S.J., Taheri, H.,** 2009. Removal of cadmium and nickel from aqueous solutions using expanded perlite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(02):299-308.
- 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.
- 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.
- Wang, L.H., Lin, C., Wu, F.C.,** 2010. Kinetic study of adsorption of copper (II) ion from solution using rice hull ash. *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineers*, 41:599-605.
- Zujovic, Z., Wheelwright, W.V.K., Kilmartin, P.A., Hanna, J.V., Cooney, R.P.,** 2018. Structural investigations of perlite and expanded perlite using ^1H , ^{27}Al and ^{29}Si solid-state NMR. *Ceramics International*, 44:2952-2958.