

Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarının Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

Yalçın ALTUNKAYNAK*¹, Mutlu CANPOLAT²

^{1,2}Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 72100, Batman, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: ¹altunkaynak4772@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2562-9297>
e-posta: ²drmutlucanpolat@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3771-6737>

Geliş Tarihi: 03.12.2021

Kabul Tarihi: 18.01.2022

Öz

Bu çalışma, sulu çözeltilerden Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için ham portakal kabuğunun (HPK) değerlendirilmesini anlatmaktadır. Adsorpsiyon verimi için pH, başlangıç metal iyonu derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı değişkenlerin etkileri araştırıldı. Mn^{2+} iyonu için, en iyi başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L, adsorpsiyon temas süresinin 100 dakika ve çözelti pH'ının 5.37 olduğu şartların en uygun çalışma koşulları olduğu belirlendi. Portakal kabuğu atığının yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak araştırıldı. Sonuçlar, izoterm verilerinin, kimyasal adsorpsiyona ve işlemin olası tersinmezliğine karşılık gelen Langmuir izoterm modeline (Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin modelleriyle karşılaştırıldığında) uyduğunu gösterdi. Adsorpsiyon kapasitesinin Mn^{2+} için 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 7.6923, 7.3964 ve 8.1632 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri sonucunda Mn^{2+} metal iyonunun kinetiği incelendiğinde, (Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece, Weber-Morris ve Elovich kinetik modelleri) adsorpsiyonunun Yalancı ikinci derece kinetik modele (pseudo-second-order) uyduğu belirlendi. Termodinamik çalışmalar Mn^{2+} iyonunun portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu gösterdi. Atık portakal kabuklarının, yüksek uzaklaştırma kapasitesi, kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti, kullanılabilir bir tarımsal atık olması, geri dönüşümü ve çevreye zarar vermemesi gibi nedenlerle sulu ortamdan Mn^{2+} iyonlarının alınmasında farklı adsorbanlarla karşılaştırıldığında, etkili ve alternatif bir malzeme olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Adsorpsiyon;
Portakal Kabuğu;
Mangan;
Kinetik;
izoterm

Removal of Manganese (II) Ions from Aqueous Solutions with Raw Orange Peel: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies

Abstract

This study describes the evaluation of raw orange peel (HPK) for removal of Mn^{2+} ions from aqueous solutions. The effects of different variables such as pH, initial metal ion concentration, contact time and temperature were investigated for adsorption efficiency. It was determined that the best starting concentration was 100 mg/L, the adsorption contact time was 100 minutes, and the solution pH was 5.37 as the most suitable working conditions. The surface properties of the orange peel waste were investigated using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the isotherm data fit the Langmuir isotherm model (compared to the Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin models) corresponding to chemical adsorption and possible irreversibility of the process. The adsorption capacity for Mn^{2+} was calculated to be 7.6923, 7.3964 and 8.1632 mg/g at 298, 308 and 318 K, respectively. As a result of the adsorption kinetic data, when the kinetics of the Mn^{2+} metal ion were examined (Pseudo-first-order, False-second-order, Weber-Morris and Elovich kinetic models), it was determined that its adsorption conformed to the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic studies showed that the adsorption of Mn^{2+} ion on orange peel is spontaneous and endothermic. HPK has been found to be an effective and alternative material for the uptake of Mn^{2+} ions from the aqueous medium due to its high removal capacity, availability and low cost.

Keywords

Adsorption;
Orange Peel;
Manganese;
Kinetic;
Isoterm

1. Giriş

Ağır metal iyonlarının neden olduğu su kirliliği ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Bu toksik iyonlar, biyolojik olarak parçalanamayan özellikleri nedeniyle ekolojik sistem ve insan sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadır (Altunkaynak *et al.* 2021). Mn, doğal ortamda sadece hayvan ve bitki büyümesi için gerekli bir mikro besin maddesi olarak değil, aynı zamanda yaygın bir çevresel kirlenici olarak da bulunan bir eser elementtir (Neculita and Rosa 2019). Mn^{2+} genellikle pil, alaşım ve metalurji endüstrilerinden deşarj edilir (Huang *et al.* 2019). Mn^{2+} alımı halüsinasyonlara, psikiyatrik anormalliklere ve şiddet eylemlerine neden olabilir (Tang *et al.* 2016). Bu nedenle, sulu çözeltilerden Mn^{2+} 'nin uzaklaştırılması, çevre kirliliğinin iyileştirilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Geçmişte, ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için çeşitli analitik teknikler geliştirilmiş ve test edilmiştir. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, çökeltme, iyon değişimi, ters ozmoz, nanofiltrasyon ve membran ayırma yer alır (Aguado *et al.* 2009, Samanta *et al.* 2018). Gerçekten de bu yöntemler, yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılmasında oldukça etkilidirler. Bununla birlikte, ilgili tekniklerin kullanımındaki gelişmeler, düşük konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için yetersizdir. Kabul edilen yöntemler arasında adsorpsiyon, düşük maliyetli, zararlı bir maddenin verimli bir şekilde geri kazanılması ve birçok metal iyonunun seyreltik çözeltilerinden uzaklaştırılması için yüksek etkinliğine atfedilebilen umut verici ve pratik bir işlemdir. Bu nedenle, toksik metal iyonlarının sudan seçici adsorpsiyonu ve etkin bir şekilde uzaklaştırılması için çeşitli malzemeler geliştirilmiştir (Ren *et al.* 2017). Her malzeme, çeşitli fizikokimyasal etkileşimler nedeniyle belirli bir metal iyonu için seçiciliğe sahip olduğundan, sulu çözeltilerden Mn^{2+} gibi ağır metal iyonlarının konsantrasyonunu izin verilen sınırın altına indirebilen yeni bir adsorban her zaman tercih edilir.

Son zamanlarda ağır metallerin uzaklaştırılmasında tarım atıklarının kullanımı, hem düşük maliyetleri

hem de ikincil bir atık oluşturmamaları nedeniyle oldukça artmıştır. Portakal kabuğu atıkları gıda işleme endüstrilerinden maliyetsiz olarak elde edilebilir; Bu yüzden son zamanlarda adsorpsiyon çalışmalarında en çok tercih edilen adsorbanlardandır. Ekonomik değeri çok düşük olan portakal kabuğu genellikle çevreye atılır ve böylelikle çevre kirliliğine yol açar. Karbonca zengin tarımsal atıklar, düzenli şekilde depolanıp adsorban olarak atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılırsa hem tarımsal atıkların ekonomik değeri artar, hem de bu atıkların çevre kirliliği üzerine olumsuz etkisi azaltılmış olur (Altunkaynak *et al.* 2021).

Bu çalışmada, atık portakal kabuğunun adsorban olarak kullanılarak sulu çözeltilerden Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması araştırıldı. Başlangıç metal iyon konsantrasyonu, çözelti pH'ı, temas süresi ve sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin, metal iyonlarının portakal kabuğu tarafından uzaklaştırılması üzerine etkisi incelendi. Denge izotermi, kinetik ve termodinamik parametreler değerlendirildi ve adsorpsiyon kapasitesi belirlendi.

2. Materyal ve Metot

2.1 Portakal Kabuğu

Bu çalışmada tarımsal kalıntı olarak kullanılan portakal kabuğu Batman (Türkiye) ilinden bir marketten alınan Finike türü portakal türünden elde edilmiştir. Portakal kabukları yıkandıktan sonra oda sıcaklığında 7 gün süreyle kurutuldu. Kurutulan portakal kabukları blender yardımı ile öğütülerek toz haline getirildi ve çapı 100 μm partikül boyutunun altına elendi. Hazırlanan bu portakal kabukları hiçbir kimyasal işlem uygulanmadan kullanıldı.

2.2 Metal İyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmasında kullanılacak Mn^{2+} iyon çözeltisi, stok çözelti olarak 1000 mgL^{-1} konsantrasyonda Sigma Aldrich'ten temin edilen mangan (II) sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$)'tan deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak farklı konsantrasyon aralığındaki metal iyon çözeltileri bu stok çözeltilerden hazırlandı. Her adsorpsiyon çalışması yeni seyreltmeler yapılarak gerçekleştirildi. 0.1 M NaOH

ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak farklı pH'larda çözeltiler hazırlandı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır.

2.3 Seri Deneyle

Portakal kabuğunun adsorpsiyon kinetiği, 100-1000 mgL⁻¹ derişim aralığında 25 mL Mn²⁺ çözeltileri 0.5 g HPK üzerine ilave edilerek gerçekleştirildi. 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda, 100 rpm karıştırma hızıyla dengelendi. Denge süresinden sonra, Mn²⁺ konsantrasyonu, kalibrasyon eğrisi yöntemi ile Perkin-Elmer Analyst AA2-400 atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlendi. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen Mn²⁺ iyonlarının miktarı, t (qt, mg/g) zamanında, aşağıdaki Denklem 1 ile hesaplandı:

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

Burada q_e (mg/g), dengede adsorban kütle birimi başına uzaklaştırılan Mn²⁺ iyonunun miktarıdır, C₀ ve C_e (mg/L) sırasıyla metal iyonunun başlangıç konsantrasyonu ve denge konsantrasyonudur, V (L) çözeltili hacmidir ve m (g) adsorban kütlesidir.

Derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için, Mn²⁺ iyonu stok çözeltisinden 100 ila 1000 mg/L arasındaki değişik metal iyonu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerden 0.5 g portakal kabuğu üzerine (De Souza *et al.* 2012) 25 mL ilave edilerek 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda 120 dk süreyle çalkalandı. Çözeltiler 120 dk boyunca çalkalandıktan sonra adsorplanmadan kalan metal iyonları konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi. Denklem 1'den yararlanarak adsorplanan metal miktarı hesaplandı. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği başlangıç derişimleri belirlendi. Bu deney, dengenin karakterizasyonu için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesine imkan sağladı.

Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla, 0.5 g HPK üzerine 100 mg/L Mn²⁺ iyonu çözeltisi ilave edildi. Dengeye ulaşması için çalkalayıcıda 10 - 120 dakika arasında 10'ar dakikalık zaman aralıklarında numunelerde bulunan Mn²⁺ konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi. Elde

edilen verilerden yararlanarak Mn²⁺ çözeltisinin doygunluğa ulaştığı adsorpsiyon süresi belirlendi.

Sıfır yük noktası (PZC), adsorban yüzeyinin nötr bir yüke sahip olduğu pH olarak tanımlanır. Bu çalışmada, PZC'yi belirlemek için 0,5 g HPK (30 °C), farklı başlangıç pH değerlerinde (1.93, 3.04, 3.98, 4.95, 5.93, 6.96, 8.04, 9.07, 9.95 ve 11.22) hazırlanan 50 mL çözeltiler ile karıştırılmıştır. HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltinin iyonik gücü 0.1 mol/L KCl eklenerek değiştirildi. Dengeye ulaştıktan sonra (24 saat), son pH değeri ölçüldü, bu verilere dayalı olarak, son pH'a karşı ilk pH grafiği çizilerek son pH sabit değerine karşılık gelen PZC'nin pH'ı belirlendi (Guilarduci *et al.* 2006).

pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek için 0.5 g HPK üzerine 25 mL 125 mg/L Mn²⁺ iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında deneyler yapılmıştır. Belirlenen optimum çalkalama süreleri içinde çalkalandıktan sonra AAS cihazı ile adsorbe edilmemiş metal iyonlarının konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen verilerle adsorbe edilen miktar (q_e) hesaplanmış ve doygunluğa ulaştığı optimum pH değeri belirlenmiştir. İstenilen pH değeri, HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

2.4 Adsorban Karakterizasyonu

Portakal kabuğunda bulunan fonksiyonel grupların bağlanma modellerini değerlendirmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanıldı. Yüzey morfolojisi ve temel analiz, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile birleştirilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM) JEOL (model JSM-6010LA) kullanılarak incelenmiştir.

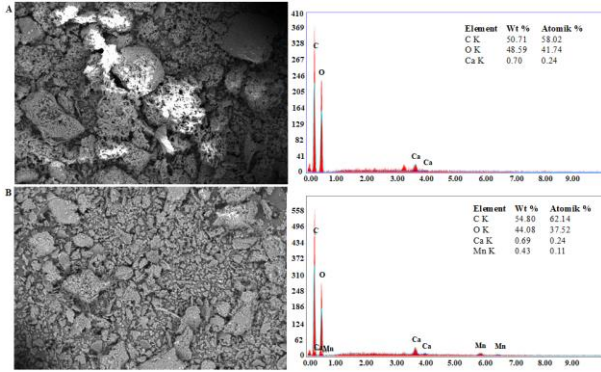
3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Adsorbanın Karakterizasyonu

3.1.1. SEM/EDS ve Spesifik Yüzey Alanı Analizi

Adsorban malzemenin yüzey morfolojisi, uzaklaştırma işlemi sırasında yüzey değişikliklerini gözlemlemek için taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Malzemenin adsorpsiyondan önceki

SEM mikrografları, Şekil 1A düzensiz ve açılal şekillere ve geniş bir boyut aralığına sahip iyi tanımlanmış parçacıkların varlığını göstermektedir. Mn^{2+} alımından sonra, HPK'nın morfolojisi biraz değişti ve daha büyük kristaller üzerinde dağılmış küçük topaklanma meydana gelmiştir, bu da Mn^{2+} adsorpsiyonu için Şekil 1B'de gösterildiği gibi yüzeyde yeni kimyasal türlerin oluştuğunu gösterir. HPK yüzeyindeki bu yeni doku, metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması sırasında bir çözünme-çökme mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir (De Angelis *et al.* 2017).

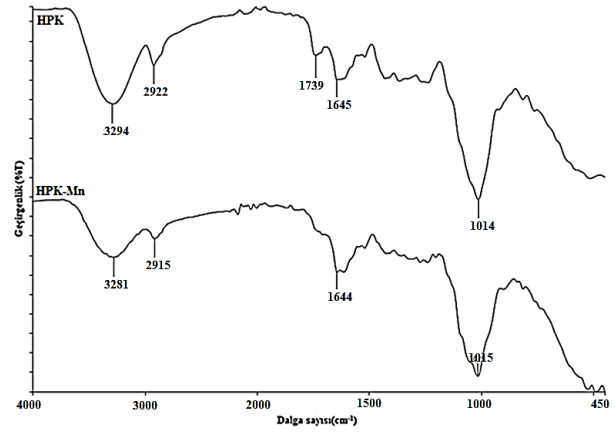


Şekil 1. HPK'nın SEM mikrografisi ve EDS: A) Adsorpsiyondan önce B) Adsorpsiyondan sonra.

3.1.2. FTIR analizi

FTIR spektrumları, portakal kabuğu yüzeyinde, metal iyonlarının adsorbana bağlanmasından sorumlu karbonil, amin, amid, hidroksil gibi potansiyel adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kullanıldı. FTIR spektrumları, Şekil 2'de gösterildiği gibi, Mn^{2+} adsorpsiyonundan önce ve sonra kaydedildi. HPK, 3294 cm^{-1} de O-H titreşimleri olarak tanımlanan tepe noktası olan farklı fonksiyonel gruplar gösterirken, 2922 cm^{-1} tepe noktası, Alkanlar grubu (-CH) gerilmesi olarak tanımlandı. 1645 cm^{-1} tepe noktası, karbonil(C=O) gruplarının gerilmesidir. 1014 cm^{-1} 'de gösterilen pik, esterlerin ve karboksilik asit gruplarının C-O bağına atıfta bulunulabilir (Ofudje *et al.* 2013). Mn^{2+} iyonlarının alınması üzerine, bu fonksiyonel grupların olası katılımını gösteren tepe konumlarında kaymalar gözlemlendi. Örneğin, 2922 ve 1014 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla 2915 ve 1015 cm^{-1} e kayarken, 3294 ile 1645 cm^{-1} deki pikler ise

sırasıyla 3281 ve 1644 cm^{-1} şeklinde kayma meydana gelmiştir.

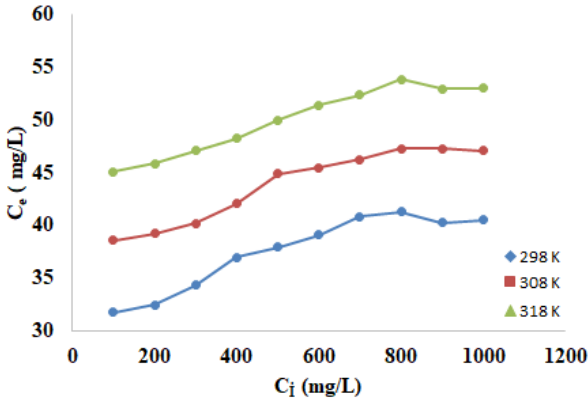


Şekil 2. HPK ve HPK-Mn'nin FTIR spektrumları.

3.2. Seri Deneyler

3.2.1. Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi

Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada, kinetik parametrelerin, adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak adsorpsiyon oranlarında olası değişiklikler gösterdiği düşünülmektedir. Bu etkiyi belirlemek için; 100 ile 1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 25 mL Mn^{2+} metal iyonu çözeltileri alınarak 0.5 g portakal kabuğuna ilave edildi ve bir çalkalayıcıda 298, 308 ve 318 K'de 120 dakika süreyle çalkalandı. Daha sonra adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü. HPK ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına başlangıç konsantrasyonunun etkisi Şekil 3'te gösterilmektedir. Metal iyon çözeltilerinin konsantrasyonu arttıkça Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu belli bir derişime kadar artarken sonrasında sabit kaldığı görülmüştür. Bu muhtemelen, HPK'nın aktif bölgelerinin Mn^{2+} iyonlarıyla doyunluğa ulaşmasından dolayıdır (Li *et al.* 2018). Şekil 3'te de görüldüğü gibi, 298, 308, 318 K'de adsorplanan metal iyonu derişimi sırasıyla 41.25, 47.30 ve 53.87 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını gösterir. Elde edilen bu verilere dayanarak çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 100 mg/L Mn^{2+} iyon çözeltisi ile çalışılmıştır.



Şekil 3. HPK ile Mn²⁺'nin uzaklaştırılmasında başlangıç konsantrasyonunun etkisi (0.5 g adsorban kütle, C₀ = 100 -1000 mg/L ve V = 25 mL).

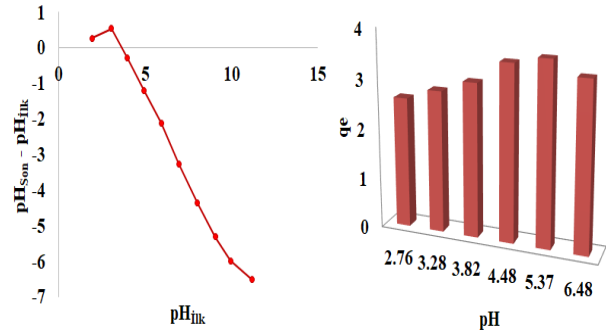
3.2.2. pH'in Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

PZC, bir yüzeydeki elektrik yükü yoğunluğunun sıfır olduğu durumu tanımlar ve adsorban yüzey yükünün ağırlıklı olarak pozitiften negatife değiştiği pH'ı kontrol etmek için belirlenir. Portakal kabuğu numunelerinin adsorpsiyon kapasitesi, iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyon ile ilgilidir. Bu mekanizmalar genellikle, adsorpsiyon sürecini etkileyen pH değişimi ile değiştirilebildikleri sulu bir ortamda metal türlerini yakalayıp tutabilen yüzey gruplarını içerir (Aksu and Işoğlu, 2005). Bu nedenle, portakal kabuğunun asit-baz davranışına ilişkin bir ön çalışma, PZC tayini yoluyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 4A).

PZC pH değeri 3.66 olarak bulundu. PZC'den daha düşük pH değerlerinde çözeltiler için, adsorban genel olarak pozitif yüzey yükleri ve daha yüksek pH değerlerinde yüzey yükleri negatif olacaktır (De Souza *et al.* 2012). HPK için, çoğunlukla PZC'nin pH 5.0'ın altında olduğu gözlemlendi ve pozitif metal iyonlarını ağırlıklı olarak çeken negatif yüzey yükleri gösterdi.

Çözeltinin pH'ı, metal iyonlarının çözünürlüğü ve adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. HPK ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına çözelti pH'ının etkisi Şekil 4B'de gösterilmektedir. Metal iyon çözeltisinin pH'ı azaldıkça Mn²⁺ iyonlarının adsorpsiyon miktarı azalır. Bu muhtemelen, HPK'nın aktif bölgeleri için Mn²⁺ iyonlarıyla rekabet eden düşük pH'ta fazla H⁺ iyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Yüksek pH'da adsorpsiyon verimindeki azalma, esas olarak

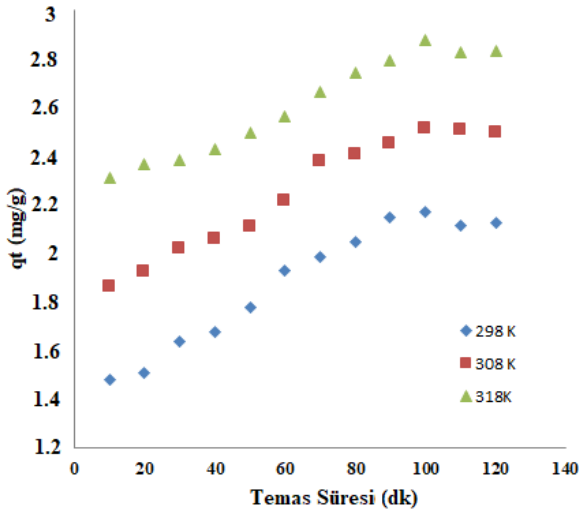
çözünür hidroksil komplekslerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Vimala and Das, 2009). Bu işlem için, 0.5 g HPK üzerine 25 mL 150 mg/L Mn²⁺ iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin 2.61 ile 3.62 mg/g arasında değiştiği hesaplanmıştır. Komplekslerin oluşumunu önlemek için tüm deneyler, 5.37'lik doğal çözelti pH'ında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. A) HPK sıfır yük noktası (PZC) karakterizasyonu. B) HPK ile Mn²⁺'nin uzaklaştırılmasında pH'in etkisi, pH 2.0–7.0 (0.5 g adsorban kütle, C₀ = 125 mg/L ve V = 25 mL)

3.2.3. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında önemli parametrelerden biri, adsorban ile çözeltilerdeki metal iyonları arasındaki temas süresidir. HPK ile Mn²⁺ giderimi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 5'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon, 100 mg/L Mn²⁺ çözeltisi ve 0.5 g adsorban alınarak optimum pH'da ve 298, 308, 318 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. 10-120 dakikalık bir zaman aralığında elde edilen verilerle q_e grafiğinin zamana karşı grafiği çizilerek denge süresinin 100 dakika olduğu belirlendi Şekil 5. Mn²⁺ giderimi başlangıçta 100 dakikaya kadar düzgün bir artış gösterdi. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla Mn²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasındaki artışın 100 dakika sonra sabit kalma eğiliminde olmasının nedeni muhtemelen mevcut alanların doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır (Li *et al.* 2018). Şekil 5'te, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 298, 308, 318 K çalışma sıcaklıklarında dengede tutulan Mn²⁺ iyonlarının miktarı sırasıyla 2.06 mg/g, 2.36 mg/g ve 2.69 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. HPK üzerine Mn^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 100$ mg/L, $V = 25$ mL ve $pH = 5.37$)

3.2.4. Kinetik Çalışmalar

Portakal kabuğu atığı üzerine Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda zaman ve hız sınırlayıcı adımın etkisini belirlemek için çeşitli kinetik modeller kullanıldı. Bunlar; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve Weber-Morris kinetik modelleridir. Lagergren'in yalancı birinci dereceden denklemi Denklem 2 aşağıdaki gibi ifade edilir (Guo and Wang, 2019).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Burada q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarlardır. k_1 (dak^{-1}) yalancı birinci dereceden hız sabitidir. k_1 sabiti ve q_e değeri, $\ln(q_e - q_t)$ ve t arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Ho-McKay'in yalancı ikinci mertebeden denklemi aşağıdaki Denklem 3 gibi ifade edilir.

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2(q_e)^2} \quad (3)$$

Burada, k_2 (g/mg-dak) yalancı ikinci dereceden hız sabiti ve q_e denge adsorpsiyon kapasitesidir. q_e değeri ve k_2 sabiti, $t/qt - t$ grafiğinin eğim ve kayma değerinden hesaplanır (Ho and McKay, 1998).

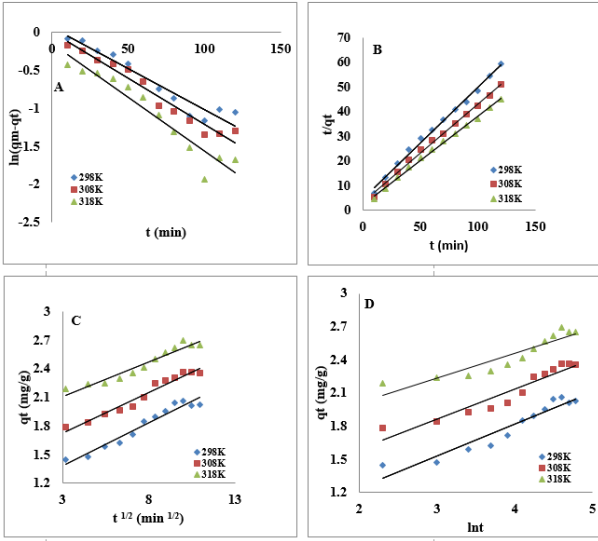
Elovich denklemi Denklem 4 teki gibi ifade edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

Burada α (mg/g.dak.) başlangıç sorpsiyon hızıdır ve β (g/mg) kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ve yüzey kaplaması ile ilgilidir. $1/\beta$, serbest adsorpsiyon bölgelerini temsil eder; grafik qt 'ye karşı $\ln t$ 'dir ve genel Elovich denklemi adsorpsiyonda kimyasal absorpsiyonu. Parçacık içi difüzyon (Weber-Morris) kinetik modeli Denklem 5'te olduğu gibi ifade edilir (Abukhadra *et al.* 2018).

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

Burada K_d (mg/g.min^{0.5}) reaksiyon hız sabiti, C ise oluşan sınır tabakasının kalınlığına bağlı olarak elde edilebilecek kesişim noktasıdır. Weber-Morris modeline (Wu *et al.* 2009) göre, K_d , qt 'ye karşı $t^{0.5}$ grafiğinin eğiminden hesaplanır ve C , kesişim noktasından hesaplanır Şekil 6C. Grafiklerdeki eğriler tam olarak doğrusal değildir ve başlangıç noktasından sapmıştır. Bu, adsorpsiyon işleminin iki farklı adımda gerçekleştiğini gösterir. İlk adımda yüzey adsorpsiyonu (sınır tabakası etkisi) gerçekleşirken, ikinci adımda partikül içi veya gözenek difüzyonu gerçekleşir. İlk aşamadaki düz çizginin Şekil 6'daki grafikte başlangıç noktasından geçmemesi, HPK tarafından Mn^{2+} metal iyonlarının adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun tek kontrol adımı olmadığını göstermektedir (Wu *et al.* 2009). İyonların adsorban yüzeye doğru hareketliliğini varsayan partikül içi difüzyon modeline göre, Mn^{2+} için K_d değeri 298, 308 ve 318 K 'te sırasıyla 0.089, 0.087 ve 0.072 mg/g.dak^{0.5} olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışma şartlarında Mn^{2+} için C parametresi sırasıyla 1.11, 1.46 ve 1.89 mg/g' dır. C değeri, hız sınırlayıcı adımı önemli ölçüde etkileyen sınır tabakanın kalınlığını gösterdiğinden, C değeri daha büyük olduğunda dış kütle transferine karşı bir direnç olma olasılığı vardır.



Şekil 6. HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonu (A) Yalancı birinci derece (B) Yalancı ikinci derece (C) Weber-Morris (D) Elovich modeli grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 100$ mg/L ve $V = 25$ mL).

Mn^{2+} 'in HPK üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler Çizelge 1'de gösterilmektedir. R^2 belirleme katsayısının düşük değerleri ve $q_{Deneysel}$ ve q_{Teorik} arasındaki fark yalancı birinciden, partikül içi difüzyon ve Elovich modellerinin bu çalışmada kullanılan katyonların adsorpsiyonunu açıklamak için uygun olmadığını gösterir. Öte yandan, deneylerle belirlenen değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi ve nispeten yüksek R^2 değerleri, yalancı ikinci dereceden modelin HPK tarafından metal katyonları adsorpsiyonunun kinetiğini tatmin edici bir şekilde tanımladığını gösterir. Hesaplanan k_2 Mn^{2+} değerleri sıcaklık 298'den 318 K'ne yükseldikçe artar ve bu da etkileşimlerin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir.

Çizelge 1; adsorpsiyonun reaksiyon hız sabitlerinin (k_2) sıcaklıktaki artışla arttığını göstermektedir ve bu

değerler, lineerleştirilmiş Arrhenius denklemi Denklem 6 ile aktivasyon enerjisi E_a (J/mol)'yı belirlemek için kullanılmıştır. Bu denklemde, A Arrhenius üstel faktörü, R gaz sabiti ve T (K) çözeltinin sıcaklığıdır. Aktivasyon enerjileri, Arrhenius grafiğinin ($\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$) düz çizgilerinin eğimlerinden ($-E_a/R$) kolayca belirlenebilir. HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonu için E_a 'nın sonucu 10.28 kJ/mol'dir. Adsorpsiyon sürecinin doğası dikkate alındığında, zayıf kuvvetler baskın olduğundan fiziksel soğurma için aktivasyon enerjisi 4,2 kJ/mol'den daha azdır (Taha *et al.* 2016). Öte yandan, kemisorpsiyonda yer alan daha güçlü kuvvetler, aktive edilmiş işlemler için 8.4 ile 83.7 kJ/mol arasında aktivasyon enerjisi değerlerine yol açar. Bu nedenle, bu çalışmada hesaplanan E_a değerleri, HPK üzerindeki metal iyonlarının adsorpsiyonunu kontrol eden ana olay olarak aktifleştirilmiş kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ek olarak, E_a 'nın pozitif değeri, sıcaklıktaki artışın adsorpsiyonu desteklediğini göstermektedir.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

Çizelge 1. Mn²⁺ 'in farklı sıcaklıklarda HPK üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler.

Yalancı Birinci Derece Denklem Modeli					Yalancı İkinci Derece Denklem Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	k ₁	q _m	Doğru denklemi	R ²	k ₂	q _m
298	y=-0.0108x+0.0604	0.9286	0,0108	1.0623	y=0.4512x+4.8472	0.9941	0.0420	2.2163
308	y=-0.0121x+0.0044	0.9579	0.0121	1.0044	y=0.3964x+3.4773	0.9956	0.0452	2.5227
318	y=-0.0141x-0.1525	0.9176	0.0141	0.8586	y=0.3585x+2.3519	0.9966	0.0546	2.7894
Weber- Morris Modeli					Elovich Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	K _a	C _b	Doğru denklemi	R ²	β	α
298	y=0.0899x+1.1144	0.9496	0.0899	1.1144	y=0.2876x+0.6656	0.9114	3.4771	2.9099
308	y=0.0857x+1.4681	0.9607	0.0857	1.4681	y=0.2722x+1.0482	0.9088	3.6737	12.8025
318	y=0.0721x+1.8954	0.9381	0.0721	1.8954	y=0.2256x+1.5561	0.8598	4.4326	223.323

3.2.5. Denge Çalışmaları

Atık portakal kabuğunun denge davranışını araştırmak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm modelleri, adsorban malzemenin yüzey özelliklerini ve adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarı ile çözeltide adsorbe edilmeden kalan adsorbat miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder (Foo and Hameed, 2010). Langmuir izoterm modeli, HPK üzerinde Mn²⁺ iyonlarının tek tabakalı adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer formu Denklem 7'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (7)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L); denge anında çözeltide bulunan metal iyon derişimi, q_{max} (mg/g); maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L (L/mg); bağlanma bölgelerinin afinitesine ve adsorpsiyon enerjisine karşılık gelen ampirik sabittir. K_L ve q_{max} değeri, C_e/q_e ve C_e arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Freundlich izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojenliği ve adsorban ile adsorbat arasındaki moleküler etkileşimleri dikkate alır. Freundlich izoterm modelinin lineer formu aşağıda verilen Denklem 8 ile ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (8)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L);

denge çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonu, K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon yoğunluğunu ve adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabitleridir.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen ve heterojen yüzeylerde meydana gelebileceğini öngörerek fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilmesini sağlar (Nguyen and Do, 2007). Bu model Denklem 9 ve 10'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

Burada K_{DR}, Dubinin-Radushkevich sabitidir, q_e denge adsorbe edilen maksimum adsorbat miktarıdır, q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon miktarıdır, ε Polanyi potansiyelidir, R gaz sabiti ve T sıcaklığı (K) ifade eder.

Temkin izoterm modeli, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının artan yüzey kaplaması ile lineer olarak azaldığını varsayarak, heterojen sistemlerde adsorban-adsorbat etkileşimlerini hesaba katar (Wu et al. 2016). Ek olarak, maksimum bağlanma enerjisine kadar düzgün bir bağlanma enerjisi dağılımı Temkin modelini karakterize eder. Bu özellikler, Denklem 11'de verilen matematiksel modelde maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti A_T (L/mg) ve adsorpsiyon ısısıyla ilgili b_T (J/mol) ile temsil edilir.

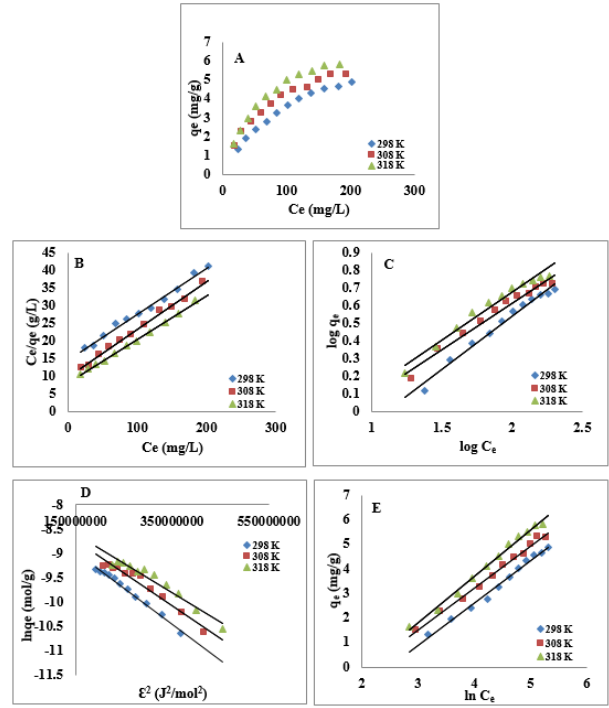
$$q_e = \frac{RT}{b_T} + \ln (K_T C_e) \quad (11)$$

Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izoterm modellerinin adsorpsiyon denge verileri Şekil 7'de gösterilmiştir. Bu 4 farklı izoterm modelinin hesaplanan parametreleri de Çizelge 2'de listelenmiştir. R^2 değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir modeli, HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelidir. Bu modelin uygunluğu aynı zamanda işlemin kimyasal adsorpsiyonunu ve olası tersinmezliğini de doğrular. Mn^{2+} 'nin HPK üzerindeki Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 7.69, 7.39 ve 8.16 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu, tek katmanlı bir kaplamaya karşılık geldi. Bu özellik, HPK'nın Mn^{2+} iyonu için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Mn^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için daha önce benzer çalışmalar yapılmıştır Çizelge 3. Bu çalışmada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerini literatürde bildirilen diğer bazı değerlerle karşılaştırmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, HPK kullanılarak sulu çözeltilerden Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon kapasitesinin, benzer adsorbanlar kullanılarak bulunan değerlerin bazılarında daha iyi olduğu görülmüştür. Ancak adsorpsiyon kapasitesinin modifikasyon işlemi uygulanan adsorbanların bazılarında daha düşük olduğu da görülmektedir.

Çizelge 2. HPK üzerine Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izoterm parametreleri

	Sabitler	298 K	308 K	318 K
Langmuir	K_L (L/mg)	0.0088	0.0136	0.0148
	q_{max} (mg/g)	7.6923	7.3964	8.1632
	R^2	0.9919	0.9951	0.9964
Freundlich	n	1.6553	1.8950	1.8501
	K_f	0.2141	0.3608	0.3912
	R^2	0.9824	0.9768	0.9704
Temkin	K_T (L/g)	0.0823	0.1212	0.1282
	b_T (J/mol)	1428.57	1500.56	1390.55
	R^2	0.9897	0.9931	0.9933
D-R	K_{D-R}	7.10^{-9}	7.10^{-9}	6.10^{-9}
	E (kJ/mol)	8.45	8.45	9.12
	R^2	0.9912	0.9615	0.9511



Şekil 7. (A) Mn^{2+} adsorpsiyon konsantrasyonunun HPK üzerindeki etkisi. (B) Langmuir izoterm grafikleri; (C) Freundlich izoterm grafikleri; (D) Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri; (E) Temkin izoterm grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 50 - 300$ mg/L ve $V = 25$ mL)

Çizelge 3. Mn^{2+} uzaklaştırılması için farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Bitki odunu (lignin)	5	(Baltrėnaitė-Gedienė et al. 2020)
Muz Kabuğu	0.8	(Kim et al. 2020)
Modifiye edilmiş alümina	2.04	(Khobragade et al. 2014)
Doğal zeolit	7.68	(Ates et al. 2014)
Kaolin	0.446	(Yavuz et al. 2003)
Ham portakal kabuğu	7.69 (298K)	Bu Çalışma
	7.39 (308K)	
	8.16 (318K)	

3.2.6. Termodinamik çalışma

Sıcaklığın Mn^{2+} 'nin HPK ile adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı ve termodinamik sabitler Çizelge 4'te verildi. Serbest enerji değişim değerleri (ΔG^0) Denklem 12'deki ilişkiden hesaplandı.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_e^0 \quad (12)$$

Burada R ideal gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve K_e^0 denge sabitidir ve Denklem 13'ten (Lima *et al.* 2019) hesaplanabilir. Bu denklem, denge sabitini (K)

en iyi izoterm modelinden boyutsuz bir termodinamik denge sabitine dönüştürür.

$$K_e^0 = \frac{(1000KM)[\text{Adsorbate}]^0}{\gamma} \quad (13)$$

Denklem 13'te, M adsorbat molekül ağırlığı, [Adsorbat]⁰ standart adsorbat konsantrasyonu (1 mol/L) ve γ , adsorbat çözeltisi seyreltildiğinde üniter olan aktivite katsayısıdır (boyutsuz) (Lima *et al.* 2019).

Entalpi ve entropi değişiklikleri, Denklem 14'teki Langmuir denge sabiti ile ilgilidir. ΔS° ve ΔH° , $\ln K_e^0$ ile $1/T$ arasındaki grafiğin kesişiminden ve eğiminden elde edilebilir.

$$\ln K_e^0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Beklendiği gibi, dağılım sabiti ($\ln K_d$) sıcaklığa güçlü bir bağımlılık gösterdi ve sıcaklık arttıkça Mn^{2+} adsorpsiyonu için daha yüksek değerler elde edildi. ΔS° , bir sistemin kaos derecesini tanımlar. Bu parametrenin pozitif değeri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyindeki serbestlik derecesinin arttığını gösterir (Gupta, 1998). Mn^{2+} için pozitif bir ΔH° (+13.78 KJ/mol) değeri, HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu gösterir. Negatif ΔG° değerleri, HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonunun termodinamik olarak kendiliğinden ve doğal olduğunu gösterdi. Ayrıca artan sıcaklıkla ΔG° 'deki azalma, Mn^{2+} adsorpsiyon işleminin daha yüksek sıcaklıklarda daha uygun hale geldiğini göstermektedir.

Çizelge 4. HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonunun hesaplanan Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Metal	Sıcaklık (K)	$\ln K_d$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Mn^{2+}	298	5.22	-12.95	13.78	89.70
	308	5.41	-13.85		
	318	5.57	-14.74		

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, portakal kabuğu atığı üzerine Mn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu kapsamda optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için; pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık etkisi gibi farklı parametreler için adsorpsiyon

deneyle gerçekleştirildi. Mn^{2+} 'nin sudan uzaklaştırılmasında başlangıç çözelti konsantrasyonu, zaman ve pH'ın etkileri belirlendi. 0.5 g HPK kullanılarak sulu çözeltilerden maksimum Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için en uygun çalışma koşulları; başlangıç metal iyon konsantrasyonu 100 mg/L, ortam pH'ının çözeltinin doğal pH değeri olan 5.37 ve temas süresi 100 dakika olarak belirlendi. HPK, Mn^{2+} iyonu (7.69 (298K), 7.39 (308K), 8.16 (318K) mg/g) için iyi uzaklaştırma kapasitesi sundu. 120 dakikalık bir temas süresi ve 25 mL Mn^{2+} çözeltisi ile gerçekleştirilen denge çalışması sonucunda, Langmuir izotermi kullanılarak Mn^{2+} 'nin adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler, Mn^{2+} 'nin HPK üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik denklem ile modellenebileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra HPK'nın SEM ve FTIR analizleri ile yüzey özellikleri incelendi. Bu analizler sonucunda Mn^{2+} iyonlarının HPK yüzeyinde kümelenildiği görüldü. Hesaplanan termodinamik parametreler ile Mn^{2+} iyonlarının HPK üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğu belirlendi. Bu çalışmanın sonuçları portakal kabuğu atığının sulu çözeltilerden Mn^{2+} giderimi için ekonomik, çevre dostu ve bol miktarda kolay bulunabilen bir kaynak olarak kullanılabilirliği gibi yüksek maliyetli adsorbanlara da alternatif olabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Çıkar Çatışması

Çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

5. Kaynaklar

Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A., & Soliman, M. F. 2018. Superior removal of Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate–fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, **157**, 358-368. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.085>

Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M., & Gascón, V. 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of hazardous materials*, **163(1)**, 213-

221.

- Aksu, Z., & İsoğlu, İ. A. 2005. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, **40(9)**, 3031-3044.
- Altunkaynak, Y., Canpolat, M. & Yavuz, Ö. 2021. Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution using orange peel waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02458-8>
- Ates, A. 2014. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. *Powder Technology*, **264**, 86-95.
- Baltrėnaitė-Gedienė, E., Leonavičienė, T., & Baltrėnas, P. 2020. Comparison of CU (II), MN (II) and ZN (II) adsorption on biochar using diagnostic and simulation models. *Chemosphere*, **245**, 125562.
- De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M., & Mignardi, S. 2017. Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **164**, 1497-1506. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.085>
- De Souza, J. V. T. M., Diniz, K. M., Massocatto, C. L., Tarley, C. R. T., Caetano, J., & Dragunski, D. C. 2012. Removal of Pb (II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, **7(2)**, 2300-2318.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, **156(1)**, 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Guilarduci, V. V. D. S., Mesquita, J. P. D., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. D. F. 2006. Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. *Química Nova*, **29(6)**, 1226-1232.
- Guo, X., & Wang, J. 2019. A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, **288**, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Gupta, V. K. 1998. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37(1)**, 192-202.
- Ho, Y. S., & McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, **76(4)**, 332-340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.070>
- Huang, M., Zhang, Y., Xiang, W., Zhou, T., Wu, X., & Mao, J. 2019. Efficient adsorption of Mn (II) by layered double hydroxides intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid and the mechanistic study. *Journal of Environmental Sciences*, **85**, 56-65.
- Khobragade, M. U., & Pal, A. 2014. Investigation on the adsorption of Mn (II) on surfactant-modified alumina: Batch and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2(4)**, 2295-2305.
- Kim, H., Ko, R. A., Lee, S., & Chon, K. 2020. Removal efficiencies of manganese and iron using pristine and phosphoric acid pre-treated biochars made from banana peels. *Water*, **12(4)**, 1173.
- Li, X., Zhang, D., Sheng, F., & Qing, H. (2018). Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. *Ecotoxicology and environmental safety*, **147**, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.058>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharaei, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. 2019. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of molecular liquids*, **273**, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Neculita, C. M., & Rosa, E. 2019. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. *Chemosphere*, **214**, 491-510.
- Nguyen, C., & Do, D. D. 2001. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption

description. *Carbon*, **39(9)**, 1327-1336.

[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00265-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7).

<https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.017>

Ofudje, E. A., Williams, O. D., Asogwa, K. K., & Awotula, A. O. 2013. Assessment of Langmuir, Freundlich and Rubinin-Radushhkevich Adsorption Isotherms in the study of the biosorption of Mn (II) ions from aqueous solution by untreated and acid-treated corn shaft. *international journal of scientific and engineering research*, **4(7)**, 1628-1634.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., & Güzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water research*, **37(4)**, 948-952.

Ren, C., Ding, X., Li, W., Wu, H., & Yang, H. 2017. Highly efficient adsorption of heavy metals onto novel magnetic porous composites modified with amino groups. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **62(6)**, 1865-1875.

Samanta, A., Das, S., & Jana, S. 2018. Exploring β -FeOOH nanorods as an efficient adsorbent for arsenic and organic dyes.

Taha, A. A., Shreadah, M. A., Ahmed, A. M., & Heiba, H. F. 2016. Multi-component adsorption of Pb (II), Cd (II), and Ni (II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4(1)**, 1166-1180. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.025>

Tang, W., Gong, J., Wu, L., Li, Y., Zhang, M., & Zeng, X. 2016. DGGE diversity of manganese mine samples and isolation of a *Lysinibacillus* sp. efficient in removal of high Mn (II) concentrations. *Chemosphere*, **165**, 277-283.

Vimala, R., & Das, N. 2009. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, **168(1)**, 376-382.

Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. 2009. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, **153(1-3)**, 1-8.

Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A., & Fang, P. 2016. Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems. *Biochemical Engineering Journal*, **105**, 27-35.