



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Sulu Çözeltilerden Pb²⁺ İyonlarının Uzaklaştırılmasında Atık Portakal Kabuklarının Kullanılması: Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

 Yalçın ALTUNKAYNAK^{a,*},  Mutlu CANPOLAT^a,  Ömer YAVUZ^b

^a Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Batman Üniversitesi, Batman, TÜRKİYE

^b Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: altunkaynaj4772@gmail.com.tr

DOI: 10.29130/dubited.1089013

ÖZ

Bu çalışmada, Pb²⁺ iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında atık portakal kabuğunun (APK) etkin bir şekilde değerlendirilmesi ve geri dönüşüme kazandırılması anlatılmaktadır. Adsorpsiyon verimliliği için; metal iyonu başlangıç derişimi, temas süresi, pH etkisi gibi farklı parametrelerin sonuçları incelendi. Pb²⁺ iyonunun uzaklaştırılmasında en uygun çalışma koşulları; metal iyonu başlangıç derişimi 800 mg/L, temas süresi 90 dakika ve çözelti pH'ı 4,32 olarak belirlendi. APK'nın yüzey özellikleri, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi ile araştırıldı. Elde edilen veriler (izoterm verileri) incelendiğinde, işlemin olası tersinmezliğine ve kimyasal adsorpsiyona karşılık gelen Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu gösterdi. 298, 308 ve 318 K'de Pb²⁺ iyonu için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 35,842, 35,714 ve 35,087 mg/g olarak hesaplandı. En iyi kinetik veriler, Pb²⁺ adsorpsiyonu için en yüksek regresyon katsayısına sahip yalancı ikinci dereceden denklem ile tanımlandı. Termodinamik çalışmalar, APK kullanılarak Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması işleminin doğal ve endotermik bir süreç olduğunu gösterdi. APK'nın yüksek uzaklaştırma kapasitesi, kolay bulunması ve ucuz olması nedeniyle sulu ortamdan Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili ve umut verici bir malzeme olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Portakal kabuğu, adsorpsiyon, kurşun, Langmuir izoterm model, yalancı ikinci derece kinetik model.

Kinetic and Thermodynamic Studies on the Use of Waste Orange Peel in the Removal of Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions

ABSTRACT

This study demonstrated the efficacy of leftover orange peel in removing Pb²⁺ ions from aqueous solutions. The effects of contact time, starting metal ion concentration, and pH on adsorption effectiveness were investigated. A starting concentration of 800 mg/L, a contact time of 90 minutes, and a solution pH of 4.32 were found to be the best working conditions for the removal of the Pb²⁺ ion. In order to examine the surface characteristics of the orange peel, SEM, energy dispersion spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy were all used (FT-IR). The outcomes showed that the isotherm data was sufficient for the Langmuir isotherm model, which deals with chemical adsorption and the likely irreversibility of the process. The Pb²⁺ ion's adsorption capacity was found

to be 35.842, 35.714, and 35.087 mg/g at 318, 308, and 298 K, respectively. Pseudo-second order, which had the highest coefficient of regression and best described the kinetic data for Pb²⁺ adsorption. Thermodynamic investigations revealed that the removal of the Pb²⁺ ion from orange peel was a natural and exothermic process. Due to its great taking away capability, leftover orange peel has been discovered to be an effective and promising material for the absorption of Pb²⁺ ions from the aqueous environment. It is also simple to get and inexpensive.

Keywords: Orange peel, adsorption, lead, Langmuir isotherm model, second order kinetic model.

I. GİRİŞ

Tüm dünyada; kentleşme, artan nüfus, sanayileşme, göç gibi nedenlerle doğal kaynaklar hızla tükenmekte ve buna bağlı olarak hava, toprak ve su kalitesi günden güne azalmaktadır. Su kaynakları boya sanayi, tekstil, ilaç, ağır metal ve gübreleme gibi faaliyetlerle kirlenmektedir. Biyolojik olarak parçalanamayan endüstriyel atıklarda biriken ağır metaller, canlı dokularda birikerek canlılar ve çevre için ciddi tehlikeler oluşturabilirler [1]. Çevre sorunları arasında çok önemli bir yere sahip olan kurşun (Pb²⁺) kirliliğini önlemek için dünya çapında çok önemli çalışmalar yapılmaktadır. Kurşun; madencilik, pil üretimi, boya endüstrisi ve çeşitli tarımsal faaliyetler yoluyla çevreye atılabilmektedir [2]. Vücutta Pb²⁺ iyonlarının birikmesi, sindirim ve sinir sisteminin olumsuz etkilenmesine neden olur. Bununla birlikte çocuklarda anemi, zihinsel ve gelişimsel bozukluklar da Pb²⁺'ın olumsuz etkileri arasında sayılabilir. [3-6]. Açıklanan nedenlerden dolayı sulu çözeltilerden Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması hem çevre kirliliğinin azaltılması hem de yaşam kalitesinin artırılması açısından oldukça önemlidir.

Ağır metallerin veya toksik maddelerin sudan uzaklaştırılması için geliştirilmiş farklı analitik teknikler bulunmaktadır. Membran ayırma, adsorpsiyon, nanofiltrasyon, iyon değişimi, çökeltme gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır [7-10]. Bu teknikler, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında yüksek konsantrasyonlarda etkili olmalarına rağmen, düşük konsantrasyonlarda yeterli ayırım yapamamaktadırlar. Ağır metallerin etkin bir şekilde uzaklaştırılması ve düşük maliyet gibi yönleriyle adsorpsiyon, diğer yöntemlere göre daha avantajlı ve pratik bir yöntemdir [11]. Metal iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için oldukça farklı adsorbanlar kullanılmaktadır [12-17]. Farklı fizikokimyasal etkileşimlerden dolayı, adsorban olarak kullanılan maddeler bazı metal iyonları için seçici olabilir. Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının derişimini kabul edilebilir düzeyden daha düşük bir seviyeye düşürebilen bir adsorban madde arayışı sürekli olarak devam etmektedir.

Son yıllarda portakal kabukları, düşük maliyetleri ve ikincil atık oluşumunun oldukça az olmasından dolayı ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. APK genel olarak selüloz, bazı pigmentler ve farklı hidroksil fonksiyonel grupları içeren hidrokarbonlardan oluşur. Ayrıca liminoidler, pektin, hesperidin flavonoid, polifenoller ve yeterli miktarda tiamin, potasyum, folasin, kalsiyum, niasin ve magnezyum gibi önemli fitokimyasallar da içerirler [18]. APK'lar, gıda işleme endüstrilerinden çok düşük maliyetle elde edilebildiği için adsorpsiyon çalışmalarında oldukça fazla bir şekilde kullanılmaktadır [19,20]. Ekonomik değeri düşük olduğundan dolayı APK'lar çöpe atılmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu tür karbonca zengin tarım ürünlerinin adsorban olarak kullanılması ile hem ekonomik değerleri artacak hem de çevre kirliliğine olan olumsuz etkileri azaltılmış olacaktır [21,22].

Bu araştırmada, sulu çözeltilerden Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak APK kullanımını araştırılmıştır. Metal iyonlarının APK ile uzaklaştırılmasında çözelti pH'sı, başlangıç metal iyon derişimi, sıcaklık ve temas süresi gibi çalışma değerlerinin sonuçları araştırıldı. Denge izotermi ile termodinamik ve kinetik katsayıların değerlendirilmesi sonucu adsorpsiyon kapasitesi tespit edildi.

II. MATERYAL VE METOT

A. 1. Adsorbanın Hazırlanması

Bu çalışmada, adsorban olarak kullanılan APK Türkiye'nin Batman ilindeki marketlerden alınan Finike türü portakal çeşidinden hazırlanmıştır. APK öncelikle üzerindeki toz ve kirlerin uzaklaştırılması amacıyla yıkandı. Daha sonra 1 hafta süreyle oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan APK'lar bir öğütücü yardımı ile toz haline getirildi ve bir elek yardımıyla tanecik boyutu 100 µm' nin altına elendi. Hazırlanan APK'lar herhangi bir modifikasyon işlemi uygulanmadan doğal haliyle araştırmada kullanıldı.

A. 2. Metal İyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılması amacı ile stok çözelti olarak 1000 mg/L derişimde Pb²⁺ iyon çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti, Sigma Aldrich'ten temin edilen kurşun (II) nitrat [Pb(NO₃)₂] ve saf su kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok çözelti kullanılarak farklı derişimlerde Pb²⁺ çözeltileri hazırlandı. Farklı pH değerlerinde çözeltiler hazırlamak için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Sigma Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi.

A. 3. Seri Deneyler

APK'nın adsorpsiyon kinetiği, 0,2 g APK üzerine 100-1000 mg/L derişim aralığında 25 mL Pb²⁺ iyon çözeltileri eklenerek gerçekleştirildi. Sistem farklı sıcaklıklarda (318, 308 ve 298 K) 120 dakika süre ile 100 rpm'lik sabit karıştırma hızıyla dengeye ulaşması sağlandı. Pb²⁺ iyon derişimi, kalibrasyon eğrisi yöntemi ile atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) kullanılarak belirlendi. Birim kütle (adsorban) başına t zamanında adsorplanan Pb²⁺ iyonları miktarı, Denklem 1 kullanılarak belirlendi.

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

Burada; C₀ ve C_e (mg/L) sırasıyla Pb²⁺ iyonu başlangıç ve denge konsantrasyonu, V (L) çözeltinin hacmi ve m (g) adsorbanın kütlesidir.

Adsorpsiyon işleminde konsantrasyonunun etkisini tespit etmek amacıyla; 100 ve 1000 mg/L aralığında farklı konsantrasyonlarda Pb²⁺ iyon çözeltileri hazırlandı. 0,2 g APK üzerine 25 mL (100/1000mg/L) çözelti ilave edildi. 120 dakika boyunca 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında çalkalandı. Çalkalama işlemi bittikten sonra adsorplanmadan kalan Pb²⁺ iyonlarının derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlendi. Adsorplanan metal iyonu miktarı Denklem 1 yardımıyla hesaplandı. Adsorpsiyonun en fazla gerçekleştiği başlangıç metal iyonu konsantrasyonları tespit edildi. Bu deney; adsorpsiyon izotermi elde edilmesine imkan tanıdı.

Temas süresinin, adsorpsiyon işlemi üzerine etkisini tespit etmek için, 0,2 g APK 'ya 25 mL 800 mg/L konsantrasyonda Pb²⁺ iyon çözeltisi ilave edildi. Çalkalayıcı ile karıştırılan numunelerdeki Pb²⁺ konsantrasyonları, 10 ila 120 dakika arasında 10 dakikalık zaman aralıklarıyla AAS ile ölçülerek belirlendi. Elde edilen veriler kullanılarak Pb²⁺ çözeltisinin doyunluğa ulaştığı süre belirlendi.

Adsorban madde yüzeyinin yüksüz olduğu pH; sıfır yük noktası (PZC) olarak ifade edilir. APK'nın PZC'yi belirleyebilmek için; farklı pH değerlerinde (pH=2 ile pH=11 aralığında) hazırlanan 50 mL'lik çözeltilerin her birinin üzerine 0,5 g APK (30 °C) ilave edildi. 0,1 mol/L KCl ilave edilerek çözeltinin iyonik gücü değiştirildi. Çözelti pH değerleri 0,1M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlandı. Denge anından sonra (24 saat), son pH değerleri ölçüldü. Elde edilen veriler kullanılarak, PZC'nin pH'ı belirlendi [18].

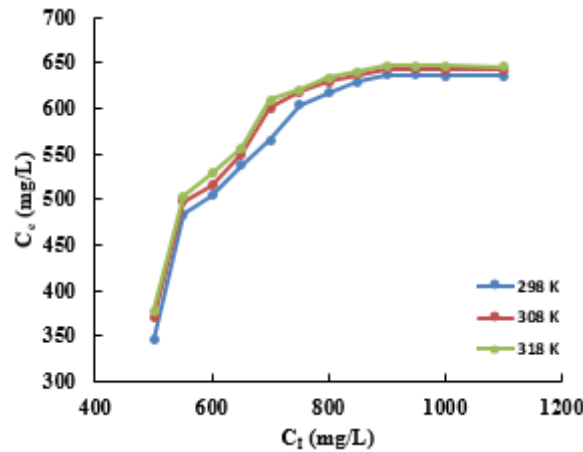
Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisini belirlemek için, 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile pH = 2 ile pH = 6 arasındaki farklı pH değerlerinde 800 mg/L Pb²⁺ iyon çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin 25 mL'sine 0,2 g APK eklenerek 120 dakika süreyle çalkalayıcıda çalkalandı. Daha sonra adsorplanmayan Pb²⁺ iyon derişimleri AAS cihazı ile tespit edildi. Elde edilen veriler ile adsorplanan metal iyonu miktarı (q_e) hesaplandı ve optimum pH değeri belirlendi.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. 1. Seri Deneyler

A. 1. 1. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon işlemi sırasında çözeltinin başlangıç konsantrasyonu oldukça önemlidir. Bu çalışmada, kinetik değişkenlerin, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon kapasitesi üzerine muhtemel farklılıklar gösterdiği varsayılmaktadır. Bu etkiyi tespit etmek amacıyla; 500 - 1100 mg/L derişim aralığında 25 mL Pb²⁺ iyon çözeltileri üzerine 0,2'şer g APK ilave edildi. Bir çalkalayıcı yardımı ile 318, 308 ve 298 K'de sıcaklıklarda ayrı ayrı 120 dakika boyunca çalkalandı. Çalkalamadan sonra, adsorplanmadan kalan Pb²⁺ iyon derişimi AAS ile belirlendi. Şekil 1'de APK kullanılarak sulu çözeltiden uzaklaştırılan metal iyonlarının derişiminin başlangıç derişimine etkisi görülmektedir. Pb²⁺ iyon çözeltisinin derişimi arttıkça Pb²⁺ iyon adsorpsiyonu başlangıçta hızla artarken, sonrasında yavaşlayarak belli bir süre sonra sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 1). Bu durum, Pb²⁺ iyonları ile APK'nın aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşmasının muhtemel bir sonucudur [23]. Şekil 1'de açıkça görüldüğü gibi, 318, 308, 298 K'de adsorplanan Pb²⁺ iyon konsantrasyonu sırasıyla 646,94, 643,82 ve 636,59 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu durum, Pb²⁺ iyonlarının APK ile uzaklaştırma işleminin sıcaklıkla arttığını gösterir. Bu verilerden yola çıkarak, çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 800 mg/L derişiminde Pb²⁺ çözeltisi ile çalışılmasına karar verildi.



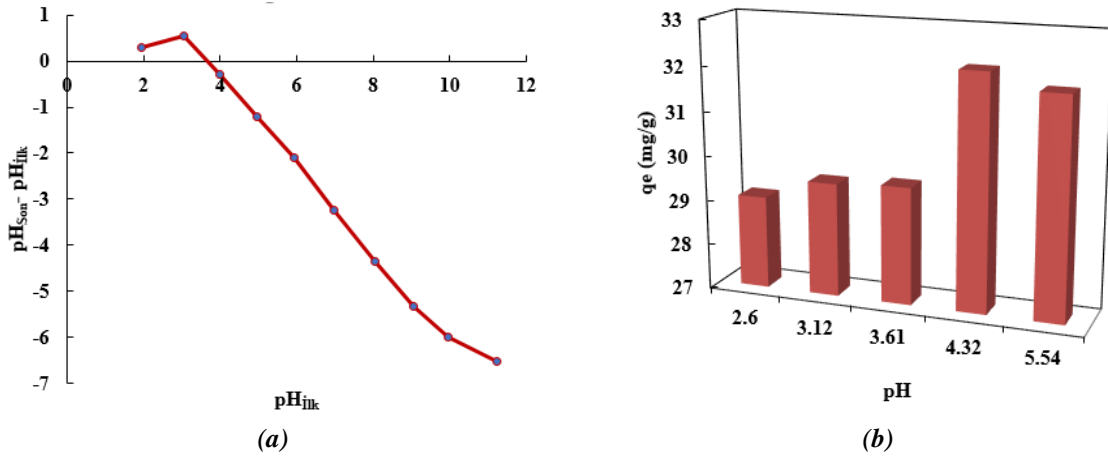
Şekil 1. APK ile Pb²⁺'nin uzaklaştırılmasında başlangıç derişiminin etkisi (m = 0,2 g, V = 25 mL ve C₀ = 500 - 1100 mg/L)

A. 1. 2. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

PZC, bir yüzeyde elektriksel yük yoğunluğunun bulunmadığı durumu ifade eder ve adsorban yüzeyindeki yükün genellikle pozitif değerden negatif değere doğru değiştiği pH değerini kontrol etmek amacıyla tespit edilir. APK'nın adsorpsiyon kapasitesi, fiziksel adsorpsiyon ile birlikte iyon derişimi ile de bağlantılıdır [24]. Adsorban maddeler genel olarak, adsorpsiyon sürecini etkileyen ve pH derişimine bağlı olarak metal türlerini tutabilen yüzey grupları içerirler [25]. Bu nedenle, APK'nın asit-baz davranışı ile ilgili bir ön çalışma, PZC tayini ile gerçekleştirildi (Şekil 2A).

pH; adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin yükünü etkiler, adsorbatların iyonlaşma derecesini değiştirir ve metal iyonlarının sulu çözeltideki çözünürlüğünü etkiler. pH'ın yüzey bölgeleri üzerindeki etkisi, malzemenin sıfır yük noktası (pHPCZ) cinsinden, yani adsorbanın yüzey yükünün nötr olduğu durumda açıklanabilir. Şekil 2A, pHPCZ'nin 3,66 olduğunu gösterir. Bu nedenle, PZC'den düşük pH değerlerinde, adsorbanların yüzey yükleri pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif olacaktır. APK için, genel olarak PZC'nin pH 5,0' dan daha düşük olduğu belirlendi. Bu durum genel olarak pozitif metal iyonlarını çeken negatif yüzey yüklerinin varlığını ifade eder.

Adsorpsiyon işlemi sırasında çözelti pH'ının Pb^{2+} iyonlarının davranışı üzerindeki etkisini belirlemek için farklı pH (2-6) aralıklarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Pb^{2+} iyonlarının çökmesini önlemek için alkali pH değerlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmamıştır. Çözelti pH'ının Pb^{2+} adsorpsiyonu üzerindeki sonucu Şekil 2B'de verilmiştir. OH ve $-NH-$ gibi fonksiyonel gruplar, düşük pH'da OH^{2+} ve $-NH^{2+}$ – oluşturmak üzere protonlanır, bu da Pb^{2+} 'nin bağlanma yeteneğinin azalmasına neden olur [26,27]. Pozitif yüklü yüzey ve Pb^{2+} arasındaki güçlü elektriksel itme, Pb^{2+} 'nin adsorbanla temas etmesini önler. pH'daki artışla fonksiyonel gruplar yavaş yavaş protonsızlaşır. Bu durumda, adsorban tekrar bağlanma kabiliyeti kazanır ve çözelti pH'ının artmasıyla uzaklaştırma kapasitesi artar. pH artmaya devam ettikçe Pb^{2+} hidrolize olacak ve $PbOH^+$ ve $Pb(OH)_2$ formlarına dönüşecektir. Bu, Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonunda azalmaya yol açacaktır [28].

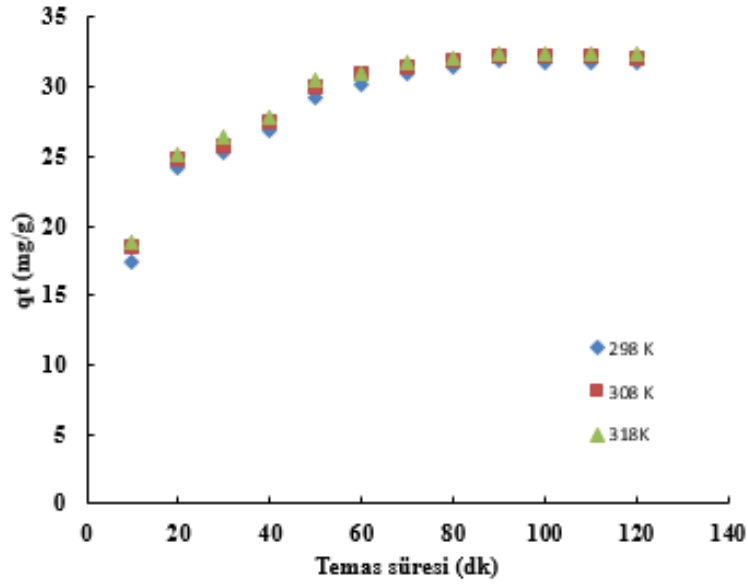


Şekil 2. (a)APK için PZC karakterizasyonu (b) APK ile Pb^{2+} 'nin uzaklaştırılmasında pH'nin etkisi, pH 2,0–6,0 ($m = 0,2$ g, $C_0 = 800$ mg/L ve $V = 25$ mL)

APK kullanarak uzaklaştırılan Pb^{2+} iyonları miktarına çözelti pH'ının etkisi Şekil 2B'de görülmektedir. pH etkisini belirleyebilmek için, 0,2 g APK üzerine 25 mL hacminde 800 mg/L derişiminde Pb^{2+} çözeltisinden ilave edildi. pH=2 - 6 aralığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler ile adsorpsiyon kapasitesinin 2 saatte, 581,26 ila 643,83 mg/L arasında değiştiği hesaplandı. Çalışmanın sonraki aşamalarında metal hidroksitlerin çökmesini önlemek amacıyla bundan sonraki tüm deneylerin, pH= 4,32 olan doğal çözelti pH'ında yapılmasına karar verildi.

A. 1. 3. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde çözeltideki metal iyonlarının adsorban üzerindeki temas süresi çok önemli bir faktördür. Başlangıç konsantrasyonu 800 mg/L olan Pb^{2+} iyon çözeltisinin denge süresi, farklı sıcaklıklarda (298, 308, 318K) ve farklı zaman aralıklarında (10 - 120 dakika) 90 dakika olarak belirlendi (Şekil 3). Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması sırasında geniş kullanılabilir yüzey alanı sayesinde ilk aşamada uzaklaştırma hızı hızla artmıştır. Adsorban yüzey alanının doygunluğunun başlangıcından dengeye ulaşılan kadar geçen zaman aralığında uzaklaştırma hızı yavaşlamıştır [23]. Şekil 3'te görüldüğü gibi 800 mg/L başlangıç derişiminde 318, 308 ve 298 K çalışma şartları altında dengede tutulan Pb^{2+} iyonları miktarları sırasıyla 32,356, 32,191 ve 31,829 mg/g olarak hesaplandı.



Şekil 3. APK üzerine Pb²⁺ adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. (V=25 mL, C₀=800 mg/L, m= 0,2 g, pH 4,32)

A. 1. 4. Kinetik Çalışmalar

APK üzerine Pb²⁺ iyonları adsorpsiyonunda, zaman ve hız sınırlayıcı adımın etkisini tespit etmek amacıyla; değişik kinetik modellerden yararlanıldı. Bu modeller; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Weber-Morris ve Elovich modelleridir [29-32]. Bu modeller sırasıyla aşağıdaki denklemlerle (Denklem 2-5) ifade edilir.

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

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

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

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

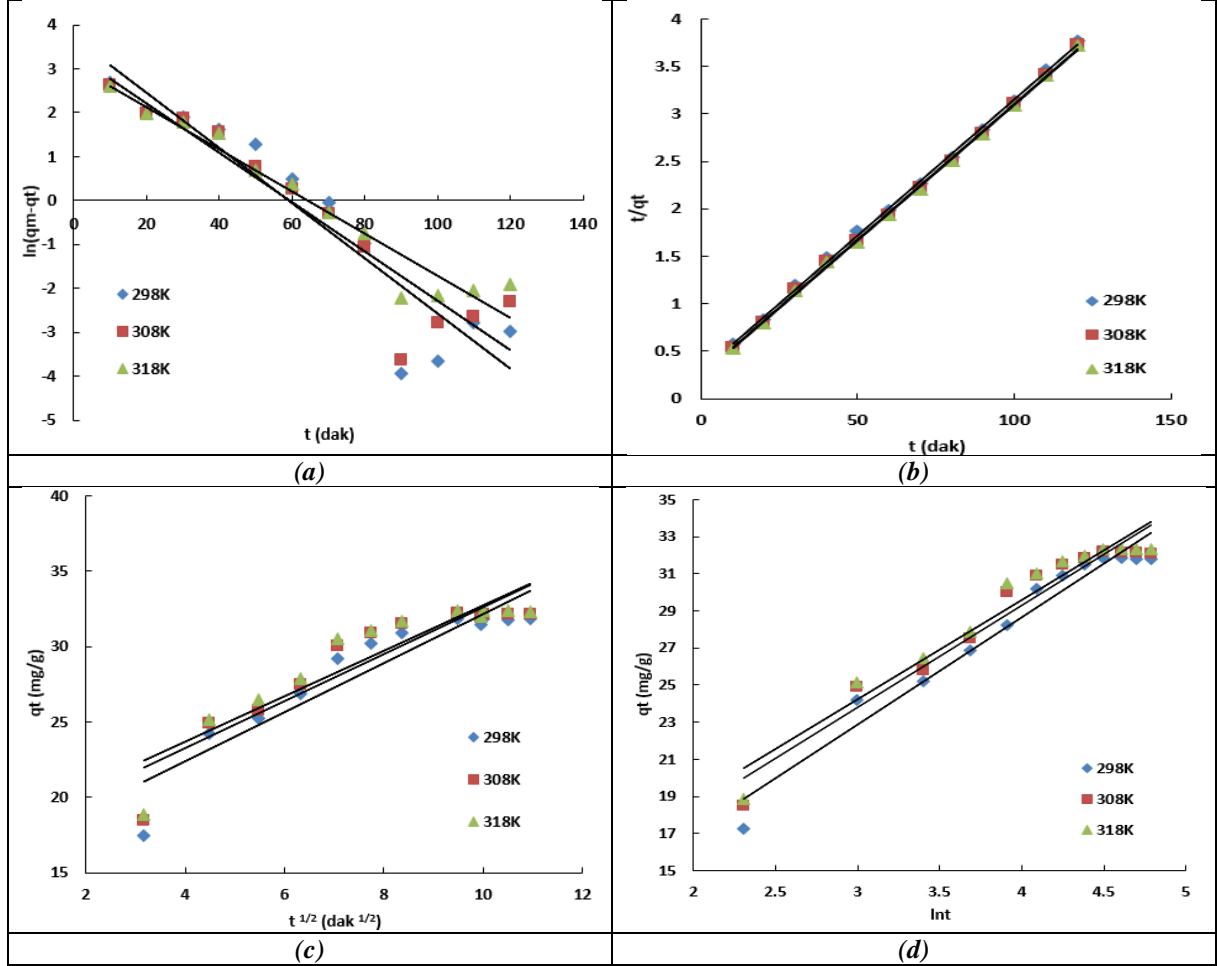
Grafikler incelendiğinde (Şekil 4) eğrilerin doğrusal olmadığı ve başlangıç noktasından saptığı görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun iki aşamada gerçekleştiğini gösterir. Birinci aşamada yüzey adsorpsiyonu oluşurken, ikinci aşamada partikül içi difüzyon oluşur [32]. İyonların adsorban yüzeye doğru hareket ettiğini kabul eden partikül içi difüzyon modeline göre, Pb²⁺ iyonu için K_d değeri 318, 308 ve 298 K 'de sırasıyla 1,51, 1,55 ve 1,6 mg/g dak^{0.5} olarak hesaplandı. Aynı çalışma şartlarında Pb²⁺ için C parametresi sırasıyla 17,61, 17,01 ve 15,85 mg/g olarak hesaplandı.

Pb²⁺'nın APK üzerine adsorpsiyonunda kinetik değişkenler Tablo 1'de verilmiştir. Deneylerle tespit edilen değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek R² değerleri, yalancı ikinci derece kinetik modelin APK ile Pb²⁺ iyonu adsorpsiyon kinetiğini tatmin edici bir şekilde ifade eder. Hesaplanan k₂ değerleri de sıcaklığın artmasıyla artar. Bu durum etkileşimlerin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon reaksiyon hız sabitlerinin (k₂) sıcaklıkla arttığı görülmektedir (Tablo 1). Elde edilen bu verilerden yararlanarak, Arrhenius denklemi (Denklem 6) ile aktivasyon enerjisi (E_a) (J/mol) hesaplandı. APK kullanılarak Pb²⁺ adsorpsiyonunda; E_a'nın değeri 8,06 kJ/mol olarak hesaplandı. Adsorpsiyon sürecinde, zayıf kuvvetler baskın olduğunda fizisorpsiyon için E_a 4,2 kJ/mol 'den daha düşüktür [33]. Ayrıca, kemisorpsiyonda aktif olan güçlü kuvvetler için 8,4 ile 83,7 kJ/mol arasında E_a değerlerine

sahiptir. Bulunan E_a değerleri, APK üzerinde Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun aktifleştirilmiş kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir.

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



Şekil 4. APK üzerinde Pb^{2+} adsorpsiyonu (a) Yalancı birinci derece (b) Yalancı ikinci derece (c) Weber- Morris (d) Elovich grafikleri ($m = 0,2$ g, $V = 25$ mL, $C_0 = 800$ mg/L).

Tablo 1. Pb^{2+} 'nın APK üzerine adsorpsiyonu için kinetik değişkenler.

Yalancı Birinci Derece Modeli					Yalancı İkinci Derece Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R^2	k_1	In_{qm}	Doğru denklemi	R^2	k_2	q_m
298	$y = -0,0629x + 3,7176$	0,8775	0,0629	41,165	$y = 0,0286x + 0,2951$	0,9987	0,00279	34,9650
308	$y = -0,0561x + 3,3418$	0,8868	0,0561	28,269	$y = 0,0286x + 0,2536$	0,9988	0,00325	34,9650
318	$y = -0,0480x + 3,0909$	0,9431	0,0480	21,996	$y = 0,0286x + 0,2392$	0,9991	0,00342	34,9650
Weber- Morris Modeli					Elovich Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R^2	K_d	C_b	Doğru denklemi	R^2	β	α
298	$y = 1,6302x + 15,859$	0,8694	1,6302	15,859	$y = 5,7835x + 5,5179$	0,9575	0,17	15,27
308	$y = 1,5549x + 17,014$	0,8559	1,5549	17,014	$y = 5,4837x + 7,3702$	0,9486	0,18	21,30
318	$y = 1,5139x + 17,610$	0,8475	1,5139	17,610	$y = 5,3524x + 8,1660$	0,9447	0,19	24,20

A. 1. 5. Denge Çalışmaları

APK'nın denge davranışlarını araştırmak amacıyla; Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanıldı. İzoterm modelleri, adsorban olarak kullanılan maddenin yüzey özellikleri ile çözeltide adsorbe edilmeden kalan adsorbat miktarı ve adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarı arasındaki ilişkiyi açıklar [34].

Langmuir izoterm modeli, Pb^{2+} iyonlarının APK üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonunu ifade ederken (Denklem 7) Freundlich izoterm modeli ise çok katmanlı adsorpsiyonu ve adsorban yüzeyinin heterojenliğini (Denklem 8) dikkate alır. Bununla birlikte Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen ve heterojen yüzeylerde meydana gelebileceğini varsayar [35]. Bu model Denklem 9 ve 10 ile ifade edilir. Temkin izoterm modeli (Denklem 11) ise tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının artan yüzey kaplaması ile doğrusal olarak azaldığını kabul eder [36].

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

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

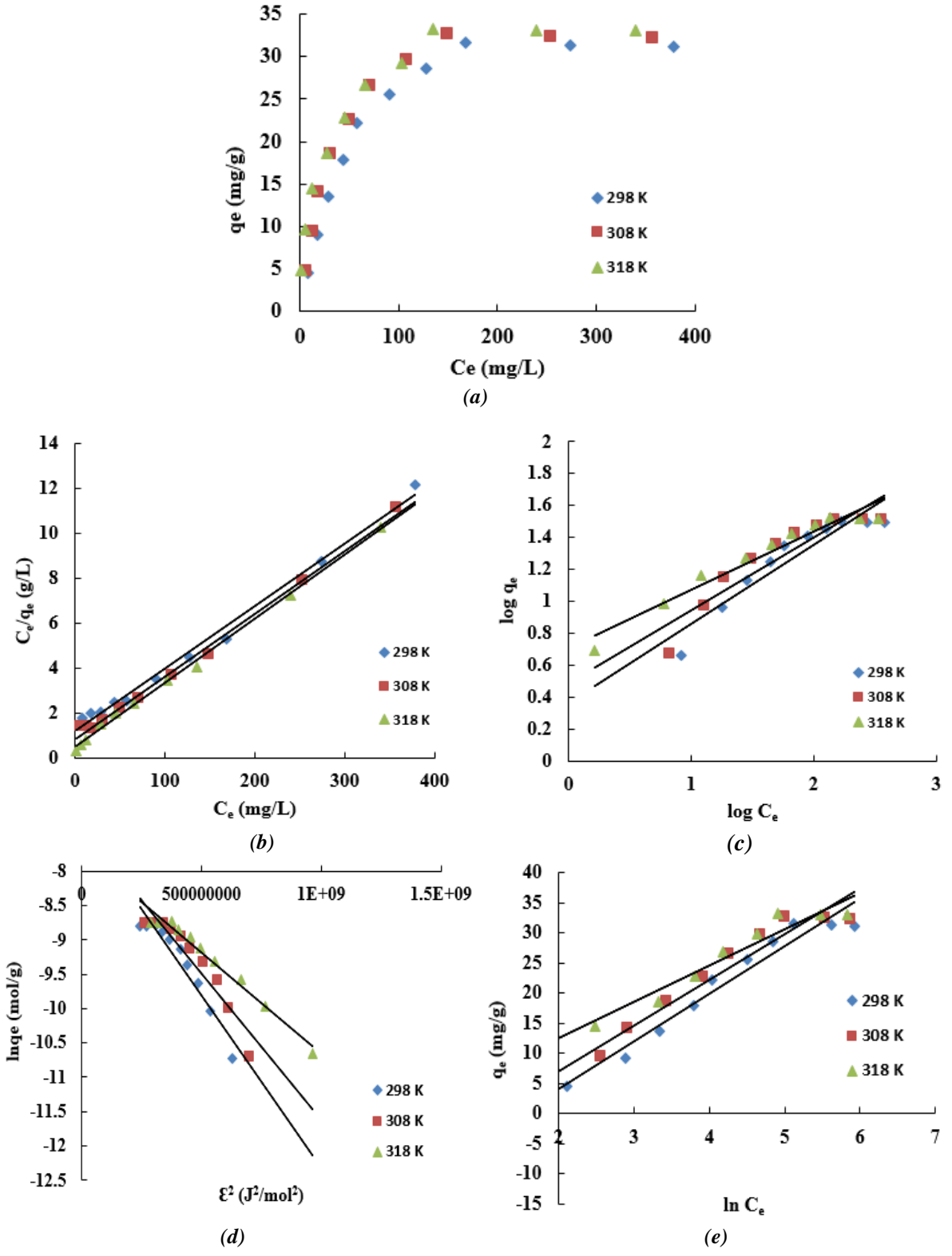
$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

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

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

Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Freundlich modellerinin adsorpsiyon denge verileri Şekil 5'te verilmiştir. Bu modeller ile ilgili elde edilen verilerden yararlanarak hesaplanan parametreler de Tablo 2'de verildi. Bu modeller ile ilgili R^2 değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir modelinin, diğer modellere göre Pb^{2+} adsorpsiyonu için APK üzerinde en uygun izoterm modeli olduğu görülmektedir. Bu modelin uygunluğu işlemin olası tersinmezliği ve kemisorpsiyonu da doğrular. APK kullanarak Pb^{2+} iyonu için; Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 318, 308 ve 298 K'de sırasıyla 35,842, 35,714 ve 35,087 mg/g olarak belirlendi. Bu özellik, APK'nın Pb^{2+} iyonu için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Literatürde Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için daha önce yapılmış benzer çalışmalar bulunmaktadır (Tablo 3). Bu çalışma sonucunda bulunan adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında bazılarında daha iyi olduğu görüldüğü gibi bazılarında ise daha düşük olduğu da görülmektedir.



Şekil 5. (a) Pb^{2+} adsorpsiyon derişiminin APK üzerindeki etkisi. (b) Langmuir; (c) Freundlich; (d) Dubinin-Radushkevich; (E) Temkin grafikleri ($m = 0,2$ g, $C_0 = 800$ mg/L ve $V = 25$ mL)

Tablo 2. APK üzerine Pb²⁺ iyonları adsorpsiyon izoterm değişkenleri

	Sabitler	298 K	308 K	318 K
Langmuir	K _L (L/mg)	0,0235	0,0340	0,0578
	q _{max.} (mg/g)	35,087	35,714	35,842
	R ²	0,9915	0,9951	0,9975
Freundlich	n	2,0234	2,1901	2,7457
	K _f	1,3120	3,0669	5,1121
	R ²	0,8823	0,8555	0,9457
Temkin	K _T (L/g)	0,2258	0,3362	1,0761
	b _T (J/mol)	314,44	337,32	440,06
	R ²	0,9508	0,9503	0,9688
D-R	K _{D-R}	5,10 ⁻⁹	4,10 ⁻⁹	3,10 ⁻⁹
	E (kJ/mol)	10,00	11,18	12,9
	R ²	0,9235	0,900	0,9766

Tablo 3. Pb²⁺ uzaklaştırılması için farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Sıfır değerli demir kamış biochar kompozit	38,3	[37]
Manyetik Selüloz Esaslı Boncuklar	38	[38]
Polianilin/çok duvarlı karbon nanotüpler	22,2	[39]
Polianilin-kitosan kompozit	16,07	[40]
Ham demirhindi tohumları (RTS)	16	[41]
Ham Cassia fistül tohumları (RCF)	13,22	[2]
Kaliks [4] naftalin	29,15	[42]
Atık Portakal Kabuğu (APK)	35,087 (298K) 35,714 (308K) 35,842 (318K)	Bu çalışma

A. 1. 6. Termodinamik Çalışma

APK kullanılarak Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi araştırıldı ve elde edilen verilerle hesaplanan termodinamik sabitler Tablo 4'te verildi. Denklem 12'deki ilişkidenden serbest enerji değişim değerleri (ΔG^0) hesaplandı.

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

Burada; K_e^0 denge sabitidir ve Denklem 13 kullanılarak [43] hesaplanabilir.

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

Denklem 13'te, M adsorbat molekül kütlesi, [Adsorbat]⁰ standart adsorbat konsantrasyonu (1 mol/L) ve γ , adsorbat çözeltisi seyreltildiğinde üniter olan aktivite katsayısıdır [43].

Entropi (ΔS^0) ve entalpi (ΔH^0) değişiklikleri, Denklem 14'te verilen Langmuir denge sabiti ile ilgilidir.

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

Dağılım sabiti ($\ln K_d$)'nin, sıcaklığa güçlü bir bağımlılık gösterdiği görülmektedir (Tablo 4). Sıcaklığın artmasıyla Pb^{2+} adsorpsiyonu için dağılım sabiti değeri de arttı. ΔS° , bir sistemdeki düzensizliği ifade eder. Bu değişkenin pozitif değeri, adsorpsiyon sırasındaki katı/sıvı ara yüzeyinde bulunan serbestlik derecesinin arttığını göstergesidir [44]. Pozitif ΔH° (+30.11 kJ/mol) değeri, APK üzerinde Pb^{2+} için adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterir. ΔG° değerlerinin negatif olması Pb^{2+} iyon adsorpsiyonunun APK üzerinde termodinamik olarak kendiliğinden ve doğal olarak gerçekleştiğini gösterir. Ek olarak sıcaklığın artmasıyla ΔG° 'nin azalması, Pb^{2+} adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha fazla gerçekleştiğini gösterir.

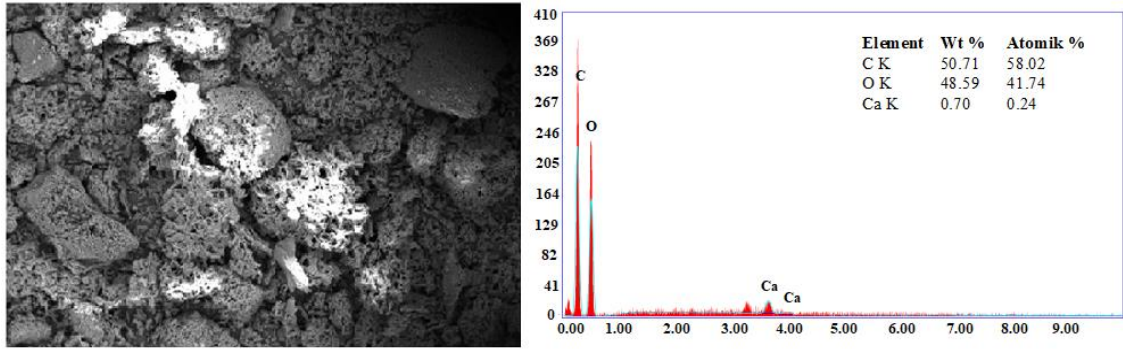
Tablo 4 APK üzerinde Pb^{2+} iyon adsorpsiyonu için bulunan entalpi, serbest enerji ve entropi değerleri

Metal	Sıcaklık (K)	$\ln K_d$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/ mol K)
Pb^{2+}	298	8,6832	-21,38	30,11	174,48
	308	8,9439	-23,13		
	318	9,4636	-25,48		

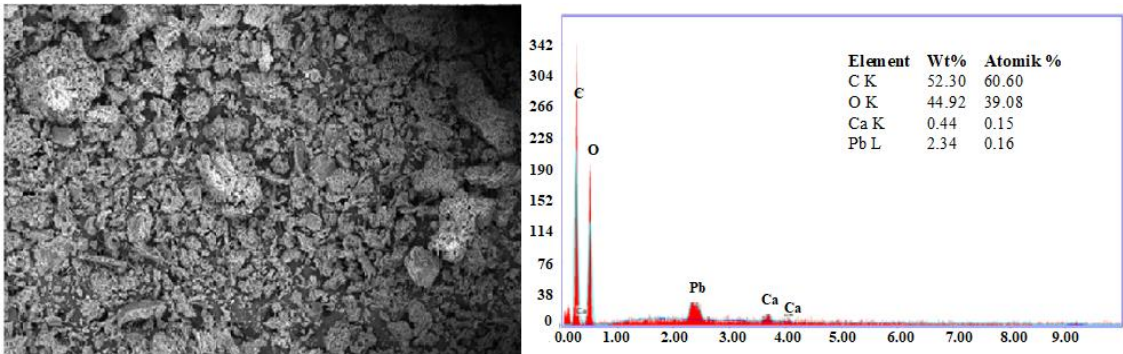
A. 2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Adsorbanın Karakterizasyonu

A. 2. 1. SEM/EDS ve Spesifik Yüzey Alanı Analizi

Adsorpsiyon işlemi sırasında, APK yüzeyindeki değişiklik, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Adsorpsiyon işleminden önce APK' nın SEM görüntüleri (Şekil 6A) incelendiğinde, açısız ve düzensiz şekiller ile geniş bir boyut aralığına sahip olan iyi belirlenmiş taneciklerin varlığı görülmektedir. Pb^{2+} iyon adsorpsiyonundan sonraki görüntülerde (Şekil 6B), APK yüzey özelliklerinin değişmesiyle büyük kristal yapılar üzerine dağılmış küçük topraklanmalar oluşmuştur. Bu durum; Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonu sırasında yüzeyde yeni kimyasal yapıların oluştuğunu gösterir. APK yüzeyinde meydana gelen bu olay, sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması sırasında bir çözünme-çökme mekanizmasının oluştuğunu göstermektedir [45].



(a)

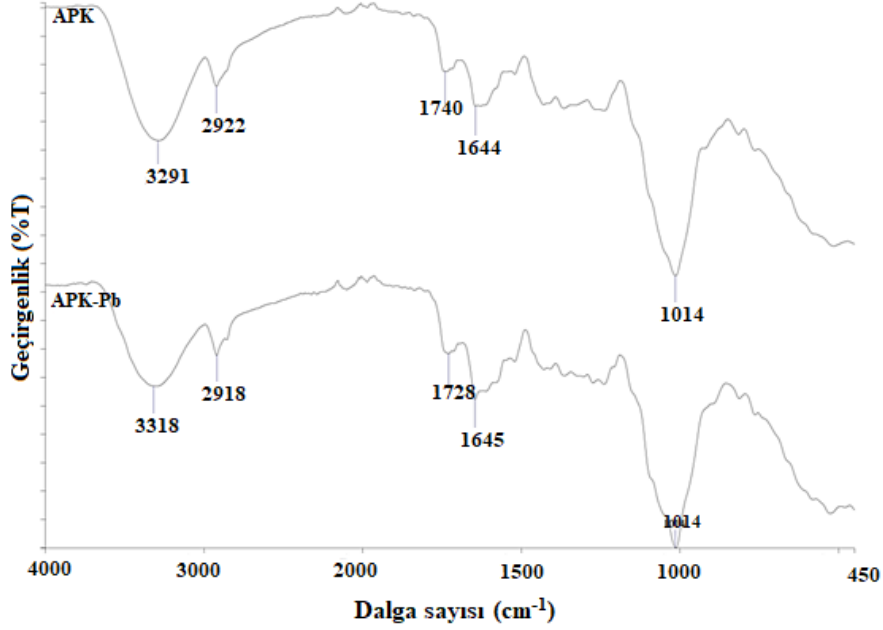


(b)

Şekil 6. APK'nın EDS ve SEM mikrografisi a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası.

A. 2. 2. FT-IR Analizi

FT-IR spektrumları, APK'nın yüzeyinde bulunan ve Pb^{2+} iyonlarının APK'ya bağlanmasına yardımcı olacak amin, karbonil, hidroksil amid gibi fonksiyonel grupları belirleyerek muhtemel adsorpsiyon bölgelerini tespit etmek amacıyla kullanıldı. Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonundan önce ve sonra FT-IR spektrumları kaydedildi (Şekil 7). 3291 cm^{-1} de O-H titreşimleri olarak ifade edilen tepe noktası farklı olan fonksiyonel gruplar görülürken, 2922 cm^{-1} de görülen pikler, alkanlar grubu (-CH) gerilmesi olarak kabul edildi. 1644 cm^{-1} de görülen pik, karbonil gruplarının C=O gerilmesini ifade ederken 1014 cm^{-1} de görülen tepe nokası, karboksilik asit ve ester gruplarının C-O bağlanmasını tanımlar. Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonundan sonra bu fonksiyonel grupların muhtemel katılımlarını gösteren tepe noktalarında hafif kaymalar görüldü. Örneğin 3291 cm^{-1} 'de tespit edilen pikin 3318 cm^{-1} 'e kaydığı, 2922 cm^{-1} 'deki pikin ise 2918 cm^{-1} 'e kaydığı görüldü.



Şekil 7. APK ve APK-Pb FT-IR spektrumları

A. 2. 3. Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorbanın yeniden kullanılabilmesi, ayırma işlemlerinin maliyetinin düşürülmesi açısından önemli bir faktördür. Büyük bir desorpsiyon potansiyeli, malzemenin yeni adsorpsiyon süreçlerinde yeniden kullanılabilmesi anlamına gelir. APK'dan kurşun desorpsiyonunu değerlendirmek amacıyla adsorban bilinen miktarda kurşunla yüklendi. Daha sonra 150 mL Milli-Q su ile yıkandı ve $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta bir fırında 24 saat boyunca kurutuldu. Bu süreden sonra APK, kurşun geri kazanımı için $0,1\text{ mol/L HCl}$ çözeltisi ile yıkandı (50 mL). Elde edilen veriler Tablo 5'te verildi.

Tablo 5 APK kullanılarak 800 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon değerleri

Malzeme	% Adsorpsiyon	% Desorpsiyon
APK	89,61	29,86

Kurşunun desorpsiyon değerleri incelendiğinde; asidik ortamda çok düşük oranda desorbe olduğu görülmektedir (Tablo 5). Bu sonuç, APK tarafından Pb^{2+} nin güçlü adsorpsiyonunu gösterir. Bu durum yalancı ikinci dereceden kinetik ve entalpiden elde edilen bulguları destekler. Desorbe edilen oran, bu malzemenin yeni adsorpsiyon fazları için olası bir yeniden kullanımı için tatmin edici olarak kabul edilmedi.

IV. SONUC

Bu çalışmada, atık portakal kabuğu kullanılarak sulu çözeltiden Pb^{2+} iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı. Bu amaçla; en iyi çalışma koşullarını belirleyebilmek için; metal iyonu başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, pH, sıcaklık etkisi gibi farklı değişkenler için deneyler yapıldı. Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve optimum çalışma pH değerleri belirlendi. APK (0,2 g) kullanarak sulu çözeltiden Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için yapılan çalışma sonucunda; metal iyonu başlangıç konsantrasyonunun 800 mg/L, ortam pH'nın 4,32 ve temas süresinin 90 dakika olarak belirlendiği şartların en iyi çalışma şartları olduğu tespit edildi. Pb^{2+} iyonunun (35,087 (298K), 35,714 (308K), 35,842 (318K) mg/g) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla kullanılan APK için adsorpsiyon kapasitesinin oldukça iyi olduğu görüldü. 25 mL hacminde Pb^{2+} iyon çözeltisi ve 90 dakika temas süresi ile yapılan denge çalışmasında elde edilen verilerden yararlanarak, Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterm modeli kullanılarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar ile bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde, APK kullanılarak Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasının yalancı ikinci derece denklem ile ifade edilebileceği görülmüştür. Uzaklaştırma işlemi öncesi ve sonrasında, APK'nın SEM ve FT-IR analizleri ile yüzey özellikleri araştırıldı. Bu analizlerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde, APK yüzeyinde Pb^{2+} iyonlarının topaklandığı görüldü. Termodinamik parametrelerin hesaplanması ile Pb^{2+} iyonlarının APK üzerinde adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği tespit edildi. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre; sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında APK'nın iyi bir adsorban olmasının yanında; çevre dostu, ekonomik, bol miktarda ve kolaylıkla temin edilebilen bir kaynak olması ile birlikte pahalı adsorban malzemelere alternatif olabileceği sonucu da ortaya çıkmıştır.

V. KAYNAKLAR

- [1] D. Dai, Z. Li, J. Yang, C. Wang, J.R. Wu, Y. Wang, Y.W. Yang, "Supramolecular assembly-induced emission enhancement for efficient mercury (II) detection and removal," *Journal of the American Chemical Society*, vol.141, no.11, pp. 4756-4763, 2019.
- [2] R.V. Hemavathy, A. Saravanan, P.S. Kumar, D.V.N. Vo, S. Karishma, S. Jeevanantham, "Adsorptive removal of Pb (II) ions onto surface modified adsorbents derived from Cassia fistula seeds: Optimization and modelling study," *Chemosphere*, pp. 131276, 2021.
- [3] A. Saravanan, P.S. Kumar, P.R. Yaashikaa, S. Karishma, S. Jeevanantham, S. Swetha, "Mixed biosorbent of agro waste and bacterial biomass for the separation of Pb (II) ions from water system," *Chemosphere*, vol. 277, pp.130236, 2021.
- [4] S.N.H. Azmi, M. Al-Balushi, F. Al-Siyabi, N. Al-Hinai, S. Khurshid, "Adsorptive removal of Pb (II) ions from groundwater samples in Oman using carbonized Phoenix dactylifera seed (Date stone)," *Journal of King Saud University-Science*, vol. 32, no. 7, pp. 2931-2938, 2020.
- [5] A.B. Rakhym, G.A. Seilkhanova, T.S. Kurmanbayeva, "Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay," *Materials Today. Proceedings*, vol. 31, pp. 482-485, 2020.
- [6] A. Mehdinia, S. Heydari, A. Jabbari, "Synthesis and characterization of reduced graphene oxide- Fe_3O_4 @ polydopamine and application for adsorption of lead ions: Isotherm and kinetic studies," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 239, pp. 121964, 2020.
- [7] S. Kaushal, N. Kaur, M. Kaur, P.P. Singh, "Dual-responsive pectin/graphene oxide (Pc/GO) nano-composite as an efficient adsorbent for Cr (III) ions and photocatalyst for degradation of organic

dyes in waste water,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 403, pp.112841, 2020.

[8] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, “Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, no. 1, pp. 213-221, 2009.

[9] A. Oehmen, D. Vergel, J. Fradinho, M.A. Reis, J.G. Crespo, S. Velizarov, “Mercury removal from water streams through the ion exchange membrane bioreactor concept,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 264, pp. 65-70, 2014.

[10] J. Hong, J. Li, L. Kang, L. Gao, X. Shi, “Preparation of novel terephthalic acid modified Fe/Ni metal organic nanosheet with high adsorption performance for trace Pb^{2+} ,” *Applied Surface Science*, vol. 579, pp. 152268, 2022.

[11] A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, J.P. Basly, “Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, no. 1-3, pp. 1001-1008, 2009.

[12] Y. Altunkaynak, M. Canpolat, Ö. Yavuz, Ö. “Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution using orange peel waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,” *Journal of the Iranian Chemical Society*, pp.1-12, 2021.

[13] C. Ren, X. Ding, W. Li, H. Wu, H. Yang, “Highly efficient adsorption of heavy metals onto novel magnetic porous composites modified with amino groups,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 62, no. 6, pp. 1865-1875, 2017.

[14] Y. Altunkaynak, “Effectively removing Cu (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions using chemically non-processed Midyat stone: equivalent, kinetic and thermodynamic studies,” *Journal of the Iranian Chemical Society*, pp. 1-14, 2022.

[15] S. Kaushal, S.K. Mittal, P. Singh, “Developments in Synthesis, Characterization and Applications of Composite Ion-exchange Materials: A Review,” *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 33, no. 4, pp. 1726-1735, 2017.

[16] A. Zhang, Y. Yang, J. Liu, Y. Yu, J. Ding, J. Zhang, Atomic-level mechanism of the effects of NO_x species on Pb adsorption over the Al₂O₃ sorbent surface. *Applied Surface Science*, vol. 570, pp. 151217, 2021.

[17] J. Zha, Z. Zhu, Y. Huang, P.T. Clough, Z. Xia, “Gaseous CdCl₂ and PbCl₂ adsorption by limestone at high temperature: Mechanistic study through experiments and theoretical calculation,” *Applied Surface Science*, vol. 555, pp. 149669, 2021.

[18] M. Gavrilescu, “Removal of heavy metals from the environment by biosorption,” *Engineering in Life Sciences*, vol. 4, no. 3, pp. 219-232, 2004.

[19] M. Ajmal, R.A.K. Rao, R. Ahmad, R. Ahmad, “Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 79, no. 1-2, pp. 117-131, 2000.

[20] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, “Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 270, pp. 244-271, 2015.

[21] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no. 1-3, pp. 70-80, 2010.

- [22] N. Feng, X. Guo, S. Liang, "Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no. 2-3, pp. 1286-1292, 2009.
- [23] X. Li, D. Zhang, F. Sheng, H. Qing, "Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol.147, pp. 357-366, 2018.
- [24] S. Ilhan, A. Cabuk, C. Filik, F. Caliskan, "Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass," *Trakya University Journal of Science*, vol. 5, no. 1, pp. 11-17, 2004.
- [25] Z. Aksu, İ.A. İsoğlu, "Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp," *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 9, pp. 3031-3044, 2005.
- [26] W. Tang, J. Gong, L. Wu, Y. Li, M. Zhang, X. Zeng, "DGGE diversity of manganese mine samples and isolation of a *Lysinibacillus* sp. efficient in removal of high Mn (II) concentrations," *Chemosphere*, vol. 165, pp. 277-283, 2016.
- [27] W. Qiao, P. Zhang, L. Sun, S. Ma, W. Xu, S. Xu, Y. Niu, "Adsorption performance and mechanism of Schiff base functionalized polyamidoamine dendrimer/silica for aqueous Mn (II) and Co (II)," *Chinese Chemical Letters*, vol. 31, no. 10, pp. 2742-2746, 2020.
- [28] I. Kara, D. Tunc, F. Sayin, S.T. Akar, "Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn (II) and Co (II) removal," *Applied Clay Science*, vol. 161, pp. 184-193, 2018.
- [29] X. Guo, J. Wang, "A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling". *Journal of Molecular Liquids*, vol. 288, pp.111100, 2019.
- [30] Y.S. Ho, G. McKay, "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 76, no. 4, pp. 332-340, 1998.
- [31] M.R. Abukhadra, F.M. Dardir, M. Shaban, E.A. Ahmed, M.F. Soliman, "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*, vol. 157, pp. 358-368, 2018.
- [32] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol.153, no. 1-3, pp. 1-8, 2009.
- [33] A.A. Taha, M.A. Shreadah, A.M. Ahmed, H.F. Heiba, "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*, vol. 4, no. 1, pp. 1166-1180, 2016.
- [34] K.Y. Foo, B.H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2-10, 2010.
- [35] C. Nguyen, D.D. Do, "The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description," *Carbon*, vol. 39, no. 9, pp. 1327-1336, 2001.
- [36] Y. Wu, Y. Fan, M. Zhang, Z. Ming, S. Yang, A. Arkin, P. Fang, "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*, vol. 105, pp. 27-35, 2016.

- [37] S. Zhu, S.H. Ho, X. Huang, D. Wang, F. Yang, L. Wang, F. Ma, "Magnetic nanoscale zerovalent iron assisted biochar: interfacial chemical behaviors and heavy metals remediation performance," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 11, pp. 9673-9682, 2017.
- [38] X. Luo, X. Lei, N. Cai, X. Xie, Y. Xue, F. Yu, "Removal of heavy metal ions from water by magnetic cellulose-based beads with embedded chemically modified magnetite nanoparticles and activated carbon," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, no. 7, pp. 3960-3969, 2016.
- [39] D. Shao, C. Chen, X. Wang, "Application of polyaniline and multiwalled carbon nanotube magnetic composites for removal of Pb (II)," *Chemical Engineering Journal*, vol. 185, pp. 144-150, 2012.
- [40] R. Karthik, S. Meenakshi, "Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan," *Chemical Engineering Journal*. Vol. 263, pp. 168-177, 2015.
- [41] R. Jayasree, P.S. Kumar, A. Saravanan, R.V. Hemavathy, P.R. Yaashikaa, P. Arthi, K.C. Choi, "Sequestration of toxic Pb (II) ions using ultrasonic modified agro waste: Adsorption mechanism and modelling study," *Chemosphere*, vol. 285, pp. 131502, 2021.
- [42] R. Ahmad, R. Kumar, M.A. Laskar, "Adsorptive removal of Pb²⁺ from aqueous solution by macrocyclic calix [4] naphthalene: kinetic, thermodynamic, and isotherm analysis," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, no. 1, pp. 219-226, 2013.
- [43] E.C. Lima, A. Hosseini-Bandegharaei, J.C. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, "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*, vol. 273, pp. 425-434, 2019.
- [44] V.K. Gupta, "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*, vol. 37, no. 1, pp. 192-202, 1998.
- [45] G. De Angelis, L. Medeghini, A.M. Conte, S. Mignardi, "Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater," *Journal of Cleaner Production*, vol. 164, pp. 1497-1506, 2017.