



Kimyasal olarak işlenmemiş Midyat taşı kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının etkin bir şekilde uzaklaştırılması: İzoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar

Effective removal of Pb(II) ions from aqueous solutions using chemically untreated Midyat stone: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies

Mutlu Canpolat^{1,*}, Yalçın Altunkaynak², Ömer Yavuz³

^{1,2} Batman Üniversitesi, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 72060, Batman, Türkiye
³ Dicle Üniversitesi, Kimya Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

Öz

Endüstriyel atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılması bilim insanlarının çözüm aradığı en önemli konulardan biridir. Bu araştırma, sulu çözeltilerden Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için Midyat taşının (MT) değerlendirilmesini inceliyor. Çalışmada, temas süresi, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, pH gibi çeşitli değişkenlerin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki sonuçları araştırıldı. MT'nin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılım spektroskopisi ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile araştırıldı. Pb²⁺ iyonunun uzaklaştırılması için en uygun çalışma koşullarında başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve çözelti pH'ı sırasıyla 800 mg/L, 90 dakika ve 4,23 olarak belirlendi. Sonuçlar, izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeli için, kinetik verileri için de Yalancı birinci dereceden kinetik modeline (PSO) uygun olduğunu göstermiştir. Pb²⁺ iyonu için adsorpsiyon kapasitesi 298, 308 ve 318 K'da sırasıyla 129.87 mg/g, 178.57 mg/g ve 188.68 mg/g olarak hesaplandı. Termodinamik çalışmalar, MT yoluyla Pb²⁺ iyonunun uzaklaştırılmasının doğal ve endotermik olduğunu göstermiştir. MT'nin sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi, ucuz ve kolay bulunabilmesi gibi özelliklerinden dolayı Pb²⁺ iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında etkili ve gelecek vaat eden bir malzeme olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Midyat taşı, Adsorpsiyon, Kurşun, Langmuir izoterm modeli, Yalancı ikinci dereceden kinetik model

1 Giriş

Sanayideki hızlı gelişmeler, şehirleşme ve hızlı nüfus artışı nedeniyle doğal kaynaklar gün geçtikçe azalmaktadır. Doğal kaynakların azalması hava ve su kalitesinin bozulmasına yol açmaktadır. Boya sanayi, tekstil, ilaç, ağır metal ve gübreleme gibi faaliyetlerle su kaynakları kirlenmektedir. Kirleticiler; insan ve çevre sağlığı için büyük tehlike oluşturmaktadır [1,2]. Suda doğal olarak 1 mg/L'den daha az miktarda bulunan ağır metallerin önemli kimyasal etkileri vardır [3]. Bazı metallerin belirli bir düzeyin üzerinde alınması insanlarda toksik etkilere neden olurken,

Abstract

One of the most pressing concerns that scientists are attempting to solve is the removal of heavy metals from industrial waste. The effectiveness of Midyat stone (MS) for the adsorption of Pb²⁺ ions from aqueous solutions is investigated in this study. The effects of numerous variables on adsorption effectiveness, such as contact duration, initial metal ion concentration, and pH, were studied in the study. Scanning electron microscopy, energy dispersion spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy were used to analyze the surface properties of MS. Under the most favorable working conditions for the removal of the Pb²⁺ ion, the starting concentration, contact duration, and solution pH were determined to be 800 mg/L, 90 minutes, and 4.23, respectively. The results showed that the isotherm data fit the Langmuir isotherm model, and the kinetic data fit the pseudo-second-order (PSO) model. At 298, 308, and 318 K, the adsorption capacity of the Pb²⁺ ion was determined to be 129.87 mg/g, 178.57 mg/g, and 188.68 mg/g, respectively. The elimination of Pb²⁺ ions by MS was shown to be natural and endothermic in thermodynamic analyses. Because of its features, such as high adsorption capacity, low cost, and ease of availability, it has been determined that MS is an effective and promising material for removing Pb²⁺ ions from the aqueous environment.

Keywords: Midyat stone, Adsorption, Lead, Langmuir isotherm model, Second order kinetic model

düşük düzeylere uzun süre maruz kalınması çeşitli alerjik reaksiyonlarla birlikte kansere neden olabilmektedir [4]. Cıva, bakır, nikel, kurşun, krom gibi metaller toksik ağır metallerdir ve çevreye bırakıldıklarında toprakta birikerek çevreye ve canlılara önemli zararlar verirler [5]. Çevre sorunları arasında çok önemli bir yere sahip olan kurşun (Pb²⁺) kirliliğini önlemek için dünya çapında çok önemli çalışmalar yürütülmektedir. Madencilik, pil üretimi, boya endüstrisi gibi çeşitli tarımsal faaliyetler yoluyla çevreye kurşun atılabilmektedir [6-9]. Pb²⁺ iyonlarının birikmesi vücutta en fazla organ, sindirim ve sinir sisteminin olumsuz etkilenmesine neden olur. Ancak çocuklarda anemi, zihinsel

ve gelişimsel bozukluklar Pb^{2+} 'm olumsuz etkileri arasında sayılabilir [10-12]. Açıklanan nedenlerden dolayı Pb^{2+} 'm sulu çözeltilerden uzaklaştırılması hem çevre kirliliğinin azaltılması hem de yaşam kalitesinin iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Ağır metallerin veya toksik maddelerin sudan uzaklaştırılması için geliştirilmiş farklı analitik teknikler mevcuttur. Membran ayırma, adsorpsiyon, nanofiltrasyon, iyon değişimi, çöktürme gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır [13-15]. Bu teknikler, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında yüksek konsantrasyonlarda etkili olsalar da, düşük konsantrasyonlarda yeterince ayırım yapamamaktadırlar. Adsorpsiyon, ağır metallerin etkin uzaklaştırılması ve düşük maliyet açısından diğer yöntemlere göre daha avantajlı ve pratik bir yöntemdir [16-18]. Metal iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için farklı adsorbanlar kullanılır [19-21]. Farklı fizikokimyasal etkileşimler nedeniyle, her bir adsorban, belirli bir metal iyonu için seçici olabilir. Sulu çözeltilerden Pb^{2+} gibi ağır metal iyonlarının konsantrasyonunu kabul edilebilir sınıra altına indirebilen yeni bir adsorban her zaman tercih edilir.

Son yıllarda endüstriyel atıklar, düşük maliyetleri ve ikincil atık oluşumunun olmaması nedeniyle ağır metallerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde kurşun iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında çeşitli doğal tarımsal atıklar, ön işleme tabi tutulmuş tarımsal atıklar, kil türleri, farklı bölgelere ait kalker türleri gibi farklı adsorbanlar kullanılmıştır. Bileşiminde $CaCO_3$ bulunan malzemeler ile Cu, Zn, Pb, Mn, Co, Ni, Cd gibi metal iyonları adsorplanabilir [22]. Bununla birlikte kalsit, kalkerli topraklarda metal iyonları için iyi bir adsorbandır ve çevre açısından iyi bir metal uzaklaştırma malzemesidir [23]. Sektördeki gelişme ve artan ihtiyaçlar doğrultusunda üretim kapasitesi her geçen gün artan taş işleme tesislerinde mıcır ciddi bir çevre sorunudur [24]. MT beyazımsı sarı bir kalkerdir. Bu haliyle kolayca kesilebilen, delinebilen, oyulabilen ve kolayca şekillendirilebilen bir taştır. Taşların bu çekici özelliğinden dolayı bölgede inşa edilen yapılarda yapı malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. MT'nin kimyasal bileşimi incelendiğinde dolomit ve dolomitik kalker sınıfında olduğu anlaşılmaktadır. Mardin'in Midyat ilçesinde çıkartılan ve Midyat taşı olarak bilinen bu karbonat kayası, binaları yazın serin, kışın sıcak tutar ve üstün özelliklerinden dolayı işlenmesi kolaydır. Bölgede taşla ilgili taş işçiliğinin gelişmesini sağlamış; ve yapı inşaat malzemelerinde yaygın kullanılmaktadır. MT, yüzyıllardır Midyat evlerinde ve çeşitli yapılarda yapı malzemesi olarak kullanılmıştır. Bölgede bu kalkerli taşın işlenmesi için çok sayıda ocak bulunmaktadır. Bu taşların işlenmesi sırasında ciddi miktarda atık oluşmakta ve bu atıklar gelişigüzel çevreye atılmaktadır. Bu atıkların hem çevre kirliliğine neden olması hem de sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında yüksek maliyetli malzemelere alternatif olmalarından dolayı bu çalışmayı gerçekleştirdik. Literatüre bakıldığında kireç taşı kullanılarak kurşun iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili benzer çalışmalar bulunmaktadır [25,26], ancak bu çalışmalar arasında kimyasal işleme tabi tutulmadan Mardin-Midyat bölgesine ait Midyat taşı atıkları ile kurşun

iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu çalışmada Midyat taşı adsorban olarak kullanılarak sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. MT ile metal iyonlarının uzaklaştırılmasında çözelti pH'ı, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi çalışma değerlerinin sonuçları araştırılmıştır. Denge izotermi, kinetik ve termodinamik katsayıları değerlendirilerek ve adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Adsorbanın hazırlanması

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan MT, Türkiye'nin Mardin ili Midyat ilçesi Barış Tepe mevkiindeki taş ocaklarından getirilmiştir. Taş parçaları çeneli kırıcı ile öğütüldükten sonra bilyalı değirmen ile toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilmiş MT'nin parçacık boyutu, eleme yoluyla 100 mikronun altına düşürülmüştür. 378 K'de 24 saat ısıtılarak nemin uzaklaştırılması dışında herhangi bir kimyasal işlem uygulanmadan deneylerde kullanılmıştır.

2.2 Metal iyonu çözeltilerinin hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmasında kullanılacak olan Pb^{2+} iyon stok çözeltisi, 5000 mgL^{-1} konsantrasyonunda Kurşun (II) nitrattan $[Pb(NO_3)_2]$ deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Stok çözelti ile daha düşük konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. Her adsorpsiyon çalışması, yeni seyreltmeler yapılarak gerçekleştirilmiştir. HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak farklı pH'larda çözeltiler hazırlandı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck'ten satın alındı.

2.3 Toplu deneyler

MT'nin adsorpsiyon kinetiği, 1000-5000 mgL^{-1} konsantrasyon aralığında 0,2 g MT'ye 25 mL Pb^{2+} çözeltileri eklenerek gerçekleştirilmiştir. 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda 100 rpm karıştırma hızı ile dengelendi. Dengeye ulaştıktan sonra, Pb^{2+} konsantrasyonu, kalibrasyon eğrisi tekniği kullanılarak Perkin-Elmer Analyst AA2-400 atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlenmiştir.

Birim kütle (Adsorban) başına t zamanında adsorbe edilen Pb^{2+} iyonlarının miktarı, aşağıda verilen denklem kullanılarak belirlenmiştir.

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

Burada q_t ($mg g^{-1}$), dengeleme sırasında adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan Pb^{2+} iyonunun miktarıdır. m (g) adsorbanın kütesidir, V (mL) çözeltinin hacmidir, C_0 ve C_t (mgL^{-1}) sırasıyla metal iyonunun başlangıç ve denge konsantrasyonudur.

Adsorpsiyon üzerine başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisini belirlemek için, Pb^{2+} iyon stok çözeltisinden 1000 ve 5000 mgL^{-1} arasında farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. 0.2 g midyat taşı üzerine 25 mL (1000/5000 mgL^{-1}) çözeltisi eklendi. 120 dakika boyunca 298, 308 ve 318 K'de çalkalandı. Çözeltiler

120 dakika çalkalandıktan sonra AAS cihazı ile adsorbe edilmemiş metal iyonlarının konsantrasyonları belirlendi. Adsorplanan metal miktarı **Denklem 1** kullanılarak hesaplandı. Maksimum adsorpsiyonun meydana geldiği ilk konsantrasyonlar belirlendi. Bu deney, dengelemenin tarifi için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesine izin verdi.

Adsorpsiyon üzerindeki temas süresinin sonucunu tanımlamak için, 0,2 g MT'ye 25 mL 3000 mgL⁻¹ konsantrasyonda Pb²⁺ iyonu ilave edildi. Çalkalayıcı ile karıştırılan numunelerin Pb²⁺ konsantrasyonları, 10 ila 120 dakika arasında 10 dakikalık aralıklarla AAS ile ölçülerek belirlendi. Elde edilen veriler kullanılarak Pb²⁺ çözeltisinin doygunluğa ulaştığı adsorpsiyon süresi belirlendi.

Sıfır yük noktası (PZC), adsorban yüzeyinin nötr bir yüke sahip olduğu pH olarak tanımlanır. Bu çalışmada PZC tayini için 0,5 g adsorban (303 K) 50 mL çözelti ile karıştırılarak HCl ve NaOH çözeltileri ile farklı başlangıç pH değerlerinde (2.01, 2.94, 3.92, 4.98, 6.08, 6.99, 8.07, 9.02, 10.09 ve 11.02) çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltinin iyonik gücü 0.1 molL⁻¹ KCl eklenerek değiştirildi. Dengeye ulaştıktan sonra (24 saat), nihai pH ölçüldü, bu verilere dayalı olarak bir nihai pH'a karşı ilk pH grafiğinin oluşturulması mümkün kıldı ve nihai pH sabit değerine atıfta bulunulan PZC pH'ı belirlendi [27].

pH'ın adsorpsiyon üzerindeki sonucunu belirlemek için, 0,1 molL⁻¹ HCl ve 0.1 molL⁻¹ NaOH çözeltileri kullanarak pH = 2 ila pH = 7 arasındaki farklı pH değerlerinde 3000 mgL⁻¹ Pb²⁺ iyon çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin 25 mL'sine 0,2 g MT eklendi ve 120 dakika boyunca bir çalkalayıcıda çalkalandı. Daha sonra adsorbe edilmemiş metal iyonlarının konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi.

2.4 Adsorban karakterizasyonu

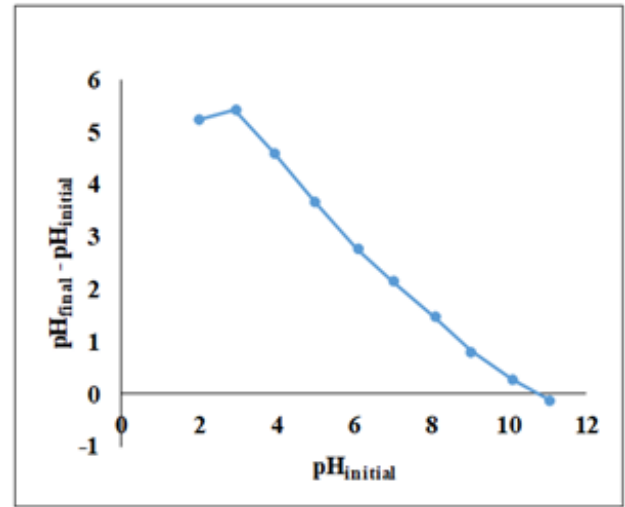
Midyat taşının yüzey özellikleri ve temel analizi SEM-EDS enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile birlikte taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak araştırıldı. Adsorbanın kristal yapısını doğrulamak için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapıldı. Spesifik yüzey alanı, düşük sıcaklıkta (77,15K) N₂ sorpsiyonunda Brunauer, Emmett ve Teller (BET) analizi kullanılarak ölçüldü. Pb²⁺ iyonlarının adsorban maddeye (MT) tutunmasında etkin olarak rol alan amid, amin, karbonil ve hidroksil grubu gibi MT'nin olası tutunma bölgelerini ve kimyasal bağ yapısını belirlemek için FTIR spektroskopisi kullanıldı.

3 Bulgular ve tartışma

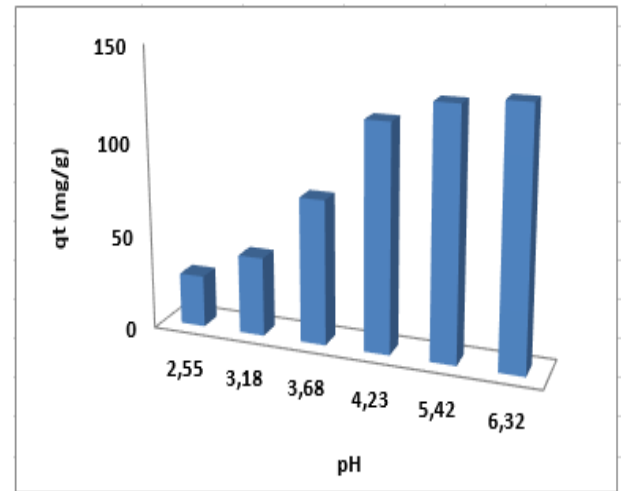
3.1 Adsorpsiyona pH'ın etkisi

PZC, bir yüzey üzerindeki elektriksel yük yoğunluğunun sıfır olduğu durumu tanımlar ve adsorban yüzey yükünün ağırlıklı olarak pozitiften negatife değiştiği pH'ı kontrol etmek amacıyla adsorban için burada belirlenir. Midyat taşı örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyon ile ilgilidir [28]. Bu mekanizmalar genellikle, adsorpsiyon sürecini etkileyen pH değişimi ile değiştirilebildikleri sulu bir ortamda metal türlerini yakalayabilen ve tutabilen yüzey gruplarını içerir [29]. Bu nedenle Midyat taşının asit-baz davranışının ön çalışması PZC tayini ile yapılmıştır. 0,1 mol/ L KCl çözeltisi için

sonuçlar **Şekil 1a**'da gösterilmektedir. pH, adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin yükünü etkiler, adsorbatların iyonlaşma derecesini değiştirir ve metal iyonlarının sulu çözeltideki çözünürlüğünü etkiler. pH'ın yüzey bölgelerinin doğası üzerindeki etkisi, malzemenin sıfır yük noktası (pHPCZ) cinsinden, yani adsorbanın yüzey yükünün nötr olduğu zaman olarak açıklanabilir. **Şekil 1**, pHPCZ'nin 10,76 olduğunu gösterir, bu nedenle pH_{solution} < pHPCZ olduğunda, adsorban pozitif olarak yüklenir. Çözeltinin pH değeri arttıkça, pozitif yüzey yükü azalır ve adsorban ile metal iyonu arasındaki itme azalır. Sonuç olarak, kaldırma kapasitesi artma eğilimindedir.



(a)



(b)

Şekil 1. (a) Midyat taşında PZC karakterizasyonu. KCl konsantrasyonu: 0.1 molL⁻¹ (b) MT kullanılarak Pb²⁺ iyonunun uzaklaştırılmasında pH'ın sonucu. pH 2.0 – 7.0, başlangıç Pb²⁺ iyon konsantrasyonu 3000 mgL⁻¹

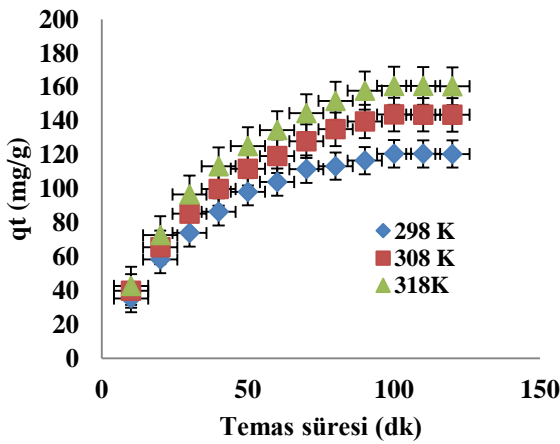
Çözelti pH'ının, uzaklaştırma işlemi sırasında Pb²⁺ iyonlarının davranışı üzerindeki etkisini belirlemek için farklı pH (2-7) aralıklarında çalışmalar yapılmıştır. Pb²⁺ iyonlarının çökmesini önlemek için alkali pH değerlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmamıştır. Çözelti pH'ının Pb²⁺ adsorpsiyonu üzerindeki sonucu **Şekil 1b**'de verilmiştir. OH

ve $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar, düşük pH'da OH_2^+ ve $-NH_2^+$ oluşturmak üzere protonlanır, bu da Pb^{2+} 'nın bağlanma yeteneğinin azalmasına neden olur [30]. Ek olarak, pozitif yüklü yüzey ve Pb^{2+} arasındaki güçlü elektriksel itme, Pb^{2+} 'nın adsorbanla temas etmesini önler. pH'daki artışla birlikte, fonksiyonel gruplar kademeli olarak protonsız hale gelir. Bu durumda, adsorban bağlanma kabiliyetini yeniden 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 [31].

Şekil 1b, Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasının pH'a bağlı olduğunu göstermektedir. Pb^{2+} iyonu ve 0.2 g MT 25 mL, 3000 mgL^{-1} başlangıç konsantrasyonunda pH 2,0 ile 7,0 arasında kullanıldığında, uzaklaştırma kapasitesinin 2 saatte 219.84 ila 1067.83 mgL^{-1} (% giderim: 7.33 ila 35.59) arasında değiştiği belirlendi. Çalışmanın sonraki aşamalarında metal hidroksitlerin çökmesini önlemek için çözeltinin doğal pH değeri olan pH 4.23'te çalışmaya devam edilmiştir.

3.2 Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon işleminde çözüldüğü Pb^{2+} iyonlarının adsorban üzerindeki temas süresi çok önemli bir faktördür. Başlangıç konsantrasyonu 3000 mgL^{-1} olan Pb^{2+} iyon çözeltisinin denge süresi, farklı sıcaklıklarda (298, 308, 318K) ve farklı zaman aralıklarında (10 - 120 dakika) 100 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 2). Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması sırasında, geniş kullanılabilir yüzey alanı sayesinde ilk aşamada uzaklaştırma oranı hızla artmıştır. Adsorban yüzey alanının doygunluğunun başlangıcından dengeye ulaşılan kadar geçen zaman aralığında uzaklaştırma hızı yavaşlamıştır [28]. Şekil 2'de görüldüğü gibi 3000 mgL^{-1} başlangıç konsantrasyonunda çalışma sıcaklıklarında dengede tutulan Pb^{2+} iyonlarının miktarları sırasıyla 120.61, 143.79 ve 160.71 $mg.g^{-1}$ (% giderim: 32.11 (298K), 39.56 (308K), 43.17 (318K)) olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler, uzaklaştırma işleminin kinetiğini değerlendirmek için de kullanıldı.



Şekil 2. MT kullanılarak Pb^{2+} iyon adsorpsiyonunda temas süresinin sonucu

3.3 Kinetik çalışmalar

Pb^{2+} iyonlarının MT üzerine adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak ve sürecin hız sınırlayıcı adımını tanımlamak için kinetik çalışmalar uygulanmıştır. Adsorpsiyon prosesinde temas süresi önemli bir değişkendir. Şekil 3'te verilen sonuçlara göre, MT'nin adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç aşamasındaki temas süresi ile hızla artmıştır. Pb^{2+} iyonlarının çoğu 100 dakikalık temas süresi içinde adsorbe edildi. Bunun nedeni, kısa temas sürelerinde büyük miktarda boş adsorpsiyon bölgeleridir. Temas süresinin artmasıyla boşluklar hedef iyonlar tarafından doldurulur ve adsorpsiyon süreci giderek yavaşlar [29]. Kinetik yönlere hakkında daha kapsamlı veriler elde etmek için doğrusal olmayan kinetik modelleme yapıldı [30,31]. Adsorpsiyon verilerini analiz etmek için deneysel veriler Yalancı birinci derece (PFO), Yalancı ikinci derece (PSO) and Elovich kinetik modellerine uygulandı. PFO, PSO ve Elovich için doğrusal olmayan kinetik denklemler sırasıyla (Denklem 2, 3, 4) verilmiştir [32,33]. Bununla birlikte, film difüzyonunu ve gözenek difüzyon hızını netleştirmek için partikül içi difüzyon (Weber-Morris) kinetik modeli kullanılabilir [34]. Bu kinetik modelin lineer formu Denklem 5'teki gibi gösterilebilir.

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

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

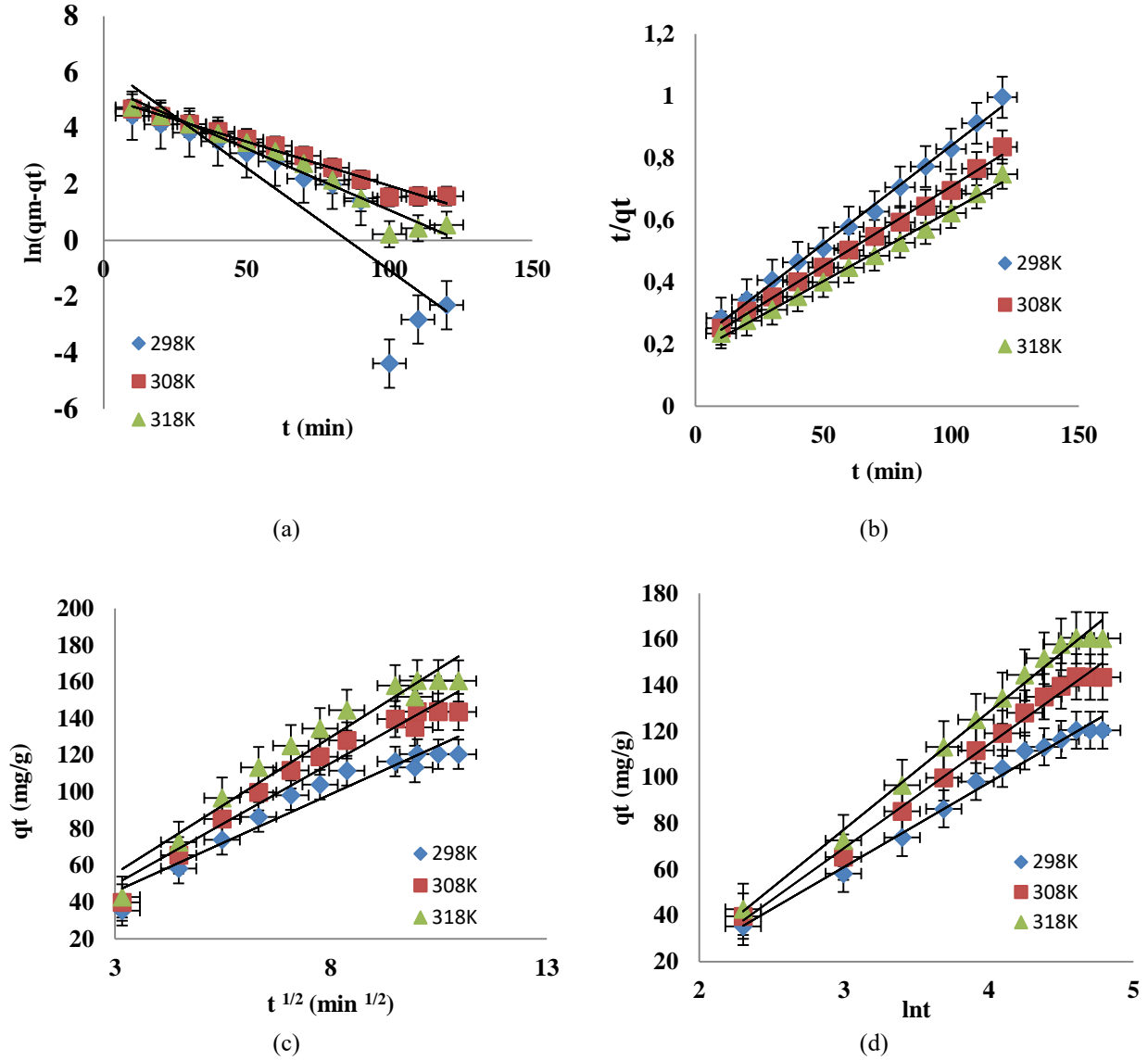
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

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

Burada q_e ve q_t sırasıyla t zamanındaki denge adsorpsiyon kapasitesini ve adsorbe edilen iyonların miktarını gösterir. k_1 ve k_2 , PFO ve PSO adsorpsiyonunun hız sabitleridir ve α , ilk adsorpsiyon hızıdır. β yüzey kaplamasının adsorpsiyon sabiti, K_d reaksiyon hız sabiti ve C oluşan sınır tabakasının kalınlığına bağlı olarak elde edilen kesişme noktasıdır.

Modellerin lineer grafiklerinden hesaplanan kinetik değerler Şekil 3 ve Tablo 1'de özetlenmiştir. Tablo 1'de gösterildiği gibi, q_e ve t 'nin değeri 298, 308 ve 318 K için tahmin edilebilir. Deneylerle tanımlanan değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi ve nispeten yüksek R^2 değerleri, PSO modelinin MT tarafından Pb^{2+} iyon adsorpsiyonunun kinetiğini tatmin edici bir şekilde açıklar. Artan sıcaklık (298, 308, 318K) ile hesaplanan k_2 değerlerindeki artış, etkileşimlerin sıcaklığa bağımlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 1'de görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı sabitleri artar. Bu veriler lineerleştirilmiş Arrhenius Denklemi (Denklem 6) kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı. MT kullanılarak Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında E_a değeri 18,41 $kJmol^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 3. MT üzerinde Pb²⁺ adsorpsiyonu için; (a) PFO (b) PSO (c) Weber-Morris (d) Elovich model grafikleri

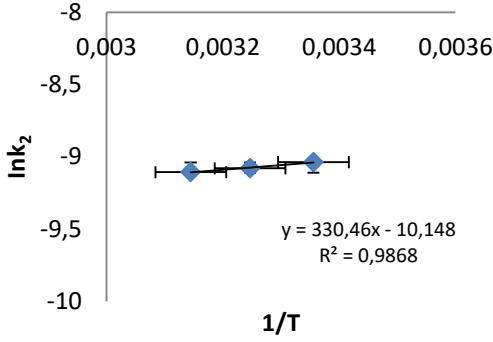
Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda MT üzerinde Pb²⁺'nin adsorpsiyonu için kinetik sabitler

(K)	PFO				PSO				
	Doğru denklemleri	R ²	k ₁	q _m	Doğru denklemleri	R ²	k ₂	q _m	% giderim
298	y=-0.0731x + 6.2476	0.7794	0.0731	516.77	y=0.0063x + 0.2074	0.9960	0.00019	158.73	32.11
308	y=-0.0314x + 5.0942	0.9787	0.0314	163.07	y=0.0051x + 0.1951	0.9965	0.00013	196.07	39.56
318	y=-0.0439x + 5.4733	0.9541	0.0439	238.24	y=0.0046x + 0.1752	0.9946	0.00012	217.39	43.17
(K)	Weber- Morris				Elovich				
	Doğru denklemleri	R ²	K _d	C _b	Doğru denklemleri	R ²	β	α	
298	y=10.63x+13.764	0.9328	10.63	13.764	y=36.635x-48.79	0.9880	0.0272	9.71	
308	y=13.20x+10.08	0.9543	13.20	10.08	y=45.075x-65.942	0.9923	0.0221	10.48	
318	y=14.884x+10.786	0.9465	14.88	10.786	y=50.997x-75.616	0.9909	0.0196	11.58	

Zayıf kuvvetlerin aktif olduğu yerde, Ea 4.2 kJmol⁻¹'den küçüktür [35]. Bununla birlikte, aktive edilmiş proseslerde, 8.4 ile 83.7 kJmol⁻¹ arasındaki aktivasyon enerjisi (kimyasal soğurmada) kuvvetli kuvvetler tarafından sağlanır. Buna göre, bu çalışmada hesaplanan Ea değerleri, MT üzerindeki

Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasının aktive edilmiş kemisorpsiyon olduğunu tanımlar.

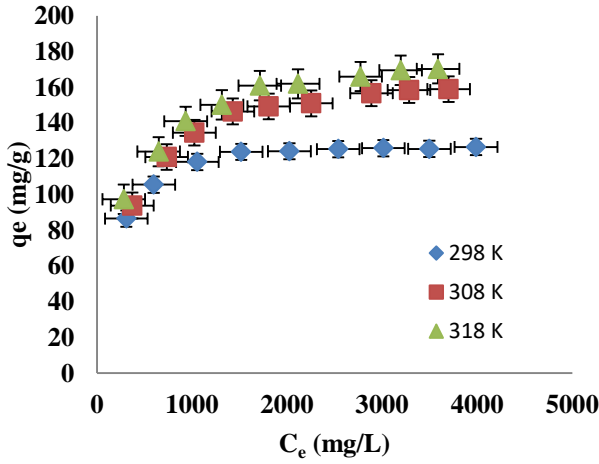
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$



Şekil 4. Arrhenius eğrisi

3.4 İzoterm çalışmaları

Pb²⁺ iyon konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi, Şekil 5'te verilen sonuçlara göre araştırıldı. Pb²⁺ iyon konsantrasyonunun adsorpsiyon doygunluk sınırına kadar artmasıyla uzaklaştırma kapasitesi hızla arttı. Pb²⁺ iyon konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte, MT yüzeyinin doygunluğu nedeniyle uzaklaştırma hızı önce yavaşlamış ve dengeye ulaştıktan sonra sabit kalmıştır.



Şekil 5. MT kullanılarak adsorpsiyon üzerinde Pb²⁺ iyon konsantrasyonunun etkisi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorban etkileşiminin uygun bir tanımını sağlar. Ayrıca adsorpsiyon amaçları için temel bir değişken süreç planı sağlar. Toplu deneysel veriler, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi olan dört doğrusal olmayan izoterm modeline uygulandı [36, 37].

Langmuir izotermi; Bir çözeltideki adsorbat partikülleri ile temas halinde olan katı yüzeydeki desorpsiyon-adsorpsiyon dengesine atıfta bulunur. . Bu modele göre, enerjik olarak benzer etki alanlarında homojen ve tek tabakalı adsorpsiyon varsayılmaktadır. Bu model Denklem 7 gibi ifade edilir.

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

C_e, dengedeki metal iyon konsantrasyonu, q_e, denge adsorpsiyon kapasitesi, q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L adsorpsiyon sabitidir. K_L ve q_m değerleri, q_e ve C_e'nin doğrusal olmayan grafiklerinden elde edilir [36].

Freundlich izotermi; Adsorban yüzeyinin çok katmanlı adsorpsiyonunu ve heterojenliğini hesaba katan bu model Denklem 8'deki gibi ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (8)$$

Burada K_F ve n, sırasıyla çıkarma kapasitesini ve yoğunluğu temsil eden Freundlich sabitleridir. Bu sabitlerin değerleri, deneysel veri noktalarının doğrusal olmayan çizimlerinden elde edildi [36].

Dubinin-Radushkevich izotermi; Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında ayırım yapmaya izin veren bu model, adsorpsiyonun hem homojen hem de heterojen yüzeylerde gerçekleşebileceğini belirtir. Bu model Denklem 9 ve 10'da açıklanmıştır.

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

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

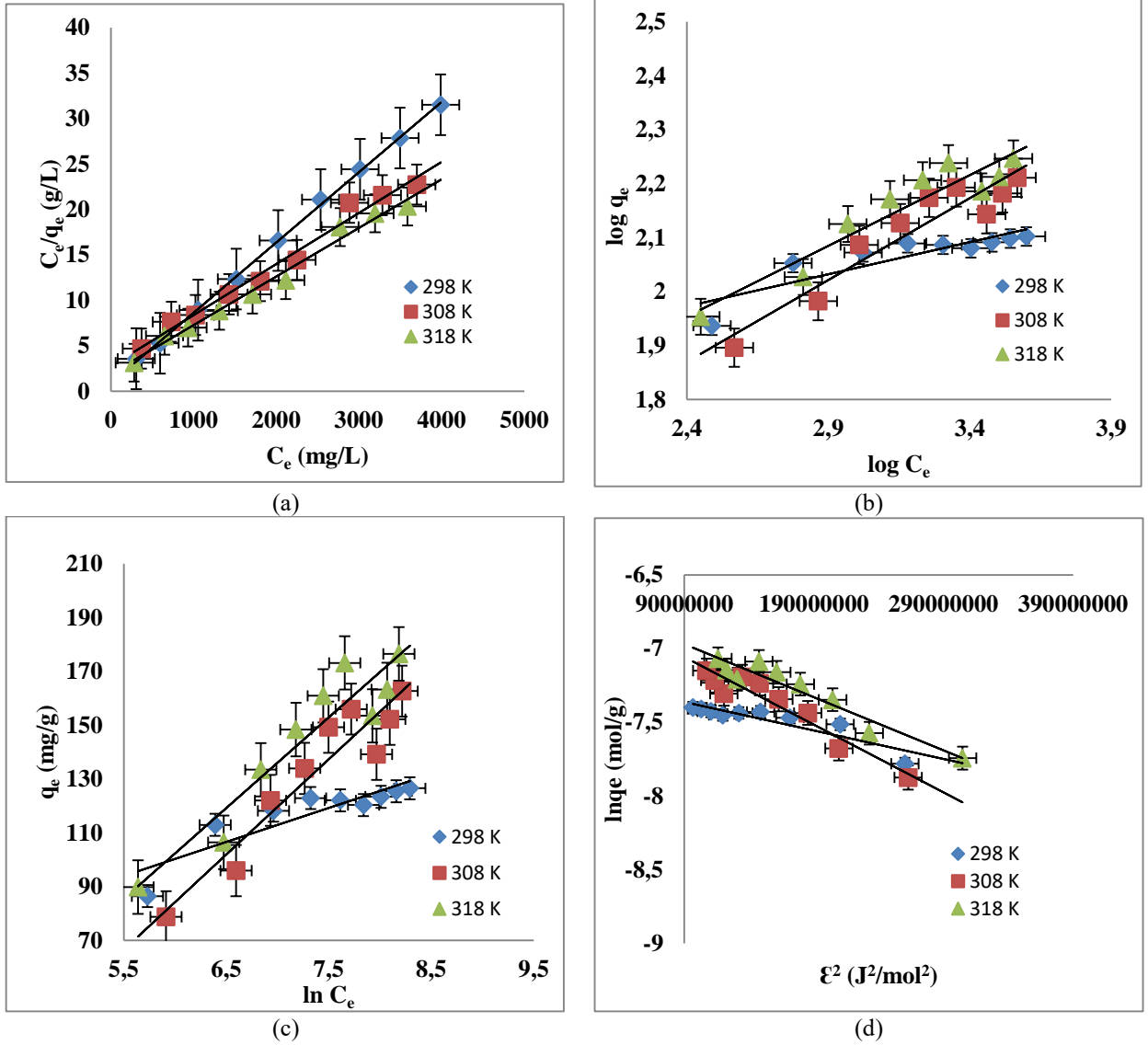
Bu denklemlerde ε Polanyi potansiyeli, K_{DR} ise ortalama adsorpsiyon enerjisi ile bağlantılı izoterm sabitidir.

Temkin izotermi; Bu modele göre adsorbat ve adsorbanın etkileşimi nedeniyle yüzey kaplamasının arttığı ve bunun sonucunda katmandaki moleküllerin adsorpsiyon ısısının lineer olarak azaldığı düşünülmektedir [37]. Bu özellikler, Denklem 11'de verilen matematiksel model ile temsil edilir.

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

Burada b_T adsorpsiyon ısı, K_T dengeleme sabitidir. b_T ve K_T değerleri, q_e'ye karşı C_e çizilerek hesaplandı. Adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 6'da ve adsorpsiyona bağlı değişkenler Tablo 2'de verilmiştir.

Şekil 5'te görüldüğü gibi, uzaklaştırma kapasitesinin (q_e) başlangıçta hızla arttığı ve daha sonra Pb²⁺ konsantrasyonundaki artışla yavaşladığı ve dengeye ulaştıktan sonra sabit kaldığı görülmektedir. Pb²⁺ iyonu için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izoterm modellerine uygun adsorpsiyon dengeleme verileri sırasıyla Şekil 6a, 6b, 6c ve 6d'de verilmiştir. Belirtilen izoterm modellerine göre hesaplanan değişkenler Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde, R² bazında Langmuir modelinin Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için en iyi izoterm modeli olduğu görülmektedir. Bu modelin uygunluğu, işlemin kimyasal adsorpsiyonunu ve olası tersinmezliğini doğrular.



Şekil. 6. MT üzerinde Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda, (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) Dubinin-Radushkevich, izoterm grafikleri

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda MT üzerinde Pb^{2+} 'nın adsorpsiyonu için izoterm sabitler

	Constants	298 K	308 K	318 K
Langmuir	K_L (L/mg)	0.0085	0.0020	0.0028
	q_{max} (mg/g)	129.87	178.57	188.68
	% giderim	31.89	39.79	42.91
	R^2	0.9996	0.9997	0.9996
Freundlich	n	8.43	3.30	3.82
	K_f	48.78	13.85	21.17
	R^2	0.8505	0.9310	0.9587
Temkin	K_T (L/g)	6.82	0.03	0.05
	b_T (j/mol)	195.70	72.33	78.41
	R^2	0.8717	0.9607	0.9808
D-R	K_{D-R}	2.10^{-9}	5.10^{-9}	4.10^{-9}
	E (kj/mol)	15.81	10.00	11.18
	R^2	0.8985	0.9630	0.9833

Langmuir koşullarının geçerli olduğu varsayılarak, MT üzerindeki en yüksek Pb^{2+} uzaklaştırma kapasitesi sırasıyla 298, 308 ve 318 K'da 129,87, 178,57 ve 188,68 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu, tek katmanlı bir kaplamayı ifade eder.

Bu özellik, MT'nin Pb^{2+} iyonları için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Adsorplanmış Pb^{2+} iyonları için bilimsel makalelerdeki benzer çalışmalar incelendiğinde elde edilen sonuçların

oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada bulunan adsorpsiyon kapasiteleri, Tablo 3'te verilen bilimsel makalelerdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. MT üzerindeki Pb²⁺ iyon adsorpsiyon kapasitesi, benzer adsorbanlar kullanılarak bulunan değerlere yakın veya daha iyi bulunmuştur. Bu, MT'nin adsorpsiyon işlemlerinde umut verici bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 3. Pb²⁺ uzaklaştırılmasında MT ile diğer adsorban maddelerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Zeolite	20.72	[38]
Kireç taşı (Malezya)	263.13	[25]
Celtek kili	18.08	[39]
Kaolin (Bandırma)	31.75	[40]
Fe ³⁺ modifiye killi kireçtaşı	184.4	[41]
Demir kamışı kompozit	38.3	[42]
Polianilin-kitosan kompozit	16.07	[43]
Ham demirhindi tohumları	16	[44]
Ham Cassia fistül tohumları	13.22	[45]
Midyat taşı	129.87 (298K) 178.57 (308K) 188.68 (318K)	Bu çalışma

3.5 Termodinamik çalışmaları

MT tarafından Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması sırasında sıcaklığın etkisinin incelenmesi, uzaklaştırma işleminin temel termodinamik fonksiyonları olan Serbest enerji (ΔG), Entalpi (ΔH°) ve Entropi (ΔS°) parametrelerinin değerlendirilmesine yardımcı oldu. Serbest enerji değişim değerleri (ΔG°) Denklem 12 kullanılarak hesaplandı.

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

Burada K_e^0 dengeleme sabitidir ve Denklem 13 kullanılarak hesaplandı [46]. Bu denklem, en iyi izoterm modelinden elde edilen denge sabitini (K) boyutsuz bir termodinamik denge sabitine dönüştürür.

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

Bu denklemde, $[\text{Adsorbat}]^0$ adsorbat standart konsantrasyonudur, M adsorbat molekül ağırlığıdır ve γ , adsorbat çözeltisi seyreltildiğinde üniter aktivite katsayısıdır.

Denklem 14'e göre, ΔS° ve ΔH° , $\ln K_e^0 - 1/T$ grafiğinin kesişiminden ve eğiminden elde edilebilir.

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

Termodinamik değişkenler, tersinir süreçler olarak MT üzerinde Pb²⁺ adsorpsiyonu dikkate alınarak hesaplandı. Tablo 4'te verilen değerler incelendiğinde dağılım sabitinin ($\ln K_d$) sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça Pb²⁺ iyonu için uzaklaştırma kapasitesinin arttığı tespit edildi. Negatif ΔG° değerleri, MT

kullanılarak Pb²⁺ iyonunun uzaklaştırılmasının termodinamik olarak uygun ve doğal bir süreç olduğunu gösterir. Artan sıcaklıkla ΔG° 'deki azalma, Pb²⁺ iyonu uzaklaştırma kapasitesinin sıcaklıkla arttığını gösterir. ΔH° 'nin pozitif değeri (+16.63 kJ mol⁻¹), MT'de Pb²⁺'nin uzaklaştırılmasının endotermik bir süreç olduğunu gösterir.

Tablo 4. MT'de Pb²⁺ adsorpsiyonunun hesaplanan Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değerleri

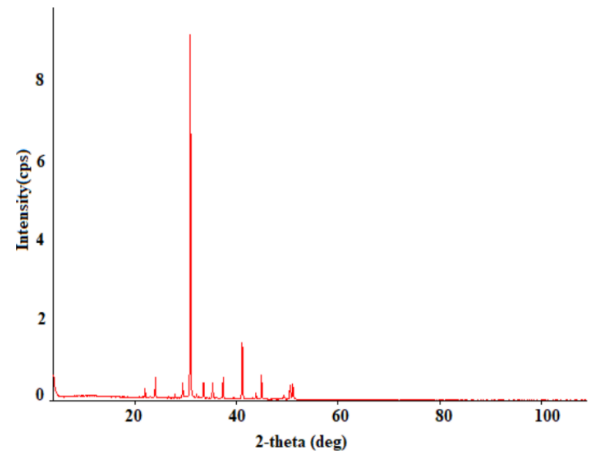
Metal	Temperature (K)	lnKd	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Pb ²⁺	298	7.868	-32.63	16.63	109.54
	308	8.107	-33.72		
	318	8.199	-34.82		

ΔS° 'nin pozitif değeri, sıvı/katı arayüzündeki serbestlik derecesinin çıkarma işlemi boyunca arttığını gösterir [47]. Pb²⁺ adsorpsiyonu sırasında, pozitif ΔS° (+109.54 J.mol⁻¹.K⁻¹) ile birlikte negatif ΔG° değerleri, adsorbat (MT) özelliklerinin sıvı-katı arayüzünde rastgeleliği arttırdığını gösterir. Bu durumda, uzaklaştırma işlemi boyunca adsorbat ve adsorbanda bazı yapısal değişikliklerle birlikte bir dissosiyatif mekanizma meydana gelebilir [48].

3.6 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası malzemenin analizi

3.6.1 X-ışını kırınım analizi

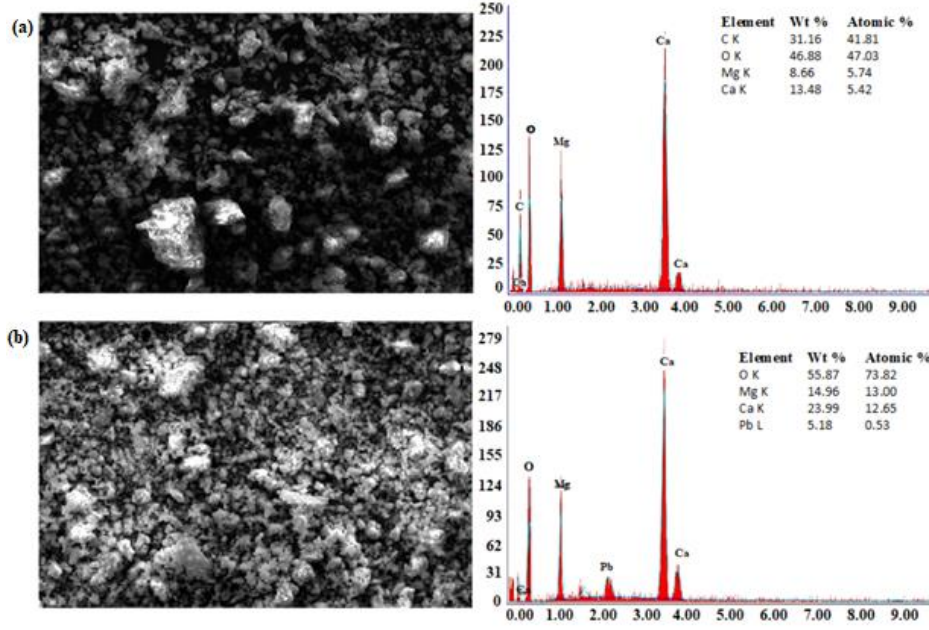
Adsorban malzemenin kristal yapısı, adsorpsiyon deneylerinden önce XRD ile analiz edilmiştir. MT'nin XRD modeli, malzemenin kristal yapısının karakteristik keskin ve dar tepe noktalarını gösterir (Şekil 7). Baskın çizgiler ($2\theta = 30,9^\circ$) dolomite (CaMg(CO₃)₂) atfedilir. SiO, SiO₂ ve MgO fazlarından dolayı küçük yoğunluk pikleri de gözlemlendi.



Şekil 7. MT'nin X-ışını kırınım grafiği

3.6.2 SEM/EDS ve yüzey alanı analizi

Uzaklaştırma işlemi sırasında, MT yüzeyindeki değişiklik, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. SEM mikrograflarına (Şekil 8a) bakıldığında, Midyat taşının çok çeşitli boyutlarda düzensiz ve köşeli şekillerde parçacıklar oluşturduğu görülmektedir. Tek noktali BET N₂ adsorpsiyon yöntemiyle Midyat taşının yüzey alanı 15.848 m²g⁻¹ olarak ölçülmüştür.



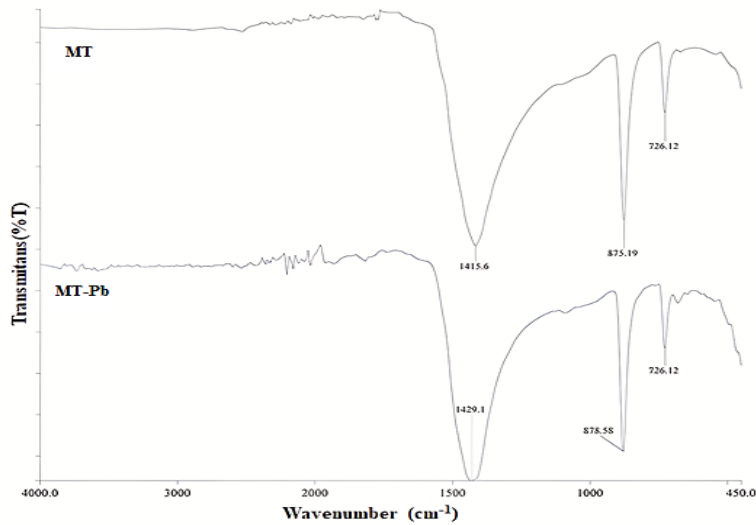
Şekil 8. MT'nin SEM ve EDS mikrofrafı: a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası

Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonundan sonraki görüntülerde (Şekil 8b), Midyat taşının yüzey özelliklerinin değişmesiyle büyük kristal yapılar üzerinde küçük kümelenmiş yapılar görülmektedir. Bu durum; Pb²⁺ adsorpsiyonu sırasında yüzeyde yeni kimyasal yapıların oluştuğunu açıklar. MT yüzeyinde meydana gelen bu olay, sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması sırasında bir çözünme-çökeltme mekanizmasının oluşması olarak ifade edilebilir [49]. Parçacıkların EDS analizi ile belirlenen MT'nin kimyasal bileşimi (Şekil 8a), yüksek miktarlarda Ca (%13.49), Mg (%8.66) ve O (%46.69) gösterir. Bu, MT'de kalsit ve dolomit varlığına bağlanmaktadır. Adsorpsiyondan sonra MT'nin kimyasal bileşiminde önemli değişiklik olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon öncesine göre Ca oranının %23.99'a, Mg oranının %14.96'ya, O oranının ise %55.87'ye çıktığı ve adsorpsiyon öncesinde görülmeyen Pb

oranının ise adsorpsiyondan sonra %5,18 olduğu görülmektedir.

3.6.3 FTIR analizi

FTIR, MT yüzeyinde metal iyonlarının adsorbana bağlanmasına yardımcı olacak fonksiyonel grupları (amin, amid, hidroksil gibi) belirlemek için kullanıldı, yani potansiyel adsorpsiyon bölgeleri FTIR spektrumları daha önce kaydedildi ve Pb²⁺ çıkarıldıktan sonra (Şekil 9). 1415 cm⁻¹'de tanımlanan tepe, O-H titreşimleri olarak farklı fonksiyonel grupları ifade ederken, 875 cm⁻¹ ve 726 cm⁻¹'deki tepe -CH gerilmesini açıklar. Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine, bu fonksiyonel grupların tepe konumlarında hafif kaymalar gözlemlendi. Örneğin, 1415.6 cm⁻¹'de gözlemlenen pik, adsorpsiyondan sonra 1429.1 cm⁻¹'e kaymıştır.



Şekil 9. MT ve MT-Pb'nin FTIR spektrumları

3.7 Desorpsiyon çalışmaları

Malzemelerin yeniden kullanılabilirliği, ayırma prosesi ekonomisinin iyileştirilmesinde muhtemelen önemli bir faktör olacaktır. Büyük bir desorpsiyon potansiyeli, malzemenin yeni adsorpsiyon süreçlerinde yeniden kullanılabilmesi anlamına gelir. Adsorbandan kurşun desorpsiyonunu değerlendirmek için adsorban bilinen miktarda metal iyonu yüklenerek, ardından 150 mL Milli-Q su ile yıkanarak ve 24 saat boyunca 323 K'de bir fırında kurutularak gerçekleştirilmiştir. Bu süreden sonra materyaller, kurşun geri kazanımı için 0,1 mol/L HCl solüsyonuna (50 mL) batırıldı. Elde edilen değerler Tablo 5'te verilmiştir.

Asitli ortamda bile desorbe edilen kurşunun düşük yüzde değerleri gözlemlendi. Bu sonuç, MT tarafından güçlü kurşun adsorpsiyonunu gösterir, böylece sözde ikinci derece kinetik ve entalpiden elde edilen bulguları destekler. Desorpsiyon yüzdesi, MT'nin yeni adsorpsiyon fazları için olası bir yeniden kullanımı için tatmin edici olarak kabul edilmedi.

Table 5. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Değerleri. (Başlangıç Konsantrasyonu; 3000 mg/L)

Material	Metal ion	% Adsorption	% Desorption
MT	Pb ²⁺	86.58	28.86

4 Sonuç

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Pb²⁺ iyonunun uzaklaştırılmasında adsorban olarak Midyat taşı kullanılmıştır. Herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmayan Midyat taşı, Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonunda çok iyi bir adsorpsiyon performansı göstermiştir (129,87 (298 K), 178,57 (308 K), 188,68 (318 K) mg.g⁻¹). Midyat taşı ile Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için en yüksek uzaklaştırma kapasitesi, çözeltinin doğal pH (pH 4,23) ortamında gerçekleştirilmiştir. Denge çalışması, sistemin Langmuir izoterm modelini diğer modellerden daha iyi takip ettiğini gösterdi. Kinetik çalışmalar, Pb²⁺ iyonunun çıkarılmasının Yalancı İkinci Derece denklemine uyduğunu göstermiştir. Hesaplanan termodinamik değişkenler, uzaklaştırma işleminin fizibilitesini ve doğal yapısını gösterdi. Entropi değişikliğinin pozitif değeri, Pb²⁺ için katı-çözelti arayüzünde iyileştirilmiş rastgelelik gösterdi. SEM/EDS, FT-IR analizi Midyat taşının adsorpsiyondan önce ve sonra belirgin bir farklılık gösterdiğini doğruladı. Bu morfolojik ve yapısal değişiklikler, sedimentasyon reaksiyonu ile bağlantılı adsorpsiyonun, sulu çözeltilerden Pb²⁺ uzaklaştırma mekanizmasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, MT'nin önemli adsorpsiyon kapasitesinin yanı sıra düşük maliyeti ve bolluğu nedeniyle sulu çözeltilerden Pb²⁺'ı uzaklaştırmak için etkili bir madde olduğu sonucuna varılabilir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] I. Acosta-Rodríguez, A. Rodríguez-Pérez, N. C. Pacheco-Castillo, E. Enríquez-Domínguez, J. F. Cárdenas-González and V. M. Martínez-Juárez, Removal of Cobalt (II) from Waters Contaminated by the Biomass of Eichhornia crassipes. *Water*, 13(13), 1725, 2021. <https://doi.org/10.3390/w13131725>.
- [2] S. Babel and T. A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3), 219-243, 2003.
- [3] S. Pandey and J. Ramontja, Natural bentonite clay and its composites for dye removal: current state and future potential. *American Journal of Chemistry and Applications*, 3(2), 8-19, 2016.
- [4] C. L. Văcar, E. Covaci, S. Chakraborty, B. Li, D. C. Weindorf, T. Frențiu and D. Podar, Heavy metal-resistant filamentous fungi as potential mercury bioremediators. *Journal of Fungi*, 7(5), 386, 2021. <https://doi.org/10.3390/jof7050386>.
- [5] V. Prabhu, S. Lee and H. L. Clack, Electrostatic precipitation of powdered activated carbon and implications for secondary mercury adsorption within electrostatic precipitators. *Energy & Fuels*, 25(3), 1010-1016, 2011.
- [6] R. V. Hemavathy, A. Saravanan, P. S. Kumar, D. V. N. Vo, S. Karishma, and S. Jeevanantham, Adsorptive removal of Pb (II) ions onto surface modified adsorbents derived from Cassia fistula seeds: Optimization and modelling study. *Chemosphere*, 283, 131276, 2021.
- [7] P. Ozpınar, C. Dogan, H. Demiral, U. Morali, S. Erol, C. Samdan, D. Yıldız, and I. Demiral, Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis. *Renewable Energy*, 189, 535-548, 2022.
- [8] S. Erol, Process Model Development of Lithium-ion Batteries—An Electrochemical Impedance Spectroscopy Simulation. *Sakarya University Journal of Science*, 24(6), 1191-1197, 2020.
- [9] Y. Koç, U. Morali, S. Erol, and H. Avci, Investigation of electrochemical behavior of potassium ferricyanide/ferrocyanide redox probes on screen printed carbon electrode through cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(6), 1895-1915, 2021.
- [10] A. Saravanan, P. S. Kumar, P. R. Yaashikaa, S. Karishma, S. Jeevanantham, and S. Swetha, Mixed biosorbent of agro waste and bacterial biomass for the separation of Pb (II) ions from water system. *Chemosphere*, 277, 130236, 2021.
- [11] S. N. H. Azmi, M. Al-Balushi, F. Al-Siyabi, N. Al-Hinai, and 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*, 32(7), 2931-2938, 2020.
- [12] A. B. Rakhym, G. A. Seilkhanova and T. S. Kurmanbayeva, Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. *Materials Today: Proceedings*, 31, 482-485, 2020.
- [13] S. Kaushal, N. Kaur, M. Kaur and P. P. Singh, Dual-Responsive Pectin/Graphene Oxide (Pc/GO) nanocomposite 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*, 403, 112841, 2020.
- [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*, 1-14, 2022.
- [15] A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche and J. P. Basly, Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1001-1008, 2009.
- [16] M. E. Malool, M. KeshavarzMoraveji and J. Shayegan, Hydrothermal carbonization of digested sewage sludge coupled with Alkali activation: Integrated approach for sludge handling, optimized production, characterization and Pb (II) adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 104203, 2022.
- [17] C. Ren, X. Ding, W. Li, H. Wu and H. Yang, Highly efficient adsorption of heavy metals onto novel magnetic porous composites modified with amino groups. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(6), 1865-1875, 2017.
- [18] S. Kaushal, S. K. Mittal and P. Singh, Developments in Synthesis, Characterization and Applications of Composite Ion-exchange Materials: A Review. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(4), 1726, 2017.
- [19] Y. Altunkaynak, M. Canpolat and Ö. Yavuz, Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution using orange peel waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 1-12, 2021.
- [20] S. Bhardwaj and T. Sarkar, Core-shell type magnetic Ni/NiO nanoparticles as recyclable adsorbent for Pb (II) and Cd (II) ions: One-pot synthesis, adsorption performance, and mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 113, 223-230, 2020.
- [21] J. M. Zachara, C. E. Cowan and C. T. Resch, Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et cosmochimica acta*, 55(6), 1549-1562, 1991. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90127-Q](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90127-Q).
- [22] J. A. Davis, C. C. Fuller and A. D. Cook, A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), 1477-1490, 1987. <https://doi.org/10.1016/0016->
- [23] A. Rana, P. Kalla, H. K. Verma and J. K. Mohnot, Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. *Journal of cleaner production*, 135, 312-331, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.126>.
- [24] V. V. D. S. Guillarduci, J. P. D. Mesquita, P. B. Martelli and H. D. F. Gorgulho, Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química nova*, 29, 1226-1232, 2006.
- [25] H. B. Aziz, M. N. Adlan, and K. S. Ariffin, Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone. *Bioresource technology*, 99(6), 1578-1583, 2008.
- [26] A. Sdiri, T. Higashi, F. Jamoussi, and S. Bouaziz, Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *Journal of Environmental management*, 93(1), 245-253, 2012.
- [27] S. Ilhan, A. Cabuk, C. Filik and F. Caliskan, Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass. *Trakya Univ J Sci*, 5(1), 11-17, 2004.
- [28] Z. Aksu and İ. A. İsoğlu, Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process biochemistry*, 40(9), 3031-3044, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004>
- [29] I. Kara, D. Tunc, F. Sayin and S. T. Akar, Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn (II) and Co (II) removal. *Applied clay science*, 161, 184-193, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.027>.
- [30] I. A. Mohammed, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed and M. S. Mastuli, Physicochemical modification of chitosan with fly ash and tripolyphosphate for removal of reactive red 120 dye: statistical optimization and mechanism study. *International journal of biological macromolecules*, 161, 503-513, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.069>.
- [31] N. J. Vickers, Animal communication: when i'm calling you, will you answer too?. *Current biology*, 27(14), R713-R715, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.05.064>.
- [32] Y. A. Neolaka, Y. Lawa, J. N. Naat, A. A. Riwu, M. Iqbal, H. Darmokoesoemo and H. S. Kusuma, The adsorption of Cr (VI) from water samples using graphene oxide-magnetic (GO-Fe₃O₄) synthesized from natural cellulose-based graphite (kusambi wood or *Schleichera oleosa*): Study of kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 6544-6556, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.040>.
- [33] Y. A. Neolaka, Y. Lawa, J. N. Naat, A. A. P. Riwu, H. Darmokoesoemo, G. Supriyanto and H. S. Kusuma, A Cr (VI)-imprinted-poly (4-VP-co-EGDMA) sorbent prepared using precipitation polymerization and its application for selective adsorptive removal and solid phase extraction of Cr (VI) ions from electroplating industrial wastewater. *Reactive and Functional Polymers*, 147, 104451, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104451>.
- [34] M. R. Abukhadra, F. M. Dardir, M. Shaban, E. A. Ahmed, and M. F. Soliman, Superior removal of Co²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite; preparation,

- application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 358-368, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.085>.
- [35] M. Kragović, A. Daković, M. Marković, J. Krstić, G. D. Gatta, and N. Rotiroti, Characterization of lead sorption by the natural and Fe (III)-modified zeolite. *Applied Surface Science*, 283, 764-774, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.016>.
- [36] Y. Man, B. Wang, J. Wang, M. Slaný, H. Yan, P. Li and X. Feng, Use of biochar to reduce mercury accumulation in *Oryza sativa* L: A trial for sustainable management of historically polluted farmlands. *Environment International*, 153, 106527, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106527>.
- [37] M. Khajeh, S. Laurent and K. Dastafkan, Nanoadsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media). *Chemical reviews*, 113(10), 7728-7768, 2013. <https://doi.org/10.1021/cr400086v>.
- [38] D. A. Sruamsiri, and M. Ogawa, Adsorption of Pb²⁺ on a layered alkali titanate from water. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 950(1), 012040, 2022.
- [39] A. Sari, M. Tuzen, and M. Soylak, Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 41-46, 2007.
- [40] A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, and M. Soylak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, 149(2), 283-291, 2007.
- [41] S. He, Y. Li, L. Weng, J. Wang, J. He, Y. Liu and Z. Zhang, Competitive adsorption of Cd²⁺, Pb²⁺ and Ni²⁺ onto Fe³⁺-modified argillaceous limestone: Influence of pH, ionic strength and natural organic matters. *Science of the Total Environment*, 637, 69-78, 2018.
- [42] S. Zhu, S. H. Ho, X. Huang, D. Wang, F. Yang, L. Wang and F. Ma, Magnetic nanoscale zerovalent iron assisted biochar: interfacial chemical behaviors and heavy metals remediation performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 9673-9682, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00542>.
- [43] R. Karthik and S. Meenakshi, Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 263, 168-177, 2015.
- [44] R. Jayasree, P. S. Kumar, A. Saravanan, R. V. Hemavathy, P. R. Yaashikaa, P. Arthi and K. C. Choi, Sequestration of toxic Pb (II) ions using ultrasonic modified agro waste: Adsorption mechanism and modelling study. *Chemosphere*, 285, 131502, 2021.
- [45] R. V. Hemavathy, A. Saravanan, P. S. Kumar, D. V. N. Vo, S. Karishma and S. Jeevanantham, Adsorptive removal of Pb (II) ions onto surface modified adsorbents derived from *Cassia fistula* seeds: Optimization and modelling study. *Chemosphere*, 283, 131276, 2021.
- [46] E. C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J. C. Moreno-Piraján and 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*, 273, 425-434, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.
- [47] 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*, 37(1), 192-2, 1998. <https://doi.org/10.1021/ie9703898>.
- [48] K. G. Akpomie, F. A. Dawodu and K. O. Adebowale, Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, 54(3), 757-767, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.025>.
- [49] G. De Angelis, L. Medeghini, A. M. Conte and S. Mignardi, Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1497-1506, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.085>.

