

Bakır(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Atık Portakal Kabuğu İle Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar

Mutlu CANPOLAT*¹, Yalçın ALTUNKAYNAK², Ömer YAVUZ³

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

³Dicle Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: *¹drmutlucanpolat@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3771-6737>

e-posta: ²altunkaynak4772@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2562-9297>

e-posta: ³omeryavuz21@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7706-1878>

Geliş Tarihi: 10.04.2022

Kabul Tarihi: 09.06.2022

Öz

Anahtar kelimeler

Portakal kabuğu;
Adsorpsiyon;
Bakır;
İzoterm;
Kinetik

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cu²⁺ iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla atık portakal kabuğu (APK) değerlendirildi. Portakal kabuğunun karakterizasyonu, yüzey morfolojisi için taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS) ve yüzey fonksiyonel grupları için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile incelendi. Farklı sıcaklıklarda bulunan kinetik değerler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve parçacık içi difüzyon modeli denklemlerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon sürecini daha iyi anlamak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermelerinin uygulanabilirliği değerlendirildi. Bakırın uzaklaştırılması yalancı ikinci dereceden kinetik model ile Langmuir izoterm modelini takip etti. Cu²⁺ için uzaklaştırma kapasitesi 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 7.74, 7.98 ve 8.84 mg/g olarak elde edilmiştir. Cu²⁺ iyonlarının Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon ısı (ΔH°) ve entropisi (ΔS°) için termodinamik veriler sırasıyla -16.76 kJ/mol, 29.43 kJ/mol ve 154.79 J/mol olarak bulundu.

Studies on the Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Properties of Waste Orange Peel in the Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions

Abstract

Keywords

Orange Peel;
Adsorption;
Copper;
Isoterm;
Kinetic

Waste orange peel (APK) was tested for its ability to remove Cu²⁺ ions from aqueous solutions in this study. The orange peel was characterized using scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) for surface morphology and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) for surface functional groups. At various temperatures, the kinetic data was applied to the pseudo first order, pseudo second order, Weber-Morris diffusion model, and Elovich kinetic equations. The applicability of Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherms was investigated to better understand the adsorption process. Following the elimination of copper, pseudo second order kinetics and the Langmuir model of isotherms were used. At 298, 308, and 318 K, the adsorption capacities for Cu (II) were 7.74, 7.98, and 8.84 mg/g, respectively. The Gibbs free energy (ΔG°), heat of adsorption (ΔH°), and entropy (ΔS°) of Cu(II) ions were identified using thermodynamic data. It was discovered that the values were -16.76 kJ/mol, 29.43 kJ/mol, and 154.79 J/mol, respectively.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Dünyadaki sanayileşme ve kentleşme derecesinin artmasıyla birlikte ağır metal kirliliği artmış ve tüm canlılar için çok ciddi tehlikeler oluşturmuştur

(Ofudje *et al.* 2021). Ağır metallerin suya salınması ciddi bir sorundur. Sonuç olarak, özellikle içme suyu kaynaklarında, tarımsal topraklarda, gıda maddelerinde ve hatta atık sularda ağır metallerin

maksimum miktarına, katı sınırlar getirilmiştir (Altunkaynak 2022). Cu^{2+} , insanların metabolizmaları için gerekli bir eser elementtir, ancak vücutta aşırı birikimi vücut fonksiyonlarını bozabilir (Huang *et al.* 2017).

Ağır metaller, diğer ayırma yöntemlerinin yanı sıra elektrokimyasal teknikler, biyolojik işlemler, iyon değişimi ve adsorpsiyon teknikleri kullanılarak atık sudan uzaklaştırılmıştır (Brinza *et al.* 2009, Ofudje *et al.* 2013). Bu teknikler arasında adsorpsiyon, en uygun maliyetli, kullanımı kolay ve faydalı olanıdır. Canlılar için zararlı olan ağır metaller, kil, saman, aktif karbon ve bitki atıkları dahil olmak üzere birçok doğal adsorban kullanılarak atık sulardan uzaklaştırılmıştır (Ledin 2000).

Ekonomik değeri çok düşük olan tarımsal atıkların çevreye atılması ile genel olarak ciddi anlamda çevre kirliliği oluşur. 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. Bu tarımsal atıklardan portakal kabukları (PK); selüloz, hidrokarbonlar ve çeşitli hidroksil fonksiyonel gruplara sahip renklerden oluşur. Polifenoller, riboflavin, tiamin, flavonoidler ve pektin, anahtar fonksiyonel gruplara sahip bileşikler arasındadır (Azzam *et al.* 2016, Bhatti *et al.* 2009). Atık portakal kabukları, gıda işleme endüstrileri ve evsel atıklardan temin edilerek geri dönüşüme kazandırılabilir. Bu şekilde adsorpsiyon çalışmalarında oldukça fazla tercih edilen bir adsorban malzeme olarak kullanılabilir (Altunkaynak and Canpolat 2022). Günümüzde, tarımsal atıkların büyük bir çoğunluğunda olduğu gibi, portakal kabukları da çevreye atılarak ekosistemi kirletiyor. Karbonca zengin tarımsal atıkların toplanması ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmasıyla, tarımsal atıkların ekonomik değeri artacak ve bu atıkların çevre kirliliği üzerindeki olumsuz etkileri azalacaktır (Gavrilescu *et al.* 2004, Altunkaynak *et al.* 2021).

Tarımsal atıkların hem çevre kirliliğine neden olması hem de sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında yüksek maliyetli malzemelere alternatif olmalarından dolayı bu çalışmayı

gerçekleştirdik. Literatürde ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalar arasında kimyasal işleme tabi tutulmadan, doğal portakal kabuğu atıkları ile bakır iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu çalışmada, Cu^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için etkin bir adsorban olarak ham portakal kabuklarının etkinliği incelenmiştir. Araştırmadan elde edilen veriler kullanılarak, portakal kabuğunun Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırma kapasitesi, adsorpsiyonun izoterm, kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplandı.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Adsorban

Çalışmada adsorban olarak kullanılan APK'ları Antalya ilindeki marketlerden temin edilmiştir. Toplanan kabuklardaki kalıntıları ve asılı kalan yabancı maddeleri uzaklaştırmak için kabuklar önce damıtık suda temizlendi, ardından nem içeriğini ortadan kaldırmak için oda sıcaklığında kurutuldu. Bir karıştırıcıda ince bir toz halinde dövülmeden önce kurutuldu ve 100 mikronda elendi. Bu şekilde hazırlanan APK'ları başka herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan çalışmalarda kullanılmıştır.

2.2 Metal İyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sırasında kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma-Aldrich'den temin edildi. Cu^{2+} iyon çözeltileri, $Cu(NO_3)_2$ 'in saf suda çözülmesiyle elde edildi. Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri kullanıldı.

2.3 Portakal Kabuğu Karakterizasyonu

Numuneler, Şekil 1'de gösterildiği gibi 1.10^{-3} Pa vakum basıncında, 300 μm bar uzunluğunda, 30 kV çalışma voltajında ve 120x büyütmede SEM-EDS kullanılarak karakterize edildi.

APK'larının FT-IR spektrumlarını adsorpsiyondan önce ve sonra kaydetmek için bir FT-IR spektrofotometresi kullanıldı (Perkin Elmer Precisely Spectrum One modeli). Şekil 2' de APK'nın FT-IR spektrumlarını görülmektedir.

Spesifik yüzey alanı, düşük sıcaklıkta N₂ sorpsiyonunda Brunauer, Emmett ve Teller (BET) analizi kullanılarak ölçüldü.

2.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında, 10 ila 120 dakika arasında değişen karıştırma süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde çeşitli konsantrasyonlarda 25 mL Cu²⁺ iyon çözeltisi içeren kapaklı bir konik şişeye 0,5 g APK ilave edildi. Daha sonra şişeler, sıcaklık ve zamanlama kontrolleri ile bir çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Karışım, berrak fraksiyonu elde etmek için dengeleme süresinden sonra santrifüjlendi. Adsorplanmamış Cu²⁺ iyon konsantrasyonunu değerlendirmek için Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Agilent Analyst AAS 400 modeli) kullanıldı.

Adsorplanan her iyonun miktarı Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Dengede APK'nın kütle birimi başına Cu²⁺ alım miktarı q_e (mg/g) ile verilir. Cu²⁺'nin başlangıç ve denge konsantrasyonları C_i ve C_e'dir (mg/L). Çözelti hacmi V (L) ve APK kütlesi m (g)'dir.

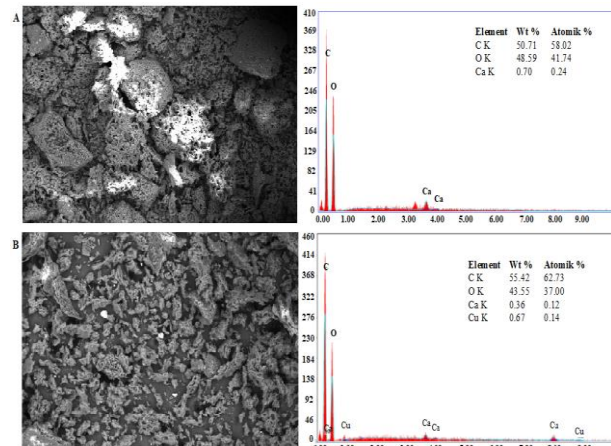
3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu

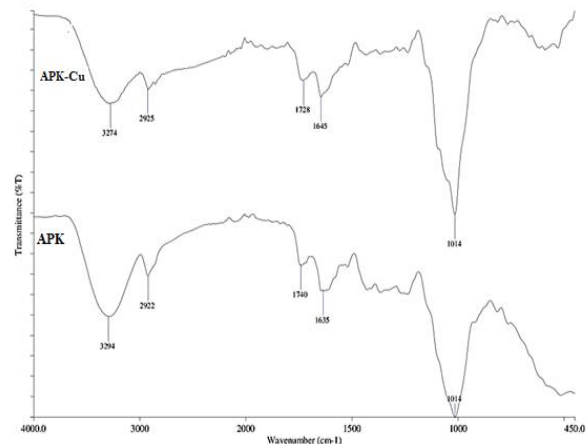
Yüzey morfolojisi ve APK'larının adsorpsiyon öncesi ve sonrası modifikasyonları SEM/EDS kullanılarak araştırıldı. Düzensiz formlara ve geniş bir boyut aralığına sahip parçacıkların varlığı, Şekil 1A'da adsorpsiyondan önce APK'ların SEM mikrograflarında görülebilir. Bu morfoloji, BET teorisi kullanılarak hesaplandığında 0.756 m²/g olarak hesaplandı. Şekil 1B'de gösterildiği gibi APK'ların şekli, Cu²⁺ adsorpsiyonundan sonra değişti ve daha büyük kristaller arasında dağılmış küçük kümelenmeler gösterdi. Cu²⁺ adsorpsiyonu için bu durum, yüzeyde yeni kimyasal türlerin oluşumunu gösterir. APK yüzeyindeki bu benzersiz model, sulu çözeltilerden Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasının bir

çözünürlük-sedimentasyon mekanizması içerdiğini göstermektedir (Shukla *et al.* 2005).

Sulu çözeltilerdeki Cu²⁺ iyonlarının adsorban maddeye tutunmasında etkin olarak rol alan amid, amin, karbonil ve hidroksil grubu gibi APK'nın olası tutunma bölgeleri, bir FT-IR analizi kullanılarak belirlendi. Şekil 2'de gösterildiği gibi, FT-IR spektrumları Cu²⁺ iyonunun adsorpsiyonundan önce ve sonra incelenmiştir. Adsorpsiyondan önce APK'nın FT-IR spektrumunda çeşitli yoğunluklara ve konumlara sahip fonksiyonel gruplar vardır. 3294 cm⁻¹ O-H, 1635 cm⁻¹ C=O ve 1014 cm⁻¹ C-O (ester veya karboksilik asit) gerilme titreşimleri bunlar arasındadır. APK'nın bu fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimlerinin gücü, adsorpsiyonun ardından Cu²⁺ iyonunun adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin vererek pozisyon değiştirdi. Örneğin 3294 cm⁻¹'deki titreşim bandı 3274 cm⁻¹'e düşerken, sırasıyla 2922 cm⁻¹ ve 1635 cm⁻¹'deki titreşim bantları 2925 ve 1645 cm⁻¹'e yükseldi.



Şekil 1. APK için EDS ve SEM mikrografisi: A) Adsorpsiyon öncesi B) Adsorpsiyon sonrası.

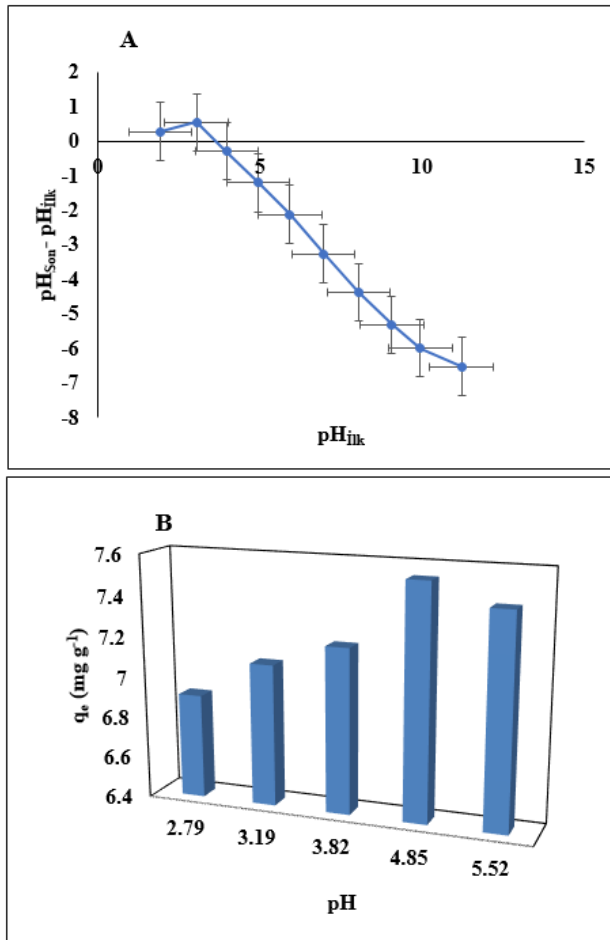


Şekil 2. APK ve APK-Cu'nin FT-IR spektrumları.

3.2. Seri Deneyler

3.2.1. pH'in Adsorpsiyona Etkisi

Biyokütle yüzeyinin nötr bir yüke sahip olduğu pH, sıfır yük noktası (PZC) olarak bilinir. APK'nın PZC'sini belirlemek amacıyla, farklı pH değerlerinde (1.89, 3.01, 3.94, 4.91, 5.89, 6.92, 8.00, 9.03, 9.91, 11.18) çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin iyonik kuvvetini değiştirmek için 0.1 mol/L KCl çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan çözeltilerin 50 mL'si üzerine 0.5 g APK ilave edilerek 30 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca çalkalandıktan sonra çözeltilerin son pH değerleri ölçüldü. Bu verilere dayalı olarak, son pH'a karşı ilk pH grafiği çizildi ve son pH sabit değerine karşılık gelen PZC'nin pH'ı 3.66 olarak tespit edildi (Şekil 3A) (Shukla *et al.* 2005).



Şekil 3. A) PZC grafiği. B) Cu²⁺ 'nin adsorpsiyonunda pH'in etkisi, (0.5 g APK, C₀ = 200 mg/L, pH 2.0 - 6.0, V= 25 mL)

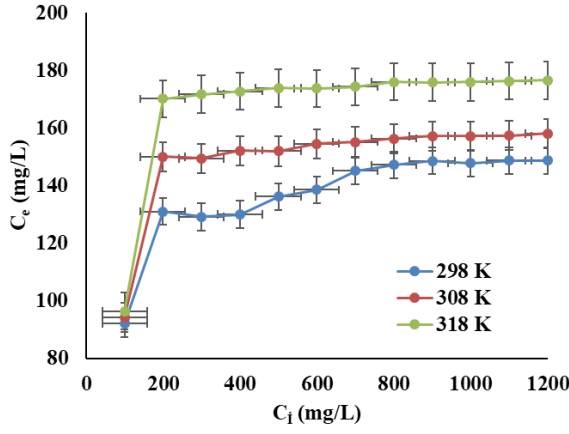
Çözelti pH'ı, adsorpsiyon işlemi sırasında metal iyon davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. pH 7'den sonra metal iyonları çökelmeye

başladığından, pH = 2 ile pH = 6 arasındaki farklı pH değerleri için adsorpsiyon miktarı araştırılarak en uygun çalışma pH ortamı belirlenmiştir. Seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak Cu²⁺ çözeltisinin farklı pH değerleri ayarlandı. pH'in adsorpsiyon üzerindeki etkisini test etmek için farklı pH'larda optimal konsantrasyonlarda Cu²⁺ iyon çözeltileri hazırlandı ve belirtilen optimum temas süreleri için çalkalandıktan sonra adsorbe edilmeden kalan Cu²⁺ iyonlarının konsantrasyonları AAS ile belirlendi (Şekil 3B). Daha düşük pH'da adsorpsiyondaki azalma, APK'nın adsorpsiyon bölgeleri için Cu²⁺ iyonları ile rekabet eden çözeltideki daha yüksek H⁺ konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır.

APK'nın yüzeyinde fonksiyonel grupların protonasyonu, düşük pH'larda tercih edilir ve bu da Cu²⁺ adsorpsiyonunun azalmasına neden olur. Çözeltinin pH'ı yükseldiğinde ve Cu²⁺ iyonları adsorbe edildiğinde bölgelerin deprotonasyonu gerçekleşir (Üstün 2009). Metal hidroksit çökmesini önlemek için çalışma koşulları, çözeltinin doğal pH'ı olan 4,85 te çalışıldı.

3.2.2. Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

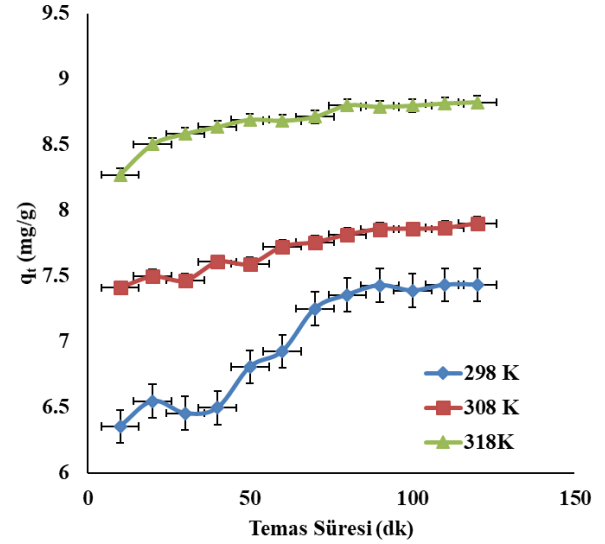
Adsorpsiyon kapasitesi, çözeltinin başlangıç derişiminden büyük ölçüde etkilenir. Bu etkiyi test etmek için, derişimleri 100 ila 1200 mg/L arasında değişen 25 mL Cu²⁺ metal iyonu çözeltileri 0,5 g APK ile karıştırıldı. Bir çalkalayıcı yardımıyla 298 ile 318 K arasında farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminin ardından adsorbe edilmemiş Cu²⁺ iyonunun miktarını belirlemek için AAS kullanıldı. Şekil 4, APK ile sulu çözeltiden uzaklaştırılan Cu²⁺ iyonlarının miktarı üzerindeki başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösterir. Adsorpsiyon, Cu²⁺ iyon çözeltisinin konsantrasyonu yükseldikçe belirli bir konsantrasyona kadar arttı ve sonra bunun ötesinde sabit kaldı. Bunun nedeni, APK'nin aktif bölgelerini doyuran Cu²⁺ iyonlarıdır (Li *et al.* 2018). Araştırmanın sonraki aşamalarında, elde edilen sonuçlara göre 200 mg/L Cu²⁺ iyon çözeltisi kullanıldı.



Şekil 4. APK ile Cu²⁺ iyonunun uzaklaştırılması üzerine başlangıç deriminin etkisi (0.5 g APK, V = 25 mL, C₀ = 100 -1200 mg/L).

3.2.3. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde, Adsorban ile metal iyonları arasındaki temas süresi, oldukça önemli bir faktördür. APK kullanılarak adsorpsiyonun ardından Cu²⁺ iyonunun derişiminin zamana bağlı değışimi, 200 mg/L Cu²⁺ iyon çözeltisi kullanılarak incelendi. Dengeyi süresini belirlemek için 10-120 dakikalık zaman aralıklarında çalışıldı. Çözeltinin doğal pH'ında (4.85) 0.5 g portakal kabuğu üzerine 25 mL Cu²⁺ iyon çözeltisi ilave edildi. Farklı zaman aralıklarında çözeltilerdeki metal iyonu derişimi AAS cihazı kullanılarak belirlendi. 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında, 200 mg/L Cu²⁺ iyon derişimi ile 10 - 120 dakika arasındaki farklı zaman aralıklarında elde edilen verilerden zamana karşı q_e grafiğinin çizilmesi ile denge temas süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. APK kullanılarak Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında temas süresinin etkisi. (0.5 g APK, V = 25 mL, C₀ = 200 mg/L ve pH = 4.85)

3.2.4. Kinetik Çalışmalar

APK kullanılarak Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında hız belirleyici adımın ve zamanın etkilerini araştırmak için farklı kinetik modeller üzerinde çalışıldı. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve parçacık içi difüzyon modelleri ile doğrusal olmayan kinetik denklemler sağlanmaktadır (Denklem 2, 3, 4,5) (Guo and Wang 2019, Ho and McKay 1998, Wu *et al.* 2009):

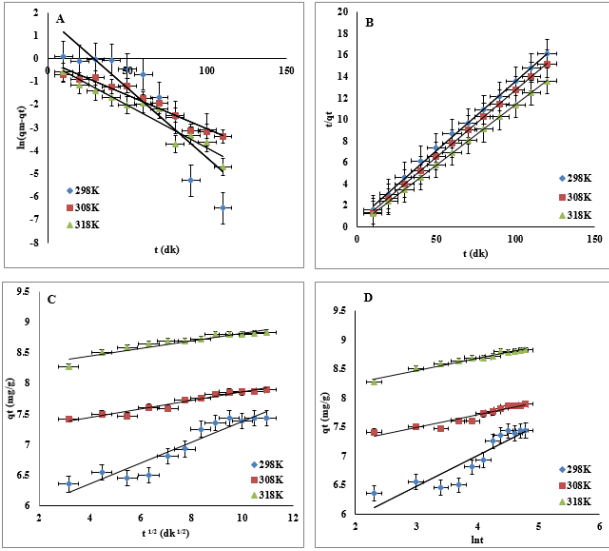
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

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

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

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

Burada q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarlardır. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller için adsorpsiyon hız sabitleri sırasıyla k₁ ve k₂'dir. Elovich denkleminde, α başlangıç adsorpsiyon hızı, β kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisidir. Weber-Morris denkleminde, K_d reaksiyon hızı sabiti ve C oluşturulan sınır tabakasının kalınlığı ile tanımlanan kesişme noktasıdır.



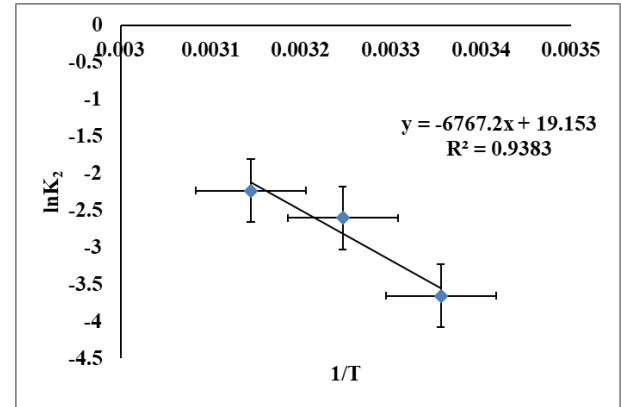
Şekil 6. APK üzerinde Cu^{2+} adsorpsiyonu (A) Yalancı birinci derece (B) Yalancı ikinci derece (C) Weber- Morris (D) Elovich modeli grafikleri (0.5 g APK, $C_0 = 200$ mg/L ve $V = 25$ mL).

Modellerin parametreleri, Şekil 6'da gösterildiği gibi 298, 308 ve 318 K için q_e 'ye karşı t 'nin doğrusal olmayan grafiklerinden tahmin edilebilir. APK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için kinetik parametreler Çizelge 1'de gösterilmiştir. Şekil 6A' da 298K de veriler incelendiğinde yaklaşık 70 dakikaya kadar yavaş sonrasında ise hızlı ve düzensiz bir azalmanın olduğu görülmektedir. Şekil 6 C ve Şekil 6 D' de ise 298 K değerleri belli yere kadar yatay dorurusal ilerlemekte ve daha sonra belli bir açıyla dikey olarak ilerlemektedir. Şekil 6 C ve Şekil 6 D incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu ancak zamanla değişim yavaş olduğu görülmektedir. Sonuç olarak Şekil 6 daki değerler incelendiğinde Yalancı birinci derece, Weber- Morris ve Elovich modellerinin 298 K hariç diğer değerler için uyumlu olduğu görülmektedir. Bu çalışma sonucunda elde edilen düşük R^2 değerleri, $q_{\text{Deneyse}}l$ ve q_{Teorik} değerleri incelendiğinde; yalancı birinci derece, parçacık içi difüzyon ve Elovich modellerinin Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu açıklamaya uygun olmadığını

göstermektedir. Bununla birlikte, nispeten yüksek R^2 değerleri (0.9'dan büyük) ve deneysel olarak tespit edilen değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi, yalancı ikinci derece modelin APK tarafından Cu^{2+} katyonlarının adsorpsiyon kinetiğini karşıladığını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte hesaplanan k_2 değerleri de artmaktadır. Bu durum, etkileşimlerin sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1'de gösterildiği gibi adsorpsiyon reaksiyon hız sabitleri (k_2) sıcaklık arttıkça artar. Bu sayılar kullanılarak aktivasyon enerjisini (E_a) elde etmek için Arrhenius denklemi (Denklem 6) kullanıldı. Arrhenius üstel faktörü A ve gaz sabiti R'dir. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için Şekil 7'deki Arrhenius eğrisinin eğimi kullanıldı. E_a , APK ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için 56.26 kJ/ mol olarak hesaplandı. Adsorpsiyon işleminin doğası ve kimyasal adsorpsiyonda yer alan kuvvetlerin 8.4 ila 83.7 kJ/ mol arasında değişen aktivasyon enerjilerine sahip olduğu gerçeği göz önüne alındığında, bu çalışmada hesaplanan E_a değerlerinin adsorpsiyonunu kontrol eden ana olay olarak aktif kemisorpsiyon olduğu belirlendi.

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



Şekil 7. Arrhenius eğrisi

Çizelge 1. APK kullanılarak Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasındaki kinetik değişkenler (298, 308 ve 318 K).

Yalancı Birinci Derece Modeli					Yalancı İkinci Derece Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	k ₁	q _e	Doğru denklemi	R ²	k ₂	q _e
298	y=-0.0608x+1.7884	0.7797	0,0608	5.9799	y=0.1292x+0.6475	0.9981	0.02578	7.7399
308	y=-0.0295x-0.1107	0.9453	0.0295	0.8953	y=0.1253x+0.2129	0.9998	0.07374	7.9808
318	y=-0.0370x-0,1802	0.9257	0.0370	0.8351	y=0.1125x+0.1185	1	0.1068	8.8889
Parçacık İçi Difüzyon Modeli					Elovich Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	K _d	C _b	Doğru denklemi	R ²	β	α
298	y=0.1684x+5.6923	0.9008	0.1684	5.6923	y=0.53x+4.887	0.8359	1.8868	5355.46
308	y=0.0687x+7.1667	0.9553	0.0687	7.1667	y=0.219x+6.8275	0.9084	4.6662	7,4.10 ¹²
318	y=0.0623x+8.1955	0.8982	0.0623	8.1955	y=0.2114x+7.8367	0.9696	4.7304	2,6. 10 ¹⁵

3.2.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

APK'nın yüzey özelliklerini ve adsorpsiyon sürecini belirlemek için dört farklı izoterm modeli araştırıldı. Sulu faz adsorpsiyon işlemi, Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Temkin modelleri kullanılarak araştırıldı. APK ile Cu²⁺ iyonlarının tek tabakalı adsorpsiyonunda Langmuir modeli temel alınmıştır (Denklem 7).

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

Ampirik sabit K_L (L/mg), adsorpsiyon enerjisine ve tutunma bölgelerinin afinitesine karşılık gelir. q_e ve C_e grafiği, q_{max} ve K_L değerlerini hesaplamak için kullanılabilir.

Adsorbat ve adsorban arasındaki çok katmanlı adsorpsiyon ve moleküler etkileşimler, Freundlich modeli tarafından dikkate alınır (Denklem 8).

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

K_f (mg g⁻¹) Freundlich sabitidir ve n ampirik bir parametredir.

Dubinin-Radushkevich modeli, homojen ve heterojen yüzeylerde adsorpsiyonun gerçekleşebileceğini tahmin eder. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasında ayırım yapılmasına izin verir. Bu model denklem 9 ve 10 ile açıklanır.

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

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

Heterojen sistemlerde, Temkin modeli (Denklem 11), yüzey kaplaması arttıkça adsorpsiyon ısısının

azaldığını varsayarak, adsorban-adsorbat etkileşimlerini açıklar (Foo and Hameed 2010).

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

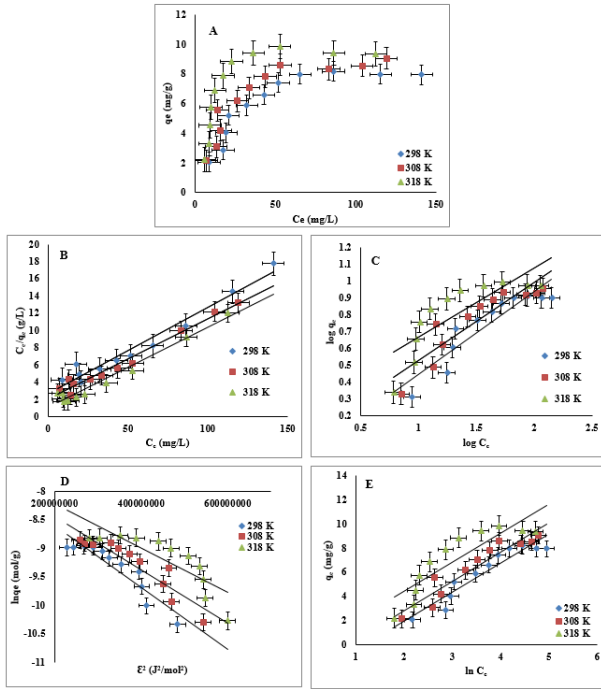
APK ile Cu²⁺ adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış izoterm modelleri Şekil 8'de gösterilmiştir. Seçilen izoterm modeli kullanılarak elde edilen parametreler Çizelge 2'de listelenmiştir. Langmuir modeli, R²'ye dayalı APK'da Cu²⁺ adsorpsiyonu için en iyi izoterm modeli gibi görünmektedir. Bu modelin uygunluğu, kimyasal adsorpsiyon ve sürecin potansiyel tersinmezliğini doğrular. Langmuir modeline göre APK'lar üzerinde Cu²⁺'nin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 298, 308 ve 318 K'de 9.97, 10.73 ve 10.74 mg g⁻¹ dir ve bu da tek katmanlı bir kaplamaya karşılık gelir.

Çizelge 2. Cu²⁺ iyonlarının APK üzerine adsorpsiyon izoterm değişkenleri

		298 K	308 K	318 K
Langmuir	Sabitler			
	KL	0.0381	0.0461	0.0899
	q _{max} (mg/g)	9.9701	10.7276	10.7411
	R ²	0.9609	0.9735	0.9670
Freundlich	n	2.047	2.1622	2.4284
	K _f	0.9124	1.1727	1.8043
	R ²	0.8288	0.8163	0.6588
Temkin	AT	0.3100	0.4247	0.8542
	bT	1037.51	1050.07	1095.86
	R ²	0.8910	0.8941	0.7616
D-R	K _T (L/g)	5.10-9	5.10-9	4.10-9
	b _T (j/mol)	10	10	11,18
	R ²	0.8607	0.8460	0.6995

Adsorplanmış Cu²⁺ iyonları için daha önceki karşılaştırılabilir deneylerin bulguları analiz edildiğinde, bunların oldukça tatmin edici olduğu görülmektedir. Çizelge 3 literatürde yayınlanmış Cu²⁺ adsorpsiyon çalışmalarını ve kapasitelerini listelemektedir. Bu sonuçlar, APK'ların adsorpsiyon

prosedürleri için potansiyel bir malzeme olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. (A) Cu^{2+} adsorpsiyon derişiminin APK üzerindeki etkisi. (B) Langmuir (C) Freundlich (D) D-R (E) Temkin izoterm grafikleri (0.5 g APK, $V = 25$ mL, $C_0 = 50 - 300$ mg/L)

3.2.6. Termodinamik çalışma

APK'ları ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun termodinamiğini hesaplamak için adsorpsiyon izoterm verileri kullanıldı. Denklem 12'deki bağlantı, ΔG° değerlerini hesaplamak için kullanılır.

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

Denge sabiti K_e^0 Denklem 13'den hesaplanmıştır.

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

M, Cu^{2+} 'nin atom ağırlığıdır, $[\text{Adsorbate}]^0$, standart Cu^{2+} konsantrasyonu (1 mol / L), γ Cu^{2+} solüsyon seyreltme katsayısıdır (Karthik and Meenakshi 2015).

ΔS° ve ΔH° , $\ln K_e^0 - 1/T$ grafiğinin kesişimine ve eğimine bakılarak Denklem 14 kullanılarak hesaplanır.

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

Çizelge 4' te termodinamik çalışmalar sonucu elde edilen verilerden yararlanarak hesaplanan termodinamik katsayılar görülmektedir. Sıcaklığa bağlı dağılım sabiti ($\ln K_d$) incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. APK 'ları ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun, negatif ΔG° değerleriyle termodinamik olarak avantajlı ve doğal bir süreç olduğu gösterildi. Ayrıca, sıcaklık arttıkça ΔG° 'deki azalma, Cu^{2+} adsorpsiyon etkinliğinin daha yüksek sıcaklıklarda arttığını gösterir. APK'lar tarafından Cu^{2+} adsorpsiyonu, pozitif bir ΔH° değeri (+ 29.43 KJ/mol) ile kanıtlandığı gibi endotermik bir reaksiyondur. ΔH° değerinin 20.9 KJ/mol'den fazla olması Cu^{2+} iyonlarının APK yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif değeri, adsorpsiyon sırasında katı/sıvı arayüzünde rastgelelikte bir artış olduğunu gösterir (Gupta 1998, Akpomie *et al.* 2015)

Çizelge 3 Cu^{2+} uzaklaştırılmasında değişik adsorban maddelerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Manyok kabuğu	8.00	(Owamah 2014)
Pamuk kozası	11.40	(Ozsoy and Kumbur 2006)
Siyah havuç	11.92	(Güzel <i>et al.</i> 2008)
Kaolin	10.78	(Yavuz <i>et al.</i> 2003)
Modifiye portakal kabuğu	15.27	(Lasheen <i>et al.</i> 2012)
	7.69 (298K)	
Atık Portakal Kabuğu	7.39 (308K)	Bu Çalışma
	8.16 (318K)	

Çizelge 4. APK üzerinde Cu^{2+} adsorpsiyonunun hesaplanan ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri

Metal	Sıcaklık (K)	$\ln K_d$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Cu^{2+}	298	6.7877	-16.76	29.43	154.79
	308	7.0227	-18.31		
	318	7.5381	-19.86		

3.3. Desorpsiyon Çalışması

Adsorban malzemenin yeniden kullanılabilirliği, ayırma işleminin ekonomisi açısından oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Bu amaçla adsorban olarak kullanılan APK bilinen seviyelerde Cu^{2+} iyonu ile yüklendi. Daha sonra süzülerek adsorban 150 mL Milli-Q su ile temizlendi. APK'dan bakır desorpsiyonunu ölçmek için 50 °C'de bir fırında 24 saat kurutuldu. Bu sürenin sonunda bakırın geri

kazanılması için 0.1 mol/L HCl çözeltisine (50 mL) daldırıldı. Çizelge 5'te elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 5' te verilen desorpsiyon değeri incelendiğinde; asidik ortamda bile desorbe olmuş bakır iyonlarının oranı oldukça düşük bulunmuştur. Desorpsiyon oranının düşük olması, Cu²⁺ iyonlarının APK' ları tarafından güçlü bir şekilde adsorbe edildiğini gösterir. Bu durum yalancı ikinci dereceden kinetiği ve entalpi bulgularını doğrulayarak APK tarafından önemli miktarda bakır adsorpsiyonunu göstermiştir.

Çizelge 5. Adsorpsiyon–Desorpsiyon Sonuçları.
Başlangıç Cu²⁺ konsantrasyonu: 200 mg g⁻¹

Adsorban	% Adsorpsiyon	% Desorpsiyon
APK	73.16	42.47

4. Sonuçlar

Bu çalışmada Cu²⁺ iyonlarının portakal kabukları üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri bu bağlamda en iyi koşulları belirlemek için çeşitli koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonunda APK ile Cu²⁺ uzaklaştırma kapasitesinin oldukça iyi olduğu belirlenmiştir (7.74 (298 K), 7.98 (308 K) ve 8.89 (318 K) mg g⁻¹). Denge çalışmasının bir sonucu olarak Cu²⁺ adsorpsiyon izotermi tanımlamak için Langmuir izotermi kullanıldı. Kinetik araştırmalardan elde edilen kinetik veriler, APK üzerindeki Cu²⁺ adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik denklem kullanılarak tanımlanabileceğini ortaya çıkardı. APK ile Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu, hesaplanan termodinamik parametreler kullanılarak kendiliğinden ve endotermik olarak belirlendi. SEM/EDS ve FT-IR analiz verileri incelendiğinde APK morfolojisinin adsorpsiyondan sonra önemli ölçüde değiştiği görüldü. Ekolojik olarak zararlı portakal kabuğu atıklarının sulu çözeltilerden Cu²⁺ iyonlarını uzaklaştırmada kullanılabilmesi; hem ucuz ve bol bir kaynak olması, hem çevre dostu hem de pahalı adsorbanlara alternatif olarak literatüre önemli bir katkı sunmaktadır. APK'nın adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki başka adsorbanlarla karşılaştırılmasında; hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan kullanılan APK'nın adsorpsiyon kapasitesinin oldukça tatmin edici olduğu görülmektedir.

Çıkar Çatışması

Çıkar çatışması bildirmemişlerdir

5. Kaynaklar

- Akpomie, K. G., Dawodu, F. A., Adebowale, K. O. 2015. 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. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.025>.
- 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*, **19(6)**, 2437-2448. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02458-8>
- Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. 2022. Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarının Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **22(1)**, 45-56.
- Altunkaynak, Y. 2022. 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
- Azzam, A. M., El-wakeel, S. T., Mostafa, B. B., El-Shahat, M. F. 2016. Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles. *Journal Environmental Chemical Engineering*, **4**, 2196–2206. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.048>
- Bhatti, H. N., Khalid, R., Hanif, M. A. 2009. Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge. *Chemical Engineering Journal*, **148(2-3)**, 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.028>
- Brinza, L., Nygård, C. A., Dring, M. J., Gavrilescu, M., Benning, L. G. 2009. Cadmium tolerance and adsorption by the marine brown alga *Fucus vesiculosus* from the Irish Sea and the Bothnian Sea. *Bioresource Technology*, **100**, 1727–1733. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.041>.
- 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>
- Gavrilescu, M. 2004. Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life*

- Sciences*, **4**, 219–232.
<https://doi.org/10.1002/elsc.200420026>
- Guiza, S. 2017. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Journal of Ecological Engineering*, **99**, 134–140.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.043>
- Guo, X., & Wang, J. 2019. A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, **288**,
<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.
- Güzel, F., Yakut, H., Topal, G. 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, **153(3)**, 1275–1287.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.087>
- 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.
- Karthik, R., & Meenakshi, S. 2015. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*, **263**, 168–177.
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., İbrahim, H. S. 2012. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Journal Solid State Sciences*, **14(2)**, 202–210.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029>
- Ledin, M. 2000. Accumulation of metals by microorganisms—processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews*, **51**, 1–31.
[https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00008-8)
- Li, X., Zhang, D., Sheng, F., & Qing, H. 2018. Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (I) 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>
- Ofudje, E. A., Awotula, A. O., Hambate, G. V., Akinwunmi, F., Alayande, S. O., Alukanni, O. D. 2017. Acid activation of groundnut husk for copper adsorption: kinetics and equilibrium studies. *Desalination Water Treatment*, **86**, 240–251.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21339>
- Ofudje, E. A., Williams, O. D., Asogwa, K. K., & Awotula, A. O. 2013. Assessment of Langmuir, Freundlich and Rubunin-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.
- Owamah, H. I. 2014. Biosorptive removal of Pb (II) and Cu (II) from wastewater using activated carbon from cassava peels. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **16(2)**, 347–358.
<https://doi.org/10.1007/s10163-013-0192-z>
- Ozsoy, H. D., Kumbur, H. 2006. Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials*, **136(3)**, 911–916.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.035>
- Shukla, S., Yu, I. J., Dorris, K., Shukla, A. 2005. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, **121(1-3)**, 243–246.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.025>
- Tamjidi, S., Esmaili, H., Moghadas, B. K. 2019. Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Materials Research Express*, **52(4)**, 10–16.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ffb>
- Üstün, G. E. 2009. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants, *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 833–838.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.073>
- 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.
- 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.