

ÇÖREKOTU POSASI KULLANILARAK SULARDAN DEMİR(III) İYONUNUN GİDERİLMESİ

Yasemin İŞLEK COŞKUN* 

Alınma: 06.04.2020; düzeltme: 01.07.2020; kabul: 07.07.2020

Öz: Sulu çözeltilerden Fe(III) iyonunun giderimi için çörekotu posası adsorban olarak kullanılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH'sı, sıcaklık, çalkalama süresi, adsorban miktarının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri kesikli yöntemle deneysel olarak incelenmiştir. pH 4'te adsorbanın yüksek verimle Fe(III) iyonlarını giderdiği bulunmuştur. Adsorban miktarı ile giderme verimi arasındaki ilişki incelenmiş ve en yüksek giderme verimi 10 mg adsorban miktarı için elde edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) uygulanmış ve adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun ekzotermik, istemli ve kendiliğinden gerçekleştiği anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun ikinci dereceden yalancı kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Adsorbanın rejenerasyon ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Fe(III) iyonu, çörekotu posası, izotermal ve kinetik modeller.

Removal of Iron(III) Ions from Aqueous Solutions by Black Cumin Seed Cakes

Abstract: Black cumin seed cakes were used as an adsorbent to remove Fe (III) ions from aqueous solutions. The effects of the initial pH, temperature, contact time, and the amount of adsorbent on the adsorption efficiency were investigated experimentally using the batch method. At pH 4, it was found that Fe (III) ions were removed by the adsorbent with high efficiency. The relationship between adsorbent amount and removal efficiency was examined and the highest removal efficiency was obtained for 10 mg adsorbent amount. Adsorption isotherm models (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich) were applied and the adsorption was found to fit the Langmuir isotherm model. As a result of thermodynamic studies, it has been understood that adsorption is exothermic, favorable, and spontaneous. Adsorption was found to fit the pseudo second-order kinetic model. Regeneration and characterization studies of adsorbent have been done.

Keywords: Adsorption, Fe (III) ion, black cumin press cake, isothermal and kinetic models.

* Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 35040, Bornova, İzmir
İletişim Yazarı: Yasemin İŞLEK COŞKUN (yasemin.islek@ege.edu.tr)

1. GİRİŞ

Demir iyonu tüm canlılar için oldukça önemlidir. Çeşitli protein ve enzimlerde, oksijenin taşınmasında, hücrelerin büyümesinde rol oynamaktadır. Demir ayrıca hemoglobin yapımında da yer almaktadır. Vücutta demir azlığı baş dönmesi, bağışıklık sisteminin zayıflaması, demir eksikliğine bağlı anemi gibi sorunlara yol açmaktadır. Demirin fazlası da azlığı gibi sorunlara neden olmaktadır. Vücuda çok fazla demir yüklenmesi sonucunda karaciğer, kalp ve pankreasta demir birikimi gerçekleşmektedir. Bu durum da siroz, karaciğer kanseri, kalp aritmisi, diyabet ve Alzheimer gibi rahatsızlıklara yol açmaktadır (Nandeshwar ve diğ., 2016).

Demir iyonu sulara doğal olarak bulunmaktadır. Dünyada en çok bulunan dördüncü, yer kabuğunda ise ikinci elementtir (Khatri ve diğ., 2017). Kayaların ve toprağın yapısında yüksek miktarda bulunmaktadır. Yüzeysel sularındaki demirin kaynağı demir-çelik endüstrisi, madencilik, metal korozyon atıklarıdır. Ayrıca demir içeren borularda yer alan çatlaklar ve zamanla bu boruların aşınmaları da sudaki demir derişimini artırabilmektedir. Demir yeraltı sularında da bulunmaktadır. Bunun kaynağı ise demir içeren kayaların ve minerallerin aşınmasıdır. Sulardaki aşırı demir, tat, koku renk ve bulanıklık sorunlarına yol açabilmektedir. Demir içeren yeraltı suları oksijenle karşılaştığında kahverengi-kırmızı renkte çözünmeyen demir oksit bileşikleri oluşmaktadır. Oluşan bu bileşikler sulardaki mikroorganizmaların artmasına, çamaşırlarda lekelerin oluşmasına, boru hatlarında tıkanıklıklara neden olabilmektedir (bin Jusoh ve diğ., 2005; Das ve diğ., 2007; Dimitrakos Michalakos ve diğ., 1997). Dünya Sağlık Örgütü içme sularındaki demir miktarını 0,3 mg/L olarak belirlemiştir (World Health Organization, 2003).

Yüksek derişimde ağır metal içeren gıdaların ve suların uzun süre tüketilmesi canlı yapısındaki biyolojik ve biyokimyasal süreçlerin zarar görmesine neden olabilmektedir. Bunun yanı sıra sulardaki aşırı demir, yukarıda da belirtildiği gibi, tat, koku renk ve bulanıklık sorunlarına yol açabilmektedir. Yüksek demir derişimlerini gidermek, temiz ve güvenli su elde etmek için suyun etkili bir şekilde artırılması gereklidir.

Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmasında ekstraksiyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran ayırma gibi yöntemler kullanılmaktadır (Černá, 1995; Chen ve diğ., 2009; Dąbrowski ve diğ., 2004; Qdais ve Moussa, 2004). Bu yöntemlerin yüksek maliyet, düşük seçicilik, giderme veriminin düşük olması, işlem sırasında büyük miktarda atık ortaya çıkması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Adsorpsiyon ise bu yöntemlere göre daha ucuz, daha etkili, daha basit ve çevreyle dost bir yöntemdir. Mineral ve organik temelli çok sayıda adsorban sulardan ağır metallerin ve organik kirleticilerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Tarım ve gıda artıklarının büyük miktarda açığa çıkması onları daha ucuz ve ulaşılabilir kılmaktadır (Farooq ve diğ., 2010; Franca ve diğ., 2010; Sadeek ve diğ., 2015). Bu biyo-adsorbanların yapısında bulunan karboksil, hidroksil, sülfidril, amit gibi fonksiyonel gruplar adsorpsiyon sürecinde rol oynamaktadır (Salleh ve diğ., 2011; Verma ve diğ., 2012). Çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan doğal adsorbanlara örnek olarak pirinç kabuğu, palmye yaprağı (Sadeek ve diğ., 2015), mısır koçanı, buğday kabuğu, soya kabuğu (Furlan ve diğ., 2018), defolu kahve çekirdeği küspesi (Franca ve diğ., 2010), ham ve alkali işlem görmüş kayısı çekirdeği (Šoštarić ve diğ., 2018), ay çekirdeği, patates, kanola ve ceviz kabuğu (Feizi ve Jalali, 2015) verilebilir.

Bu çalışmada adsorban olarak çörekotu tohumlarının soğuk sıkım sonrası elde edilen çörekotu posası (küspesi) kullanılmıştır. Çörekotu (*Nigella Sativa*) düğün çiçeğigiller (*ranunculus*) ailesinden tek yıllık bir bitkidir. Çörekotu Güneydoğu Asya, Akdeniz ve Afrika'nın bazı bölgelerinde doğal olarak yetişmektedir. Türkiye, İran, Pakistan, Hindistan, Suudi Arabistan ve Suriye'de de yetiştirilmektedir (Mazaheri ve diğ., 2019). Tohumlarının ve yağının bitkisel sağlık uygulamalarında ve baharat olarak kullanımı uzun yıllardır tarih sayfasında yer almaktadır. Soğuk (mekanik) sıkım ile çörekotu yağı eldesinden sonra atık olarak ortaya çıkan posa (küspe) kozmetik endüstrisinde ve yakıt

olarak kullanılmaktadır (Durak ve diğ., 2019). Literatür verileri incelendiğinde çörekotu posasının Fe(III) gideriminde adsorban olarak kullanıldığı çalışmalara rastlanılmamıştır.

Bu çalışma ile çörekotu posası, sulardan demir iyonlarının giderimi amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır. Böylece ekonomik, çevreyle dost ve etkili bir adsorban elde edilmiştir. Doğal atıkların adsorban olarak kullanımıyla hem bu atıkların tekrar kullanılması hem de sudaki kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Literatür verilerine göre bu çalışma, çörekotu posasının demir gideriminde kullanılması açısından ilk çalışma olacaktır. Fe(III)'ün sıcak su ile aktive edilmiş çörekotu posasıyla giderilmesinde pH, adsorban miktarı, temas süresi, izoterm modelleri, termodinamik ve kinetik modeller incelenmiştir.

2. DENEYSEL KESİM

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Çörekotu tohumlarının soğuk sıkım sonrası atık olarak kalan posa kısmı Bornova'daki (İzmir) bir pazardan temin edilmiştir. Deneyde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Stok demir (III) çözeltisi (1000 mg/L, %4 HNO₃ içinde), sodyum hidroksit (NaOH) ve nitrik asit (HNO₃) Merck firmasından temin edilmiştir. Standart çözeltiler, stok çözeltiler seyreltilerek günlük olarak hazırlanmıştır. Çalışmada distile su kullanılmıştır. Kullanılan cam malzemeler bir gece %10 (v/v)'luk nitrik asit çözeltisinde bekletilmiş, kullanım öncesinde distile sudan geçirilmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Demir analizleri Varian SpectrAA 220 fast sequential model döteryum zemin düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile 248,3 nm'de yapılmıştır. pH ölçümleri Mettler Toledo Five Go FG-2 model pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları Biosan OS-10 (350 rpm) orbital çalkalayıcı ve Nuve ST-402 model titreşimli su banyosunda yapılmıştır. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi analizleri (FT-IR) Perkin Elmer 100 spectrum model cihazda KBr ile pellet hazırlanarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir.

Yüzey ve gözenek morfoloji görüntüleri Thermo Scientific Apreo S Lo Vac model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiştir.

2.3. Adsorbanın Hazırlanışı

Çörekotunun soğuk sıkım sonrasında elde edilen posasından 5 g tartılarak porselen havanda öğütülmüştür. Öğütülen parçacıklar 70 °C'deki sıcak su banyosunda, dört saatte bir su değiştirilerek, berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Berrak çözelti elde edildikten sonra çörekotu posası süzülerek ayrılmıştır ve etüvde 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen taneciklerin 355-250 mm aralığında boyut analizi yapılmıştır.

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli (beç) yöntem ile yapılmıştır. İdeal deney koşullarını belirlemek için 25 mL hacimde 10 mg/L derişimdeki demir (III) çözeltileriyle çalışılmıştır. Çalkalama süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

İdeal deneysel koşulları belirlemek için pH (2-3-4-5-6-7-8-9-10-11), adsorban miktarı (5-10-15-20-30-45 mg), başlangıç derişimi ve izoterm (0,1-10-50-100-300-500-1000 mg/L), kinetik parametreler (5-15-30-120-180-1440 dakika) ve termodinamik (290-313-333 K) parametreler

incelenmiştir. pH çalışmasında adsorban miktarı 10 mg olarak belirlenmiştir. Çözeltilerin başlangıç pH'larının istenen değerlere ayarlanmasında HNO₃ ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Optimizasyon çalışmalarından sonra ideal adsorban miktarı 10 mg olarak bulunmuştur. Çalışmalar paralel üç çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiş ve hesaplanan standart sapma değerleri ilgili tablo ve şekillerde verilmiştir. Çözeltide adsorban tarafından tutulmadan kalan Fe(III) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile 248,3 nm'de ölçülmüştür. Giderme verimi (R, %) ve kapasite hesaplamalarında (q_e, mg/g) sırayla aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

$$R(\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 \quad (1)$$

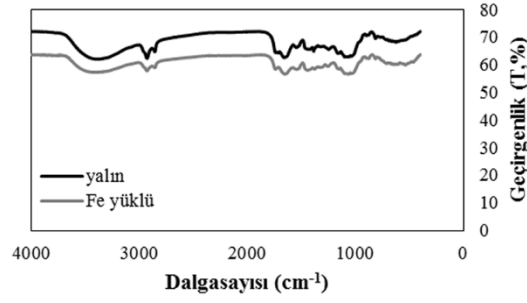
$$q_e = \frac{(C_1 - C_2)}{W} \times V \quad (2)$$

Bu eşitlikte yer alan C₁ ve C₂ başlangıç ve denge konumundaki Fe (III) derişimlerini (mg/L), w adsorban miktarını (g) ve V çözelti hacmini (L) göstermektedir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Analizleri

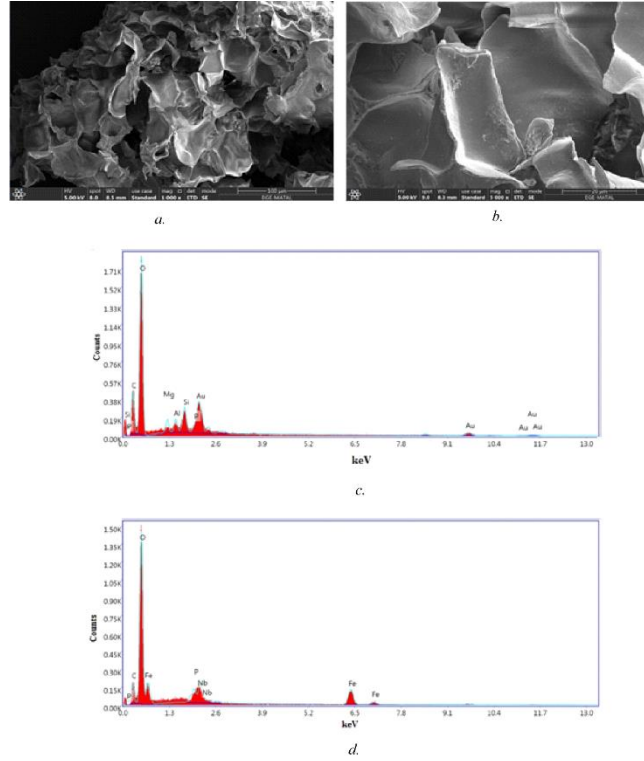
Çörekotu posasının Fe(III) adsorpsiyonu öncesindeki ve sonrasındaki FTIR spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. FTIR spektrumları KBr ile pellet hazırlanarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükle 20 tekrar yapılarak alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi çok sayıda absorpsiyon pikinin bulunması adsorban yapısının karmaşıklığını göstermektedir. Fe(III) adsorpsiyonu sonrasında spektrumda band şekli, şiddet ve frekansta değişmelerin olduğu gözlenmiştir. Lignoselülozik maddeler %45-50 selüloz, %23-30 lignin içermektedirler. Bu yapılarda bulunan hidroksil, karboksil ve fenolik grupların, metal kasyonlarını bağlama kapasitelerinin olduğu literatürde belirtilmiştir (Şeiban ve diğ., 2007). 3389 cm⁻¹'de görülen O-H titreşim bandının adsorbanın yapısındaki selüloz, hemiselüloz ve ligninden kaynaklanacağı gibi suyun adsorplanmasından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Ben-Ali ve diğ., 2017; Durak ve diğ., 2019). 2926, 2855 ve 1410 cm⁻¹ deki pikler simetrik ve asimetric C-H titreşimleri ile selüloz yapısındaki -CH₂- gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1780 ve 1659 cm⁻¹ karboksilik asit ve karboksilat yapısındaki karbonil gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1097 cm⁻¹'deki geniş band C-O titreşim bandlarını işaret etmektedir. (Harikishore Kumar Reddy ve Lee, 2014; Lugo-Lugo ve diğ., 2012; Milani ve diğ., 2018). 622 cm⁻¹ 'deki band aromatik yapıdaki C-H bükülmelerini göstermektedir (Sadeek ve diğ., 2015). Adsorpsiyon sonrasında adsorbanın yapısındaki fonksiyonel grupların demir iyonlarıyla etkileşmesi sonucunda dalga sayısı, pik şiddeti ve band şeklinde değişimlerin meydana geldiği görülmüştür. 1780 cm⁻¹ 'deki pikin 1750 cm⁻¹ 'e; 1659 cm⁻¹ 'deki pikin 1651 cm⁻¹ 'e; 1410 cm⁻¹ deki pikin 1440 cm⁻¹ 'e; 1097 cm⁻¹ 'deki pikin 1060 cm⁻¹ 'e; 622 cm⁻¹ 'deki pikin 654 cm⁻¹ 'e kayması ilgili grupların adsorpsiyonda yer aldığını düşündürmektedir. Adsorpsiyon sonrasında 534 cm⁻¹'de ortaya çıkan sivri pikin, Fe-O bağlarına ilişkin gerilme titreşimlerine karşılık geldiği literatürde de bildirilmiştir (Negut ve diğ., 2018). Bu değişimler de kimyasal sorpsiyonun varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 1:

Çörekotu posasının Fe(III) adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen FTIR spektrumu.

Adsorbanın yalın ve Fe(III) yüklü haline ilişkin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 2a-b’de verilmiştir. Çörekotu posasının yüzeyine ait SEM görüntüleri $\times 1000$ (Şekil 2a) ve $\times 5000$ (Şekil 2b) büyütme faktörü kullanılarak elde edilmiştir. Adsorban yüzeyi ince bir altın tabaka ile kaplanmıştır. SEM görüntülerinde adsorbanın yüzeyinde, ince yaprak benzeri yapıların yer yer bal peteğine benzer bir şekilde bir araya geldiği gözlenmiştir. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) analizine göre elde edilen değerler Şekil 2c-d’de gösterilmiştir. Adsorpsiyon öncesi çörekotu posasının kimyasal yapısında yaklaşık %35,61 C, %58,97 O, %1,42 Mg, %1,05 Al, %1,59 Si ve %0,44 P elementlerinin bulunduğu görülmektedir (Şekil 2c). Çörekotu posası organik bir biyokütle olduğu için analiz sırasında en yüksek element miktarının C ve O için elde edildiği görülmüştür. Bu değerler, çörekotu posasının yüzeyinde çok sayıda oksijen içeren grubun var olduğuna da işaret etmektedir. Adsorpsiyon sonrasında yüzeyde %25,85 C, %69,18 O, %1,23 P ve %2,62 Fe bulunmaktadır (Şekil 2 d). Adsorpsiyon sonrası EDS spektrumunda elde edilen Fe pikleri, Fe(III)’ün çörekotu posası yüzeyinde adsorplandığını göstermektedir.

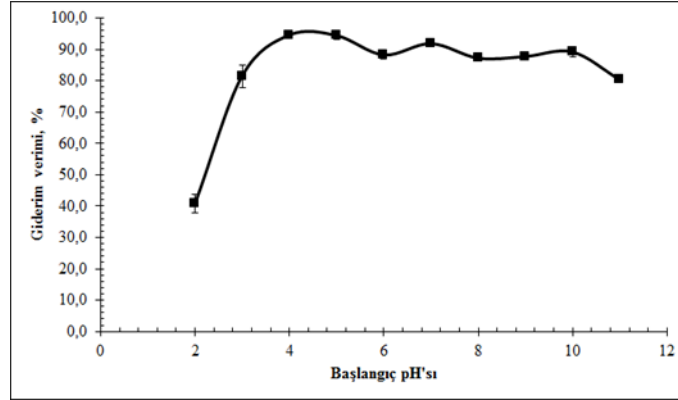


Şekil 2:

a. Çörekotu posasının adsorpsiyon öncesindeki SEM görüntüsü b. Çörekotu posasının adsorpsiyon sonrasındaki SEM görüntüsü c. Çörekotu posasının adsorpsiyon öncesindeki EDS analizi d. Çörekotu posasının adsorpsiyon sonrasındaki EDS analizi.

3.2. Adsorpsiyona pH Etkisi

Çözelti pH'sı adsorban yüzeyindeki aktif fonksiyonel grupları ve çözeltideki metal iyonunun yükünü etkileyen önemli bir parametredir. İdeal çözelti pH'sını bulmak amacıyla 2-11 arasında değişen pH'larda Fe (III) çözeltisi hazırlanmıştır. Başlangıç çözelti pH'sına bağlı olarak değişen giderme verimi Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu grafikte pH 4'te giderme veriminin $94,50 \pm 1,07$ ile en yüksek değerine ulaştığı ve pH değeri arttıkça giderme veriminde hafif bir düşmenin olduğu görülmüştür. Bu sebeple sonraki çalışmalarda başlangıç çözelti pH'sı 4 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3:

Çözeltinin başlangıç pH'sının giderme verimine etkisi (başlangıç derişimi: 10 mg/L, hacim: 25 mL, adsorban miktarı: 10 mg, temas süresi: 24 saat, pH aralığı: 2-11, n=3).

Düşük pH'larda proton derişimi yüksek ve adsorban yüzeyi pozitif yüklüdür. Metal katyonu ve protonlar adsorbanın aktif yüzeyi için yarışmaktadırlar. Bu da Fe (III) iyonlarının adsorban tarafından tutulmasını azaltmaktadır. pH değeri 2'den 4'e çıktıkça, çözeltide bulunan proton derişiminin azalması Fe (III) iyonlarının adsorban tarafından daha kolay tutulmasını sağlamıştır. Böylece giderme verimi artmıştır (Al-Anber ve Al-Anber, 2008). Daha yüksek pH değerlerinde, biyo adsorbanın aktif bölgeleri deprotonlanarak aktif bölgelerin negatif yüklü olmasına yol açacaktır. Bu da pozitif yüklü Fe (III) katyonunun tutulmasını kolaylaştıracaktır. Fakat yüksek pH değerlerinde metal hidroksit bileşikleri oluşmaktadır ve buna bağlı olarak çökeltme olayı gözlenmektedir. Bu bölgede giderme veriminin yüksek olması hem adsorpsiyon hem de çökeltme olayı ile ilişkilendirilebilmektedir (Al-Anber ve Al-Anber, 2008; Kamarudzaman ve diğ., 2013). Literatürde Fe(III)'ün giderimi için zeytin küspesi (pH 4,5), mantar kompostu (pH 4-5), flor(kalsiyum silikat)/aktif karbon (pH 4), modifiye kitosan boncuk (pH 4) kullanıldığında yakın pH değerlerinin elde edildiği bildirilmiştir (Al-Anber ve Al-Anber, 2008; Gandhi ve diğ., 2012; Kamarudzaman ve diğ., 2013; Zhu ve diğ., 2020).

3.3. İzoelektrik Nokta Tayini

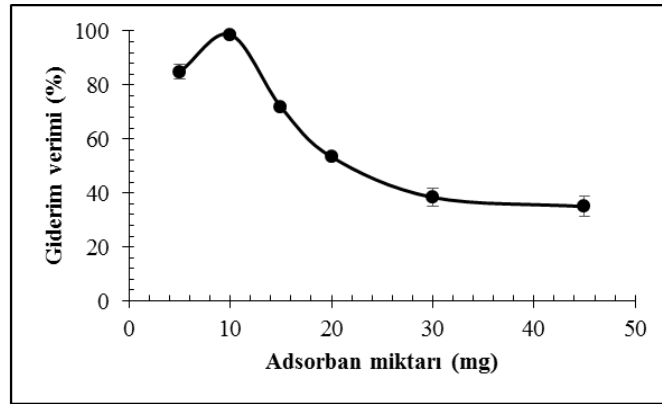
İzoelektrik nokta tayini ile adsorban ve analit arasındaki olası elektrostatik etkileşimler hakkında bilgi edinilmiş olur. İzoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi pozitif yüklü iken, bu değerin üzerindeki pH'larda negatif yüklü olduğu belirtilmiştir. Böylece, pozitif yüklü iyonlar ile negatif yüklü adsorban yüzeyi etkileşmiş olur (Fiol ve Villaescusa, 2009).

İzoelektrik nokta tayini (pH_{pzc}) için 25 mL 0,1 mol/L KNO_3 çözeltisinin pH'sı istenen değerlere HNO_3 ve/veya $NaOH$ eklenerek ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan çözeltiler 10 mg olarak tartılan adsorbanların üzerine eklenmiştir. Yirmi dört saat çalkalama yapıldıktan sonra denge pH değerleri (pH_e) ölçülmüştür. pH değerlerindeki değişim (ΔpH), denge pH değerinden başlangıç pH (pH_i) değeri çıkartılarak hesaplanmıştır. ΔpH değerleri başlangıç pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafiğin x eksenini kestiği değer pH_{pzc} olarak alınmıştır (Fiol ve Villaescusa, 2009).

Yapılan çalışmada çörekotu posasının izoelektrik nokta değeri 5,31 olarak bulunmuştur. pH 4 ün altındaki değerlerde giderme veriminin düşük olması pozitif yüklü Fe (III) iyonları ve pozitif yüklü adsorban arasındaki itme kuvvetlerinin varlığı ile açıklanabilir. İzoelektrik noktaya yaklaştıkça adsorbanın yüzey yükü sıfıra yaklaşmaktadır. Şekil 3'te görülen pH 4 civarındaki artan giderim veriminin bu etkinin sonucu olabileceği düşünülmektedir.

3.4. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarını giderme verimine etkisi 5-45 mg aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Adsorban miktarı 5 mg iken giderme verimi %84,82±2,73 olarak hesaplanmıştır. 10 mg adsorban kullanıldığında giderme veriminin %98,71±0,74 ile en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Daha yüksek adsorban miktarında giderme verimi azalmıştır. Sonraki çalışmalar için adsorban miktarı 10 mg olarak seçilmiştir. 10 mg adsorban miktarından yüksek değerlerde giderme veriminde görülen azalmanın, agglomerasyon sonucu adsorbanın dış yüzey alanının azalmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir (Benaisa ve diğ., 2018; Elsherif ve diğ., 2018; Kamarudzaman ve diğ., 2013).



Şekil 4:

Adsorban miktarının giderme verimine etkisi (başlangıç derişimi: 10 mg/L, hacim: 25 mL, adsorban miktarı: 5-45 mg, temas süresi: 24 saat, pH: 4, n=3).

3.5. İzoterm Çalışmaları

İzoterm çalışmaları adsorban ve analit arasındaki etkileşimlerin doğasını ortaya koymaktadır. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki homojen bölgelerde tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Freundlich izoterm modelinde ise adsorpsiyon çok tabakalı ve heterojen bir yüzeyde olmaktadır (Dąbrowski, 2001; Shavandi ve diğ., 2012).

Doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izotermeleri ile ayırma faktörüne (R_L) ait eşitlikler aşağıda verilmiştir:

$$\frac{C_2}{q} = \left(\frac{1}{Q_{\max}} \right) C_2 + \frac{1}{bQ_{\max}} \quad (3)$$

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_2 \quad (4)$$

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + bC_1} \right) \quad (5)$$

İlgili eşitliklerde C_1 , Fe (III) çözeltisinin başlangıç derişimini (mg/L), C_2 çözeltinin denge konumundaki derişimini (mg/L), q birim adsorban başına adsorplanan Fe (III) miktarını (mg/g), b Langmuir sabitini (L/mg), R_L ayırma faktörünü, Q_{max} tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_F Freundlich sabitini ((mg/g)(L/mg)^{1/n}) göstermektedir. $1/n$ ise adsorpsiyonun şiddetini/yoğunluğunu gösteren boyutsuz Freundlich sabitidir. Doğrusal Langmuir ve Freundlich grafikleri sırasıyla C_2/q ile C_2 ve $\log q$ ile $\log C_2$ arasında çizilerek elde edilmiştir. Bu grafikler ve başlangıç Fe(III) çözeltisi ile adsorban kapasitesi arasındaki değişim Şekil 5'te verilmiştir.

Dubinin Radushkevic izoterm modeli (DR) adsorpsiyon mekanizmasının heterojen yüzeyde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Doğrusallaştırılmış eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (6)$$

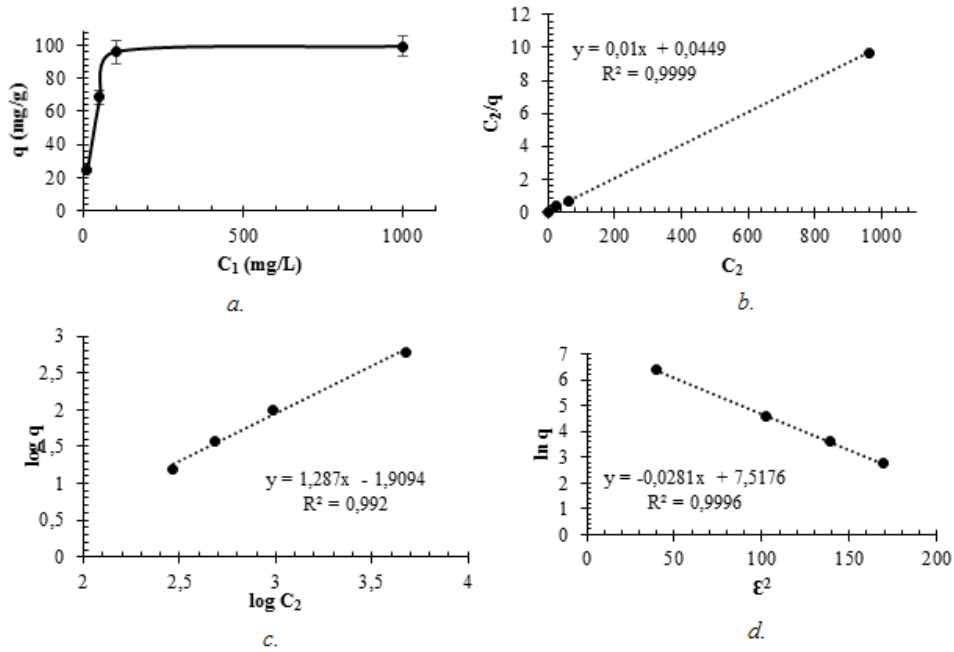
$$E = (2k)^{-0,5} \quad (7)$$

Burada ε Polanyi potansiyeli ($RT \ln(1+1/C_2)$), Q gram adsorban başına adsorplanan Fe (III)'ün mol sayısı (mol/g), Q_m adsorpsiyon kapasitesi (mol/g), k adsorpsiyon enerjisi sabiti (mol^2/kJ^2), R gaz sabiti (kJ/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E adsorpsiyonun ortalama serbest enerji değeri (kJ/mol)'dir.

Doğrusallaştırılmış izoterm modelleri kullanılarak hesaplanan parametreler (değişkenler) Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Fe(III)'ün çörekotu posasıyla gideriminde Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevic izoterm modellerine ilişkin değişkenler (n=3).

İzoterm modelleri	
Langmuir	
Q_{max} (mg/g)	100
b (L/mg)	0,2227
R_L	0,9782-0,0045
R^2	0,9999
Freundlich	
$1/n$	1,287
K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	0,012
R^2	0,9920
Dubinin Radushkevic	
Q_m (mol/g)	1840,14
E (kJ/mol)	4,218
k (mol^2/kJ^2)	0,0281
R^2	0,9960



Şekil 5:

a. Adsorplanan Fe (III) miktarının çözelti başlangıç derişimine karşı değişimi b. Langmuir izotermi c. Freundlich izotermi d. Dubinin Raduskevici izotermi (C₁: 0,1-1000 mg/L, hacim: 25 mL, adsorban miktarı: 10 mg, temas süresi: 24 saat, pH:4, n=3).

Tablo 1 ve Şekil 5 incelendiğinde Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait korelasyon katsayısı (R²) değerlerinin oldukça yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu durumda adsorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon özelliği gösterdiği düşünölmektedir (Milani ve diğ., 2018). En yüksek kapasite değeri Langmuir izoterminden 100 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayırma faktörü (R_L) Eşitlik 5 kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 1’de gösterilmiştir. R_L değerinin 1’den yüksek çıkması adsorpsiyonun istemsiz, 0’a eşit olması adsorpsiyonun tersinmez olduğunu ve 1’den küçük olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir (Shavandi ve diğ., 2012). Bu çalışmada R_L değerlerinin 0,9782-0,0045 aralığında olduğu hesaplanmıştır. Buna göre Fe (III)’ün çörekotu posası tarafından adsorpsiyonu istemli olarak gerçekteşmektedir. Freundlich izoterminde 1’den küçük olan 1/n değeri normal Langmuir izotermi gösterirken 1’den büyük 1/n değerleri ortaklı (işbirlikli) adsorpsiyonu göstermektedir (Delle Site, 2001; Franca ve diğ., 2010). Ortalama serbest enerji değeri (E, kJ/mol) adsorpsiyonun mekanizmasını açıklamaya yardımcı olmaktadır. Bu değer 8 kJ/mol’den küçükse fiziksel adsorpsiyonun, 8-16 kJ/mol aralığında ise iyon değişimi veya kimyasal adsorpsiyonun gerçekteştiği düşünölmektedir (Milani ve diğ., 2018). Bu çalışmada elde edilen değer 4,22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değere göre adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekteşmiştir.

Literatürde farklı biyo-adsorbanlarla elde edilen Fe(III)’e ait en yüksek giderim kapasitesi değerleri ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 2’de karşılaştırılmıştır.

3.6. Termodinamik Çalışmalar

Termodinamik çalışmalar 290, 313 ve 333 K’de diğer parametreler sabit tutularak yapılmıştır. Parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden, rastgele ve endotermik/ekzotermik oluşu hakkında fikir vermektedir.

Tablo 2. Literatürdeki Fe (III) adsorpsiyonuna ilişkin çalışmaların karşılaştırılması.

Adsorban	pH	Temas süresi (dakika)	Adsorban miktarı (g)	Kapasite (mg/g)	Referans
Kil	3	300	0,1	30	Bhattacharyya ve Gupta, 2006
Pirolize pirinç kabuğu	4,5	300	0,2	43,8	Vassileva ve diğ., 2013
Portakal kabuğu	3	120	0,1	18,20	Lugo-Lugo ve diğ., 2012
Fındık kabuğu	3	60	0,5	13,59	Sheibani ve diğ., 2012
Flor(kalsiyumsilikat)/aktif karbon	4	400	0,3	15,41	Zhu ve diğ., 2020
Havuç	2,75	120	1,2	24,33	Ebrahimi ve diğ., 2019
Sargassum vulgare kahverengi alg	3	120	0,5	19,86	Benaisa ve diğ., 2018
Sambucus nigra (mürver) ezmesi	3,4	60	50 g/L	33,25	Kalak ve diğ., 2020
Nohut kabuğu	2,5	200	1	72,16	Ahalya ve diğ., 2006
Zeytin posası	4,5	1440	1	58,48	Al-Anber ve Al-Anber, 2008
Çörekotu posası	4	180	0,01	100	Bu çalışma

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

Bu eşitliklerde ΔG^0 Gibbs serbest enerji değişimini (kJ/mol), R gaz sabitini (8,314 J/mol K), K_L termodinamik denge sabitini (L/g), T mutlak sıcaklık değerini (K), ΔH^0 (kJ/mol) ve ΔS^0 (J/mol K) sırasıyla sistemin entalpi ve entropi değişimi göstermektedir (Al-Anber ve Al-Anber, 2008; Cardoso ve diğ., 2012). K_L değeri Langmuir izoterm modelinden elde edilmiştir (Lima ve diğ., 2019). ΔH^0 ve ΔS^0 değişkenleri $\ln K_L$ ve $1/T$ arasında çizilen Van’t Hoff grafiğinin sırasıyla eğimi ve kesim

noktasından elde edilmektedir. Hesaplanan değişkenler ortalama \pm standart sapma olarak Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Fe (III)'ün adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değişkenler (n=3).

Sıcaklık (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
290			-10,20 \pm 3,69
313	-16,66 \pm 5,22	-22,02 \pm 6,46	-9,97 \pm 5,42
333			-9,21 \pm 1,76

Sıcaklık artışı ile Fe(III) iyonunun giderme veriminin azaldığı bulunmuştur. 290, 313 ve 333 K sıcaklık değerleri için giderme verimleri %96,45 \pm 0,61, %94,15 \pm 1,21, %91,16 \pm 2,43 olarak hesaplanmıştır. Tablo 3 incelendiğinde elde edilen negatif ΔH° değerinden adsorpsiyonun ekzotermik özellikte olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Literatürde bu etkinin kaynağının yüksek sıcaklıklarda biyoadsorbanın aktif bölgelerinin bozulması olabileceği bildirilmiştir (Aksu ve Tezer, 2005). Ayrıca, yüksek sıcaklıkların, iyonların adsorban yüzeyinden desorpsiyonunu tetikleyebileceği bildirilmiştir (Bhattacharyya ve Gupta, 2006). Hesaplanan ΔG° değerleri 290, 313 ve 333 K sıcaklık için sırasıyla -10,20 \pm 3,69, -9,97 \pm 5,42, -9,21 \pm 1,76 kJ/mol'dür. Negatif ΔG° değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden ve istemli olarak gerçekleştiğini göstermiştir. ΔS° değerlerinin negatif olması ise katı-sıvı arayüzeyinde rastgelelik ve düzensizliğin azaldığını göstermektedir. Literatür verileri incelendiğinde, Fe(III)'ün havuç kullanılarak hazırlanan adsorban ile gideriminde $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$, zeytin posası ile gideriminde $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$ ve $\Delta S > 0$, doğal ve asit ile aktifleştirilmiş killerle yapılan çalışmada $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$ ve $\Delta S < 0$, kahverengi alg ile adsorpsiyonunda $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$ ve $\Delta S < 0$ olarak bildirilmiştir (Al-Anber ve Al-Anber, 2008; Benaisa ve diğ., 2018; Bhattacharyya ve Gupta, 2006; Ebrahimi ve diğ., 2019).

3.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Fe(III)'ün çörekotu posası tarafından adsorpsiyonu diğer değişkenler sabit tutularak 5-1440 dakika aralığında incelenmiştir. İlk 5 dakikada giderme verimi %85,49 \pm 3,79 olarak hesaplanmıştır. 120 dakikada %92,71 \pm 0,30 ve 180 dakikada %97,73 \pm 3,54 giderme verimine ulaşılmıştır. Buna göre Fe(III)'ün adsorpsiyonu oldukça hızlıdır. Zamana bağlı giderim veriminin değişimi Şekil 6a'da gösterilmiştir.

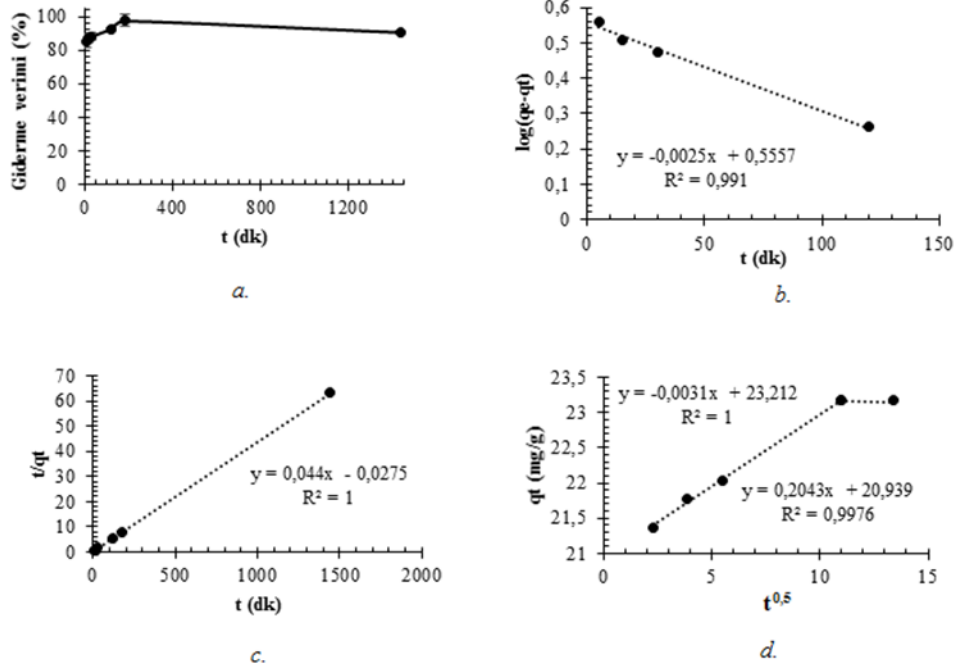
Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi için Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecikler arası difüzyon modelleri kullanılmıştır (Al-Anber ve Al-Anber, 2008; Ho ve McKay, 1999). Tanecikler arası difüzyon modeline göre hız belirleyici basamak tanecikler arası difüzyondur (Zhu ve diğ., 2020). Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecikler arası difüzyon modellerine ait formüller, eşitlik 11, 12 ve 13 te verilmiştir. Bu eşitliklerde q_e ve q_t dengedeki ve t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), k_1 (1/dk) ve k_2 (g/mg dk) sırasıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine ait hız sabitlerini, t (dk) temas süresini, k_{int} (mg/g dk^{0.5}) tanecikler arası difüzyon modeline ait hız sabitini ve I (mg/g) sınır tabaka kalınlığını göstermektedir. Sınır tabaka kalınlığına ait değer yüksek çıkması, sınır tabaka kalınlığının etkisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir (Vassileva ve diğ., 2013). Ayrıca, grafiğin orijinden geçmesi (I=0) durumunda hız belirleyici mekanizmanın sadece tanecikler arası difüzyon tarafından kontrol edildiği düşünülmektedir (Bhattacharyya ve Gupta, 2006).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

$$q_t = k_{int} t^{0,5} + I \quad (13)$$

Fe(III)'ün çörekotu posasındaki adsorpsiyonuna ait Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecikler arası difüzyon modellerine ilişkin grafikler Şekil 6(b-d)'da gösterilmiştir. Kinetik modellere ait hesaplanan değişkenler Tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 6:

Zamana bağlı olarak giderim veriminin değişimi **b.** yalancı birinci derece kinetik model **c.** yalancı ikinci derece kinetik model **d.** tanecikler arası difüzyon modeli (başlangıç derişimi: 10 mg/L, hacim 25 mL, adsorban miktarı 10 mg, temas süresi 5-1440 dakika, pH 4, n=3).

Tablo 4. Fe(III)'ün çörekotu posası tarafından adsorpsiyonunda yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecikler arası difüzyon kinetik modellerine ait hesaplanan değişkenler (n=3).

Kinetik model	Değişkenler	
Yalancı birinci derece	$q_{e, dny}$	25
	$q_{e, hsp}$	3,60±0,34
	k_1 (1/dk)	0,005758±0,000345
	R^2	0,991
	Yalancı ikinci derece	
	$q_{e, hsp}$	22,73±0,08
	k_2 (g/mg dk)	-0,0704±0,0961
	R^2	1
Tanecikler arası difüzyon	Birinci basamak	
	I (mg/g)	20,94±0,05
	k_{int} (mg/g dk ^{0,5})	0,2043±0,0062
	R^2	0,9976
	İkinci basamak	
	I (mg/g)	23,21±0,03
	k_{int} (mg/g dk ^{0,5})	-0,0031±0,0022
	R^2	1

Yalancı ikinci derece kinetik modele ait regresyon katsayısının (R^2) 1'e eşit olduğu bulunmuştur. Yalancı ikinci derece kinetik modelde hesaplanan ($q_{e, hsp}$) ve deneysel ($q_{e, dny}$) adsorpsiyon kapasitelerinin değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu hesaplanmıştır. Buna göre adsorpsiyon yalancı ikinci derece kinetik modele uymaktadır ve kimyasal sorpsiyon kontrollüdür. Literatürde Fe(III)'ün zeytin posası, nohut kabuğu, mürver ezmesi, mantar kompostu, kahve ve çaydan hazırlanan adsorban kullanılarak giderilmesinin de yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu bildirilmiştir (Ahalya ve diğ., 2006; Al-Anber ve Al-Anber, 2008; Elsharif ve diğ., 2018; Kalak ve diğ., 2020; Kamarudzaman ve diğ., 2013). Şekil 6d incelendiğinde adsorpsiyonun iki basamakta gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca I değerinin sıfırdan geçmemesi de tanecikler arası difüzyonun tek hız belirleyici basamak olmadığını göstermektedir. Buna göre Fe(III)'ün çörekotu posası tarafından adsorpsiyonun hem kimyasal hem de tanecikler arası difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur.

3.8. Seçimlilik Çalışması

Hazırlanan adsorbanın seçimliliği için Cu, Fe ve Pb ile çalışılmıştır. Giderme verimleri, Cu için %45,04±1,11, Pb için %99,15±0,54 ve Fe için %98,83±1,58 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca seçimliliğin belirlenmesi için dağılım katsayısı (K_d) da incelenmiştir. Dağılım katsayısı metal katyonlarının adsorbana olan ilgisini göstermektedir (Mohan ve Gandhimathi, 2009). Dağılım katsayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

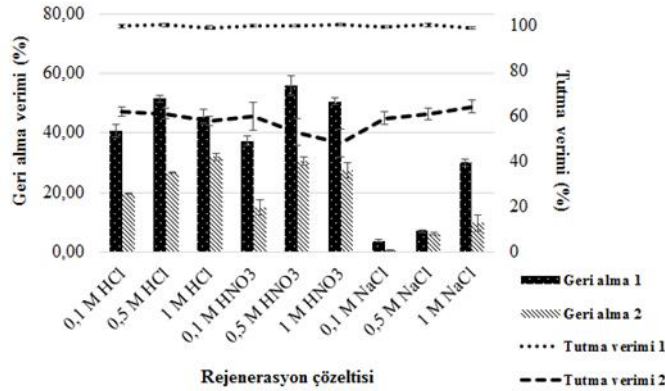
$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

Dağılım katsayılarının şu sırada olduğu bulunmuştur: Pb>Fe>Cu. Buna göre Pb'nin adsorpsiyonu diğer metallere göre daha istemlidir. Bu davranış Pb'nun iyonik çapının (119 pm) diğer metal iyonlarınınkinden (Fe 64 pm, Cu 73 pm) daha büyük oluşu ve daha yüksek elektronegatiflik göstermesi ile açıklanmıştır (Mohan ve Gandhimathi, 2009). Fakat bu çalışmada metallerin adsorbana olan ilgisinin iyonik çap sırasına göre olmadığı görülmüştür. Benzer bir duruma tarımsal atıkların

(ayçekirdeği, patates, kanola ve ceviz kabuğu kalıntısı) ve doğal zeolitın metal giderimi için adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda da rastlanılmıştır (Feizi ve Jalali, 2015; Shavandi ve diğ., 2012).

3.9. Rejenerasyon Çalışması

Adsorban tarafından adsorplanan Fe(III)'ün geri alınması için distile su ve çeşitli derişimlerdeki çözeltiler (0,1; 0,5; 1 mol/L HCl, HNO₃ ve NaCl) ile demir yüklü adsorbanlar 24 saat çalkalanmıştır. Elde edilen geri alma verimleri Şekil 7'de verilmiştir. Yapılan çalışmada distile su kullanılarak adsorplanmış olan demir iyonlarının geri alınmadığı bulunmuştur. En yüksek geri alma verimi %55,79±3,22 ile 0,5 mol/L HNO₃ için elde edilmiştir. İkinci döngüde hem adsorbanın tutma veriminin hem de geri alma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebinin çörekotu posasındaki adsorpsiyonda rol alan aktif bölgelerin kuvvetli asitlerle etkileşimi sonrasında yapılarının bozulması olabileceği düşünülmektedir (Ajmal ve diğ., 2005).



Şekil 7:

Adsorbanın rejenerasyonu (başlangıç derişimi: 10 mg/L, hacim 25 mL, adsorban miktarı 10 mg, temas süresi 24 saat, n=3).

4. SONUÇ

Çörekotu küspesinin adsorban olarak kullanımı ile sulu çözeltilerden Fe(III) giderimi yüksek bir verimle gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'sı, adsorban miktarı, süre ve sıcaklığın adsorpsiyonda etkili olduğu gözlenmiştir. pH 4'te 10 mg adsorban miktarı ile 290 K' de yapılan adsorpsiyon sonucunda Fe(III)'ün giderme verimi %96,45±0,61 olarak elde edilmiştir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalardan sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığı anlaşılmıştır. Gibbs serbest enerjisinin negatif oluşu ile adsorpsiyonun istemli ve kendiliğinden gerçekleştiği anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Adsorbanın hazırlanışında herhangi bir toksik kimyasalın kullanılmayışı, adsorbanın kolay ulaşılabilir ve ucuz olması, adsorpsiyon işleminin hızlı ve etkili bir şekilde yüksek kapasiteyle gerçekleşmesi çörekotu posasını adsorban olarak öne çıkarmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Ahalya, N., Kanamadi, R.D. and Ramachandra, T.V. (2006) Biosorption of iron(III) from aqueous solutions using the husk of *Cicer arietinum*, *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 122–127.
2. Ajmal, M., Rao, R.A.K. and Khan, M.A. (2005) Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica cumpestris* (mustard oil cake), *Journal of Hazardous Materials*, B122, 177–183. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.029
3. Aksu, Z. and Tezer, S. (2005) Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361. doi: 10.1016/j.procbio.2004.06.007
4. Al-Anber, Z.A. and Al-Anber, M.A.S. (2008) Thermodynamics and kinetic studies of iron(III) adsorption by olive cake in a batch system, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52, 108–115.
5. Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S. and Ouederni, A. (2017) Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal, *Journal of Cleaner Production*, 142, 3809–3821. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.081
6. Benaisa, S., Arhoun, B., El Mail, R. and Rodriguez-Maroto, J.M. (2018) Potential of brown algae biomass as new biosorbent of Iron: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Materials and Environmental Science*, 9, 2131–2141.
7. Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2006. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*, 12, 185–204. doi: 10.1007/s10450-006-0145-0
8. bin Jusoh, A., Cheng, W.H., Low, W.M., Nora'aini, A. and Megat Mohd Noor, M.J. (2005) Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, *Desalination*, 182, 347–353. doi: 10.1016/j.desal.2005.03.022
9. Cardoso, N.F., Lima, E.C., Royer, B., Bach, M. V., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. and Calvete, T. (2012) Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, *Journal of Hazardous Materials*, 241–242, 146–153. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.026
10. Černá, M. (1995) Use of solvent extraction for the removal of heavy metals from liquid wastes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 34, 151–162. doi: 10.1007/bf00546029
11. Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G. and Tyrer, M. (2009) Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research*, 43, 2605–2614. doi: 10.1016/j.watres.2009.03.007
12. Dąbrowski, A. (2001) Adsorption - From theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224. doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8
13. Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P. and Robens, E. (2004) Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, 56, 91–106. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.03.006
14. Das, B., Hazarika, P., Saikia, G., Kalita, H., Goswami, D.C., Das, H.B., Dube, S.N. and Dutta,

- R.K. (2007) Removal of iron from groundwater by ash: A systematic study of a traditional method. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 834–841. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.052
15. Delle Site, A. (2001) Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30, 187–439. doi: 10.1063/1.1347984
 16. Dimitrakos Michalakos, G., Martinez Nieva, J., Vayenas, D. V. and Lyberatos, G. (1997) Removal of iron from potable water using a trickling filter, *Water Research*, 31, 991–996. doi: 10.1016/S0043-1354(96)00343-0
 17. Durak, H., Genel, S. and Tunç, M. (2019) Pyrolysis of black cumin seed: Significance of catalyst and temperature product yields and chromatographic characterization, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 42, 331–350. doi: 10.1080/10826076.2019.1593194
 18. Ebrahimi, M., Samadani Langeroodi, N. and Hooshmand, S. (2019) Biosorption of Fe(III) Ions Using Carrot: Equilibrium, Kinetics, and Statistical Analysis, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55, 259–265. doi: 10.1134/S2070205119020163
 19. Elsherif, K.M., El-Hashani, A. and Haider, I. (2018) Biosorption of Fe (III) onto coffee and tea powder: Equilibrium and kinetic study, *Asian Journal of Green Chemistry*, 2, 380–394. doi:10.22631/ajgc.2018.127216.1062
 20. Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A. and Athar, M. (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature, *Bioresource Technology*, 101, 5043–5053. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.030
 21. Feizi, M. and Jalali, M. (2015) Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 125–136. doi: 10.1016/j.jtice.2015.03.027
 22. Fiol, N. and Villaescusa, I. (2009) Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies, *Environmental Chemistry Letters*, 7, 79–84. doi: 10.1007/s10311-008-0139-0
 23. Franca, A.S., Oliveira, L.S., Nunes, A.A. and Alves, C.C.O. (2010) Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents, *Bioresource Technology*, 101, 1068–1074. doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.102
 24. Furlan, F.L., Filho, N.C., Consolin, M.F.B., Gonçalves, M.S., Valderrama, P. and Genena, A.K. (2018) Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution, *Revista Ambiente & Agua*, 13, 1–12. doi: 10.4136/ambi-agua.2181
 25. Gandhi, M.R., Kousalya, G.N. and Meenakshi, S. (2012) Selective Sorption of Fe(III) Using Modified Forms of Chitosan Beads, *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 1858–1865. doi: 10.1002/app.35204
 26. Harikishore Kumar Reddy, D. and Lee, S.M. (2014) Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454, 96–103. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.105
 27. Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
 28. Kalak, T., Dudczak-Hałabuda, J., Tachibana, Y. and Cierpiszewski, R. (2020) Effective use of elderberry (*Sambucus nigra*) pomace in biosorption processes of Fe(III) ions, *Chemosphere*, 246,

- 1–8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125744
29. Kamarudzman, A.N., Chia Chay, T., Ab Jalil, M.F. and Abdul Talib, S. (2013) Biosorption of iron (III) from aqueous solution using pleurotus ostreatus spent mushroom compost as biosorbent, *Advanced Materials Research*, 636–642. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.636
30. Khatri, N., Tyagi, S. and Rawtani, D. (2017) Recent strategies for the removal of iron from water: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 19, 291–304. doi: 10.1016/j.jwpe.2017.08.015
31. Lima, E.C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J.C. and Anastopoulos, I. (2019) A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria, Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425–434. doi: 10.1016/j.molliq.2018.10.048
32. Lugo-Lugo, V., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B. and Linares-Hernández, I. (2012) Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel, *Journal of Environmental Management*, 112, 120–127. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.07.009
33. Mazaheri, Y., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S. and Savage, G.P. (2019) A comprehensive review of the physicochemical, quality and nutritional properties of Nigella sativa oil, *Food Reviews International*, 35, 342–362. doi: 10.1080/87559129.2018.1563793
34. Milani, P.A., Debs, K.B., Labuto, G. and Carrilho, E.N.V.M. (2018) Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I—characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 35895–35905. doi: 10.1007/s11356-018-1615-0
35. Mohan, S. and Gandhimathi, R. (2009) Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 351–359. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.104
36. Nandeshwar, S.N., Mahakalakar, A.S., Gupta, R.R. and Kyzas, G.Z. (2016) Green activated carbons from different waste materials for the removal of iron from real wastewater samples of Nag River, India, *Journal of Molecular Liquids*, 216, 688–692. doi: 10.1016/j.molliq.2015.12.065
37. Negut, I., Grumezescu, V., Ficaí, A., Grumezescu, A.M., Holban, A.M., Popescu, R.C., Savu, D., Vasile, B.S. and Socol, G. (2018) MAPLE deposition of Nigella sativa functionalized Fe₃O₄ nanoparticles for antimicrobial coatings, *Applied Surface Science*, 455, 513–521. doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.202
38. Qdais, H.A. and Moussa, H. (2004) Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: A comparative study, *Desalination*, 164, 105–110. doi: 10.1016/S0011-9164(04)00169-9
39. Sadeek, S.A., Negm, N.A., Hefni, H.H.H. and Wahab, M.M.A. (2015) Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 400–409. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031
40. Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A. and Idris, A. (2011) Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280, 1–13. doi:10.1016/j.desal.2011.07.019

41. Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž. and Klašnja, M. (2007) Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresource Technology*, 98, 402–409. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.014
42. Shavandi, M.A., Haddadian, Z., Ismail, M.H.S., Abdullah, N. and Abidin, Z.Z. (2012) Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 750–759. doi: 10.1016/j.jtice.2012.02.014
43. Sheibani, A., Shishehbor, M.R. and Alaei, H. (2012) Removal of Fe(III) ions from aqueous solution by hazelnut hull as an adsorbent, *International Journal of Industrial Chemistry*, 3, 1–4. doi:10.1186/2228-5547-3-4
44. Šoštarić, T.D., Petrović, M.S., Pastor, F.T., Lončarević, D.R., Petrović, J.T., Milojković, J. V. and Stojanović, M.D. (2018) Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment, *Journal of Molecular Liquids*, 259, 340–349. doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.055
45. Vassileva, P., Detcheva, A., Uzunov, I. and Uzunova, S. (2013) Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Pyrolyzed Rice Husks: Adsorption Kinetics and Equilibria, *Chemical Engineering Communications*, 200, 1578–1599. doi: 10.1080/00986445.2012.755519
46. Verma, D., Gope, P.C., Maheshwari, M.K. and Sharma, R.K. (2012) Bagasse fiber composites- A review, *Journal of Materials and Environmental Science*, 3, 1079–1092.
47. World Health Organization, (2003). Iron in drinking-water. WHO Guidelines for drinking-water quality. Backgr. Doc. Dev. WHO Guidel. Drink. Qual. Who/Sde/Wsh/03.04/08- 2, 4.
48. Zhu, X., Li, J., Jin, Y., Guo, Y. (2020) Preparation of porous hybrid adsorbents based on fluor(calcium silicate)/activated carbon and its application in the removal of iron (III) from ammonium phosphate solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 1551–1562. doi:10.1016/j.arabjc.2017.12.006

