

## Atık Sulardan Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu için Doğal Adsorban Olarak Kızılcım (*Pinus Brutia* Ten.) Talaşının Performansının Değerlendirilmesi

Erdem TORUN<sup>1</sup>, Celal DURAN<sup>2\*</sup>, Duygu ÖZDEŞ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ormanlık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye

<sup>2</sup> Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye

<sup>3</sup> Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Gümüşhane Meslek Yüksekokulu, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye

<sup>1</sup> erdemtore@gmail.com, <sup>2\*</sup> cduran@ktu.edu.tr, <sup>3</sup> duyguozdes@hotmail.com

(Geliş/Received: 28/10/2021;

Kabul/Accepted: 11/01/2022)

**Öz:** Bazı ağır metallerin çok düşük derişimlerde bile vücuda alınımı, kan bileşiminin bozulmasına, merkezi sinir sistemi fonksiyonlarında azalmaya ve akciğer, böbrek ve karaciğer gibi organlarda hasarlara neden olabilir. Bu nedenle ağır metal iyonlarının, alıcı ortama verilmeden önce sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, Cd(II) iyonlarının sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon tekniğiyle gideriminde etkili ve ucuz adsorban olarak kızılçım (*Pinus Brutia* Ten.) talaşının kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kızılçım talaşı fiziksel veya kimyasal herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. Kızılcım talaşı, çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH<sup>1</sup>, denge süresi, adsorban miktarı ve başlangıç Cd(II) derişimi gibi deneysel faktörlerin etkileri incelenmiş ve ayrıca endüstriyel atık sularda Cd(II) iyonlarıyla birlikte bulunabilecek bazı tuzların etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan optimum pH 6.0 ve denge süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Mekanizma hakkında fikir edinmek için elde edilen verilere izoterm modelleri (Langmuir ve Freundlich) uygulanmıştır. Kızılcım talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak 11.88 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Kızılcım talaşının rejenere edilmeden 5 kez kullanılabilceği ve adsorplanan Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu için de 2.0 M HCl çözeltisinin uygun olduğu görülmüştür. Sonuç olarak kızılçım talaşının atık sulardan Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Kızılcım, *Pinus Brutia* Ten., Adsorpsiyon, Ağır Metal, Kadmiyum.

### Evaluation of the Performance of Red Pine Sawdust (*Pinus Brutia* Ten.) as a Natural Adsorbent for Adsorption of Cd(II) Ions from Wastewater

**Abstract:** The intake of some heavy metals such as lead and cadmium, even at very low concentrations, may cause deterioration of blood composition, decrease in central nervous system functions and damage to organs such as lungs, kidneys and liver. For this reason, heavy metal ions must be removed from water and wastewater before being released into the receiving environment. In the present study, the usability of red pine (*Pinus Brutia* Ten.) sawdust as an effective and low cost adsorbent in removal of Cd(II) ions, one of the toxic heavy metals, from aqueous solutions by adsorption method was investigated. The sawdust utilized in the adsorption experiments was used naturally without any physical or chemical pretreatment. After the red pine sawdust was characterized by various methods, the effects of experimental parameters such as initial aqueous solution pH, equilibrium time, amount of adsorbent and initial Cd(II) concentration on the adsorption efficiency were investigated, and the effects of some salts that can be found in industrial wastewater were investigated. From the results obtained, the optimum pH was determined as 6.0 and the equilibrium time was 240 minutes. Isotherm models (Langmuir and Freundlich) were applied to the obtained data in order to elucidate the adsorption mechanism. The maximum adsorption capacity of red pine sawdust was calculated as 11.88 mg g<sup>-1</sup> using the Langmuir isotherm model. It has been seen that red pine sawdust can be used 5 times without regeneration and 2.0 M HCl solution is suitable for desorption of the adsorbed Cd(II) ions. As a result, it has been demonstrated that red pine sawdust can be used as an effective adsorbent in the removal of Cd(II) ions from wastewater.

**Key words:** Red Pine, *Pinus Brutia* Ten., Adsorption, Heavy Metal, Cadmium.

#### 1. Giriş

İnsan vücuduna çoğunlukla beslenme ve hava yolu ile giren ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadıklarından canlı organizmalarda birikerek toksik etkilere neden olurlar [1]. Endüstriyel faaliyetlerin son yıllarda hızla ilerlemesiyle ağır metallerin kullanımı daha da artmış ve bu kullanıma bağlı olarak ortaya çıkan kirlilik çevreye, sulara ve özellikle besin zincirine kadar ulaşmıştır [2]. Tolere edilebilir seviyelerden daha fazla

\* Sorumlu yazar: [cduran@ktu.edu.tr](mailto:cduran@ktu.edu.tr). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0002-1671-8100, <sup>2</sup> 0000-0002-1306-9061, <sup>3</sup> 0000-0002-8692-2676

miktarda ağır metallere maruz kalan insanlarda; kanser, kansızlık, solunum yolu hastalıkları, mide rahatsızlıkları, beyin dokularında tahribat, böbrek yetmezliği, yüksek tansiyon, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı olarak gelişen davranış bozuklukları gibi sorunlar gözlemlenmiştir [3]. Cd(II), en tehlikeli ağır metallere biridir [4]. Çevremizdeki Cd(II) kaynakları; boyalar, plastik katkı maddeleri, CdS ve Zn üretimi yapan işletmelerdir. Ayrıca sigara dumanı da önemli bir kadmiyum kaynağıdır. İnsan vücudu kadmiyumu, esansiyel elementlerden biri olan kalsiyum gibi algılar ve kadmiyum vücutta zamanla birikmeye başlar. Kalsiyum eksikliği nedeniyle kemikler zayıflar ve iskelet ufalanarak sonuçta ölümlere bile neden olabilir [5,6]. Bu nedenlerle endüstriyel faaliyetler sonucunda içme sularına ve besin zincirine kadar ulaşan kadmiyumun ve diğer ağır metallere alıcı ortama verilmeden önce sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ağır metallere sulardan ve atıksulardan uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon [7], kimyasal çöktürme [8], iyon değiştirme [9] ve membran filtrasyonu [10] gibi yöntemler geliştirilmiştir. Adsorpsiyon tekniği, ekonomik oluşu ve kolay uygulanabilirliği açısından yaygın tercih edilen yöntemlerdendir. Adsorpsiyon işleminin etkinliği önemli ölçüde, seçilen adsorbanın özelliğine bağlıdır [11]. Geniş yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olan aktif karbon, yüksek oranda ağır metal giderim verimine sahiptir. Bu özellikleri açısından ideal bir adsorban olarak değerlendirilse de; pahalı olması ve ülkemizde üretimi sınırlı olması yaygın kullanımını engellemektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek adsorbanların geliştirilmesi ve literatüre kazandırılması önem arz etmektedir. Bu amaçla; enginar yaprağından elde edilen biyokömür [12], NaOH ile modifiye edilmiş uçucu kül [13], çam kozalağı biyokömürü [14], ceviz kabuğu [15], mango kabuğu [16] ve portakal kabuğu [17] gibi adsorbanlar çeşitli araştırmacılar tarafından ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılmıştır. Diğer taraftan meşe talaşı [18], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş kavak ağacı talaşı [19], maleik asit ile modifiye edilmiş çam ağacı talaşı [20], *Aucoumea klaineana* talaşı [21] ve tiyüre ile modifiye edilmiş kavak biyokömürü [22] gibi çeşitli odun talaşı türlerinin Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanıldığı görülmüştür.

Bu çalışmada ise Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) talaşının Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan literatür çalışmasına göre; kızılcım talaşının farklı türden metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmış olduğu görülmesine rağmen [23,24], Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorban olarak uygulandığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Mevcut çalışmada, Cd(II) iyonlarının giderim verimi üzerine; başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi, başlangıç metal iyonu derişimi, adsorban miktarı gibi deneysel parametrelerin etkileri detaylı olarak çalışılmış ve şartlar optimize edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir edinmek ve adsorban kapasitesini hesaplamak için elde edilen veriler çeşitli izoterm modellerine uygulanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Adsorbanın hazırlanması ve karakterizasyonu

Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi için adsorban olarak Kızılcım (*Pinus Brutia* Ten.) talaşı kullanılmıştır. Hem geliştirilen yöntemin maliyetini düşürmek ve hem de fazla kimyasal reaktif kullanımından kaçınmak açısından, kızılcım talaşı herhangi bir kimyasal ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan kızılcım talaşı öncelikle öğütülmüş ve 0.15 mm'den daha küçük boyuttaki adsorban, 105°C etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Havadaki bağıl nemin adsorban tarafından emiliminin engellenmesi için de kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir. Adsorbanın karakterizasyonu için; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) kullanılmış ve ayrıca nem miktarı ve nötral yük noktasındaki pH (pH<sub>pzc</sub>) analizleri de yapılmıştır.

### 2.2. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Analitik saflıkta kullanılan tüm kimyasallar Fluka (Buch, Switzerland) veya Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir. Çalışmaların her aşamasında destile/deiyonize su kullanılmıştır. Cd(II) iyonlarının çalışma ve standart çözeltileri 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Adsorban karakterizasyonunda uygulanan FTIR ve SEM analizleri sırasıyla Perkin Elmer 1600 FT-IR model spektrofotometre ve ZIESS Evo Ls 10 model SEM cihazı ile yapılmıştır. Nem tayini için Santen SE 125 model etüv kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra sulu çözeltide kalan Cd(II) iyonlarının tayini için; Perkin Elmer AAnalyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre (FAAS), kesikli yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyon testleri için; BOECO PSU-15i model mekanik çalkalayıcı, adsorban ve adsorbatı birbirinden ayırmak

için; BOECO S-8 model santrifüj cihazı, sulu çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında; Hanna pH-2221 model masaüstü pH metre ve adsorban tartımları için; Sartorius BP1106 model analitik terazi kullanılmıştır.

### 2.3. Adsorpsiyon prosedürü

Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemi (batch) ile yürütülmüştür. Bu amaçla polipropilen santrifüj tüplerine kızılçam talaşından belli miktarlarda (0.01-1.00 g) tartıldıktan sonra üzerlerine pH'ları seyreltik HNO<sub>3</sub> veya NaOH ile ayarlanmış değişik derişimlerde (50-1000 mg L<sup>-1</sup>) 10 mL Cd(II) çözeltileri ilave edilmiş ve adsorbat/adsorban karışımları 800 dev/dk hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde farklı zaman aralıklarında (1-360 dk) çalkalanmıştır. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 3500 dev/dk hızda 5 dk santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimleri FAAS ile tayin edildikten sonra 1 g kızılçam talaşının adsorpladığı Cd(II) miktarı Denklem 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

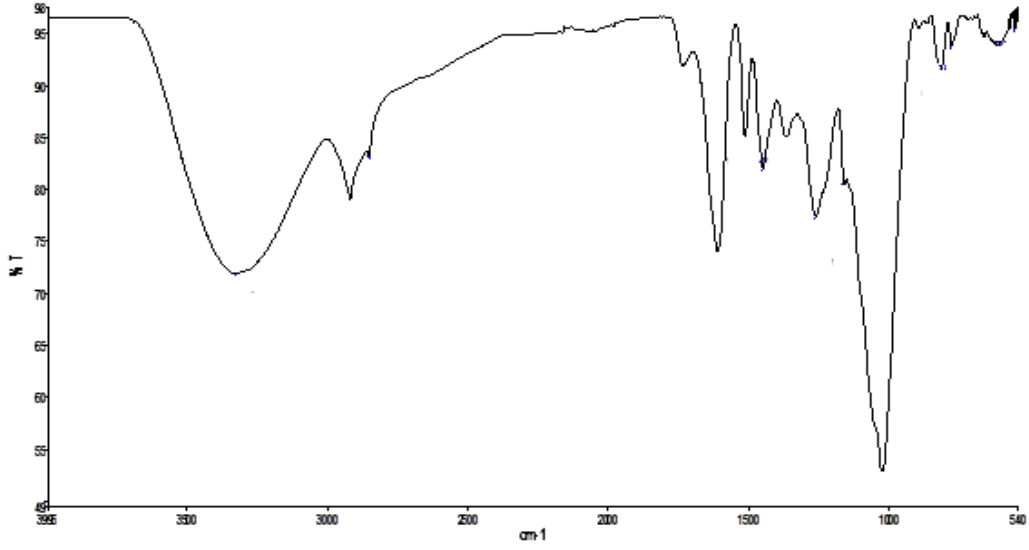
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Eşitlikte  $q_e$ ; 1 g kızılçam talaşının adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g<sup>-1</sup>),  $C_o$ ; başlangıç Cd(II) derişimi (mg L<sup>-1</sup>),  $C_e$ ; dengede çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) miktarı (mg L<sup>-1</sup>),  $V$ ; çözelti hacmi (mL) ve  $m$ ; adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

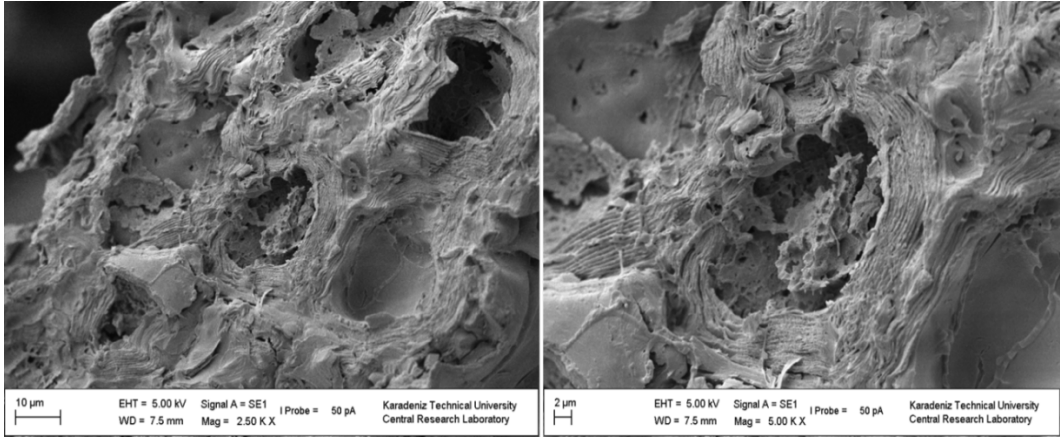
## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Adsorbanın karakterizasyonu

Kızılçam talaşının nem miktarı %9.2 ve  $pH_{pzc}$  değeri ise 3.9 olarak hesaplanmıştır.  $pH_{pzc}$  değerinin 7.0'dan düşük olması, kızılçam talaşının yapısındaki asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğuna işaret etmektedir [25].  $pH_{pzc}$  değerini dikkate alarak sulu çözelti pH değerinin değişmesiyle adsorbanın yüzey yükü hakkında yorum yapılabilmektedir. Şöyle ki; adsorbanın net yüzey yükü,  $pH_{\text{çözelti}} < pH_{pzc}$  olduğu durumlarda pozitifken,  $pH_{\text{çözelti}} > pH_{pzc}$  durumunda negatiftir. Böylece adsorbanın  $pH_{pzc}$  değerinden daha yüksek pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, Cd(II) gibi sulu çözeltide katyonik halde bulunan metal iyonlarının elektrostatik etkileşimden dolayı daha yüksek verimle adsorplanacağı düşünülmektedir. Kızılçam talaşının adsorpsiyondan sorumlu yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla alınan FTIR spektrumu Şekil 1'de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 3324.15 cm<sup>-1</sup>, 2919.23 cm<sup>-1</sup>, 1610.99 cm<sup>-1</sup>, 1366.17 cm<sup>-1</sup>, 1261.81 cm<sup>-1</sup> ve 1023.49 cm<sup>-1</sup>'de pikler olduğu görülmektedir. 3324.15 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda gözlenen pik, numunede mevcut alkolik, karboksilik ya da hidroksil grup içeren fenolik -OH gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu pik kızılçam talaşının içerdiği nem, alkol ya da fenol gruplarından kaynaklanıyor olabilir. 2919.23 cm<sup>-1</sup>'deki pik alifatik yapıdaki C-H titreşim bağlarını temsil etmektedir [26]. 1610.99 cm<sup>-1</sup> yapıdaki C=C bağlarına işaret etmektedir. 1366.17 cm<sup>-1</sup> ve 1261.81 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler, C-N ve C=S esneme titreşimlerine ve 1023.49 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C-O gerilimine ait olabileceği düşünülmektedir [27]. Kızılçamın yüzey morfolojisini incelemek için elde edilen SEM görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir. Doğal kızılçam talaşının Cd(II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorplanmasına imkan sağlayacak gözenekli bir yapıya ve lifli bir dokuya sahip olduğu Şekil 2'den görülmektedir.



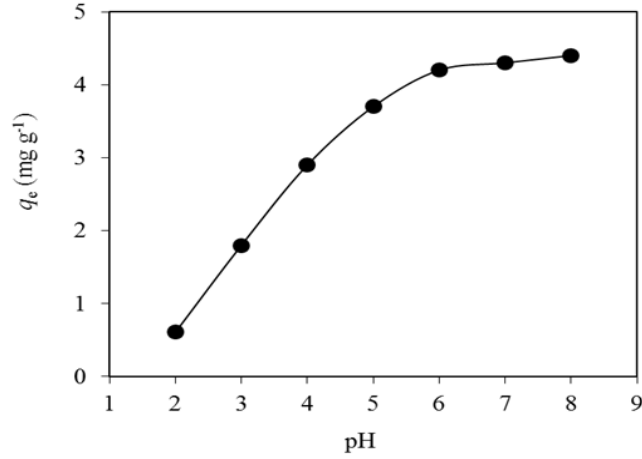
Şekil 1. Kızılcım talaşına ait FTIR spektrumu



Şekil 2. Kızılcım talaşına ait SEM görüntüleri

### 3.2. Başlangıç sulu çözelti pH'nın giderim verimi üzerine etkisi

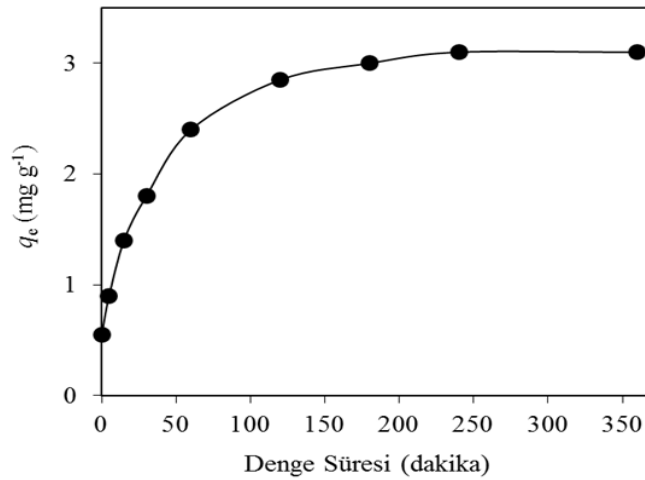
Cd(II) iyonlarının kızılcım talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç sulu çözelti pH'nın etkisi, pH 2.0–8.0 aralığında incelenmiştir. Sulu çözülden metal iyonlarının adsorpsiyonu oldukça karmaşık mekanizmalar içermekle birlikte, baskın etkileşim türünün, metal iyonu ile adsorban yüzeyi arasında gerçekleşen elektrostatik etkileşim olduğu düşünülmektedir. Sulu çözeltinin pH değeri azaldıkça yani asidik ortam oluştuğunda, adsorban çevresinin  $H_3O^+$  iyonlarıyla çevrilmiş olması nedeniyle yüzey fonksiyonel grupları pozitif yüklü hale gelir. Cd(II) iyonlarının da sulu çözeltide katyonik halde bulunması nedeniyle, asidik pH değerlerinde  $H_3O^+$  iyonları elektrostatik itmeden dolayı Cd(II) katyonlarının adsorbana yaklaşmasını engeller. Bu nedenle asidik pH değerlerinde Cd(II) adsorpsiyon veriminin düşük olduğu görülmektedir (Şekil 3). Sulu çözelti pH değeri arttıkça,  $H_3O^+$  iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere tutunmak için Cd(II) iyonları ile olan yarışmalı etkisinin azalması ve ayrıca kızılcım talaşının yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak elektrostatik etkileşimin artması sonucunda Cd(II) adsorpsiyon verimi artmaktadır [19]. pH etkisi, adsorbanın  $pH_{pzc}$  değeri ile yakından ilişkilidir. Kızılcım talaşının  $pH_{pzc}$  değeri 3.9 olarak tespit edilmiştir. Sulu çözeltinin pH değeri 3.9'dan düşük olduğunda adsorbanın net yüzey yükü pozitif, bu değer üzerinde ise negatiftir. Şekil 3'ten de görüldüğü üzere Cd(II) iyonları için adsorpsiyon verimi pH 4.0'dan sonra artış gösterme eğilimindedir. pH 6.0'dan sonra adsorpsiyon verimi az miktarda da olsa artmış ve daha sonra sabit seviyelere yaklaşmıştır. Yüksek pH değerlerinde ve yüksek derişimlerde Cd(II) katyonlarının hidroksitleri halinde çökmesi durumunu da dikkate alarak maksimum giderim veriminin elde edildiği en uygun pH değeri sonraki çalışmalar için 6.0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi (Baş. Cd(II) kons.: 100 mg L<sup>-1</sup>, adsorban miktarı: 0.100 g)

### 3.3. Adsorpsiyon verimi üzerine denge süresinin etkisi

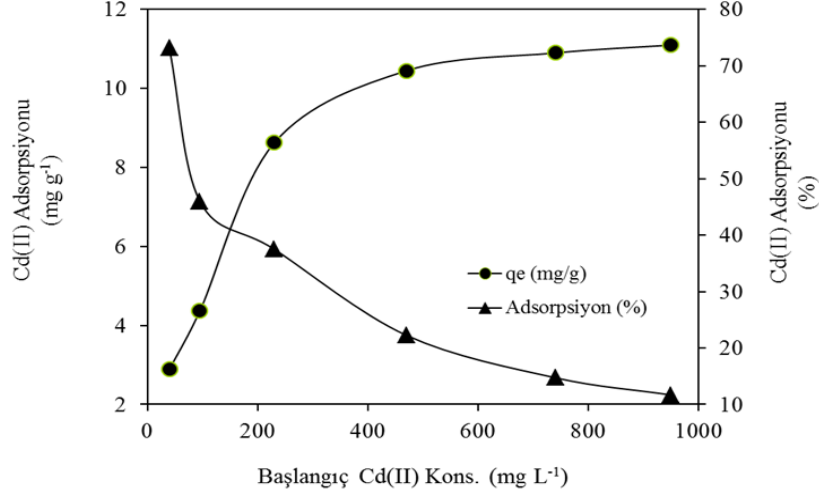
Denge süresinin kısa olması, atık sularda bulunan kirletici türlerin kısa sürede ve düşük maliyetle bertarafı açısından önemli olup, geliştirilen adsorpsiyon proseslerinin endüstriyel anlamda kullanılabilirliği ihtimalini artırmaktadır. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi 1-360 dk zaman aralığında farklı sürelerde incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde, polietilen tüplere 0.100 g kızılçam talaşından tartıldıktan sonra üzerlerine pH değeri 6.0 olan 50 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimindeki Cd(II) çözeltilerinden 10<sup>3</sup> ar mL ilave edilmiştir. Belirlenen çalkalama sürelerinden sonra adsorbat ve adsorban karışımları birbirinden santrifüjle ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimleri FAAS ile belirlendikten sonra 1 g kızılçam talaşının değişik zaman aralıklarında adsorpladığı Cd(II) miktarları ( $q_t$ ) hesaplanmıştır. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi adsorpsiyonun ilk aşamalarında kızılçam talaşı yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin açık olması nedeniyle, adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Denge süresine yakın aşamalarda ise adsorpsiyon hızı yavaşlamakta olup, bu durum Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşının gözenek içlerine doğru difüzyonla hareket ettiklerini gösterir [28]. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan sürenin 240 dk olduğu görülmekte olup, bu aşamadan sonra adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşmasıyla adsorpsiyonda önemli bir artış olmamaktadır (Şekil 4).



Şekil 4. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (pH: 6.0, Baş. Cd(II) kons.: 50 mg L<sup>-1</sup>, adsorban miktarı: 0.100 g)

### 3.4. Adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cd(II) derişiminin etkisi

Adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cd(II) derişiminin etkisi kızılçam talaşı miktarı sabit tutularak, 50–1000 mg L<sup>-1</sup> aralığında değişen başlangıç metal iyonu derişimlerinde incelenmiştir. Başlangıç Cd(II) derişimlerine karşı adsorplanan adsorbat miktarları ( $q_e$ ) ve adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki Şekil 5'te görülmektedir.



Şekil 5. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (pH: 6.0, adsorban miktarı: 0.100 g, denge süresi: 240 dk)

Başlangıç Cd(II) derişimi artarken gram adsorban başına adsorplanan Cd(II) miktarı ( $q_e$ ) 2.89 mg g<sup>-1</sup>'den 11.1 mg g<sup>-1</sup>'e artmakta, buna rağmen adsorpsiyon yüzdesi %73.1'den %11.7'ye azalmaktadır. Yüksek Cd(II) derişimlerinde adsorpsiyon için itici bir güç olan derişim gradiyenti oluşmakta, bu da  $q_e$  değerini artırmaktadır [29]. Kızılcım talaşı yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin yüksek Cd(II) derişimlerinde aşırı doygunluğa erişmesi nedeniyle de adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır.

Cd(II)'nin kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması amacıyla elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Langmuir izoterm modeli [30]; adsorban yüzeyinin homojen olduğu, adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı ve adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge bulunduğu fikrine dayanmaktadır. Freundlich izoterm modeli [31] ise adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon yüzeylerinin heterojen olduğu yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu varsaymaktadır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin doğrusal eşitlikleri sırasıyla Denklem 2 ve 3'te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bq_{\text{maks}}} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Burada  $q_e$ ; gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg g<sup>-1</sup>),  $q_{\text{maks}}$ ; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g<sup>-1</sup>),  $C_e$ ; dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L<sup>-1</sup>),  $b$ ; serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L mg<sup>-1</sup>),  $K_f$  (mg g<sup>-1</sup>); adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ve  $n$ ; adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren birimsiz sabittir.  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafiği çizilerek (Denklem 2) bu grafiğin eğim ve kesim noktasından da sırasıyla  $q_{\text{maks}}$  ve  $b$  değerleri tayin edilirken,  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizilerek (Denklem 3) bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla  $n$  ve  $K_f$  sabitleri bulunur.  $n$  sabitinin 1-10 aralığında olması, adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade etmektedir [20]. Çizilen bu grafiklere göre elde edilen bu sabitler ilgili korelasyon katsayılarıyla birlikte Tablo 1'de verilmiştir. Langmuir izoterm modelinin uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayısı, Freundlich izoterm modeline göre daha yüksektir. Bu durum kızılçam talaşının yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. Freundlich izoterm modelinden elde edilen  $n$  değeri 3.03 olarak bulunmuş olup, bu değer adsorpsiyonun uygunluğunu göstermektedir. Kızılcım talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak 11.88 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Kızılcım talaşının Cd(II) adsorplama kapasitesinin, sulu çözülti

başlangıç pH değeri ve denge süresi de dikkate alınarak, literatürde bulunan; Areca (bir palmye türü) [32], *Cyperus laevigatus* sürgünleri [33], mangan oksit minerali [34], atık kestane kabuğu [35], çay dalı biyokömürü [36], doğal kil [37], yumurta kabuğu [38] ve doğal pirinç kabuğu [39] gibi adsorbanlarla karşılaştırılması Tablo 2’de verilmiştir. Kızılçam talaşının daha önce kullanılan adsorbanların pek çoğundan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

**Tablo 1.** Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

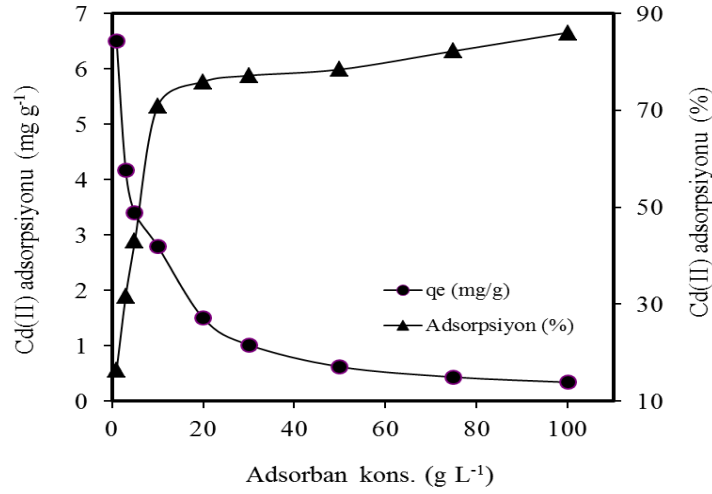
Langmuir izoterm modeli		Freundlich izoterm modeli	
$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	11.88	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	1.35
$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.018	$n$	3.03
$R^2$	0.997	$R^2$	0.946

**Tablo 2.** Literatürdeki mevcut adsorbanların Cd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin ve deneysel şartların karşılaştırılması

Adsorban	Ads. kapasitesi (mg g <sup>-1</sup> )	pH	Denge süresi (saat)	Referans
Areca (Palmye türü)	1.12	6.6	2.0	[32]
<i>Cyperus laevigatus</i> sürgünleri	7.49	5.5	2.0	[33]
Mangan oksit minerali	6.8	-	2.0	[34]
Atık kestane kabuğu	9.9	5-6	-	[35]
Çay dalı biyokömürü	74.04	6.0	24	[36]
Doğal kil	5.25	5.0	3.0	[37]
Yumurta kabuğu	10.37	6.0	1.5	[38]
Doğal pirinç kabuğu	8.58	9.0	10	[39]
Kızılçam talaşı	11.88	6.0	4.0	Bu çalışma

### 3.5. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının etkisi

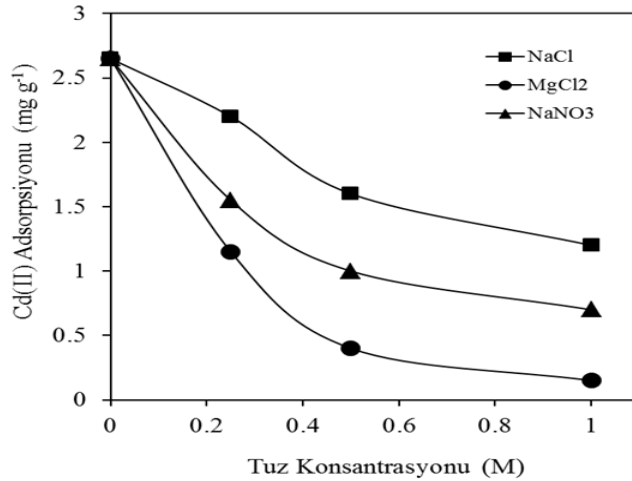
Sulu çözüldüden Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonunda, adsorban miktarının etkisi 1.0-100.0 g L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki kızılçam talaşı süspansiyonları kullanılarak incelenmiştir. Adsorban derişimine karşı adsorplanan adsorbat miktarları ( $q_e$ ) ve adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki Şekil 6’da görülmektedir. Sabit Cd(II) derişiminde kızılçam talaşı miktarının 1.0 g L<sup>-1</sup>’den 100.0 g L<sup>-1</sup>’ye artırılması doygunluğa ulaşmamış adsorpsiyon yüzeylerinin meydana gelmesine neden olmakta ve ayrıca muhtemel topaklanmanın yüzey alanını azaltmasıyla gram kızılçam talaşı başına adsorplanan Cd(II) miktarı 6.5 mg g<sup>-1</sup>’den 0.34 mg g<sup>-1</sup>’a azalmıştır [40]. Buna rağmen kızılçam talaşı miktarının artırılması aktif adsorpsiyon bölgelerinin artmasına neden olacağından adsorpsiyon yüzdesi %16’dan %86’ya artış göstermiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Cd(II) iyonlarının kızılcım talaşı üzerine adsorpsiyonuna adsorban derişiminin etkisi (pH: 6.0, Baş. Cd(II) kons.: 50 mg L<sup>-1</sup>, denge süresi: 240 dk)

### 3.6. Cd(II) giderim verimi üzerine tuz etkisi

Sularda yaygın olarak bulunabilecek NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve NaNO<sub>3</sub> gibi tuzların Cd(II) iyonlarının giderim verimi üzerine etkilerinin olup olmadığı 0.25 ile 1.0 M derişim aralığında tuz içeren çözeltilerle test edilmiştir. Tuz derişiminin artmasıyla, kızılcım talaşı üzerinde Cd(II) iyonlarının gideriminde azalma meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 7). Tuz kationlarının kızılcım talaşı üzerinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için Cd(II) iyonlarıyla yarışma halinde olması bu azalmanın sebebi olarak düşünülebilir [41]. Bu tuzlardan çift yüklü kasyona sahip MgCl<sub>2</sub>'nin Cd(II) adsorpsiyonunu negatif yönde daha fazla etkilediği görülmektedir.



Şekil 7. Cd(II) iyonlarının kızılcım talaşı üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (pH: 6.0, adsorban miktarı: 0.100 g, başlangıç Cd(II) derişimi: 50 mg L<sup>-1</sup>, denge süresi: 240 dk)

### 3.7. Adsorbannın desorpsiyonu ve rejenerasyonsuz tekrar kullanılabilirliği

Cd(II) iyonlarının kızılcım talaşından desorpsiyonu için 0.1-2.0 M derişim aralığında HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri desorbe edici ajan olarak test edilmiştir. Bu amaçla, 0.100 g adsorban ile başlangıç pH değeri 6.0'a ayarlanmış 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimine sahip Cd(II) çözeltisi, 240 dk boyunca muamele edilmiştir. Bu sürenin sonunda Cd(II) adsorplamış adsorban çözeltiden ayrılarak kurutulmuş ve 0.1-2.0 M derişim aralığındaki 10 mL HCl ve 10 mL NaOH çözeltileri ile ayrı ayrı 240 dk boyunca muamele edilmiştir. Asit çözeltilerinin derişimi 0.1



M'dan 2.0 M'a artırıldığında desorpsiyon verimi HCl ve NaOH için sırasıyla %58'den %92'ye ve %40'dan %64'e yükseldiği görülmüştür. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşından desorpsiyonu için 2.0 M HCl çözeltisinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Kızılçam talaşının rejenere edilmeden tekrar kullanılabilirliğini test etmek amacıyla; 0.100 g adsorban ile başlangıç pH değeri 6.0'a ayarlanmış 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimine sahip Cd(II) çözeltisi, 240 dk boyunca muamele edilmiştir. Bu sürenin sonunda Cd(II) adsorplamış adsorban çözeltiden ayrılarak kurutulmuş ve ardından tekrar 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimine sahip Cd(II) çözeltisi ile muamele edilmiştir. Yapılan işlem aynı şekilde beş kez tekrarlanmış ve her defasında adsorbanın Cd(II) tutma kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. İlk yüklemekten beşinci kez yüklemeye ulaşıldığında; adsorpsiyon veriminin 4.8 mg g<sup>-1</sup>'den 2.3 mg g<sup>-1</sup>'e, adsorpsiyon yüzdesinin ise %53.0'dan %25.3'e azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan kızılçam talaşının rejenere edilmeden en az beş kez kullanılabileceği görülmüştür.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada toksik ağır metal iyonlarından biri olan Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında etkili ve düşük maliyetli adsorban olarak kızılçam talaşının kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon verimi üzerine çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiş ve ayrıca endüstriyel atık sularda bulunabilecek bazı tuzların giderim verimi üzerine etkileri tartışılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde; Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum sulu çözelti pH'ı 6.0 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon veriminin 240 dakikalık denge süresi sonucunda maksimuma ulaştığı görülmüştür. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimize edilen pH değeri literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içerisindedir [32-38]. Denge süresi daha önce yapılan pek çok çalışmada optimize edilen süreden daha uzun olmasına [32-34, 37, 38] karşın, kızılçam talaşının Cd(II) adsorpsiyon kapasitesinin de daha önce kullanılan pek çok adsorbandan daha yüksek olduğu görülmüştür [32-35, 37-39]. Başlangıç metal iyonları derişiminin artırılmasıyla, adsorpsiyon miktarının arttığı buna rağmen adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı tespit edilmiştir. Adsorban derişiminin artırılmasıyla, adsorpsiyon miktarının azaldığı, adsorpsiyon yüzdesinin de arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve NaNO<sub>3</sub> gibi sularda yaygın olarak bulunabilecek tuzların metal iyonlarının adsorpsiyon verimini düşürdüğü görülmüştür. Adsorbanın rejenere edilmeden en az 5 kez kullanılabilmesi ve Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu için de 2.0 M HCl çözeltisinin uygun olduğu tespit edilmiştir. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonunda elde edilen verilerin Langmuir izoterm modeli ile uyum sağladığı görülmüş olup, bu durum adsorban yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) talaşının etkili ve ucuz adsorban olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Böylece doğada oldukça fazla miktarda bulunan ve hazırlanışı zor pek çok adsorbana alternatif olabilecek bir adsorban türü, diğer adsorbanlara alternatif olarak sunulmuştur. Ayrıca çalışmada kullanılan kızılçam talaşı kimyasal reaktif gerektirecek herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. Bu durum, hem ucuz olan prosesin maliyetini daha da düşürmüş, hem de fazla kimyasal kullanımını engelleyerek yeşil kimyaya katkı sağlamıştır.

**Bilgilendirme:** Bu çalışma, Erdem TORUN'un "Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) talaşı kullanılarak sulu çözeltilerden kadmiyum (II) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılması" isimli Yüksek Lisans Tezinden üretilmiş olup, 15.B0110.02.01 No'lu Proje kapsamında Gümüşhane Üniversitesi BAP Koordinasyonu Birimi tarafından desteklenmiştir. Çalışmanın bir kısmı 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresinde özet bildiri olarak sunulmuştur.

#### Kaynaklar

- [1] Shammi SA, Salam A, Khan MAH. Assessment of heavy metal pollution in the agricultural soils, plants, and in the atmospheric particulate matter of a suburban industrial region in Dhaka, Bangladesh. *Environ Monit Assess* 2021; 193(2):104.
- [2] Briffa J, Sinagra E, Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 2020; 6(9): e04691.
- [3] Gupta UC, Gupta SC. Heavy metal toxicity in humans and its preventive and control measures. *Curr Res Nutr Food Sci* 2011; 7(4): 221-231.
- [4] Kaparapu J, Prasad MK. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies of cadmium(II) biosorption on *Nannochloropsis oculata*. *Appl Water Sci* 2018; 8 (6): 179.

- [5] Torun E, Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) talaşı kullanılarak sulu çözeltilerden kadmiyum (II) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ormanlık ve Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, Gümüşhane, 2015.
- [6] Eugenia AM, Leticia F, Julio G. Cadmium toxicity for humans and the environment. *Informe Medico* 2009; 11(11): 597-605.
- [7] Danish EY, Marwani HM, Almoslehi KF, Bakhsh EM. Adsorptive removal of lanthanum based on hydrothermally synthesized iron oxide-titanium oxide nanoparticles. *Environ Sci Pollut Res* 2020; 27: 5408-5417.
- [8] Meunier N, Drogui P, Montane C, Hausler R, Mercier G, Blais JF. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *J Hazard Mater* 2006; 137: 581-590.
- [9] Hussain ST, Khaleefa Ali SA. Removal of Heavy Metal by Ion Exchange Using Bentonite Clay *J Ecol Eng* 2020; 22(1): 104-111.
- [10] Ates N, Uzal N. Removal of heavy metals from aluminum anodic oxidation wastewaters by membrane filtration. *Environ Sci Pollut Res* 2018; 25(22): 22259-22272.
- [11] Wang Q, Cui P, Yang Q, Chen L, Wang W, Deng W, Wang Y. Analysis of the Cd(II) Adsorption Performance and Mechanisms by Soybean Root Biochar: Effect of Pyrolysis Temperatures. *Bull Environ Contam Toxicol* 2021; 107:553–558.
- [12] Mahmoud ME, Abou-Ali SAA, Elweshahy SMT. Efficient and ultrafast removal of Cd(II) and Sm(III) from water by leaves of *Cynara scolymus* derived biochar. *Mater Res Bull* 2021; 141: 111334.
- [13] Zhao X, Zhao H, Huang X, Wang L, Liu F, Hu X, Li J, Zhang G, Ji P. Effect and mechanisms of synthesis conditions on the cadmium adsorption capacity of modified fly ash. *Ecotoxicol Environ Saf* 2021; 223: 112550.
- [14] Teng D, Zhang B, Xu G, Wang B, Mao K, Jianxu W, Sun J, Feng X, vd. Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by pinecone biochar: Sorption performance and governing mechanisms. *Environ Pollut* 2020; 265: 115001.
- [15] Lu X, Wu J, Guo Y. Removal of Cd(II) from aqueous solution by sulfur-functionalized walnut shell: adsorption performance and micro-structural morphology. *Desalination Water Treat* 2019; 169: 322–332.
- [16] Zhang L, Ren Y, Xue Y, Cui Z, Wei Q, Han C, He J. Preparation of biochar by mango peel and its adsorption characteristics of Cd(II) in solution. *RSC Adv* 2020; 10: 35878.
- [17] Akinhanmi TF, Ofudje EA, Adeogun AI, Aina P, Joseph IM. Orange peel as low-cost adsorbent in the elimination of Cd(II) ion: kinetics, isotherm, thermodynamic and optimization evaluations. *Bioresour Bioprocess* 2020; 7: 34.
- [18] Takdastan A, Samarbaf S, Tahmasebi Y, Alavi N, Babaei AA. Alkali modified oak waste residues as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of cadmium from water: Isotherm, kinetic, thermodynamic and artificial neural network modeling. *J Ind Eng Chem* 2019; 78: 352–363.
- [19] Katarina N, Garg VK. Green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium (II) removal from water: Regeneration and mechanism. *Chemosphere* 2018; 208: 818-828.
- [20] Hashem A, Badawy SM, Farag S, Mohamed LA, Fletcher AJ, Taha GM. Non-linear adsorption characteristics of modified pine wood sawdust optimised for adsorption of Cd(II) from aqueous systems. *J Environ Chem Eng* 2020; 8: 103966.
- [21] Guechi E, Hamdaoui O, Benabdesselam S. Kinetic and thermodynamic study for the removal of cadmium(II) ions from aqueous media by *Aucoumea klaineana* sawdust, *Desalination Water Treat* 2021; 209: 447–453.
- [22] Zhu Y, Liang H, Yu R, Hu G, Chen F. Removal of Aquatic Cadmium Ions Using Thiourea Modified Poplar Biochar, *Water* 2020; 12: 1117.
- [23] Ozdes D, Gundogdu A, Kemer B, Duran C, Kucuk M. Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cr(VI) biosorption onto *Pinus brutia* Ten. *Can J Chem Eng* 2014; 92: 139-147.
- [24] Gündoğdu A, Ozdes D, Duran C, Bulut VN, Soyлак M, Şentürk HB. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus Brutia* Ten.). *Chem Eng J* 2009; 153 (1-3): 62-69.
- [25] Mestre AS, Pires J, Nogueira JMF, Carvalho AP. Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen. *Carbon* 2007; 45: 1979–1988.
- [26] Peng Y, Wu S. The Structural and Thermal Characteristics of Wheat Straw Hemicellulose. *J Anal Appl Pyrolysis* 2010; 88: 134–139.
- [27] Gündoğdu A, Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 2010.
- [28] Sheikh Z, Amin M, Khan N, Khan MN, Sami SK, Khan SB, Hafeez I, Khan SA, vd. Potential application of *Allium Cepa* seeds as a novel biosorbent for efficient biosorption of heavy metals ions from aqueous solution. *Chemosphere* 2021; 279: 130545
- [29] Serencam H, Ozdes D, Duran C, Tufekci M. Biosorption properties of *Morus alba* L. for Cd (II) ions removal from aqueous solutions. *Environ Monit Assess*, 2013; 185: 6003-6011.
- [30] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J Am Chem Soc* 1918; 40: 1361–1403.
- [31] Freundlich HMF. Over the Adsorption in Solution. *J Phys Chem* 1906; 57: 385-470.
- [32] Zheng W, Li X, Wang F, Yang Q, Deng P, Zeng G. Adsorption Removal of Cadmium and Copper from Aqueous Solution by Areca, A Food Waste. *J Hazard Mater* 2008; 157: 490–495.

- [33] Ammaria, TG, Al-Labadia, I, Tahboub A, Ghrair A. Assessment of Unmodified Wetland Bio-Waste: Shoots of *Cyperus laevigatus*, for Cadmium Adsorption from Aqueous Solutions. *Process Saf Environ* 2015; 95: 77-85.
- [34] Sönmezay A, Öncel MS, Bektaş N. Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Manganoxide Minerals. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2012; 22: 3131–3139.
- [35] Vázquez G, Mosquera O, Freire MS, Antorrena G, González-Álvarez J. Alkaline Pre-Treatment of Waste Chestnut Shell From a Food Industry to Enhance Cadmium, Copper, Lead and Zinc Ions Removal. *Chem Eng J* 2012; 184: 147– 155.
- [36] Han C, Wang M, Ren Y, Zhang L, Ji Y, Zhu W, Song Y, He J. Characterization of pruned tea branch biochar and the mechanisms underlying its adsorption for cadmium in aqueous solution. *RSC Adv* 2021; 11: 26832.
- [37] Abbou B, Lebkiri I, Ouaddari H, Elkhatabi O, Habsaoui A, Lebkiri A, Rifi EH. Kinetic and Thermodynamic Study on Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions Using Natural Clay. *JOTCSA* 2021; 8(2): 677–92.
- [38] Abatan OG, Alaba PA, Oni BA, Akpojevwe K, Efevbokhan V, Abnisa F. Performance of eggshells powder as an adsorbent for adsorption of hexavalent chromium and cadmium from wastewater. *SN Appl Sci* 2020; 2: 1996.
- [39] Kumar U, Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores Technol* 2006; 97(1): 104–109.
- [40] Ghasemi E, Heydari A, Sillanpaa M. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag(I), Hg(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) and Cd(II) from water and soil environmental samples. *Microchem J* 2017; 131: 51-56.
- [41] Peighambaroust SJ, Foroutan R, Peighambaroust SH, Khatooni H, Ramavandi B. Decoration of Citrus limon wood carbon with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to enhanced Cd<sup>2+</sup> removal: A reclaimable and magnetic nanocomposite. *Chemosphere* 2021; 282: 131088.