



KALSİYUM OKSİT-ALUMİNA KÜRELERİ İLE FLORÜR GİDERİMİ

Şebnem MURATOĞLU¹, Fatma Burcu ALP¹, Mehmet GÖNEN^{1*}

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Anahtar Kelimeler

Florür Giderimi,
Adsorpsiyon,
Kalsiyum Oksit-Alümina
Küreleri,
Su Arıtımı.

Öz

Bu çalışmada, kalsiyum oksit (CaO) ve alümina (Al₂O₃) kompozit küreleri sentezlenerek florür giderimindeki performansları araştırılmıştır. CaO-Al₂O₃ küreleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 1,488 mg.g⁻¹ bulunmuştur. D-R izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi ($E > 8$ kJ.mol⁻¹) kimyasal adsorpsiyona işaret etmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden (PFO), yalancı ikinci dereceden (PSO) ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri ile incelenmiştir. PSO model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Termodinamik analizler, sürecin kendiliğinden ($\Delta G^\circ < 0$), endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) ve kimyasal adsorpsiyon ($\Delta H^\circ > 40$ kJ.mol⁻¹) olduğunu göstermiştir. Pozitif ΔS° değeri katı-sıvı ara yüzeyindeki serbestlik derecesinin arttığını göstermiştir ve artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon veriminin yükseldiğini ortaya koymuştur.

FLUORIDE REMOVAL WITH CALCIUM OXIDE-ALUMINA SPHERES

Keywords

Fluoride Removal,
Adsorption,
Calcium Oxide-Alumina
Sphere,
Water Treatment.

Abstract

In this study, calcium oxide (CaO) and alumina (Al₂O₃) composite spheres were synthesized and their performance in fluoride removal was investigated. The CaO-Al₂O₃ spheres were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The data obtained from batch adsorption experiments were evaluated by Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. The maximum adsorption capacity (q_m) was found to be 1.488 mg.g⁻¹. The adsorption energy calculated from the D-R isotherm model ($E > 8$ kJ.mol⁻¹) indicated chemical adsorption. Adsorption kinetics were investigated by pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO) and intraparticle diffusion kinetic models. It was found to be compatible with the PSO model. Thermodynamic analyses showed that the process was spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$), endothermic ($\Delta H^\circ > 0$), and chemical adsorption ($\Delta H^\circ > 40$ kJ.mol⁻¹). A positive ΔS° value indicated that the degrees of freedom at the solid-liquid interface increased, and that the adsorption efficiency increased with rising temperature.

Alıntı / Cite

Muratoğlu, Ş., Alp, F. B., Gönen, M., (2025). Kalsiyum Oksit-Alumina Küreleri ile Florür Giderimi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 13(4), 1208-1226.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Ş. Muratoğlu, 0009-0004-1859-3462
F. B. Alp, 0000-0002-0380-2020
M. Gönen, 0000-0001-5780-4622

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	02.10.2025
Revizyon Tarihi / Revision Date	28.11.2025
Kabul Tarihi / Accepted Date	02.12.2025
Yayın Tarihi / Published Date	30.12.2025

* İlgili yazar/ Corresponding author: mehmetgonen@sdu.edu.tr, +90-246-211-1391

FLUORIDE REMOVAL WITH CALCIUM OXIDE-ALUMINA SPHERES

Şebnem MURATOĞLU¹, Fatma Burcu ALP¹, Mehmet GÖNEN^{1†}

¹Süleyman Demirel University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Chemical Engineering, Isparta, Türkiye

Highlights

- Calcium oxide–alumina composite spheres were successfully synthesized, characterized, and tested for fluoride adsorption.
- Adsorption followed pseudo-second-order kinetics and best fit the Freundlich isotherm.
- Thermodynamic analysis indicated that the adsorption was spontaneous and endothermic.
- Highlighting their potential for sustainable water treatment with a removal percentage of 97%.

Purpose and Scope

This study aims to develop an effective and sustainable adsorbent for fluoride removal from drinking water by synthesizing composite spheres composed of calcium oxide (CaO) and alumina (Al₂O₃). The research seeks to evaluate the adsorption performance, kinetics, isotherms, and thermodynamic behavior of these newly synthesized materials.

Design/methodology/approach

Composite spheres were prepared by integrating Al₂O₃ and sodium alginate cross-linked by calcium nitrate, followed by sintering at high temperatures. Characterization was performed using SEM, EDX, BET, FTIR, and XRD techniques. Batch adsorption experiments were conducted under varying operational conditions to model kinetic, equilibrium, and thermodynamic parameters. The adsorption process was examined using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich isotherms, as well as pseudo-first order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion kinetic models.

Findings

The CaO–Al₂O₃ composite spheres demonstrated high fluoride removal efficiency and favorable adsorption kinetics consistent with pseudo-second-order models. The Freundlich isotherm provided the best fit, suggesting multilayer adsorption. D-R isotherm model ($E > 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indicated chemical adsorption. Thermodynamic analyses indicated that the process was spontaneous and endothermic and became more spontaneous with increasing temperature.

Research limitations/implications

The study was conducted in a controlled laboratory environment with synthetic fluoride solutions.

Practical implications

The synthesized adsorbents offer an effective solution for fluoride removal in water treatment systems. Their high efficiency and reusability could make it suitable candidate for practical implementation in the region where a high fluoride is in underground waters.

Social Implications

This research contributes to public health by addressing a high fluoride concentration in drinking water, especially in vulnerable communities. The findings support the development of accessible water purification technologies that align with environmental sustainability and promote societal well-being.

Originality

The study introduces a novel composite sphere prepared by integrating Al₂O₃ and sodium alginate cross-linked by calcium nitrate, followed by sintering at high temperatures for efficient fluoride adsorption. It provides comprehensive insight into the adsorption mechanisms, thermodynamics, and regeneration potential of the inorganic composite material, offering significant value to researchers and practitioners in water treatment and environmental science.

[†] Corresponding author: mehmetgonen@sdu.edu.tr, +90-246-211-1391

1. Giriş (Introduction)

Florür iyonu (F^-), düşük konsantrasyonlarda içme sularında bulunması diş minesini güçlendirici etki sağlarken, yüksek konsantrasyonlarda dental ve iskelet florozisi gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Basu vd., 2013; Ahmad, 2022). Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), içme suyunda florürün $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ 'i geçmemesini önermektedir (Kumar vd., 2024). Volkanik bölgelerde bu sınırların üzerinde florür düzeyleri yeraltı sularında sıkça gözlenmektedir. Suda çözündüğünde florürün rengi, tadı veya kokusu olmadığından fiziksel muayene ile belirlenemez (Noor vd., 2022). Bunun yanısıra düşük konsantrasyonlu florür iyonlarının uzaklaştırılması da küçük moleküler yapıları ve yüksek elektronegatiflikleri nedeniyle zordur.

Florürün giderimi için çöktürme, iyon değişimi, ters ozmoz, elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Hota vd., 2024). Yeraltı suyundan florür gideriminde etkili olduğu kanıtlanmış birkaç yöntem olmasına rağmen adsorpsiyon yöntemi, adsorpsiyon ünitelerinin basit tasarımı, işletme maliyetinin düşük olması, enerji verimliliği, yerel olarak uygulanabilirliği ve adsorbentlerin bulunabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan teknolojilerden biridir (Buamah vd., 2016; Revellame vd., 2020).

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbentlerin türü ve özellikleri, florür giderim verimliliği üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Kullanılan adsorbentler alümina (Al_2O_3) türevleri (Alhassan vd., 2021), zirkonyum oksit (ZrO_2) (Tan vd., 2020), demir oksit (Fe_2O_3) (Sarwar vd., 2021), titanyum dioksit (TiO_2), lantanyum bazlı bileşiklerden oluşan metal oksitler ve hidroksitler (Guo vd., 2025; Yang vd., 2022), tarım atıkları (Das vd., 2024) ve kemik kömürü (Alkurdi vd., 2019) gibi biyo adsorbentler, karbon tabanlı adsorbentler (Perumal vd., 2023), polimer bazlı adsorbentler (Chang vd., 2024) ve bentonit, kaolinit gibi kil ve zeolit türevleridir (Yang ve diğerleri., 2022). Florür giderimi için kullanılan adsorbentler arasında alümina (Al_2O_3) (Dayananda vd., 2014) ve kalsiyum oksit (CaO) bazlı materyaller (Amor vd., 2025) önemli bir yer tutmaktadır. Alümina, yüksek yüzey alanı, kimyasal kararlılığı ve florür iyonlarına karşı gösterdiği yüksek afinite nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Alümina bazlı kürelerin florür adsorpsiyonunda kullanılmasının bir diğer avantajı, küre formunun mekanik dayanıklılığı ve operasyonel kolaylığıdır. Alümina ve türevleri, özellikle yüksek florür bağlama kapasiteleriyle dikkat çekmektedir.

Literatür incelendiğinde Florür adsorpsiyonu ile ilgili birçok araştırmaya rastlamak mümkündür. Bu çalışmamızda inorganik adsorbent kategorisinde olan kalsiyum oksit-alümina küreleri sulu ortamdan florür iyonu uzaklaştırılmasında araştırılmıştır. Florür giderimi için düşük maliyetli ve sürdürülebilir inorganik bir adsorbent olan yumurta kabuğu (EW) Amor vd. (2025) tarafından araştırılmıştır. Yumurta kabukları temizlenmiş, 105°C 'de kurutulmuş ve üç farklı parçacık boyutuna (0,2, 0,5 ve 1 mm) öğütülmüştür. 0,2 mm parçacık boyutuna sahip yumurta kabuğu tozları ile %52,33'lük bir florür giderimi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun kinetik modellerden, iki aşamalı bir difüzyon sürecinin tanımlandığı yalancı-ikinci dereceden bir kinetik modele ($R^2 = 0,993$) uygun olduğu bulunmuştur. Maksimum giderim verimliliği için optimum pH'nın 7 olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar, florür giderim yüzdesinin adsorbent miktarındaki artışla birlikte istikrarlı bir şekilde arttığını göstermiştir. Adsorpsiyon sürecinin Langmuir modeliyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Yumurta kabuğu yüzeyindeki florür iyonlarının, mono katmanlı kimyasal adsorpsiyonu desteklediğini göstermiştir. Ancak Amor vd. (2025)'nin çalışması endüstriyel adsorbentler ile kıyaslandığında F^- iyonları giderimi düşük bulunmuştur. Bundan dolayı yumurta kabuklarının adsorbent olarak ticarileşmesi potansiyeli düşük olduğu düşünülmektedir.

Diğer bir çalışmada, aktif karbon üzerinde desteklenen seryum-alüminyum (Ce-Al) ikili metal oksit kompozit adsorbenti ile florür giderimi %91-94,8 aralığında elde edilmiştir (Guo vd. 2025). Optimum Ce-Al oksitleri hazırlama koşulları, 203°C kalsinasyon sıcaklığı, 3,33 saatlik kalsinasyon süresinde ve 14:3 Al/Ce molar oranı olarak belirlenmiştir. Ce-Al-O/AC olarak adlandırdıkları kompozit adsorbent 4-10 gibi geniş bir pH aralığında adsorpsiyon verimliliği sağlamıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm verileri sırasıyla yalancı -ikinci dereceden kinetik modeli ($R^2= 0,99$) ve Langmuir izoterm modeli ($R^2=0,99$) ile iyi bir şekilde uyum sağlamıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin $31,65 \text{ mg.g}^{-1}$ olduğu, çeşitli sıcaklıklarda D-R modeli üzerinden hesaplanan serbest enerji (E) değerlerinin tümü 16 kJ.mol^{-1} den yüksek bulunmuştur. Bu bulgunun florürün Ce-Al-O/AC tarafından adsorpsiyonunun ağırlıklı olarak kimyasal adsorpsiyon olduğunu gösterdiği rapor edilmiştir. Termodinamik analiz, adsorpsiyonun kendiliğinden ($\Delta G < 0$), ve endotermik ($\Delta H > 0$) bir süreç olduğunu doğrulamıştır.

Bunun yanında Chang vd.(2024), çalışmalarında dondurarak kurutma tekniği kullanarak gözenekli sodyum aljinat köpüğü üzerine alüminyum klorür (AlCl_3) çapraz bağlanarak bir alüminyum aljinat (AA) köpüğünü elde etmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $7,561 \text{ mg.g}^{-1}$ bulunmuş, 5 kere tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sırasında, AA köpüğünün %90'ın üzerinde desorpsiyon sağladığı bildirilmiştir. AA köpüklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmişlerdir. AA köpüğündeki florür adsorpsiyonunun esas olarak tek tabakalı olmasından dolayı Langmuir izotermine en iyi şekilde uyduğu görülmüştür. AA köpüğündeki florür adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğu rapor edilmiştir. Kinetik test sonuçlarında AA köpüğünün florür adsorpsiyon davranışının 0,989 korelasyon katsayısıyla PSO kinetik modeli ile en iyi şekilde

uyduğu görülmüştür. Termodinamik olarak ΔG° 'nin negatif değeri, florürün AA köpüğüne adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir. ΔH° değerinin pozitif (5,846 kJ.mol⁻¹) olması florür adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir.

Zirkonyum esaslı bir metal organik yapı olan (MOF-801) adsorbenti solvotermal yöntem ile hazırlanarak sudan florür gideriminde kullanılmıştır (Tan vd., 2020). MOF-801'in morfolojisi toz-XRD, FESEM (alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu) ve XPS ile, gözenek yapısı ve yüzey alanı BET ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, değişen temas süresi (30-150 dk), adsorbent dozu (0,3-1,5 g.L⁻¹), adsorbat konsantrasyonu (5-25 mg.L⁻¹), kinetik ve izoterm modelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verileri, 19,42 mg.g⁻¹ maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir izoterm modeliyle ($R^2=0,9925$) iyi uyum sağlamıştır. Maksimum giderim verimliliği ise %92,3 olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyonun PSO kinetik modeli ile ($R^2=0,99$) uyumlu olmasının adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Dört adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra yaklaşık %79 giderim verimliliği sağlanmıştır.

Başka bir çalışmada florür giderimi için pomza kayasından silika bazlı demirle işlevselleştirilmiş adsorbent üretmişlerdir (Kiprono vd., 2023). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8,913 mg.g⁻¹ bulunmuş, adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu ve heterojen bir yüzeyde çok katmanlı gerçekleştiği bildirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu ($R^2=0,99$) bulunmuştur. Bu da adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Adsorpsiyon verimi %75-78 aralığında bulunurken beş defaya kadar önemli ölçüde verimlilik kaybı yaşamadan geri dönüştürülebileceğini göstermişlerdir.

Bir başka çalışmada da silisyum karbür-alümina köpük seramiklerini lantanyum klorür çözeltisi ile modifiye ederek La@SAFC adsorbentleri geliştirilmiş ve florür giderimi için kullanılmıştır (Liu vd., 2025). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 11,49mg.g⁻¹ ve adsorpsiyon izotermi Langmuir modeli ile uyumlu ($R^2=0,99$) bulunmuştur. Adsorpsiyonun öncelikle adsorbent yüzeyinde tek tabakalı gerçekleştiğini ve adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uygun olduğu rapor edilmiştir. Mekanizma analizi, iyon değişimi ve elektrostatik etkileşim yoluyla florür giderimini önermektedir. Beş kere tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca florür giderimi %60,50 bulunmuştur.

Bu çalışmalardaki gelişmeye rağmen, çeşitli çevre koşullarında hem ekonomik olarak uygulanabilir hem de etkili malzemelere hala ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, florür adsorpsiyon verimliliğini artırırken yeniden kullanılabilirlik ve kimyasal kararlılık sağlamayı amaçlayan yeni CaO-Al₂O₃ kompozit küreleri üretilmiştir. Elde edilen küreler karakterize edilerek, florür adsorpsiyonundaki verimi araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde üretilen kürelerin florür giderim kapasitesi, adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri ile incelenmiştir. Çalışma, hem yerel su kaynaklarının iyileştirilmesine katkı sunmakta hem de çevre dostu, düşük maliyetli ve yenilikçi bir arıtma yöntemi önermektedir.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Materyal (Material)

Kürelerin üretiminde sodyum aljinat (SA)(Alfasol), alümina (Al₂O₃) (Almatis-0,5mikron) ve çapraz bağlayıcı olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat (Ca(NO₃)₂·4H₂O) (%99,1-ZAG Kimya) kullanılmıştır. Florür adsorpsiyonu için model çözeltilerin hazırlanmasında sodyum florür (NaF) (%99 Sigma-Aldich), florür tayini için SPANDS reaktif florür solüsyonu (Hach-Lange) kullanılmıştır.

2.2. CaO-Al₂O₃ Kürelerinin Sentezi (Synthesis of CaO-Al₂O₃ Spheres)

2,5 g SA ve 13,5 g alümina 97,5 mL deiyonize suya eklenmiş, SA çözülene kadar manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 2 gün süresince karıştırılmıştır. Alüminanın SA çözeltisi içinde dağıtılması için 30 dk ultrasonik su banyosunda tutulmuştur. Ardından karışım şırınga ile 100 mL saf suyun içerisine 80 g Ca(NO₃)₂·4H₂O eklenerek hazırlanan çözeltilere damlatılmıştır. Bu şekli ile çözelti ve içerisindeki boncuklarla birlikte 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda boncuklar filtre edilip süzöldükten sonra 200 mL 80°C saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan boncuklar 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından 80°C'de hava sirkülasyonlu etüvde (Nüve-FN 400) 24 saat bekletilen boncuklar yüksek sıcaklık fırınında (Protherm-PLF 120/5) 450 °C de 30 dk ve 900°C'de 4 saat ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Elde edilen CaO-Al₂O₃ küreleri karakterizasyon ve adsorpsiyon deneyleri için kapalı kaplarda desikatörde saklanmıştır.

2.3. CaO-Al₂O₃ Kürelerinin Karakterizasyonu (Characterization of CaO-Al₂O₃ Spheres)

Sentezlenen CaO-Al₂O₃ kürelerinin yüzey morfolojisi ve gözeneklilik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM-

Fei Quanta Feg 250) ile incelenmiştir. Kürelerin yüzeylerinde en az 2 farklı alan seçilerek enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri yapılmış ve ortalama değerler elde edilmiştir.

CaO-Al₂O₃ kürelerin kristal yapısı, 10 ile 70° arasında değişen 2θ değerleri ile 6 dk⁻¹ tarama hızında Ni filtreli Cu Kα radyasyonu (0,1546 nm dalga boyunda) kullanan bir X-ışını difraktometresi (XRD- Bruker AXS D8 advance model) kullanılarak tanımlandı. CaO-Al₂O₃ kürelerinin (Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu gaz adsorpsiyonu cihazı (Micromeritics 3Flex) kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen kürelerin fonksiyonel grup analizi ATR tekniği ile Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR- Jasco FTIR-4700) ile yapılmıştır. 400-4000cm⁻¹ aralığında absorpsiyon ölçümü alınmış ve ATR olarak diamond kristal kullanılmıştır.

2.4. Kesikli Adsorpsiyon (Batch Adsorption)

Florür giderimi için gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri, farklı parametrelerin etkisini değerlendirmek amacıyla sistematik olarak planlanmıştır. Deneylerde, başlangıç florür konsantrasyonu (2,5-20 mg.L⁻¹), adsorbent miktarı (0,05-1 g), temas süresi (1-1440 dk) ve sıcaklık (25-50°C) gibi parametreler değiştirilmiştir. Bu parametrelerin CaO-Al₂O₃ kürelerinin florür tutma kapasitesine, mekanizmasına ve kinetiğine etkileri incelenmiştir.

2.4.1. Adsorbent Miktarının Etkisi (Effect of Adsorbent Amount)

Florür stok çözeltisi 2,21 g NaF 1 L saf suda çözünerek hazırlanmıştır. İstenen florür konsantrasyonlarındaki çözeltiler stok çözelti seyreltilerek elde edilmiştir. 25 mL 5 mg.L⁻¹ florür çözeltisi içine farklı miktarlarda (0,05-1g) adsorbent eklenerek 2 saat süresince termostatik çalkalamalı su banyosunda (Mettler-SV 1422) 30°C'de çalkalanmıştır. Ardından örnekler çalkalamalı banyodan çıkarılıp filtre edilip süzünü flor tayini için saklanmıştır. Florür konsantrasyonu SPANDS fotometrik metot ile bulunmuştur. Bu metotta florür iyonları kırmızı zirkonyum çözeltilinin bir kısmı ile reaksiyona girerek renksiz bir kompleks oluşturur ve kırmızı rengin ağarmasına neden olur. Tüketilmeyen zirkonyum boya çözeltilisinin konsantrasyonu 580 nm'de spektrofotometre (Hach Lange Dr.2800) de ölçüm yapılarak ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak florür konsantrasyonu bulunmuştur.

2.4.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi (Effect of Initial Concentration)

Adsorbat faktörünün başlangıç konsantrasyonu çok önemlidir. Çünkü belirli bir adsorbent hacminde yalnızca belirli miktarda adsorbat emilebilir (Hota vd.2024). 25 mL florür çözeltileri (2,5-20 mg.L⁻¹) 0,3 g adsorbent ile 30°C de 2 saat çalkalanmıştır. Flor giderimi (%R) denklem 1 e göre hesaplanmıştır (Karekar vd., 2020);

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \quad (1)$$

burada C_i ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki florür konsantrasyonlarıdır.

Birim adsorbent başına adsorbe edilen florür miktarı q_e (mg.g⁻¹) miktarı denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır (Chang vd., 2024).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (2)$$

burada C_e florürün denge konsantrasyonu (mg.L⁻¹), V çözelti hacmi (L), m adsorbent miktarıdır (g).

2.4.3. Temas Süresinin Etkisi (Effect of Contact Time)

Optimum temas süresini belirlemek için 25 mL florür çözeltisi ve 0,3 g adsorbent 30°C de belirli zaman aralıklarında (1-1440 dk) çalkalanmıştır. Florür giderim yüzdesi denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

2.5. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile incelenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, düzgün bir yüzey olduğunu ve adsorbat alımının, adsorbatlar arasında etkileşim olmadan tek tabakalı sorpsiyonla gerçekleştiğini öne sürmektedir. (Muryanto & Hadi, 2016). Bu model, adsorbentin sonlu bir maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu varsayar. Tüm adsorpsiyon bölgelerinin tekdüze ve her biri bileşiğin tek bir molekülüne bağlanma kapasitesine sahip olduğu

düşünülür. Ayrıca, her bölge enerjik olarak halihazırda adsorplanan miktardan bağımsızdır (Amor vd., 2025). Langmuir izoterm modeli denklem 3'te gösterildiği gibidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

Burada C_e (mg.L^{-1}) florun denge konsantrasyonunu, q_e (mg.g^{-1}) dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, K_L (L.mg^{-1}) langmuir sabitidir.

Langmuir ayırma faktörü R_L ise aşağıdaki denklem 4 ile gösterilir, $0 < R_L < 1$ aralığında ise adsorpsiyonun uygunluğunu, $R_L = 1$ olduğunda izoterm lineer olduğunu, $R_L = 0$ olduğunda geri döndürülemez adsorpsiyon olduğunu işaret eder (Ragadhita & Nandiyanto, 2022).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Freundlich izotermi, adsorpsiyon yüzeylerinin heterojen olduğu bir adsorpsiyon sisteminin dengesini tanımlar. Dolayısıyla yüzey, tek tabakalı özellikler göstermez (Muryanto & Hadi, 2016) ve model çok katmanlı adsorpsiyonu dikkate alır (Dayananda vd., 2014). Düşük konsantrasyonlar için uygun olan Freundlich modellenmiş denklem 5 ile ifade edilir (Amor vd., 2025).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Burada K_F Freundlich sabiti, C_e denge koşulları altındaki adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1}), q_e adsorbent birimi başına emilen adsorbat miktarı (mg.g^{-1}) ve n , adsorbat çözeltisi ile adsorpsiyon arasındaki doğrusallık derecesini ve adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. n birden küçükse, adsorpsiyon yoğunluğunun incelenen tüm konsantrasyon aralığında iyi (veya uygun) olduğunu gösterir; ancak n değeri birden büyükse, adsorpsiyon yoğunluğunun yüksek konsantrasyonda iyi (veya uygun) olduğu bildirilmiştir (Dai vd., 2010) Ayrıca $1/n$ değeri sıfır ile 1 aralığında ise ($0 < 1/n < 1$) adsorpsiyonun uygun olduğu bildirilmiştir (Ragadhita & Nandiyanto, 2022).

Temkin izotermine göre, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalış, doğrusal bir düzende meydana gelir. Bu da bağlanma enerjisinin homojen olduğunu gösterir (Temkin & Pyzhev, 1940). Adsorbat ve adsorbent yüzey etkileşimini hassas bir şekilde belirleyen sabit bir parametreye sahiptir. Bu izoterm iki kritik faktörü temsil eder: Adsorbent ve adsorbat arasında gerçekleşen etkileşim nedeniyle, örtü tabakasındaki her molekül doğrudan adsorpsiyon ısısında bir azalma yaşar ve bağlanmada rol oynayan enerjiler adsorbent yüzeyinde eşit olarak dağılır. Temkin izoterm modeli matematiksel olarak aşağıdaki gibi tanımlanır (Hota vd., 2024).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (6)$$

Burada, b_T (kJ.mol^{-1}) Temkin sabiti, K_T Temkin adsorpsiyon potansiyeli (L.mg^{-1}), R ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ideal gaz sabiti ve T (K) sıcaklıktır (Abin-Bazaine vd., 2022).

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, adsorbent boyutunun mikrometre aralığında olduğunu varsayar. Adsorbentler için adsorpsiyon denge ilişkisi, adsorpsiyon potansiyeli (ε) kullanılarak sıcaklıktan bağımsız olarak ifade edilir. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon denge modeli, gözeneklerin dolma mekanizmasını izleyen adsorpsiyonun katman katman bir form olmadığını göstermektedir Dubinin-Radushkevich şu şekilde tanımlanır

$$\ln q_e = \ln q_s - (B \varepsilon^2) \quad (7)$$

Burada B , D-R izoterm sabiti, q_s teorik izoterm doyma kapasitesi ve ε ise Polanyi potansiyelidir (J.mol^{-1}) Denklem (8) kullanılarak belirlenir.

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (8)$$

Burada C_e çözünen maddenin nihai konsantrasyonudur. Adsorbat molekül başına adsorpsiyon serbest enerjisi E (kJ.mol^{-1}), Denklem (9) kullanılarak hesaplanır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

Molekül başına adsorpsiyon enerjisi değeri 8 kJ.mol⁻¹'den küçük ise fiziksel adsorpsiyon sürecini tanımlar. Eğer E değeri 8-16 kJ.mol⁻¹ aralığında ise adsorpsiyon sürecinin iyon değişimi ile gerçekleştiğini tanımlar (Fordyce, 2011; Mahdavinia & Mosallanezhad, 2016; Ragadhita & Nandiyanto, 2022; Zhou vd., 2021).

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

Florür iyonlarının çözelti fazından adsorbent parçacıklarının dış yüzeyine difüzyonu veya taşınması, parçacık yüzeylerindeki adsorpsiyon, adsorbentlerin gözenek yapısına, florür iyonlarının kompleksleşme yoluyla adsorbentlerin yüzeyine bağlanması vb. gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Sorpsiyon hızı, adsorbentin yapısal özelliklerine, florür çözeltisinin başlangıç konsantrasyonuna, florür iyonları arasındaki etkileşime, adsorbentlerin aktif bölgelerine vb. bağlıdır (Dayananda vd., 2014). Adsorpsiyon mekanizmasını ve kütle taşınımı ile kimyasal reaksiyon süreçlerini içeren potansiyel hız kontrol adımlarını araştırmak amacıyla deneysel verileri test etmek için kinetik modeller kullanılmıştır (Chowdhury vd., 2011). Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sürecinin hız sınırlayıcı adımlarını, mekanizmalarını ve genel özelliklerini incelemek için yararlı bir yaklaşımdır. Deneysel adsorpsiyon verileri, zamanın bir fonksiyonu olarak farklı kinetik modellere uygunlukları açısından test edilir (Amor vd., 2025).

Lagergren hız denklemi olarak da bilinen yalancı birinci dereceden kinetik model denklem 10'da gösterilmektedir (Dayananda vd., 2014; Kamau ve Kamau, 2017; Mahdavinia ve Mosallanezhad, 2016). Organik moleküllerin sıvı fazdan katı faza adsorpsiyonuyla, çözelti ile katı faz arasında denge sağlandığı geri dönüşümlü bir süreçtir (Srivastava vd., 2006).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (10)$$

Burada q_e denge anında adsorbent üzerinde adsorbe edilen florür miktarıdır (mg.g⁻¹), q_t , t anında adsorbent üzerinde adsorbe edilen florür miktarıdır (mg.g⁻¹), k_1 birinci derece kinetik için hız sabitidir (min⁻¹).

Ho ve McKay hız denkleminin dayanan yalancı ikinci mertebeden (PSO) kinetik modeli (Revellame vd., 2020), adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon reaksiyonunun hız kontrol eden bir adım olduğu belirtmektedir (Liu, 2008).

Adsorpsiyon denge kapasitesine dayalı yalancı ikinci dereceden kinetik modeli şu şekilde ifade edilebilir (Dayananda vd., 2014);

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Burada k_2 yalancı ikinci derece kinetik modeli için hız sabitidir (g.mg⁻¹.dk⁻¹). İkinci dereceden kinetikler geçerliyse, t/q_t'nin t'ye karşı grafiği düz bir çizgi vermelidir ve q_e ve k₂, sırasıyla grafiğin eğimi ve y eksenini kesim noktasından belirlenebilir (Kamau ve Kamau, 2017).

Weber ve Morris tarafından önerilen parçacık içi difüzyon modelinde adsorpsiyon süreci, bir veya daha fazla adımla gerçekleşir (Srivastava ve diğerleri., 2006; Weber Jr & Morris, 1963). Dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon ilk adımda meydana gelir; ikinci adım, parçacık içi difüzyonun kontrol edildiği kademeli adsorpsiyon adımıdır ve üçüncü adım, çözünen maddenin daha büyük gözeneklerden mikro gözeneklere yavaşça hareket ederek yavaş bir adsorpsiyon hızına neden olduğu son denge adımıdır. İkinci adım için gereken süre genellikle sistemin değişimlerine (çözünen madde konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorbent parçacık boyutu dahil) bağlıdır ve bu değişimin tahmin edilmesi veya kontrol edilmesi zordur (Wu vd., 2009); Bu modelin matematiksel ifadesi Denklem 12 de verilmiştir (Hota vd., 2024).

$$q_t = K_d t^{1/2} + c \quad (12)$$

Burada K_d (mg.g⁻¹.dk⁻¹) parçacık içi difüzyon sabitini kalınlığı hakkında fikir veren bir sabittir, yani C değeri ne kadar büyükse sınır tabakası etkisi o kadar büyüktür (Srivastava vd., 2006).

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği (Adsorption Thermodynamics)

Adsorpsiyonun termodinamiğini belirlemek için kesikli deneyler, 25-50°C aralığında 5 mg.L⁻¹ konsantrasyondaki 25 ml florür çözeltisi ile 0,3 g adsorbent kullanılarak 2 saat yürütülmüştür. Adsorpsiyon termodinamiği adsorpsiyon süresince enerji değişikliği ile ilişkilidir. Sıcaklık, adsorpsiyon termodinamiğini belirlemede önemli bir parametredir. Sistemin ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirlemede kritik bir rol oynar ve aynı zamanda adsorbent adsorpsiyon verimliliğini de etkiler (Amor vd., 2025). Denklem 13'te verilen Gibbs serbest enerjisi (ΔG , J.mol⁻¹), entalpi değişimi (ΔH , J.mol⁻¹) ve entropi değişimi (ΔS , J.mol⁻¹) olmak üzere termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin uygulanabilirliği ve kendiliğindenliği gibi bilgiler verir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Gibbs serbest enerjisi denklem 14'te gösterildiği gibi de ifade edilebilir;

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_c \quad (14)$$

Burada K_c , adsorpsiyon dağılım katsayısıdır ve denklem 15'ten belirlenir:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (15)$$

Burada C_a , adsorbent üzerindeki denge adsorbat konsantrasyonudur (mg.L⁻¹) ve C_e , çözeltideki denge adsorbat konsantrasyonudur (mg.L⁻¹) (Chowdhury vd., 2011).

ΔH ve ΔS değerleri denklem 16 kullanılarak elde edilen $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin sırasıyla eğim ve kesişim noktasından bulunmuştur (Anirudhan & Radhakrishnan, 2008).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (16)$$

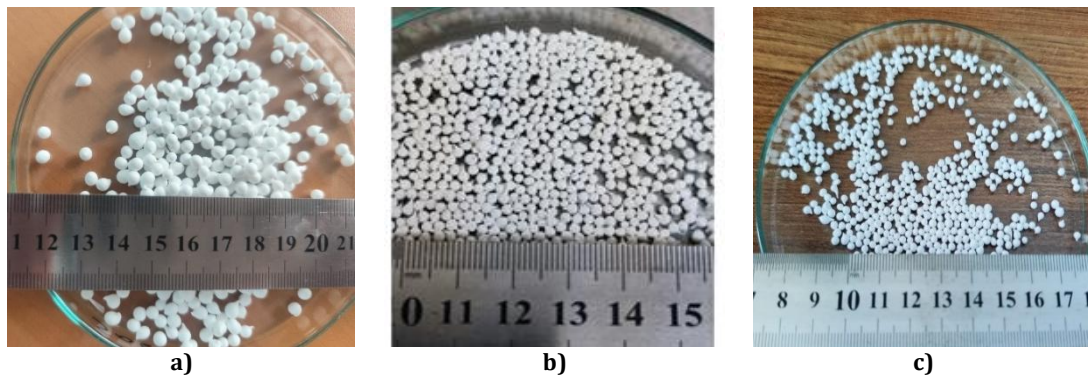
2.8. Adsorbentın Tekrar Kullanılabilirliği (Reusability of Adsorbent)

Adsorbentlerin endüstrideki pratik uygulamalarda tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla, adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu amaçla, 5 mg.L⁻¹ konsantrasyondaki 25 mL florür çözeltisi ile adsorpsiyon yapılan adsorbentler 0,1 M 25 mL sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile 2 saat desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü üç kez tekrarlanmıştır. Üç kez tekrarlanan deneylerin ortalaması alınmış ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

3. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

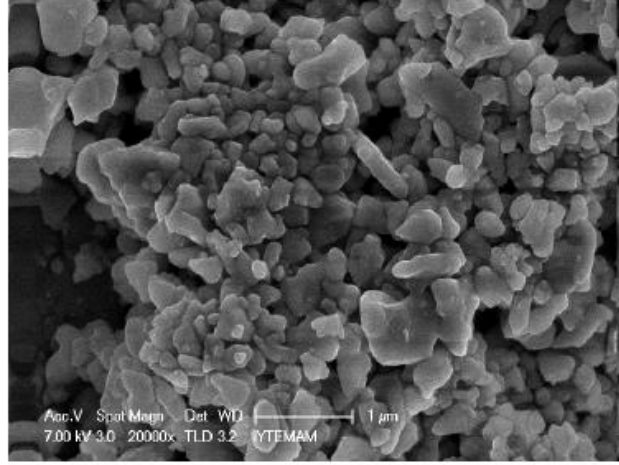
3.1. CaO-Alumina Kürelerinin Karakterizasyonu (Characterization of CaO-Al₂O₃ Spheres)

Hazırlanan adsorbent örneklerinin fotoğrafları Şekil 1'de gösterilmiştir. Islak CaO-Al₂O₃ boncuklarının çaplarının 2-4mm aralığında değiştiği (Şekil 1-a), oda sıcaklığında kurutulmuş CaO-Al₂O₃ boncuklarının çaplarının 2 mm (Şekil 1-b), 900°C'de sinterlenmiş CaO-Al₂O₃ kürelerinin çaplarının ise 1,5-2mm aralığında değiştiği görülmektedir (Şekil 1-c).

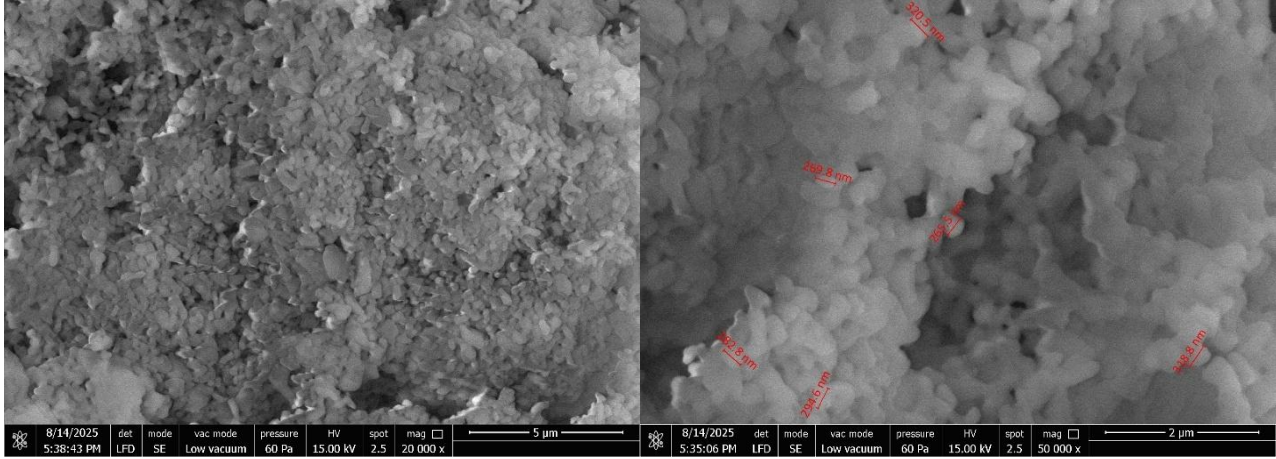


Şekil 1. a)-Islak CaO-Al₂O₃ boncukları, **b)-**oda sıcaklığında kurutulmuş CaO-Al₂O₃ boncukları, **c)-**900°C'de sinterlenmiş CaO-Al₂O₃ küreleri (a)-Wet CaO-Al₂O₃ beads, b)- CaO-Al₂O₃ beads dried at room temperature, c)- CaO-Al₂O₃ spheres sintered at 900°C)

Şekil 2’de alümina (a) ve CaO-Al₂O₃ kürelerinin 20.000x (b) ve 50.000x (c) büyütme SEM görüntüleri verilmiştir. α-alümina tozlarının (Şekil 2-a) keskin kenarları bulunmayan alümina parçacıklarından oluştuğu ve 0,5 µm boyutunda olduğu görülmektedir. CaO-Al₂O₃ kürelerinin yüzeyinin gözenekli olduğu ve alümina yüzeyinin üzerinde CaO varlığı gözlenmiştir (Şekil 2-b). Şekil 2-c’de kürelerin yüzeyini kaplayan parçacıkların boyutu 265,5-318,8nm aralığında ölçülmüştür. Kürelerin yüzeyinin CaO ile kaplı olduğu sonucuna varılmıştır.



a)

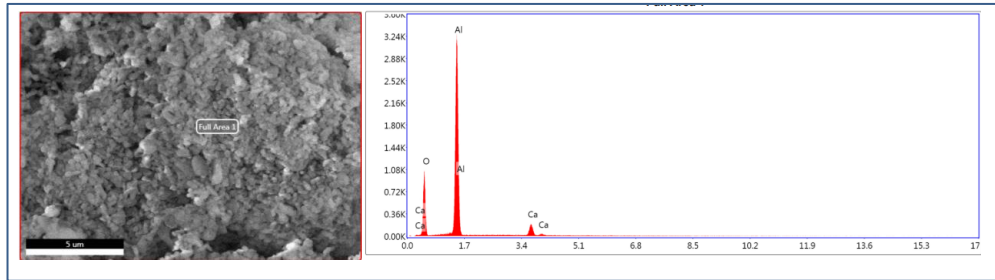


b)

c)

Şekil 2. a) Alümina, b) CaO-Al₂O₃ kürelerinin 20.000x, c) CaO-Al₂O₃ kürelerinin 50.000x büyütme SEM görüntüleri (SEM images of a) Alumina, b) CaO-Al₂O₃ spheres with magnifications 20.000x, c) CaO-Al₂O₃ spheres with magnifications 50.000x)

CaO-alümina kürelerinin elementel spektrumu Şekil 3’te, elementel ve atomik ağırlık yüzdeleri Tablo 1’de verilmiştir. Ağırlık yüzdelerinden kürelerin kimyasal bileşimini oluşturan formülünün CaO_{1.3}Al₂O₃ şeklinde olduğu hesaplanmıştır.



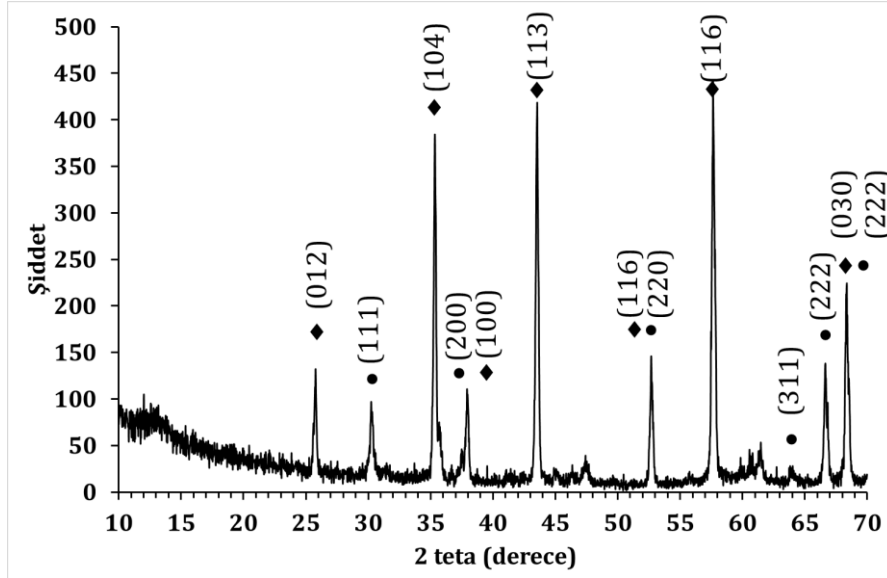
Şekil 3. CaO-Al₂O₃ kürelerinin elementel spektrumu (Elemental spectrum of CaO-Al₂O₃ spheres)

CaO-Al₂O₃ kürelerinin XRD deseni Şekil 4’te verilmiştir. 2 teta açısında alümina kırınım pikleri 25,84°; 35,41°; 38°; 43,53°; 52,75°; 57,62°ve 68,35°’de gözlenmiş, sonuçlar alüminanın hekzagonal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Gözlenen alümina kırınım pikleri ICDD kart no.00-010-0173 (Mohammed vd., 2020) ile uyumludur. 2 teta açısında CaO kırınım pikleri 30,3°; 38°, 52,75°; 63,91°; 66,62° ve 68,35°’de gözlenmiştir. CaO’ın kırınım pikleri JCPDS kart no. 00-037-1497 ile uyumlu bulunmuştur (Krongkitsiri vd.,2021). Kompozit yapısını oluşturan

bileşenlerden Al_2O_3 'ün kompozit yapısında daha büyük oranda olduğu pik şiddetlerinin yüksekliğinden anlaşılmaktadır.

Tablo 1. CaO- Al_2O_3 kürelerinin elementel ve atomik ağırlık yüzdeleri
(Elemental and atomic weight percentages of CaO- Al_2O_3 spheres)

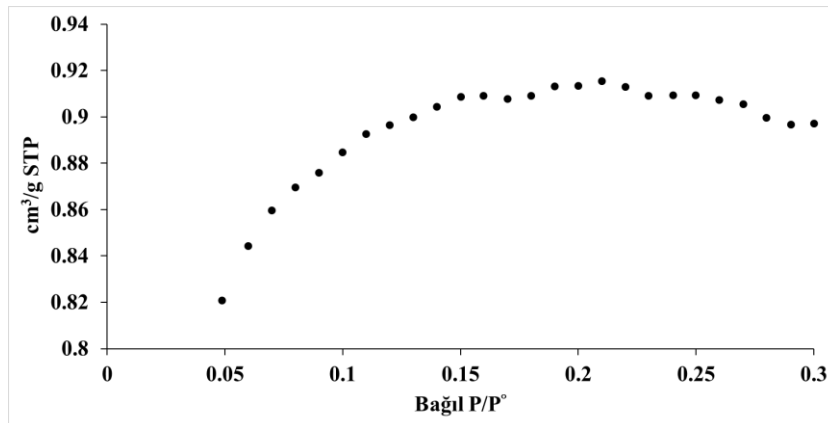
Element	Ağırlık %	Atomik %
Al	48,52	37,70
Ca	5,54	2,88
O	45,64	59,43



Şekil 4. CaO- Al_2O_3 kürelerinin XRD deseni (•CaO, ♦ α -alümina) (XRD pattern of CaO- Al_2O_3 spheres-(•CaO, ♦ α -alumina))

CaO- Al_2O_3 kürelerinin BET izoterm grafiği Şekil 5'te gösterilmiştir. Bu izoterm in I-mikropöz malzemelerin izotermine benzer davranış sergilediği belirlenmiştir. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu değerleri ise Tablo 2'de verilmiştir. Sentezlenen CaO- Al_2O_3 kürelerinin BET yüzey alanı $3,38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ölçülmüş ve buna karşılık gelen gözenek hacmi $0,001391 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 'dir. Bu değerler, sentez parametrelerine bağlı olarak genellikle $24-80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aralığında yüzey alanı sergileyen saf nano-alümina malzemelerin değerlerinden daha düşüktür (Kumar vd., 2011). Hidrotermal olarak sentezlenen mezogözenekli alümina $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'nin üzerinde yüzey alanlarına ulaşmıştır (Dayananda vd., 2014). Ancak bu tür malzemeler hassas sentez kontrolü gerektirir ve genellikle yüksek maliyetlidir. Buna karşılık, mevcut çalışma, kalsiyum çapraz bağlama ve daha düşük sıcaklıklarda sinterleme yoluyla daha çevre dostu ve ölçeklenebilir bir yaklaşım kullanılmaktadır.

Elde edilen yüzey alanı ana fazı oluşturan Al_2O_3 parçacık boyutu dikkate alındığında kabul edilebilir değerlerdedir ve $16,45 \text{ \AA}$ 'lık gözenek çapı, multilayer, kesikli adsorpsiyon deneylerinde gözlemlenen performansı desteklemektedir.

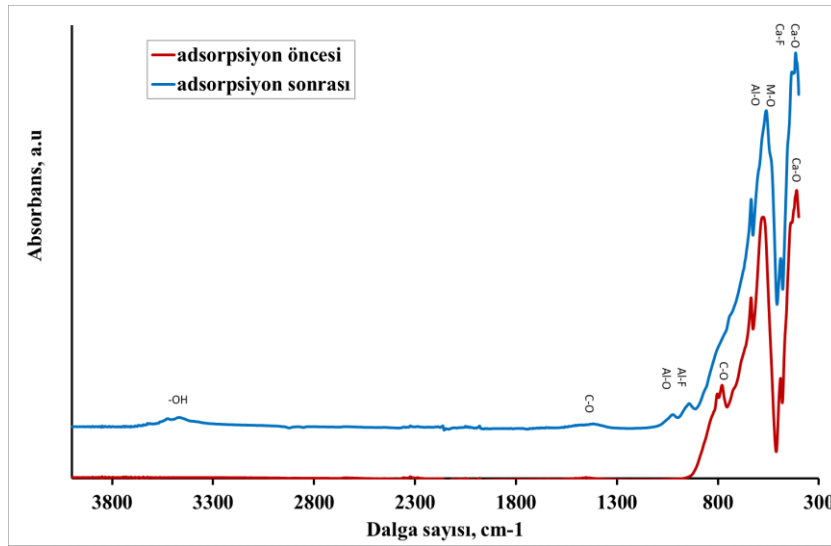


Şekil 5. CaO- Al_2O_3 kürelerinin BET izoterm grafiği (BET isotherm plot of CaO- Al_2O_3 spheres)

Tablo 2. BET Analizine göre CaO-Al₂O₃ kürelerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu (Surface area, pore volume and pore size of CaO-Al₂O₃ spheres according to BET Analysis.)

Yüzey Alanı [m².g⁻¹]	
p/p° = 0,1298'de tek nokta yüzey alanı	3,4089
BET Yüzey Alanı:	3,3823
Langmuir Yüzey Alanı	3,9977
Gözenek Hacmi [cm³.g⁻¹]	
Tek nokta adsorpsiyonu,(p/p° = 0,2999'da 25.852 Å çapından küçük gözeneklerin toplam gözenek hacmi)	0,001391
Gözenek Boyutu [Å]	
Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (BET'e göre 4V/A):	16,449

Şekil 6.'da CaO-Al₂O₃ kürelerinin flor adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumu gösterilmiştir. Adsorpsiyon öncesi yaklaşık 3400 cm⁻¹'de gözlenen zayıf band -OH titreşimlerine, 1452 cm⁻¹'de gözlenen zayıf tepe C-O titreşimine, 793 cm⁻¹'de gözlenen pik CaCO₃ yapısındaki C-O titreşimine (Qasemi vd., 2022), 569 cm⁻¹'de gözlenen pik ise Al oksit ve metal oksite aittir. CaO'in piki ise 411 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Khouadro vd., 2024) Florür adsorpsiyonu sonrası yaklaşık 3400 cm⁻¹'de gözlenen band değerinin geniş ve belirgin hale geldiği görülmüştür. Adsorpsiyon öncesi 1452 cm⁻¹'de gözlenen zayıf tepe, adsorpsiyon sonrasında adsorbent-adsorbat etkileşimleri nedeniyle artarak 1416 cm⁻¹'lik düşük bir dalga sayısına kaymıştır (Aragaw, 2021). Al-F ve Al-O gerilme titreşimi 1027 cm⁻¹'de gözlenirken (Kumar vd., 2011; Basu vd.; 2013) Ca-F gerilme titreşimi 440 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Farahinia vd.; 2021). Her iki spektrumda 2400 cm⁻¹'de gözlenen küçük pikler atmosferden kaynaklı CO₂'nin asimetrik gerilme titreşimine aittir. Bu sonuçlar hazırlanan CaO-Al₂O₃ kürelerinin florürü adsorpladığını göstermektedir.



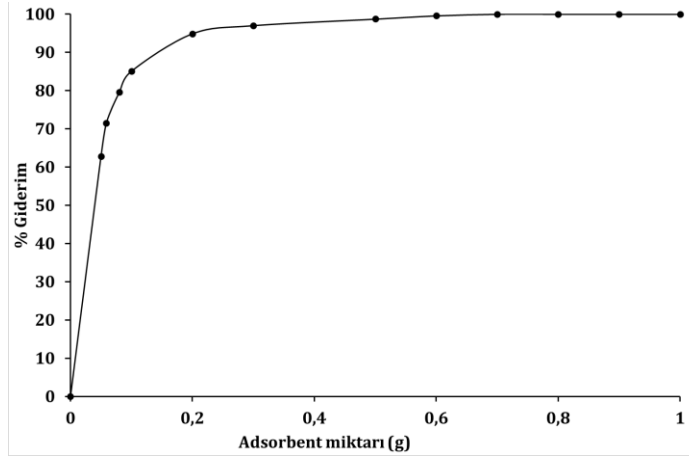
Şekil 6. CaO-Al₂O₃ kürelerinin flor adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrarı (FTIR spectra of CaO-Al₂O₃ spheres before and after fluoride adsorption)

3.2. Kesikli Adsorpsiyon (Batch Adsorption)

3.2.1. Adsorbent Miktarının Etkisi (The Effect of the Amount of Adsorbent)

Florür adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisini incelemek için, 5 mg.L⁻¹ florür konsantrasyonunda 0,05-1 g arasında değişen adsorbent miktarları kullanılarak 30°C'de kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Bu şekilden, başlangıçta florür giderim yüzdesinin adsorbent dozunun artmasıyla hızla arttığı ve 0,3 g'ın üzerindeki adsorbent miktarının florür gideriminde önemli bir değişiklik sağlamadığı açıkça görülmektedir. Florür giderim yüzdesi, 0,3 g adsorbent ile nihai değerine (%97) ulaşmıştır. Adsorbent dozunun artırılmasıyla kullanılabilir adsorpsiyon yerlerinin sayısının arttığı ve bu nedenle giderim verimliliğinin artmasıyla sonuçlandırıldığı kolayca anlaşılmaktadır (Shukla vd., 2002) Giderim verimliliğindeki ilk artış, adsorbent dozu arttıkça adsorpsiyon veya değiştirilebilir alanların artan kullanılabilirliğine atfedilir. Ancak, bu alanlar florür iyonları tarafından tamamen doldurulduğunda, giderim verimliliğinde daha fazla iyileşme gözlenmez. Bu durum, adsorbent dozu ile optimum doza kadar florür adsorpsiyonu arasında doğrudan bir ilişki olduğunu gösterir (Amor

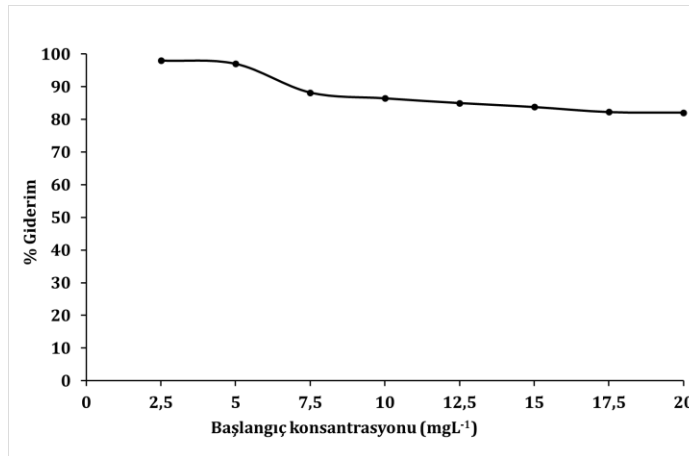
vd., 2025). Ayrıca, yüksek miktarda adsorbent kullanılması durumunda, agregasyon problemi ortaya çıkabilir ve yüzey alanında azalmaya ve difüzyon için gereken yolun uzamasına neden olabilir (Shukla vd., 2002).



Şekil 7. Adsorbent miktarına yüzde giderim (Removal percentage according to adsorbent amount)

3.2.2. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi (The Effect of Initial Concentration)

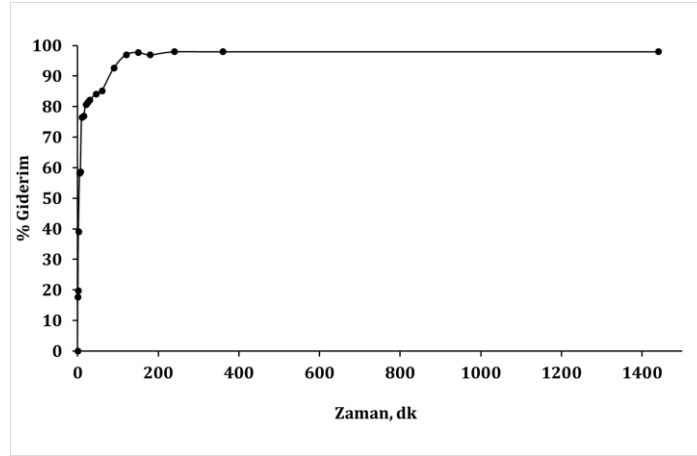
Adsorbent miktarı sabit tutularak (0,3 g) florür iyonlarının konsantrasyonu 2,5 – 20,0 mg.L⁻¹ aralığında değiştirilerek 30°C'de flor adsorpsiyonu incelenmiştir. Şekil 8'de gösterildiği gibi 2,5 mg.L⁻¹ de giderimin en yüksek değer olan % 98 olduğu görülmüştür. Bunun nedeni adsorbent üzerindeki kullanılabilir alanların çözeltideki iyon sayısından daha fazla olmasındandır. Konsantrasyon arttıkça çözeltideki florür iyonlarının sayısı da artar, ancak adsorbent üzerindeki kullanılabilir alan sayısı aynı kaldığından denge konsantrasyonuna ulaşıldığında giderim verimi neredeyse sabit kalır (Bhatt vd., 2004). Bir başka deyişle florür konsantrasyonundaki artış, florür molekülünün kütle transferiyle ilgili dirençleri aşmak için temel itici güç sağlamasına rağmen, florür adsorbent etkileşimini artırır. Ancak, daha yüksek florür konsantrasyonunda, adsorbent yüzeyindeki gözenekler, mevcut net adsorpsiyon alanları yetersiz olduğundan doymuş hale gelir (Saha vd., 2012) Dolayısıyla, florür giderim verimi, daha düşük başlangıç konsantrasyonunda daha yüksek olmuştur (Das vd., 2023).



Şekil 8. 30°C'de adsorpsiyonda başlangıç florür konsantrasyonunun etkisi (Effect of initial fluoride concentration on adsorption at 30°C)

3.2.3. Temas Süresinin Etkisi (The Effect of Contact-Time)

Şekil 9, temas süresine göre florür giderimini göstermektedir. Çalışma, maksimum giderim verimliliğine ulaşmak için gereken minimum temas süresini belirlemek amacıyla 5 mg.L⁻¹ florür konsantrasyonuna sahip 0,3g adsorbent kullanılarak 0,5-1440 dk aralığında 30°C'de gerçekleştirilmiştir. Maksimum giderim verimliliğinin 120 dakikada %97 olduğu görülmüştür. 120 dakikada dengeye ulaşıldıktan sonra giderim yüzdesinin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Adsorpsiyonun, başlangıçta mevcut aktif alanların sayısı fazla olduğundan hızla arttığı (Mondal vd., 2015) ve dengeye ulaşıldıktan sonra bu aktif alanların azaldığı dolayısıyla adsorpsiyon gideriminde önemli derecede artış olmayacağı bildirilmiştir (Han vd., 2009; Wang vd., 2017).



Şekil 9. Temas süresinin florür giderimine etkisi (The effect of contact time on fluoride removal)

3.3. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon süreçleri hakkında önemli bilgiler sağlar (Dayananda vd., 2014). Örneğin, adsorbent moleküllerinin denge halindeki katı-sıvı fazda nasıl davrandığını açıklayabilir. Adsorpsiyon deneysel verilerinin değerlendirilmesinde, Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R izoterm modelleri kullanılmıştır. Tablo 3'te izoterm modellerinden hesaplanan parametreler özetlenmiştir.

Langmuir izoterm modelinden ($R^2=0,833$) CaO-Al₂O₃ kürelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 1,4883 mg.g⁻¹ bulunmuştur. Chang vd., (2024) Langmuir izoterminden ($R^2=0,973$) alüminyum aljinat köpüğünün (AA) flor adsorpsiyonunda (2-100 mg.L⁻¹ aralığında) maksimum adsorpsiyon kapasitesini 7,561 mg.g⁻¹ bulmuşlardır. Basu vd., (2013), alümina yüklü kalsiyum aljinat boncukları (Cal-Alg-Alu) ile yaptıkları çalışmada (0,1-1000 mg.L⁻¹ aralığında) maksimum adsorpsiyon kapasitesini 17 mg.g⁻¹ bulmuşlardır ($R^2=0,99$). Dayananda vd., (2014) ise CaO yüklü mezogözenekli Al₂O₃ bazlı toz formunda adsorbentler ile flor adsorpsiyonunda (5-30 mg.L⁻¹ aralığında) Langmuir izoterm modelinden saf Al₂O₃ ($R^2 = 0,739$) ve CaO₂₀@Al₂O₃ ($R^2 = 0,994$) için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 24,45 ve 136,99 mg.g⁻¹ bulmuşlardır. Giderim yüzdesini ise %90 olarak bildirmişlerdir. Langmuir ayırma faktörü R_L her konsantrasyon için 1'den küçük bulunmuştur. Bu da adsorpsiyonun uygunluğunu göstermiştir.

Freundlich sabiti K_F 'nin değeri 0,6749 (mg.g⁻¹)(L.mg⁻¹)^{1/n} ve heterojenlik faktörü n 'nin değeri 2,4697 olarak belirlenmiştir. Heterojenlik faktörünün 1'den büyük olması çok katmanlı adsorpsiyonu ve adsorpsiyon yoğunluğunun yüksek konsantrasyonda uygun olduğunu göstermiştir (Dai vd., 2010; Desta 2013; Ragadhita&Nandiyanto, 2022). Literatürde benzer şekilde flor adsorpsiyonunda alümina yüklü kalsiyum aljinat boncukları (Cal-Alg-Alu) ile yapılan çalışmada $K_F=5.644\pm 1.291$, $n=4,24\pm 1,01$ ($R^2=0,84$) olarak bulunmuştur (Basu vd., 2013). Başka bir çalışmada flor adsorpsiyonunda Ca katkılı ferrihidrit adsorbenti toz formunda sentezlenmiş ve florür adsorpsiyonunda kullanılmışlardır (Ahmad vd., 2022). Maksimum adsorpsiyon kapasitesini Langmuir modelinden ($R^2 = 0,99$) 53,21 mg.g⁻¹ bulmuşlardır. Freundlich modelinden ($R^2 = 0,97$) heterojenlik sabiti n 'nin değerini ise 1,988 bulmuşlardır. AA köpüğünün heterojenlik faktörü n ($R^2=0,845$) 4,292' dir (Chang vd., 2024).

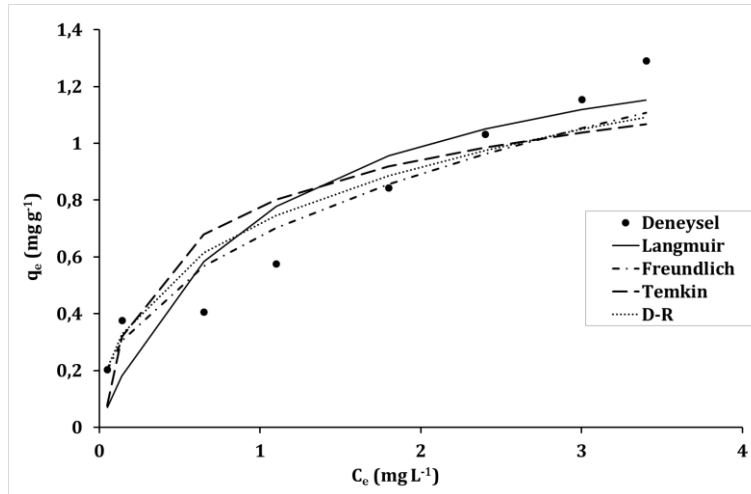
Temkin adsorpsiyon potansiyeli sabiti b_T (10.728,88 kJ.mol⁻¹), CaO-alümina kürelerinin florür adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermiştir. Yüzey aktif madde modifiyeli pomza taşının (SMP) florür adsorpsiyonunda deneysel verilerin Temkin izotermiyle de iyi bir korelasyona sahip olduğunu göstermişlerdir ($R^2 = 0,952$) (Asgari vd., 2012). SMP'nin Temkin adsorpsiyon potansiyeli (b_T) 15,63 kJ.mol⁻¹dir ve bu değer 8 kJ.mol⁻¹'den büyük olmasının florür iyonları ile SMP yüzeyi arasındaki bağın çok güçlü olduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir.

D-R izoterm sabiti B 3×10^9 mol².kJ⁻², teorik izotermilerin doyma kapasitesi q_s 4,1164 mg.g⁻¹, molekül başına adsorpsiyon enerjisi değeri E ise 12.909,94 kJ.mol⁻¹ bulunmuştur. E değerinin 8 kJ.mol⁻¹'den büyük olması adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Şekil 10'da her bir modelden elde edilen teorik izoterm eğrilerinin deneysel veriler ile karşılaştırılması sunulmuştur. Freundlich modeli ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3. 30°C'de florür adsorpsiyonu için izoterm modelleri ve izoterm parametreleri (Isotherm models and isotherm parameters for fluoride adsorption at 30°C.)

İzoterm Modeli	İzoterm Parametreleri		
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	1,4883	
	K_L (L mg ⁻¹)	0,98046	
	R^2	0,8327	
	R_L	Florür Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	
		2,5	0,2231
		5	0,1754
		7,5	0,1533
		10	0,1096
		12,5	0,0769
15		0,0632	
17,5		0,0558	
20	0,0501		
Freundlich	K_F [(mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}]	0,6749	
	n	2,4697	
	R^2	0,921	
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	27,7150	
	b_T (kJ mol ⁻¹)	10.728,88	
	R^2	0,8083	
Dubinin Radushkovich(D-R)	q_s (mgg ⁻¹)	4,1164	
	B (mol ² kJ ⁻²) x10 ⁹	3	
	E (kJ mol ⁻¹)	12.909,94	
	R^2	0,9022	

**Şekil 10.** CaO-Al₂O₃ üzerine florür adsorpsiyonunun kinetik modellemesi (Kinetic modeling of fluoride adsorption on CaO-Al₂O₃)

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

Adsorpsiyon kinetiği çalışması, adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbentin performansı ve adsorbat ile adsorbent arasındaki kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlar. Bu nedenle adsorpsiyon kinetiğini bilmek, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemlidir (Wang & Guo, 2020). Florür adsorpsiyonunun kinetiğini anlamak amacıyla, deneysel veriler yalancı birincil dereceden (PFO), yalancı ikinci dereceden (PSO) ve partikül içi difüzyon kinetiği modelleri ile incelenmiştir. Hesaplanan kinetik model parametreleri Tablo 4'te verilmiştir.

PFO kinetik modeline göre ($R^2=0,814$), denge adsorpsiyon kapasitesi ($q_e=0,1408$ mg.g⁻¹) ve reaksiyon hızı sabiti k_1 'in değeri 0,0456 dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. PFO kinetik model, adsorpsiyon hızının adsorplanmamış florür iyonu

konsantrasyonuna bağlı olduğunu varsayar. PFO modeli, adsorbent malzemede birkaç aktif bölgenin bulunduğu veya birkaç adsorbat iyonunun/molekülünün aktif bölgelerle etkileşime girebildiği koşuluna dayanır.

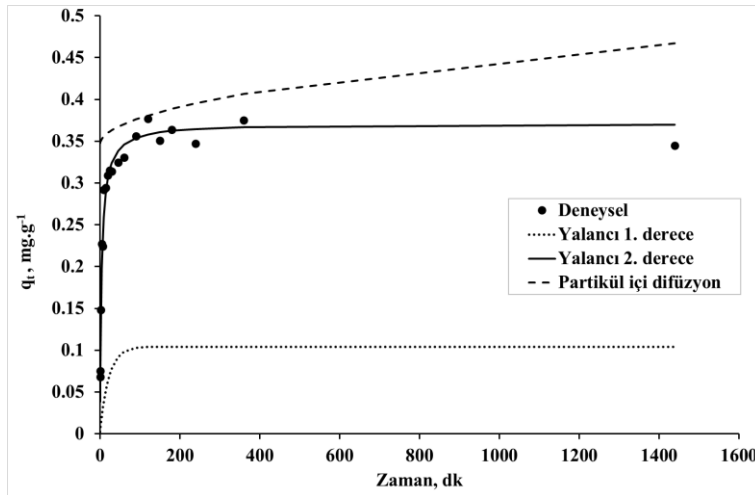
PSO kinetik modeline göre ($R^2=0,998$) adsorpsiyon kapasitesi q_t 'nin değeri $0,3711 \text{ mg.g}^{-1}$, hız sabiti k_2 'nin değeri $0,6187 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1})$ olarak hesaplanmıştır. Genel olarak, modifiye edilmiş malzemeler aktif bölgelerle doludur. Bu nedenle, adsorpsiyon kinetiği esas olarak aktif bölgedeki adsorpsiyon tarafından belirlenmektedir (Wang & Guo, 2020) PSO modeli, adsorpsiyon hızının hem adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelere hem de florür iyonu konsantrasyonuna bağlı olduğunu öngörür. Benzer şekilde AA köpüğünün (Chang vd., 2024) ve MOF-801'in (Tan vd., 2020) florür adsorpsiyon kinetiğinin PSO kinetik modeli ile ($R^2=0,989$) uygunluğu bildirilmiştir.

Partikül içi difüzyon kinetiği modeline göre ($R^2=0,818$) hız sabiti k_i 'nin değeri $0,0149 \text{ mg.g}^{-1}.\text{dk}$ ve C 'nin değeri $0,222$ olarak bulunmuştur. Parçacık içi difüzyon modelinde, adsorbat molekülleri adsorbent gözeneklerinden geçerek adsorbent yüzeyine ulaşır. Bu, parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon sürecini kontrol ettiğini gösterir. Teorik olarak, florürün katı parçacıklara adsorpsiyonu üç adımla açıklanabilir: Birinci adım florür iyonlarının adsorbent dış yüzeyine taşınması, ikinci adım florürün parçacık yüzeylerine adsorpsiyonu, üçüncü adım ise adsorbe edilen florür iyonlarının gözenekli malzemeler için iç yüzeylere aktarılmasıdır.

Deneyel verilerin kinetik modeller ile uyumu Şekil 11'de gösterilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi PSO modeli en uygun kinetik model olmuştur.

Tablo 4. CaO-Al₂O₃ boncukları ile florür adsorpsiyonuna ait yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik model parametreleri (30°C) (Pseudo-first and second-order kinetic model parameters of fluoride adsorption by CaO-Al₂O₃ beads (30°C))

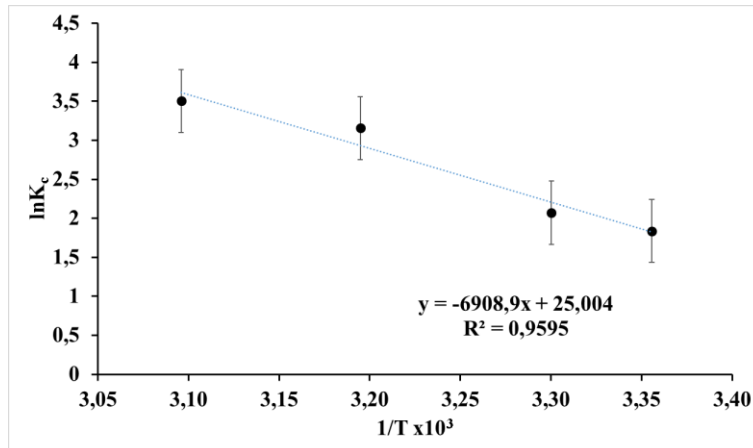
Kinetik Model	Kinetik Parametreler	
PFO	$k_1 \text{ (dk}^{-1})$	0,0456
	$q_e \text{ (mg.g}^{-1})$	0,1408
	R^2	0,814
PSO	$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1})$	0,6187
	$q_e \text{ (mg.g}^{-1})$	0,3711
	R^2	0,998
Partikül İçi Difüzyon	$k_i \text{ (mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-0.5})$	0,0149
	C	0,222
	R^2	0,818



Şekil.11. Florürün CaO-Al₂O₃ küreleri üzerine adsorpsiyonunun kinetik modeli (30°C) (Kinetic model of the adsorption of fluoride onto CaO-Al₂O₃ spheres (30°C)).

3.5. Termodinamik Parametreler (Thermodynamic Parameters)

Termodinamik parametreler adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiğinin belirlenmesinde kritik bir rol oynar ve aynı zamanda adsorbent adsorpsiyon verimliliğini de etkiler (Amor vd., 2025). Florür adsorpsiyonunun sıcaklık etkisini belirlemek için Gibbs serbest enerjisi (ΔG° , kJ.mol^{-1}), entropi (ΔS° , $\text{J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve entalpi değişimleri (ΔH° , kJ.mol^{-1}) incelenmiştir. ΔS° ve ΔH° , Şekil 12'deki Van't Hoff grafiğinden elde edilmiş ve ΔG° , Denklem 16'dan hesaplanmış ve Tablo 5'te verilmiştir.



Şekil 12. CaO-Al₂O₃ küreleri ile florür adsorpsiyonunun Van't Hoff grafiği. (Van't Hoff plot of fluoride adsorption by CaO-Al₂O₃ beads.)

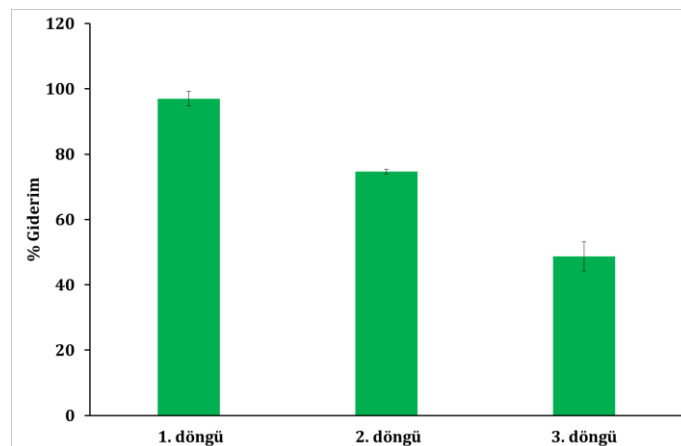
Burada ΔG° , adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme derecesini ifade eder. Ayrıca, daha yüksek negatif değerler enerji açısından daha uygun adsorpsiyonu gösterir. Sıcaklık arttıkça ΔG° değerinin artması, adsorpsiyonun daha yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Tablo 5'te verilen sonuçlara göre, florür adsorpsiyonu kendiliğinden ($\Delta G^\circ < 0$), adsorpsiyon sürecinin endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) ve kimyasal adsorpsiyon ($\Delta H^\circ > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) olduğu görülmüştür. Pozitif ΔS° değeri katı-sıvı ara yüzündeki serbestlik derecesinin arttığını göstermiştir. Benzer şekilde Chang vd., (2024) AA köpüğünün florür adsorpsiyonunu kendiliğinden ($\Delta G^\circ < 0$), endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) ve pozitif ΔS° elde etmişlerdir. MgO nanoparçacıkları ile florür adsorpsiyonu yapılan başka bir çalışmada da (Guo vd., 2023) adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ($\Delta G^\circ < 0$), endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) ve pozitif ΔS° elde etmişlerdir.

Tablo 5. Farklı sıcaklıklarda CaO-Al₂O₃ adsorbenti ile florür adsorpsiyonunda termodinamik parametreler (Thermodynamic parameters in fluoride adsorption by CaO-Al₂O₃ spheres at different temperatures.)

T [°K]	ΔG° [kJ.mol ⁻¹]	ΔH° [kJ.mol ⁻¹]	ΔS° [kJ.mol ⁻¹]
293,15	-17,79±23,83	45,03±11,63	0,214±0,096
298,15	-18,87±24,27		
303,15	-19,94±24,70		
313,15	-22,08±25,58		
323,15	-24,22±26,46		

3.6. Adsorbentin Tekrar Kullanılabilirliği (The Reusability of Adsorbent)

Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları, adsorbentin yeniden kullanılabilirliğini anlamak için faydalıdır. Bu çalışmada, desorban olarak 0,1 M NaOH seçilmiştir. Şekil 13, CaO-Al₂O₃ kürelerinin tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir. Üç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonraki sonuçlar, izoterm modellerinin de kanıtladığı gibi, florürün CaO-Al₂O₃ küreleri yüzeyinde adsorpsiyonunun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Üçüncü döngü sonrasında giderim yüzdesi %48,73'e düşmüştür.



Şekil 13. CaO-Al₂O₃ kürelerinin tekrar kullanılabilirliği (Reusability of CaO-Al₂O₃ spheres)

4. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışma kapsamında CaO ve Al₂O₃ içeren kürelerin sentezi ve karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri, kürelerin yüzeyinde florür iyonlarının adsorpsiyonuna elverişli gözenekli bir yapı bulunduğunu göstermiştir. BET analizleri, 3,38 m².g⁻¹ yüzey alanı ve 16,45Å'lık gözenek çapı değerlerinin elde edildiğini gösterdi. FTIR analizleri ise florür iyonlarının adsorpsiyon sonrasında kürelerin yüzeyinde kimyasal değişikliklere yol açtığını doğrulamıştır. XRD analizi Al₂O₃'ün hekzagonal yapıya sahip olduğunu ve kübik fazda CaO oluşumunu doğrulamıştır.

Freundlich izoterm modeli ile elde edilen uyum, adsorpsiyonun çok katmanlı ve adsorpsiyon yoğunluğunun yüksek konsantrasyonlarda uygun olduğunu ve D-R izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisinin 8 kJ.mol⁻¹'den büyük olması kimyasal adsorpsiyona işaret etmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü de bunu desteklemiştir. Adsorpsiyon sürecinin PSO kinetik modeliyle uyumlu olması, reaksiyon hızının kimyasal adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Termodinamik analizler, adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve artan sıcaklıkla daha kolay gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Kürelerin gözenekli yapısı, kimyasal kararlılığı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi, bu materyallerin su arıtımında pratik uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen CaO-Al₂O₃ kürelerinin içme suyu kaynaklarından florürün etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayan bir adsorbent olduğunu ortaya koymuştur. Flor adsorpsiyonunda Flor iyonun çok reaktif olmasından dolayı mevcut akademik çalışmalarda ve ticari adsorbentler ile gerçekleştirilen endüstriyel çalışmalarda adsorpsiyon kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Ayrıştırılması istenen madde katma değerli bir ürün ise fiziksel adsorpsiyon avantajlıdır. Ancak bu çalışmada olduğu gibi çok düşük konsantrasyonlardaki zararlı bir kimyasalın ayrıştırılması kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştirilse bile ekonomik ve avantajlı olarak kabul edilebilir.

Teşekkür (Acknowledgements)

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2025-9847 no'lu yüksek lisans projesi kapsamında desteklenmiştir. Çalışmayı finansal olarak destekleyen SDÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Abin-Bazaine, A., Trujillo, A. C., & Olmos-Marquez, M. (2022). Adsorption isotherms: Enlightenment of the phenomenon of adsorption. In *Wastewater treatment* (Cilt). IntechOpen.
- Ahmad, K., Shah, I. A., Ali, S., Khan, M. T., Qureshi, M. B. A., Shah, S. H. A., Ali, A., Rashid, W., & Gul, H. N. (2022). Synthesis and evaluation of Ca-doped ferrihydrite as a novel adsorbent for the efficient removal of fluoride. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(4), 6375-6388.
- Alhassan, S. I., Huang, L., He, Y., Yan, L., Wu, B., & Wang, H. (2021). Fluoride removal from water using alumina and aluminum-based composites: A comprehensive review of progress. *Critical reviews in environmental science and technology*, 51(18), 2051-2085.
- Alkurdi, S. S., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., & Hamawand, I. (2019). Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment international*, 127, 704-719.
- Amor, A. A., Messaitfa, A., Tabchouche, A., ben Abdeslam, S., Zighmi, S., Amor, F. Z. A., & Omar, A. A. (2025). Biosorption of fluoride ions from drinking water at southern Algeria using the eggshell waste beads in an up flow packed bed column: A chemical study and solution modeling. *Desalination*, 600, 118521.
- Anirudhan, T., & Radhakrishnan, P. (2008). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(4), 702-709.
- Aragaw, T. A. (2021). Recycling electro-coagulated sludge from textile wastewater treatment plants as an adsorbent for the adsorptions of fluoride in an aqueous solution. *Heliyon*, 7(6).
- Asgari, G., Roshani, B., & Ghanizadeh, G. (2012). The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*, 217, 123-132.
- Basu, H., Singhal, R., Pimple, M., & Reddy, A. (2013). Synthesis and characterization of alumina impregnated alginate beads for fluoride removal from potable water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1-12.
- Bhatt, D. B., Bhatt, P. R., Hari Prasad, H., Popat, K. M., & Anand, P. S. (2004). Removal of fluoride ion from aqueous bodies by aluminium complexed amino phosphonic acid type resins. *Indian journal of chemical technology*, 11(3), 299-303.
- Buamah, R., Oduro, C., & Sadik, M. (2016). Fluoride removal from drinking water using regenerated aluminum oxide coated media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 250-258.

- Chang, G., Li, W., Cao, J., Wang, Z., Tan, X., & Wang, X. (2024). Aluminum alginate foam synthesis, characterization, and application for low concentration fluoride ion removal. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100156.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., & Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1-3), 159-168.
- Dai, J., Yan, H., Yang, H., & Cheng, R. (2010). Simple method for preparation of chitosan/poly (acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper (II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 240-249.
- Das, K., Sukul, U., Chen, J.-S., Sharma, R. K., Banerjee, P., Dey, G., Taharia, M., Wijaya, C. J., Lee, C.-I., & Wang, S.-L. (2024). Transformative and sustainable insights of agricultural waste-based adsorbents for water defluoridation: Biosorption dynamics, economic viability, and spent adsorbent management. *Heliyon*, 10(8).
- Das, L., Das, P., & Bhowal, A. (2023). Synthesis and application of alginate-nanocellulose composite beads for defluoridation process in a batch and fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Management*, 344, 118569.
- Dayananda, D., Sarva, V. R., Prasad, S. V., Arunachalam, J., & Ghosh, N. N. (2014). Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: efficient adsorbent for fluoride removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 248, 430-439.
- Desta, M. B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *Journal of thermodynamics*, 2013(1), 375830.
- Farahinia, L., Rezvani, M., & Rezaadeh, M. (2021). Effect of CaF₂ substitution by CaO on spectroscopic properties of oxyfluoride glasses. *Materials Research Bulletin*, 139, 111265.
- Fordyce, Fiona M.. 2011 Fluorine : human health risks. In: Nriagu, J.O., (ed.) Encyclopedia of environmental health Vol. 2. Elsevier, 776-785.
- Guo, S., Zheng, F., Xu, J., Jiang, J., Cui, Z., Wu, C., Lin, Y., Sun, Q., Zheng, Y., & Sa, B. (2025). Enhanced fluoride removal from drinking water by activated carbon supported Ce-Al oxides: performance and mechanism. *RSC advances*, 15(18), 14363-14374.
- Guo, W., Lin, H., Zhu, H., Lei, M., & Feng, J. (2023). Preparation and application of magnesium oxide nanoparticles for superiorly fluoride removal. *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 170935.
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., & Tang, M. (2009). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245(1-3), 284-297.
- Hota, A., Patro, S. G. K., Panda, S. K., Khan, M. A., Hasan, M. A., Islam, S., Alsubih, M., Khan, N. A., & Zahmatkesh, S. (2024). Removing fluoride ions from wastewater by Fe₃O₄ nanoparticles: Modified Rhodophytes (red algae) as biochar. *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104776.
- Karekar, J. M., Katamble, R. T., & Divekar, S. V. (2020). Adsorption studies of fluoride on weak base anion exchangers and surface modified strong acid cation exchangers in aqueous medium. *Desalination and Water Treatment*, 204, 356-365.
- Kamau J, Kamau G (2017) Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data for Chlorothalonil by Nairobi River Sediment. *Mod Chem Appl* 5: 203. doi: 10.4172/2329-6798.1000203
- Khoudro, A., Sater, S., & Suliman, D. (2024). Study of the atomic packing fraction, specific surface area and morphology index of pure titanium dioxide compound and doped with lead tio₂: Pb in different ratios. *Scientif. Res. Reports, BioRes. Scientia. Pub*, 1(1), 1-7.
- Kiprono, P., Kiptoo, J., Nyawade, E., & Ngumba, E. (2023). Iron functionalized silica particles as an ingenious sorbent for removal of fluoride from water. *Scientific Reports*, 13(1), 8018.
- Krongkitsiri, P., Krongkitsiri, W., Phukird, S., & Tipparach, U. (2021). A comparison of dielectric properties of eggshells from free-range system and control-range system. *Materials Today: Proceedings*, 47, 3617-3623
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Kumar, U., & Sillanpää, M. (2011). Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1042-1049.
- Kumar, P., Kumar, M., Barnawi, A. B., Maurya, P., Singh, S., Shah, D., Yadav, V. K., Kumar, A., Kumar, R., & Yadav, K. K. (2024). A review on fluoride contamination in groundwater and human health implications and its remediation: A sustainable approaches. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 106, 104356.
- Liu, M., Yang, X., Chen, D., Guo, J., Zhang, L., & Shao, Y. (2025). Fabrication of SiC-Al₂O₃ foam ceramic and its application in fluoride-containing water. *Ceramics International*, 51(2), 2268-2277.
- Liu, Y. (2008). New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320(1-3), 275-278.
- Mahdavinia, G. R., & Mosallanezhad, A. (2016). Facile and green rout to prepare magnetic and chitosan-crosslinked κ-carrageenan bionanocomposites for removal of methylene blue. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 143-155.
- Mohammed, A. A., Khodair, Z. T., & Khadom, A. A. (2020). Preparation and investigation of the structural properties of α-Al₂O₃ nanoparticles using the sol-gel method. *Chemical Data Collections*, 29, 100531.
- Mondal, N. K., Bhaumik, R., & Datta, J. K. (2015). Removal of fluoride by aluminum impregnated coconut fiber from synthetic fluoride solution and natural water. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1273-1284.
- Muryanto, S., & Hadi, S. D. (2016). Adsorption laboratory experiment for undergraduate chemical engineering: Introducing kinetic, equilibrium and thermodynamic concepts. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.
- Noor, S., Rashid, A., Javed, A., Khattak, J. A., & Farooqi, A. (2022). Hydrogeological properties, sources provenance, and health risk exposure of fluoride in the groundwater of Batkhela, Pakistan. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102239.
- Perumal, M. V., Mamallan, A. M., & Ragavan, V. (2023). Determination and eco-friendly suppression of fluoride contamination in ground water samples using activated carbon constituents of carica papaya-A natural adsorbent. *Materials Today: Proceedings*.
- Qasemi, Z., Jafari, D., Jafari, K., & Esmaeili, H. (2022). Heterogeneous aluminum oxide/calcium oxide catalyzed transesterification of Mespilus germanica triglyceride for biodiesel production. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 41(2), e13738.
- Ragadhita, R., & Nandiyanto, A. B. D. (2022). Curcumin adsorption on zinc imidazole framework-8 particles: Isotherm adsorption using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich models. *J. Eng. Sci. Technol*, 17(2), 1078-1089.
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032.

- Saha, P. D., Chakraborty, S., & Chowdhury, S. (2012). Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 262-270.
- Sarwar, A., Wang, J., Khan, M. S., Farooq, U., Riaz, N., Nazir, A., Mahmood, Q., Hashem, A., Al-Arjani, A.-B. F., & Alqarawi, A. A. (2021). Iron oxide (Fe₃O₄)-supported SiO₂ magnetic nanocomposites for efficient adsorption of fluoride from drinking water: synthesis, characterization, and adsorption isotherm analysis. *Water*, 13(11), 1514.
- Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J., & Shukla, S. S. (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2), 137-152.
- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., & Mishra, I. M. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(1-2), 89-104.
- Tan, T. L., Nakajima, H., & Rashid, S. A. (2020). Adsorptive, kinetics and regeneration studies of fluoride removal from water using zirconium-based metal organic frameworks. *RSC advances*, 10(32), 18740-18752.
- Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
- Wang, M., Yu, X., Yang, C., Yang, X., Lin, M., Guan, L., & Ge, M. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by Mg-Al-Zr triple-metal composite. *Chemical Engineering Journal*, 322, 246-253.
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- 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.
- Yang, R., Chen, J., Zhang, Z., & Wu, D. (2022). Performance and mechanism of lanthanum-modified zeolite as a highly efficient adsorbent for fluoride removal from water. *Chemosphere*, 307, 136063.
- Zhou, Y., Li, Y., Liu, D., Liu, D., Xu, L., & Liu, C. (2021). Adsorption optimization of uranium (VI) onto polydopamine and sodium titanate co-functionalized MWCNTs using response surface methodology and a modeling approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627, 127145.