



Sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kağıt fabrikası çamur atığının karbonizasyonu ile elde edilen karbonun kullanımı

The use of carbon obtained by carbonization of paper mill sludge waste in the adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions

Çiğdem ER ÇALIŞKAN^{1*} , Harun ÇİFTÇİ^{2,3}

¹Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye.

cigdemer86@gmail.com

²Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Tıp Fakültesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye.

harunciftci@yahoo.com

³Çankırı Karatekin Üniversitesi Rektörlüğü, Çankırı, Türkiye.

harunciftci@yahoo.com

Geliş Tarihi/Received: 25.08.2020

Düzeltilme Tarihi/Revision: 08.02.2021

doi: 10.5505/pajes.2021.63822

Kabul Tarihi/Accepted: 24.02.2021

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Kağıt fabrikası çamur atığının (KFÇA) farklı sıcaklıklarda iki sa. süre ile karbonizasyonundan elde edilen karbonizasyon (KFÇAK) ürünü ile sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon verimi büyük ölçüde ortamın pH'sına bağlıdır. 100 mg/L'lik Cd(II) çözeltisinin 5 g/L dozunda 300, 400 ve 500 °C'deki karbonizasyon ürünü ile 240 dk. süre ile pH 5.5'da temas ettirilmesiyle mevcut Cd(II) iyonlarının sırasıyla %45.3, %52.4 ve %61'i giderilmiştir. Bu değerler Cd(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olarak alındığında %56, %65.3 ve %73.4'e yükselmiştir. 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu için doz 20 g/L olarak uygulandığında ise mevcut Cd(II) iyonlarının tamamı (300 °C'deki karbonizasyon ürünü hariç) adsorplanmıştır. Her karbonizasyon ürünü için elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Kadmiyum adsorpsiyon kinetiği, ikinci dereceden bir model ile tanımlandı ve kadmiyum adsorpsiyon izotermi, Langmuir modeline daha iyi uyduğu belirlendi. Sonuçların izoterm denklemlerine uygulanabilirliği ve izoterm sabitlerinin değerinin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimleri irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kağıt fabrikası çamur atığı, Adsorpsiyon, Aktif karbon, Karbonizasyon, Cd(II) giderimi.

Abstract

In this study, in which the adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions with the carbonization product obtained from the carbonization of paper mill waste sludge at different temperatures for two hours, it was observed that the adsorption efficiency increased with the increase of the carbonization temperature. The adsorption efficiency of Cd(II) ions depends largely on the pH of the environment. By contacting the 100 mg/L solution of Cd(II) with the carbonization product at 300, 400 and 500 °C at a dose of 5 g/L for 240 min at pH 5.5, the current Cd(II) ions were 45.3%, 52.4% and 61% removed. These values increased to 56%, 65.3% and 73.4% when the initial concentration of Cd(II) ions was taken as 50 mg/L. When the dose was applied as 20 g/L for the initial concentration of 100 mg/L, all of the existing Cd(II) ions (except the carbonization product at 300 °C) were adsorbed. The results obtained for each carbonization product were applied to the Langmuir and Freundlich isotherms. The cadmium adsorption kinetics were defined with a second order model and the cadmium adsorption isotherm was determined to fit the Langmuir model better. The applicability of the results to the isotherm equations and the changes in the value of the isotherm constants depending on the carbonization temperature were examined.

Keywords: Paper mill sludge waste, Adsorption, Activated carbon, Carbonization, Cd (II) removal.

1 Giriş

Tarımsal ve endüstriyel işletmelerin atık suları ile evsel atıklar yanında bitki ve hayvan atıklarının tabii bozunması sonunda çok sayıda organik ve inorganik maddenin içme ve yüzey sularına karıştığı bilinmektedir. Bazı endüstriyel işletmeler ile metalürji ve madencilik endüstrilerinin atıkları yüzey suları için inorganik potansiyel kirleticilerin başında gelmektedir. Bu tür proseslerin atıklarından çözünerek proses atık sularının doğrudan alıcı ortamlara deşarjı ile içme ve yüzey sularına geçen ağır metallerin eser miktarları birçok organizma için besleyici olduğu halde, konsantrasyonları belirli sınırların üzerine çıktığında suda yaşayan birçok canlının zehirlenmesine neden olmaktadır. Bu şekilde yüzey ve kaynak sularına geçen ağır metaller ekosistemin kendi döngüsü içinde zamanla elimine olmayıp kalıcı kirliliğe sebep olmaktadır [1]-[6]. Kadmiyum genellikle çevrede bulunan en toksik metallerden

biri olarak kabul edilir. Kadmiyum madenciliği ve metalurjisi, kadmiyum elektrokaplama, pil ve akümülatör imalatı, pigmentler, seramikler, tekstil baskı endüstrisi atık suları ve aynı zamanda kanalizasyon çamuru çeşitli miktarlarda Cd(II) iyonları içerir. Ağır metalleri sulu ortamlardan uzaklaştırmak için genellikle çöktürme prosesleri kullanılmaktadır. Çöktürme proseslerinin ekipman masrafları ve çöktürme sonunda meydana gelen katı atıkların stabilizasyonu gibi problemler, ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon proseslerinin uygun bir şekilde araştırılmasına yol açmıştır. Bir adsorbent adsorplama kabiliyetini etkileyen faktörlerin başında adsorbent gözenek hacmi, yüzey alanı ve yüzey özellikleri gelmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde değişik adsorbentler denenmekle birlikte, en çok kullanılan adsorbentlerden birisi aktif karbondur. Aktif karbon, kullanılan adsorbentler arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbentlerden biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin

*Yazışılan yazar/Corresponding author

uzaklaştırılması da dahil birçok sahada uygulama alanı bulmuştur [7]-[11].

Aktif karbon genel olarak karbon içeriği yüksek odun, antrasit, linyit, turba ve bitümlü kömürlerin pirolizini takiben uygulanan aktifleştirme işlemleri ile üretilir. Bu geleneksel başlangıç maddelerinin dışında, ekonomik değeri nispeten daha düşük olan bazı tarımsal atıklar ve yan ürünler de aktif karbon elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu tarımsal atıklar arasında badem kabukları, hindistan cevizi kabuğu, şeftali ve kayısı çekirdekleri ile şeker kamışı bagasını saymak mümkündür [12]-[15].

Kağıt endüstrisi, çevresel yüke neden olan çok büyük miktarlarda katı atık üretmektedir [16]. Bu sorunun üstesinden gelmek için en çok kullanılan yöntemler düzenli depolama, arazi uygulaması (kompostlama) ve yakmadır [17]. Düzenli depolama ve arazi uygulaması, kağıt fabrikası çamurunun bertarafı için dünya çapında en yaygın yöntemlerdir. Ancak, yeni katı çevre düzenlemeleri ve azalan düzenli depolama kapasitesi nedeniyle gelecekte bu yöntemlerin kullanımının azaltılması gerekecektir [16],[18]. Organik maddeler içeren kağıt fabrikası çamuru çoğunlukla hacmini ve nihai bertarafı azaltmak için yakılsa da, bu aşırı maliyetli ve uygulanabilir bir teknik değildir [16]. Literatürdeki son çalışmalar, kağıt fabrikasındaki çamurun ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılmasında dolaylı olarak bağlayıcı malzeme olarak kullanılabileceği üzerine odaklanmıştır [17],[19].

Bu çalışmada farklı karbonizasyon şartlarında elde edilen karbonizasyon ürünü örnekleri kullanılarak Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en etkili karbonizasyon şartları belirlendi. Belirlenen karbonizasyon şartlarında hazırlanan karbonizasyon ürünleri ile pH, temas süresi, kağıt fabrikası çamur atık (KFÇAK) dozu, Cd(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu gibi adsorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirildi.

2 Materyal ve metod

2.1 Kağıt fabrikası çamur atığının temini

Deneylerde kullanılan KFÇA 2019 yılında Çay Cuma/Zonguldak'taki OYKA Kağıt fabrikasından temin edildi. Laboratuvara getirilen KFÇA önce, laboratuvar ortamında branda üzerine yayılarak ve bir fan yardımıyla üflenmek suretiyle kurutuldu. Kurutulmuş KFÇA bir blender yardımıyla, 25 g'lık partiler halinde öğütüldü ve bir seri elekten geçirilerek elendi. Çalışmada -16+30 mesh ($0.6 < x < 1.2$ mm) tane boyutundaki fraksiyonun kullanılmasına karar verildi. Öğütme ve eleme işlemlerinden elde edilen -16+30 mesh tane boyutundaki kısımlar biriktirildi ve karıştırılarak iyice homojenize edildi. Bu şekilde hazırlanan malzeme 50 °C'deki etüvde 12 sa. süreyle kurutuldu. KFÇA'nın bazı karakterisitik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

2.2 Kağıt fabrikası çamur atığının karbonizasyonu

Kağıt fabrikası çamur atığının karbonizasyonu kül fırında gerçekleştirildi. Kurutulmuş kağıt fabrikası atık çamurundan 25 g alınarak 125 ml'lik porselen krozelere bırakıldı. Krozenin ağız kapatılarak kül fırına bırakıldı. Karbonizasyon işlemi 300, 400 ve 500 °C sıcaklıklarda 120 dk.'lık sürede gerçekleştirildi. Bu sürenin sonunda alınan örnek desikatörde soğutulup tartıldı. Karbonizasyon işlemine tabi tutulan kağıt fabrikası çamur atığı ağırlığı ile karbonizasyon sonunda da elde edilen madde miktarı esas alınarak kağıt fabrikası çamur atığı karbonizasyon verimi (% olarak) hesaplandı. Elde edilen kağıt

fabrikası çamur atığı öğütülerek 200 mesh'lik elekten elendi ve ağız kapaklı cam kavanozda muhafaza edildi.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan kağıt fabrikası çamur atığının bazı karakteristik özellikleri.

Table 1. Some characteristics of the paper mill sludge waste used in the experiments.

Ultimate Analiz	
Bileşen(%)	
C	29.3
H	3.20
N	0.70
O	38.85
Proximate analysis	
Nem (105 °C)	1.35
Kül (%) (950 °C)	12.65
Uçucu Madde (%) (550 °C)	22.70
Selüloz	59.45
Hemiselüloz	31.01
Lignin	9.54

2.3 Kadmiyum çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmada, $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu kullanıldı. 13.71 g kadmiyum tuzundan alındı ve bir miktar destile suda çözündürüldü, daha sonra saf su ile 250 ml'ye tamamlanmak suretiyle 0.25 M kadmiyum içeren stok çözelti hazırlandı. Çalışma çözeltileri ve analiz standartları (1, 2, 3, 4, 5 mg/L) bu stok çözeltinin uygun oranlarda saf su ile seyreltilmesiyle hazırlandı.

2.4 Kadmiyum giderme çalışmaları

Deneyler 300 mL'lik kapaklı erlenlerde, çalkalama hızı ve sıcaklığı ayarlanabilen Zhcheng ZHWY-200D marka bir çalkalamalı inkübatör kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan kadmiyum içerikli çözeltilerin başlangıç pH'ları ölçüldü. Erlenlere alınan çözeltilere kağıt fabrikası çamur atığı karbonizasyon ürünü ilave edildikten sonra karışımlar öngörülen süre ve sıcaklıklarda 300 devir/dk. hızla çalkalandı. Karışımlar süzgeç kağıdından (Double Rings-203) süzüldü. Süzüntülerde pH ölçümü yapıldı ve kadmiyum konsantrasyonu belirlendi.

Yapılan ön çalışmada, 100 mg/L konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltilerinin 50 mL'sine 0.1-1.0 g dozunda karbonizasyon ürünü katılarak 2 sa. süreyle çalkalandı. Süzüntülerde gerekli tayinler yapıldı ve giderme etkinlikleri hesaplandı. Bu deneylerle kağıt fabrikası çamur atığı dozunun kadmiyum giderilmesi üzerine etkisi incelendi. Daha sonra, değişik başlangıç pH'larındaki 100 mg/L konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltilerine 0.25 g dozunda karbonizasyon ürünü karıştırılarak 15-180 dk. süreyle çalkalandı. Süzüntülerde kadmiyum tayinleri yapıldı. Bu deneylerle başlangıç pH'sının kadmiyum giderilmesi üzerine etkisi araştırıldı.

0.25 g dozunda karbonizasyon ürünü kullanılarak 25-200 mg/L konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltileriyle değişik sürelerde yapılan deneylerde elde edilen sonuçların karşılaştırılmasıyla sıcaklık ve sürenin sulu çözeltilerden kadmiyum giderilmesi üzerine etkileri incelendi. Değişik başlangıç konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltileriyle ve denge süresi olarak seçilen sürede elde edilen veriler Langmuir, Freundlich izotermine uygulandı ve bazı kriterler bulundu. Ayrıca, bu uygulamalardan elde edilen değerler kullanılarak bazı termodinamik parametreler hesaplandı.

2.5 Çözeltilerde ölçüm ve analizler

Deney sonundaki filtre edilen sıvıların pH'ları Metler Delta 350 pH metre kullanılarak ölçüldü. Süzüntülerdeki kadmiyum analizleri Perkin Elmer AAnalyst-400 Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresiyle gerçekleştirildi. Bunun için 1-5 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda hazırlanan standartlarla kalibrasyon yapıldı. Örneklerin konsantrasyonları, gerektiğinde uygun seyreltmeler yapılarak, bu kalibrasyon sistemine karşı belirlendi.

Sorpsiyon işlemi sonrası çözelti konsantrasyonları belirlendikten sonra kadmiyum giderme etkinliği ve birim kağıt fabrikası çamur atığı ürün miktarı başına tutulan kadmiyum miktarları aşağıdaki eşitlik 1 ve 2'den faydalanarak hesaplandı.

$$\%Giderme\ etkinli\gi = (C_0 - C_s) \times \frac{100}{C_0} \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_s) \times V}{m} \quad (2)$$

Bu eşitliklerde, C_0 ve C_s sırasıyla çözeltinin başlangıç ve son kadmiyum konsantrasyonunu (mg/L), q adsorbent birim kütlesi tarafından adsorplanan kadmiyum miktarını (mg/g), V çözeltinin hacmini (L) ve m ise kullanılan sorbent kütlesini (g) göstermektedir.

3 Bulgular ve tartışma

Kâğıt Fabrikası Çamur atığının farklı sıcaklıklarda 2 sa. süre ile karbonizasyondan elde edilen karbonizasyon ürünleri kullanılarak sentetik çözeltilerden Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmak için, elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları ve giderme prosesine değişik parametrelerin etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

3.1 Aktif karbonların karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan aktif karbonların bazı özellikleri Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Elde edilen aktif karbonların bazı karakteristik özellikleri.

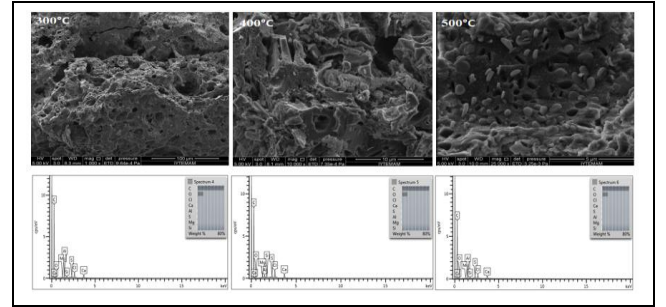
Table 2. Some characteristics of the obtained activated carbons.

Sıcaklık (°C)	Verim (%)	BET Yüzey alanı (m ² /g)	İyot Sayısı (mg I ₂ /g)	Karbon (%)	Kül (%)
300	33.8	187.9	226.0	81.0	6.0
400	31.0	259.0	298.9	75.0	6.9
500	28.0	328.8	389.4	70.4	8.2

Aktif karbonların verimi, karbonizasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Uçucu maddelerin kâğıt fabrikası atık çamurundan uzaklaştırılma etkinliği büyük ölçüde karbonizasyon sıcaklığına bağlıdır ve bu da karbonizasyon ürünlerinde sabit karbon fraksiyonunda bir azalmaya neden olur. Aktif karbonların BET yüzey alanlarının karbonizasyon sıcaklığı ile düzenli bir değişim gösterdiği görülebilir. 500 °C'de elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı değeri diğer aktif karbonlarınkinden daha yüksektir. 300 °C'de üretilen aktif karbon yüzey alanının daha düşük değeri, mezo gözenek veya makro gözeneklere oluşumuna bağlanabilir ve bu da daha düşük yüzey alanı ile sonuçlanır. Diğer taraftan, karbonizasyon sıcaklığı 300 °C'den 500 °C'ye çıktığında iyot sayısı 226.0'dan 389.4 mg/g'a yükselmiştir. Aktif karbonların iyot adsorpsiyon kapasiteleri ile yüzey alanları arasında düzenli bir ilişki olduğu görülmektedir.

İyot moleküllerinin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu iki şekilde ifade edilebilir; iyot moleküllerinin kimyasal bağlarla

aktif bölgeler üzerine bağlanması ve bu moleküllerin gözeneklerdeki fiziksel adsorpsiyonu. Muhtemelen daha düşük sıcaklıklarda aktif alanların sayısı iyot moleküllerini kimyasal olarak almak için yeterli değildir. Bu durumda, karbonizasyon sıcaklığındaki bir artış, aktif alanların sayısında bir artışa yol açabilir ve iyot moleküllerinin adsorpsiyon verimini artırabilir [19]-[22]. Artan karbonizasyon sıcaklığı ile aktif karbon içeriğinin artması beklenmekle birlikte tersi bir davranış gözlenmiştir. Bu duruma oksijen neden olur. Oksijen, karbonizasyon işlemi sırasında kağıt fabrikası atık çamuru üzerinden geçen nitrojen gazında safsızlık olarak bulunur. Bu, daha yüksek sıcaklıklarda verimli bir şekilde gerçekleşen C-O₂ reaksiyonunun bir sonucu olarak karbonize malzemelerin karbon içeriğinde bir azalmaya neden olur. Ek olarak, bileşiklerdeki oksijen, bir dekarboksilasyon yoluyla bu karbon kaybına katkıda bulunabilir. Metal oksitler ve silikatlar gibi çözülmemiş inorganik bileşiklerin bir ölçüsü olan asitte çözünmeyen madde miktarları 300 °C, 400 °C ve 500 °C'de elde edilen aktif karbonlar için sırasıyla %6.0, %6.9 ve %8.2 olarak belirlenmiştir. Bu bileşikler, aktif karbonların kül içeriğini oluşturur. İnorganik bileşiklerin fraksiyonu artan karbonizasyon sıcaklığı ile göreceli olarak artarken, ortaya çıkan ürünlerdeki karbon miktarı daha yüksek sıcaklıkta azalmıştır. Elde edilen aktif karbonlara ait SEM-EDX görüntü ve değerlendirmeleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların SEM-EDX görüntü ve değerlendirmeleri.

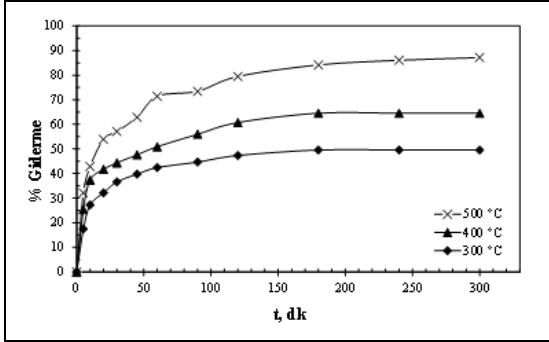
Figure 1. SEM-EDX images and evaluations of activated carbons obtained at various temperatures.

3.2 Temas süresinin etkisi

Temas süresinin etkisi 300, 400 ve 500 °C'de 2 sa. süre ile KFÇA'nın karbonizasyonundan elde edilen KFÇAK 0.25 g, 50 ve 100 mg/L'lik Cd(II) çözeltilerinin 50 ml'si ile farklı sürelerde temas ettirilerek incelendi. Daha önce gerçekleştirilen ön denemelerle, optimal giderme pH 5.5 civarında gerçekleştiğinden, temas süresinin etkisinin incelendiği deneylerde başlangıç pH'sı (pH₀) 5.5 olarak alındı. Başlangıç konsantrasyonu olarak 50 mg/L'lik Cd(II) çözeltilerinin kullanıldığı deneylerin sonuçları Şekil 2'de ve 100 mg/L'lik çözeltilerin kullanıldığı deneylerin sonuçları Şekil 3'te verilmiştir.

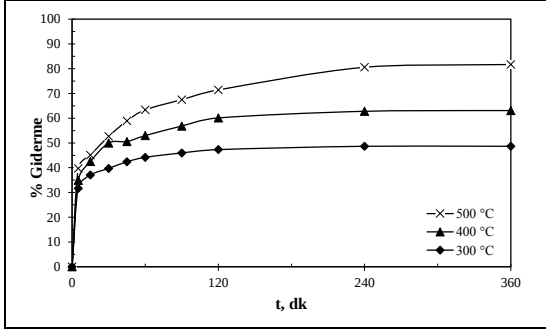
Her iki şekilden de görülebildiği gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen, karbonizasyonla elde edilen KFÇAK'ın Cd(II) iyonlarını adsorplama verimi daha yüksektir. Örneğin karbonizasyon sıcaklığı 300 °C olarak uygulandığında elde edilen KFÇAK'nun kullanılması 50 mg/L'lik çözeltiden Cd(II) iyonlarının ilk 15 dk. içerisinde %18.3'ü giderilirken, giderme verimi 500 °C'de gerçekleştirilen karbonizasyon ürünü için %36.4 olarak tespit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olarak uygulandığında ise, aynı şartlarda sırasıyla kadmiyumun ancak %14 ve %30.4'ü giderilebilmiştir. Temas

süresinin arttırılması ile de Cd(II) iyonlarının adsorplama verimi artmaktadır. Bu durum farklı sıcaklıklarda elde edilen KFÇAK örnekleri için söz konusudur.



Şekil 2. KFÇAK ile Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (50 mg/L Cd(II) çözeltisi, 0.25 g KFÇAK, pH_b: 5.5, sıcaklık 20 °C).

Figure 2. The Effect of contact time on the adsorption of Cd (II) ions with paper mill sludge waste carbon (KFÇAK) (50 mg/L Cd (II) solution, 0.25 g DFT, pH_b: 5.5, temperature 20 °C).



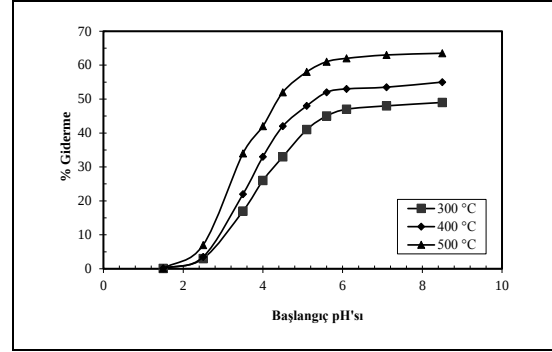
Şekil 3. KFÇAK ile Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (100 mg/L Cd(II) çözeltisi, 0.25 g KFÇAK, pH_b: 5.5, sıcaklık 20 °C).

Figure 3. The effect of contact time on the adsorption of Cd (II) ions with KFÇAK (100 mg/L Cd (II) solution, 0.25 g KFÇAK, pH_b: 5.5, temperature 20 °C).

Temas süresi 60 dk. olarak uygulandığında, 50 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu için, 300, 400 ve 500 °C'deki karbonizasyon ürünleri ile ulaşılabilen adsorpsiyon verimi %45.1, %52.4 ve %60.3'tür. Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L'ye çıkarıldığında ise, aynı şartlara tekabül eden verim ise sırasıyla %40, %46 ve %52'dir. 240 dk.lık temas süresi sonunda da ise adsorpsiyon verimi 50 mg/L'lik çözeltiler için %56, %65.3 ve %73.4 olarak, 100 mg/L'lik çözeltiler için ise %45.3, %52.4 ve %61 olarak tespit edilmiştir. Temas süresinin 240 dk.'dan daha uzun tutulması Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu yönünden bir fayda sağlamadığını göstermektedir. Bu nedenle 240 dk.'lık temas süresi dengeleme süresi olarak alınmıştır. Karbonizasyon sıcaklığındaki artışa paralel olarak Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonun da meydana gelen artış pek fazla belirgin değildir. Ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyonda elde edilen ürünün adsorpsiyon kabiliyeti daha iyidir. Bu durumun muhtemelen sıcaklığın artışına bağlı olarak, KFÇAK yapısındaki uçucu bileşenlerin ayrılmasının daha etkin bir şekilde gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak daha gözenekli ve adsorpsiyon yönünden daha elverişli bir ürünün elde edilmesi şeklinde açıklanabilir [12]-[14], [23]-[24].

3.3 Başlangıç pH'sının etkisi

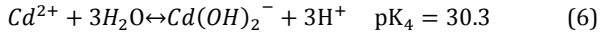
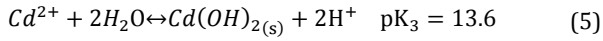
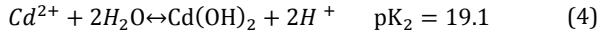
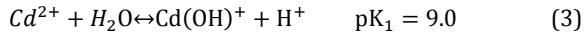
Başlangıç pH'sının etkisi, reaksiyon karışımlarının başlangıç pH'ları 1.5 ve 8.4 arasında değiştirilerek gerçekleştirildi. Bu deneylerde Cd(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L, KFÇAK dozu ise 5 g/L ve temas süresi 240 dk. olarak alındı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 4. KFÇAK ile Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (100 mg/L Cd(II) çözeltisi, 0.25 g KFÇAK, temas süresi: 240 dk. sıcaklık 20 °C).

Figure 4. The effect of initial pH on the adsorption of Cd (II) ions with KFÇAK (100 mg/L Cd (II) solution, 0.25 g KFÇAK, contact time: 120 min, temperature 20 °C).

Katı-sıvı faz ortamlarında gerçekleştirilen proseslerde rol oynayan en önemli faktörlerden biri ortamın pH'sıdır. Adsorpsiyon proseslerinde adsorbent yapı ve yüzey özellikleri büyük ölçüde ortamın iyonik yapısından etkilendiğinden adsorpsiyon verimi de etkilenmektedir. Ortamın iyonik bileşiminin değiştirilmesi ile adsorpsiyon verimi adsorplanan iyon veya moleküllerin, elektrik yüklerine bağlı olarak değişebilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilen her üç KFÇAK örneği ile, kuvvetli asidik şartlarda Cd(II) iyonları hiç giderilmediği halde, başlangıç pH'sının artışına bağlı olarak giderilen Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon veriminde bir artış meydana gelmektedir. Bu artış trendi başlangıç pH'sının 2.5 ile 5 değerleri arasında oldukça keskin bir şekilde gerçekleşmektedir. pH 5'in üzerindeki değerlerde ise yavaş bir artış söz konusudur. Sıvı fazda gerçekleştirilen çöktürme ve adsorpsiyon gibi proseslerde pH'nın değişimine bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve kullanılan adsorplayıcıların yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik şartlarda kullanılan KFÇAK örneklerini yüzeyi H⁺ iyonları bakımından daha yoğundur. Bu nedenle H⁺ iyonları ile aynı yüke sahip Cd(II) iyonları arasındaki itmeden dolayı, Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşmemektedir. pH artışına bağlı olarak yüzeydeki pozitif yük yoğunluğunun azalması ile Cd(II) iyonlarının yüzeydeki konsantrasyonu artacaktır. Ancak başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak Cd(II) iyonlarının bazik ortamda Cd(OH)₂ halinde çökmesi mümkündür. Cd(OH)₂'in çözünürlük çarpım sabiti 2.4×10⁻¹⁴'dur. Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerdeki hidrolizi çözeltinin pH'sına bağlıdır ve pH'nın değişimine bağlı olarak kadmiyumun farklı hidroksi kompleksleri meydana gelmektedir. Cd(II) iyonlarının hidroliz reaksiyonları aşağıdaki (denklemler: 3-6) gibi yazılabilir. İlgili reaksiyonların pK değerlerinden kadmiyum türlerinin veya hidroksi komplekslerinin hangi pH aralığında daha baskın olduğu hesaplanabilir [22]-[26].



Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan Cd(II) çözeltisinde çökmenin başladığı teorik pH değeri 6'dır. Bu değer üzerindeki pH'larda Cd(II) iyonlarının hidroksit halinde çökmesi muhtemeldir. Ancak ortamın iyonik yapısı, kullanılan KFÇAK örneklerinin yüzey özellikleri (polarite, bazı fonksiyonel grupların varlığı, bu fonksiyonel grupların Cd(II) iyonlarına karşı ilgisi ve çökmeye etkileri) gibi faktörler çökmenin teorik pH değerinin altında veya üstünde gerçekleşmesine neden olabilir. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi, çözelti pH'sının 6'dan büyük olan değerlerinde de pH artışına bağlı olarak giderme verimindeki artış trendi devam etmektedir. Teorik olarak pH'nın 6'dan daha büyük olduğu durumlarda adsorpsiyonunun kısmen çökme ile maskelendiği ifade edilebilir. Literatürde çeşitli adsorbentlerle gerçekleştirilen Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda, optimum gidermenin pH'nın 4 ile 6 değerleri arasında gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu çalışmada optimum pH 5.5 olarak seçilmiştir ve diğer parametrelerin incelenmesi pH 5.5'da gerçekleştirilmiştir. Bu pH değerinde, KFÇAK 300, 400 ve 500 °C'de karbonizasyonu ile elde edilen KFÇAK örneklerini 0.25 g kullanarak 100 mg/L'lik Cd(II) çözeltisindeki mevcut kadmiyumun sırasıyla %45.3, %52.4 ve %61'i giderilmiştir. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta karbonizasyonla elde edilen örneklerin Cd(II) iyonlarını uzaklaştırma kapasitesi daha yüksektir [22].

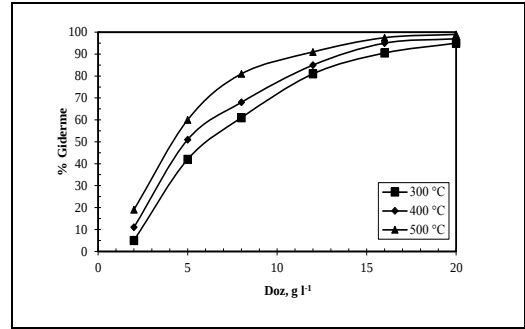
3.4 Adsorbent dozunun etkisi

Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna dozun etkisi, 50 ml Cd(II) çözeltisi (100 mg/L) 2 ile 20 g/L dozunda farklı sıcaklıklarda KFÇAK örnekleri optimum şartlarda temas ettirilerek incelendi. KFÇAK dozunun artırılması ile Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon verimi sürekli bir artış göstermekle beraber, Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi 5 g/L doz için bir maksimumdan geçmektedir. Bu dozun altındaki ve üstündeki değerler için adsorpsiyon kapasitesi daha düşüktür. 5 g/L'lik dozda 300, 400 ve 500 °C'deki karbonizasyonla elde edilen KFÇAK örnekleri ile ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 9.06, 10.48 ve 12.2 mg/g olarak tespit edilmiştir. Aynı değerlere karşılık gelen % adsorpsiyon değerleri ise sırasıyla %45.3, %52.4 ve %61'dir. Adsorbent dozunun 12 g/L'ye çıkarılmasıyla mevcut Cd(II) iyonlarının sırasıyla %82.3, %87.5 ve %90.6'sı giderilmiştir. 400 ve 500 °C'de elde edilen örneklerin 1 gramı (20 g/L) ile çözeltideki kadmiyumun tamamı giderilmiştir. 300 °C'de elde edilen örnekler için adsorpsiyon verimi %98.4 olarak tespit edilmiştir (Şekil 5) [12]-[15].

3.5 Adsorpsiyon izotermi

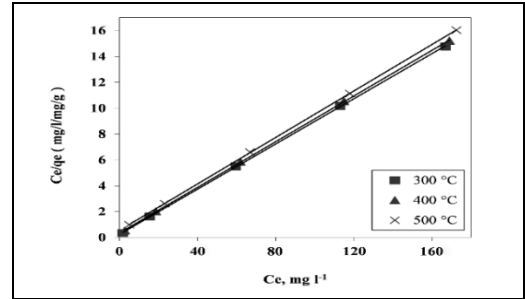
İzoterm eşitlikleri ilgili veriler, başlangıç konsantrasyonu 25 ile 200 mg/L arasında değişen Cd(II) çözeltilerinin 5 g/L dozunda kağıt fabrikası çamur atığının 300, 400 ve 500 °C'de sıcaklıklarda iki sa. süre ile karbonizasyonundan elde edilen karbonizasyon ürünü (KFÇAK) 20 °C sıcaklıkta iki sa. süre ile temas ettirilmesiyle elde edildi.

Elde edilen veriler matematiksel ifadesi sırasıyla denklem 7 ve 8 eşitliklerinde verilen Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır [22]-[26]. Langmuir sabitlerini hesaplayabilmek için C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 6).



Şekil 5. KFÇAK ile Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna dozun etkisi (100 mg/L Cd(II) çözeltisi, pHb: 5.5, temas süresi: 240 dk., sıcaklık 20 °C).

Figure 5. The effect of Dose on the adsorption of Cd (II) ions with KFÇAK (100 mg/L Cd (II) solution, pHb: 5.5, contact time: 120 min, temperature 20 °C).



Şekil 6. Cd(II) iyonların adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi (25-200 mg/L Cd(II) çözeltisi, 0.25 g KFÇAK, pHb: 5.5, temas süresi: 240 dk., sıcaklık 20 °C).

Figure 6. Langmuir isotherm for the adsorption of Cd (II) ions (25-200 mg/L Cd (II) solution, 0.25 g DFT, pHb: 5.5, contact time: 120 min, temperature 20 °C).

Langmuir izoterminde eğim $1/Q_{max}$ 'a, kayma ise $1/K_L Q_{max}$ 'a eşit olduğundan bu iki eşitliğin ortak çözümünden Langmuir sabitleri hesaplanarak Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. KFÇAK örnekleri ile Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich sabitleri.

Table 3. Calculated Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of Cd (II) ions with KFÇAK sample.

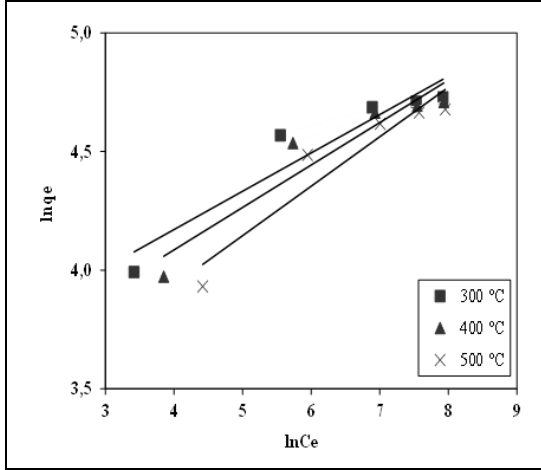
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
	Q_{max}	K_L (L/mg)	R^2	K_f mg/g	n	R^2
300	12.24	0.0421	0.998	1.489	2.40	0.934
400	13.44	0.0634	0.997	2.415	2.98	0.963
500	14.81	0.0921	0.998	3.067	2.99	0.934

Freundlich eşitliğindeki sabitleri hesaplamak amacıyla, $\ln q_e$ 'e karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 7).

Lineer ilişkiden faydalanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen KFÇAK örnekleri için Freundlich sabitleri K_f ve n değerleri hesaplandı (Tablo 3).

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

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$



Şekil 7. Cd(II) iyonların adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi (25-200 mg/L Cd(II) çözeltisi, 0.25 g KFÇAK, pHb: 5.5, temas süresi: 240 dk. sıcaklık 20 °C).

Figure 7. Freundlich isotherm of the adsorption of Cd (II) ions (25-200 mg/L Cd (II) solution, 0.25 g DFT, pHb: 5.5, contact time: 120 min, temperature 20 °C).

İzoterm çalışmaları ile ilgili yapılan deneylerden elde edilen sonuçların büyük ölçüde izoterm eşitliklere uygulanabilirliği, seçilen konsantrasyon aralığında giderme mekanizmasının adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermektedir. Her KFÇAK örneği için Langmuir izotermi ile ilgili regresyon katsayıları 0.997'den daha büyüktür. Freundlich izotermine ait regresyon katsayıları Langmuir izotermine göre daha küçük olmakla birlikte, elde edilen verilerin Freundlich izotermine uygulanabilirliği açısından dikkate değer büyüklüktedir.

Hazırlanan kağıt fabrikası çamur atığı karbonizasyon ürününün Cd(II) iyonlarını adsorplama kapasitesi karbonizasyon sıcaklığı ile artmaktadır. Bu artış Langmuir sabitleri Q_{max} ve K_L değerlerinden açıkça görülmektedir. Ancak karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak Q_{max} değerlerinde meydana gelen artış pek belirgin değildir. Örneğin 300 °C'deki karbonizasyon ürününün maksimum adsorpsiyon kapasitesi 12.24 mg/g iken, 500 °C'deki karbonizasyon ürününün maksimum adsorpsiyon kapasitesi 14.81 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge sabiti veya adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit olarak K_L 'nin değerleri de karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. 500 °C'deki karbonizasyonla elde edilen KFÇAK örneği için K_L değeri 300 °C'deki karbonizasyon ürünü K_L değerinin iki katından daha fazladır.

Freundlich sabitlerinin değeri de Langmuir sabitleri gibi karbonizasyon sıcaklığı ile artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilen Freundlich sabiti K_f 'in değeri 300 °C'deki karbonizasyon ürünü için 1.489 mg/g,

400 °C'deki karbonizasyon ürünü için 2.415 mg/g ve 500 °C'deki karbonizasyon ürünü için ise 3.067 mg/g olarak tespit edilmiştir. Freundlich sabitinin n 'in değerleri yine karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak 2.40 ile 2.99 arasında değişmektedir. Her KFÇAK örneği için hesaplanan n değerleri 1'den büyüktür ve n 'in değeri karbonizasyon sıcaklığı ile artmaktadır. n değerlerinin büyüklüğü kullanılan adsorbentle adsorpayıcı arasındaki etkileşim derecesinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle n 'nin ve izoterm sabitlerinin değerlerinin karbonizasyon sıcaklığı ile artması, kağıt fabrikası çamur atığının yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonu ile elde edilen adsorbentin adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

3.6 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon hızı sabitini belirlemek için, deneysel verilere birinci derece ve ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Lagergren hız denklemi (9) olarak bilinen birinci dereceden kinetik model, katı kapasiteye [25]-[30] dayalı sıvı/katı sistemlerin adsorpsiyonu için ilk hız denklemydi ve eşitlik 9'daki ifade elde edilir. Bu eşitlik integre edilirse, denklem 10'un integre formu, birinci dereceden hız denkleminin doğrusal bir formu elde edilmiş olur.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad}(q_e - q_t) \quad (9)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (10)$$

İkinci derece kinetik model aynı zamanda bir sıvı/katı sistemin adsorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır. Adsorpsiyon hızı ikinci dereceden bir mekanizma ise kinetik hız denklemi (11) şekilde yazılabilir:

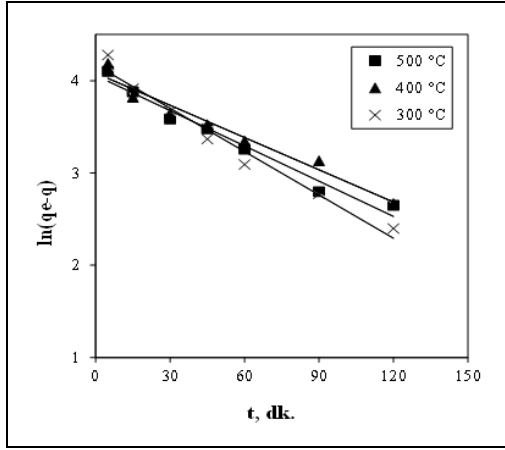
$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad}(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Bu eşitliklerde, q_e (mg/g) dengede adsorbat miktarıdır, q_t herhangi bir t zamandaki adsorbat miktarıdır. $k_{1,ad}$ (l/dk.) ve $k_{2,ad}$ (g/mg dk.) ise sırasıyla birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik hız sabitleridir. Bu eşitlik integre edilirse, denklem 11'in integre formu, ikinci dereceden hız denkleminin doğrusal bir formu elde edilmiş olur.

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

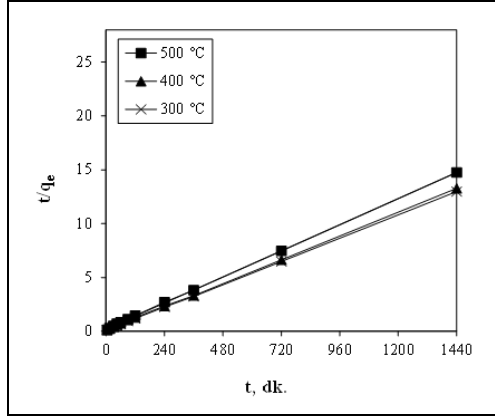
Şekil 8'de, 20 °C'de üç aktif karbon için $\ln(q_e - q_t)$ elde edilen değerlerin t 'ye karşı grafiğini göstermektedir. Grafiklerin eğiminden hesaplanan birinci dereceden hız sabiti ($k_{1,ad}$) ve korelasyon katsayıları Tablo 3'te verilmiştir. Sırasıyla 300, 400 ve 500 °C'de elde edilmiş olan aktif karbon numuneleri için $k_{1,ad}$ değerleri 0.0461, 0.0546 ve 0.0567 l/dk. olarak bulunmuştur. Ayrıca ideal koşullarda q_e değerlerine eşit olması gereken teorik q_{ec} değerleri grafiklerin kesişmesinden hesaplanmıştır (Tablo 3).

Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonlar için belirlenen korelasyon katsayıları (R^2) yüksek bulunmasına rağmen q_e ve q_{ec} değerleri arasındaki fark makul değerler olarak belirlenmedi. Bu nedenle, Lagergren'in birinci dereceden kinetik hız ifadesine pek uymadığını göstermektedir. $k_{2,ad}$ ve q_{ec} değerlerini belirlemek için t/q_t değerleri her aktif karbon için 20 °C'de t 'ye karşı çizildi (Şekil 9).



Şekil 8. Birinci mertebeden eşitliklerinden elde edilen grafik.

Figure 8. Graph obtained from the first order equations.



Şekil 9. İkinci mertebeden eşitliklerinden elde edilen grafik.

Figure 9. Graph obtained from the second order equations.

Grafiklerin eğiminden ve kesişiminden hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{ec} değerleri de Tablo 4'te verilmiştir. Sonuçlar, karbonizasyon

sıcaklığındaki artışın ikinci derece kinetik model için hız sabitini artırdığını göstermiştir. İkinci dereceden kinetik model için korelasyon katsayıları yaklaşık olarak 1'e eşittir. Teorik q_{ec} ve deneysel q_e değerleri arasında dikkate değer bir fark yoktur ve ikinci mertebeden kinetik model için elde edilen verilerin en iyi korelasyonunu gösterdiği bulunmuştur.

Literatürde Cd(II) iyonlarının giderilmesinde çok sayıda adsorbent kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Özellikle lignoselülozik atıkların Cd(II) iyonlarının giderilmesi ile ilgili çok fazla sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalarda gerek kinetik/termodinamik ve gerekse dengeye ilişkin deney parametrelerinin elde edilmesi için gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların genelinde adsorpsiyon kapasitelerinin bulunması amaçlanmıştır. Tablo 5'te Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında bulunan adsorpsiyon kapasiteleri, bu çalışmada bulunan adsorpsiyon kapasiteleri birlikte verilmiştir.

4 Sonuçlar

Kağıt fabrikası çamur atığından farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonun Cd (II) iyonlarının giderilmesinde kullanılabilirliğini ve etkinliği araştırıldı. Artan temas süresi ile giderme yüzdesinin arttığı ve 240 dk. içinde denge durumuna ulaştığı görülmüştür. 300, 400 ve 500 °C'de elde edilen aktif karbonlar için maksimum uzaklaştırma yüzdelerinin sırasıyla %45.3, %52.4 ve %61 olduğu ve optimum pH'nın 5.5 olarak belirlenmiştir.

Kağıt fabrikası çamur atığından elde edilen aktif karbonlar ile Cd (II) iyonlarının giderilmesinde, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin uygulandı ve Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu belirlendi. Aktif karbonların Cd (II) için adsorpsiyon kapasitelerinin, literatürde bildirilen diğer birçok adsorbant ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek olduğu bulunmuştur. İzoterm sabitinin artan sıcaklıkla arttığı tespit edildi. Cd (II) iyonlarının elde edilen aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik modellerin uygulanabilirliği de incelenmiştir. Kinetik sonuçlardan, Cd (II) iyonlarının üretilen aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonunun, ikinci dereceden kinetik modele çok iyi uyduğunu gösterdi.

Tablo 4. Cd (II) iyonlarının elde edilen aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler.

Table 4. Kinetics parameters for the adsorption of Cd (II) ions on the obtained activated carbons.

Sıcaklık °C	Birinci Derece Kinetik Model				İkinci Derece Kinetik Model			
	$k_{1,ad}$ (1/min)	R^2	q_{ec} (mg/g)	q_e (mg/g)	$k_{2,ad}$ (g/mg min)	R^2	q_{ec} (mg/g)	q_e (mg/g)
300	0.0461	0.995	7.452	18.12	0.0141	0.999	19.011	0.0141
400	0.0546	0.999	6.976	18.64	0.0164	0.999	19.417	0.0164
500	0.0567	0.987	6.707	19.16	0.0406	1.000	18.018	0.0406

Tablo 5. Literatürde yapılan bazı Cd(II) giderme çalışmaları.

Table 5. Some Cd (II) removal studies in the literature.

Adsorbent	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Portakal Kabuğu	35.7	[27]
Ardıç ağacı kabuğu	9.2	[28]
Buğday kepeği	15.7	[29]
Zeytin çekirdeği	6.9	[30]
Muz kabukları	27.8	[31]
Hindistan cevizi küspesi	5	[32]
Mandalina atıkları	17.5	[33]
Çam talaşı	19.1	[34]
Çay atıkları	23.4	[35]
Kağıt fabrikası çamur atığı	14.81	Bu Çalışma

5 Conclusions

The usability and efficiency of activated carbon obtained from paper mill sludge waste at different temperatures in removing Cd (II) ions was investigated. It was observed that the percentage of removal increased with increasing contact time and reached the equilibrium state within 240 min. The maximum removal percentages for activated carbons obtained at 300, 400 and 500 °C were 45.3%, 52.4% and 61%, respectively, and the optimum pH was 5.5. The Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to remove activated carbons and Cd (II) ions obtained from paper mill sludge waste, and it was determined that the Langmuir isotherm model was more suitable. It has been found that the adsorption capacities of activated carbons for Cd (II) are relatively high compared to many other adsorbents reported in the literature. It was found that the isotherm constant increases with increasing temperature.

The applicability of first and second order kinetic models for the adsorption of Cd (II) ions on the obtained activated carbons was also examined. From the kinetic results, it showed that the adsorption of Cd (II) ions onto the generated activated carbons fits the second-order kinetic model very well.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Çiğdem ER ÇALIŞKAN fikrin oluşması, tasarımın yapılması, deneylerin yapılması, verilerin elde edilmesi, literatür taraması, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında; Harun ÇİFTÇİ elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, kullanılan malzemelerin temin edilmesi ve sonuçların incelenmesi, değerlendirilmesi başlıklarında katkı sunmuşlardır.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur."

"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

8 Kaynaklar

- [1] Iqbal M, Iqbal N, Bhatti IA, Ahmad N, Zahid M. "Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste". *Ecological Engineering*, 88, 265-275, 2016.
- [2] Wen Y, Ji Y, Zhang S, Zhang J, Cai G. "A simple low-cost method to prepare lignocellulose-based composites for efficient removal of Cd (II) from wastewater". *Polymers*, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11040711>
- [3] Petrella A, Spasiano D, Acquafredda P, De Vietro N, Ranieri E, Cosma P, Petruzzelli D. "Heavy metals retention (Pb (II), Cd (II), Ni (II)) from single and multimetal solutions by natural biosorbents from the olive oil milling operations". *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 79-90, 2018.
- [4] Asuquo ED, & Martin AD. "Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (Ipomoea batatas L.) peel adsorbent: characterisation, kinetic and isotherm studies". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4207-4228, 2016.
- [5] Correa ML, Velasquez JA, Quintana GC. "Uncommon crop residues as Ni (II) and Cd (II) biosorbents". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(38), 12456-12462, 2012.
- [6] Demirbas A. "Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification". *Journal of Hazardous Materials*, 109(1-3), 221-226, 2004.
- [7] Boota R, Bhatti HN, Hanif M. A. "Removal of Cu (II) and Zn (II) using lignocellulosic fiber derived from Citrus reticulata (Kinnow) waste biomass". *Separation Science and Technology*, 44(16), 4000-4022, 2009.
- [8] Wilson K, Yang H, Seo CW, Marshall WE. "Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells". *Bioresource Technology*, 97(18), 2266-2270, 2006.
- [9] Nagy B, Manzatu C, Toeroek A, Indolean C, MA, Tonk S, Majdik C. "Isotherm and thermodynamic studies of Cd (II) removal process using chemically modified lignocellulosic adsorbent". *Rev Roum Chim*, 60(2-3), 257-264, 2015.
- [10] Tang X, Wang H, Hou M, Song L, Zhou C, Zhao H, Shi L. "Highly efficient adsorption of cadmium (II) onto durable coconut fiber residue". *Desalination and Water Treatment*, 57(32), 15098-15107, 2016.
- [11] Wan S, Ma Z, Xue Y, Ma M, Xu S, Qian L, Zhang Q. "Sorption of lead (II), cadmium (II), and copper (II) ions from aqueous solutions using tea waste". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(9), 3629-3635, 2014.
- [12] Zheng L, Dang Z, Yi X, Zhang H. "Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution using modified corn stalk". *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 650-656, 2010.
- [13] El-Sayed GO, Dessouki HA, Ibrahim, SS. "Biosorption of Ni (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions onto rice straw". *Chemical Sciences Journal*, 2010(9), 1-11, 2010.
- [14] Arslanoğlu H. "Direct and facile synthesis of highly porous low cost carbon from potassium-rich wine stone and their application for high-performance removal". *Journal of Hazardous Materials*, 374, 238-247, 2019.
- [15] Demirbas A. "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review". *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 220-229, 2008.
- [16] Monte MC, Fuente E, Blanco A, Negro C. "Waste management from pulp and paper production in the European Union". *Waste Management*, 29(1), 293-308, 2009.
- [17] Ahmaruzzaman M. "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals". *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1), 36-59, 2011.
- [18] Gavrilescu D. "Energy from biomass in pulp and paper mills". *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5), 537-546, 2008.
- [19] He X, Yao L, Lian, Z, Ni J. "Paper sludge as a feasible soil amendment for the immobilization of Pb²⁺". *Journal of Environmental Sciences*, 22(3), 413-420, 2010.
- [20] González PG, Pliego-Cuervo YB. "Adsorption of Cd (II), Hg (II) and Zn (II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from Bambusa vulgaris striata". *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2715-2724, 2014.

- [21] Li Q, Chai L, Qin W. "Cadmium (II) adsorption on esterified spent grain: equilibrium modeling and possible mechanisms". *Chemical Engineering Journal*, 197, 173-180, 2012
- [22] Asuquo ED, Martin AD, Nzerem P. "Evaluation of Cd (II) ion removal from aqueous solution by a low-cost adsorbent prepared from white yam (*Dioscorea rotundata*) waste using batch sorption". *Chem. Engineering*, 2018. <https://doi.org/10.3390/chemengineering2030035>.
- [23] Arslanoğlu H, Kaya S, Tümen F. "Cr (VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture". *Particulate Science and Technology*, 38(6), 768-781, 2020.
- [24] Yaras A, Arslanoğlu H. "Valorization of paper mill sludge as adsorbent in adsorption process of copper (II) ion from synthetic solution: kinetic, isotherm and thermodynamic studies". *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(5), 2393-2402, 2018.
- [25] Eren MŞ, Arslanoğlu H, Çiftçi H. "Production of microporous Cu-doped BTC (Cu-BTC) metal-organic framework composite materials, superior adsorbents for the removal of methylene blue (Basic Blue 9)". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104247>.
- [26] Arslanoğlu H, Orhan R, Turan MD. "Application of response surface methodology for the optimization of copper removal from aqueous solution by activated carbon prepared using waste polyurethane". *Analytical Letters*, 53(9), 1343-1365, 2020.
- [27] Gupta VK, Nayak A. "Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*, 180, 81-90, 2012.
- [28] Min SH, Han JS, Shin EW, Park JK. "Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber". *Water Research*, 38(5), 1289-1295, 2004.
- [29] Fiol N, Villaescusa I, Martínez M, Miralles N, Poch J, Serarols J. "Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste". *Separation and Purification Technology*, 50(1), 132-140, 2006.
- [30] Al-Qahtani KM. "Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals". *Journal of Taibah University for Science*, 10(5), 700-708, 2016.
- [31] Tounsadi H, Khalidi A, Abdennouri M, Barka N. "Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. biomasses for the removal of Cd (II) and Co (II) from aqueous solutions". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 822-830, 2015.
- [32] Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, Delacroix A. "Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*". *Journal of Hazardous Materials*, 105(1-3), 121-142, 2003.
- [33] Vázquez G, Freire MS, González-Alvarez J, Antorrena G. "Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd²⁺ ions onto chestnut shell". *Desalination*, 249(2), 855-860, 2009.
- [34] Saeed A, Akhter MW, Iqbal M. "Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent". *Separation and Purification Technology*, 45(1), 25-31, 2005.
- [35] Izanlou H, Naseri S. "Cadmium removal from aqueous solutions by ground pin cone". *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2(1), 33-42, 2005.