



Sulu Çözeltilerden Nikel(II) İyonlarının Uzaklaştırılmasında Portakal Kabuğu Atığının Kullanılması: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar

Mutlu Canpolat¹, Yalçın Altunkaynak^{1*}

¹Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Batman Üniversitesi, Batman, Türkiye

Makale Tarihçesi

Gönderim: 24.09.2021

Kabul: 28.11.2021

Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışma, sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması için portakal kabuğu atığının (PKA) değerlendirmesini anlatmaktadır. Adsorpsiyon verimi için; pH, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkileri araştırıldı. Ni (II) iyonu için, en iyi başlangıç konsantrasyonunun 150 mg/L, adsorpsiyon temas süresinin 100 dakika ve çözelti pH'ının 6.27 olduğu şartların en uygun çalışma koşulları olduğu belirlendi. Portakal kabuğu atığının yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak araştırıldı. Sonuçlar, izoterm verilerinin, kimyasal adsorpsiyona ve işlemin olası tersinmezliğine karşılık gelen Langmuir izoterm modeline (Freundlich, Dubinin- Radushkevich ve Temkin modelleriyle karşılaştırıldığında) uyduğunu gösterdi. Ni (II) için adsorpsiyon kapasitesi 298 K, 308 K ve 318 K'de sırasıyla 4.92, 5.90 ve 8.04 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri sonucunda Ni (II) metal iyonunun kinetiği incelendiğinde, (Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece, Weber- Morris ve Elovich kinetik modelleri) adsorpsiyonunun Yalancı ikinci derece kinetik modele (pseudo-second-order) uyduğunu belirlendi. Termodinamik çalışmalar portakal kabuğu üzerinde Ni(II) iyonunun adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Atık portakal kabuklarının, yüksek uzaklaştırma kapasitesi, kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti, kullanılabilir bir tarımsal atık olması, geri dönüşümü ve çevreye zarar vermemesi gibi nedenlerle sulu ortamdan Ni(II) iyonlarının alınmasında farklı adsorbanlarla karşılaştırıldığında, etkili ve alternatif bir malzeme olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler – Adsorpsiyon, izoterm, nikel, kinetik, portakal kabuğu,

Use of Orange Peel Waste in Removal of Nickel(II) Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies

¹Department of Chemistry and Chemical Processing Technology, Technical Sciences Vocational School, Batman University, Batman, Türkiye

Article History

Received: 24.09.2021

Accepted: 28.11.2021

Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – This study describes the evaluation of orange peel waste (PKA) for the removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. The effects of different parameters such as pH, initial metal ion concentration, contact time were investigated for adsorption efficiency. It was determined that the best initial Ni (II) ion concentration was 150 mg/L, adsorption contact time was 100 min, and solution pH was 6.27. The surface properties of the orange peel waste were investigated using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy, scanning and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the isotherm data fit the Langmuir isotherm model, which corresponds to chemisorption and possible irreversibility of the process. The adsorption capacity for Ni (II) was calculated to be 4.92, 5.90 and 8.04 mg/g at 298 K, 308 K and 318 K, respectively. As a result of the adsorption kinetic data, it was determined that the adsorption of Ni (II) metal ion fits the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic studies showed that the adsorption of Ni(II) ion on orange peel is spontaneous and endothermic. It has been seen that OPW is an effective and alternative material for the uptake of Ni (II) ions from the aqueous medium due to its high removal capacity, availability and low cost.

Keywords – Adsorption, isotherm, kinetic, nickel, orange peel,

¹ drmutlucanpolat@gmail.com

² altunkaynak4772@gmail.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

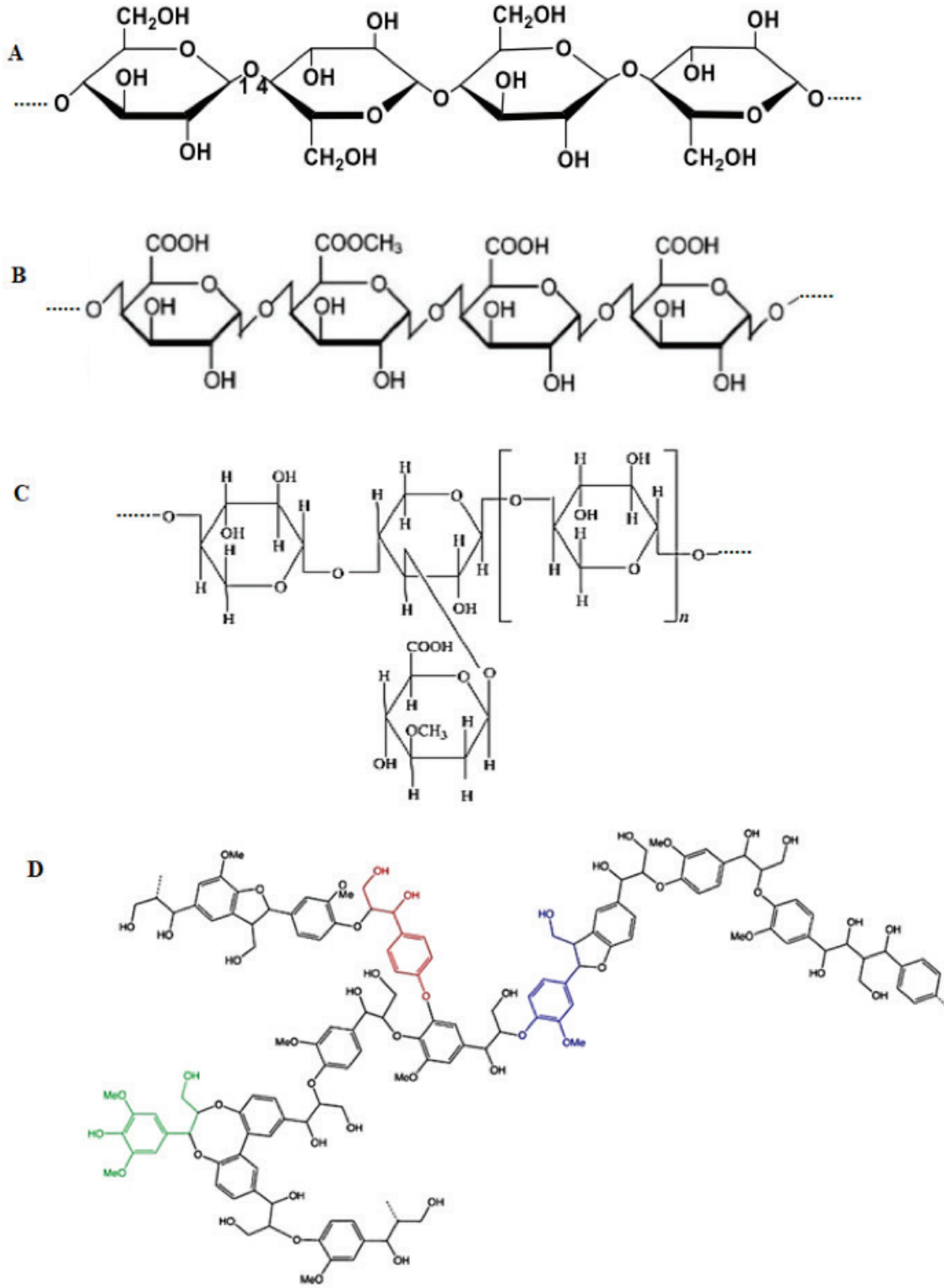
Dünya genelinde artan sanayileşme ve kentleşme ile birlikte ağır metal kirliliğinin artması insan ve canlı yaşamını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir (Riaz, Murtaza, Saifullah, ve Farooq, 2018). Bu nedenle özellikle içme suyu kaynaklarında, tarım topraklarında, gıda maddelerinde ve hatta atık sularda ağır metaller düzeyinde kısıtlayıcı düzenlemeler getirilmiştir. Bilinen uzaklaştırma yöntemleri arasında daha ucuz ve kullanışlı olanları tercih edilmektedir. Madencilik ve elektronik gibi birçok endüstri, yüksek ağır metal içeriğine sahip atıklar üretir. Bu endüstriyel atıklar genellikle su kaynaklarının ağır metallerle kirlenmesinden sorumludur (Ofudje vd., 2017). Bazı metaller biyokimyasal faaliyetler için gerekli olmakla birlikte, Cu, Ni, Mn, Co, Pb, Cd ve Zn gibi bazı ağır metallerin fazlalığı ve hatta eser seviyeleri insan, hayvan ve bitkilerin yaşamını ciddi şekilde etkileyebilir (Ofudje, Williams, Asogwa ve Awotula, 2013).

Sanayi sektöründeki artış aynı zamanda ağır metal iyonlarının kullanımında da artışa neden olduğundan, ağır metaller endüstriyel faaliyetlerle dere yatağı, akarsu, nehir gibi ortamlara belirtilen sınırın üzerinde boşaltılmaktadırlar. Bu da su akıntılarının gün geçtikçe kirlenmesine yol açmaktadır (Manikandaraja ve Senthilkumaran, 2014). Nikel, elektrokaplama, madencilik, arıtma ve boya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan toksik bir ağır metal iyonudur. Aşırı dozda nikel insan vücudunda biriktiğinde kronik astım, prostat ve gırtlak kanseri gibi tehlikeli sağlık sorunlarına neden olur (Bhattacharyya ve Gupta, 2008; Yavuz, Altunkaynak ve Güzel, 2003). Ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler arasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal teknikler, membran filtrasyonu, biyolojik işlemler ve adsorpsiyon yer alır (Tümsek ve Karabacakoglu, 2012). Adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde biriktiğinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylara dayanan adsorpsiyon yöntemleri, başta düşük yatırım maliyetleri, kolay ve yüksek uzaklaştırma kapasiteleri, çevre dostu, doğal adsorbanlar kullanma olasılığı nedeniyle diğer yöntemlere göre bazı avantajlar sunar. Canlı organizmalar için zararlı olan ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar geliştirilmiştir (Tamjidi, Esmaili ve Moghadas, 2019). Bu amaçla, Zeolit, kil diatomit, buğday samanı, aktif karbon, montmorrillonit, atık biyokütle vb. birçok doğal adsorban kullanılmaktadır (Bhatnagar ve Minocha, 2010; Guiza, 2017; Hanif, Bhatti ve Hanif, 2009; Sales, de Melo Camargo, Araújo, Carvalho-Silva ve Signini, 2021).

Çevresel doğal tarımsal atıkların ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı hem maliyetlerinin düşük olması, hem de ikincil atık oluşturmamaları nedeniyle kullanımı günden güne daha da artmaktadır. Dünyanın birçok bölgesinde, özellikle Çin’de, portakal ağaçlarının geniş bir ekimi vardır. Portakal meyve tüketimi, tüm narenciye üretiminin %75’ini oluşturmaktadır (Lasheen, Ammar ve Ibrahim, 2012). Bu, özellikle gelişmekte olan ülkelerde ciddi bir atık sorununa neden olur. Örneğin, 2012 yılında yalnızca Çin 32,7 milyon ton atığa neden olmuştur (Abdelhafez ve Li, 2016). Şekil 1’de görüldüğü gibi Portakal kabuğu, adsorban materyal olarak uygun olan selüloz, pektin (galakturonik asit), hemiselüloz, lignin ve çeşitli düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonları içermektedir (Husoon, Al-Azzawi, Al-Hiyaly, 2013). Pektin, birçok karboksil grubuna sahip galakturonik asit içeren hücre duvarı polisakaritidir ve çift değerli katyonlara bağlanma kapasitesine sahiptir (Schiewer ve Balaria, 2009).

Portakal kabuğu atıkları, gıda işleme endüstrilerinden, meyve suyu üretim tesisleri ve evsel atıklardan, ücretsiz bir şekilde temin edilebilir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında en çok tercih edilen adsorbanlardan biridir (Bhatnagar, Sillanpää ve Witek-Krowiak, 2015). Ekonomik değeri çok düşük olan portakal kabuğu genellikle çevreye atılarak çevre kirliliğine neden olur. Etkinliği, fiyatı ve çevreye karşı davranışı göz önüne alındığında su ortamından metal ayırma için alternatif bir adsorban olarak kullanılabilir. Karbonca zengin tarımsal atıklar düzenli olarak depolanır ve ağır metal iyonlarını atık sulardan uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılırsa tarımsal atıkların ekonomik değeri artacak ve bu atıkların çevre kirliliği üzerindeki olumsuz etkileri azalacaktır (Rafatullah, Sulaiman, Hashim ve Ahmad, 2010).

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak atık portakal kabuğunun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Başlangıç metal iyon konsantrasyonu, çözelti pH’ı, temas süresi ve sıcaklık gibi çalışma değişkenlerinin portakal kabuğu tarafından metal iyonlarının uzaklaştırılma kapasitesi üzerindeki etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon kapasitesi, denge izoterm, kinetik ve termodinamik parametreler değerlendirilerek belirlendi.



Şekil 1. Portakal Kabuğu yapısında bulunan bazı moleküller A. Selüloz B. Hemiselüloz C. Pektin D. Lignin (Sun, Sun, Fowler ve Baird, 2005; Valenzuela, Jones ve Agrawal, 2006).

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Portakal Kabuğu

Çalışmada kullanılan portakal kabuğu atıkları Türkiye'nin Antalya bölgesindeki market ve pazarlardan rastgele alınmıştır. Toplanan atık portakal kabukları önce saf su ile yıkayıp kurutulduktan sonra öğütücüde

ince toz haline getirilerek 100 mikronluk elekten geçirilmiştir. Hazırlanan portakal kabuğu atıkları hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan deneylerde kullanılmıştır.

2.2. Adsorbat Çözeltileri

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma Aldrich'ten temin edilirken $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak farklı konsantrasyonlardaki metal iyon çözeltileri için gerekli miktarda $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ı 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

2.3. Seri Çalışmalar

Adsorpsiyon deneyleri, 100-1000 mg/L konsantrasyon aralığında 25 mL çözelti kullanılarak 100 rpm karıştırma hızında 250 mL konik şişelerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyondan sonra karışımın süzülerek, sıvı ortamda kalan Ni(II) iyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlendi. AAS ile ölçüm yapılmadan önce 100-500 mg/L derişim aralığında standart Ni(II) çözeltileri ile AAS'de ölçümler yapılarak cihaz ayarlandı. Yapılan bu ön işlemten sonra derişimi bilinmeyen numunelerin ölçümü yapıldı. Gerçekleştirilen bu işlem sonucunda derişimi belli olan standartlara karşı Ni(II) çözeltilerinin derişimi belirlendi.

Dengede PKA üzerinde adsorbe edilen Ni(II) iyonlarının miktarı, q_e (mg/g), aşağıdaki [Denklem 2.1](#) ile hesaplandı:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{W} V \quad (2.1)$$

Burada C_i ve C_e (mg/L) sırasıyla Ni(II) iyonunun başlangıç ve denge konsantrasyonu, V (L) metal iyonları çözeltisinin hacmive W(g) PKA kütlesidir.

2.3.1. Ni (II) İyonlarının Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi ile ilgili yaptığımız literatür taramasında kullanılan adsorban miktarları genellikle farklılık göstermektedir. Örneğin bis (hidroksietil) tereftalatta renklendiricilerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için 0.1 g iyon değiştirici reçineler adsorban kullanılmışken ([Huang vd., 2021](#)) yapılan farklı bir çalışmada ise bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasında 1 g kaolin adsorban olarak kullanılmıştır ([Yavuz vd., 2003](#)). Literatürdeki bu çalışmalardan yola çıkarak çalışmamızda bu değerlerin arasında bir değer olan 0.5 g adsorbanla çalıştık. Bu işlem için; 100 ile 1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 25 mL Ni(II) metal iyonu çözeltileri alınarak 0.5 g portakal kabuğuna ilave edildi ([De Souza vd., 2012](#)) ve bir çalkalayıcıda 298, 308 ve 318 K'de 120 dakika çalkalandı. Daha sonra adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü ve birim kütle başına adsorbe edilen Ni(II) iyonu miktarı [Denklem 2.1](#) kullanılarak hesaplandı. Bu şekilde, maksimum adsorpsiyonun meydana geldiği optimal başlangıç Ni(II) iyon konsantrasyonu belirlendi.

2.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Çalkalama süresinin etkisini belirlemek için deney 10-120 dakikalık bir zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Doğal pH'ı 6.27 olan 25 mL 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi alındı ve 0.5 g PKA üzerine ilave edildi. 10 dakikalık aralıklarla alınan numunelerde adsorbe edilmemiş halde kalan Ni(II) iyon konsantrasyonları AAS cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen verilerle adsorbe edilen miktar (q_e) hesaplanarak, doyunluğa ulaşılan adsorpsiyon süreleri belirlenmiştir.

2.3.3. Adsorpsiyona pH'ın etkisi

Sıfır yük noktası (PZC), adsorban yüzeyinin nötr bir yüke sahip olduğu pH olarak tanımlanır. Bu çalışmada, PZC'yi belirlemek için 0,5 g PKA (30 °C), farklı başlangıç pH değerlerinde (1.93, 3.04, 3.98, 4.95, 5.93, 6.96, 8.04, 9.07, 9.95 ve 11.22) hazırlanan 50 mL çözelti ile karıştırılmıştır. HCl ve NaOH çözeltileri

kullanılarak çözeltinin iyonik gücü 0.1 mol/L KCl eklenerek değiştirildi. Dengeye ulaştıktan sonra (24 saat), son pH değeri ölçüldü, bu verilere dayalı olarak, son pH'a karşı ilk pH grafiği çizilerek son pH sabit değerine karşılık gelen PZC'nin pH'ı belirlendi (Guilarduci, Mesquita, Martelli ve Gorgulho, 2006).

pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek için 0.5 g PKA üzerine 25 mL 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında deneyler yapılmıştır. Belirlenen optimum çalkalama süreleri içinde çalkalandıktan sonra AAS cihazı ile adsorbe edilmemiş metal iyonlarının konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen verilerle adsorbe edilen miktar (qe) hesaplanmış ve doygunluğa ulaştığı optimum pH değeri belirlenmiştir. İstenilen pH değeri, HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

2.4. Adsorban karakterizasyonu

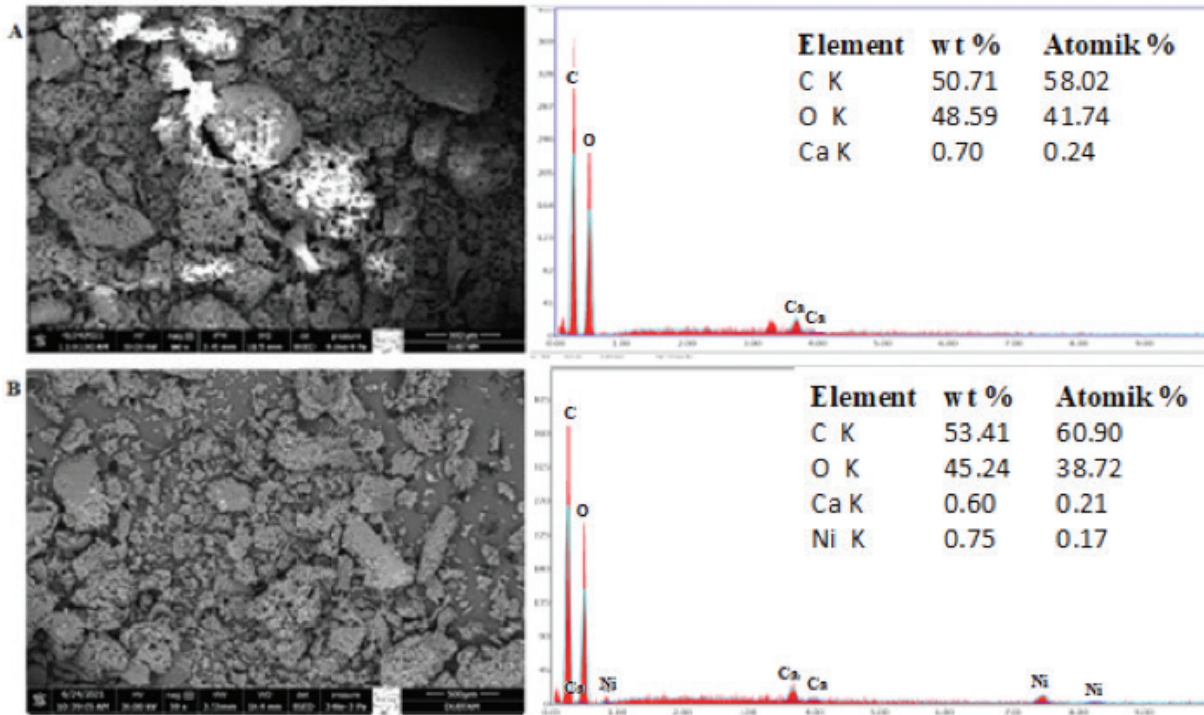
PKA'da bulunan farklı fonksiyonel grupları tanımlamak ve PKA'ya Ni(II) iyonunun bağlanmasından hangi grupların sorumlu olduğunu belirlemek için Fourier transform IR spektrometrisi (FTIR) analizi kullanıldı. Yüzey morfolojisi ve temel analiz, taramalı elektron mikroskobu (SEM) JEOL (model JSM-6010LA) ile enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak incelenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Adsorbanın Karakterizasyonu

3.1.1. SEM/EDS ve Spesifik Yüzey Alanı Analizi

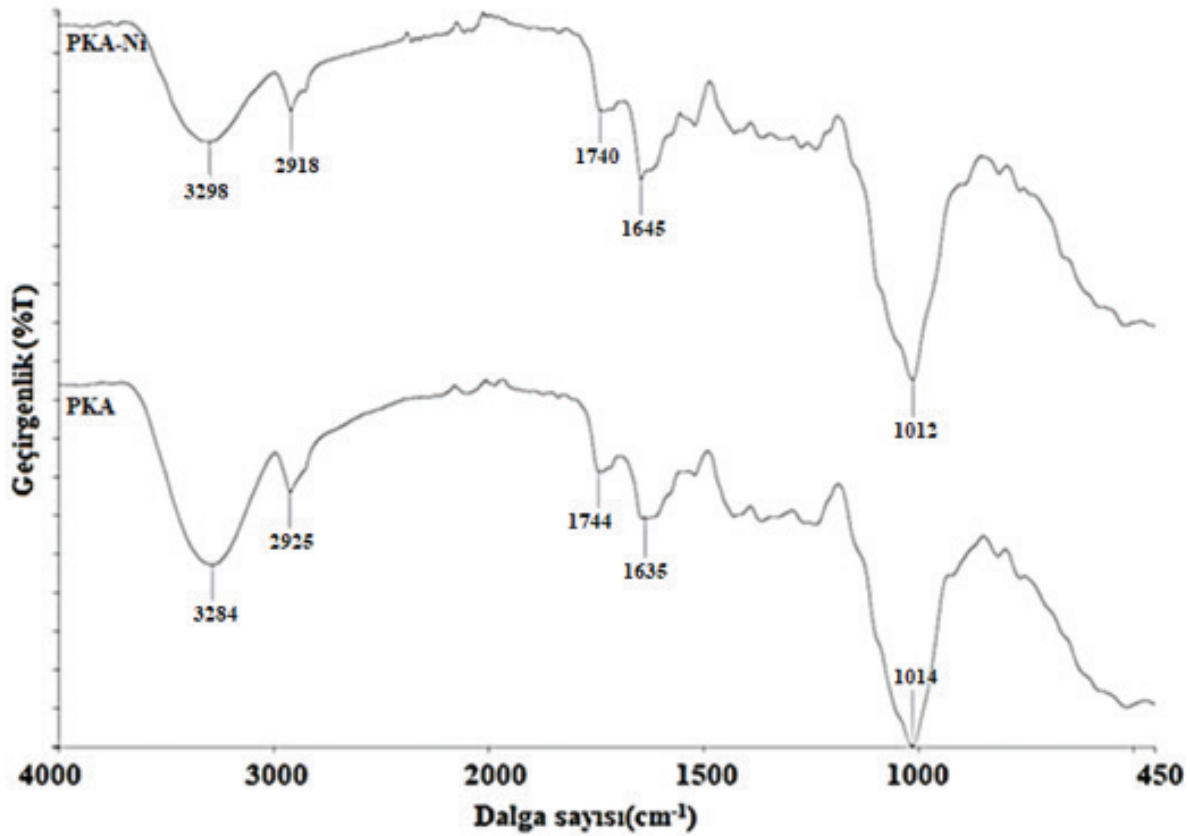
Adsorban malzemenin yüzey morfolojisi, uzaklaştırma işlemi sırasında yüzey değişikliklerini gözlemlemek için taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 2(A) malzemenin adsorpsiyondan önceki SEM mikrografları, düzensiz ve açısız şekillere ve geniş bir boyut aralığına sahip iyi tanımlanmış parçacıkların varlığını göstermektedir. Ni(II) alımından sonra, PKA'nın morfolojisi biraz değişti ve daha büyük kristaller üzerinde dağılmış küçük topaklanma meydana gelmiştir, bu da Ni(II) adsorpsiyonu için Şekil 2(B)'de gösterildiği gibi yüzeyde yeni kimyasal türlerin oluştuğunu gösterir. PKA yüzeyindeki bu yeni doku, metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması sırasında bir çözünme-çökme mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir (De Angelis, Medeghini, Conte ve Mignardi, 2017).



Şekil 2. PKA'nın SEM mikrografı ve EDS'si: a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra

3.1.2. FTIR analizi

FTIR spektrumları, portakal kabuğu yüzeyinde, metal iyonlarının adsorbana bağlanmasından sorumlu karbonil, amin, amid, hidroksil gibi potansiyel adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kullanıldı. FTIR spektrumları, Şekil 3'te gösterildiği gibi, Ni(II) adsorpsiyonundan önce ve sonra kaydedildi. PKA, 3284 cm^{-1} de O-H titreşimleri olarak tanımlanan tepe noktası olan farklı fonksiyonel gruplar gösterirken, 2925 cm^{-1} tepe noktası, Alkanlar grubu (-CH) gerilmesi olarak tanındı. 1635 cm^{-1} tepe noktası, karbonil(C=O) gruplarının gerilmesidir. 1014 cm^{-1} 'de gösterilen pik, esterlerin ve karboksilik asit gruplarının C-O bağına atıfta bulunulabilir (Ofudje, Williams, Asogwa ve Awotula, 2013). Ni(II) iyonlarının alınması üzerine, bu fonksiyonel grupların olası katılımını gösteren tepe konumlarında kaymalar gözlemlendi. Örneğin, 2925 ve 1014 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla 2918 ve 1012 cm^{-1} e kayarken, 3284 ile 1635 cm^{-1} deki pikler ise sırasıyla 3298 ve 1645 cm^{-1} şeklinde kayma meydana gelmiştir.



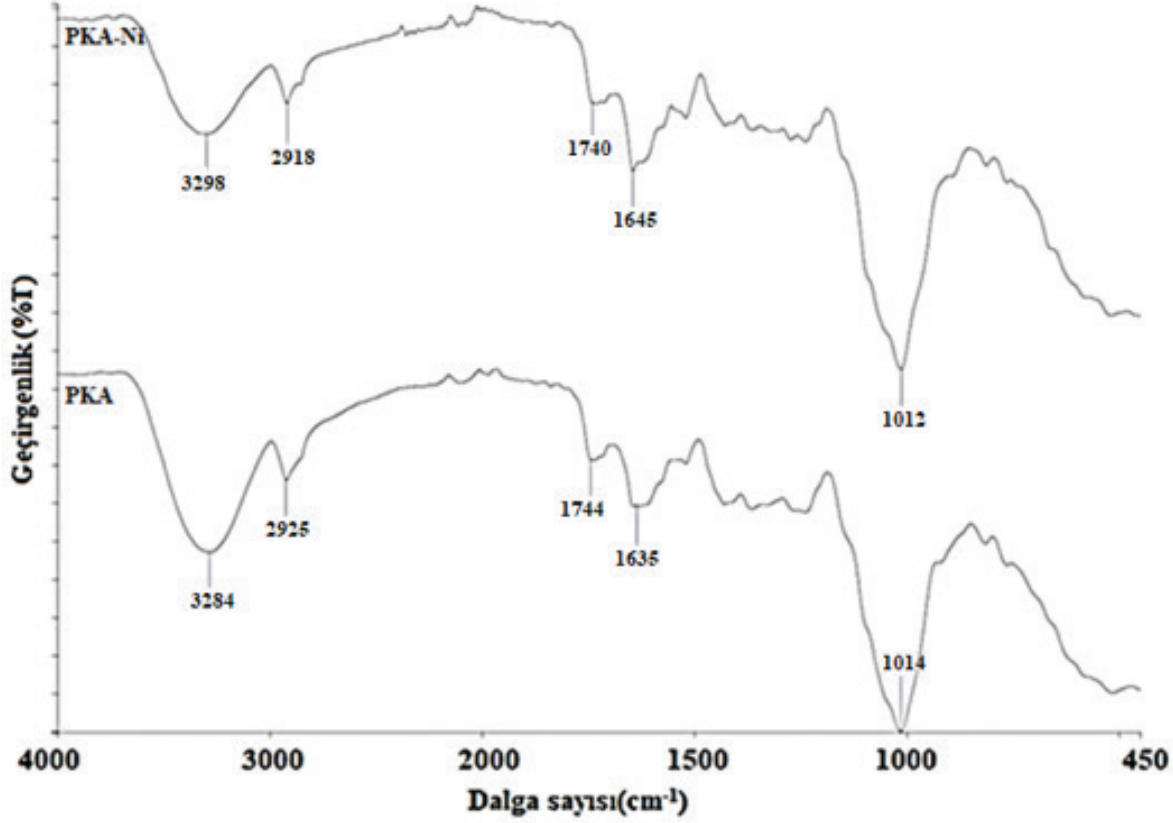
Şekil 3. PKA ve PKA-Ni'in FTIR spektrumları

3.2. Seri Deneyler

3.2.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada, kinetik parametrelerin, adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak adsorpsiyon oranlarında olası değişiklikler gösterdiği düşünülmektedir (Lopes, Dos Anjos, Vieira ve Cestari, 2003; Vargas, Cazetta, Kunita, Silva ve Almeida, 2011). Bu etkiyi belirlemek için; 100 ile 1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 25 mL Ni(II) metal iyonu çözeltileri alınarak 0.5 g portakal kabuğuna ilave edildi ve bir çalkalayıcıda 298, 308 ve 318 K'de 120 dakika süreyle çalkalandı. Daha sonra adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü. PKA ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına başlangıç konsantrasyonunun etkisi Şekil 4'te gösterilmektedir. Metal iyon çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu belli bir derişime kadar artarken sonrasında sabit kaldığı görülmüştür. Bu muhtemelen, PKA'nın aktif bölgelerinin

Ni(II) iyonlarıyla doygunluğa ulaşmasından dolayıdır (Mondal, Janardhan, Meena ve Biswas, 2017). Şekil 4'te de görüldüğü gibi, 298, 308, 318 K'de adsorplanan metal iyonu derişimi sırasıyla 82.55, 85.07 ve 93.73 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını gösterir. Elde edilen bu verilere dayanarak çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi ile çalışılmıştır.



Şekil 4. PKA ile Ni (II)'nin uzaklaştırılmasında başlangıç konsantrasyonunun etkisi (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 100 - 1000$ mg/L ve $V = 25$ mL)

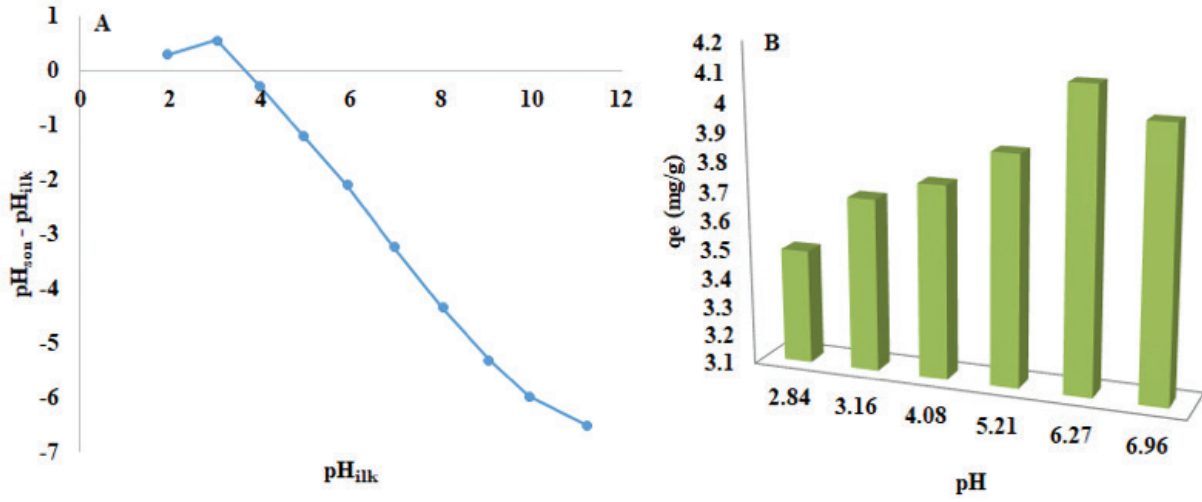
3.2.2. pH'in Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

PZC, bir yüzeydeki elektrik yükü yoğunluğunun sıfır olduğu durumu tanımlar ve adsorban yüzey yükünün ağırlıklı olarak pozitiften negatife değiştiği pH'ı kontrol etmek için belirlenir. Portakal kabuğu numunelerinin adsorpsiyon kapasitesi, iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyon ile ilgilidir (Ilhan, Cabuk, Filik ve Caliskan, 2004). Bu mekanizmalar genellikle, adsorpsiyon sürecini etkileyen pH değişimi ile değiştirilebildikleri sulu bir ortamda metal türlerini yakalayıp tutabilen yüzey gruplarını içerir (Aksu ve İsoğlu, 2005). Bu nedenle, portakal kabuğunun asit-baz davranışına ilişkin bir ön çalışma, PZC tayini yoluyla gerçekleştirilmiştir Şekil 5A.

PZC pH değeri 3.66 olarak bulundu. PZC'den daha düşük pH değerlerinde çözeltiler için, adsorban genel olarak pozitif yüzey yükleri ve daha yüksek pH değerlerinde yüzey yükleri negatif olacaktır (De Souza vd., 2012). PKA için, çoğunlukla PZC'nin pH 5.0'ın altında olduğu gözlemlendi ve pozitif metal iyonlarını ağırlıklı olarak çeken negatif yüzey yükleri gösterdi.

Çözeltinin pH'ı, metal iyonlarının çözünürlüğü ve adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. PKA ile sulu çözeltiden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına çözelti pH'ının etkisi Şekil 5B'de gösterilmektedir. Metal iyon çözeltisinin pH'ı azaldıkça Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon miktarı azalır. Bu muhtemelen, PKA'nın aktif bölgeleri için Ni(II) iyonlarıyla rekabet eden düşük pH'ta fazla H⁺ iyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Yüksek pH'da adsorpsiyon verimindeki azalma, esas olarak çözünür hidroksil komplekslerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Vimala ve Das, 2009). Bu işlem için, 0.5 g PKA

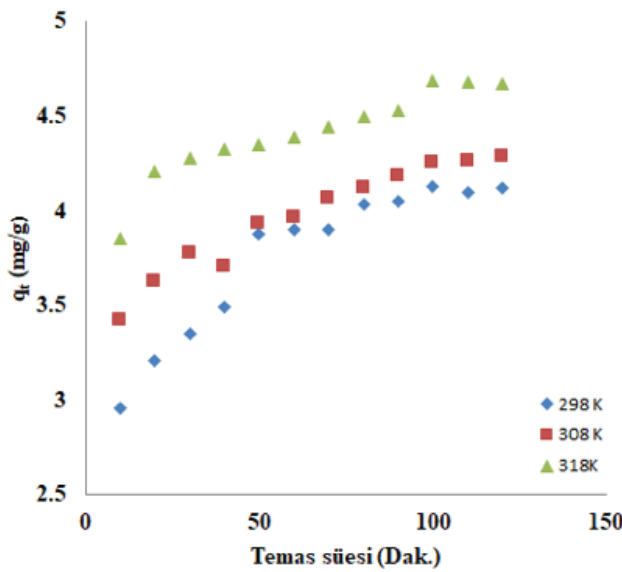
üzerine 25 mL 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin 3.49 ile 4.12 mg/g arasında değiştiği hesaplanmıştır. Komplekslerin oluşumunu önlemek için tüm deneyler, 6.27'lik doğal çözelti pH'ında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. A) PKA sıfır yük noktası (PZC) karakterizasyonu. B) PKA ile Ni (II)'nin uzaklaştırılmasında pH'ın etkisi, pH 2.0–7.0 (0.5 g adsorban kütle, C₀ = 150 mg/L ve V = 25 mL)

3.2.3. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında önemli parametrelerden biri, adsorban ile çözeltideki metal iyonları arasındaki temas süresidir. PKA ile Ni(II) giderimi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Adsorpsiyon, 150 mg/L Ni(II) çözeltisi ve 0.5 g adsorban alınarak optimum pH'da ve 298, 308, 318 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi 10-120 dakikalık bir zaman aralığında elde edilen verilerle q_t grafiğinin zamana karşı grafiği çizilerek denge süresinin 100 dakika olduğu belirlendi. Ni(II) giderimi başlangıçta 100 dakikaya kadar düzgün bir artış gösterdi. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki artışın 100 dakika sonra sabit kalma eğiliminde olmasının nedeni mevcut alanların doygunluğundan kaynaklanmaktadır (Li, Zhang, Sheng ve Qing, 2018). Şekil 6'da, 150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 298, 308, 318 K çalışma sıcaklıklarında dengede tutulan Ni(II) iyonlarının miktarı sırasıyla 4.13 mg/g, 4.23 mg/g ve 4.69 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. PKA ile Ni (II)'nin uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi (0.5 g adsorban kütle, C₀ = 150 mg/L, V = 25 mL ve pH = 6.27)

3.2.4. Kinetik Çalışmalar

Portakal kabuğu atığı üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda zaman ve hız sınırlayıcı adımın etkisini belirlemek için çeşitli kinetik modeller kullanıldı. Bunlar; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve Weber-Morris kinetik modelleridir. Lagergren'in yalancı birinci dereceden denklemi Denklem 3.1 aşağıdaki gibi ifade edilir (Guo ve Wang, 2019).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$$

Burada q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarlardır. k_1 (dak^{-1}) yalancı birinci dereceden hız sabitidir. k_1 sabiti ve q_e değeri, $\ln(q_e - q_t)$ ve t arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Ho-McKay'in yalancı ikinci mertebeden denklemi aşağıdaki Denklem 3.2'deki gibi ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2(q_e)^2} \quad (3.2)$$

Burada, k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{dak}$) yalancı ikinci dereceden hız sabiti ve q_e denge adsorpsiyon kapasitesidir. q_e değeri ve k_2 sabiti, $t/q_t - t$ grafiğinin eğim ve kayma değerinden hesaplanır (Ho ve McKay, 1998).

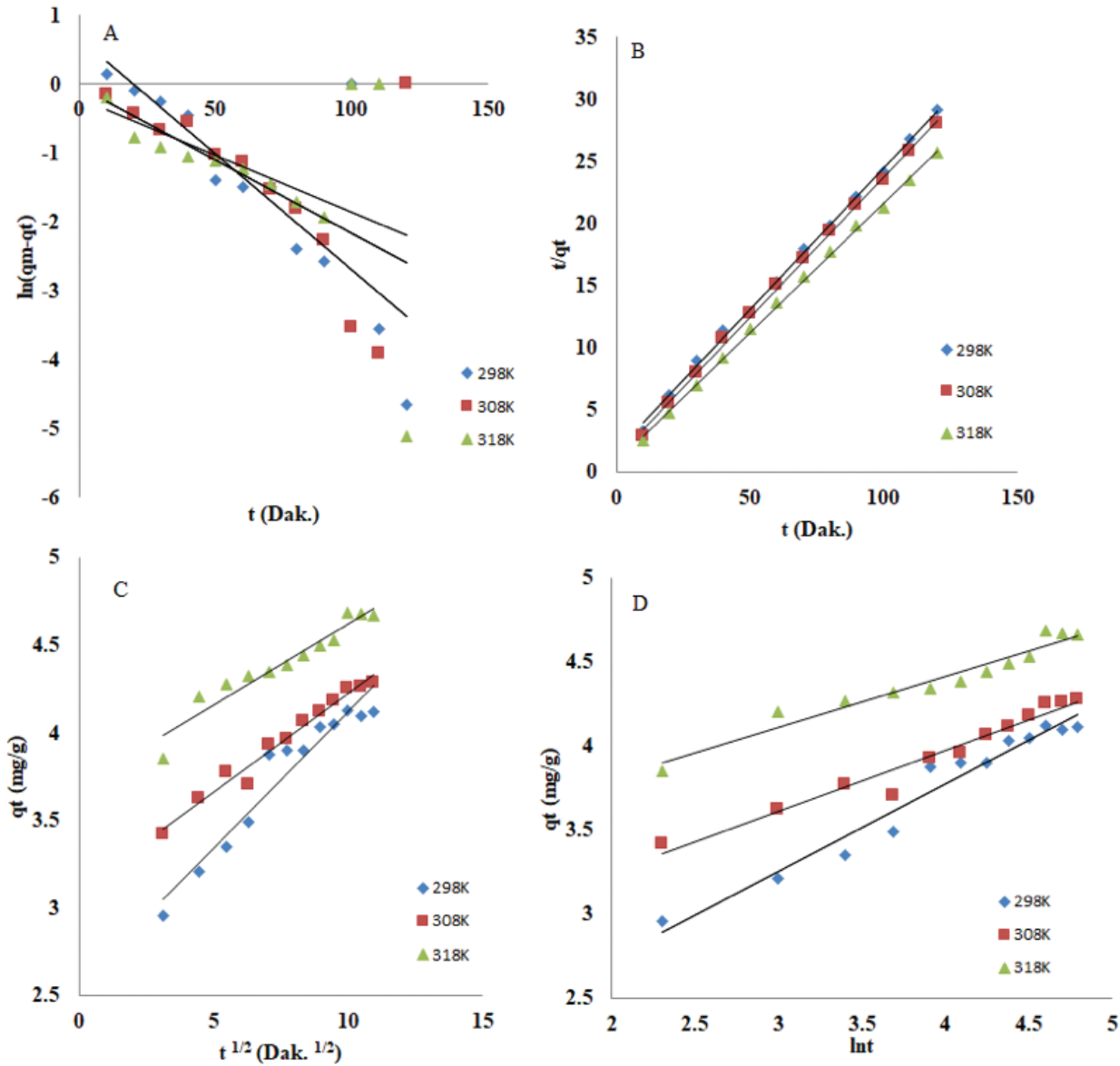
Elovich denklemi Denklem 3.3'teki gibi ifade edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.3)$$

Burada α (mg/g.dak.) başlangıç sorpsiyon hızıdır ve β (g/mg) kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ve yüzey kaplaması ile ilgilidir. $1/\beta$, serbest adsorpsiyon bölgelerini temsil eder; grafik q_t 'ye karşı $\ln t$ 'dir ve genel Elovich denklemi adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonu tanımlar (Wu, Tseng ve Juang, 2009a). Parçacık içi difüzyon (Weber-Morris) kinetik modeli Denklem 3.4'te olduğu gibi ifade edilir (Abukhadra, Dardir, Shaban, Ahmed ve Soliman, 2018).

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (3.4)$$

Burada K_d ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) reaksiyon hız sabiti, C ise oluşan sınır tabakasının kalınlığına bağlı olarak elde edilebilecek kesişim noktasıdır. Weber-Morris modeline (Wu, Tseng ve Juang, 2009b) göre, K_d , q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ grafiğinin eğiminden hesaplanır ve C , kesişme noktasından hesaplanır (Şekil 7C). Grafiklerdeki eğriler tam olarak doğrusal değildir ve başlangıç noktasından sapmıştır. Bu, adsorpsiyon işleminin iki farklı adımda gerçekleştiğini gösterir. İlk adımda yüzey adsorpsiyonu (sınır tabakası etkisi) gerçekleşirken, ikinci adımda partikül içi veya gözenek difüzyonu gerçekleşir (Kumar ve Gaur, 2011). İlk aşamadaki düz çizginin Şekil 7'deki grafikte başlangıç noktasından geçmemesi, PKA tarafından Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun tek kontrol adımı olmadığını göstermektedir (Wu, Tseng ve Juang, 2009b). İyonların adsorban yüzeye doğru hareketliliğini varsayan partikül içi difüzyon modeline göre, Ni (II) için K_d değeri 298, 308 ve 318 K'te sırasıyla 0.15, 0.12 ve 0.09 $\text{mg/g.dak}^{0.5}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışma şartlarında Ni(II) için C parametresi sırasıyla 2.55, 3.09 ve 3.69 mg/g 'dir. C değeri, hız sınırlayıcı adımı önemli ölçüde etkileyen sınır tabakanın kalınlığını gösterdiğinden, C değeri daha büyük olduğunda dış kütle transferine karşı bir direnç olma olasılığı vardır.



Şekil 7. PKA üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için (A) Yalancı birinci derece (B) Yalancı ikinci derece (C) Weber- Morris (D) Elovich modeli grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 150$ mg/L ve $V = 25$ mL)

Ni (II)'in PKA üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler Tablo 1'de gösterilmektedir. R^2 belirleme katsayısının düşük değerleri ve $q_{Deneysel}$ ve q_{Teorik} arasındaki fark yalancı birinci dereceden, partikül içi difüzyon ve Elovich modellerinin bu çalışmada kullanılan katyonların adsorpsiyonunu açıklamak için uygun olmadığını gösterir. Öte yandan, deneylerle belirlenen değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi ve nispeten yüksek R^2 değerleri, yalancı ikinci dereceden modelin PKA tarafından metal katyonları adsorpsiyonunun kinetiğini tatmin edici bir şekilde tanımladığını gösterir. Hesaplanan k_2 Ni (II) değerleri sıcaklık 298'den 318 K'ne yükseldikçe artar ve bu da etkileşimlerin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir.

Yalancı ikinci dereceden model tarafından iyi temsil edilen iyon metallerinin benzer bir adsorpsiyon kinetiği, diğer adsorbanlarda da gözlenmiştir. Bu çalışmalara demir oksit kaplı yumurta kabuğu tozu üzerine Cu (II) (Ahmad ve Kumar, 2012), ve Na ile aktifleştirilmiş Mısır bentoniti üzerinde Pb(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin çok bileşenli adsorpsiyonu (Taha, Shreadah, Ahmed ve Heiba, 2016) örnek olarak verilebilir.

Tablo 1; adsorpsiyonun reaksiyon hız sabitlerinin (k_2) sıcaklıktaki artışla arttığını göstermektedir ve bu değerler, lineerleştirilmiş Arrhenius denklemi Denklem 3.5 ile aktivasyon enerjisi E_a (J/mol)'yü belirlemek için kullanılmıştır. Bu denklemde, A Arrhenius üstel faktörü, R gaz sabiti ve T (K) çözeltinin sıcaklığıdır. Aktivasyon enerjileri, Arrhenius grafiğinin ($\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$) düz çizgilerinin eğimlerinden ($-E_a/R$) ko-

layca belirlenebilir. PKA üzerinde Ni (II) adsorpsiyonu için E_a 'nın sonucu 22.47Kj/mol'dir. Adsorpsiyon sürecinin doğası dikkate alındığında, zayıf kuvvetler baskın olduğundan fiziksel soğurma için aktivasyon enerjisi 4,2 KJ/mol'den daha azdır (Taha, Shreadah, Ahmed, ve Heiba, 2016). Öte yandan, kemisorpsiyonda yer alan daha güçlü kuvvetler, aktive edilmiş işlemler için 8.4 ile 83.7 KJ/mol arasında aktivasyon enerjisi değerlerine yol açar. Bu nedenle, bu çalışmada hesaplanan E_a değerleri, PKA üzerindeki metal iyonlarının adsorpsiyonunu kontrol eden ana olay olarak aktifleştirilmiş kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ek olarak, E_a 'nın pozitif değeri, sıcaklıktaki artışın adsorpsiyonu desteklediğini göstermektedir.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.5)$$

Tablo 1

Ni (II)'in farklı sıcaklıklarda PKA üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler.

Yalancı Birinci Derece Modeli					Yalancı İkinci Derece Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	k ₁	Inqm	Doğru denklemi	R ²	k ₂	qm
298	y=-0.0336x+0.6638	0.62	0.03	0.66	y=0.2283x+1.6959	0.99	0.03	4.38
308	y=-0.0214x-0.0302	0.36	0.02	-0.03	y=0.225x+1.255	0.99	0.04	4.44
318	y=-0.0166x-0.2144	0.19	0.01	-0.21	y=0.2089x+0.8224	0.99	0.05	4.78
Weber- Morris(İntrapartikül Difüzyon) Modeli					Elovich Modeli			
	Doğru denklemi	R ²	K _d	C	Doğru denklemi	R ²	β	α
298	y=0.1569x+2.5515	0.93	0.15	2.55	y=0.5205x+1.6956	0.95	1.92	13.53
308	y=0.1125x+3.0978	0.97	0.12	3.09	y=0.3646x+2.5185	0.95	2.74	364.51
318	y=0.0925x+3.6942	0.92	0.09	3.69	y=0.3053x+3.1958	0.94	3.27	10736.15

3.2.5. Denge Çalışmaları

Atık portakal kabuğunun denge davranışını araştırmak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm modelleri, adsorban malzemenin yüzey özelliklerini ve adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarı ile çözeltide adsorbe edilmeden kalan adsorbat miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder (Foo ve Hameed, 2010). Langmuir izoterm modeli, PKA üzerinde Ni(II) iyonlarının tek tabakalı adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izotermine lineer formu Denklem 3.6'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.6)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L); denge anında çözeltide bulunan metal iyon derişimi, q_{max} (mg/g); maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L (L/mg); bağlanma bölgelerinin afinitesine ve adsorpsiyon enerjisine karşılık gelen ampirik sabittir. K_L ve q_{max} değeri, C_e/q_e ve C_e arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Freundlich izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojenliği ve adsorban ile adsorbat arasındaki moleküler etkileşimleri dikkate alır. Freundlich izoterm modelinin lineer formu aşağıda verilen Denklem 3.7 ile ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (3.7)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L); dengede çözültide kalan metal iyon konsantrasyonu, K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon yoğunluğunu ve adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabitleridir.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen ve heterojen yüzeylerde meydana gelebileceğini öngörerek fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilmesini sağlar (Nguyen ve Do, 2001). Bu model Denklem 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.9)$$

Burada K_{DR} , Dubinin-Radushkevich sabitidir, q_e dengede adsorbe edilen maksimum adsorbat miktarıdır, q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon miktarıdır, ε Polanyi potansiyelidir, R gaz sabiti ve T sıcaklığı (K) ifade eder.

Temkin izoterm modeli, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının artan yüzey kaplaması ile lineer olarak azaldığını varsayarak, heterojen sistemlerde adsorban-adsorbat etkileşimlerini hesaba katar (Wu vd., 2016). Ek olarak, maksimum bağlanma enerjisine kadar düzgün bir bağlanma enerjisi dağılımı Temkin modelini karakterize eder. Bu özellikler, Denklem 3.10'da verilen matematiksel modelde maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti A_T (L/mg) ve adsorpsiyon ısısıyla ilgili b_T (J/mol) ile temsil edilir.

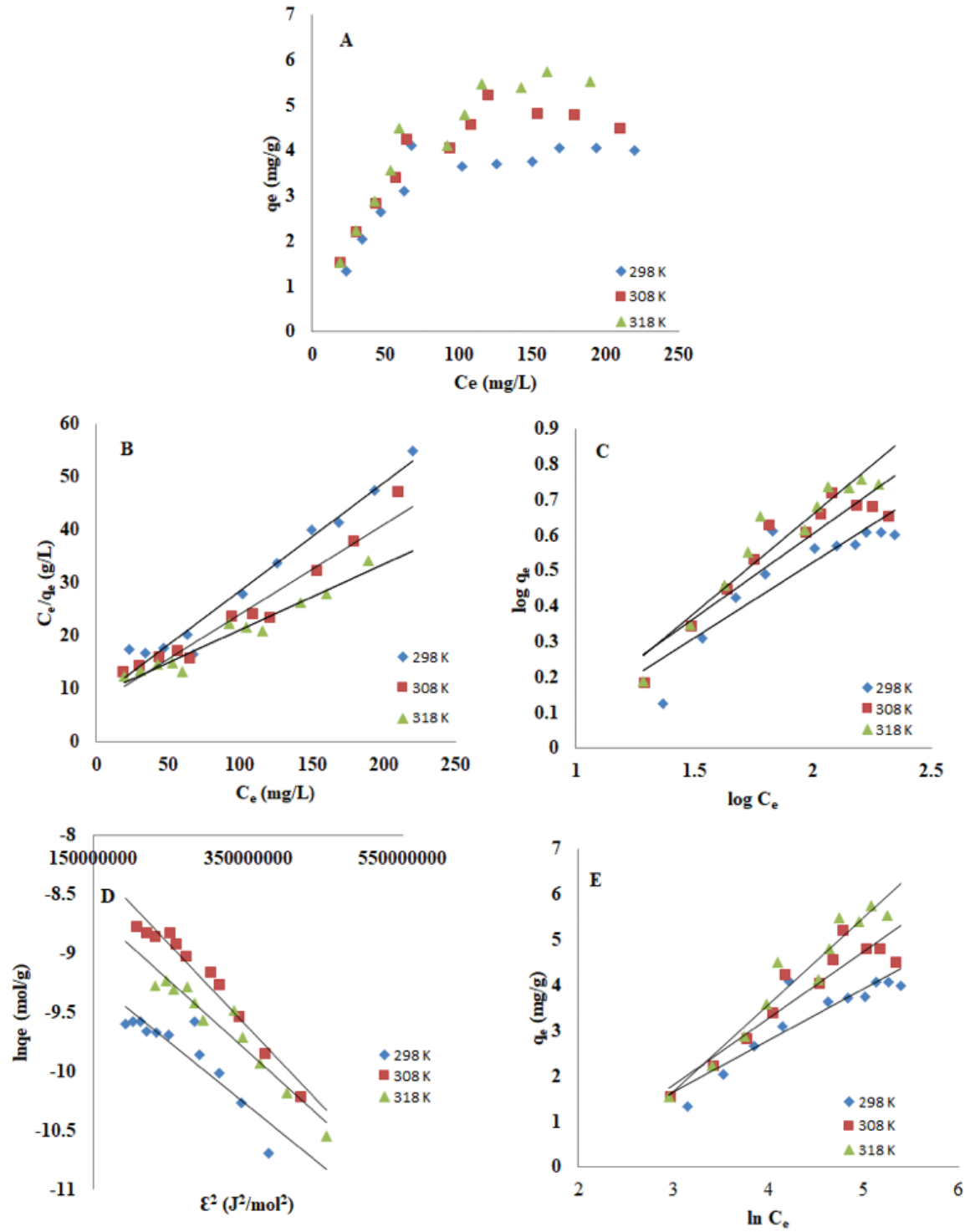
$$q_e = \frac{RT}{b_T} + \ln (A_T C_e) \quad (3.10)$$

Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izoterm modellerinin adsorpsiyon denge verileri Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu 4 farklı izoterm modelinin hesaplanan parametreleri de Tablo 2'de listelenmiştir. R^2 değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir modeli, PKA üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelidir. Bu modelin uygunluğu aynı zamanda işlemin kimyasal adsorpsiyonunu ve olası tersinmezliğini de doğrular. Ni(II)'nin PKA üzerindeki Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 4.92, 5.90 ve 8.04 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu, tek katmanlı bir kaplamaya karşılık geldi. Bu özellik, PKA'nın Ni(II) iyonu için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Tablo 2

Ni(II) iyonlarının PKA üzerine adsorpsiyonu için izoterm parametreleri.

İzoterm modeli	Sabitler	298 K	308 K	318 K
Langmuir	K_L (L/mg)	0.02	0.02	0.01
	q_{max} (mg/g)	4.92	5.90	8.04
	R^2	0.96	0.95	0.95
Freundlich	n	2.35	2.10	1.78
	K_f	0.47	0.45	0.34
	R^2	0.77	0.85	0.91
Temkin	A_T (L/mg)	0.21	0.17	0.11
	b_T (J/mol)	2197.21	1747.11	1386.52
	R^2	0.81	0.86	0.94
Dubinin-Radushkevich	K_{D-R}	5.10^{-9}	7.10^{-9}	6.10^{-9}
	E (kJ/mol)	10	8.45	9.12
	R^2	0.81	0.95	0.93



Şekil 8. (A) Ni (II) adsorpsiyon konsantrasyonunun PKA üzerindeki etkisi. (B) Langmuir izoterm grafikleri; (C) Freundlich izoterm grafikleri; (D) Dubinin- Radushkevich izoterm grafikleri; (E) Temkin izoterm grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 50 - 300 \text{ mg/L}$ ve $V = 25 \text{ mL}$)

Ni (II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için daha önce benzer çalışmalar yapılmıştır (Tablo 3). Bu çalışmada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerini literatürde bildirilen diğer bazı değerlerle karşılaştırmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, PKA kullanılarak sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon kapasitesinin, benzer adsorbanlar kullanılarak bulunan değerlerin bazılarında daha iyi olduğu görülmüştür. Ancak adsorpsiyon kapasitesinin modifikasyon işlemi uygulanan adsorbanların bazılarında daha düşük olduğu da görülmektedir.

Tablo 3

Ni(II) giderimi için farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Pirinç samanı	3.95	(Wu vd. 2016)
Kaolin	1.67	(Yavuz vd., 2003)
Siyah Havuç	6.49	(Güzel, Yakut ve Topal, 2008)
Demlenmiş çay atıkları	1.16	(Çelebi, Gök ve Gök, 2020)
Oksitlenmiş MWCNT'ler (Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler)	7.94	(Chen ve Wang, 2006)
Aktifleştirilmemiş protonlanmış maya	9.01	(Padmavathy, 2008)
Meranti talaşı	35.97	(Rafatullah vd., 2009)
Grafen oksit (GO)	38.61	(Najafi vd., 2015)
jatobá-do-cerrado (<i>Hymenaea stigonocarpa</i>) meyvesinin ezilmiş kabuğu	17.86	(Sales vd., 2021)
Nar kabukları	52.00	(Bhatnagar ve Minocha, 2010)
Atık portakal kabuğu	4.92 (298K) 5.90 (308K) 8.04 (318K)	Bu Çalışma

3.2.6. Termodinamik Çalışmalar

Sıcaklığın Ni(II)'nin PKA ile adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı ve termodinamik sabitler Tablo 4'te verildi. Serbest enerji değişim değerleri (ΔG°) Denklem 3.11'deki ilişkiden hesaplandı.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_e^0 \quad (3.11)$$

Burada R ideal gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve denge sabitidir ve Denklem 3.12'den (Lima, Hosseini-Bandegharai, Moreno-Piraján ve Anastopoulos, 2019) hesaplanabilir. Bu denklem, denge sabitini (K) en iyi izoterm modelinden boyutsuz bir termodinamik denge sabitine dönüştürür.

$$K_e^0 = \frac{(1000KM)[\text{Adsorbat}]^0}{\gamma} \quad (3.12)$$

Denklem 3.13'te, M adsorbat molekül ağırlığı, [Adsorbat]₀ standart adsorbat konsantrasyonu (1 mol/L) ve γ , adsorbat çözeltisi seyreltildiğinde üniter olan aktivite katsayısıdır (boyutsuz) (Lima, Hosseini-Bandegharai, Moreno-Piraján ve Anastopoulos, 2019).

Entalpi ve entropi değişiklikleri, Denklem 3.13'teki Langmuir denge sabiti ile ilgilidir. ΔS° ve ΔH° , \ln ile $1/T$ arasındaki grafiğin keşişiminden ve eğiminden elde edilebilir (Şekil 6).

$$\ln K_e^0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.13)$$

Beklendiği gibi, dağılım sabiti ($\ln K_d$) sıcaklığa güçlü bir bağımlılık gösterdi ve sıcaklık arttıkça Ni(II) adsorpsiyonu için daha yüksek değerler elde edildi. ΔS° , bir sistemin kaos derecesini tanımlar. Bu parametrenin pozitif değeri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyindeki serbestlik derecesinin arttığını gösterir (Gupta, 1998). Ni(II) için pozitif bir ΔH° (+7.18 KJ/mol) değeri, PKA üzerinde Ni (II) adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu gösterir. Negatif ΔG° değerleri, PKA üzerinde Ni(II) adsorpsiyonunun termodinamik olarak kendiliğinden ve doğal olduğunu gösterdi. Ayrıca artan sıcaklıkla ΔG° 'deki azalma, Ni(II) adsorpsiyon işleminin daha yüksek sıcaklıklarda daha uygun hale geldiğini göstermektedir.

Tablo 4

PKA üzerine Ni (II) adsorpsiyonunun hesaplanan Gibbs serbest enerjisi, entalpisi ve entropisi.

Metal	Sıcaklık (K)	$\ln K_d$	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Ni (II)	298	5.50	-13.63	7.18	70.01
	308	5.65	-14.18		
	318	5.68	-15.08		

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, portakal kabuğu atığı üzerine Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu kapsamda optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için; pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık etkisi gibi farklı parametreler için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Ni(II)'nin sudan uzaklaştırılmasında başlangıç çözelti konsantrasyonu, zaman ve pH'ın etkileri belirlendi. 0.5 g PKA kullanılarak sulu çözeltilerden maksimum Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması için en uygun çalışma koşulları; başlangıç metal iyon konsantrasyonu 150 mg/L, ortam pH'sının çözeltinin doğal pH değeri olan 6.27 ve temas süresi 100 dakika olarak belirlendi. PKA, Ni(II) iyonu (4.92 (298K), 5.90 (308K), 8.04 (318K) mg/g) için iyi uzaklaştırma kapasitesi sundu. 120 dakikalık bir temas süresi ve 25 mL Ni(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen denge çalışması sonucunda, Langmuir izotermi kullanılarak Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler, Ni(II)'nin PKA üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik denklem ile modellenilebileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra PKA'nın SEM ve FTIR analizleri ile yüzey özellikleri incelendi. Bu analizler sonucunda Ni(II) iyonlarının PKA yüzeyinde kümelenildiği görüldü. Hesaplanan termodinamik parametreler ile Ni(II) iyonlarının PKA üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğu belirlendi. Bu çalışmanın sonuçları portakal kabuğu atığının sulu çözeltilerden Ni(II) giderimi için ekonomik, çevre dostu ve bol miktarda kolay bulunabilen bir kaynak olarak kullanılabilirliği gibi yüksek maliyetli adsorbanlara da alternatif olabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Yazar Katkıları

Mutlu CANPOLAT: Çalışma için gerekli verileri toplayıp çalışmanın istatistiksel analizlerini yapmıştır.

Yalçın ALTUNKAYNAK: Çalışma için gerekli verileri toplayıp, analizleri yapmış ve makaleyi yazmıştır.

Çıkar Çatışması

Çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Abdelhafez, A. A. ve Li, J. (2016). Removal of Pb (II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 367-375. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.005>
- Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A. ve Soliman, M. F. (2018). Superior removal of Co²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate–fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 358-368. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.085>
- Ahmad, R., Kumar, R. ve Haseeb, S. (2012). Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 353-359. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.003>
- Aksu, Z. ve İšoğlu, İ. A. (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(9), 3031-3044.
- Bhatnagar A, Minocha AK (2010) Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids Surf B: Biointerfaces* 76:544–548. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.12.016>
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M. ve Witek-Krowiak, A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- Bhattacharyya, K. G. ve Gupta, S. S. (2008). Influence of acid activation on adsorption of Ni (II) and Cu (II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 136(1), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.005>
- Chen, C. ve Wang, X. (2006). Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(26), 9144-9149.
- Çelebi, H., Gök, G. ve Gök, O. (2020). Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead (II), cadmium (II), nickel (II), and zinc (II) heavy metal ions. *Scientific reports*, 10(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74553-4>
- De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M. ve Mignardi, S. (2017). Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1497-1506. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.085>
- De Souza, J. V. T. M., Diniz, K. M., Massocatto, C. L., Tarley, C. R. T., Caetano, J. ve Dragunski, D. C. (2012). Removal of Pb (II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, 7(2), 2300-2318.
- Foo, K. Y. ve Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Guilarduci, V. V. D. S., Mesquita, J. P. D., Martelli, P. B. ve Gorgulho, H. D. F. (2006). Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. *Química Nova*, 29(6), 1226-1232.
- Guiza, S. (2017). Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Ecological Engineering*, 99, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.043>
- Guo, X. ve Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Gupta, V. K. (1998). Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 192-202.
- Güzel, F., Yakut, H. ve Topal, G. (2008). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of hazardous materials*, 153(3), 1275-1287.

- Hanif, A., Bhatti, H. N. ve Hanif, M. A. (2009). Removal and recovery of Cu (II) and Zn (II) using immobilized *Mentha arvensis* distillation waste biomass. *Ecological Engineering*, 35(10), 1427-1434.
- Ho, Y. S. ve McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, 76(4), 332-340.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.070>
- Huang, R., Zhang, Q., Yao, H., Lu, X., Zhou, Q. ve Yan, D. (2021). Ion-Exchange Resins for Efficient Removal of Colorants in Bis (hydroxyethyl) Terephthalate. *ACS omega*, 6(18), 12351-12360. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01477>
- Husoon, Z. A., Al-Azzawi, M. N. A. ve Al-Hiyaly, S. A. K. (2013). Investigation biosorption potential of copper and lead from industrial waste-water using orange and lemon peels. *Al-Nahrain Journal of Science*, 16(2), 173-179. <http://138.124.158.72/index.php/anjs/article/view/687>
- Ilhan, S., Cabuk, A., Filik, C. ve Caliskan, F. (2004). Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass. *Trakya Univ J Sci*, 5(1), 11-17.
- Kumar, D. ve Gaur, J. P. (2011). Chemical reaction-and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresource Technology*, 102(2), 633-640. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.014>
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S. ve Ibrahim, H. S. (2012). Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), 202-210. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029>
- Li, X., Zhang, D., Sheng, F. ve Qing, H. (2018). Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.058>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C. ve Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of molecular liquids*, 273, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Lopes, E. C., dos Anjos, F. S., Vieira, E. F. ve Cestari, A. R. (2003). An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and interface Science*, 263(2), 542-547. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00326-6).
- Manikandaraja, P. ve Senthilkumaran, R. (2014). A study on degradation and characterization of heavy metals in industrial effluents waste using *Pseudomonas* sp. isolated from soil samples. *Int. J. Advan. Multi. Res*, 1(1), 63-72.
- Mondal, S., Janardhan, R., Meena, M. L. ve Biswas, P. (2017). Highly active Cu-Zn-Mg-Al-O catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) precursor for selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 5695-5706.
- Najafi, F., Moradi, O., Rajabi, M., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S. ve Gupta, V. K. (2015). Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. *Journal of molecular liquids*, 208, 106-113.
- Nguyen, C. ve Do, D. D. (2001). The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, 39(9), 1327-1336. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00265-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7).
- Ofudje, E. A., Awotula, A. O., Hambate, G. V., Akinwunmi, F., Alayande, S. O. ve Olukanni, O. D. (2017). Acid activation of groundnut husk for copper adsorption: kinetics and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*, 86, 240-251. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21339>
- Ofudje, E. A., Williams, O. D., Asogwa, K. K. ve Awotula, A. O. (2013). Assessment of Langmuir, Freundlich and Rubinin-Radushkevich Adsorption Isotherms in the study of the biosorption of Mn (II) ions from aqueous solution by untreated and acid-treated corn shaft. *Int. J. Sci. and Eng. Res*, 4(7), 1628-1634.

- Padmavathy, V. (2008). Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, 99(8), 3100-3109.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 969-977. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.066>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- Riaz, U., Murtaza, G., Saifullah, F. M. ve Farooq, M. (2018). Comparable effect of commercial composts on chemical properties of sandy clay loam soil and accumulation of trace elements in soil-plant system. *Int J Agric Biol*, 20, 85-92. <https://doi.org/10.17957/IJAB/15.0433>
- Sales, C. S., de Melo Camargo, L. T. F., Araújo, C. S. T., Carvalho-Silva, V. H. ve Signini, R. (2021). Efficiency of water treatment with crushed shell of jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) fruit to adsorb Cu (II) and Ni (II) ions: experimental and quantum chemical assessment of the complexation process. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14868-5>
- Schiewer, S. ve Balaria, A. (2009). Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 211-219.
- Sun, X. F., Sun, R., Fowler, P. ve Baird, M. S. (2005). Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), 860-870. <https://doi.org/10.1021/jf040456q>
- Taha, A. A., Shreadah, M. A., Ahmed, A. M. ve Heiba, H. F. (2016). Multi-component adsorption of Pb (II), Cd (II), and Ni (II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1166-1180. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.025>
- Tamjidi, S., Esmacili, H. ve Moghadas, B. K. (2019). Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Materials Research Express*, 6(10), 102004.
- Tümsek, F. ve Karabacakoğlu, B. (2012). Nikel (II) iyonlarının sulu çözeltiden granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonu. *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(2), 1-6.
- Valenzuela, M. B., Jones, C. W. ve Agrawal, P. K. (2006). Batch aqueous-phase reforming of woody biomass. *Energy & Fuels*, 20(4), 1744-1752. <https://doi.org/10.1021/ef060113p>
- Vargas, A. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L. ve Almeida, V. C. (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 722-730.
- Vimala, R. ve Das, N. (2009). Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, 168(1), 376-382.
- Wu, F. C., Tseng, R. L. ve Juang, R. S. (2009a). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
- Wu, F. C., Tseng, R. L. ve Juang, R. S. (2009b). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.
- Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A. ve Fang, P. (2016). Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems. *Biochemical Engineering Journal*, 105, 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.017>
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. ve Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water research*, 37(4), 948-952. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00409-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8)