

Mangan Oksit Kaplı Sepiolit Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kadmiyum İyonlarının Giderilmesi

İlker Kıpçak¹

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.
e-posta:ikipcak@ogu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının giderilmesinde mangan oksit kaplı sepiolit adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla adsorban dozajı, pH, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçları kadmiyum giderim veriminin adsorban dozajının, pH'ın ve sıcaklığın artmasıyla arttığını göstermiştir. Başlangıç derişiminin artmasıyla giderim verimi azalırken adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğu incelenmiştir. Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum giderim sürecinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25°C için 78,74 mg/g, 35°C için 99,01 mg/g ve 45°C için 109,89 mg/g olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon termodinamiği incelemeleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik olarak gerçekleştiğini ve düzensizliğin arttığını göstermiştir. Sonuç olarak, mangan oksit kaplı sepiolitin sulu çözeltilerden kadmiyum iyonunun giderilmesinde ucuz ve etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Adsorpsiyon; Sepiolit;
Kadmiyum Giderimi;
Mangan Oksit

Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solutions by Using Manganese Oxide Coated Sepiolite

Abstract

In this study, the usability of manganese oxide coated sepiolite as an adsorbent for the removal of cadmium ions from aqueous solutions was investigated. For this purpose, the effects of adsorbent dosage, pH, initial solution concentration and temperature on the adsorption process were investigated. Experimental results indicated that the cadmium removal yield increased with increasing adsorbent dosage, pH and temperature. Adsorption capacity increased while the removal yield was decreased with increasing initial concentration. The fitting of the adsorption equilibrium data to Langmuir and Freundlich isotherm models was investigated. It was observed that the cadmium removal process using manganese oxide coated sepiolite was obeyed the Langmuir isotherm model. Maximum adsorption capacities were found as 78.74 mg/g for 25°C, 99.01 mg/g for 35°C and 109.89 mg/g for 45°C. The thermodynamic investigations indicated that the adsorption process was endothermic and spontaneous in nature and the randomness increased. Consequently, manganese oxide coated sepiolite can be used to remove cadmium ions from aqueous solutions as a cheap and effective adsorbent.

Keywords

Adsorption; Sepiolite,
Cadmium Removal;
Manganese Oxide

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Ağır metal bileşikler yer kabuğunda doğal olarak bulunmakta, içme suyu ve yiyecekler yoluyla organizmaya geçmektedir. Yüksek derişimlerde ağır metaller maruz kalınması, zamanla organizmada birikim yoluyla zehirlenmelere ve çok ciddi hastalıklara yol açmaktadır (Duffus, 2002). Ağır metaller arasında bulunan kadmiyum çeşitli alaşımların üretilmesinde, maden ve döküm endüstrilerinde, boya, plastik ve pil üretiminde

yaygın olarak kullanılmaktadır (Ebrahimiet al. 2015). Kadmiyum, diğer zehirli maddelerle sinerjik olarak birleşebildiğinden oldukça tehlikeli bir maddedir. ABD Çevre Koruma Kurumu (EPA) kadmiyumu B1 sınıfı kanserojen madde olarak nitelendirmektedir (Wang et al. 2016). Kadmiyumun çok düşük derişimlerde bulunması bile toksik etki göstermesine yetmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme sularındaki kabul edilebilir kadmiyum iyonu derişimi 0,003 mg/L'dir

(WHO, 2011). Bu değer dikkate alındığında yüksek miktarda kadmiyum iyonu içeren endüstriyel atık suların bu metali ekonomik bir yöntemle giderilmesi gerekmektedir.

Atık sularından ağır metallerin giderilmesi için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve membranfiltrasyonu gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, suların ağır metallerin düşük derişim değerlerine kadar giderilmesinde düşük maliyetli, etkili ve uygulanması kolay bir süreç olarak ön plana çıkmaktadır (Ebrahimi et al. 2015; Wang et al. 2016). Suların ağır metal gideriminde adsorban olarak daha ekonomik olmaları nedeniyle doğal minerallere ve mineral artıklarına ilgi giderek artmaktadır (Sönmezay et al. 2012; Kıpçak et al. 2014; Sarı and Tüzen 2014; Schutz et al. 2016). Adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla bu adsorbanların mangan, demir, titanyum, çinko gibi metal oksitlerle kaplanarak kullanılmasına yönelik çalışmalar ön plana çıkmaktadır (Zou et al. 2006; Mostafa et al. 2011; Sarı and Tüzen 2014; Schutz et al. 2016).

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltilerden kadmiyum iyonunun giderilmesinde mangan oksit kaplı sepiolitin adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla adsorban dozajı, başlangıç pH'ı, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiş, en uygun çalışma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca tepkime izotermi ve termodinamiği aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Deneylerde Eskişehir Türkmentokat-Gökçeoğlu bölgesinden çıkarılmış olan sepiolitin (lületaşı) işleme artıkları kullanılmıştır. Gerçekleştirilen XRF ve XRD analizleri ile sepiolit örneğinin ağırlıkça %30,73 MgO, %48,91 SiO₂, %2,38 CaO, %0,24 Fe₂O₃ ve %17,73 kızdırma kaybı bileşimine sahip olduğu ve yapısında az miktarda manyezit ve dolomit bulundurduğu belirlenmiştir (Ersal, 2013). Deneylerde -75 µm'nin altına elenmiş sepiolit örneği kullanılmıştır.

Mangan oksit kaplı sepiolitin hazırlanması için bir

beher içerisine 20 gram sepiolit konulmuş, üzerine 250 mL, 0,5 M KMnO₄ dökme hızıyla ilave edilerek 80°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Sonrasında behere iki ayrı brütten aynı anda 200 mL 0,1 M MnCl₂ ve 100 mL 0,1 M NaOH damla damla eklenmiş ve 80°C sıcaklıkta bir süre daha karıştırmaya devam edilmiştir. Katı kısım süzülerek çözeltilerden ayrılmış, yıkanmış, kurutulmuş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere plastik bir kaptaki stoklanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik kapaklı erlenler içerisinde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 3CdSO₄.8H₂O kimyasalıyla hazırlanan 1000 mg Cd²⁺/L derişimindeki stok çözeltisinden seyreltme yoluyla hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Deneylerde erlen içine belirlenen derişimde kadmiyum iyonu içeren 50 mL çözelti konularak seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile pH ayarlaması yapılmış, üzerine belirlenen miktarda adsorban tartılarak ilave edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü ve çalkalayıcı su banyosunda 150 devir/dk çalkalama hızında 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyondan sonra mavi bant filtre kağıdından süzülen numunelerdeki kadmiyum ölçümlerinde Thermo ICE 3300 model atomik absorpsiyonspektrofotometresi (AAS) kullanılmış, okumalar alev modunda 228,8 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) ve giderim verimleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Giderim verimi} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2)$$

Denklemlerde C_0 başlangıç çözeltisindeki kadmiyum iyonu derişimi (mg/L), C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan kadmiyum iyonu derişimi (mg/L), V çözelti hacmi (L), m adsorban miktarı (g) ve q_e adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan kadmiyum iyonu miktarı (mg/g)'dir.

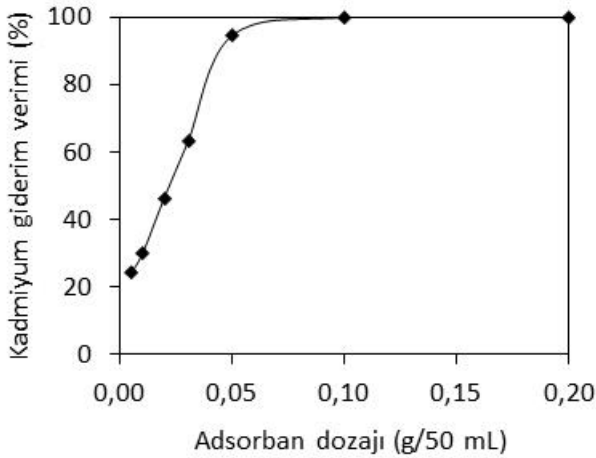
Deneylerde; adsorban dozajı (0,005-0,2 g/50 mL), başlangıç pH'ı (2-8), çözeltinin başlangıç derişimi (50-500 mg/L) ve sıcaklık (25-45°C) parametrelerinin mangan oksit kaplı sepiolite kadmiyum giderimi üzerindeki etkileri

incelenmiştir. Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Langmuir sabiti ve termodinamik bağıntılardan yararlanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Adsorbandozajının etkisi

Kadmiyum giderim verimine mangan oksit kaplı sepiolit dozajının etkisi Şekil 1’de verilmiştir. Şekilden adsorban dozajının 50 mL kadmiyum çözeltisinde 0,05 grama kadar artmasıyla giderim veriminin % 94,41’e kadar hızla arttığı, sonrasında bir miktar daha artarak sabit kaldığı görülmektedir. Giderim verimindeki artışın tersine adsorban dozajının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi değerleri düşmüş, yani birim adsorban başına tutulan kadmiyum iyonu miktarı azalmıştır. Bu iki bulgu birlikte değerlendirildiğinde 0,05 g/50 mL adsorban dozajının en uygun değer olduğu belirlenmiştir.



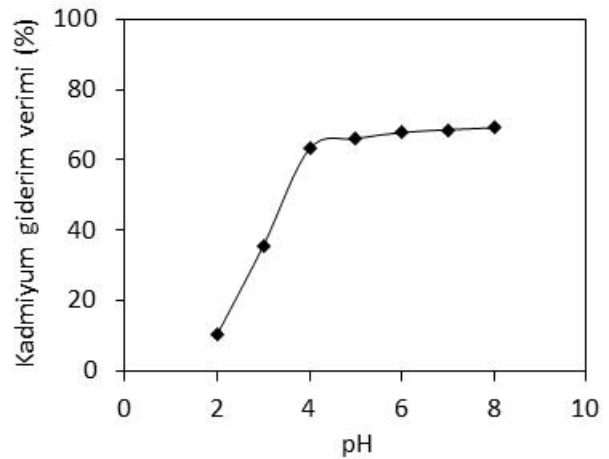
Şekil 1. Adsorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi (pH 6, başlangıç derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C).

3.2. Başlangıç pH’inin etkisi

Başlangıç pH’ının kadmiyum giderim verimine etkisi 2-8 pH aralığında araştırılmış ve sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir. Kadmiyum 8’in üzerindeki pH’larda $Cd(OH)_2$ ve $Cd(OH)_3$ gibi çözünürlüğü düşük hidroksit bileşikleri oluşturarak çökelmeye başlar (Cheng et al. 2016). Bu nedenle pH 8’in üzerinde çalışma yapılmamıştır.

Şekil 2’den, pH değerinin 4’e kadar artmasıyla kadmiyum giderim veriminin hızla artarak %63,15 değerine ulaştığı sonrasında ise biraz daha artarak %70’e yaklaştığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre kadmiyum adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin, çözeltinin orijinal pH değeri olması da göz önünde bulundurularak, pH 6 olduğu belirlenmiştir.

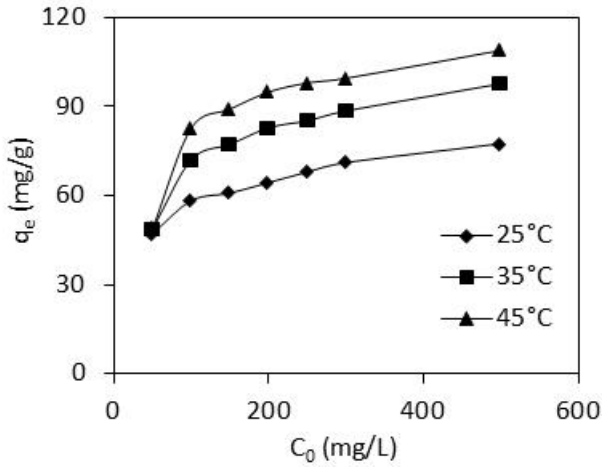
pH’in giderim verimine etkisi adsorban yüzeyinin nötr olduğu sıfır yük pH noktası (pH_{SYN}) terimiyle açıklanabilir. Bu pH değerinin altında adsorban yüzeyindeki aktif merkezler pozitif yüklüdür. Bunun yanında ortamdaki metal bileşenleri (M^{n+} , $M(OH)^{(n-1)+}$) de pozitif yüke sahiptir. Böyle bir ortamda metal giderim mekanizması H^+ ile M^{n+} veya $M(OH)^{(n-1)+}$ değişimi şeklinde gerçekleşir. pH artıp, pH_{SYN} değerinin biraz üzerine çıkınca metal bileşenleri hala pozitif ya da nötr yüklü olmasına rağmen adsorban yüzeyi negatif yüklenir. pH değeri daha da artarsa hem adsorban yüzeyi hem de metal bileşenleri negatif hale gelecek ve adsorpsiyon miktarı düşecektir (Semerjian, 2010). Buradan hareketle, düşük pH’larda aktif merkezlerin pozitif yüklenmesi ve derişimi artan H^+ iyonlarıyla Cd^{2+} iyonları arasındaki rekabetin artması kadmiyum giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. pH’in kadmiyum giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,03 g/50 mL, başlangıç derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C).

3.3. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisi

Başlangıç çözelti derişiminin kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi 25, 35, 45°C sıcaklıklarda ve 50-500 mg/L derişim aralığında incelenmiş, sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden, hem başlangıç derişiminin hem de sıcaklığın artmasıyla mangan oksit kaplı sepiolitin kadmiyum iyonlarını tutma kapasitesinin arttığı görülmektedir. Buna karşılık her üç sıcaklık için çözelti derişiminin artmasıyla giderim verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. Kadmiyum giderim verimlerindeki düşmeye derişimin artmasıyla aktif merkezlerin artık doygun hale gelmesi ve birim kadmiyum iyonu başına düşen aktif merkez sayısının azalması neden olmaktadır (Semerjian, 2010).



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda başlangıç derişiminin kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi (pH 6, adsorban dozajı 0,05 g/50 mL).

3.4. Adsorpsiyon izotermi

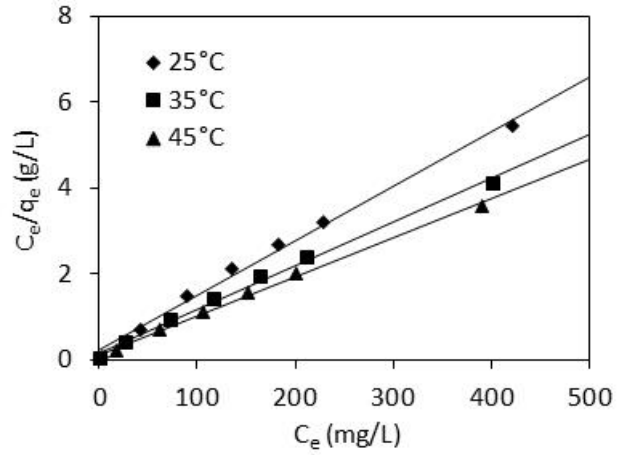
Adsorpsiyon izotermi adsorpları katı ile adsorplanan arasındaki etkileşimi tanımlaması açısından oldukça önemlidir ve adsorpsiyon sisteminin tasarlanmasında önemli bir yere sahiptir. Bu izotermi içinde en yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermi, doğrusal halleriyle, sırasıyla aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir (Langmuir, 1918; Freundlich, 1926):

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

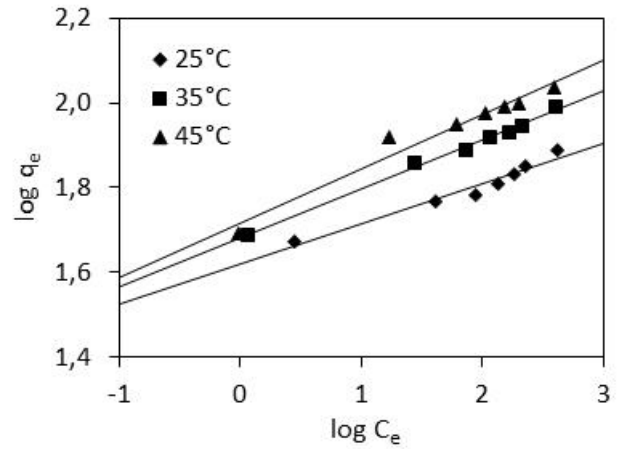
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Denklemlerde C_e denge derişimini (mg/L), q_e dengede adsorplanan miktarı (mg/g), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisine bağlı sabiti (L/mg) tanımlar. K_f ve n değerleri sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti hakkında bilgi veren Freundlich izotermi sabitleridir.

C_e 'ye karşı C_e/q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından q_m ve b değerleri belirlenebilir. K_f ve n değerleri ise $\log C_e$ 'ye karşı çizilen $\log q_e$ grafiğinden, yine eğim ve kesim noktaları kullanılarak hesaplanabilir. Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için çizilen ilgili grafikler sırasıyla Şekil 4 ve 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için Langmuir izotermi modeli eğrileri.



Şekil 5. Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için Freundlich izotermi modeli eğrileri.

Tablo 1. Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich			
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L	K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	n	R^2
25	78,74	0,052	0,994	0,037-0,278	41,70	10,57	0,956
35	99,01	0,064	0,995	0,030-0,238	48,02	8,67	0,995
45	109,89	0,091	0,997	0,022-0,180	51,96	7,78	0,964

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Ayırma faktörü aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5)$$

Burada C_0 çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)'dir. Hesaplanan değere göre; $R_L > 1$ olması sürecin uygun olmadığını, $R_L = 1$ olması lineer olduğunu, $0 < R_L < 1$ uygun olduğunu ve $R_L = 0$ olması ise tersinmez olduğunu gösterir (Hall et al. 1966; Weber and Chakravorty 1974). Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda yer alan sabitler ve korelasyon katsayıları incelendiğinde mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplanan R_L değerlerinin de 0-1 arasında olması adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle tek tabakalı, homojen yüzeyde, kimyasal bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 25, 35 ve 45°C sıcaklıklar için sırasıyla 78,74 mg/g, 99,01 mg/g ve 109,89 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çeşitli adsorbanların kadmiyum adsorplama kapasiteleri mangan oksit kaplı sepiolitle karşılaştırmalı olarak Tablo 2'de verilmiştir. Tabloda ayrıca, mevcut çalışmada mangan oksit kaplanarak kullanılan sepiolitin ham haline ait adsorpsiyon kapasitesi de yer almaktadır. Tablo 2'de yer alan diğer adsorbanlarla kıyaslandığında mangan oksit kaplı sepiolitin oldukça yüksek bir kadmiyum adsorplama kapasitesine sahip olduğu

görülmektedir. Ayrıca manganoksit kaplamanın, sepiolitin adsorplama kapasitesini iki kattan daha fazla artırdığı anlaşılmaktadır.

Tablo 2. Çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre kadmiyum adsorpsiyonu açısından karşılaştırılması

Adsorban Türü	q_m (mg/g)	T (°C)	pH	Kaynak
Fıstık kabuğu	26,88	oda	5	Cheng et al. 2016
Testere talaşı	7,35	23	9	Semerjian, 2010
Uçucu kül	18,98	25	10	Papandreou et al. 2007
Reçine (Duolite ES 467)	13,77	30	4,6	Rao et al. 2010
Aktif karbon	75,61	20	6	Sardella et al. 2015
MnO ₂ kaplı karbon nanotüpler	38,00	22	5	Luo et al. 2013
Manganoksit minerali	6,49	25	-	Sönmezay et al. 2012
Kaolinit	14,11	20	5	Sarı and Tüzen 2014
Mangan oksit kaplı kaolinit	36,47	20	5	Sarı and Tüzen 2014
Na-bentonit	72,99	-	5	Schutz et al. 2016
Mangan oksit kaplı Na-bent.	108,69	-	5	Schutz et al. 2016
Ham sepiolit	37,59	25	6	Kıpçak et al. 2014
Mangan oksit kaplı sepiolit	78,74	25	6	Mevcut çalışma

3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

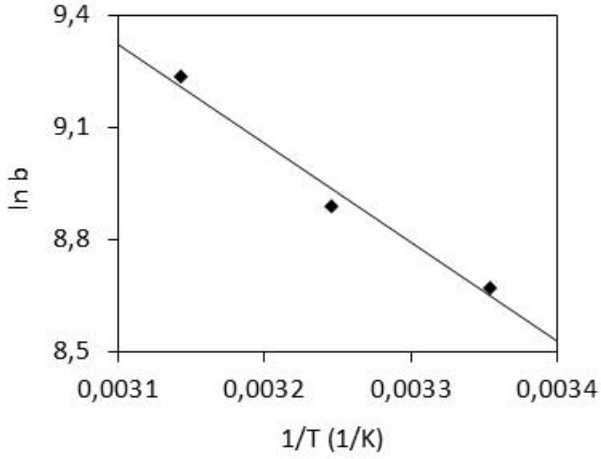
Langmuir denge sabiti (b) değerlerinden yararlanılarak Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) termodinamik parametrelerinin hesaplanması için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (6)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

Denklemlerde R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK) ve T çözelti sıcaklığıdır (K). ΔH° ve ΔS° değerleri $1/T$ 'ye

karşı $\ln b$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun (Şekil 6) eğim ve kesim noktasından hesaplanmıştır. ΔG° değerleri ise Denklem 6 kullanılarak belirlenmiştir. Bulunan değerler Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 6. Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için $1/T-\ln b$ eğrisi.

Tablo 3. Mangan oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (kJ/mol)		
		25°C	35°C	45°C
22,13	146,11	-21,50	-22,77	-24,43

Tablo 3'ten görüldüğü gibi, Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Standart entalpi değişimi değerinin pozitif olması sistemin endotermik olduğunu ifade etmektedir. Standart entropi değişiminin pozitif olması ise katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını belirtmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan çalışmada mangan oksit kaplı sepiolit adsorbanının sulu çözeltilerden kadmiyum iyonunun giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. En uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla adsorban dozajı, pH, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En uygun adsorban dozajının 0,05 g/50 mL, en uygun pH değerinin ise 6 (çözeltinin orijinal pH'ı) olduğu belirlenmiştir. Elde

edilen denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 78,74 mg/g, 99,01 mg/g ve 109,89 mg/g olduğu saptanmıştır. Yapılan termodinamik incelemelerden kadmiyum adsorpsiyonu için standart entalpi değişiminin (ΔH°) 22,13 kJ/mol ve standart entropi değişiminin (ΔS°) 146,11 J/molK olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerlerinin negatif olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik olarak gerçekleştiğini ve düzensizliğin arttığını göstermiştir. Sonuç olarak, mangan oksit kaplı sepiolitle uygulanacak adsorpsiyon işleminin sulu çözeltilerden etkili bir kadmiyum giderme yöntemi olduğu saptanmıştır.

Kaynaklar

- Cheng, Q., Huang, Q., Khan, S., Lui, Y., Liao, Z., Li, G., Ok, Y.S., 2016. Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions. *Ecological Engineering*, **87**, 240-245.
- Duffus, J.H., 2002. "Heavy metals" a meaning-less term?. *Pure and Applied Chemistry*, **74**, 793-807.
- Ebrahimi, A., Ehteshami, M., Dahrazma, B., 2015. Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by *Alhajimaurorum* seed. *Process Safety and Environmental Protection*, **98**, 374-382.
- Ersal, E.K., 2013. SepiolitilesuluçözeltilerdenNi(II) iyonunungiderilmesi. YüksekLisansTezi, EskişehirOsmangaziÜniversitesi, Fen BilimleriEnstitüsü, Eskişehir, 92.
- Freundlich, H., 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore- and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **5**, 212-223.
- Kıpçak, İ., Erol, S., Gürakan, C., 2014. SepiolitilesuluçözeltilerdenCd(II) iyonunungiderilmesi. 11. UlusalKimyaMühendisliğiKongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir, 650-651.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of*

- the American Chemical Society*,**40**, 1361-1403.
- Luo, C., Wei, R., Guo, D., Zhang, S., Yan, S., 2013. Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*,**225**, 406-415.
- Mostafa, M.G., Chen, Y.H., Jean, J.S., Liu, C.C., Lee, Y.C., 2011. Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite. *Journal of Hazardous Materials*,**187**, 89-95.
- Papandreou, A., Stournaras, C.J., Panias, D., 2007. Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*,**148**, 538-547.
- Rao, K.S., Chaudhury, G.R., Mishra, B.K., 2010. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin. *International Journal of Mineral Processing*,**97**, 68-73.
- Sardella, F., Gimenez, M., Navas, C., Morandi, C., Deiana, C., Sapag, K., 2015. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,**3**, 253-260.
- Sarı, A., Tüzen, M., 2014. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. *Applied Clay Science*,**88-89**, 63-72.
- Schutz, T., Dolinska, S., Hudec, P., Mockovciakova, A., Znamenackova, I., 2016. Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend. *International Journal of Mineral Processing*,**150**, 32-38.
- Semerjian, L., 2010. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated Pinushalepensis sawdust. *Journal of Hazardous Materials*,**173**, 236-242.
- Sönmezay, A., Öncel, M.S., Bektaş, N., 2012. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions using manganese oxide minerals. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*,**22**, 3131-3139.
- Wang, K., Zhao, J., Li, H., Zhang, X., Shi, H., 2016. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by granular activated carbon supported magnesium hydroxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,**61**, 287-291.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *AIChE Journal*,**20**, 228-238.
- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed., WHO Library Cataloguing-in-Publication Data.
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., Shi, J., 2006. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,**279**, 238-246.