

KİTOSAN KAPLI KAOLİN BONCUKLARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN KROM(VI) UZAKLAŞTIRILMASINDA ADSORBAN OLARAK KULLANIMI

¹Şerife PARLAYICI, ²Türkan ALTUN

^{1,2}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA

¹serifeparlayici@selcuk.edu.tr, ²turkanaltun@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 25.04.2017 ; Kabul/Accepted in Revised Form: 14.07.2017)

ÖZ: Filtrasyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme ve membran sistemleri gibi fizikokimyasal prosesler ağır metaller içeren atık suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Adsorpsiyon metodu daha ekonomiktir ve diğer proseslere göre bazı üstünlüklere sahiptir. Son yıllarda araştırmacılar düşük maliyetli ve kolayca elde edilebilen adsorbanların elde edilmesi yönünde çalışmalar yapmaktadırlar. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli adsorban olarak hazırlanan kitosan kaplı kaolin kompozit boncukların kullanımı araştırılmıştır. Kitosan kaplı kaolin kürecikleri kullanarak sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine pH, sorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresinin etkileri sistematik olarak incelendi. Çözeltinin pH'sı 2-6 aralığında değiştirilmiş ve kitosan kaplı kaolin boncukları ile Cr(VI) adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olduğu tespit edilmiştir. Denge verilerini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır. Verilerin Langmuir modele uygun olduğu görülmüş ve 120 dk. temas süresince kitosan kaplı kaolin boncukların Cr(VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 31,98 mg/g olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kaolin, Kitosan, Krom, İzoterm.

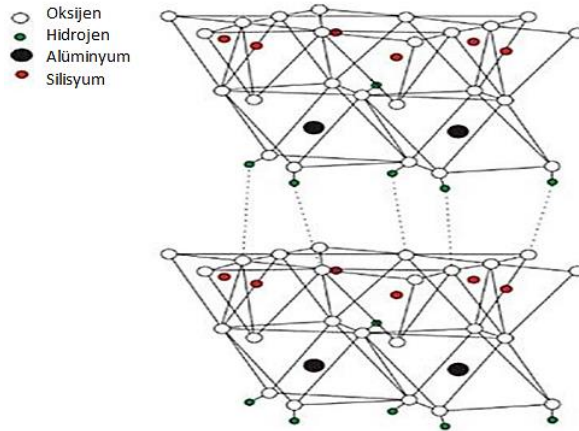
Removal Of Chromium (VI) From Aqueous Solutions Using Chitosan Coated Kaoline Beads As Adsorbent

ABSTRACT: Various physicochemical process such as filtration, ion exchange, chemical precipitation, and membran systems are used in treatment of waste waters including heavy metals. Among these processes, adsorption technique is more economical process and has some advantages over the other techniques. Recently, researchers have many studies on the low cost and easily obtainable adsorbents. In this study, the use of chitosan coated kaoline composite beads as low-cost adsorbent to removal of Cr(VI) ions from the aqueous solutions has been investigated. The effects of pH, sorbent dosage, initial metal concentration and contact time on the adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using the chitosan coated kaoline beads were studied systemically. The pH of the solution was varied over a range of 2-6 and the adsorption of Cr(VI) ions on chitosan coated kaoline beads was determined to be pH-dependent. The Freundlich and Langmuir adsorption isotherm models were applied to describe equilibrium data. The data fitted well with Langmuir model and maximum adsorption capacity of chitosan-coated kaoline beads was determined to be 31,98 mg/g for Cr(VI) at 120 sec. of contact time.

Keywords: Adsorption, Kaoline, Chitosan, Chromium, Isotherm.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Krom, bakır, kurşun gibi ağır metal kirliliği; membran, çöktürme, ters osmoz, indirgeme, filtrasyon, çözücü ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemlerle giderilebilir (Rengaraj ve diğ., 2001; Yurlova ve diğ., 2002; Tao ve diğ., 2014; Benito ve Ruiz, 2002; Ramos ve diğ., 1994). Bu proseslerin maliyetinin yüksek olması, ikincil kirliliğe sebep olması, düşük metal konsantrasyonları için etkili olmamaları gibi dezavantajları vardır. Adsorpsiyon bu metotlarla karşılaştırıldığı zaman, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında daha etkili ve ekonomik olduğu görülmektedir (Altun ve diğ., 2016). Bu sebeple son yıllarda düşük maliyetli adsorbanların araştırılması yönünde çalışmalar artmıştır. Ağır metal gideriminde hindistancevizi kabuğu, üzüm atığı, badem kabukları, doğal killer, kaktüs yaprakları, çamların yaprakları, mısır koçanı, kül-kömür karışımı, silikajeller vb. gibi malzemeler adsorban olarak kullanılabilir. Bu düşük maliyetli adsorban maddeler arasında killer, doğada bol miktarda bulunmaktadır. Ayrıca iyon değişim potansiyeli yüksek olduğu için iyi adsorplama özelliğine sahiptir. Killerin adsorpsiyon yeteneği minerallerinin yapısında sahip oldukları yüklerden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında yapılarının gözenekli olması ve yüzey alanlarının büyük oluşundan kaynaklanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı killer, sulu çözeltilerinden ağır metallerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Killerle yapılan adsorpsiyon işlemleri yaygın olarak kullanılmakta olan aktif karbona kıyasla çok daha ekonomiktir. Kaolin, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineralidir (Bailey, 1980). Kaolin, granit kayalardan elde edilen bir kil türüdür. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ molekül formülüne sahip olup tabakalı yapısı birbirini takip eden $[Si_2O_5]^{2-}$ ve $[Al_2(OH)_4]^{2+}$ tabakalarının istiflenmesiyle oluşur. Kaolinin kristal yapısı bir sekizyüzlü ve bir de dörtyüzlüden oluşan birbirine bağlı iki tabakadan meydana gelmektedir (Şekil 1.).

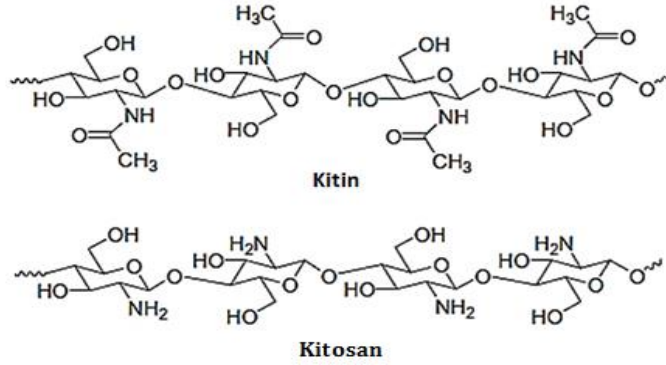


Şekil 1. Kaolinin kristal yapısı (Cheng ve ark., 2012)

Figure 1. The crystal structure of kaolin (Cheng et al., 2012)

Son yıllarda biyobozunur polimer-kil karışımları hazırlanarak bu polimerlerin özellikleri iyileştirilmektedir. Bu amaçla bentonit, montmorillonit, sepiolit gibi killer daha çok tercih edilmektedir. Bu konularda yapılan çalışmalar günümüzde önemli ölçüde artmıştır. Biyobozunur polimer olarak kitosan, bilimsel çalışmalarda büyük ilgi çekmektedir. Kitosan kimyasal yapısı selüloza benzeyen doğada selülozdan sonra en çok bulunan, N-asetil-D-glukopiranoz olup kitinin deasetillenmiş ürünüdür (Demir ve Seventekin, 2009) (Şekil 2). Kitin mikroorganizmalar ve fungi hücre duvarında, böceklerde, yengeç ve karides kabuklu hayvanların dış iskeletlerinde bol miktarda bulunabilen doğal bir polimerdir. Kitosan, biyolojik olarak parçalanabilirliği, toksik olmaması, biyoyumluluğu, doğal olarak elde edilebilmesi, bol bulunması, düşük maliyetli olması, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından üstün özelliklere sahip olmasından dolayı tıp,

ziraat, kozmetik, kağıt ve tekstil başta olmak üzere daha bir çok çeşitli endüstriyel sektörde ve akademik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı (Sajomsang, 2010)

Figure 2. Chemical structures of chitin and chitosan(Sajomsang, 2010)

Son yıllarda yapılan çalışmalarda killer, metal adsorplama kapasitelerini arttırmak için çeşitli modifikatörlerle modifiye edilmektedir. Diğer taraftan kitosan her tekrarlayan birimlerinde reaktif gruplara sahip olmasından dolayı kolayca modifikasyona uğrayabilmektedir. Bu çalışmada kil olarak kaolin, biyobozunur polimer olarak kitosan kullanılmıştır. Adsorbent olarak hazırlanan bu yeni polimer kil kompoziti ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

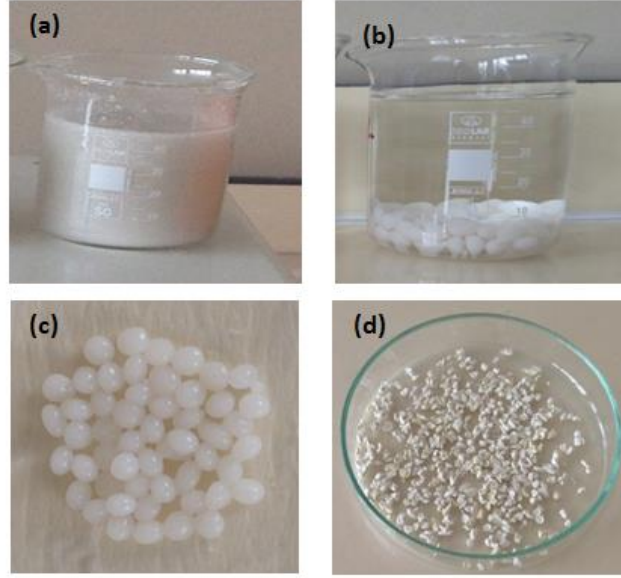
MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)

Materyal (Material)

Bu çalışmada, Merck firmasından temin edilen kaolin ile Sigma Aldrich firmasından temin edilen kitosan adsorban madde hazırlanmasında kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından satın alınmıştır. Deneylerde NaOH, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, K₂Cr₂O₇, 1,5-difenilkarbazit, oksalik asit ve aseton kimyasalları kullanılmıştır. Cr(VI) stok çözeltisi K₂Cr₂O₇'dan hazırlanmıştır.

Kitosan Kaplı Kaolin Boncukları Hazırlanması (Preparation of Chitosan Coated Kaoline Beads)

Kitosan kaplı kaolin boncukları (Kts/Kao) hazırlanmasında kaolin 0,2 M oksalik asitte 12 saat 250 rpm'de çalkalanmıştır. Asitle muamele edilmiş kaolin mavi bant süzgeç kağıdında süzülüş, saf su ile birkaç kez yıkanmış ve etüvde 70 °C'de kurutulmuştur. Diğer taraftan kitosan 0,2 M oksalik asitte 5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan kitosan jeli, 1:1 g kitosan/g kaolin oranında olacak şekilde asitle muamele edilmiş kaolin yavaş yavaş eklenmiş ve 5 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 0,7 M NaOH banyosuna peristaltik pompa ile damlalar halinde 5 cm yükseklikten damlatılmış ve bir gece NaOH banyosunda bekletilerek (Kts/Kao) boncukları elde edilmiştir (Şekil 3.). Oluşan (Kts/Kao) boncukları süzülüş, saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmış ve etüvde 70 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.



Şekil 3. (Kts/Kao) boncukları fotoğrafı **a)** (Kts/Kao) karışımı **b)** NaOH banyosu **c)** yaş hali **d)** kuru hali
Figure 3. Photograph of (Cts/Kao) beads **a)** (Cts/Kao) mixture **b)** NaOH bath **c)** wet **d)** dry

Kesikli Kap Adsorpsiyon Çalışması (Batch Adsorption Studies)

Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisini araştırma için stok Cr(VI) çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak 0,1'er gram (Kts/Kao) boncukları üzerine eklenmiştir. Çalkalayıcıda oda sıcaklığında 2 saat boyunca tutulmuştur. Dengeye gelen Cr(VI)-(Kts/Kao) karışımı süzülerek adsorban ve çözelti ayrılmıştır. Çözelti fazında dengedeki Cr(VI) iyon konsantrasyonu UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile tayin edilmiştir. 0,5 gr 1,5-difenil karbazit 100 ml asetonda çözülmüştür. 1 ml Cr(VI) çözeltisi 1 ml 0,2 N'lik H₂SO₄ ilave edilmiş üzerine 1 ml 1,5-difenil karbazit çözeltisi eklendikten sonra saf su ile 50 ml'ye seyreltilerek 540 nm dalga boyunda okuma işlemi yapılmıştır (Gilcreas ve diğ., 1965; Snell ve Snell, 1959). Adsorban fazında tutulan Cr(VI) konsantrasyonları Eşitlik 1. ile hesaplanmıştır:

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

Bu denklemde C₀ sulu fazdaki başlangıç metal konsantrasyonunu, C_e denge anındaki metal konsantrasyonunu, V sulu fazın hacmini, W ise kuru adsorbanın kütesini göstermektedir. Metal adsorpsiyon miktarları Freundlich ve Langmuir izotermlerinden (Eşitlik 2, 3) faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

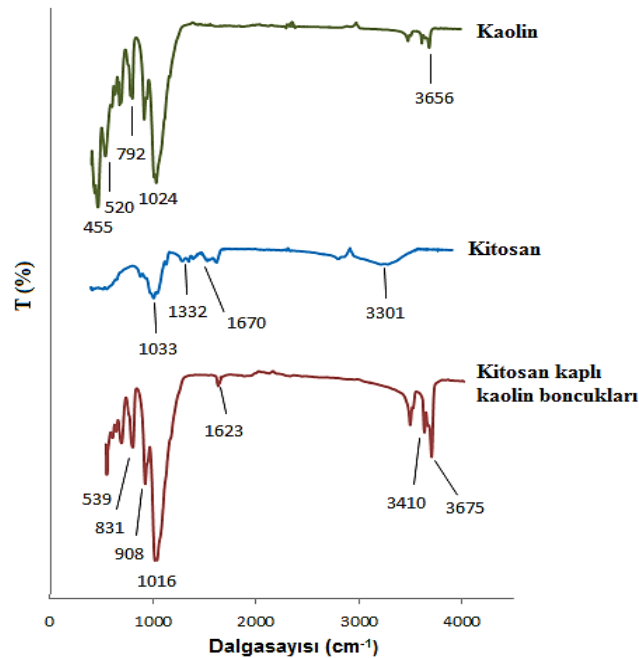
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{K_b A_s} \quad (3)$$

Freundlich izotermindeki n sabit bir değeri, k adsorpsiyon kapasitesini, Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesini, K_b ise adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabiti göstermektedir. İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplanarak, dengede; (Kts/Kao) boncukların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

(Kts/Kao) Karakterizasyonu ((Cts/Kao) Characterization)

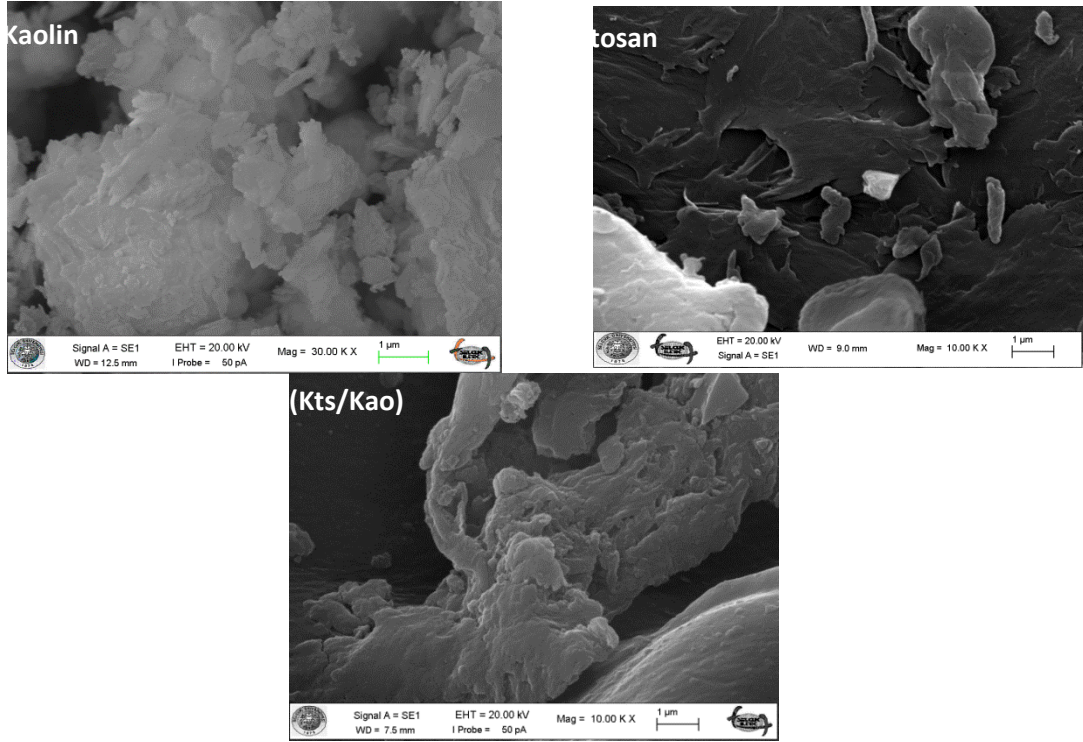
Kitosan, kaolin ve Kts/Kao boncukları FT-IR (Bruker VERTEX 70) spektrumu Şekil 4.'de verilmiştir. Kitosan FTIR spektrumunda; 3378 cm^{-1} 'de geniş bandın yüzeydeki hidsoksil ($-\text{OH}$) gruplarından kaynaklanmaktadır (Tiwari ve Shukla, 2009). 1658 cm^{-1} de $-\text{NH}$ bandından ve 1562 cm^{-1} de $-\text{NH}_2$ eğilme bandlarından kaynaklanmaktadır (Ngha ve Fatinathan, 2008). Kitosan yapısındaki alkol gruplarının COH titreşimlerini 1378 cm^{-1} 'deki band göstermektedir. Diğer taraftan kaolinin FTIR spektrumunda; 3685, 3620 ve 3484 cm^{-1} 'deki bandlar kaolinin Si-O-Al yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerindeki $-\text{OH}$ gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1022 cm^{-1} de gözlenen şiddetli bandlar tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır. 789 cm^{-1} 'de gözlenen band Si-O-Al (oktahedral) bükülme titreşiminin, 533 ve 462 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar ise Si-O-Si bükülme titreşimlerine aittir (Sari ve Tuzen, 2014). Kts/Kao boncukları FTIR spektrumunda ise; 3675 cm^{-1} 'de geniş band yüzeydeki hidroksil $-\text{OH}$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 3477 cm^{-1} deki pik amin fonksiyonel gruplarındaki $-\text{N}-\text{H}_2$ gerilim titreşimini göstermektedir. 1655 cm^{-1} deki bantlar amid grubundaki $-\text{N}-\text{H}_2$ gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır (Ngha ve Fatinathan, 2008; Zhou ve diğ., 2014). 1031 cm^{-1} civarındaki bant kitosan yapısındaki C-N gerilme titreşiminden ve 908 ve 831 cm^{-1} 'deki bantlar, kaolin yapısındaki $-\text{Si}-\text{OH}$ ve $-\text{Al}(\text{OH})_3$ gerilme titreşimlerine, 539 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar ise Si-O-Si bükülme titreşimlerine aittir (Sari ve Tuzen, 2014).



Şekil 4. Kaolin, Kitosan ve (Kts/Kao) FTIR spektrumu

Figure 4. FTIR Spectra of chitosan, kaolin and (Cts/Kao)

Çalışmada kullanılan (Kts/Kao) kompozitinin yüzey yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ZEİSS LS-10) ile incelenmiş ve Şekil 5'de görüntüleri verilmiştir. (Kts/Kao) yüzeyindeki porlu gözenek mikrofotografikte açıkça görünmektedir. Kompozitin iç yüzeyi ve dış yüzeyi benzer yapıdadır ve yüzey morfolojisi birbirine benzemektedir. Şekil 5'de kitosanın yüzeyinin girinti çıkıntı ve oyukların az olduğu görülmektedir. Kompozit oluşturulduktan sonraki SEM görüntüsünde ise hazırlanan kompozitin yapısındaki kitosanın lifli yapısıyla kaolinin girinti çıkıntılı yapısı ile yeni tabakalı girinti çıkıntılı bir yapı oluşturularak kitosana kıyasla yüzey alanının arttığı görülmektedir.

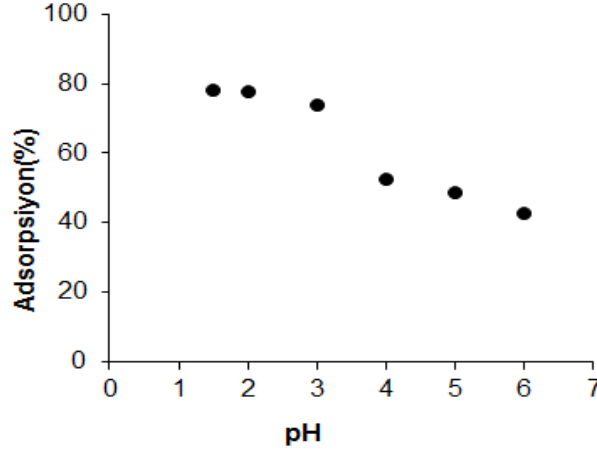


Şekil 5. SEM görüntüleri

Figure 5. SEM images

Çözelti pH'ının Etkisi (Effect of solution pH)

Kesikli kap çalışmalarının başlangıç kısmında (Kts/Kao) boncukları ile sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılmasında çözelti pH'ının etkisi incelenmiştir. Hazırlanan bu çözeltilerin pH'ları 0,1 M'lik HCl ve 0,1 M'lik NaOH çözeltileri ile 2,0-6,0 arasında ayarlanmıştır. Adsorbanın Cr(VI) adsorplama miktarı çözeltinin pH'sından çok etkilendiği görülmüştür.



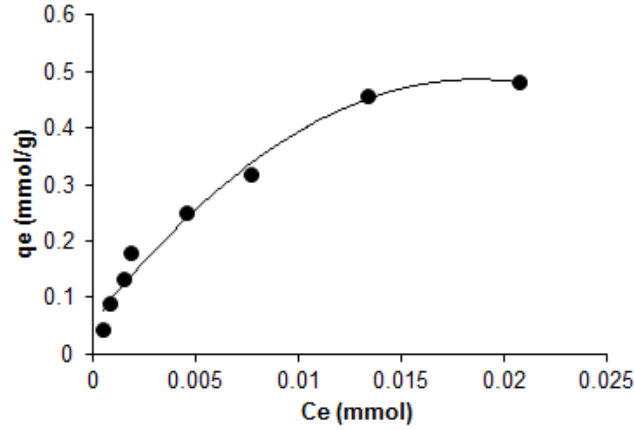
Şekil 6. (Kts/Kao) boncuklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'nin etkisi (Adsorpsiyon şartları: Cr(VI) konsantrasyonu, 10^{-3} mol/L; adsorbent dozu, 2g/L; temas süresi, 2 saat; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Figure 6. Effect of pH on the adsorption of Cr(VI) by (Kts/Kao) beads. (Adsorption conditions: concentration of Cr(VI), 10^{-3} mol/L; adsorbent dosage, 2g/L; contact time, 2 h; temperature, 25 ± 1 °C).

Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine çözelti pH'sının etkisi, Şekil 6'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH 2,0 civarında gerçekleşmiştir. pH < 2 değerinde dahi Cr(VI) tutunması yüksek olup pH > 3 da metal tutunması %75'den %50 civarına hızla düşmüştür. Kompozit adsorbant bünyesinde bulunan amino ve hidroksil grupları, metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkilidir (Teng ve diğ., 2001). Cr(VI) adsorpsiyonunda yüzey adsorpsiyonu, iyon değiştirme, kimyasal adsorpsiyon ve kompleks oluşum gibi mekanizmalar da olmaktadır. Cr(VI) asidik ortamda Cr(III)'e dönüşerek adsorbantta bulunan fonksiyonel gruplarındaki protonları sökerek adsorbant yüzeyine katılmaktadır. Yang ve diğ. (2016) hazırladıkları manyetik kitosan adsorbantı ile Cr(VI) uzaklaştırma pH çalışmasında, ortam pH'ını 3-5 arasında değiştirmişler ve bizim çalışmamıza benzer sonuçlar bulmuşlardır.

Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherm)

Cr(VI) gideriminde $K_2Cr_2O_7$ 'den hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler (Kts/Kao) boncukları ile muamele edilerek, adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve çözeltide kalan Cr(VI) miktarları UV-Vis. spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Cr(VI) iyonlarının (Kts/Kao) boncukları üzerindeki adsorpsiyonu; Şekil 7.'de kompozit adsorbant üzerindeki adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi gram (Kts/Kao) miktarının adsorplayabildiği Cr(VI) miktarının çözelti ortamında kalan Cr(VI) miktarına karşı grafik çizilerek elde edilmiştir.



Şekil 7. (Kts/Kao) adsorpsiyon izotermi (Adsorpsiyon şartları: adsorban dozu, 2g/L; pH 2; temas süresi, 2 saat; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Figure 7. Adsorption isotherm for (Kts/Kao) (Adsorption conditions: adsorbent dosage, 2g/L; pH 2; contact time, 2 h; temperature, 25 ± 1 °C).

Cr(VI) iyonlarının (Kts/Kao) ile adsorpsiyonu sonucu hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 1 de verilmiştir. Freundlich izotermi için, Eşitlik 2 kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır. Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken, n sabit bir değerdir. $1/n$ değerinin 0.1–1.0 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğu anlamına gelmektedir. (Erdem ve diğ., 2004). $1/n$ değeri 0,60'dır ve (Kts/Kao)'nin Cr(VI) adsorplamaya elverişli olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermi için ise Eşitlik 3 kullanılarak A_s ve K_b parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Sonuçlardan proses için Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre (Kts/Kao) boncuklarının maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 31,98 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak; Kts/Kao boncuklarının literatürdeki çoğu adsorbana göre daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu için Cr(VI) gideriminde uygun adsorban olabileceği düşünülebilir.

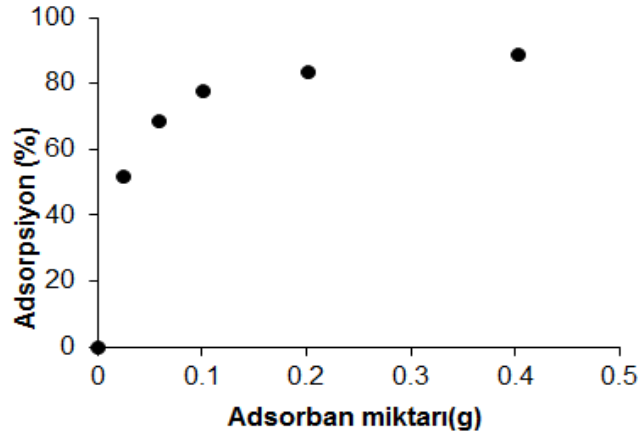
Tablo 1. (Kts/Kao) boncuklarının Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Table 1. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption of Cr(VI) on (Kts/Kao) beads

Langmuir			Freundlich		
A_s	K_b	R^2	k	n	R^2
0.62	2.64	0.982	5.98	1.66	0.953

Adsorban Miktarının Etkisi (Effect of Adsorbent Amount)

Hazırlanan Cr(VI) çözeltileri farklı miktarlarda (0,025-0,4g) tartılan (Kts/Kao) boncukları ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 8'da adsorban miktarına karşı Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken Cr(VI) iyonları adsorpsiyonu artmakta, belirli bir değerden sonra bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu plato değerinden sonra adsorban miktarının artması adsorpsiyonu önemli derecede etkilememektedir.



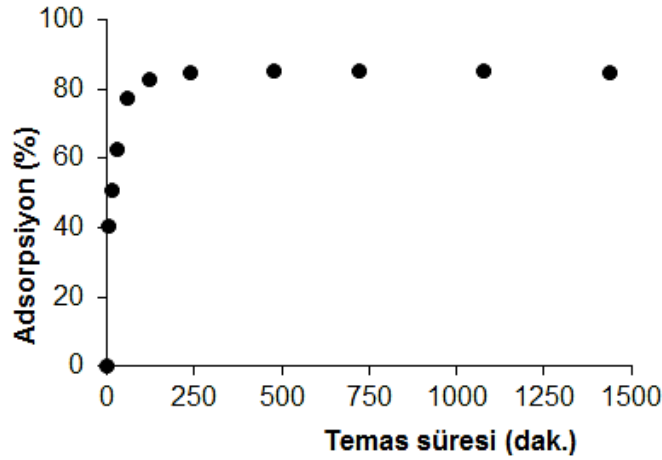
Şekil 8. (Kts/Kao) boncuklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (Adsorpsiyon şartları: Cr(VI) konsantrasyonu, 10^{-3} mol/L; pH 2; temas süresi, 2 saat; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Figure 8. Effect of adsorbent amount on the adsorption of Cr(VI) by (Kts/Kao) beads. (Adsorption conditions: concentration of Cr(VI), 10^{-3} mol/L; pH 2; contact time, 2 h; temperature, 25 ± 1 °C).

Mekonnen ve diğ. (2015) ve Al-Afy ve diğ. (2014) ise farklı adsorban miktarına karşı Cr(VI) uzaklaştırma çalışmalarında adsorpsiyonun önce hızlı arttığını belirli bir değerden sonra bir plato değerinden sonra sabit kaldığı görülmüştür. Şekil 8.'de görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının (Kts/Kao) ile adsorpsiyonu 0,1 grama kadar artmıştır. (Kts/Kao) için Cr(VI) adsorban miktarının artırılması ile % 50-82 adsorpsiyon görülmüştür. Yapılan çalışma sonucu optimum adsorban miktarı 0,1 gram olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır ve verim yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Cr(VI) giderimindeki artış, adsorban miktarının artırılması ile daha fazla yüzey alanı oluşacağından adsorplanan Cr(VI) miktarının artışına dayandırılabilir (Özer ve diğ., 1997; Hamadi ve diğ., 2004). Elde edilen sonuçlar literatürde farklı adsorbanlarla yapılan çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Guo ve diğ., 2002).

Temas Süresinin Etkisi (Effect of contact time)

Cr(VI) çözeltisi üzerine (Kts/Kao) ilave edilerek 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 1080 ve 1440 dk. temas süreleri boyunca metal tutma miktarları incelenmiştir. Çalışmanın temas süresine karşı yüzde adsorpsiyon grafiği Şekil 9'de görülmektedir. Zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir plato değerine ulaştığı ve plato değerinden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 9. (Kts/Kao) boncuklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi (Adsorpsiyon şartları: Cr(VI) konsantrasyonu, 10^{-3} mol/L; pH 2; adsorban dozu, 2g/L; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Figure 9. Effect of contact time on adsorption of Cr(VI) by (Kts/Kao) beads. (Adsorption conditions: concentration of Cr(VI), 10^{-3} mol/L; pH 2; adsorbent dosage, 2g/L; temperature, 25 ± 1 °C).

Şekil 9'da görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının (Kts/Kao) boncukları ile tutulmasında dengeye 120 dakikada erişilmiştir. Reaksiyonun 5-30 dakika arasında Cr(VI) adsorplanması hızla artmış, 30-120 dakika arasında artış yavaşlamış ve 120 dakikada dengeye ulaşılmıştır. Başta adsorpsiyonun hızlı olması, ilk aşamada Cr(VI) iyonlarının tutulması için kompozit yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması sebebiyle Cr(VI) iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebilmesinden kaynaklanmaktadır. İlk aşamadan sonra adsorpsiyonun daha yavaş gerçekleşmesi ise yüzeydeki merkezlerin işgal edildikçe Cr(VI) iyonlarının iç yüzeye daha yavaş difüzyonu sebebiyle olabilir (Ghaedi ve diğ., 2012). Belirli bir süreden sonra adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesine ulaşıldığı için temas süresinin artmasıyla verimde herhangi bir değişikliğin olmaması dengenin kurulduğu gösterir. 120 dakikadan sonra temas süresinin arttırılması ile adsorpsiyonda fazla bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bundan dolayı (Kts/Kao) boncukları adsorban olarak kullanıldığında Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum temas süresi 120 dk. olarak belirlenmiştir. Bu durum temas süresinin adsorpsiyon prosesini belli bir değere kadar etkilediğini göstermektedir (Akgül ve diğ., 2006). Popuri ve diğ. (2009) temas süresine karışı ağır metal uzaklaştırma çalışmalarını yaparken adsorpsiyonun önce hızlı arttığını ve yaklaşık 180 dakika civarında bir plato değerine ulaştığı belirlemiştir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, (Kts/Kao) kompoziti hazırlanmış ve Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. Zaman çalışmaları incelendiğinde 120 dakika sonra adsorplanacak Cr(VI) miktarının yaklaşık yarısı ilk 5-30 dakikada adsorplandığı görülmüştür. Başka bir deyişle adsorplanma başlangıçta çok hızlıdır. 120 dakikadan sonra ise denge derişiminde önemli bir değişiklik olmadığı için dengeye gelme süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. (Kts/Kao)'un Cr(VI) adsorpsiyonunun asidik şartlarda çok daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0,1 gram olarak belirlenmiştir. Kts/Kao üzerinde Cr(VI) adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir denklemlerinde değerlendirilmiş bu izoterm modellerinin adsorpsiyon sabitleri Tablo 1.'de verilmiştir. İki model için bulunan R^2 değerleri incelendiğinde Kts/Kao üzerinde Cr(VI)'nın adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uyduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeli genellikle belirli sayıda benzer yerler içeren yüzeyler üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir (Jain, 2001). Maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 31.98 mg/g olarak

bulunmuştur. Sonuçlardan, hazırlanan çevre dostu (Kts/Kao) kompoziti ile sulu ortamlardan yüksek verimlilikle Cr(VI) iyonlarının giderilebileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., Yürüm, Y., 2006, "Removal of Silver (I) from Aqueous Solutions with Clinoptilolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 94, pp. 99-104.
- Al-Afy, N., Hijazi, A., Rammal, H., Reda, M., Annan, H., Toufaily, J., 2013, "Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Lebanese Prunusavium Stems" *American Journal of Environmental Engineering*, Vol. 3, pp. 179-186.
- Altun, T., Parlayıcı, S., Pehlivan, E., 2016, "Hexavalent Chromium Removal Using Agricultural Waste Rye Husk", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 17748-17756.
- Bailey, S.-W., 1980, "Structures of Layer Silicates, In: Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification (eds. G.W.Brindley and G.Brown)", *ch.1, Mineralogical Society*, London.
- Benito, Y., Ruiz, M.L., 2002, "Reverse Osmosis Applied to Metal Finishing Wastewater", *Desalination*, Vol. 142, pp. 229-234.
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., Frost, R. L., 2012, "The Thermal Behavior of Kaolinite Intercalation Complexes-A review", *Thermochimica Acta*, Vol. 545, pp. 1-13.
- Demir, A., Seventekin, N., 2009, "Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları", *Tekstil Teknolojileri, Elektronik Dergisi*, Vol. 3, pp. 92-103.
- Erdem, E., Karapınar, N., Donat, R., 2004, "The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, pp. 309-314.
- Ghaedi, M., Biyareh, M. N., Kokhdan, S. N., Shamsaldini, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., Shahriyar, S., 2012, "Comparison of the Efficiency of Palladium and Silver Nanoparticles Loaded on Activated Carbon and Zinc Oxide Nanorods Loaded on Activated Carbon as New Adsorbents for Removal of Congo Red from Aqueous Solution: Kinetic and Isotherm Study", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 32, pp. 725-734.
- Gilcreas F. W., Tarars M. J., Ingols R. S., 1965, "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater", *12th ed. New York, American Public Health Association (APHA) Inc.*, 213 s.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H., 2002, " Adsorption of Cr(VI) on Micro- and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbon", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp.132-137.
- Hamadi, N. K., Swaminathani, S., Chen, X. D., 2004, "Adsorption of Paraquat Dichloride from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Used Tire", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 112, pp. 133-141.
- Jain, C. K., 2001, "Adsorption of Zinc Onto Bed Sediments of the River Ganga; Adsorption Models and Kinetics", *Hydrological Sciences Journal des Sciences Hydrologiques*, Vol. 46, pp. 419-434.
- Mekonnen, E., Yitbarek, M., Soreta, T. R., 2015, "Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr(VI) onto Some Selected Local Adsorbents", *South African Journal of Chemistry*, Vol. 68, pp. 45-52.
- Ngah, W. S., Fatinathan, S., 2008, "Adsorption of Cu(II) İons in Aqueous Solution Using Chitosan Beads, Chitosan-GLA Beads and Chitosan-Alginate Beads", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 143 No. 1-3, pp. 62-72.
- Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.-İ., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A., 1997, "Demir (III) İyonlarının Schizo-meris leibleinii'ye Adsorpsiyonu", *Doğa -Tr. J. of Eng. and Env. Sci.* Vol. 21, pp. 183-188.
- Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M., Abburi, K., 2009, "Adsorptive Removal of Copper and Nickel İons from Water Using Chitosan Coated PVC Beads", *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 194-199.
- Ramos, R.-L., Juarez Martinez, A., Guerra Coronado, R.-M., 1994, "Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on Activated Carbon", *Water Science and Technology*, Vol. 30 (9), pp. 191-197.

- Rengaraj, S., Yeon, K. H., Moon, S. H., 2001, "Removal of Chromium from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins", *Journal of Hazardous Materials*, , Vol. 87, pp. 273–287.
- Sajomsang, W., 2010, "Synthetic Methods and Applications of Chitosan Containing Pyridylmethyl Moiety And Its Quaternized Derivatives: A review", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 80 (3), pp. 631-647.
- Sari, A., Tuzen, M., 2014, "Cd(II) Adsorption from Aqueous Solution by Raw and Modified Kaolinite", *Applied Clay Science*, pp. 63–72.
- Snell, F. D., Snell C. T., 1959, *Colorimetric Method of Analysis*, 2, third ed. D. Van Nostrand Company, New York, Toronto.
- Tao, H., Chao, Y., Xue-hui, R., Ji-de, W., Chun-ge, N., Xin-tai, S., 2014, "Facile Additive-Free Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles for Efficient Adsorptive Removal of Congo Red and Cr(VI)". *Applied Surface Science*, Vol. 292, pp. 174–180.
- Teng, W. L., Khor, E., Tan, T. K., Lim, L. Y., Tan, S. C., 2001, "Concurrent Production of Chitin from Shrimp Shells and Fungi", *Carbohydrate Research*, Vol. 332, pp. 305–316.
- Tiwaril, A., Shukla, S. K., 2009, "Chitosan-g-polyaniline: A Creatine Amidinohydrolase Immobilization Matrix for Creatine Biosensor", *Express Polymer Letters*, Vol. 3, No. 9, pp. 553–559.
- Yang W. C., Tang Q. Z., Dong S. Y. , Chai L. Y., Wang H. Y., 2016, "Single-Step Synthesis of Magnetic Chitosan Composites and Application for Chromate (Cr(VI)) Removal", *Journal of Central South University*, Vol. 23, pp. 317–323.
- Yurlova, L., Kryvoruchko, A., Kornilovich, B., 2002, " Removal of Ni (II) Ions from Wastewater by Micellar-Enhanced Ultrafiltration", *Desalination*, Vol. 144, pp. 255–260.
- Zhou, Z., Lin, S., Yue, T., Lee, T. C., 2014, "Adsorption of Food Dyes from Aqueous Solution by Glutaraldehyde Cross-Linked Magnetic Chitosan Nanoparticles", *Journal of Food Engineering*, Vol. 126, pp. 133–141.