

## Kitosan Kaplı Muz Kabuğu Boncukları ile Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Giderimi

\*<sup>1</sup>Şerife Parlayıcı

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Konya  
serife842@hotmail.com

Geliş Tarihi: 2017-09-12 Kabul Tarihi: 2018-01-21

### Öz

Bu çalışmada glutaraldehitle çapraz bağlanmış kitosan kaplamalı muz kabuğu (KMK) performansı, sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu ile araştırılmıştır. Farklı deneysel parametrelerin; Cr (VI) iyonlarının farklı konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı ve temas süresinin etkileri değerlendirilmiştir. Çözeltide kalan Cr (VI) konsantrasyonu difenilkarbazit ajanı kullanılarak UV-Vis. spektrofotometresi ile belirlenmiştir. KMK boncuklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonunda optimum pH değeri 2.0 olarak bulunmuştur. KMK kullanılarak Cr(VI) maksimum giderimleri, pH 2, temas süresi 1 saatte, % 90,2 olarak elde edilmiştir. Çeşitli fonksiyonel gruplar FTIR analiziyle tanımlanmıştır. Adsorpsiyon deneyi denge verilerinin Langmuir modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. KMK için Cr(VI) maksimum adsorpsiyon kapasitesi 102 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar, Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için KMK'nın uygun adsorban olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, Kitosan, Muz kabuğu, Krom, İzoterm

## Chromium(VI) Removal From Aqueous Solutions by Chitosan Coated Banan Peel Beads

\*Şerife Parlayıcı

Department of Chemical Engineering, Selçuk University, Campus, Konya  
serife842@hotmail.com

### Abstract

In this study, the performance of a cross-linked chitosan coated banana peel (CBP), which has been cross-linked with glutaraldehyde, has been investigated for the adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions. The influence of different experimental parameters; different concentration of Cr(VI) ions, pH, adsorbent amount and contact time was evaluated. The concentration of Cr(VI) in residual solution was identified by a UV-Vis spectrophotometer using a diphenylcarbazide reagent. pH 2.0 was found to be an optimum pH for Cr(VI) adsorption onto CBP beads. The maximum removal efficiencies were obtained 90.2 % for Cr(VI) by using CBP, at a pH 2, contact time of 1h. Various active functional groups were identified by FTIR analysis. The adsorption experimental equilibrium data was found to best fit to the Langmuir mode. Maximum adsorption capacity of CBP was determined to be 102 mg/g. Results showed that CBP is favourable adsorbent for the adsorption of Cr(VI) ions.

**Keywords:** Adsorption, Chitosan, Banana peel, Chromium, Isotherm.

### 1. GİRİŞ

Ağır metal iyonlarını içeren endüstriyel atık sular günümüzde hem insan sağlığı hem de tüm ekosistem için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [1-

3]. Bazı metal bileşiklerini kullanılmaları gereği direkt veya doğal jeokimyasal olaylarla çevreye yayılır ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Ağır metal kaynaklı kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Endüstriyel prosesler sonucu oluşan bu

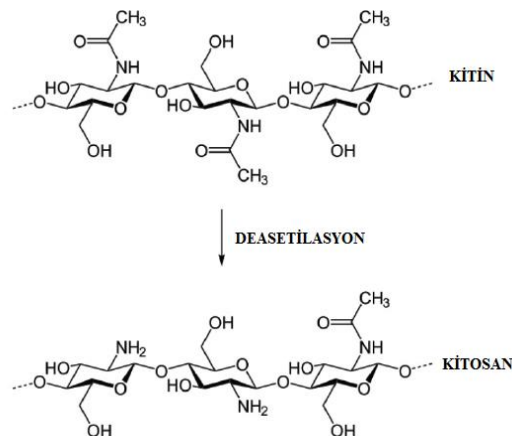
Sorumlu Yazar : Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Konya, serife842@hotmail.com

atık suların doğal sulara deşarj edilmesinden önce ön ve ikincil olmak üzere bir dizi arıtım işlemi gerçekleştirilmektedir. Araştırmacılar atık suların arıtılmasında en uygun süreçlerin geliştirilmesi için birçok çalışmalar yürütmektedirler. Krom, kobalt, arsenik, bakır, kurşun gibi ağır metal iyonlarının arıtımında membran, kimyasal çöktürme, ters osmoz, indirgeme, filtrasyon, çözücü ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [4-6]. Bu proseslerin maliyetinin yüksek olması, ikincil kirliliğe sebep olması, düşük metal konsantrasyonları için etkili olmamaları gibi dezavantajları vardır. Araştırmacılar arıtma yöntemlerinde pahalı sistemler yerine alternatif, ucuz ve etkili yöntemler arayışına girmişlerdir. Adsorpsiyon bu metotlarla karşılaştırıldığı zaman, ağır metallerin atık suların uzaklaştırılmasında daha etkili ve ekonomik olduğu görülmektedir [7-10]. Ayrıca adsorpsiyonda kullanılan adsorbanın de ucuz ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması gerekmektedir [11]. Bu sebeple son yıllarda düşük maliyetli adsorbanların araştırılması yönünde çalışmalar artmıştır.

Günümüzde çevre kirliliğinin giderek artması sebebiyle, herhangi bir şekilde kullanım dışı kalan bazı atıklar, çeşitli işlemlerden geçirilerek yeniden değerlendirilmek üzere yeni ham maddeye dönüştürülmeleri önem kazanmıştır. Kirleticilerin bir kısmı, yakılarak veya depo edilerek uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu metotların ekolojik sistem üzerinde ciddi etkileri bulunmaktadır. Son yıllarda bu tip atıklar adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak kullanılarak geri kazanılmakta. Bitkilerin işlenmeyen kısımları veya bitkisel ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar, doğada bol miktarda bulunmaktadır. Adsorban üretiminin düşük maliyetli oluşu önemli bir avantajdır. Bu nedenlerden dolayı adsorban olarak bitkisel atıkların kullanılması gittikçe önem kazanmakta ve literatürde bu alanda yapılan çalışmalar artmaktadır. Ağır metal gideriminde portakal kabuğu, kaktüs yaprağı, yer fıstığı kabuğu, arpa samanı, hindistan cevizi kabuğu, mısır koçanı, çamların yaprakları, ayçiçek sapı vb. gibi malzemeler adsorban olarak kullanılabilir [3,12-14].

Adsorpsiyon prosesinde adsorban olarak biyobozunur polimerik partikül kullanımı yeni yaklaşımlardandır. 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 [15] (Şekil 1). Kitosan, bol bulunması, biyobozunurluğu, toksik

olmaması, doğal olarak elde edilebilmesi, alerjik olmaması, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından üstün özelliklere sahip olmasından dolayı tıp, ziraat, kağıt ve tekstil başta olmak üzere daha bir çok çeşitli endüstriyel sektörde ve akademik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı [16]

Doğal malzemelerin ağır metalleri giderimi uzun süredir bilinmekte ve düşük maliyetinden dolayı adsorban olarak kullanımı önemini korumaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bitkisel atıklar, ağır metal adsorplama kapasitelerini arttırmak için farklı modifikatörlerle modifiye edilmektedir. Diğer taraftan adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için biyobozunur polimer olarak kullandığımız kitosan her tekrarlayan birimlerinde reaktif gruplara sahip olmasından dolayı kolayca modifikasyona uğrayabilmektedir. Bu çalışmada bitkisel atık olan muz kabuğu, glutaraldehit çapraz bağlayıcılığında kitosan ile kompozitlenilerek boncuk hazırlanması ve hazırlanan bu yeni adsorban ile sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderilmesi araştırılmıştır.

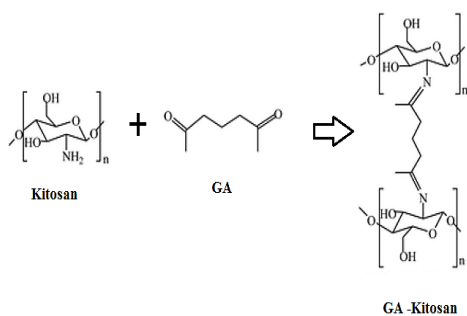
## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada, Sigma Aldrich firmasından temin edilen kitosan adsorban madde hazırlanmasında kullanılmıştır. Muz kabukları ise Türkiye, Konya'daki yerel marketten satın alınan muzların kabukları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından satın alınmıştır. Deneysel NaOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1,5-difenilkarbazit, oksalik asit ve aseton kimyasalları kullanılmıştır. Cr(VI) stok çözeltisi K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'dan hazırlanmıştır.

## 2.2. Metot

Kitosan kaplı muz kabuğu boncuklarının hazırlanmasında kullanılmak üzere marketten satın alınan muzların meyve kısmı ayrıldıktan sonra kabukları 60 oC etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar öğütücüde öğütüldükten sonra elek analizi yapılarak 125 mesh boyutlandırılmıştır. Öğütülen muz kabuğu önce 0,1 M HCl ile daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Hazırlanan muz kabukları % 2'lik asetik asitte 12 saat 200 rpm'de çalkalanmıştır. Asitle muamele edilmiş muz kabuğu mavi bant süzgeç kağıdında süzülümüş, saf su ile birkaç kez yıkanmış ve etüvde 60 oC'de kurutulmuştur. Diğer taraftan kitosan % 2'lik asetik asitte 5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan kitosan jeline, g kitosan/g muz kabuğu 1:1 oranında olacak şekilde asitle muamele edilmiş toz halindeki muz kabuğu yavaş yavaş eklenmiş ve 5 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 0,5 M NaOH banyosuna peristaltik pompa ile 5 cm yükseklikten damlalar halinde damlatılmış ve bir gece NaOH banyosunda bekletilerek boncuklar oluşturulmuştur. Oluşturulan boncuklar saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Kitosan ile kovalent bağ oluşturup daha sağlam bir yapı oluşturmak aynı zamanda yapıda fonksiyonel grup sayısını arttırmak için gluteraldehit ile boncuklar muamele edilmiştir (Şekil 2.). Boncuklar üzerine 3 ml gluteraldehit ve 100 ml metanol eklenmiş, çeker ocakta 60-70 oC'de 30 dk muamele edilmiştir. Hazırlanan kompozit boncuklar etüvde 70 oC'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.



Şekil 2. Kitosan ve glutaraldehidin çapraz bağlanması

Konsantrasyon değişiminin Cr(VI) adsorpsiyona etkisini araştırma için, 1000 ppm'lik stok K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda çözelti serisi hazırlanmıştır. Çözeltilere 0,1'er gram KMK boncukları eklenilip, çalkalayıcıda oda sıcaklığında 1,5 saat boyunca çalkalanmıştır. Dengeye gelen Cr(VI)-KMK 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 1mL 0,2 N'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 [17]. Adsorban fazında tutulan Cr(VI) konsantrasyonları Eşitlik 1. ile hesaplanmıştır:

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

Burada; C<sub>0</sub> başlangıç metal konsantrasyonunu, C<sub>e</sub> denge anındaki metal konsantrasyonunu, V çözeltinin hacmini, W ise adsorbanın kütlesini göstermektedir. Metal adsorpsiyon miktarları Freundlich, Langmuir, Scathard ve D-R izoterminden (Eşitlik 2, 3, 4, 5) faydalanılarak hesaplanmıştır.

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

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

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4)$$

$$q_e / C_e = Q_s K_s - q_e K_s \quad (5)$$

D-R izotermdeki q<sub>e</sub>; denge anında adsorplanan madde miktarını, q<sub>m</sub>; adsorpsiyon kapasitesini, β; ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabiti, ε; Polanyi potansiyelini; R, ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K), T; sıcaklığı göstermektedir. Scatchard eğri analizindeki, q<sub>e</sub>; adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplana metal iyonu miktarını, C<sub>e</sub>; adsorban ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonunu, Q<sub>s</sub>; adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K<sub>s</sub>: bağlanma sabitini ifade etmektedir. Freundlich izotermdeki n sabit bir değeri, k adsorpsiyon kapasitesini, Langmuir izotermdeki A<sub>s</sub> adsorpsiyon kapasitesini, K<sub>b</sub> ise adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabiti göstermektedir.

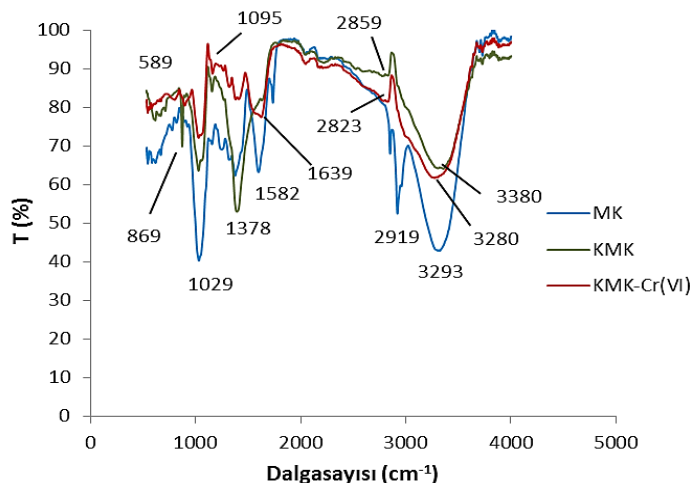
İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplanarak, dengede; KMK boncukların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir. Langmuir izotermdeki A<sub>s</sub> adsorpsiyon kapasitesi, K<sub>b</sub> sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. KMK Karakterizasyon

Muz kabuğu, KMK ve KMK boncuklarının Cr(VI) yüklü halinin FT-IR (Bruker VERTEX 70) spektrumu Şekil 3.'de verilmiştir. Diğer taraftan muz kabuğunun FTIR spektrumunda; 3293 cm<sup>-1</sup> olan geniş bant yüzeydeki O-H gruplarının gerilme titreşimlerine ait bant, 2919 cm<sup>-1</sup>'de ise alifatik C-H gerilim bantları alifatik yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. 1582 cm<sup>-1</sup> arasında COOH gerilme titreşimlerinin kuvvetli pikleri ve 1357 cm<sup>-1</sup>' civarında -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> eğilme ve deformasyon titreşimlerine işaret eder. 1029 cm<sup>-1</sup> civarında bulunan oldukça şiddetli C-O titreşim piki ise ligninin varlığını desteklemektedir [18]. Aromatik C-H ve C-C

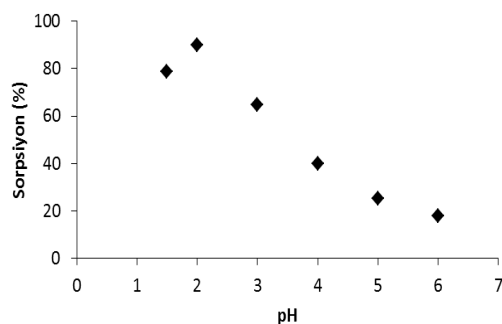
bağları orta ve zayıf olarak 900-500 cm<sup>-1</sup> arasındaki bölgede görülmektedir. KMK boncukları FTIR spektrumunda ise; 3397 cm<sup>-1</sup>'deki pik amin fonksiyonel gruplarındaki -N-H<sub>2</sub> gerilim titreşimini, kitosan yapısından gelen alkol gruplarının COH titreşimlerini 1378 cm<sup>-1</sup>deki bant ve 1654 cm<sup>-1</sup>deki bantlar amid grubundaki -N-H<sub>2</sub> gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır [19,20]. 1095 cm<sup>-1</sup>'de glutaraldehit formuna karşılık gelen eter grubunun kanıtını göstermektedir [21,22]. KMK boncukları Cr (IV) ile yüklenmesiyle, -OH bandı 3380 cm<sup>-1</sup>'den 3280 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. -CH gerilme bandı da 2859 cm<sup>-1</sup>'den 2823 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. FT-IR spektrumlarındaki değişiklikler, adsorban maddede bulunan fonksiyonel grup ile Cr (VI)'nın adsorplandığını doğrulamaktadır.



Şekil 3. Muz kabuğu, KMK ve KMK-Cr (VI) FTIR spektrumu

#### 3.2. Çözelti pH'nın Etkisi

KMK boncukları ile sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılmasında çözelti pH'nın etkisi incelemek için 0,1 M'lik HCl ve 0,1 M'lik NaOH çözeltileri ile pH değerleri 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0'ya ayarlanmıştır. Adsorbanların Cr(VI) iyonlarını adsorplama performansına ortam pH'nın etkisi Şekil 4'te görülmektedir. KMK ile Cr(VI) adsorplama miktarı çözeltinin pH'sından etkilendiği görülmüştür.

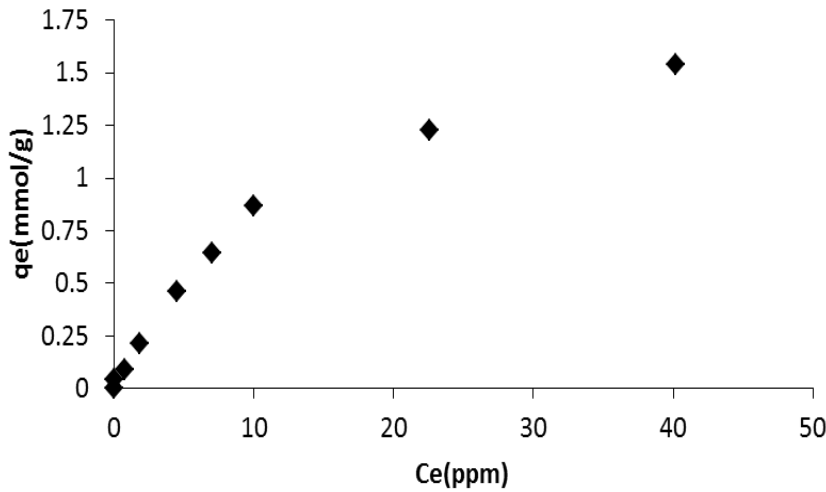


Şekil 4. KMK boncuklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (Adsorpsiyon şartları: Cr(VI) konsantrasyonu, 100 ppm; adsorban dozu, 2g/L; temas süresi, 1 saat; sıcaklık, 25 ± 1 °C)

Şekilde de görüldüğü gibi pH 2,0 civarında maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. pH < 2 değerinde dahi Cr(VI) tutunması yüksek olup pH > 3 de metal tutunması % 90'dan % 64 civarına hızla düşmüştür. Hazırlanılan KMK kompozitinin yapısında bulunan amino ve hidroksil grupları, metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkilidir [23]. Cr(VI) adsorpsiyonunda yüzey adsorpsiyonu, iyon değiştirme, kimyasal adsorpsiyon ve kompleks oluşum gibi mekanizmalar da olmaktadır. Cr(VI) asidik ortamda Cr(III)'e dönüşerek adsorbanda bulunan fonksiyonel gruplarındaki protonları

sökerek adsorban yüzeyine katılmaktadır. Diğer taraftan Cr(VI) iyonları ortam pH'sı 4.0'ün altındaki durumlarda,  $\text{HCrO}_4^-$  kompleksi şeklinde baskın iken, pH=9.0'da ise,  $\text{CrO}_4^{2-}$  formu daha baskındır [24]. Düşük pH değerlerinde, adsorban yapısında ortamdaki hidrojen iyonlarının yoğunluğundan dolayı pozitif yüklü merkezler artmıştır. Cr (VI) giderimi bu merkezlere anyonik formda bulunan Cr (VI) iyonlarının elektrostatik olarak bağlanmaları ile açıklanabilir.

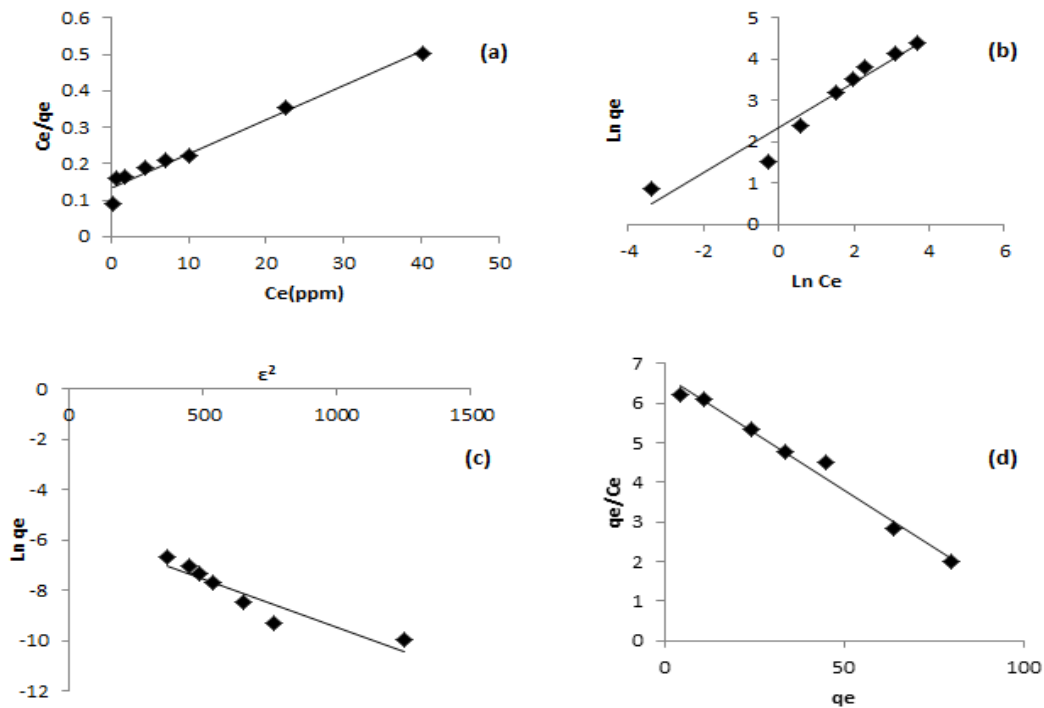
### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 5. KMK adsorpsiyon izotermi (Adsorpsiyon şartları: adsorban dozu, 2g/L; pH 2; temas süresi, 1 saat; sıcaklık,  $25 \pm 1$  °C).

KMK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisini belirlemek için 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 ppm değerleri seçilmiştir.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'den hazırlanılan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler 2 g/L dozda KMK boncukları ile muamele edilerek, adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve çözeltide kalan Cr(VI) miktarları UV-Vis. spektrofotometresi ile tayin

edilmiştir. KMK boncukları ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu; Şekil 5.'de KMK üzerindeki adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi gram KMK miktarının adsorplayabildiği Cr(VI) miktarının çözelti ortamında kalan Cr(VI) miktarına karşı grafik çizilerek elde edilmiştir (Şekil 6.).



Şekil 6. Adsorpsiyon izoterm grafikleri a) Langmuir b) Freundlich c) D-R ve d) Scatchard modeli

Tablo 1. KMK boncuklarının Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

Langmuir model			
$Q_m$	$b$	$R^2$	
102	0.0823	0.952	
Freundlich model			
$R_L$	$K_f$	$n$	$R^2$
0.108	10.33	1.837	0.937
D-R model			
$X_m$	$K$	$E$	$R^2$
0.0037	0.0039	11.32	0.875
Scatchard model			
$Q_s$	$K_s$	$R^2$	
126.07	0.052	0.924	

Cr(VI) iyonlarının KMK ile adsorpsiyonu sonucu hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 1. de verilmiştir. Şekil 6'ya göre Langmuir adsorpsiyon izotermi için KMK adsorpsiyon sabiti 0,083 ve maksimum Cr (VI) adsorplama kapasitesi ise 102 mg/g olarak bulunmuştur. Kullanılan bir diğer izoterm ise Freundlich izotermidir. Freundlich izotermi için,  $K_f$  ve  $n$  parametreleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi  $K_f$  ile kullanılırken,  $n$  ise sabit bir değerdir. Bu izoterm heterojen yüzeylerin adsorpsiyonunu açıklamaktadır. Freundlich izoterminden hesaplanan  $n$  değerinin 1 ile 10 arasında bir değer

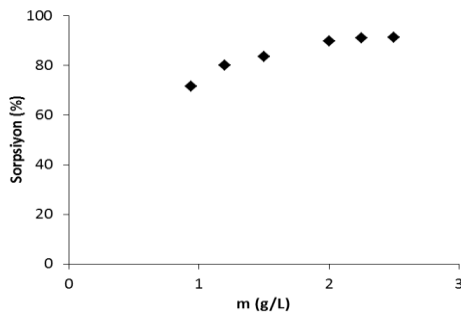
olması iyi bir adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir. Bu çalışma için  $n$  değeri 1,83 olarak bulunmuştur. D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi 11,32 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuş ve adsorpsiyonun gerçekleşmesinde kimyasal reaksiyonların baskın olduğu söylenebilir. Diğer taraftan scatchard analizi ile bulunan değerler Langmuir izotermine desteklemektedir. Sonuçlardan proses için Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Literatürde daha önce farklı adsorbanlarla Cr (VI) giderimi ile ilgili yapılan bazı çalışmalardan elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 2'de verilmiştir. Yapılan çalışmalara bakılarak, Cr (VI) giderimi için KMK'nın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 2.

Adsorban	$q_e$ (mg/g)	Kaynak
Kaktüs	7,08	[12]
Badem kabuğu	10,62	[12]
Kitosan	35,6	[26]
Aktif Karbon	46,9	[26]
Nano demir oksit-kitosan boncukları	69,8	[27]
Silika jel-muz kabuğu	111,11	[28]
KMK	102	Bu çalışma

### 3.4. Adsorban Miktarının Etki

Başlangıç adsorban miktarının belirlenebilmesinde 0,9; 1,2; 1,5; 2,0; 2,25; 2,50 g/L dozunda KMK boncukları için 100 ppm Cr(VI) iyonları adsorpsiyonu incelenmiştir. Şekil 7.'de adsorban miktarına karşı Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu görülmektedir. (KMK) miktarı arttıkça uzaklaştırılan Cr (VI) miktarı artmış, belirli bir değerden sonra bir plato değerine ulaşılmıştır.

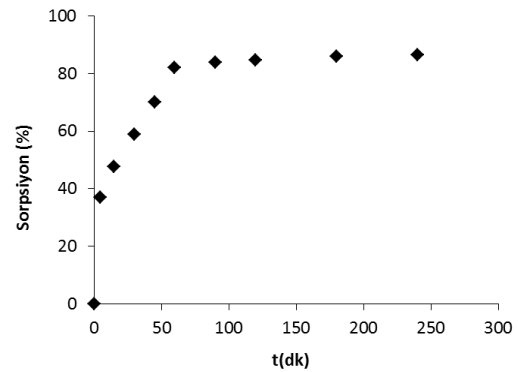


Şekil 7. KMK boncuklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (Adsorpsiyon şartları: Cr(VI) konsantrasyonu, 100 ppm; pH 2; temas süresi, 1 saat; sıcaklık,  $25 \pm 1$  °C)

Şekil 7.'de görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının KMK ile adsorpsiyonu 60 dakika sonunda 0,9 g/L için % 71 oranında adsorpsiyon gerçekleşirken adsorban miktarı 2 g/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyon oranı da % 90'a yükselmiş ve bu değerden sonra fazla bir değişiklik gözlemlenmediğinden dolayı optimum adsorban dozu 2 g/L olarak belirlenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonundaki bu artış adsorpsiyon prosesinin bir yüzey olayı olduğu için verimin yüzey alanıyla doğru orantılı olması ile açıklanabilir. Cr(VI) giderimindeki artış, adsorban miktarının artırılması ile daha fazla yüzey alanı oluşacağından adsorplanan Cr(VI) miktarının artışına dayandırılabilir [30].

### 3.5. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin Cr(VI) adsorpsiyon etkinliği üzerine olan etkisi için 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 ve 240 dk. temas süreleri boyunca adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir. Cr(VI) iyonlarının temas süresine karşı yüzde adsorpsiyon grafiği Şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. KMK boncuklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi (Adsorpsiyon şartları: Cr(VI) konsantrasyonu, 100 ppm; pH 2; adsorban dozu, 2g/L; sıcaklık,  $25 \pm 1$  °C).

Şekil 8'de görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının KMK boncukları ile adsorpsiyonu ilk 5-30 dakika arasında hızla artmış, 30-60 dakika arasında artış yavaşlamış ve 60 dakikada dengeye ulaşılmıştır. Adsorpsiyonun başta hızlı olması, Cr(VI) iyonlarının tutulması için KMK yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin ilk aşamada serbest olması sebebiyle Cr(VI) iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebilmesinden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyonun daha sürenin uzaması ile daha yavaş gerçekleşmesi ise yüzeydeki merkezlerin işgal edildikçe Cr(VI) iyonlarının iç yüzeye daha yavaş difüzyonu sebebiyle olabilir. Belirli bir temas süresinden sonra maksimum Cr(VI) adsorplama kapasitesine ulaşıldığı için temas süresinin artmasıyla verimde herhangi bir değişikliğin olmaması dengenin kurulduğunu gösterir. Çalışmada 60 dakikadan sonra temas süresinin artırılması ile adsorpsiyonda fazla bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bundan dolayı KMK boncukları adsorban olarak kullanıldığında Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum temas süresi 60 dk. olarak belirlenmiştir. Bu durum temas süresinin adsorpsiyon prosesini belli bir değere kadar etkilediğini göstermektedir [31].

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, KMK kompoziti hazırlanmış ve Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. KMK'nın adsorban olarak kullanımında etkinliğini belirlemek ve Cr(V) iyonları adsorpsiyon mekanizmalarını

aydınlatmak için Langmuir, Freundlich, Stachard ve D-R izotermi çizilmiş ve parametreler değerlendirilmiştir. İzoterm modellerinin adsorpsiyon sabitleri Tablo 1.'de verilmiştir. KMK üzerinde Cr(VI)'nın adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline daha uyduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeli genellikle belirli sayıda benzer yerler içeren yüzeyler üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 102 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermelerinin yanında reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu da yapılmıştır. Optimizasyon amacıyla başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, temas süresi, adsorban miktarı ve pH değerleri değiştirilerek en etkin şartların bulunması amaçlanmıştır. Zaman çalışmaları incelendiğinde 60 dakika sonra adsorplanacak Cr(VI) miktarının yaklaşık yarısı ilk 5-30 dakikada adsorplandığı görülmüştür. 60 dakikadan sonra ise denge derişiminde önemli bir değişiklik olmadığı için dengeye gelme süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. KMK'un Cr(VI) adsorpsiyonunun asidik şartlarda çok daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Optimum adsorban dozu 2g/L olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan, hazırlanılan çevre dostu KMK kompoziti ile sulu ortamlardan yüksek verimlilikle Cr(VI) iyonlarının giderilebileceği görülmektedir.

#### KAYNAKLAR

- [1] H.N.M.E. Mahmud, A.K. ObidulHuq, R.B. Yahya, "The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review", RSC Adv. vol. 6 pp. 14778–14791, 2016.
- [2] P.T. Yeung, P.Y. Chung, H.C. Tsang, J.O. Tang, G.Y.M. Cheng, R. Gambari, C.H. Chui, K.H. Lam, "Preparation and characterization of bio-safe activated charcoal derived from coffee waste residue and its application for removal of lead and copper ions", RSC Adv. vol. 4 pp. 38839–38847, 2014.
- [3] Şerife Parlayıcı, Erol Pehlivan, "Removal of metals by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded activated carbon prepared from plum stone (*Prunus nigra*): Kinetics and modelling study", Powder Technology vol. 317 pp. 23–30, 2017.
- [4] H. Tao, Y. Chao, R. Xue-hui, W. Ji-de, N. Chun-ge, and S. Xin-tai, "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, 2014.
- [5] Y. Benito, M. L. Ruiz, "Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater", Desalination, vol. 142, pp. 229–234, 2002.
- [6] Ş. Parlayıcı, V. Eskizeybek, A. Avcı, E. Pehlivan, "Removal of chromium (VI) using activated carbon-supported-functionalized carbon nanotubes", J Nanostruct Chem, vol. 5, pp. 255–263, 2015.
- [7] T. Altun, S. Parlayıcı, E. Pehlivan, "Hexavalent chromium removal using agricultural waste rye husk", Desalination and Water Treatment, vol. 57, pp. 17748–17756, 2016.
- [8] T.A. Saleh, A. Sarı, M. Tuzen, Chitosan-modified vermiculite for As (III) adsorption from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, J. Mol. Liq. vol. 219 pp. 937–945, 2016.
- [9] T.A. Saleh, "The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO<sub>3</sub> or a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", Appl. Surf. Sci. vol. 257 (17) pp. 7746–7751, 2011.
- [10] T.A. Saleh, A.A. Al-Saadi, "Surface characterization and sorption efficacy of tire-obtained carbon: experimental and semiempirical study of rhodamine B adsorption", Surf. Interface Anal. vol. 47 (7) pp. 785–792, 2015.
- [11] M. Aoyama, "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by London plane leaves", J. Chem. Technol. Biotechnol. vol. 78 pp. 601–604, 2003.
- [12] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, "Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents", Adv. Environ. Res. vol. 6 pp. 533–540, 2002.
- [13] M. Nameni, M.R. Alavi Moghadam, M. Arami, "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran", Int. J. Environ. Sci. Technol. vol. 5 pp. 161–168, 2008.
- [14] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, "Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell", J. Colloid Interface Sci. vol. 279 pp. 307–313, 2004.
- [15] A. Demir, N. Seventekin, "Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları", Tekstil Teknolojileri, Elektronik Dergisi, vol. 3, pp. 92–103, 2009.
- [16] C. A. Martínez-Huitle, N. Suely Fernandes, M. Cerro-Lopez, M. A. Quiroz, "Determination of Trace Metals by Differential Pulse Voltammetry at Chitosan Modified Electrodes", Portugaliae Electrochimica Acta, vol. 28(1), pp. 39–49, 2010.
- [17] F. D. Snell, C. T. Snell, "Colorimetric method of analysis", 2, third ed. D. Van Nostrand Company, New York, Toronto, 1959.
- [18] J. Yang, M. Yu, W. Chen, "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 21, pp. 414–422, 2015.



- [19] W. S. W. Ngah, S. Fatinathan, "Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads", *Chemical Engineering Journal*, vol. 143 (1–3), pp. 62–72, 2008.
- [20] Z. Zhou, S. Lin, T. Yue, T. C. Lee, "Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles", *Journal of Food Engineering*, vol. 126, pp. 133–141, 2014.
- [21] G. Z. Kyzas, D. N. Bikiaris, N. K. Lazaridis, "Low-swelling chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes *Langmuir*", vol. 24(9), pp. 4791–4799, 2008.
- [22] B. L. Woods, R. A. Walker, "pH effects on molecular adsorption and solvation of p-nitrophenol at silica/aqueous interfaces", *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, pp. 6224–6233, 2013.
- [23] W. L. Teng, E. Khor, T. K. Tan, L. Y. Lim, S. C. Tan, "Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi", *Carbohydrate Research*, vol. 332, pp. 305–316, 2001.
- [24] R. L. Ramos, A. Juarez Martinez, R. M. Guerra Coronado, "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon", *Water Science and Technology*, vol. 30 (9), pp. 191–197, 1994.
- [25] Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S.-J., Oh, J., , J. Ryu, Y. Yoon, "Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes", *Separation and Purification Technology*, vol. 106 pp. 63–71, 2013.
- [26] J. Lu, K. Xu, J. Yang, Y. Hao, F. Cheng, "Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr (VI) removal from water. *Carbohydrate Polymers*", vol. 173 pp. 28-36, 2017.
- [27] A. S. Sharma, S. A. Bhalerao, "Removal of Chromium(VI) from Aqueous Synthetic Solution Using Silica Gel Immobilized Banana Peels (*Musa paradisiaca* L.) as a Green Biosorbent", 2017.
- [28] N. K. Hamadi, S. Swaminathani, X. D. Chen, "Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tire", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 112, pp. 133–141, 2004.
- [29] M. Akgül, A. Karabakan, O. Acar, Y. Yürüm, "Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 94, pp. 99–104, 2006.