

PAPER DETAILS

TITLE: SEPIOLIT-KITOSAN KOMPOSITLERİNİN SENTEZİ ve BU KOMPOZİT İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

AUTHORS: Türkan ALTUN,Serife PARLAYICI

PAGES: 242-254

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/480593>

SEPIOLİT-KİTOSAN KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ ve BU KOMPOZİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

¹Türkan ALTUN, ²Şerife PARLAYICI

^{1,2}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA
¹turkanaltun@selcuk.edu.tr, ²serifeparlayici@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 04.05.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 27.10.2017)

ÖZ: Birçok doğal veya ticari adsorbanlar, boyalar, ağır metaller ve diğer kirleticilerin çevreden uzaklaştırılması için adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Doğal adsorbanlar, düşük maliyetli ve bol bulunmaları nedeniyle, çoğunlukla tercih edilmektedir. Ayrıca, yeni kaynaklar doğal adsorbanlardan daha verimli adsorbanlar geliştirilebileceğini açıklamıştır. Bu doğal adsorbanları daha verimli hale getirmenin yollarından biri de kompozitler hazırlamaktır. Kitosanın yapısında bulunan hidroksil (-OH) ve amino (-NH₂) grupları ağır metallerle bağ yapabilme potansiyeline sahip adsorbanlar elde edilmesini sağlar. Killer, adsorpsiyon çalışmalarında genelde sık kullanılmasıyla birlikte, pratik kullanımlarda agregasyon ve koagülasyon gibi hidrodinamik özellikleri etkileyen olumsuzluklar ile karşılaşılır. Bu olumsuzluklar, killerin kitosan polimerleri ile oluşturduğu kompozitlerin kullanımı ile bertaraf edilebilir. Bu çalışmada ticari sepiolit kili ve kitosan ile kompozit bir adsorban (SK) hazırlanmıştır ve kompozit boncukları (SK) FTIR analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda (SK) kompoziti kullanılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonuna, pH, adsorban miktarı, adsorbat konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modelleri adsorpsiyon dengesinin analizi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi Langmuir ve Scatchard adsorpsiyon izotermine uymuştur. Kompozitin Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorplama kapasitesi, Scatchard adsorpsiyon izotermi verilerinden hesaplanmıştır. Sepiolit ve SK kompoziti sırasıyla 3.11; 61.048 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile krom (VI) iyonlarını uzaklaştırmıştır (25 °C, pH 2, temas süresi 60 dakika, adsorban miktarı 0.04 g). SK kompozitinin krom (VI) uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, İzoterm, Kitosan, Kompozit, Krom(VI), Sepiolit kili,

Synthesis of Sepiolite-Chitosan Composites and Investigation of Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution by Using This Composite

ABSTRACT: Many natural or commercial adsorbents have been commonly used for the removal of dyes, heavy metals, and other pollutants from the environment. Due to low-cost and abundance of natural adsorbents, they are mostly preferred. Moreover, new sources have indicated that more efficient biosorbents from natural adsorbents. One of the ways to make these natural adsorbents more efficient is preparation of composites. The hydroxyl (-OH) and amino (-NH₂) groups present in the structure of chitosan provide a binding capacity for the adsorbent to remove heavy metals. Clays, on the other hand, are usually used in adsorption processes and negativities affecting hydrodynamic properties such as aggregation and coagulation are encountered in practice. These negativities can be removed by using composites prepared from clays with chitosan polymer. In this study, a composite adsorbent was prepared from sepiolite clay and chitosan (SK) and FTIR analysis of composite beads was carried out. Then SK composite was used for the removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions. The effects of parameters such as pH, adsorbent amount, adsorbate concentration and contact time were investigated for Cr(VI) adsorption. Scatchard and Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherm models were

used for the analysis of adsorption equilibrium. For adsorption process, Scatchard adsorption was well fitted to the data of adsorption. It was determined that sepiolite and SK composite removed Cr(VI) ions respectively 3.11 and 61.048 mg/g with maximum adsorption capacity (25 °C, pH 2, contact time 60 minutes, 0.04 g adsorbent amount). It was concluded that SK composite can be effectively used for Cr(VI) removal from aqueous solutions.

Key Words: *Adsorption, Isotherm, Chitosan, Composite, Chromium(VI), Sepiolite Clay*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ağır metaller, organik bileşikler ve oksianyonlar gibi çeşitli kirlilikler endüstriyel işlemlerin sonucunda ortaya çıkmaktadır. Özellikle organik kirlilikle ağır metal kirliliğinin birleşmesi, çevresel kirliliği açısından ele alınması gereken önemli bir problemidir. Bu kirlilikler ve türevleri kanserojendir. Hayvanlar, insanlar veya suda yaşayan canlılarda toksik etkiye neden olduğu için, atıksu arıtımıyla bu kirliliklerin canlıların yaşam ortamlarından uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu arıtım yöntemleri içerisinde, ekonomik olan ve en etkili olan yöntem adsorpsiyon olarak bilinmektedir (Edebali, 2015). Uygun adsorbanın seçimi verimli bir adsorpsiyon prosesi elde etmek için çok önemlidir. Adsorbanın özelliklerine bağlı olarak, adsorbanların birçoğu bu kirliliklerden sadece organik kirlilikleri veya ağır metalleri giderebilmektedir (Auta ve Hameed, 2014). Bu nedenle, hem organik kirlilikleri hem de ağır metalleri uzaklaştırabilecek alternatif adsorbanlara ihtiyaç vardır.

Killerin çok eski zamanlardan beri, insan hayatında önemli bir yeri olmuştur. Killer adsorpsiyon işlemleri, filtreleme, dekoratif eşya yapımı, nanokompozit üretimi ve çimento üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Killer ucuz olmaları ve düşük miktarlarında bile gösterdikleri iyi özellikler sayesinde adsorban olarak birçok kirliliğin giderilmesinde tercih edilmişlerdir. Killerden montmorillonit minerali, yaklaşık 800 m²/g değeriyle çok yüksek yüzey alanına sahiptir. Diğer kil minerallerine göre daha yüksek miktarlarda madde adsorplayabilir. (Bhattacharyya ve Gupta, 2006; Gładysz-Płaska ve diğ., 2012).

Sepiolit (lüle taşı) (2MgO.3SiO₂.xH₂O) lifli morfolojisi ve kristal içindeki kanalları ile karakterize olmuş olan hidratlaşmış magnezyum silikattan oluşmuştur. Sepiolit, şişmeye karşı dayanıklı, hafif, geniş yüzey alanı olan gözenekli bir yapıya sahiptir. Sepiolitin bireysel parçaları iğne biçimindedir. Sepiolitin sıradışı parçacık şeklinin olması ile birlikte, büyük yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olması, üstün sorpsiyon kapasitesine ve endüstriyel uygulamalarda kullanım alanının fazla olmasını sağlamıştır (Türker ve diğ., 1997). Sepiolit bu özelliklerinden dolayı, evcil hayvan yavrularının mamalarının üretiminde, endüstriyel absorban olarak, atıkların arıtılmasında, kimyasallar için taşıyıcı olarak, katkı maddesi olarak, nem kontrolü, gübre, çatı paneli, kozmetik, seramik, deterjan, kağıt, boya, inşaat katkı maddelerinin yapımı gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır (Doğan ve diğ., 2008). Sepiolitin benzersiz lifli yapısı, kil yapısı içerisine organik ve inorganik iyonların geçişine izin verir. Bu nedenle de, düşük maliyetli sepiolit bir iyon değiştirici olarak, oluşan endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için büyük bir potansiyele sahiptir ve literatürde de sepiolit kullanılarak atık su muamelesiyle ilgili çalışmalar mevcuttur (Bektaş ve diğ., 2004). Ağır metal giderimi ve atık su arıtması için yüksek kapasite değerleri gözlenmiştir. (Sabah ve Celik, 2002) Oldukça düşük maliyetli olması ile birlikte sepiolit rezervlerinin bolluğu ve kullanılabilirliği de sepiolit kullanım alanını genişletmektedir. Dünyadaki sepiolit rezervlerinin çoğu Türkiye'de bulunmaktadır. Bu yüzden, bu kil mineralini karakterize etmek ve fizikokimyasal özelliklerinin kimyasal ve termal muamelelerle nasıl değiştirilebileceğini incelemek önemlidir. (Bailey ve diğ., 1999)

Ağır metallerin insanlara ve diğer canlılara toksik ve kanserojen etkileri nedeniyle son zamanlarda sulardaki ağır metal kirliliği dikkat çekmektedir (Levankumar ve diğ., 2009). Son yıllarda, hız kazanan endüstrileşme, sularda sık rastlanan ağır metallerden biri olan krom(VI) iyonlarının çevrede artmasına ve çevrede yüksek oranda birikmesine neden olmaktadır. Boya ve pigment üretiminde, deri tabaklama prosesinde, elektro kaplama endüstrisinde, metal kesme işlemlerinde patlayıcı madde yapımında, madencilik ve cevher işleme faaliyetlerinde, metalurji sanayiinde vb. korozyon kontrol ajanı olarak çok

sıklıkla krom kullanılmaktadır (Bilal ve diğ., 2013). Toksik miktarda Cr(VI), Cr(VI) kullanılan endüstriyel işletmelerin atıklarından kanalizasyon sularına karışmaktadır. Cr(VI) atık çözeltinin ortam pH'ına bağlı olarak ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $(\text{HCr}_2\text{O}_7)^-$, $(\text{HCrO}_4)^-$ ve $(\text{CrO}_4)^{2-}$ yapılarında bulunabilmektedir. Bu durum, çevre ve insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturmaktadır (Sarin ve Pant, 2006). Cr (VI)' nın atık sulardan arıtımında, ters ozmos, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi metotlar kullanılmaktadır. Sürekli kimyasal gerektirmesi, toksik kimyasal arıtma çamuru üretmesi ve işletme maliyetinin çok yüksek olması, kimyasal çöktürme metodunun en önemli dezavantajlarıdır. Ters ozmos ve iyon değişimi yöntemlerinde ise yüksek yatırım, işletme maliyetlerine ve proseslerin kontrolü için kalifiye elemana ihtiyaç olması nedeniyle bu metotların da kullanımı oldukça sınırlıdır. Ancak, düşük maliyetli adsorbanlar ile adsorpsiyon metodunu kullanarak sulardan ağır metallerin giderimi hem ekonomik hem de etkili olabilmektedir. (Sarkar ve Majumdar, 2011). Cr (VI) arıtımı için zirai ve endüstriyel atıklar gibi organik atık maddeler (Altun ve Pehlivan, 2012; Nameni ve diğ., 2008), doğal killer (Akar ve diğ., 2009; Bhattacharyya ve Gupta, 2006;) ve aktif karbon (Wu ve diğ., 2009) ve bu doğal adsorbanların kompozitleri kullanılabilir. Son yıllarda araştırmacılar, adsorbanları aktifleştirebilmek için çeşitli kompozit oluşturma metotları denemişlerdir. Doğal adsorbanlardan farklı kompozitler oluşturularak, adsorbanlar aktifleştirilmiş ve kompozitlerin metal adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir (Kyzas ve diğ., 2009; Wen ve diğ., 2011).

Killerle ağır metallerin adsorpsiyon prosesi, önemini kaybetmeyen önemli bir arıtım teknolojisidir. Ancak doğal killerle adsorpsiyon çok uzun zaman alabilmektedir. Killerin kitosan gibi biyosorbanlarla kompozitlerinin oluşturulması ile yeni alternatif adsorbanlar geliştirilmiştir. Yeni alternatif adsorbanlar elde etmek için, farklı yöntemlerle kil kompozitleri üretilmektedir. Hem kil, hem de kitosan doğada kolaylıkla bulunabilen maddelerdir. Kil-kitosan kompozitlerinde ise bu dezavantajlar kalkmakta, ağır metaller sulardan başarıyla giderebilmektedir. Kitosan-kil kompozitleri, ağır metal kirliliklerinin sudan gideriminde belirgin bir performansa sahiptirler. Bununla birlikte, bu tür adsorbanların atık sulardan ağır metal arıtımında kullanılmasıyla ilgili literatürde de birçok çalışma bulunmaktadır. (Lewandowska ve diğ., 2014; Wu ve diğ., 2010). Kitosanın yapısında bulunan hidroksil (-OH) ve amino (-NH₂) grupları ağır metallerle bağ yapabilme potansiyeline sahip olmasını sağlar (Wu ve diğ., 2010). Bu amaçla, bu çalışmada atık su sistemlerinden Cr(VI) iyonlarının giderilmesi için kompozit olarak hazırlanan SK' nin adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiştir.

Sunulan bu çalışmada, ticari sepiolit ile kitosanın kompoziti boncuk olarak elde edilmiş ve sulardan toksik Cr(VI)' nın giderilmesi ve kompozit eldesinin adsorpsiyon sonuçlarına etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, SK kullanarak, sulardan Cr(VI) adsorpsiyonuna metal konsantrasyonu, adsorban miktarı, ortam pH' ı ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Verileri değerlendirmek için, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Scatchard adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiş ve bu modeller SK' nın Cr(VI) adsorpsiyon dengesinin analizi için kullanılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)

Malzemeler (Materials)

Sepiolit ($\text{Mg}_2\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), toz kitosan (ortalama moleküler ağırlıklı), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve NaOH Sigma-Aldrich' den temin edildi. Gluteraldehit çözeltisi (GA) (Suda 25%' lik, v:v), asetik asit ve HCl ise Merck' den alındı. Metanol AnalAR Normapur' dan sağlandı.

Sepiolit-Kitosan Kompozitinin Hazırlanması (Preparation of Sepiolite-Chitosan Composites)

1 g kitosan %2'lik 50 ml asetik asit içerisinde karıştırılarak çözüldü. 0.5 g sepiolit taneciği kitosan çözeltisi üzerine ilave edildi. Karışımın homojen olmasını sağlamak için karışım 2 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışım bürete aktarıldı. Karışım koagülasyon çözeltisi içerisine damlatıldı (30 g NaOH, 100 ml saf su, 150 ml metanol içeren çözelti)(Sargın ve diğ., 2015). Kitosan-sepiolit kompoziti bir gece bu çözelti

içerisinde bekletildi. Daha sonra kompozit filtre edilerek çözeltisinden ayrıldı. SK kompoziti nötralite sağlanana kadar bol saf su ile yıkandı. Daha sonra kompozit eleklerle sudan ayrıldı ve çapraz bağ çözeltisi (0.3 ml GA ve 30 ml metanol karışımı) içerisine aktarıldı. Karışım 70 °C'de 6 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Sonuç olarak reaksiyona girmemiş olan glutraldehit moleküllerini uzaklaştırmak için çapraz bağlı kompozit etanol ve saf su ile yıkandı ve son olarak oda sıcaklığında kurutuldu. Çapraz bağlı sepiolit-kitosan kompoziti bu şekilde hazırlanmış oldu. Hazırlanan bu yeni adsorbanın karakterizasyonu yapılmış; farklı deneysel şartlar kullanılarak, hazırlanan adsorbanın Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasındaki performansı değerlendirilmiştir.

Sepiolit-Kitosan Kompozitinin Karakterizasyonu (Characterisation of Sepiolite-Chitosan Composite)

FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)

Ham sepiolit, sepiolit-kitosan kompoziti ve Cr(VI) yüklenmiş kompozitin IR spektrumu 4000-500 cm⁻¹ frekans aralığında Bruker Vertex FT-IR Spectrum Fotometer (4 cm resolution) ile kaydedilmiştir.

Kesikli kap Cr(VI) Adsorpsiyon Deneyleri (Batch Cr(VI) Adsorption Experiments)

K₂Cr₂O₇ deiyonize suda çözülerek krom(VI) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle, yapılacak deneyler için gerekli konsantrasyonlardaki çözeltiler elde edilmiştir. 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaOH çözeltileri yardımıyla çözeltilerin pH' ı çalışılacak aralıklarda ayarlanmıştır. Çözelti pH ölçümleri Orion 900 S2 pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Sepiolit-kitosan kompozitleri (0.04 g) Cr(VI) içeren çözelti (55 mg/L-10 ml Cr(VI) çözeltisi, ortam pH'ı=2) içerisine ilave edildi. Elde edilen adsorbat-adsorban karışımları manyetik karıştırıcıda 2 saat, 200 rpm hızda karıştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonrasında karışım mavi bant süzgeç kâğıdından süzölmüş ve çözeltide kalan krom(VI) miktarları UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile ölçülmüştür. 200-600 nm dalga boyu aralığında absorbans değerleri okunmuş ve Cr(VI) maksimum absorbans değerini 540 nm' de vermiştir. Adsorbanın kütlesi başına uzaklaştırdığı Cr(VI) iyonu miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (*qe*) (Eşitlik 1.)

$$q_e = (C_i - C_e)V/W \quad (1)$$

qe kompozitin metal-sorpsiyon kapasitesini (mg/g), *C_i* ve *C_e* sırasıyla başlangıç ve denge Cr(VI) iyonu konsantrasyonunu, *V* metal çözeltisi hacmini(L) ve *W* adsorban maddenin kütlesini(g) ifade eder. Adsorban miktarı (0.01-0.1 g), temas süresi (0-240 dakika), başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu(10-260 mg/L) ve Cr(VI) çözeltisinin pH'ı (pH 2-7)' inin kompozitin Cr(VI) iyonunu adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Denge % adsorpsiyon Eşitlik 2.' den hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100 \quad (2)$$

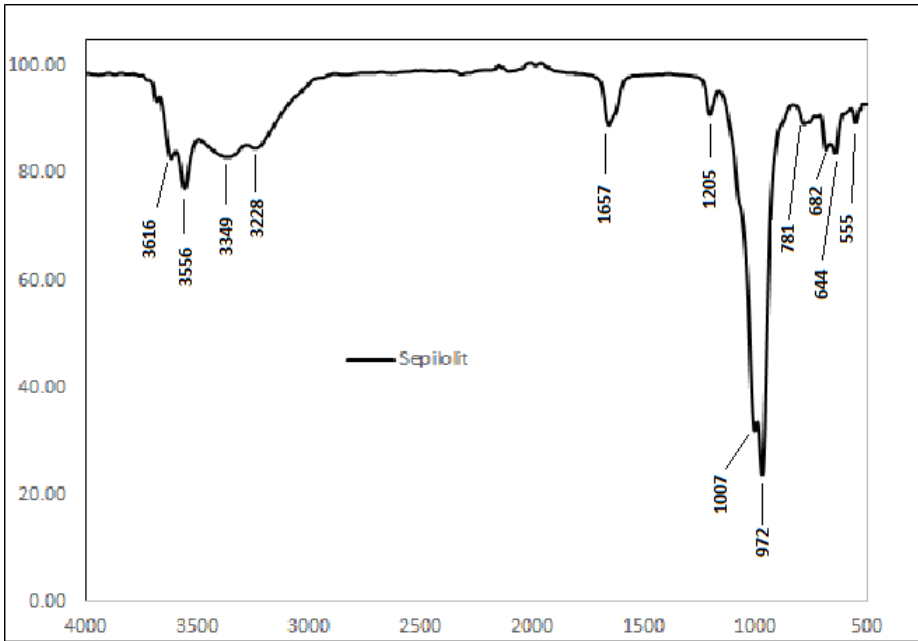
BULGULAR (RESULTS)

Sepiolit, Sepiolit-Kitosan Kompoziti (SK) ve SK-Cr(VI)' nın Karakterizasyonu (Characterisation of sepiolite, sepiolite-chitosan composite (SK) and SK-Cr(VI))

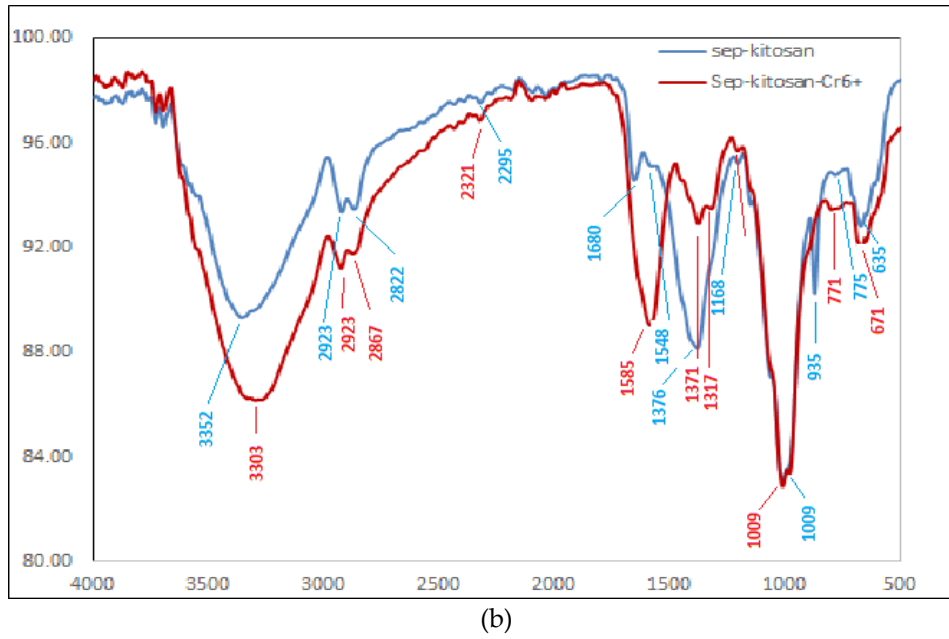
FTIR spektrumu (FTIR (Fourier Transform Infrared) spectrum)

Kullanılan adsorbanların karakterizasyonu için, 4000-500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, sepiolit, SK ve SK-Cr(VI)' nın FTIR spektrumu Şekil 1' de verilmiştir. Spektrumlar incelendiği zaman, Sekil 1. (a)' da ticari sepiolite ait bantlar görülmekte ve 3616 ve 1657 cm⁻¹ arasındaki bantlar OH gerilme titreşimine; 1205, 1007 ve 972 cm⁻¹ deki bantlar Si-O gerilme titreşimine; 682 ve 644 cm⁻¹ deki bantlar Mg-OH eğilme

titreşimine; 555 cm^{-1} ' deki bant ise Si-O-Si eğilme titreşimine ait bantı göstermektedir. Sekil 1. (b)' de ise SK ve SK-Cr(VI) için FTIR spektrumu verilmiştir. SK (sepiolit-kitosan kompoziti)' ne ait titreşim bantları, O-H ve N-H gerilme bantlarının çakışmasından kaynaklanan bant 3352 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme 2924 ve 2822, cm^{-1} , C=C gerilme 2295 cm^{-1} , N-H eğilme 1680 cm^{-1} , C-N gerilme 1376 cm^{-1} , C-O gerilmesine ait olan titreşim bantları ise 1009 cm^{-1} dalga sayılarında bulunmuştur. SK kompozitinin spektrumu, kitosan ve sepiolitte bulunan karakteristik grupların kombinasyonunu göstermektedir. SK kompozitine Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra ise (SK-Cr(VI)) bazı bantların şiddetinin arttığı ve bazı bantların kaydığı görülmüştür. SK' da 3352 cm^{-1} ' de gözlenen O-H, N-H gerime bandı 3303 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti artmış, 2924 ve 2822 cm^{-1} ' deki C-H titreşimine ait bantlar 2923 ve 2867 cm^{-1} ' e kaymış ve şiddeti artmış, 1680 cm^{-1} ' deki N-H eğilme titreşimi bandı 1585' cm^{-1} ' e kaymış ve şiddeti artmış, 1376 cm^{-1} ' deki C-N eğilmesine ait bant küçülerek ikiye ayrılmış 1371 ve 1317 cm^{-1} ' de bantlar oluşmuş, 935 cm^{-1} ' deki Si-OH gerilme bandı küçülmüş, 771 cm^{-1} ' deki Mg-OH gerilme bandı 771 cm^{-1} ' e kaymış, 635 cm^{-1} ' deki Mg-OH eğilme titreşim bandı ise 671 cm^{-1} ' e kaymıştır. Şekil 1 SK kompozitinin Cr(VI) adsorpsiyonu için birçok fonksiyonel gruba sahip olduğunu göstermiştir (Si-OH, Mg-OH, N-H, C-O, O-H vb.). Önceki literatürlerde belirtildiği gibi, sepiolit ve kitosan arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle, sepiolit üzerine kitosanın hareketi sağlanmış, kil matriksi içerisine kitosan nüfus etmiştir. SK' nın Cr(VI) sorpsiyonu için etkin bir adsorban olacağını FTIR sonuçları göstermiştir. (Monvisade ve Siriphannon, 2009; Wen ve diğ., 2011) .



(a)



Şekil 1. (a) Sepiolit (siyah) için FTIR spektrumu, (b) SK (mavi) ve SK-Cr(VI) (kırmızı) için FTIR spektrumu

Figure 1. (a) FTIR spectrum of Sepiolite (black), (b) FTIR spectrum of SK (blue) and SK-Cr(VI)(red)

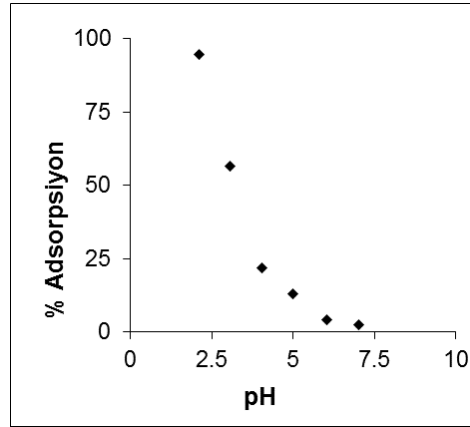
SK kompozitinin Cr(VI) İyonunu Adsorpsiyon Performansı (Adsorption Performances of Cr(VI) Ion with SK Composite)

Krom(VI) giderimi üzerine etkisi pH etkisi (Effect of pH on Cr(VI) removal)

Adsorpsiyon işlemlerinde pH önemli parametrelerinden biridir Ortamın pH' ı adsorbanın yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirlenici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki ettiği için, adsorbanın iyonlaşma derecesini, yüzey yükünü ve adsorplanan türleri etkiler. Ayrıca pH değerine bağlı olarak hidroliz ve metal iyonlarının çökmesi sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma söz konusu olduğu için ortamın asitliği metal tutunmasını son derece etkilemektedir (Edebalı ve Kahraman,2016). Bu temel nedenlerden dolayı farklı pH değerlerinde krom (VI) giderme ilk çalışma olmuş ve zamanla değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2' den görüldüğü gibi, pH: 5' de 55 mg/L krom(VI) iyonu yaklaşık %13 oranında uzaklaştırılırken, bu oran pH: 2.1' te %95'e yükselmektedir. Cr(VI) uzaklaştırılması ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH arttıkça adsorplanan krom miktarında azalma olmuştur ve optimum pH 2 olarak seçilmiştir. Bu durum, pH arttıkça çözelti ortamında fazlaca OH⁻ iyonunun bulunması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Çözeltinin başlangıç pH' ı, hem suyun kimyasını hem de adsorbanın metal bağlayan bölgelerini etkilediği için, adsorpsiyon veriminin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesinde optimum pH' ın doğru tayin edilmesi gerekmektedir (Altun ve Pehlivan, 2012).

Ramos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (1994), ortamda mevcut olan Cr(VI) türlerinin kromat (CrO₄²⁻) ve bikromat iyonları (HCrO₄⁻) olduğu bulunmuştur ve pH 4 'ün altındaki değerlerde HCrO₄⁻ kompleksinin baskın olduğu gözlenmiştir. pH 9 dolaylarında ise en baskın türün CrO₄²⁻ iyonu olduğu gözlenmiştir.

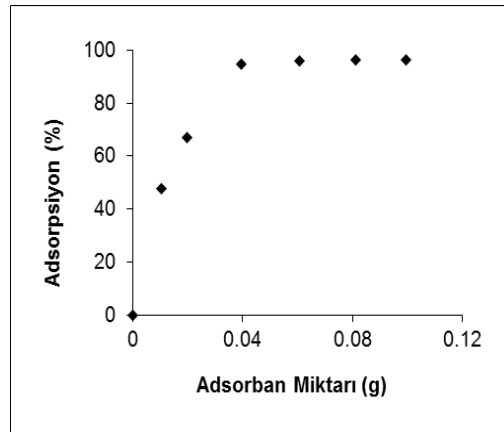


Şekil 2. SK kompoziti ile Cr(VI) giderilmesine pH' ın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 0.04g adsorban; 55 mg/L 20 mL Cr(VI)çözeltisi; sıcaklık, 25 ± 1 °C; temas süresi 60 dakika.)

Figure 2. pH effect on removal of Cr(VI) by SK (Adsorption condition:0.04 g adsorbent amount, 55 mg/L 20 ml Cr(VI) solution, 25 ± 1 °C temperature, contact time 60 minute).

Adsorban miktarının krom(VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of adsorbent amount on Cr(VI) removal)

Adsorpsiyon deneylerinde optimum adsorban miktarının bulunması, hem prosesin verimi hem de maliyetin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Hedef metallerin uzaklaştırılmasında, adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların miktarı da önemli rol almaktadır. Çalışmanın bu kısmında, farklı adsorban miktarları ile 55 mg/L konsantrasyonundaki krom(VI) çözeltileri ile bir seri deney yapılmıştır. Değişen adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır.



Şekil 3. SK kompoziti ile Cr(VI) giderilmesine adsorban miktarının etkisi (Adsorpsiyon şartları: 55 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, 20 ml adsorpsiyon ortamı, 0.01-0.1 g adsorban miktarı, 25 ± 1 °C ortam sıcaklığı, temas süresi 60 dakika)

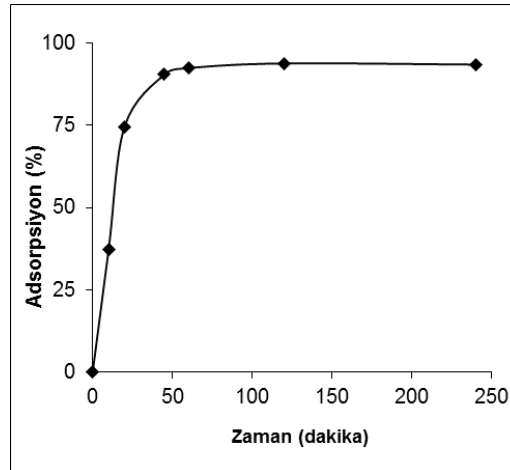
Figure 3. Effect of amount of adsorbent on removal of Cr(VI) with SK (Adsorption conditions: initial concentration of Cr(VI), 55 mg/L; 20 mL of adsorption medium; 0.01-0.1 g sorbent; contact time 60 minute, temperature, 25 ± 1 C, pH 2.1).

Şekil 3' deki grafik incelendiği zaman, adsorban miktarı arttıkça Cr(VI) uzaklaştırma miktarının da arttığı görülmektedir. 0.01 g adsorban kullanıldığında, % 47.66 olan krom giderimi; adsorban miktarı 0.04 grama çıkarıldığında zaman % 96' ya artmıştır. Belli bir plato değerine ulaşıldıktan sonra uzaklaştırılan Cr(VI) miktarında çok fazla değişiklik bulunmamıştır. Kullanılan adsorban miktarının artırılması ile birlikte yüzey alanı da artacağı için adsorbanın adsorpladığı Cr(VI) miktarı da artmaktadır. Adsorpsiyon

bir yüzey olayı olduğu için adsorpsiyonun verimi ve şiddeti de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır. Literatürde yer alan çalışmalarda da benzer diyagramlar verilmiştir (Edebali, 2015; Pehlivan ve Kahraman 2012).

Temas süresinin krom(VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of contact time on Cr(VI) removal)

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğinden bahsedebilmek için, adsorpsiyonda incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Bu çalışmada, farklı temas sürelerinde, diğer tüm değişkenler sabit tutulmuş ve temas süresine karşı elde edilen metal uzaklaştırma yüzdeleri hesaplanmıştır. Farklı sürelerde; 0.04 g adsorban, pH' ı 2 olan 55 mg/L derişimindeki Cr(VI) çözeltisi ile karıştırılmış ve temas süresine karşı % adsorpsiyon grafiği çizilmiştir (Şekil 4). Grafik incelendiği zaman, temas süresi 0-60 dakika arasında iken giderilen metal miktarı zamanla artmakta, ancak 60 dakikanın sonunda zamanla % adsorpsiyon miktarı fazla artmamaktadır. Şekil 4' den de görüldüğü gibi, adsorbanın dış yüzeyinde adsorplanan Cr(VI) iyonları nedeniyle, başlangıç adsorpsiyon hızı çok yüksektir. Başlangıçta, adsorbanın adsorpsiyon merkezleri serbest olduğu ve geniş yüzey alanına sahip olduğu için, metal iyonları bu merkezlerle kolayca etkileşebilir ve bu yüzden başlangıçtaki Cr(VI) adsorpsiyonu hızlıdır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri doldukça, metal iyonlarının adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru ilerlemesiyle metal tutma miktarı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon prosesi dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olabilir (Zhu ve diğ., 2008; Pandey ve Mishra, 2011).



Şekil 4. SK kompoziti ile Cr(VI) giderilmesine zamanın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 55 mg/L Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu, pH 2, 0.04 g adsorban miktarı, 20 ml adsorpsiyon ortamı, sıcaklık 25 ± 1 °C)

Figure 4. Effect of contact time on removal of Cr(VI) with SK (Adsorption conditions: initial concentration of Cr(VI), 55 mg/L; 0.04 g sorbent; temperature, 25 ± 1 °C 20 mL of adsorption medium; pH 2).

Başlangıç konsantrasyonunun krom(VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of initial Cr(VI) concentration on the adsorption process)

Bu çalışma farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılmış, birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı ile ulaşılan denge derişimleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Çizilen adsorpsiyon izotermelerinden izoterm verileri hesaplanmıştır. Bu verilerin izoterm modeline uygunluğunun belirlenebilmesi için, denge derişimi(C_e) ile C_e/q_e arasındaki ilişkinin incelenmesi gerekir. İzoterm eşitlikleri ve eğri oluşumu denklemleri Çizelge 1.'de verilmiş ve denge derişimi(C_e) ile C_e/q_e arasındaki ilişki açıklanmıştır. Eğrilerin eğimleri ve y eksenlerini kestiği değerlerden izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde; C_e , dengedeki Cr(VI) konsantrasyonunu (mg/L); $q_e = x/m$, adsorban tarafından adsorplanan metal miktarını (mg/g) ifade etmektedir (Pehlivan ve Arslan, 2007)

Çizelge 1. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri*Table 1. Constants of the Freundlich, Langmuir, Scatchard and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models*

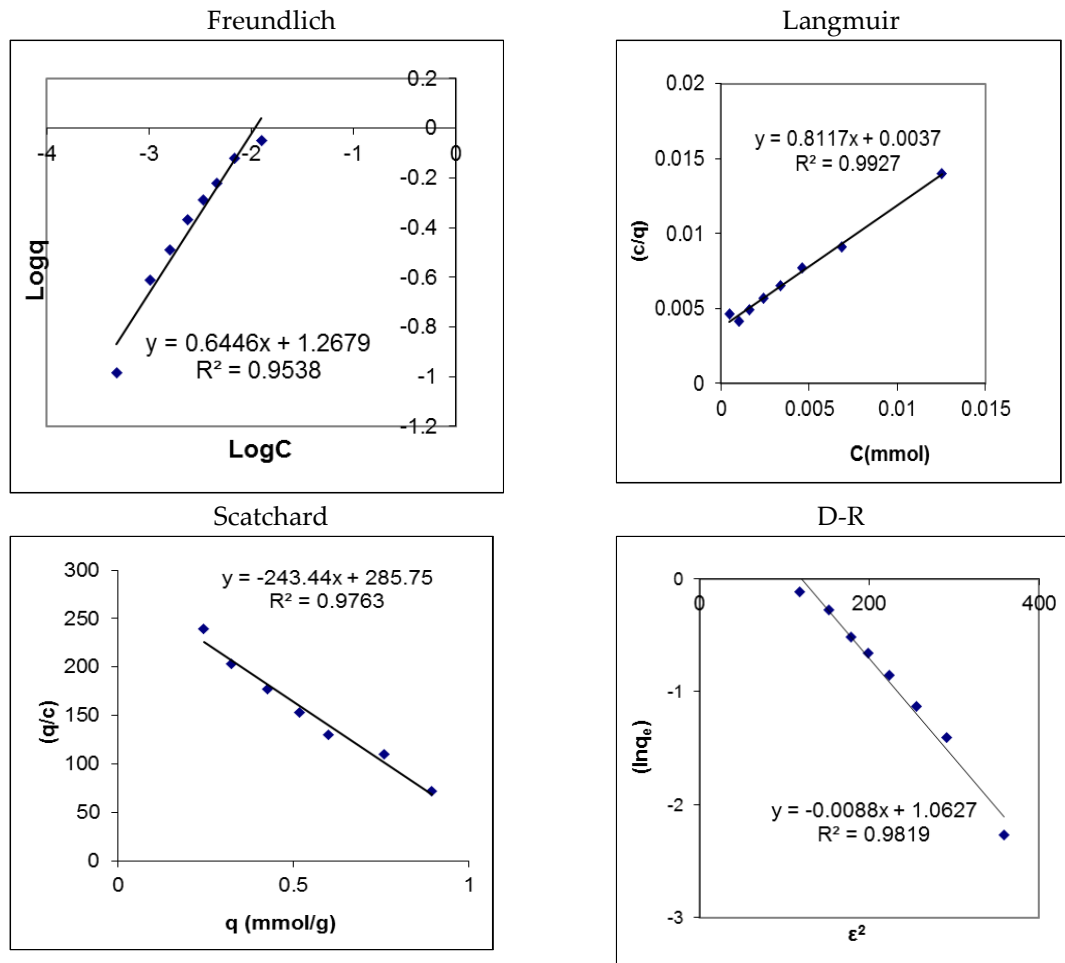
İzoterm Modeli	Lineer Eşitlik	Eğri	Parametreler		
Freundlich	Eşitlik 3. $\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log C_e$ vs $\log X/m$	k	N	R^2
Langmuir	Eşitlik 4. $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{A_s K_b}$	C_e/q_e vs. C_e	18.531 K_b	1.551 A_s (mg/g)	0.9538 R^2
Scatchard	Eşitlik 5. $(qe/C_e) = Q_s K_s - q_e K_s$	qe vs. qe/C_e	219.375 K_s	64.064 Q_s (mg/g)	0.9927 R^2
Dubinin Radushkevich (D-R)	Eşitlik 6. $\ln q_e = \ln X_m - K \varepsilon^2$ $\varepsilon: RT \ln(1+1/C_e)$ ε : Polanyi potansiyeli $E=(2K_1)^{-1/2}$ =Adsorpsiyon Enerjisi	ε^2 vs. $\ln q_e$	243.440 K	61.048 E	0.9763 R^2
			0.0068	8.5749	0.9819

Çizelge 2. Litetaturde verilen bazı adsorbanların Cr(VI) metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri*Table 2. Cr(VI) metal ion adsorption capacities of some adsorbents reported in literature.*

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) of Cr(VI)	Referanslar
Karaçam kabuğu	15.8	Aoyama ve Tsuda, 2001
Çam iğneleri	21.5	Dakiky ve diğ., (2002)
Odun talaşı	15.823	Dakiky ve diğ., (2002)
Badem kabuğu	10.616	Dakiky ve diğ., (2002)
Kaktüs	7.082	Dakiky ve diğ., (2002)
Tahıl atığı	18.94	Low ve diğ., 2001
Atık yengeç kabukları	28.08	Niu ve Volesky, 2003
Üzüm sapları	59.8	Fiol ve diğ., 2003
Mantar	17.0	Fiol ve diğ., 2003
Zeytin çekirdeği	9.0	Fiol ve diğ., 2003
Soya fasulyesi küspesi	0.28	Daneshvar ve diğ., 2002
Akçaağaç talaşı	5.1	Yu ve diğ., 2003
Doğal montimorillonit kili	3.61	Akar ve diğ., 2009
Kaolinit	10.6	Bhattacharyya ve Gupta, 2006
Asitle aktive edilmiş kaolinit	13.9	Bhattacharyya ve Gupta, 2006
Kitosan-uçucu kül kompoziti	33.27	Wen ve diğ., 2011
Sepiolit	3.11	Bu çalışmada yapılmıştır.
Sepiolit-kitosan kompoziti (SK)	61.05	Bu çalışmada yapılmıştır.

Çizelge 1’de Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermelerinin hesaplanan sabitleri verilmiştir. Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Scatchard izotermindeki Q_s adsorpsiyon kapasitesi (mg/g adsorban), K_s ise bağlanma sabitidir (Edebalı, 2015). Dubinin Radushkevich (D-R) izotermindeki E adsorpsiyon enerjisini (kJmol⁻¹) ve K adsorpsiyon enerji sabitini ifade etmektedir (Naiya ve diğ., 2009; Argun ve diğ., 2007). D-R

izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini (E_{ad} ; kJ/mol) hesaplamak mümkündür. Adsorpsiyon enerjisi $E_{ad} < 8$ kJ/mol ise adsorpsiyon prosesine fiziksel adsorpsiyon, $E = 8-16$ kJ/mol ise iyon değişimi, kompleks oluşumu, $E_{ad} > 16$ ise partikül difüzyonu hakimdir. Sepiolit-kitosan kompozitinin Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm grafikleri, Şekil 5' de verilmiştir. SK ile Cr(VI) sorpsiyonunda $E = 8.5749$ kJ/mol olarak bulunmuştur, bu da adsorpsiyona iyon değişimi, kompleks oluşumunun hakim olduğunu gösterir. SK adsorbanı ile gerçekleştirilmiş bu uzaklaştırma işlemini tanımlamaya, Scatchard ve Langmuir izotermlerinin uygun olduğu hesaplanan korelasyon katsayılarından görülmektedir. Bu izoterm, adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu ve partikül yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Scatchard izotermine göre ham sepiolit ve kompozit için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Sepiolit için maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 3.11 mg/g olarak hesaplanırken, SK' nın maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 61.048 mg/g olarak hesaplanmıştır ve literatürde yer alan adsorbanların birçoğundan daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu Çizelge 2' deki verilerde de görülmektedir. Ham ticari sepiolitin adsorplama kapasitesi düşüktür ve toz halinde olduğu için çalışılması ve süzme işlemleri de, elde edilmiş olan SK kompozitine göre daha zordur. Elde edilen kompozitin (SK) Cr(VI) adsorplama kapasitesi de, ham sepiolitten oldukça fazladır. Bu sonuçlar aynı zamanda IR verileri ile de desteklenmektedir. Kompozitin yapısındaki Si-OH, Mg-OH, N-H, C-O, O-H gibi fonksiyonel grupların varlığı IR bantları ile de görülmekte ve kompozitteki bu fonksiyonel gruplarla Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Özellikle kitosan yapısından gelen N-H, C-O, O-H gibi fonksiyonel gruplar kompozitin (SK) adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır.



Şekil 5. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich(D-R) izoterm grafikleri

Figure 5. Isotherm Graphs of Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonucunda, sepiolit ile kitosandan üretilmiş olan kompozit ile Cr(VI) gideriminde verimli sonuçlar hesaplanmış ve tamamen çevreci olan bir adsorban olan SK kompoziti elde edilmiştir. Literatürde yer alan, doğal adsorbanlardan elde edilmiş diğer adsorbanlarla kıyaslandığında, gerekli optimizasyon şartları sağlandığı zaman büyük ölçekli adsorpsiyon uygulamalarında yer alabilme potansiyeli taşımaktadır. Sonuçları özetlersek; en yüksek giderim pH: 2.1' de elde edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0.04 gram olarak 20 mL 55 mg/L Cr(VI) çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gereken temas süresi ise 60 dakika olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) uzaklaştırmasının azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi ile hesaplanmış, Scatchard adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi bu izotermde hesaplanmıştır. Ham sepiolit Cr(VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi 3.11 mg/g olarak bulunurken, sepiolit-kitosan kompozitinin (SK) adsorplama kapasitesi 61.048 mg/g olarak bulunmuştur ve bu değer oldukça yüksektir. D-R izoterminden bulunmuş olduğumuz adsorpsiyon enerjisi değerimiz ($E=8.5749$ kJ/mol) SK' nın Cr(VI) adsorplama mekanizmasında rol oynayan mekanizmaların iyon değişimi, elektrostatik etkileşim ve kompleksleşme olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, farklı killer ve kitosan ile farklı kompozitler elde edilerek daha etkili, farklı kimyasal bileşime ve farklı yüzey morfolojisine sahip adsorbanlar geliştirilebileceğini göstermiştir. Böylece sulardaki her türlü ağır metal farklı yapıdaki kompozit adsorbanlarla kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akar, S. T., Yetimoglu, Y., Gedikbey, T., 2009, "Removal of Chromium (VI) Ions from Aqueous Solutions by using Turkish Montmorillonite Clay: Effect of Activation and Modification", *Desalination*, Vol. 244, 1-3, pp 97-108.
- Altun, T., Pehlivan, E., 2012, "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Modified Walnut Shells", *Food Chemistry*, Vol. 132(2), pp. 693-700.
- Aoyama, M.; Tsuda, M., 2001, "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Larch Bark", *Wood Science and Technology*, Vol. 35(5), pp. 425-434.
- Argun, M. E., Dursun, Ş., Özdemir, C., Karataş, M., 2007, "Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, pp. 77-85.
- Auta, M., Hameed, B.H., 2014, "Chitosan-Clay Composite as Highly Effective and Low-Cost Adsorbent for Batch and fixed-Bed Adsorption of Methylene Blue", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 237, pp. 352-361.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R.M., Adrian, D. D., 1999, "A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals", *Water Research*, Vol. 33 (11), pp. 2469-2479.
- Bektaş, N., Ağım, B. A., Kara, S., 2004, "Kinetic and Equilibrium Studies in Removing Lead ions from Aqueous Solutions by Natural Sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B112, pp. 115-122.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., 2006, "Adsorption of Chromium(VI) from Water by Clays", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45 (21), pp. 7232-7240.
- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., 2013, "Waste Biomass Adsorbents for Copper Removal from Industrial Wastewater-A Review", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 263, pp. 322-333.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, "Selective Adsorption of Chromium(VI) in Industrial Wastewater Using Lowcost Abundantly Available Adsorbents", *Advances in Environmental Research*, Vol. 6(4), pp. 533-540.
- Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S., 2002, "Chromium Adsorption and Cr(VI) Reduction to Trivalent Chromium in Aqueous Solutions by Soya Cake", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 94(1), pp. 49-61.

- Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namlı, H., Turan, P., Demirbaş, Ö., 2008, "Functionalized Sepiolite for Heavy Metal Ions Adsorption", *Desalination*, Vol. 230(1-3), pp. 248-268.
- Edebali, S., 2015, "Alternative Composite Nanosorbents Based on Turkish Perlite for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution", *Journal of Nanomaterials*, Article ID 697026, 7 pages, doi.org/10.1155/2015/697026.
- Edebali S., Kahraman H. T., 2016, "Yeşil Sentez Yöntemiyle Üretilmiş Gümüş Nanotanecik Yüklü Aktif Karbonun Cr(VI) Giderimindeki Performansının Değerlendirilmesi", *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Vol. 4(3) , pp. 208-215.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2003, "Biosorption of Cr(VI) using Low Cost Sorbents", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 1(2), pp. 135-139.
- Gładysz-Plaska, A., Majdan, M., Pikus, S., Sternik, D., 2012, "Simultaneous Adsorption of Chromium(VI) and Phenol on Natural Red Clay Modified by HDTMA", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 179, pp. 140-150.
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N. K., 2009, "Copper and Chromium(VI) Removal by Chitosan Derivatives-Equilibrium and Kinetic Studies", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 152 (2-3), pp. 440-448.
- Levankumar, L., Muthukumaran, V., Gobinath, M.B., 2009, "Batch Adsorption and Kinetics of Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions by Ocimum Americanum L. Seed Pods", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161(2-3), pp. 709-713.
- Lewandowska, K. , Sionkowska, A., Kaczmarek, B., Furtos, G., 2014, "Characterization of Chitosan Composites with Various Clays", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 65, pp. 534-541.
- Low, K.-S., Lee, C. K., Low, C. H., 2001, "Sorption of Chromium (VI) by Spent Grain Under Batch Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82(9), pp. 2128-2134.
- Monvisade, P., Siriphannon, P., 2009, "Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Cationic Dye Adsorption", *Applied Clay Science*, Vol. 42(3-4), pp. 427-431.
- Naiya, T. K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A. K., Das, S. K., 2009, "Saw Dust and NeemB as Low-Cost Natural Biosorbent for Adsorptive Removal of Zn(II) and Cd(II) Ions from Aqueous Solutions", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 148(1), pp. 68-79.
- Nameni, M., Alavi, Moghadam, M. R., Arami M., 2008, "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Wheat Bran", *International Journal of Environmental Science & Technology*, Vol. 5(2), pp. 161-168.
- Niu, H., Volesky, B., 2003, "Characteristics of Anionic Metal Species Biosorption with Waste Crab Shells", *Hydrometallurgy*, Vol. 71(1-2), pp. 209-215.
- Pandey S., Mishra, S.B., 2011, "Organic-Inorganic Hybrid of Chitosan/Organoclay Bionanocomposites for Hexavalent Chromium Uptake", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 361(2), pp. 509-520.
- Pehlivan, E., Arslan, G., 2007, "Removal of Metal Ions using Lignite in Aqueous Solution—Low Cost Biosorbents", *Fuel Processing Technology*, Vol. 88(1), pp. 99-106.
- Pehlivan, E., Kahraman, H.T., 2012, "Hexavalent Chromium Removal by Osage Orange", *Food Chemistry*, Vol. 133(4), pp. 1478-1484.
- 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.
- Sabah, E., Celik, M.S., 2002, "Adsorption Mechanism of Quaternary Amines by Sepiolite", *Separation Science and Technology*, Vol. 37(13), pp. 3081-3097.
- Sargin, I., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T., C. Talip, 2015, "Preparation and Characterisation of Biodegradable Pollen–Chitosan Microcapsules and Its Application in Heavy Metal Removal", *Bioresource Technology*, Vol. 177, pp. 1-7.
- Sarin, V., Pant K.K., 2006, "Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark", *Bioresource Technology*, Vol. 97(1), pp. 15-20.

- Sarkar, M., Majumdar, P., 2011, "Application of Response Surface Methodology for Optimization of Heavy Metal Biosorption Using Surfactant Modified Chitosanbead, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 175, pp. 376-387.
- Türker A.R., Bağ H., Erdoğan B., 1997, "Determination of Iron and Lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Sepiolite", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 357(3), pp. 351-353.
- Wen, Y., Tang, Z., Chen, Y., Gu, Y., 2011, "Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions using Chitosan-Coated fly Ash Composite as Biosorbent", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 175, pp. 110-116.
- Wu, Y.H., Li, B., Feng, S.X, Mi, X.M , Jiang, J.L, 2009, "Adsorption of Cr(VI) and As(III) on Coaly Activated Carbon in Single and Binary Systems", *Desalination*, Vol. 249(3), pp. 1067-1073.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2010, "A Review and Experimental Verification of using Chitosan and Its Derivatives as Adsorbents for Selected Heavy Metals" *Journal of Environmental Management*, Vol. 91(4), pp. 798-806.
- Yu, L.J, Shukla, S.S, Dorris, K.L, Shukla, A, Margrave, J.L., 2003, "Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Maple Sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 100,(1-3), pp. 53-63.
- Zhu, B., Fan, T., Zhang, D., 2008, "Adsorption of Copper Ions from Aqueous Solution by Citric Acid Modified Soybean Straw", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153(1-2), pp. 300-308.