



Research Article / Araştırma Makalesi
**INVESTIGATION THE PERFORMANCE OF CHITOSAN BASED
COMPOSITE BEADS ON REMOVAL OF ANIONIC DYE (AY-204)**

Erol ALVER*¹, Ayşegül Ülkü METİN², Hakan ÇİFTÇİ³

¹Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, ÇORUM

²Kırıkkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Yahşihan-KIRIKKALE,

³Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Böl., Yahşihan- KIRIKKALE

Received/Geliş: 03.03.2015 Revised/Düzelme: 03.04.2015 Accepted/Kabul: 21.04.2015

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the utility of chitosan/zeolite composite beads as adsorbent for removal of anionic textile dye, Acid Yellow 204. It was investigated the influence of parameters such as pH, time, zeolite content in the composite structure, electrolyte concentration, dye concentration and sorbent dosage on the efficiency of dye removal. It was determined that the adsorption capacity increased significantly with decreasing pH Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to the experimental data to determine the adsorption mechanism. and The Langmuir isotherm model was determined to be more consistent with the experimental data. It was observed that the reaction kinetics is suitable for the pseudo-second-order.

Keywords: Zeolite, chitosan, acidic dye, adsorption.

**ANYONİK BOYA (AY-204) UZAKLAŞTIRILMASINDA KİTOSAN TEMELLİ KOMPOZİT
KÜRELERİN ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, kitosan/zeolit kompozit kürelerin anyonik yapıdaki Acid Yellow 204 (AY-204) tekstil boyasını sulu ortamlardan uzaklaştırma etkinliğini araştırmaktır. Boya uzaklaştırma etkinliği üzerine pH, zaman, kompozit yapısındaki zeolit oranı, elektrolit derişimi, boya derişimi ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin pH' ın azalması ile önemli oranda arttığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için deneysel veriler Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanmış ve Langmuir izoterm modelinin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, tepkime kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Zeolit, kitosan, asidik boya, adsorpsiyon.

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla gelişen sanayileşme insan yaşamını önemli ölçüde kolaylaştırırken birçok çevre sorununu da ortaya çıkarmıştır. Çevresel kirlilikler canlı yaşamının devam edebilmesi için gerekli olan hava, su ve toprağı etkilemektedir. Boyalar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: erolalver@gmail.com, tel: (364) 227 45 33 / 1246

(PAH), pestisitler, ağır metaller ve fenoller gibi birçok kirletici toksik özellikte olup insan sağlığı için kanserojen etkiye sahiptir.

Başta tekstil ve kâğıt olmak üzere, gıda, matbaa, deri ve plastik gibi pek çok endüstri kolunda yaygın olarak kullanılan boyalar en önemli çevresel kirleticilerin başında gelmektedir [1-4]. Boyaların büyük çoğunluğu sudaki canlılar ve insan sağlığı için ciddi tehlikeler oluşturan toksik, mutajenik hatta kanserojen maddelerdir [1,5,6-8]. Dünyada 100.000 den fazla ticari boya mevcuttur ve yıllık üretim miktarı 7×10^5 tondan fazladır [9,10]. Boyalar asidik, bazik ve dispers olarak sınıflandırılabilirler [2,11,12]. Asidik boyalar tekstil, kâğıt, deri, kozmetik, plastik ve ezacılık gibi bir çok alanda kullanılmaktadır [13,14].

Tekstil atık sularından boyaların uzaklaştırılması için adsorpsiyon, floklasyon, koagulyasyon, çöktürme, membran filtrasyonu, ozonizasyon ve fungal renk giderimi gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok metot yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [15-19]. Ancak bu yöntemlerden hiç biri tek başına atık sulardan boyaların uzaklaştırılması için yeterli etkinliğe sahip değildir. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon, basit, ucuz ve etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. [20,21]. Bu yöntemde en önemli parametre kullanılacak olan adsorbanın seçimidir. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında zeolit, bentonit, aktif karbon, kitosan, alginat, selüloz, silis, alüminyum oksit ve odun gibi maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır [22-24]. Aktif karbon, adsorpsiyon prosesi için yüksek yüzey alanı ve iyi bir adsorpsiyon kapasitesi ile en etkili adsorbanlar arasında yer almaktadır [8,17]. Bununla birlikte, yüksek maliyet, düşük seçicilik ve rejenerasyon zorluğu gibi önemli dezavantajlara sahiptir. [24-26]. Bu nedenle, daha ucuz, etkili, doğal veya sentetik malzemelerin adsorban olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması hala araştırmacıların ilgi odağındaki bir araştırma konusudur. Doğal zeolit, üç boyutlu kristal yapıya sahip, yüksek oranda poröz olan alüminyum silikat bir kildir. [27-28]. Dünyada 40'dan fazla zeolit türü bulunmaktadır. Doğal zeolit, atık sulardan boya ve ağır metal uzaklaştırma çalışmalarında, yüksek iyon değişim kapasitesi, yüksek yüzey alanına sahip olması ve düşük maliyetli olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [8]. Bu olumlu özelliklerinin yanında, asidik boyalar gibi negatif yüklü moleküllerin uzaklaştırılmasında hem boyanın hem de zeolit yüzeyinin negatif yüklü olmasından dolayı doğal zeolit kullanımını kısıtlı olmaktadır [8,24].

Kitosan, Kitinin deasetillenmesi ile elde edilen ve selülozdan sonra en fazla bulunan doğal, katyonik biyopolimerdir [29-31]. Biyolojik uyumluluğu, jel oluşturabilme kabiliyeti, toksik olmaması, anti-mikrobiyal özellikte olması, ağır metal iyonları ile şelat oluşturabilmesi, kimyasal modifikasyonunun kolay olması gibi önemli avantajlara sahiptir [10,32]. Ancak mekanik olarak zayıf olması önemli bir dezavantajdır. Kitosanın mekanik kararlılığını arttırmak için son yıllarda, killerin kullanıldığı biyomimetik kompozit malzemelerin hazırlanmasına yönelik çalışmalar hızla artmıştır. Organo-kil olarak ifade edilen bu malzemeler kullanılarak yapılmış literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır [33]. Kitosan/kil kompozitlerinde, kitosanın kil yüzeyine adsorbe olarak fiziksel ve fonksiyonel özelliklerinin geliştiği ileri sürülmüştür [29].

Bu çalışmada, anyonik yapıda bir tekstil boyası olan Acid Yellow 204'ün, sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kitosan/zeolit kompozit kürelerin adsorbent olarak performansı araştırılmıştır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen boya uzaklaştırma çalışmalarında, pH, zaman, kompozit yapısındaki zeolit oranı, iyonik şiddet, başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu gibi önemli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için, deneysel veriler Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanmıştır.

2. MATERYAL YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

Kitosan, (deasetilasyon derecesi: $\geq 75\%$), epiklorohidrin, sodyum tripolifosfat, sodyum hidroksit ve hidroklorik asit Sigma Aldrich (St. Louis, USA)'den temin edilmiştir. Zeolit

(Heulandite tip, ortalama partikül boyutu <33 µm) Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiştir. Acid Yellow 204 DyStar Co. (Germany)'den temin edilmiştir.

2.2. Kitosan / Zeolit Kompozit Kürelerin Hazırlanması

Kitosan/zeolit kompozit kürelerin sentez aşamasının ilk basamağında, asetik asit çözeltisinde (% 2 v/v) çözünen kitosanın (%2 w/v, 10 ml) bulunduğu ortama, farklı miktarlarda doğal zeolit (0,05-0,8 g) eklenerek manyetik olarak karıştırılmıştır. Her bir set sonucunda yapısında farklı oranlarda zeolit içeren (% 0,5-8 w/v) karışımlar, bir şırınga yardımıyla sodyum tripolifosfat çözeltisine (Na-TPP, %1 w/v, 100 mL, pH 4) damlatılarak bir seri kompozit küre elde edilmiştir. Kitosanın Na-TPP ile iyonik çapraz bağlanma reaksiyonu için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından küreler NaOH çözeltisine (1M, 50 mL) aktararak üzerine 1mL epiklorohidrin eklenmiştir. Bu aktivasyon 50 °C 'de 5 saat süre ile çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, süzülerek ortamdan uzaklaştırılan kompozit küreler, deiyonize su ile yıkanmış ve kullanılıncaya kadar deiyonize su ortamında saklanmıştır [34].

2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde, boya çözeltisinin derişiminin 500-4000 mg/L, çözelti hacminin 50 mL, karıştırma hızının 150 rpm, adsorbent dozunun 0,25 g olarak belirlendiği koşullarda gerçekleştirilmiştir. pH, sıcaklık, süre, adsorban dozu, elektrolit derişimi gibi parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesi, Eşitlik 1 de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = (C_o - C_e).V / m \quad (1)$$

Burada,

q: adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_o: başlangıç boya derişimi (mg/L)

C_e: dengedeki boya derişimi (mg/L)

m: adsorban miktarı (g) 'dır.

Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra küreler boya çözeltisinden uzaklaştırılmış, çözeltide kalan boya derişimi UV-Vis spektrofotometre (Thermo, Genesis 10S, λ_{max}= 460 nm) yardımı ile ölçülmüştür.

2.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, boya molekülleri ve adsorbent arasındaki etkileşimleri açıklamak için önemli denklemlerdir. Teorik ve deneysel olarak türetilmiş çok sayıda adsorpsiyon izotermi vardır. Bu çalışmada, boya molekülleri ve kitosan/zeolit kompozit küreler arasındaki etkileşim mekanizmasını belirleyebilmek için deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırıldı.

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, 50 mL 500-4000 mg/L derişim aralığındaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltileri 150 rpm karıştırma hızında 20°C'de dengeye gelinceye kadar inkübe edilmiş ve küreler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra, kalan boya miktarı spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır. Deneysel verilerin izoterm modellerine uygunluğu, Çizelge 2.1'de verilen Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir.

2.5. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar, 50 mL çözelti hacminde, 500-4000 mg/L derişim aralığındaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Her bir deney setinde, boya çözeltileri kompozit küreler ile ortam sıcaklığında dengeye gelinceye kadar muamele edilirken, bu sırada her 30 dakika bir ortamdan alınan örneklerden bakiye boya derişimi belirlenmiştir. Daha sonra, elde edilen veriler Çizelge 2.1’ de görülen birinci ve ikinci mertbe kinetik eşitliklere uygulanmıştır.

Çizelge 2.1. Teorik izoterm ve kinetik modelleri

Parametre	Model	Eşitlik	Kaynak
İzoterm	Langmuir	$1/q_e = 1/q_m + (1/q_m K_L) 1/C_e$	[35]
	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	[36]
Kinetik	Yalancı birinci mertbe	$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_f / 2.303) t$	[37]
	Yalancı ikinci mertbe	$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$	[38]

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

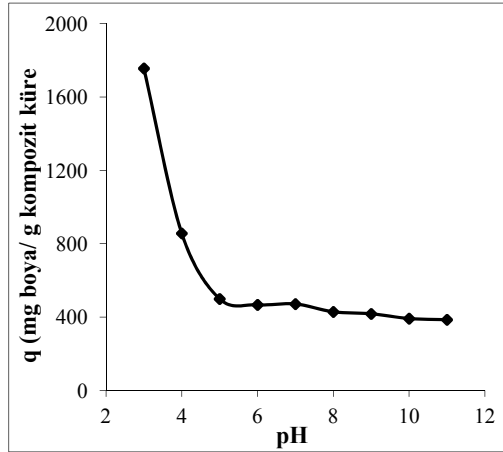
3.1. pH

pH, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biridir [34,39]. Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltinin başlangıç pH değerinin etkisini incelemek amacı ile pH 3-11 arasında çalışmalar yapılmıştır. Hazırlanan kompozit küreler ile AY-204 boyasının adsorpsiyonunda pH’ın önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Anyonik boya molekülü ile kompozit küreler arasında farklı etkileşimlerin meydana gelmesi mümkündür. Kitosan/zeolite kompozit küre ile boyanın aktif uçları arasında hidrojen bağı ve/veya elektrostatik etkileşimler, kitosan ile boya molekülleri arasında alkil gruplarının hidrofobik etkileşimi adsorpsiyon olayında etkili olabilir [40].

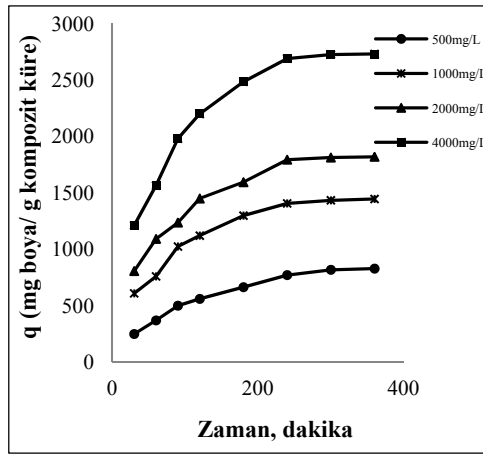
Şekil 3.1, asidik koşullarda kompozit kürelerin boya uzaklaştırma etkinliğinin daha yüksek olduğunu ve maksimum uzaklaştırma etkinliğine ise pH 3’de ulaşıldığını göstermektedir. Asidik ortamda kitosan yüzeyindeki amin (-NH₂) gruplarının protonlanarak NH₃⁺ şekline dönüşür. Uzaklaştırma etkinliğinin artışı, düşük pH değerlerinde kompozit küre yüzeyindeki protonlanmış amin grupları ile anyonik boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimin artışı ile açıklanabilir.

3.2. Zaman

Adsorpsiyon süresinin boya uzaklaştırma verimliliğine etkisini araştırmak amacı ile farklı boya derişimlerinde (500-4000mg/L) 30-360 dakika süre ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışılan tüm derişim aralıklarında AY-204 boyasının kompozit kürelere adsorpsiyonunun 240 dakikada dengeye geldiği ve bu süreden sonra kapasitede önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür(Şekil 3.2.). Çözelti ortamındaki boya derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde önemli miktarda artış meydana gelmiştir. Ancak boya derişiminin artmasının adsorpsiyonun dengeye gelme süresinde bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Kompozit küreler ile ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2688 mg/g olarak hesaplandı.



Şekil 3.1. AY-204'ün adsorpsiyonuna pH etkisi (boya çözelti hacmi:50mL; boya derişimi: 1000mg/L ; adsorpsiyon süresi: 4 saat; adsorbent miktarı: 0,25g; sıcaklık: 20°C)



Şekil 3.2. AY-204'ün adsorpsiyonuna zamanın etkisi (boya çözelti hacmi :50mL; boya derişimi: 1000mg/L; pH: 3; adsorbent miktarı: 0,25 g; sıcaklık: 20°C)

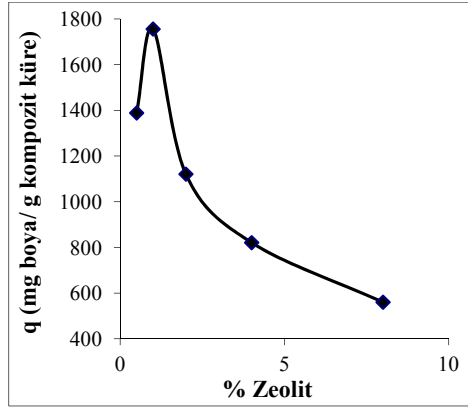
3.3. Kompozit Küredeki Zeolit Yüzdesinin Etkisi

Kitosan/zeolite kompozit kürelerin boya uzaklaştırma etkinliğine kompozit içindeki zeolite miktarının etkisini araştırmak amacıyla, kompozit içindeki zeolit oranı % 0,5-8 arasında değiştirilmiştir. Şekil 3.3'den de görüldüğü gibi, zeolit oranı % 0,5 den %1'e artırıldığında adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir artış gerçekleşmiştir. Bu artış, % 0,5 zeolit içeren kürelere göre %1 zeolit içeren kürelerin daha küresel ve dayanıklı olması ile açıklanabilir [34]. % 1'den daha fazla oranda zeolit içeren kürelerde ise adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Doğal zeolit sulu ortamda, yüzeyindeki negatif yüklerden dolayı anyonik boyaların uzaklaştırılmasında fazla etkili olamamaktadır [27]. Bu nedenle anyonik boya uzaklaştırma çalışmalarında genelde zeolitın yüzeyi modifiye edilerek kullanılır. Kompozit kürelerdeki zeolit yüzdesi artışı ile kompozitin birim aki kitosan miktarının azalması adsorpsiyon kapasitesinde de

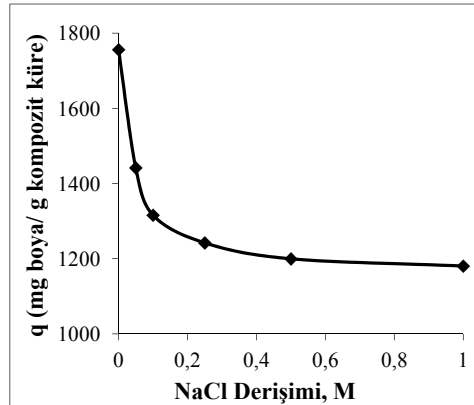
azalmaya neden olmuştur. Bundan sonraki çalışmalara, maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılan %1 zeolit içeren kompozit küreler ile devam edilmiştir.

3.4. İyonik Şiddet Etkisi

Tekstil atık suları önemli miktarda tuz içermektedirler. Bundan dolayı sulardan tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında iyonik şiddet etkisini araştırmak önem arz etmektedir. Bu amaçla, adsorpsiyon ortamında elektrolit olarak NaCl (0,0-1,0 M) eklenerek iyon şiddetinin etkisi incelenmiştir (Şekil 3.4). Elektrolit derişimi 0,1 M olduğunda adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak % 25 azalırken, daha yüksek derişimlerde önemli bir azalma görülmemiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma, ortamdaki elektrolitin kompozit küre ile boya molekülleri arasındaki etkileşimi azaltması ile açıklanabilir. Ayrıca, bu sonuçtan yola çıkılarak, hazırlanan kompozit malzemenin yüksek elektrolit derişimlerinde etkinliğinde büyük bir kayıp olmaksızın kullanılabilceği söylenebilir.



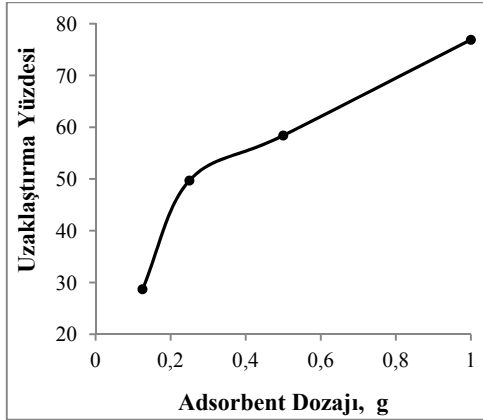
Şekil 3.3. Kompozit küredeki zeolit yüzdesinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (çözelti hacmi: 50mL; boya derişimi: 1000mg/L; pH: 3; adsorpsiyon süresi:4 saat; adsorbent miktarı: 0,25g; sıcaklık: 20°C)



Şekil 3.4. Elektrolit etkisi (boya çözelti hacmi: 50mL; boya derişimi: 1000mg/L; pH: 3; adsorpsiyon süresi:4 saat; adsorbent miktarı: 0,25g; sıcaklık: 20°C)

3.5. Adsorbent Dozu

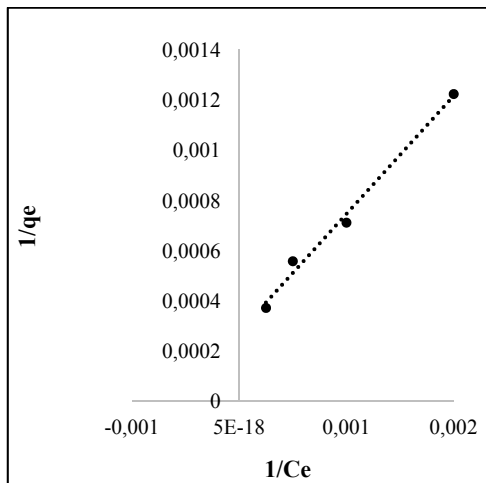
Adsorpsiyon kapasitesine, adsorbent miktarının etkisini araştırmak amacıyla, adsorpsiyon ortamında kitosan/zeolit kompozit küre miktarı 2,5 – 20,0 g/L olacak şekilde değiştirildi. Adsorbent miktarının artması ile boya uzaklaştırma yüzdesi % 28,7 den % 76,9 ‘a arttığı belirlendi. (şekil 3.5)



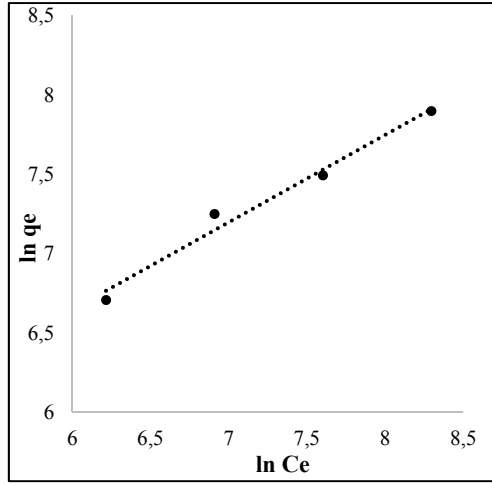
şekil 3.5. Adsorbent miktarının boya uzaklaştırma yüzdesine etkisi (boya zlti hacmi: 50mL; boya derişimi: 1000mg/L; pH: 3; adsorbsiyon süresi:4 saat; sıcaklık: 20°C)

3.6. Adsorpsiyon izotermeleri

DeneySEL verilerin Langmiur izoterm modeline uygunluğunu belirlemek için 1/Ce’ye karşı 1/qe grafikleri çizilerek q_{mak} ve K_L değerleri hesaplanmıştır (şekil 3.6). Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ve K_L değerleri sırasıyla 3333 mg/g ve 0,00064 L/mg olarak belirlenmiştir (izelge 3.1).



şekil 3.6. DeneySEL verilerin Langmiur izoterm modeline uyumluluğu



Şekil 3.7. Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uyumluluğu

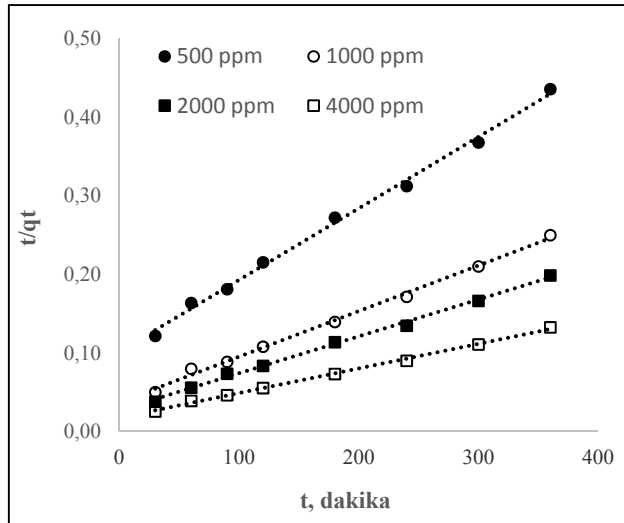
Deneysel verilerin Freundlich eşitliğine uyumluluğunu araştırmak için, $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafikleri çizilerek K_F ve n değerleri hesaplanmıştır (Şekil 3.7). Elde edilen veriler Çizelge 3.1'de görülmektedir. K_F değerinin büyüklüğü adsorpsiyon olayının kolay olduğunu göstermektedir. Freundlich teorisine göre, n değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon olayının gerçekleştiği koşullarda elverişli olduğunu göstermektedir. Çizelge 3.1'e bakıldığında n değeri 1'den büyüktür. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, verilerin Langmuir izoterm modeline daha uyumlu ayrıca, kitosan/zeolit küreler ile AY-204 adsorpsiyonunun çalışılan koşullarda elverişli olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.1. İzoterm modellerine ait sabitler

İzoterm model	Model Parametreleri		
	$K_L \times 10^4$ (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
Langmuir	6,40	3333	0,9903
	$K_F L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$	n	R^2
Freundlich	28,22	1,828	0,9794

3.7. Kinetik Çalışmalar

Farklı başlangıç derişimlerinde yapılan deney sonuçları birinci mertebe ve ikinci mertebe kinetik eşitliklere uygulanmıştır ve hesaplanan sabitler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelge 3.2'den görüldüğü üzere, ikinci mertebe kinetik eşitliğe ait korelasyon katsayılarının 0,990'dan büyük oluşu ikinci mertebe kinetik eşitlikten hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin gayet uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon mekanizmasının ikinci mertebe kinetiğe sahip olduğu söylenebilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Deneysel verilerin ikinci mertebe kinetik eşitliğe uyumluluğu

Çizelge 3.2. Birinci ve ikinci mertebe kinetik eşitliklerden hesaplanan sabitler

C_o (mg/L)	Yalancı birinci mertebe				Yalancı birinci mertebe			
	$q_{e, deney}$ mg/g	$q_{e, hesap}$ mg/g	$k_1 \times 10^3$ min^{-1}	R^2	$q_{e, deney}$ mg/g	$q_{e, hesap}$ mg/g	$k_2 \times 10^6$	R^2
500	817	1181	13,82	0,9314	817	1111	8,101	0,9960
1000	1405	1774	15,89	0,9794	1405	1666	9,898	0,9961
2000	1792	2686	18,42	0,9427	1792	2000	9,505	0,9968
4000	2688	4578	20,49	0,9448	2688	3333	5,358	0,9977

4. SONUÇLAR

Zeolit/kitosan kompozit küreler ile asidik bir tekstil boyası olan AY-204' ün sulu ortamlardan uzaklaştırılması çalışmasında optimum adsorbsiyon koşulları, pH için 3, adsorbsiyon süresi için 240 dakika olarak belirlendi. Asidik koşullarda kompozit kürelerin adsorbsiyon kapasitenin arttığı, çözelti ortamında elektrolit varlığında ise adsorbsiyon kapasitesinin azaldığı belirlendi. Kompozit küreler ile ulaşılan maksimum adsorbsiyon kapasitesi 2688 mg/g olarak hesaplandı. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu ve adsorbsiyon kinetiğinin ikinci mertebe davranış gösterdiği belirlendi.

Acknowledgments / Teşekkür

Bu çalışma Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje kodu: MUH19001.14.008

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Vakili M., Rafatullah M., Salamatinia B., Abdullah A. Z., Ibrahim M. H., Tan K. B., Gholami Z. Amouzgar P. "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review" Carbohydrate Polymers 113, 115–130, 2014.

- [2] Zheng L., Wang C., Shu Y., Yan X., Li L. "Utilization of diatomite/chitosan-Fe (III) composite for the removal of anionic azo dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamics". *Colloids Surf. A*, 468,129-139, 2015.
- [3] Shen C., Shen Y., Wen Y., Wang H., Liu W., "Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe (iii) hydrogel" *Water Res.*, 45, 16, 5200-5210, 2011.
- [4] Chiou M.-S., Chuang G.-S., "Competitive adsorption of dye Metanil Yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads" *Chemosphere* 62, 731-740, 2006.
- [5] Ceyhan O., Baybas, D. "Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite", *Turk J. Chem.*, 25, 2, 193-200, 2001.
- [6] Peng Y., Chen D., Ji J., Kong, Y., Wan H., Yao C., "Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal", *Appl. Clay Sci.*, 74, 81-86, 2013.
- [7] Chatterjee S., Lee M.W., Woo S.H., "Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes" *Bioresour. Technol.*, 101, 1800-1806, 2010.
- [8] Crini G. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review" *Bioresour. Technol.* 97, 1061-1085, 2006.
- [9] Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T., "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review", *Dyes Pigm.* 58, 179-196, 2003.
- [10] Kyzas, G. Z., Sifaka, P. I., Pavlidou, E. G., Chrissafis, K. J., Bikiaris, D. N. "Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures", *Chem. Eng. J.*, 259, 438-448, 2015.
- [11] Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., "Removal of Orange- G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Dyes Pigm.*, 69, 210-223, 2006.
- [12] Fu Y., Viraraghavan T., "Fungal decolorization of dye wastewaters: a review", *Bioresour. Technol.*, 79, 251-262, 2001.
- [13] Anbia M., Salehi S., "Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3", *Dyes Pigm.*, 94, 1-9, 2012.
- [14] Gupta, V. K.; Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J. Environ. Manage.* 90, (2009) 2313-2342.
- [15] Szygula A., Guibal E., Ruiz M., Sastre A.M., "The removal of sulphonated azodyes by coagulation with chitosan", *Colloids Surf. A* 330, 219-226, 2008.
- [16] Esquerdo V. M., Cadaval T. R. S., Dotto G. L., Pinto L. A. A. "Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions" *J. Colloid Interf. Sci.*, 424, 7-15, 2014.
- [17] Shakir K., Elkafrawy A. F., Ghoneimy H. F., Beheir S. G. E., Refaat M. "Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation", *Water Res.*, 44, 5, 1449-1461, 2010.
- [18] Daneshvar E., Kousha M., Jokar M., Koutahzadeh N., Guibal E. "Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: isotherms, kinetic and thermodynamic studies", *Chem. Eng. J.*, 204, 225-234, 2012.
- [19] Hameed B.H., Ahmad A.A., Aziz N., "Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash", *Chem. Eng. J.*, 133, 195-203, 2007.
- [20] Gök, Ö., Özcan, A. S., Özcan, A., "Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite", *Appl. Surf. Sci.*, 256, 5439-5443, 2010,
- [21] Mahmoodi N. M., Salehi R., Arami M., Bahrami, H. "Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems", *Desalination*, 267, 1, 64-72, 2011.

- [22] Ozdemir O., Turan M., Turan A. Z., Faki A., Engin A. B. "Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ)", *J Hazard Mater.*, 166, 2, 647-654, 2009.
- [23] Benkli Y. E., Can M. F., Turan M., Celik M. S. "Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors", *Water Res.*, 39, 2, 487-493, 2005.
- [24] Cardoso N. F., Lima E. C., Pinto I. S., Amavisca C. V., Royer B., Pinto R. B., Alencar W.S., Pereira S. F. "Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution", *J. Environ. Manage.*, 92, 4, 1237-1247, 2011.
- [25] Jin X. Jiang M., Shan X., Pei Z., Chen Z., "Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite", *J. Colloid Interf. Sci.*, 328, 243-247, 2008,
- [26] Karadag D., Turan M., Akgul E., Tok S., Faki, A., "Adsorption equilibrium and kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite", *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1615-1620, 2007.
- [27] Alver E., Metin, A. U., "Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies", *Chem. Eng. J.*, 200-202, 59-67, 2012.
- [28] Panic V. V., Velickovic S. J., "Removal of model cationic dye by adsorption onto poly (methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: kinetics, equilibrium study and image analysis", *Sep. Purif. Technol.*, 122, 384-394, 2014.
- [29] Celis R., Adelino M.A., Hermosin M.C., Cornejo J. "Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions", *J Hazard Mater.*, 209, 67-76, 2012.
- [30] Salehi R., Arami M., Mahmoodi N.M., Bahrami H., Khorramfar S., "Novel biocompatible composite (Chitosan-zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties", *Colloids Surf. B*, 80, 86-93, 2010.
- [31] Chen Y., He F., Ren Y., Peng H., Huang, K. "Fabrication of chitosan/PAA multilayer onto magnetic microspheres by LbL method for removal of dyes. *Chem. Eng. J.*, 249, 79-92, 2014.
- [32] Srinivasan A., Viraraghavan, T., "Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review", *J. Environ. Manage.*, 91, 1915-1929, 2010.
- [33] Zhou C.H., "An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis". *Appl. Clay Sci.*, 53, 87-96, 2011.
- [34] Metin A.Ü., Çiftçi H., Alver E., "Efficient Removal of Acidic Dye Using Low-Cost Biocomposite Beads", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52., 31, 10569-10581, 2013.
- [35] Greluk M., Hubicki Z., "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins", *Chem. Eng. J.*, 162, 919-926, 2010.
- [36] Yousef R.I., El-Eswed B., Al-Muhtaseb A.H., "Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies", *Chem. Eng. J.*, 171, 1143-1149, 2011.
- [37] Lagergren S. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-6, 1898.
- [38] Ho Y. S., McKay G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem*, 34, 5, 451-465, 1999.
- [39] Toor M., Jin B., "Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye", *Chem. Eng. J.*, 187, 79-88, 2012.
- [40] Wong Y. C., Szeto Y. S., Cheung W. H., McKay G. "Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses", *Process Biochem.*, 39, 693-702, 2014.