

Güçlü Bir Katyon Değişim Reçinesi Kullanarak Sentetik Atıksudan Cr(III)'ün Giderimi

Yeliz AŞÇI¹

ÖZET: Cr(III), çeşitli endüstriyel atıksularda var olan toksik ağır metallerden biridir. Bu çalışmada sulu çözeltilerden krom giderimi iyon değişimi yöntemiyle araştırılmıştır. Bu amaçla sorbent olarak güçlü bir katyon değiştirici reçine olan Dowex 88 kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda pH, sıcaklık, reçine miktarı ve sorpsiyon süresi gibi parametrelerin krom giderimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, termodinamik, izoterm ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiş ve deneysel verilerin her iki izoterm modeline de uyduğu görülmüştür. Termodinamik sonuçlar, Dowex 88 reçinesine krom sorpsiyonunun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda ise sorpsiyon verilerinin tersinir birinci mertbe kinetik modele uyduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cr(III), Dowex 88, iyon değişimi, izoterm, termodinamik

Removal of Cr(III) from Synthetic Wastewater by using a Strong Cation Exchange Resin

ABSTRACT: Cr(III), is toxic heavy metal present in wastewaters from a variety of industries. In this study, chromium removal was investigated using ion exchange method from aqueous solutions. For this purpose, strong cation exchanger resin Dowex 88 was used as sorbent. During the experimental studies, the effect of parameters such as pH, temperature, resin dosage and sorption time on chromium removal was observed. Thermodynamic, isotherm and kinetic studies were also performed. In the isotherm studies, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and it was occurred that the experimental data fit to both isotherm models. Thermodynamic results showed that the chromium sorption onto Dowex 88 resin had exothermic and spontaneous. As a result of the kinetic studies observed that the sorption data follows first-order reversible kinetics.

Keywords: Cr(III), Dowex 88, ion exchange, isotherm, thermodynamics

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Yeliz AŞÇI, yelizbal26@gmail.com

GİRİŞ

Krom, metal kaplamada, tekstil boyalarında, dericilikte ve ahşap koruma kimyasallarının üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmakta ve bu endüstrilerden çıkan atıksularda bulunarak çevreye ve insan sağlığına zarar vermektedir (Kimbrough et al., 1999; ATSDR, 2016). Krom, doğada farklı türlerde (Cr^0 , Cr^{+3} , Cr^{+6}) bulunur ve organizmalarda farklı toksik etkilere sahiptir. Örneğin, $Cr(VI)$, $Cr(III)$ 'e göre daha toksik ve kanserojendir. $Cr(III)$ ise düşük seviyelerde insan ve hayvan metabolizması için hayati rol oynarken yüksek miktarları tehlikeli olabilmekte ve güçlü oksidantların varlığında da toksik bir bileşik olan $Cr(VI)$ 'ya dönüşebilmektedir. Bu nedenle $Cr(III)$ 'ün atıksulardan giderilmesi gerekir (Gode and Pehlivan, 2003; Gode and Pehlivan, 2007; Mustafa et al., 2008). Atıksulardan kromu uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, diyaliz/elektrodiyaliz, membran ayırma, ultrafiltrasyon, ters osmoz, flotasyon, elektrokoagülasyon ve sedimentasyon gibi birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiştir (Mohan and Pittman, 2006; Alyüz and Veli, 2009). Bu prosesler arasında yer alan iyon değişim teknolojisi ise verimlilik, maliyet ve işletim kolaylığı açısından diğer proseslere göre avantajlara sahiptir. Daha da önemlisi iyon değişimi düşük derişimlerde ağır metal içeren atıksuların arıtımında kullanılan en yaygın metodlardan biridir (Dizge et al., 2009).

İyon değişim metoduyla $Cr(III)$ 'ün giderimi için katyon değişim reçinesi kullanılarak bir çok çalışma yapılmıştır. IRN77 ve SKN 1 (Rengaraj et al., 2001), Lewatit TP 207 ve Chelex-100 (Gode and Pehlivan, 2003), 1200 H, 1500 H ve IRN97H (Rengaraj et al., 2003), Amberlite IR-120 (Kocaoba and Akcin, 2005), Lewatit S-100 (Gode and Pehlivan, 2006), Chelating

b-DAEG–sporopollenin ve CEP–sporopollenin (Gode and Pehlivan, 2007), Amberlite IRC-50 (Mustafa et al., 2008) reçineleri, $Cr(III)$ 'ün gideriminde kullanılmışlardır.

Katyon değişim reçineleri genellikle sulfonik asid grubu içerirler ve daha nadir olarak karboksilik, fosfonik ve fosfinik gruplarını içerirler. Dowex tipi iyon değiştirici reçineler ise dayanıklı ve çözünmeyen reçinelerdir. Ticari olarak üretilirler ve yaygın olarak bulunurlar (Pehlivan and Altun, 2006; Alyüz and Veli, 2009). Bu çalışmanın da amacı sodyum formunda, çok kararlı bir yapıya ve mükemmel bir raf ömrüne sahip olan Dowex 88 reçinesiyle $Cr(III)$ 'ün giderimini gerçekleştirmektir. Giderim çalışmalarında sorpsiyon prosesini etkileyen; pH, reçine miktarı, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin iyon değişimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, termodinamik ve kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

İyon Değişim Reçinesi

Dowex 88 katyon değişim reçinesi Na formunda olup Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilmiştir. Firma tarafından verilen reçinenin özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Reçine deneylerde kullanılmadan önce ön işlemlere tabi tutulmuştur. Dowex 88'in 20-30 gram'ı cam bir behere alınmış ve reçineden safsızlıkları uzaklaştırmak için distile suyla bir iki kez yıkanmış ve daha sonra etüvde 80 °C'da 24 saat kurutulmuştur. Son olarak reçine deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatöre koyulmuştur.

Çizelge 1. Dowex 88 katyon değişim reçinesinin özellikleri

İyonik yükü	Na^+
Partikül büyüklüğü	16–40 meş
Matrix	Styrene divinylbenzene
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
Toplam değişim kapasitesi	1.8 eq/L
Su tutma kapasitesi	42–48%
pH	0–14
Maksimum operasyon sıcaklığı	93°C

Kullanılan Cihazlar

İyon değişim deneyleri sonunda çözeltideki Cr(III) derişimlerinin ölçümlerinde Perkin Elmer AA 400 model atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır. pH ölçümleri, Hanna model pH metre ile, iyon değişimi deneyleri sıcaklık ayarlı karıştırılmalı su banyosunda (Memmert) ve deney sonrasında sıvı fazdan katı fazı ayırma işlemi ise Hettich marka (Universal 320 model) santrifüj cihazında yapılmıştır.

Kesikli Sorpsiyon Deneyleri

Cr(NO₃)₃·9H₂O tuzundan 1 g L⁻¹ Cr(III) stok çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti seyreltilerek tüm deneylerde kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ı 0.01 M

HNO₃ ve NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Sorpsiyon deneylerinin başlangıcında Dowex 88'in 0.25 gramı 50 mL'lik santrifüj tüplerine koyulmuş ve üzerlerine pH'ı ayarlanan 100 mg L⁻¹ Cr(III) çözeltilerinden ilave edilmiştir. İyon değişim dengesini sağlayabilmek için tüpler oda sıcaklığında (25°C) karıştırılmalı su banyosunda 180 dakika 140 rpm'de çalkalanmıştır. Tüpler su banyosundan alındıktan sonra 10 dakika santrifüjlenmiş ve üstte kalan katıdan ayrılan çözelti %1 HNO₃'le asitlendirilerek Atomik Absorpsiyon cihazında analizleri yapılmıştır.

Dowex 88 reçinesiyle Cr(III) giderimini ifade eden sorpsiyon verimi ve sorpsiyon kapasitesi değerleri ise aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Sorpsiyon (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (2)$$

Burada “C_i” (mg L⁻¹) başlangıç metal iyon derişimi ve “C_e” (mg L⁻¹) dengedeki derişimdir. “q_e” (mg g⁻¹), “m” sorbentin ağırlığı (g), “V” ise çözeltinin hacmidir (L).

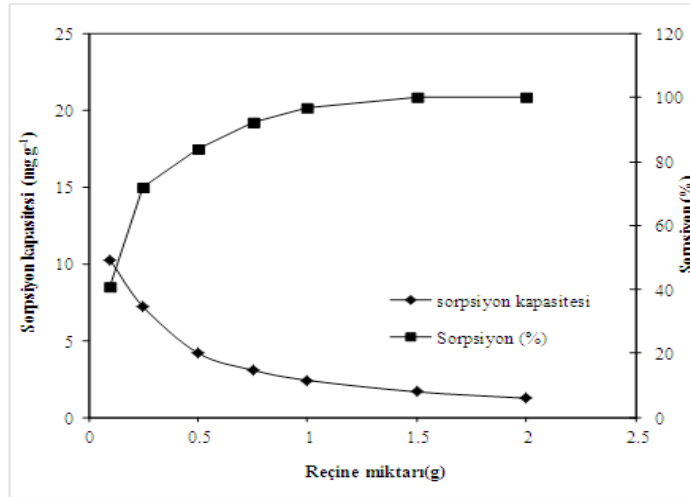
BULGULAR VE TARTIŞMA

Reçine Miktarının Etkisi

Sopsiyon deneylerinde reçine miktarının etkisi farklı reçine miktarları (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 g) alınarak yapılmıştır. Reçine miktarı sorpsiyonda önemli parametrelerden biridir (Pehlivan and Altun, 2006). Şekil 1'de reçine miktarının fonksiyonu olarak Cr(III)'ün giderimi görülmektedir. Görüldüğü gibi, Cr(III)'ün sorpsiyon verimliliği reçine miktarı 0.1

ile 1.0 gram arasında artmış (% 99) ve 1.0 gramdan sonra önemli bir değişiklik olmamıştır. Reçine miktarı arttıkça sorpsiyon verimliliğinin artışının sebebi reçine miktarının artmasıyla reçine yüzeyindeki sorpsiyon merkezlerinin de artmasıdır (Du and Hayashi, 2006; Alyüz and Veli, 2009; Shi et al., 2009). Öte yandan reçine miktarının artışıyla sorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bunun da sebebi sorpsiyon merkezlerinin artmasına karşılık reçinenin doyunluğa ulaşmasıdır (Aşçı, 2012).

Sorpsiyon kapasitesindeki farklılıkları görebilmek için bundan sonraki deneylerde 0.25 gram reçine miktarı kullanılmıştır. Ayrıca fazla reçine miktarı proses ekonomisi açısından istenmez ve çevre kirliliğine de neden olabilir.



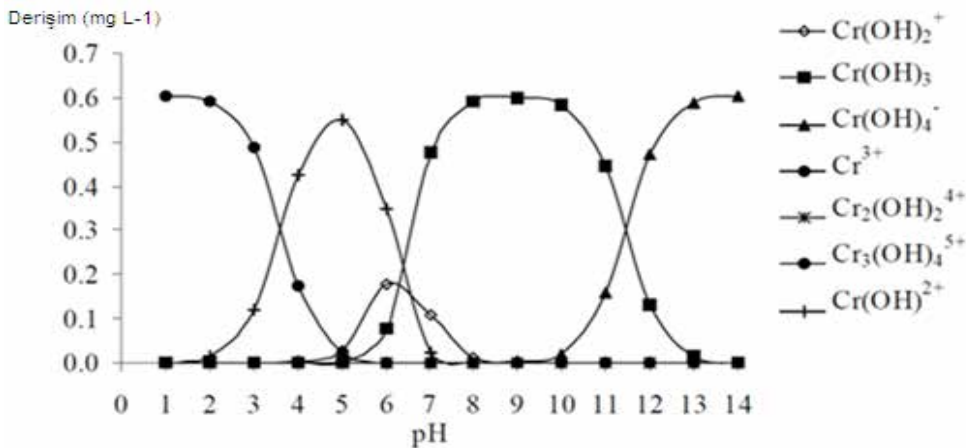
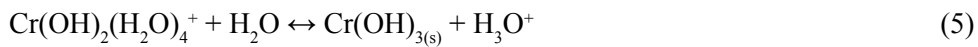
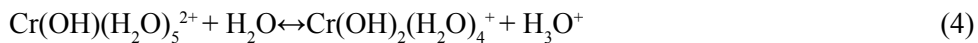
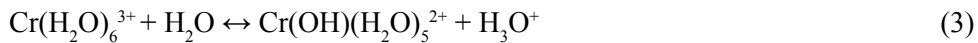
Şekil 1. Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyonuna reçine miktarının etkisi (C_p , 100 mg L⁻¹; sıcaklık, 25°C; pH=3; karıştırma hızı, 140 rpm).

pH'in Etkisi

Reçineye krom sorpsiyonuna pH'ın etkisini belirleyebilmek için pH 2.0-6.0 aralığında çalışılmıştır. Çözelti pH'ı sulu çözeltilerde metal iyonlarının sorpsiyonunu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Sorbente metal katyonlarının sorpsiyonu sorbent yüzeyinin doğasına ve metal katyon türlerinin dağılımına bağlıdır (Aşçı and Şefika, 2016).

Şekil 2 ve 3'de, pH'a bağlı olarak Cr(III) türleri ve Cr(III)'ün sorpsiyonu görülmektedir. Cr(III), hidroliz, kompleksleşme, redox reaksiyonları ve adsorpsiyon

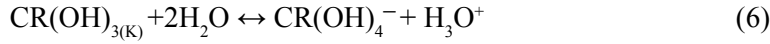
gibi farklı fiziksel ve kimyasal proseslere bağlı olarak doğada farklı derişim ve türlerde bulunur. H₂O veya OH⁻ haricinde kompleks ajanların yokluğunda Cr(III), Cr(H₂O)₆³⁺ ve hidroliz ürünleri şeklinde ortaya çıkar. Cr(H₂O)₆³⁺, orta kuvvetli bir asittir (pK~4) (Tepkime 3) ve pH 4-10 arasında CrOH²⁺_(s), Cr(OH)⁺_(s) ve Cr(OH)₂⁰_(s) formları baskın olur. Ancak, Cr₂(OH)₃^(s) pH 5.5-12 aralığında çok az çözünür (pH 6.5 ve 11.5 arasında minimum; (Richard and Bourg, 1991; Ball and Nordstrom, 1998; Kotas and Stasicka, 2000) ve bu pH aralığı aynı zamanda önemli doğal suların da pH aralığına karşılık gelir (Şekil 2).



Şekil 2. pH'a bağlı olarak Cr(III) türleri (Cr(III)=1.0 mg/L) (Kaynak: Kumral, 2007)

Cr(III)'ün doğada yaygın formları, hidroksi bileşikleri $Cr(OH)_3^{(s)}$ ve $Cr(OH)_4^{(s)}$ 'tür. $Cr(OH)_3^{(s)}$ amfoterik davranış gösterir ve yüksek pH'larda

kolayca çözünebilir tetra hidroksi komplekslerine ($Cr(OH)_4^-$ (pK=15.4 veya 18.3)) dönüşür.



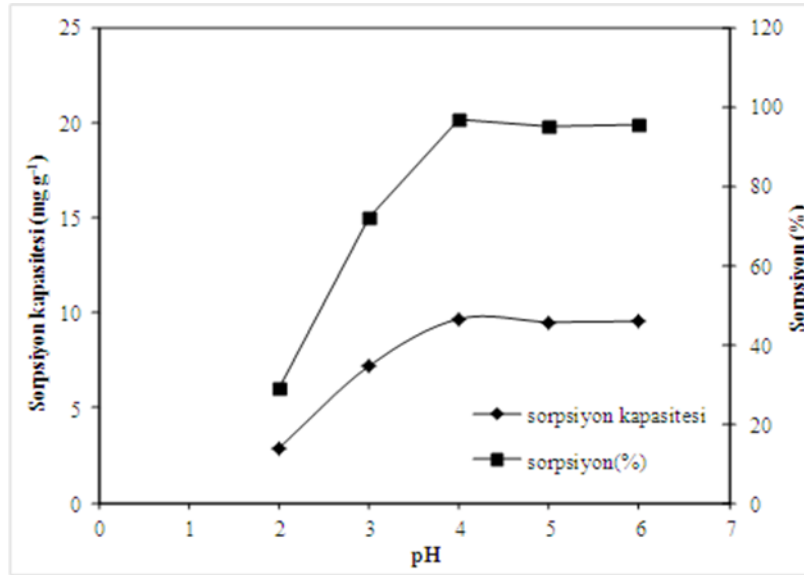
Şekil 2'de görüldüğü gibi Cr(III) çözeltileri daha derişik olduğunda ise ($>10^{-6}$ M) çekirdekli hidrolitik ürünler ($Cr(OH)_4^+$, $Cr(OH)_5^+$, $Cr(OH)_6^+$) oluşur (Kotas and Štasic̆ka, 2000; Kumral, 2007).

Şekil 3'de görüldüğü gibi kromun sorpsiyon kapasitesi pH'nın 2.0'den 4.0'e artmasıyla artmış ve

daha sonra sorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmamıştır.

Sonuç olarak krom iyonlarının maksimum giderimi pH=4'te 9.67 mg g^{-1} (%97) olarak elde edilmiştir.

Bu yüzden bundan sonraki deneyler pH=4'te yapılmıştır.



Şekil 3. Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyonuna pH'nın etkisi (C_0 , 100 mg L^{-1} ; sıcaklık, 25°C ; reçine miktarı, 0.25 g ; karıştırma hızı, 140 rpm).

Çözelti pH'nın artışıyla Cr(III) iyonlarının sorpsiyonunun artışı şu şekilde açıklanabilir: Şekil 2'de görüldüğü gibi düşük pH'larda ortam Cr^{3+} iyonları ile baskın olup H^+ iyonları ile Cr^{3+} iyonları arasında yarışmalı bir sorpsiyon vardır. Bundan dolayı verimlilik düşüktür.

Ancak çözelti pH'ı arttıkça negatif yüklü merkezlerin sayısının artması metal katyonlarının sorpsiyonunu artırır (Gode and Pehlivan, 2007).

Dowex 88 reçinesiyle metal iyonları arasında sorpsiyon ve iyon değişimi rol oynamaktadır. Burada krom gideriminin pH'a bağlı gerçekleşmesi metal iyonlarının iyon değişim mekanizmasına göre sorbe edildiğini gösterir (Gode and Pehlivan, 2006). İyon değişim prosesinden sorumlu merkezler ise Dowex 88 matriksindeki $-SO_3H$ gruplarıdır. Aşağıdaki tepkime Dowex 88'le Cr(III)'ün iyon değişim mekanizmasını göstermektedir (Alyüz and Veli, 2009):



Sorpsiyon İzotermi

Dowex 88 reçinesine Cr(III) iyonlarının sorpsiyon dengesini araştırmak için çeşitli krom derişimlerinde (25, 50, 100, 150, 200, 250 mg L⁻¹) çalışılmış ve Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumu araştırılmıştır. İzoterm model sabitleri Cr(III) iyonlarının sorpsiyon denge verilerinden yararlanarak ve Curve Expert bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur.

İzoterm, bir iyonun katı fazdaki denge derişimi ile sulu fazdaki denge derişimi arasındaki ilişkidir ve

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (8)$$

Burada q_e (mg g⁻¹) dengede sorbent birim ağırlığı başına sorbe edilen metal miktarı, C_e (mg L⁻¹) ise çözeltideki denge derişimidir. q_m , yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki tek tabakalı maksimum sorpsiyon kapasitesidir.

Langmuir sabiti K ise, Cr(III) iyonlarıyla sorbent arasındaki bağın gücünü gösterir ve

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Bu eşitlikte, K_F , Freundlich sorpsiyon kapasitesi, n ise sorbent sorpsiyon şiddetidir. Şekil 4'te Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri görülmektedir. İzoterm sabitleri, R^2 ve standart hata değerleri ise Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2'de de görüldüğü gibi elde edilen R^2 değerlerinin her iki izoterm içinde 0.95'in üzerinde olması sorpsiyonun her iki izotermde de uyduğunu gösterir. Ancak Şekil 4'te görüldüğü gibi Freundlich izotermi yüksek derişimlerde elde edilen deneysel denge eğrisinden uzaklaşır. Sonuç olarak Freundlich

reçine kullanımının optimizasyonu açısından önemlidir (Gode and Pehlivan, 2006).

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyindeki bütün merkezlerin aynı enerjiye sahip olduğu ve sorbe edilen moleküller arasında herhangi bir çekim olmadığı varsayımına dayalı olan ve tek tabakalı homojen bir sorpsiyonu açıklamak için kullanılan en yaygın izotermelerden biridir (Dizge et al., 2009; Özcan et al., 2009).

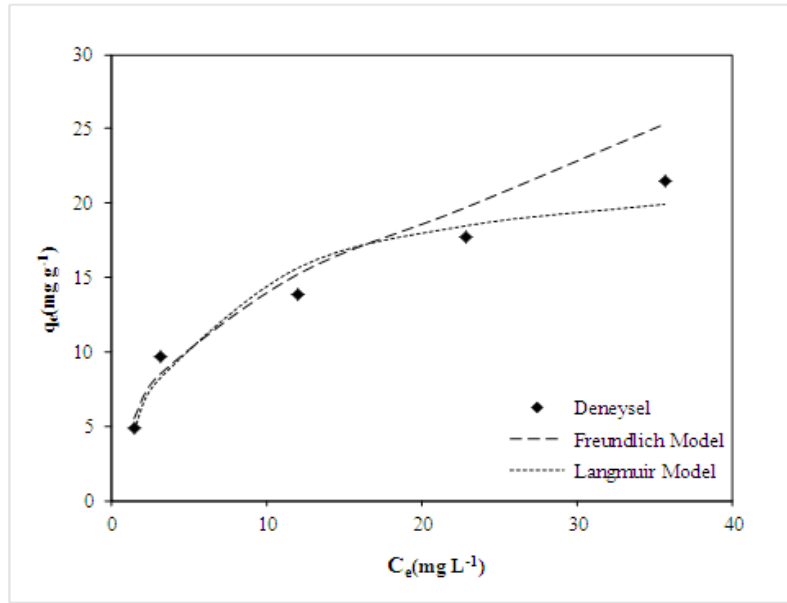
Langmuir izoterminin ifadesi ise aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibidir (Langmuir, 1916; Han et al., 2009):

sorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir.

Freundlich izotermi ise heterojen yüzeylerdeki dengeyi tanımlar. Bu yüzden burada tek bir tabaka kapasitesinden bahsedilemez.

Freundlich izotermi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Freundlich, 1907; Özcan et al., 2009):

izoterminin orta derişimlerde daha uygun olduğu söylenebilir (Treybal, 1981). Freundlich sabiti $n > 1$ olması istenen düzeyde bir sorpsiyona işaret eder ve n 'nin değeri ne kadar sıfıra yakınsa sistem o ölçüde heterojendir (Aşçı et al., 2008). Langmuir maksimum sorpsiyon kapasitesi (q_m) ise 23.15 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Çizelge 3'te farklı reçinelerin maksimum sorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması görülmektedir. Çizelge 3'te görüldüğü gibi Dowex 88, krom giderimi için diğer reçinelere göre uygun ve nispeten yüksek sorpsiyon kapasitesine sahiptir.



Şekil 4. Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması (pH=4; reçine miktarı, 0.25 g; sıcaklık, 25°C; karıştırma hızı, 140 rpm).

Çizelge 2. Langmuir ve Freundlich sorpsiyon izoterm sabitleri

Langmuir q_m (mg g ⁻¹)	K (L g ⁻¹)	R^2	Standart hata (σ)
23.15	0.1726	0.9756	1.6513
Freundlich K_F (L ⁿ mg ⁻ⁿ)	n	0.9892	1.1034
5.22	2.53		

Çizelge 3. Cr(III) sorpsiyonu için farklı reçinelerin maksimum sorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Reçine	q_m (mg g ⁻¹)	Kaynaklar
Dowex 88	23.15	Yapılan çalışma
Lewatit TP-207	17.72	Gode and Pehlivan, 2003
Chelex-100	15.08	Gode and Pehlivan, 2006
Lewatit S-100	20.28	Gode and Pehlivan, 2006
b-DAEG–sporopollenin	1.23	Gode and Pehlivan, 2007
Amberlit IRC-50	32.29	Mustafa et al., 2008

Dowex 88 reçinesine Cr(III) iyonlarının sorpsiyon mekanizmasını (fiziksel ya da kimyasal) belirleyebilmek için sorpsiyon denge verilerine

ayrıca Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli uygulanmıştır. Bu modelin eşitlikleri aşağıda verilmiştir (Eşitlikler (10)-(13)):

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (10)$$

Burada q_e dengede reçinenin birim ağırlığı başına sorbe edilen metal miktarı (mol g^{-1}), q_m tek tabaka kapasitesi (mol g^{-1}), C_e çözeltideki dengederişimi (mol L^{-1})

ve β ise sorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$). ε ise Polanyi potansiyel sabiti olup matematiksel ifadesi aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibidir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

Burada R , ideal gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T , sıcaklıktır (Kelvin).

D-R izoterm modeli (Eşitlik 10) lineerleştirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (12)$$

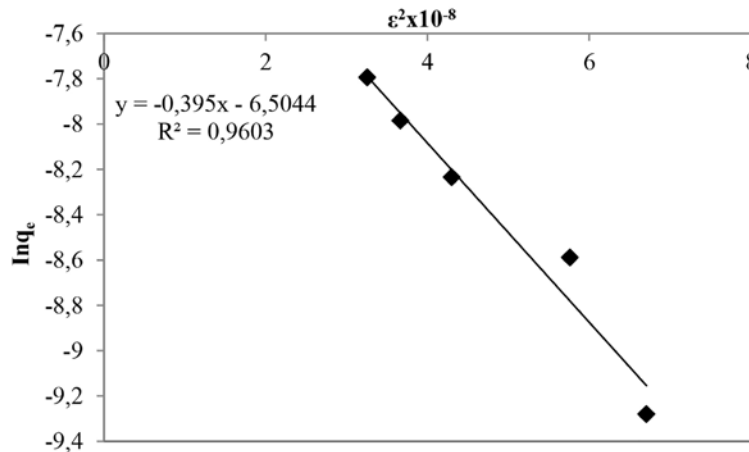
Eşitlik 12.'ye göre ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 5), eğim β 'sabitini, ordinatın kesim noktası ise q_m 'değerini verir. Buradan β sabiti ve q_m

değerleri sırasıyla $3.95 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{J}^{-2}$ ve $1.496 \text{ mmol kg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Sorpsiyon enerjisi, E (kJ mol^{-1}) ise aşağıdaki eşitlikten bulunabilir:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (13)$$

Sorpsiyon enerjisi E 'nin değeri sorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Eğer E 'nin değeri 8 ve 16 kJ mol^{-1} arasında ise sorpsiyon kimyasal, eğer 8 kJ mol^{-1} 'den daha küçükse sorpsiyon fizikseldir. Eşitlik

13'ten E 'nin değeri 4.0 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bu sonuç sorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Jain, 2001; Mishra and Patel, 2009; Aşçı, 2012; Bahatt and Shah, 2015).



Şekil 5. Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafiği (pH=4; reçine miktarı, 0.25 g; sıcaklık, 25°C; karıştırma hızı, 140 rpm).

Sorpsiyon Termodinamiği

Sorpsiyon termodinamiği farklı sıcaklıklar kullanılarak (25, 40, 60 °C) analiz edilmiştir. Termodinamik parametreler; serbest enerji değişimi

(ΔG^o), entalpi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4'te gösterilmiştir.

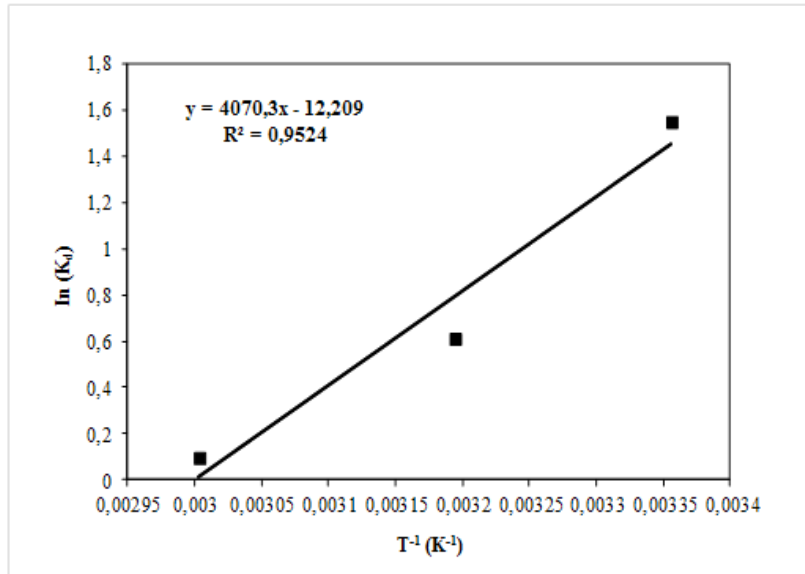
$$\Delta G^o = -RT \ln K_d \quad (14)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (16)$$

ΔH^o ve ΔS^o 'ın değerleri ise T^{-1} 'e karşı $\ln K_d$ 'nin çiziminden elde edilmiştir (Gupta and

Bhattacharyya, 2006) (Şekil 6).



Şekil 6. T^{-1} 'e karşı $\ln K_d$ grafiği

ΔH^o , $-33841 \text{ J mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. ΔH^o 'ın negatif değeri sorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^o 'ın negatif değeri ise sorbe edilen türlerin serbestlik derecesindeki azalmaya işaret etmektedir (Pehlivan and Çetin, 2009). Çizelge 4'te görüldüğü gibi sıcaklığın artışıyla sorpsiyon kapasitesi ve sorpsiyon verimliliği azalmıştır. Bu nedenle optimum sıcaklık 25°C olarak seçilmiştir.

Çalışılan tüm sıcaklıklarda ΔG^o 'ın negatif değerleri sorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Dizge et al., 2009).

ΔH^o , ΔS^o ve ΔG^o 'ın benzer değerleri ayrıca Lewatit TP-207 ve Chelex 100 reçineleriyle Cr(III) giderimi için Gode ve Pehlivan (2003) tarafından da elde edilmiştir.

Çizelge 4. Farklı sıcaklıklarda Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	Sorpsiyon (%)	Sorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)	ΔG^o (J mol ⁻¹)	ΔH^o (J mol ⁻¹)	ΔS^o (J mol ⁻¹ K)
298	97.92	9.67	-3592		
313	94.85	8.73	-2069	-33841	-102
333	91.69	8.44	-391		

Sürenin Etkisi ve Sorpsiyon Kinetiği

Reçineye krom sorpsiyonuna sürenin etkisi, sorpsiyonun dengeye ulaşma süresini ve metal giderim kinetiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla farklı sürelerde (2, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 dakika) ölçümler yapılarak % sorpsiyon değerleri elde edilmiştir (Şekil 7). Şekil 7'de de görüldüğü gibi reçineye krom sorpsiyonu 120. dakikaya kadar ani bir hızla artmış (%90) ve bu andan sonra 180. dakikaya

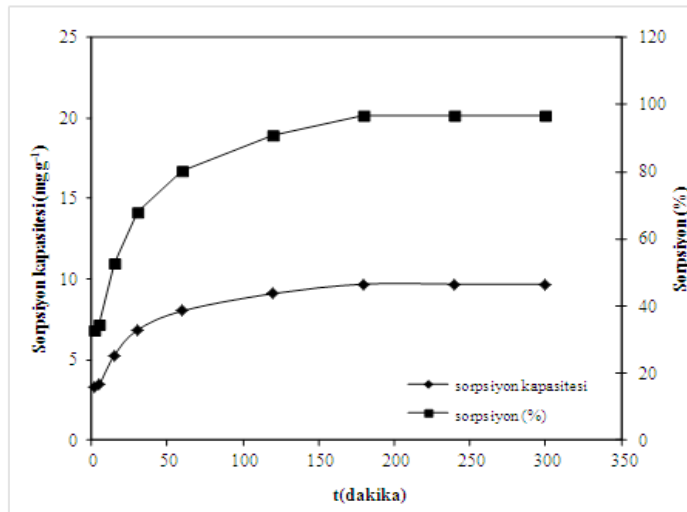
kadar daha yavaş hızda artarak %97 değerine ulaşmıştır. 180. dakikadan sonra ise sorpsiyonda önemli bir değişiklik olmamıştır.

Sorpsiyon kinetiği ise sorpsiyon mekanizmasının ve optimum proses koşullarının belirlenmesi açısından önemlidir (Alyüz and Veli, 2009). Sıvı fazdan katı faza iyonların sorpsiyonu aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi tersinir birinci mertebe kinetiğe uymaktadır (Panchenkov and Lebedev, 1976).

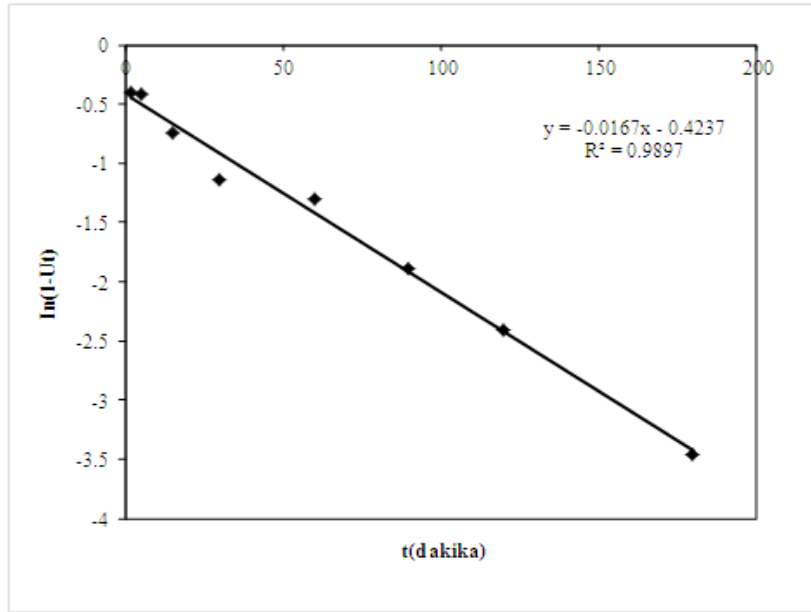


Burada k_1 ileri yöndeki (sorpsiyon) hız sabiti, k_2 ise geri yöndeki (desorpsiyon) hız sabitidir. Kinetik eşitlikler kullanılarak (Rengaraj et al., 2001; Gode and Pehlivan, 2003; Gode and Pehlivan, 2006; Shi et al., 2009;

Pehlivan and Çetin, 2009) toplam, ileri ve geri yönlü hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 5'te gösterilmiştir. Toplam hız sabiti ise Şekil 8'deki doğrunun eğiminden bulunmuştur.



Şekil 7. Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyonuna zamanın etkisi (C_p , 100 mg L⁻¹; pH=4; reçine miktarı, 0.25 g; sıcaklık, 25°C; karıştırma hızı, 140 rpm).



Şekil 8. Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyon kinetiği

Çizelge 5'te görüldüğü gibi krom giderimi için ileri yöndeki hız sabiti (sorpsiyon) geri yöndeki hız sabitinden (desorpsiyon) oldukça yüksektir. Geri

yöndeki hız sabitinin düşük olması sorpsiyonun baskın olduğunu ve sorbe edilen korumun kararlı bir şekilde reçineye bağlandığını gösterir.

Çizelge 5. Dowex 88'e Cr(III) iyonlarının sorpsiyonu için hesaplanan kinetik hız sabitleri

Toplam hız sabiti $k=k_1+k_2$ (1 min ⁻¹)	İleri yönlü hız sabiti k_1 (1 min ⁻¹)	Geri yöndeki hız sabiti k_2 (1 min ⁻¹)
1.002	0.972	0.0306

SONUÇ

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Cr(III) iyonlarının giderimi, Dowex 88 katyon değişim reçinesi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve giderim için optimum koşullar belirlenmiştir.

Bu amaçla sorpsiyonu etkileyen faktörlerden pH, reçine miktarı, sıcaklık ve sürenin etkisi incelenmiştir.

Optimum koşullar altında ($C_i=100$ mg L⁻¹, pH=4, reçine miktarı=0.25 g 25 mL⁻¹, sıcaklık=25 °C, karıştırma hızı = 140 rpm, süre= 180 dakika), %98 giderim elde edilmiştir. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiş ve deneysel verilerin her iki izoterme de uyduğu görülmüştür. Termodinamik sonuçlar ise sorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Alyüz B, Veli S, 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 482–488.
- Aşçı Y, Nurbaş M, Açikel Sağ Y, 2008. A comparative study for the sorption of Cd(II) by soils with different clay contents and mineralogy and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 663-673.

- Aşçı Y, 2012. Adsorption of Zn(II) onto Turkish soil: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 45:61–69.

- Aşçı Y, Kaya Ş, 2016. Sorption of cobalt(II) from an aqueous medium using Amberlite 200C and Dowex 88 resins: Equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57: 13091–1310.

- ATSDR, 2016. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=17>. (Erişim tarihi: 23 Nisan, 2016).
- Ball, JW, Nordstrom, DK, 1998. Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides. *Journal of Chemical Engineering Data*, 43:895-918.
- Bhatt RR, Bhavna AS, 2015. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid–formaldehyde–catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 414-426
- Dizge N, Keskinler B, Barlas H, 2009. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 167:915–926.
- Du YJ, Hayashi S, 2006. A study on sorption properties of Cd²⁺ on Ariake clay for evaluating its potential use as a landfill barrier material. *Applied Clay Science*, 32: 14-24.
- Freundlich H, 1907. Ueber die adsorption in Loesungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57A:385-470.
- Gode F, Pehlivan E, 2003. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, B100:231–243.
- Gode F, Pehlivan E, 2006. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 330-337.
- Gode F, Pehlivan E, 2007. Sorption of Cr(III) onto chelating b-DAEG–sporopollenin and CEP–sporopollenin resins. *Bioresource Technology*, 98:904–911.
- Gupta SS, Bhattacharyya KG, 2006. Removal of Cr(III) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, 128:247-257.
- Han R, Zhang J, Han P, Wang Y, Zhao Z, Tang M, 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145:496-504.
- Jain CK, 2001. Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga: adsorption models and kinetics. *Hydrological Sciences Journal*, 46:419–434.
- Kimbrough DE, Cohen Y, Winer AM, Creelman L, Mabuni CA, 1999. Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29:1-46.
- Kocaoba S, Akcin G, 2005. Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions. *Desalination*, 180:151-156.
- Kotas J, Stasicka Z, 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107:263-283.
- Kumral E, 2007. Speciation of Chromium in Waters via Sol-Gel Preconcentration Prior to Atomic Spectrometric Determination. İzmir Institute of Technology, Master Thesis, 63s.
- Langmuir L, 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38:2221-2295.
- Mishra PC, Patel RK, 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168:319-325
- Mohan D, Pittman CU, 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, B137:762-811.
- Mustafa S, Shah KH, Naeem A, Waseem M, Tahir M, 2008. Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na). *Journal of Hazardous Materials*, 160:1-5.
- Özcan AS, Gök Ö, Özcan A, 2009. Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161:499-509.
- Panchenkov GM, Lebedev GM, 1976. *Chemical Kinetics and Catalysis*. Mir Publishers, Moscow. p. 431.
- Pehlivan E, Altun T, 2006. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of Hazardous Materials*, 134:149-156.
- Pehlivan E, Çetin S, 2009. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatitanion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 448–453.
- Rengaraj S, Yeon KH, Moon SH, 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 87:273-287.
- Rengaraj S, Joo CK, Kim Y, Yi J, 2003. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials*, 102:257-275.
- Richard FC, Bourg ACM, 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, 25:807-816.
- Shi T, Wang Z, Liu Y, Jia S, Changming D, 2009. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 161:900–906.
- Treybal RE, 1981. *Mass-Transfer Operations*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series.