


Kitosan-Vermikülit Kompoziti Kullanılarak Sulu Çözeltiden Etkin Kurşun Giderimi: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

¹Zeynep Mine Şenol

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Zara Ahmet Çuhadaroğlu MYO, Gıda İşleme Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye,
msenol@cumhuriyet.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 24.02.2019

Kabul Tarihi: 29.08.2019

Öz

Bu çalışmada, sulu çözeltiden kurşun iyonlarının etkin giderimi için düşük maliyetli, doğal etkin bir adsorban, kitosan (Ch) – vermikülit (V) kompozit materyali sentezlenmiştir. Ch-V kompoziti FT-IR SEM-EDX ve PZC analizleri ile karakterize edilmiştir. Pb²⁺ için Ch-V kompozitinin adsorban özellikleri adsorpsiyonun pH, derişim, kinetik (zaman), termodinamik (sıcaklık) ve geri kazanım açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmiur, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm modellerine uygulanmış ilgili parametreler türetilmiştir. Langmiur eşitliğinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.154 mol kg⁻¹ ve K_L değeri ise 3441 L mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Freundlich modelinden adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_F 10.3 ve β yüzey heterojenliği ise 0.537 bulunmuştur. Sonuçlar deneysel verilerin Freundlich modeline daha iyi uyum sağladığını ortaya koymuştur. Dubinin Radushkevich modelinden adsorpsiyon enerjisi 9.7 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinin kimyasal olduğunu ifade etmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modele uyum sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirilmesinden ΔH⁰ değeri 5.09 kJ mol⁻¹ bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu işaret eder. ΔS⁰ ise 69.7 J mol⁻¹K⁻¹ olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinde biyosorbent/çözelti arayüzündeki rastgelelikte bir artma olduğunu gösterir. 298.15 °C için Gibbs serbest enerji değişimi, -15.7 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur ve bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Geri kazanım çalışmaları Ch-V kompozitinin iyi bir adsorpsiyon/desorpsiyon performansına sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, vermikülit, kompozit, adsorpsiyon, kurşun

Efficient Lead Removal from Aqueous Solution Using Chitosan-Vermiculite Composite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies

Zeynep Mine Şenol

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Zara Ahmet Çuhadaroğlu MYO, Gıda İşleme Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye,
msenol@cumhuriyet.edu.tr

Abstract

In this study, a cost effective, naturally effective adsorbent, chitosan (Ch) - vermiculite (V) composite material for the efficient removal of lead ions from aqueous solution was synthesized. The Ch-V composite was characterized by FT-IR SEM-EDX and PZC analyzes. The adsorbent properties of Ch-V composite for Pb²⁺ were evaluated in terms of pH, concentration, kinetic (time), thermodynamic (temperature) and recovery of adsorption. The experimental data obtained are derived from the relevant parameters applied to the Radushkevich isotherm models of Langmiur, Freundlich and Dubinin. The maximum adsorption capacity was found to be 0.154 mol kg⁻¹ and the K_L value was 3441 L mol⁻¹. Freundlich model is a measure of adsorption capacity X_F 10.3 and β surface heterogeneity is 0.537. The results showed that the experimental data fit better with the Freundlich model. The adsorption energy of Dubin Radushkevich model was found to be 9.7 kJ mol⁻¹, which indicates that the adsorption process is chemical. Adsorption kinetics were found to adapt to the pseudo-second model. The olduğun ΔH⁰ value of adsorption was found to be 5.09 kJ mol⁻¹, indicating that the adsorption is endothermic. ΔS⁰ was found as 69.7 J mol⁻¹K⁻¹ which indicates an increase in the randomness of the biosorbent/solution interface during the adsorption process. Gibbs free energy exchange for

298.15 °C was found to be -15.7 kJ mol⁻¹, indicating that adsorption was spontaneous. The recovery studies showed that the Ch-V composite had good adsorption/desorption performance.

Keywords: Chitosan, Vermiculite, Composite, Adsorption, Lead

1. GİRİŞ

Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderimi halk sağlığı ve çevre güvenliği açısından oldukça önemlidir. Çünkü ağır metal iyonları biyolojik olarak parçalanamazlar. Hem çevre kirliliğine neden olan hem de insan sağlığına zarar veren ağır metallerin giderimi ve aynı zamanda geri kazanımı oldukça önemlidir. Çevre kirliliğine neden olan ağır metallere biri de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atık sularında bulunur. Bu atık sular çevreye verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Ağır metaller atık sulardan adsorpsiyon, ters ozmos, iyon değişimi, membran filtrasyon ve kimyasal çöktürme gibi işlemler yoluyla kimyasal ya da fiziksel olarak uzaklaştırılırlar. [1] Atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde adsorpsiyon yöntemi, verimliliği ve uygulama kolaylığı açısından oldukça ilgi çekicidir. Bu durum düşük maliyetli ve doğal adsorbanların kullanımını yaygınlaştırmıştır. Atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde bentonit [2], zeolit [3], diatomit [4], vermikülit [5], dolomit [6] gibi doğal mineraller ile kitosan [7], lignin [8] gibi doğal polimerler yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Vermikülit mika mineralleri ve kloritin alterasyonu sonucu oluşan 2:1 tabakalı fillosilikat mineralidir. Vermikülit Mg₃(AlSi)₄O₁₀(OH)₂x4H₂O kimyasal formülüne sahiptir. Türkiye’de bol bulunan ve maliyeti düşük doğal minerallerden olan vermikülitin son yıllarda ağır metal adsorpsiyonunda kullanımını yaygınlaştırmıştır. Kitosan, kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilen, doğada selülozdan sonra en çok bulunan, suda çözünebilir bir aminopolisakkarittir. Doğaya ve insana zararı olmayan antibakteriyel, antifungal etkilere sahiptir. Kitosan tekstilde, kozmetikte, tıbbi malzemelerin yapımında ve tarım alanları gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra çevre kirliliğini önlemek amacıyla adsorban olarak da kullanılmaktadır [9].

Bu çalışmada; doğal bir mineral olan vermikülit ile doğal bir polimer olan kitosanın, Ch-V kompoziti sentezlenmiş ve sulu ortamdan kurşun iyonunun giderimi için adsorban özellikleri araştırılmıştır. Ch-V kompoziti FT-IR SEM-EDX ve PZC analizleri ile karakterize edilmiştir. Pb²⁺ için Ch-V kompozitinin adsorban özellikleri adsorpsiyonun pH, derişim, kinetik (zaman), termodinamik (sıcaklık) ve geri kazanım açısından değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kimyasallar ve Cihazlar

Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyon araştırmasında Pb(NO₃)₂ ve bu iyonun spektrofotometrik ölçümlerinde kompleksleştirici

madde olarak 4-(2-pridilazo) resorkinol, PAR ve diğer kimyasallar Merk’den (Germany) temin edilmiştir. Tüm deneylerde ultra saf su kullanılmıştır. Tüm deneyler daima çiftli çalışılmıştır. Vermikülit minerali Sivas-Yıldızeli bölgesinden temin edilmiştir. Ch-V ve bileşenleri FT-IR (Perkin Elmer 400) ve SEM-EDX (Leo 440 Computer Controlled Digital) analizleriyle karakterize edilmiştir. Kurşun derişimi UV-VIS spektrofotometre (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. Bu spektrofotometre 190-1100 nm dalgaboyu aralığında ± 0.2 nm ve 2 nm dalga boyu hassaslığına sahiptir. pH değerlerini ölçmek için cam-kalomel elektrotlu bir pH metre (Selecta, İspanya) kullanılmıştır. Faz ayrımını hızlandırmak için santrifüj (Hettich Universal) kullanıldı. Sıcaklığı sabit tutmak için termostatlı bir su banyosu (NuveNT 120, Türkiye) kullanılmıştır.

2.2. Ch-V Kompozitinin Sentezi

Yaklaşık 4 g Ch-V kompoziti sentezlemek için 2 g kitosan ve 2 g vermikülit karışımı % 5 (v/v)’lik asetik asit çözeltisinde 2 saat boyunca homojen bir karışım elde edinceye dek karıştırıcıda karıştırılmış daha sonra Epiklorohidrin (ECH) çözeltisi eklenmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım daha sonra sodyumtripolifosfat (NaTPP) çözeltisine damla damla eklenerek kompozit boncuklar oluşturulmuştur. Elde edilen boncuklar yıkama suyunun iletkenliği yaklaşık saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. 40 °C’de etüvde kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

2.3. Kesikli (Batch) Adsorpsiyon Prosedürü

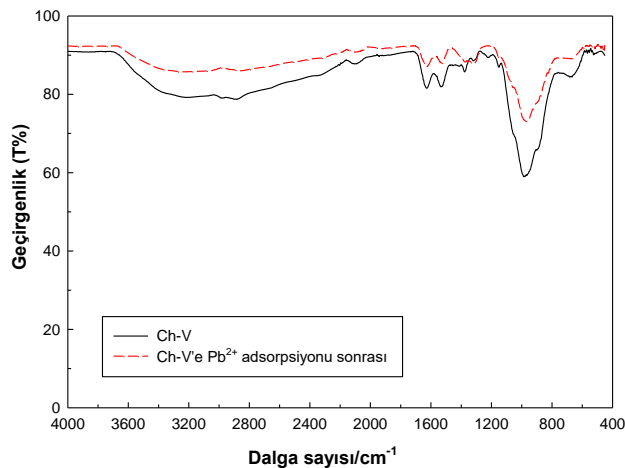
Sentezlenen Ch-V kompozitinin Pb²⁺ iyonu için adsorpsiyon özellikleri; pH 1-5, başlangıç metal derişimi 25-800 ppm [(0.12 – 3.9)x10⁻³ mol L⁻¹], etkileşim süresi (kinetik) 2-1440 dk, sıcaklık (termodinamik) 5, 25 ve 40 °C ve desorpsiyon açısından değerlendirilmiştir. Deneyler 0.1 g adsorban ve 10 mL 500 mg L⁻¹ (2.4x10⁻³ mol L⁻¹) sabit derişimde Pb²⁺ içeren 10 mL’lik polipropilen tüplerde 140 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorban-çözelti sistemleri 24 saat boyunca 298 K’de bir termostatik su banyosu içinde dengelenmiş ve denge çözeltileri sulu fazı elde edilmiştir. Pb²⁺ iyonu derişimi absorban ölçümü ile belirlenmiştir. Pb²⁺ derişimleri bu iyonun PAR ile oluşturduğu kompleksin λ=518,5 nm’de spektrofotometrik yöntemle ölçülmesiyle saptanmıştır [10]. Elde edilen verilerden % Adsorpsiyon ve Q (mol kg⁻¹), % Adsorpsiyon = $\left[\frac{c_i - c_f}{c_i} \right] \times 100$ ve $Q = \left[\frac{c_i - c_f}{m} \right] \times V$ eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Burada C_i;

biyosorplananın başlangıç derişimini (mg L^{-1}), C_f denge derişimini (mg L^{-1}), m ; adsorban kütesini (g), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 FT-IR Analiz Sonuçları

Ch-V kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları Şekil 1'de görülmektedir. Ch-V kompozitine ait spektrum incelendiğinde, 456 cm^{-1} de Si-O absorpsiyon bandı, 673 cm^{-1} deki Al-O piki, 962 cm^{-1} de ise Si-O ait absorpsiyon bandları görülmektedir ki bunlar vermikülüt için karakteristik piklerdir [11]. $3290\text{-}3350 \text{ cm}^{-1}$ arası OH bandları, 1650 ve 1575 cm^{-1} de C-O pikleri, 1070 cm^{-1} de N-H grupları ve 2864 cm^{-1} de NH gruplarına ait karakteristik Ch pikleri görülmektedir [12]. Ek olarak $1640\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki geniş bandın ise HOH ve OH gruplarına ait piklerdir. Ch-V kompozitinde hem Ch'a hem de V'e ait piklerin görülmesi yani her iki bileşene ait karakteristik pikleri içermesi Ch-V kompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin kanıtıdır. Ch-V kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumları karşılaştırıldığında, piklerin yeri değişmemekle beraber pik şiddetlerinde azalma görülmektedir. Bu durum Pb^{2+} iyonu ile Ch-V kompoziti yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar yukarıda belirtilen Ch-V kompozitinin fonksiyonel gruplarına Pb^{2+} adsorpsiyonunu kanıtlamaktadır.

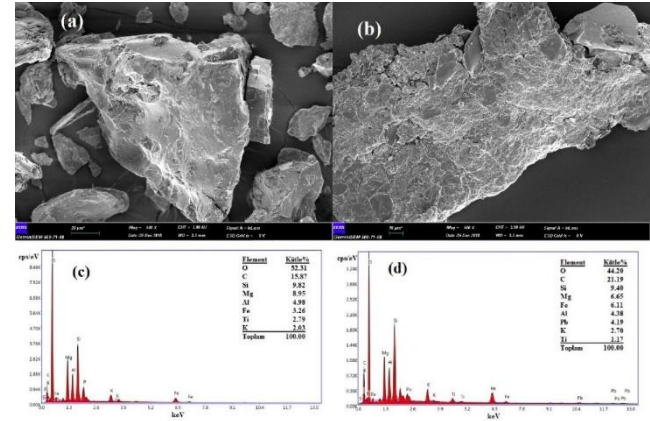


Şekil 1. Ch-V'e Pb^{2+} adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları

3.2 SEM/EDX Analiz Sonuçları

Adsorbanın yüzey morfolojisindeki farklılıkları belirlemek için SEM analiz tekniği kullanılmıştır. Şekil 2 (a) ve (b) de Ch-V kompozit adsorbana Pb^{2+} adsorpsiyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil (a, b) incelendiğinde Ch-V kompozit adsorbannın yüzey morfolojisinde değişiklik olduğu açıkça görülmektedir. Ch-V kompozit adsorbannın yüzeyinde adsorpsiyon sonrası Pb^{2+} iyonlarının toplandığı görülmektedir. Bu durum Pb^{2+}

iyonları ve Ch-V kompozit adsorbannın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimler ve yüzey kompleksleşmesinden kaynaklanmış olabilir. Şekil 2 (c) ve (d) de likene Pb^{2+} adsorpsiyonu öncesi ve sonrası EDX sonuçları görülmektedir. Şekil 2 (c)'de sonuçlara göre, Ch-V C, O, Si, Mg, Al, Fe, Ti ve K elementlerinden oluşmaktadır. Diğer taraftan Şekil 2 (d)'de Ch-V kompozitine ait tüm elementlerin yanı sıra görülen Pb içeriği Ch-V'e Pb^{2+} adsorpsiyonuna delildir.



Şekil 2 Pb^{2+} adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) SEM fotoğrafları ve Pb^{2+} adsorpsiyonu öncesi (c) ve sonrası (d) EDX sonuçları

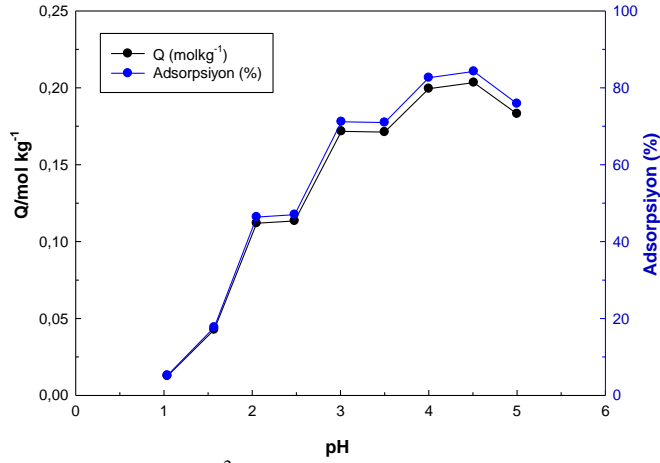
3.3 Adsorpsiyona pH Etkisi

Adsorpsiyon mekanizması çözelti içindeki türlerin fizikokimyasal etkileşimleriyle ilgilidir. Sulu çözelti pH'sı adsorbana metal iyonları adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir. Çözelti pH'sı, adsorban yüzeyindeki aktif merkezlere metal iyonlarıyla hidrojen iyonlarının rekabet yetenekleriyle doğrudan ilişkilidir. Yüksek asidik pH'larda, metal kationları ve hidrojen iyonları aktif bölgelere bağlanmak için yarışır ve bu da metalin daha az adsorpsiyonuna sebep olur. Yüksek bazik pH'larda ise, metal iyonlarının çözünebilir hidroksit kompleksleri oluşur ve bu da adsorpsiyonu azaltır.

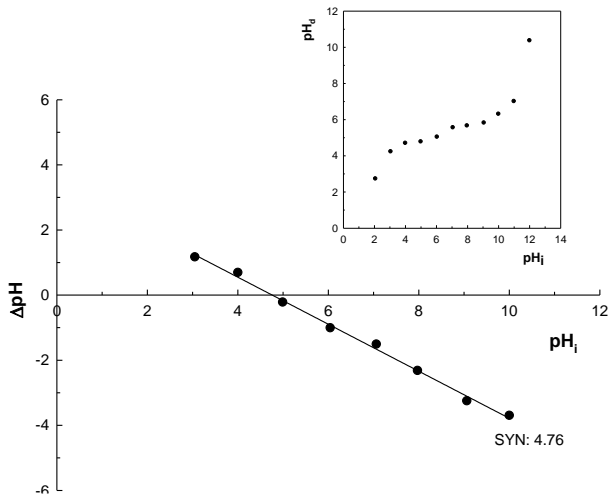
Ch-V kompozitine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu üzerine pH etkisi ile ilgili sonuçlar Şekil 3'de sunulmuştur. Sonuçlar adsorpsiyonun artan pH ile arttığını göstermiştir. pH'nın 1'den 5'e çıkarılmasıyla adsorpsiyonun da %5'den % 84'e çıktığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon $\text{pH}=4.5$ 'de % 84 olarak bulunmuştur. $\text{pH} 4.5$, Pb^{2+} çözeltisinin doğal pH'ı olup adsorpsiyonun en yüksek olduğu pH olarak bulunmuştur. Bu nedenle, tüm adsorpsiyon çalışmalarında Pb^{2+} iyonunun kendi pH'sında çalışılmıştır. $\text{pH} 5$ ve üzerindeki çözelti pH'larında Pb^{2+} iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi nedeniyle çalışılmamıştır.

Adsorbannın yüzey yükünün sıfır olduğu çözelti pH değeri, Sıfır Yük Noktası (SYN) olarak tanımlanır. Ch-V'nin SYN değerlerini belirlemek için adsorban, $\text{pH}=1\text{-}12$ aralığındaki çözeltilerde 24 sa bekletilmiş ve denge pH'ları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir. Ch-V kompozit adsorbannın

yüzeyi pH 4.76 altında pozitif, pH 4.76 üstünde ise negatif bulunmuştur. Ch-V'nin yüzey yükü artan pH ile negatife gidecektir.



Şekil 3. Ch-V'ye Pb²⁺ adsorpsiyonunun pH ile değişimi { [Pb²⁺]₀=500 ppm, Adsorban kütlesi =0.1 g, V=10 mL, etkileşim süresi: 24 sa }

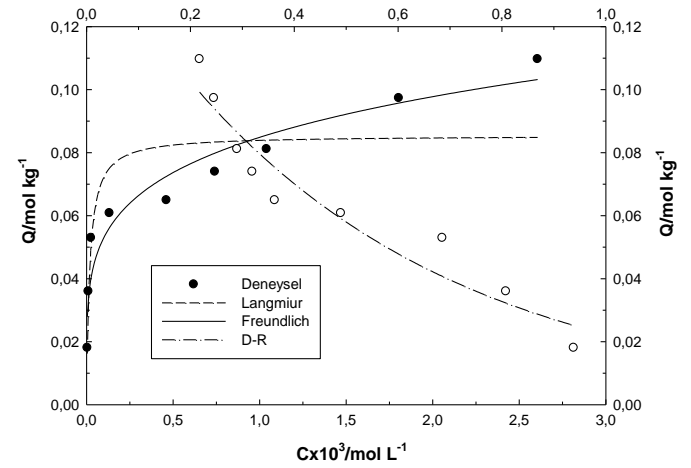


Şekil 4. Ch-V için SYN grafiği

3.4 Adsorpsiyon Sürecinin Modellenmesi

Adsorpsiyon sürecini modellemek için deneysel yolla elde edilen veriler, üç yaygın adsorpsiyon modeline; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulandı ve ilgili parametreler türetildi. Adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezlerin adsorban yüzeyinde homojen dağılımda olduğu varsayan Langmuir izoterm modeline göre elde edilen deneysel verilerin, $Q = \frac{K_L X_m C_e}{1 + K_L C_e}$ eşitliğine uyumu araştırılır. Burada Q (mol kg⁻¹) adsorplanan miktar, C_e (mol L⁻¹) denge derişimi, X_m adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L dağılım katsayısını ifade eder. [13]. Freundlich izoterm modeli ise hiperbolik bir adsorpsiyon davranışını açıklamakla birlikte adsorban yüzeyinin heterojenliği ile ilgili bilgi verir ve deneysel verilerin, Q =

$K_f C_e^\beta$ eşitliğine uyumu araştırılır, burada K_f adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü, β ise adsorban yüzey heterojenliğini ifade eder [14]. Dubinin-Radushkevich (D-R) modeli de adsorpsiyonun yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili olduğu varsayımını esas alan bir modeldir. Adsorpsiyonu enerjetik açıdan inceleyen ve $Q = X_{DR} e^{-K_{DR} \epsilon^2}$ ile verilen D-R denkleminde, adsorplanan Q miktarı (mol kg⁻¹), adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_{DR}, aktivite katsayısı K_{DR} (mol² K J²) ve Polanyi potansiyeli (ε) ile ilgilidir. Polanyi potansiyeli ise $\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ kullanılır ve R, ideal gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) ve T (K) ise mutlak sıcaklıktır. Adsorpsiyon enerjisi (E) ise; $E = (2K_{DR})^{-0.5}$ eşitliği ile hesaplanır. E (kJmol⁻¹) değeri, adsorpsiyon mekanizmasını fiziksel veya kimyasal olarak belirtir. Adsorpsiyon enerjisi, 8<E<16 kJmol⁻¹ ise adsorpsiyonun kimyasal kontrollü ve E<8 kJmol⁻¹ ise adsorpsiyonun fiziksel olarak ilerlediğini gösterir [15, 16].



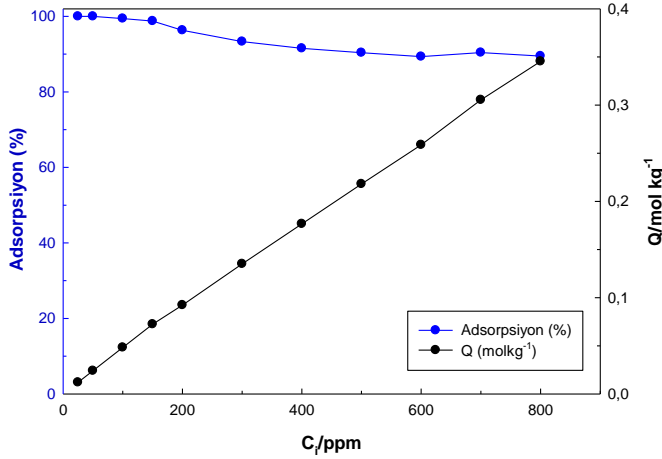
Şekil 5. Ch-V'ye Pb²⁺ adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir, Freundlich ve D-R modellerine uyumu { [Pb²⁺]₀=25-800 ppm, Adsorban kütlesi =0.1 g, V=10 mL, etkileşim süresi:24 sa }

Tablo 1. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinden türetilen parametreler

Langmuir		Freundlich		D-R	
X _m /mol kg ⁻¹	0.154	K _f	10.3	X _{DR}	1.50
K _L /L mol ⁻¹	3441	β	0.537	-K _{DR} ×10 ⁶	5.29
R ²	0.880	R ²	0.930	R ²	0.930
				E/kJ mol ⁻¹	9.7

Şekil 5'de Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uyum, Tablo 1'de ise bu modellerden türetilen parametreler yer almaktadır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden türetilen R² değerleri kıyaslandığında, Ch-V'e Pb²⁺ adsorpsiyonunun Freundlich modeline daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Freundlich modelinden adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan K_f 10.3 ve β yüzey heterojenliği ise 0.537 bulunmuştur. Langmuir modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.154 mol kg⁻¹ ve K_L değeri ise 3441 L mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuçlar deneysel verilerin

Langmiur modeline iyi uyum sağlamadığını ortaya koymaktadır. D-R modelinden adsorpsiyon enerjisi 9.7 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinin kimyasal olduğu anlamına gelir.



Şekil 6. Adsorpsiyona derişim etkisi

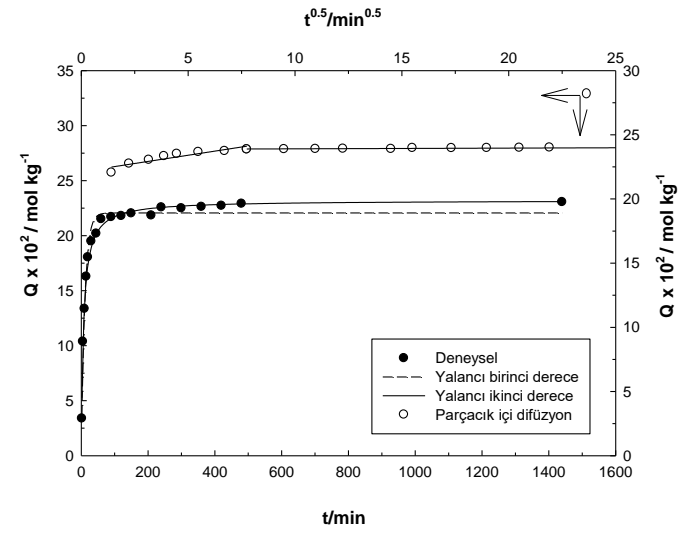
Şekil 6'da % Adsorpsiyon ve Q (mol kg^{-1}) değerlerinin başlangıç derişimi ile değişimi gösterilmiştir. % adsorpsiyon değerinin 25-800 ppm Pb^{2+} iyonu derişiminde %99'dan %89'a düştüğü görülmektedir. Düşük Pb^{2+} iyonu derişimlerinde daha yüksek adsorpsiyon olduğu, başlangıç Pb^{2+} iyonu derişiminin artmasıyla da Ch-V adsorbanı üzerindeki aktif adsorpsiyon alanları zamanla azaldığı ve doygunluğa ulaşmakta olduğu görülmektedir. Bu durum, başlangıç Pb^{2+} iyonu derişimi ile adsorban yüzeyi arasındaki kütle transferinin oldukça etkin bir parametre olmasındandır.

3.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik parametrelerin belirlenmesi adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasına yardımcı olması açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla yaygın olarak üç tip kinetik model kullanılır; Lagergren yalancı birinci derece (pseudo-first order kinetic model) [17], $Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$, yalancı ikinci derece (pseudo-second order kinetic model) [18, 19], $Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t}$ ve parçacık içi difüzyon modeli

(Weber-Morris) $Q_t = k_1 t^{0.5}$ denklemleriyle ifade edilen modeller kullanılır. Burada Q_t (mol kg^{-1}) t anında tutunan iyon miktarı ve Q_e (mol kg^{-1}) denge anında tutunan iyon miktarıdır. k_1 (min^{-1}) ve k_2 (mol kg min^{-1}) birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerini sırasıyla gösterir. Adsorpsiyonun yalancı birinci derece modeli için başlangıç hızı $H_1 = k_1 Q_e$ yalancı ikinci derece modeli için başlangıç hızı $H_2 = k_2 Q_e^2$ eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır [20]. Deneysel verilere Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulanmış ve ilgili parametreler türetilmiştir. Deneysel verilerin bu modellere uyumu Şekil 7'de bu modellerden türetilen kinetik parametreler ise Tablo 2'de sunulmuştur. Deneysel verilerin modellere uyumunu gösteren R^2 değerleri incelendiğinde, yalancı ikinci derece modele uyum görülmektedir. Ayrıca,

teorik olarak hesaplanan Q_t ve deneysel Q_e değerlerinin birbirlerine yakınlığı da yalancı ikinci derece modele uyumu işaret etmektedir. Parçacık içi difüzyon modeli grafiği orjinden geçen tek bir doğrusal yerine iki doğrusal bileşenli olması, adsorpsiyon sürecinin yüzey ve yüzey içi difüzyon aşamalarını içerdiğini ifade etmektedir. Bu durumda adsorpsiyonun tek bir kinetik modelle açıklanmasının mümkün olmadığını göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik model ve parçacık içi difüzyon modelleriyle açıklanabilir [21]. Adsorbanın yüzeyi ilk önce kimyasal etkileşimlerle hızlı bir şekilde dolar ve daha sonra parçacık içi difüzyon işlemi yavaş yavaş başlar.



Şekil 7. Ch-V'ye Pb^{2+} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece, yalancı ikinci ve Parçacık içi difüzyon modellerine uyumu [$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 500 \text{ ppm}$, Adsorban kütlesi = 0.3 g, $V = 30 \text{ mL}$, etkileşim süresi: 24 sa]

Tablo 2. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içine difüzyon hız modellerine uyumdan türetilen parametreler

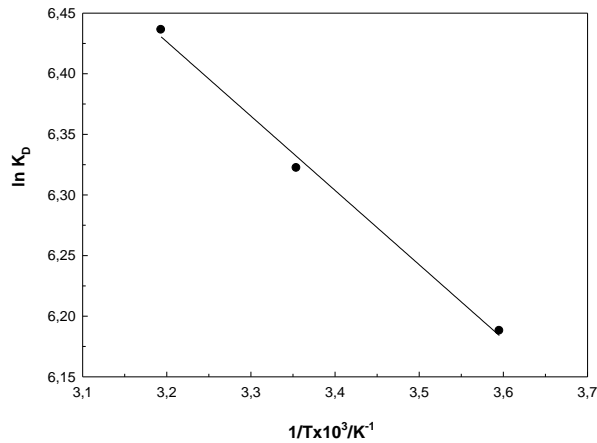
Pb^{2+}	$(k_1, k_2, k_3) \times 10^3$	R^2	Q_t	Q_e	$H \times 10^3$
Yalancı birinci derece	92.7	0.974	0.231	0.221	20.5
Yalancı ikinci derece	633	0.987	0.231	0.232	34.1
Parçacık içi difüzyon	2.57	0.843	-	-	-

3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Ch-V'e Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunun termodinamik davranışlarını açıklamak için 5, 25 ve 40 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0) ve serbest enerji değişimini (ΔG^0) içeren termodinamik parametreler hesaplanmıştır. ΔG^0 serbest enerji değişimi $\Delta G = -RT \ln K_D$ eşitliğiyle hesaplanmıştır. Burada, R ideal gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T (K) sıcaklık ve $K_D = \frac{Q}{C_e}$ dağılım katsayısıdır [22, 23].

Entalpi ve entropi parametreleri, $\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ eşitliği

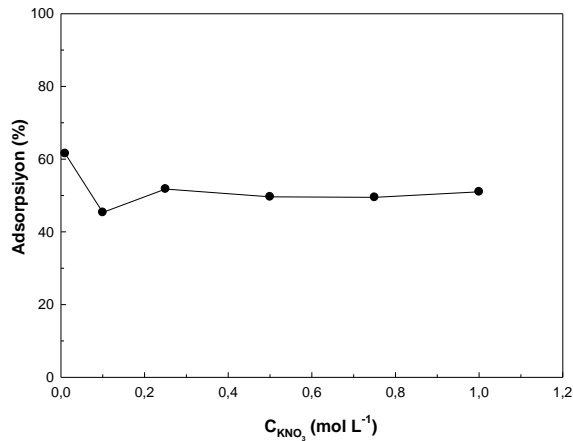
kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 8'in eğim ve kesimi kullanılarak ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmıştır. ΔH^0 değeri 5.09 kJ mol^{-1} bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu işaret etmiştir. ΔS^0 ise $69.7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinde adsorban/çözelti arayüzündeki rastgelelikte bir artma olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerji değişimi, $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi, sırasıyla 5, 25 ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de -14.3 , -15.7 ve $-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔG^0 değeri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden olma eğilimin arttığını göstermektedir.



Şekil 8. Ch-V'ye Pb^{2+} adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi $\{[\text{Pb}^{2+}]_0=500 \text{ ppm}$, Adsorban kütlesi =0.1 g, $V=10 \text{ mL}$, etkileşim süresi:24 sa}

3.7 Adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi

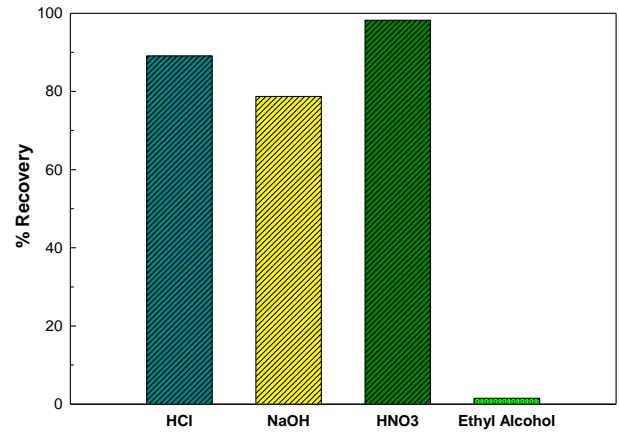
Ch-V'e Pb^{2+} iyonu adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi KNO_3 'ün farklı derişimlerinde araştırılmıştır. Şekil 9'da KNO_3 'ün eklenmesiyle % adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum Ch-V kompozitinin aktif alanlarına adsorpsiyon için K^+ ile Pb^{2+} iyonlarının yarışması ile açıklanabilir.



Şekil 9. Ch-V'ye Pb^{2+} adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi $\{[\text{Pb}^{2+}]_0=500 \text{ ppm}$, Adsorban kütlesi =0.1 g, $V=10 \text{ mL}$, etkileşim süresi:24 sa}

3.8 Geri Kazanım

Adsorplanmış metalin geri kazanımı/desorpsiyonu adsorpsiyon sürecinin en önemli aşamalarından biridir. Adsorplanmış Pb^{2+} iyonlarının geri kazanım koşullarını değerlendirmek için HCl, NaOH, HNO_3 ve Etil alkol ile bir dizi desorpsiyon deneyleri yapılmıştır ve Şekil 10'daki sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 10'dan görüldüğü gibi Pb^{2+} iyonları için maksimum geri kazanım yüzdesi HNO_3 (% 99.2), en düşük eğri kazanım ise Etil alkol (% 1.5) ile elde edilmiştir.



Şekil 10. Pb^{2+} iyonlarının desorpsiyonu için çeşitli solventlerin geri kazanım yüzdeleri

4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışmada, Ch-V kompozit adsorbanı kullanılarak sulu çözeltilerden Pb^{2+} giderimi için kesikli (batch) adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon için optimal çalışma parametreleri; çözeltilerin pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık, pH 4.5, 0.1 g, 24 sa ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak seçilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygulandı. Optimal koşullarda tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi $0.154 \text{ mol kg}^{-1}$ bulundu. D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi E_{DR} (9.7 kJ mol^{-1}) olarak hesaplanmıştır ki bu durum Ch-V'e Pb^{2+} adsorpsiyonunun kimyasal iyon değişim mekanizması ile gerçekleştiğini ifade etmektedir. Negatif ΔG^0 değeri Ch-V'e Pb^{2+} adsorpsiyonunun mümkün ve kendiliğinden olduğunu gösterdi. Pozitif ΔH^0 değeri adsorpsiyonun endotermik doğasını betimlemektedir.

Pozitif ΔS^0 değeri adsorpsiyon sürecinde adsorban/çözelti arayüzündeki rastgelelikte bir artma olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin kinetik modellere uygulanmasıyla Ch-V'e Pb^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci

dereceden ve parçacık içi diffüzyon hız kinetiğini izlediği bulunmuştur. Geri kazanım çalışmaları Ch-V kompozitinin Pb^{2+} iyonu için iyi bir adsorpsiyon/desorpsiyon performansına sahip olduğunu göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma (Proje no: ZARA004), Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (CÜBAP) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] L. Jin and R. Bai, "Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads," *Langmuir*, vol. 18, no. 25, pp. 9765–9770, 2002.
- [2] F. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, and O. Hayajneh, "Adsorption of phenol by bentonite," *Environmental Pollution*, vol. 107, no. 3, pp. 391–398, 2000.
- [3] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, and A. Rodrigues, "Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite," *Water Research*, vol. 35, no. 14, pp. 3357–3366, 2001.
- [4] A. Sarı, D. Çıtak, and M. Tuzen, "Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 2, pp. 521–527, 2010.
- [5] T. Mathialagan and T. Viraraghavan, "Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Vermiculite," *Separation Science and Technology*, vol. 38, no. 1, pp. 57–76, 2003.
- [6] A. B. Albadarin, C. Mangwandi, A. A. H. Al-Muhtaseb, G. M. Walker, S. J. Allen, and M. N. Ahmad, "Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent," *Chemical Engineering Journal*, vol. 179, pp. 193–202, 2012.
- [7] R. Schmuhl, H. Krieg, and K. Keizer, "Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies," *Water SA*, vol. 27, no. 1, 2004.
- [8] X. Guo, S. Zhang, and X.-Q. Shan, "Adsorption of metal ions on lignin," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 1, pp. 134–142, 2008.
- [9] M. Oktav Bulut and U. Elibüyük. "Yengeç kitininden kitosan üretimi," *Erzincan University Journal of Science and Technology*, vol. 10, no. 2, pp. 213-219, 2017.
- [10] S. Şimşek, Z. M. Şenol, and H. I. Ulusoy, "Synthesis and characterization of a composite polymeric material including chelating agent for adsorption of uranyl ions," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 338, pp. 437–

446, 2017.

- [11] A. Pawlak and M. Mucha, "Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends," *Thermochimica Acta*, vol. 396, no. 1-2, pp. 153–166, 2003.
- [12] S. Gu, L. Wang, X. Mao, L. Yang, and C. Wang, "Selective Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Triethylenetetramine-Grafted Polyacrylamide/Vermiculite," *Materials*, vol. 11, no. 4, p. 514, 2018.
- [13] K. Foo and B. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- [14] H.M.F. Freundlich. "Over the adsorption in solution." *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, no. 1, pp. 385–471, 1906.
- [15] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich. "Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors." *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 21, no. 1, pp. 1351–1362, 1947.
- [16] F. Helfferich. "Ion exchange." New York: McGraw Hill, 1962.
- [17] S. Lagergren. "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe." *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–39, 1898.
- [18] Y. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.
- [19] Y. Ho, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat," *Water Research*, vol. 34, no. 3, pp. 735–742, 2000.
- [20] Y. Ho and A. Ofomaja, "Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 129, no. 1-3, pp. 137–142, 2006.
- [21] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, no. 1-3, pp. 1–8, 2009.
- [22] R. Aravindhan, J. R. Rao, and B. U. Nair, "Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, no. 1-2, pp. 68–76, 2007.
- [23] A. Sarı, M. Tuzen, and M. Soylak, "Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, no. 1-2, pp. 41–46, 2007.