



The effect of iron-loaded chitosan on the removal of Reactive Orange 16 dye

Eda Ceylan*^{ID}, Gizem Başaran Dindaş^{ID}, Nihal Bektaş^{ID}, H. Cengiz Yatmaz^{ID}

Environmental Engineering Department, Gebze Technical University, Kocaeli, 41400, Turkey

Highlights:

- Development of iron modified chitosan (CSFe) adsorbents
- Characterization of iron modified chitosan adsorbents
- Reactive Orange (RO16) dye removal with developed CSFe adsorbents

Keywords:

- Chitosan
- Iron modification
- Adsorbent
- Adsorption
- Dye removal

Article Info:

Research Article
Received:03.05.2021
Accepted: 06.10.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.931836

Correspondence:

Author: Eda Ceylan
e-mail:
edaceylan@gtu.edu.tr
phone: +90 554 718 1705

Graphical/Tabular Abstract

The aim of the study was investigation of Reactive Orange 16 (RO16) textile dye removal with developed iron modified chitosan (CSFe) adsorbent materials. Productions of CSFe adsorbents were carried out with 0.5 mg/L chitosan and 250, 500 and 750 mg/L $[Fe^{+2}]$ concentrated 500 mL $FeSO_4$ solutions at 25 °C for 2 hours at 250 rpm and iron-modified adsorbents were named as CSFe-1, CSFe-2 and CSFe-3. Adsorption studies were conducted by using 0.5 g/L adsorbent to remove of 50 mg/L RO16 dye solution for 2 hours.

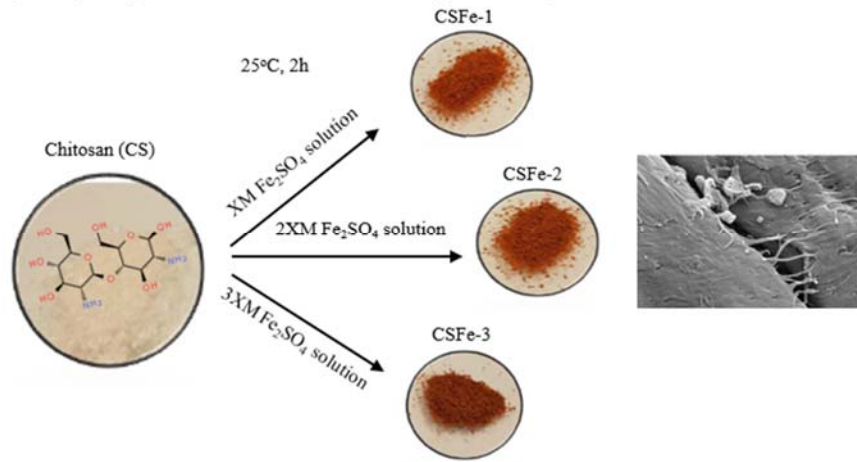


Figure A. Production of iron modified chitosan adsorbent materials

Purpose: Development of iron modified chitosan adsorbent materials and determination of the adsorption effects of these adsorbents with the removal of RO16 textile dye was aimed in this study.

Theory and Methods:

0.5 mg/L chitosan was placed in 250, 500 and 750 mg/L $[Fe^{+2}]$ concentrated 500 mL $FeSO_4$ solutions were shaken at 25°C for 2 hours at 250 rpm in order to determine the amount of maximum iron loading capacity on chitosan. Iron-modified adsorbents were used to examine the effect of RO16 dye removal. Using the adsorption equilibrium equation, the amount of Fe^{+2} adsorbed per unit chitosan was calculated as 79, 112 and 110 mg/g for CSFe-1, CSFe-2 and CSFe-3. The SEM, EDS and FT-IR analysis were applied on the iron-modified adsorbents. In order to determine the optimum adsorption conditions for CSFe-1 adsorbent in the RO16 dye removal process, the amount of adsorbent (0.25, 0.5 and 1 g CSFe-1/L), shaking speed (250 and 350 rpm), dye solution concentration (25, 50 and 100 mg/L) and temperature (25 and 50 °C) were investigated.

Results:

The amount of Fe^{+2} adsorption capacity values of iron-modified adsorbents (CSFe-1, CSFe-2 and CSFe-3) were calculated as 79, 112 and 110mg/g, respectively. The CSFe-1 and CSFe-2 adsorbent materials were selected to examine the effect of RO16 dye removal. In adsorption studies, the dye removal efficiencies were achieved as 25 and 90% for pure and iron modified chitosans. The 0.5 g CSFe-1/L adsorbent amount, 250 rpm shaking speed, 25°C and 50 mg/L dye solution concentration were determined as optimum adsorption conditions and 92% color removal efficiency was obtained under the conditions.

Conclusion:

The dye removal efficiencies were achieved as 25 and 90% for pure and iron modified chitosans. Moreover, the maximum adsorption capacity of pure and modified adsorbents for RO16 dye solutions was calculated as 27, 91 and 88 mg/g, respectively. It was observed that RO16 adsorption capacity and decolorization efficiency increased by iron modifying chitosan up to 70% and it can be used in dye removal.



Demir yüklenmiş kitosanın Reaktif Turuncu 16 boyar maddesinin giderimine etkisi

Eda Ceylan*^{ID}, Gizem Başaran Dindaş^{ID}, Nihal Bektaş^{ID}, H. Cengiz Yatmaz^{ID}

Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Kocaeli, 41420, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Demir modifiyeli kitosan adsorbentlerin geliştirilmesi
- Demir modifiyeli kitosan adsorbentlerin karakterizasyonu
- Geliştirilen CSFe adsorbentleri ile Reaktif Turuncu 16 (RO16) boyar madde giderimi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 03.05.2021

Kabul: 06.10.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.931836

Anahtar Kelimeler:

Kitosan,
demir modifikasyonu,
adsorbent,
adsorpsiyon,
boyar madde giderimi

ÖZ

Bu çalışmada, demir ile modifiye edilmiş kitosan (CS) adsorbent maddesi geliştirilmiş ve Reaktif Turuncu 16 (RO16) boyar maddesi giderimi incelenmiştir. Maksimum yüklenebilen demir miktarının belirlenmesi için 250, 500 ve 750 mg/L $[Fe^{+2}]$ içeren $FeSO_4$ çözeltisiyle kitosan $25^\circ C$ 'de 2 sa. çalkalanmıştır. Modifiye edilmiş adsorbentler CSFe-1, CSFe-2 ve CSFe-3 olarak tanımlanmıştır. Birim Fe^{+2} adsorpsiyon değerleri 79, 112 ve 110 mg/g olarak hesaplanmıştır. CSFe-1 ve CSFe-2 adsorbentleri seçilmiş ve 0,5 g/L adsorbent madde yükünde 50 mg/L RO16 sulu çözeltisi ortamında adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Renk giderim verimleri saf kitosan, CSFe-1 ve CSFe-2 için sırasıyla 27, 91 ve 88 mg/g olarak hesaplanmış ve saf kitosana %25 iken, CSFe-1 ve CSFe-2'le %90'a ulaşılmıştır ve en iyi verim CSFe-1 adsorbenti için görülmüştür. Optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi adına adsorbent miktarı (0,25; 0,5; 1 g CSFe-1/L), çalkalama hızı (250, 350 rpm), boya çözelti konsantrasyonu (25, 50, 100 mg/L) ve sıcaklık ($25^\circ C$, $50^\circ C$) parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşulları; 0,5 g CSFe-1/L, 250 rpm, $25^\circ C$ ve 50 mg/L boya çözeltisi konsantrasyonu şeklinde belirlenmiş ve bu koşullar altında %92 renk giderim verimi elde edilmiştir. Optimum şartlar altında CSFe-1'in üç tekrar kullanımda renk giderim verimleri sırasıyla %92, 90 ve 87 olarak hesaplanmıştır.

The effect of iron-loaded chitosan on the removal of Reactive Orange 16 dye

H I G H L I G H T S

- Development of iron modified chitosan adsorbents
- Characterization of iron modified chitosan adsorbents
- Reactive Orange (RO16) dye removal with developed CSFe adsorbents

Article Info

Research Article

Received:03.05.2021

Accepted: 06.10.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.931836

Keywords:

Chitosan,
iron modification,
adsorbent,
adsorption,
dye removal

ABSTRACT

In this study, iron modified chitosan (CS) adsorbent material was developed, and Reactive Orange 16 (RO16) dye removal was investigated. To determine the maximum iron content, chitosan was agitated at $25^\circ C$ for 2h with $FeSO_4$ solution containing 250, 500 and 750 mg/L $[Fe^{+2}]$. The adsorbents were identified as CSFe-1, CSFe-2 and CSFe-3. Fe^{+2} adsorption values were calculated as 79, 112 and 110 mg/g. CSFe-1 and CSFe-2 adsorbents were selected, and adsorption studies were carried out in 50 mg/L RO16 solutions at 0.5 g/L adsorbent amount. The color removal efficiencies were calculated as 27, 91 and 88 mg/g for pure chitosan, CSFe-1 and CSFe-2, respectively and found as 25% with pure chitosan, 90% for both CSFe-1 and CSFe-2. The best yield was obtained for the CSFe-1 adsorbent. To determine the optimum adsorption conditions, adsorbent amount (0.25, 0.5, 1 g CSFe-1/L), agitation speed (250, 350 rpm), dye solution concentration (25, 50, 100 mg/L) and temperature (25, $50^\circ C$) effects were investigated. The 0.5 g CSFe-1/L loading, 250 rpm, $25^\circ C$ and 50 mg/L dye solution concentration was determined, and 92% color removal efficiency was obtained. Color removal efficiencies of CSFe-1 in three consecutive runs were calculated as 92, 90 and 87%, respectively.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstrileşme ve nüfus artışı ile boyar maddelerin yoğun kullanıldığı tekstil endüstrisinde oluşan atıksu miktarı da artmaktadır. Herhangi bir arıtma işlemi uygulanmadan alıcı ortama direkt deşarj edildiklerinde doğaya verdiği hasar estetik problemlerden, besin zinciri ile ekolojik dengeye zarar verecek boyuta kadar gelmektedir [1]. Günümüzde çevre korunması, sosyal ve ekonomik önemi giderek artan bir konudur. Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksuları genellikle biyolojik olarak parçalanamayan büyük molekülü toksik ve genotoksik organik bileşiklere sahip olduğundan, kimyasal çökeltme ve flokülasyon [2], iyon değişimi [3], elektrokimyasal arıtma [4] gibi arıtma yöntemleri de yetersiz kalmaktadır. Bu bakımdan atıksulara uygulanan arıtma yöntemlerinin modifikasyonu ve proseslerde daha çok doğal malzemelerin kullanımı, daha çevre dostu yöntemlerle minimum kimyasal kullanılarak arıtım yapılması önem kazanmıştır. Özellikle tekstil endüstrisine ait atıksularda renk giderimi için sıklıkla tercih edilen adsorpsiyon prosesinde yenilikçi adsorbent maddelerin geliştirilerek kullanımına ilişkin çalışmalar yürütülmeye başlanmıştır [5-7]. Özellikle reaktif boyar madde gideriminde balık pulları [8], ceviz kabuğu [9], kalsine edilmiş hayvan kemikleri [10], samandan üretilen biyokömür [11] ve yemek atıklarından üretilen hidro karbonlar [12] gibi çok çeşitli adsorbent maddeler kullanılmıştır [8]. Yapılan bu çalışmada ise sürdürülebilir bir atık olan ıstakoz kabuklarından üretilen kitosan kullanılarak adsorpsiyon ile Reaktif Turuncu 16 (RO16) boyar maddesi giderimi çalışılmıştır. Örneğin RO16 boyar maddesinin gideriminde karbonize edilmiş balık pullarının, çam kabuğu kömürünün [13] kullanımı yapılmış yenilikçi çalışmalara örnektir [8]. Literatürde doğal malzemeler ile geliştirilen ve etkin bir şekilde kullanılabilen adsorbent maddeler arasında kitosan da yer almaktadır [11, 12]. Kitosan, kabuklu mantarların ve bazı böceklerin kitin yapıdaki dış iskeletlerinden elde edilebilmektedir. Doğada selülozdan sonra en bol bulunan ikinci polimer olan kitosan iyi nem tutma özelliğine sahip düşük maliyetli ve çevreci bir materyaldir [13-15]. Dünya üzerinde 10 Gton kadar bulunan kitinin, bazik ortamda kısmi deasetilasyon yöntemiyle aminoasetil grubundan ayrılmasıyla kitosan elde edilmektedir. Kitosan biyopolimer, glukozamin ve asetilglukozamin birimlerinden oluşan doğrusal bir heteropolimer olarak tanımlanmaktadır [19]. Deasetilasyon derecesi kitosanın sorpsiyon özellikleri, asit-baz özellikleri ve çözünürlük davranışını etkileyen bir parametredir. Deasetilasyon derecesi arttıkça çözünürlük, viskozite, biyoyumluluk, antioksidan gibi yapısal özelliklerde de artış gözlenmektedir. Deasetilasyon derecesi ile ters orantılı olarak değişen yapısal özellikler ise kristalleşme, biyobozunurluk olarak sayılabilir [19]. Ayrıca, kitosan, erişilebilir amin ve hidroksil gibi birçok yüzey değişikliğine izin veren fonksiyonel grupları sayesinde atık su arıtımında, membran malzemesi ve çeşitli uygulamalarda adsorbent maddesi olarak kullanılmaktadır. [17, 18]. Literatürde boyar maddeler ve ilaçların adsorpsiyonunda farklı şekilde modifiye edilmiş kitosanların kullanımı mevcuttur [19, 20].

Örneğin kitosan kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında azo boya gideriminde polimetilmetakrilat modifiye edilmiş kitosan [24], diklora fenak gideriminde [25] karboksil modifiye edilmiş kitosan kullanılmıştır [22].

Ayrıca, kitosan ve metal iyonlarının etkileşiminden yararlanarak, çevresel uygulamalarda toksik veya değerli metallerin geri kazanımını için de kitosan kullanılabilir [26]. Metal iyonlarının (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Cd(II), Au(III), Ag(I), Sr(II), La(III) vd.) kitosan yüzeyine sorpsiyon performansı, reaksiyon şartlarına (pH, ligandların varlığı, metal türleşmesi) ve biyopolimerin özelliklerine (kristallik, deasetilasyon derecesi, moleküler ağırlık) bağlıdır [16, 23]. Değerli metallerin geri kazanımını için kullanılan kitosanın, metal modifikasyonu sonrası adsorbent olarak atıksu arıtım prosesinde kullanımına rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, metal iyonu ile modifikasyonu yapılarak adsorpsiyon kapasitesi artırılan kitosan ile tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan boyar maddelerin giderimi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, RO16 boyar maddesini içeren sentetik atıksu hazırlanmış ve demir modifiyeli kitosan adsorbantı kullanılarak giderimi gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan FeSO₄ çözeltisi ve kitosan çalkalayıcıda reaksiyona tabi tutulmuştur. Kitosan yüzeyine yüklenen maksimum demir miktarı belirlenip, adsorbent olarak geliştirilen demir modifiyeli kitosanların karakterizasyonu yapılmıştır. RO16 giderim prosesinde optimum şartların belirlenmesi adına adsorbent miktarı, çalkalama hızı, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Belirlenen optimum koşullar altında demir modifiyeli kitosan adsorbantının tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler ve Demir Modifiyeli Kitosanın Hazırlanması

(Materials and Preparation of Iron Modified Chitosan)

Genel yapısı Tablo 1'de verilen yüksek moleküler ağırlıklı biyolojik bir katyonik polimer olan kitosan, Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Kitosan adsorbent maddesinin modifikasyonunda, FeSO₄·7H₂O (Merck) kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan (RO16) tekstil boyar maddesi Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir ve genel özellikleri Tablo 1'de, absorpsiyon spektrumu ise Şekil 1'de verilmiş olup maksimum dalgaboyu değeri 492 nm olarak ölçülmüştür. Mevcut çalışmalar ve analizler boyunca deiyonize su kullanılmıştır. CSFe üretim sürecinde pH kontrolü multimetre (Mettler Toledo/Seven Go Duo) ile gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle kitosan üzerine yüklenebilen maksimum demir miktarının belirlenmesi için [Fe⁺²] konsantrasyonu 250, 500 ve 750 mg/L'lik 500 mL pH~4 olan FeSO₄ çözeltilerine ilave edilen 0,25'er g kitosan üzerine 25°C sıcaklıkta, 250 rpm

çalkalama hızında 2 sa. fiziksel bağlanma ile metal yükleme işlemi uygulanarak demir modifiyeli kitosan adsorbent maddeleri üretilmiştir [19, 23]. Asidik koşullar altında yürütülen yükleme prosesinde pC-pH diagramına göre ortamda Fe^{+2} iyonun bulunduğu ve kitosan yapısına tutunan demir formunun sadece Fe^{+2} olduğu tespit edilmiştir [27]. Belirli aralıklarla çözülden alınan numunelere UV-Vis spektrofotometresinde (Hach Lange, DR 3800) 510nm (λ) dalga boyunda Fe^{+2} analizleri Standard Methods 3500-B Phenanthroline metoduna [28] göre yapılmıştır ve bu süreç çözeltinin Fe^{+2} konsantrasyonu sabitleninceye kadar devam ettirilmiştir. Demir modifiyeli kitosan adsorbent maddeleri sulu çözelti ortamından filtrasyon ile ayrılıp, birkaç kez saf su ile yıkama işlemi sonrasında önce oda sıcaklığında sonrasında da 105°C'de 30 dk kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Geliştirilen adsorbent maddeler sırasıyla CSFe-1, CSFe-2 ve CSFe-3 olarak tanımlanmıştır.

Tablo 1. Kitosan ve RO16 boyar maddesinin özellikleri (Properties of chitosan and RO16 dyestuff)

	Kitosan	RO16
Molekül formülü ve ağırlığı	$C_{12}H_{24}N_2O_9$ 340 g/mol	$C_{20}H_{17}N_3O_{11}S_3 \cdot 2Na$ 617.54 g/mol
Zeta potansiyeli (pH=6.5)	-13,0 mV	-2,39 mV

2.1.1. Demir modifiyeli kitosanın karakterizasyonu (Characterization of iron modified chitosan)

Demir modifiyeli kitosan (CSFe) adsorbent maddesinin morfolojik yapısı ve kimyasal içeriği, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, Philips XL30SFEG) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDS) ile tayin edilmiştir. Ayrıca, CSFe adsorbent maddelerindeki demir bileşenine ait bağları göstermek amacıyla FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 100) analizi yapılmıştır.

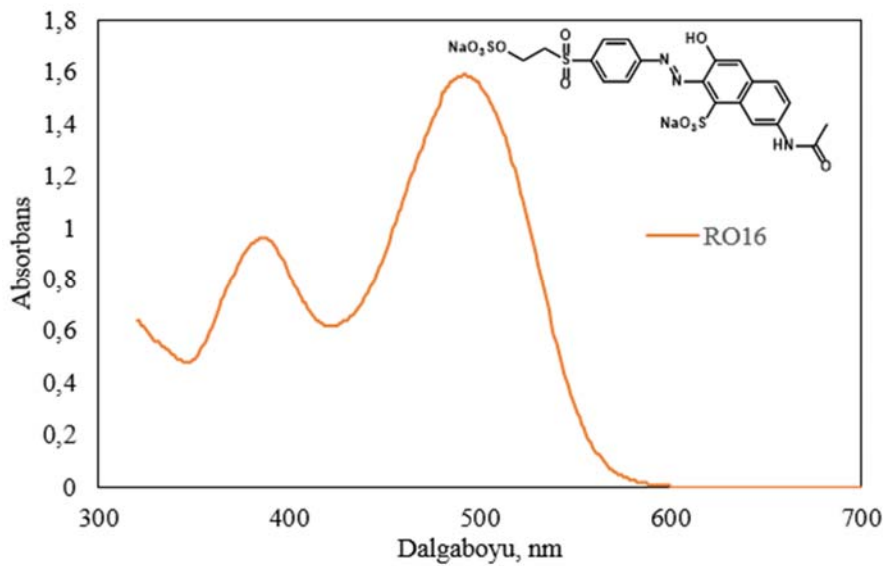
2.2. Demir Modifiyeli Kitosan ile Adsorpsiyon Çalışması (Adsorption Studies with Iron Modified Chitosan)

Farklı konsantrasyonlarda Fe^{+2} içeren demir modifiyeli kitosanların, boyar madde adsorpsiyonuna etkisini araştırmak için tekstil endüstrisinde yaygın kullanılan RO16 boyar maddesi ile giderim çalışması yapılmıştır. 0,5 g/L ham ve demir modifiyeli kitosan adsorbent madde kullanılarak 50 mg/L konsantrasyonda boyar madde içeren 500 mL'lik çözelti ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında belirli aralıklarla alınan numuneler 6000 rpm'de 5 dk santrifüj (Hettich/EBA 20) edilmiş ve UV-Vis spektrofotometre (Hach Lange, DR 3800) ile 492nm (λ) dalga boyunda renk ölçümleri yapılmıştır (Tablo 1.). Uygun olan demir modifiyeli kitosan kullanılarak adsorbent miktarı (0,25; 0,5 ve 1 g/L), boya çözeltisi konsantrasyonu (20, 50 ve 100 mg/L), çalkalama hızı (250 ve 350 rpm) ve sıcaklık (25°C ve 50°C parametrelerinin boyar madde giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Belirlenen optimum koşullar doğrultusunda adsorbent maddenin tekrar kullanılabilirliği de incelenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Demir Modifiyeli Kitosanın Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Preparation and Characterization of Iron Modified Chitosan)

Kitosan üzerine yüklenebilen maksimum demir miktarının belirlenmesi kapsamında [Fe^{+2}] konsantrasyonu 250, 500 ve 750 mg/L olan $FeSO_4$ çözeltileri ve 1g/L kitosan 25°C'de 2 sa. çalkayıcıda reaksiyona tabi tutulmuştur. Demir ile modifiye edilmiş adsorbent maddeler sırasıyla CSFe-1, CSFe-2 ve CSFe-3 olarak tanımlanmıştır ve Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. RO16 boyar maddesinin absorpsiyon spektrumu ve kimyasal yapısı (Absorption spectrum and chemical structure of RO16 dyestuff)

Demir yükleme sürecinde zamana bağlı olarak çözelti ortamındaki Fe^{+2} konsantrasyonu takibi ile birim kitosan yüzeyinde fiziksel bağlanma ile tutunan Fe^{+2} miktarı (q_e , mg Fe^{+2} /g kitosan) adsorpsiyon denge denklemi (Eş. 1) kullanılarak CSFe-1, CSFe-2 ve CSFe-3 için sırasıyla 79, 112 ve 110 mg/g olarak hesaplanmıştır.

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

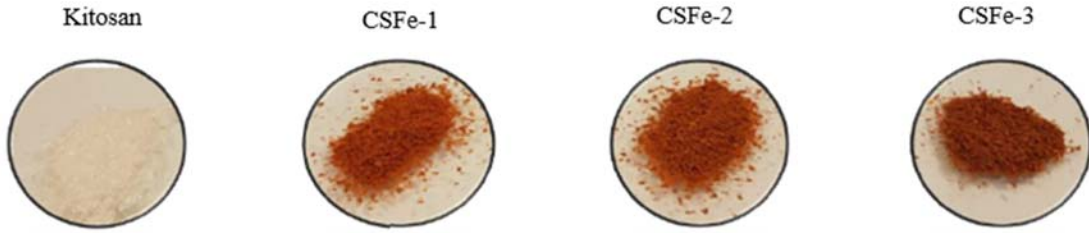
Burada C_0 ve C_e değerleri sırasıyla başlangıç ve denge anındaki Fe^{+2} konsantrasyonunu ifade ederken, V çözelti hacmini, W ise kitosan miktarını ifade etmektedir. Demir yükleme sürecinde kitosan yüzeyinde biriken demir miktarı artarken çözelti içerisindeki demir konsantrasyonu da azalmıştır. Zamana bağlı olarak çözelti içerisindeki Fe^{+2} konsantrasyonunun azaldığı Şekil 3'te görülmektedir. Ancak, CSFe-3 adsorbentinin geliştirilmesinde yüksek oranda demir yüklenmesi beklenirken CSFe-2 adsorbentine göre demir içeriğinin düşük kaldığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak da CSFe-3 üretiminde reaksiyon boyunca pH artışının daha fazla olması ve buna bağlı olarak $Fe(OH)_3$ floklarının oluşması söylenebilir [27].

Kitosanın ve demir modifiyeli kitosanın SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4a ve Şekil 4b'de sunulmuştur. SEM görüntüleri ve demir için yapılan mapping analizi incelendiğinde, modifikasyondan sonra kitosan yüzeyindeki

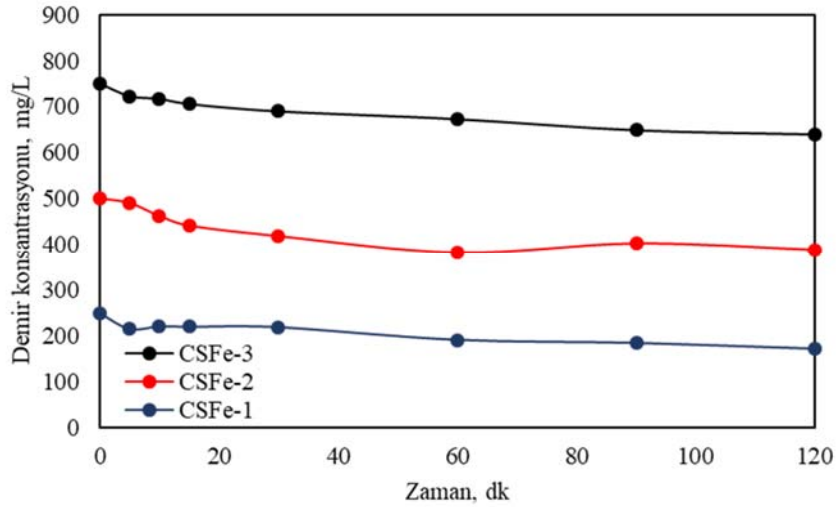
demir partikülleri görülmektedir. Bu da demir yükleme işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. [29, 30].

Geliştirilen demir modifiyeli kitosan adsorbent madde yapısında demir içeriğini görmek adına ayrıca EDS analizi yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Saf CS'nin ana elementleri C (%50,94), O (%42,28), Al (%2,16) ve Ca (%4,62) şeklindedir. Demir yükleme işleminden sonra CSFe-1'in elementel analizi C (%13,6), O (%33,19) ve Fe (%53,22) şeklindedir. Yaklaşık 2 keV enerji bandında rastlanan piklerin Si ve Cl elementlerine ait olduğu literatür araştırması sonucu bulunmuştur [31]. Demir bileşenlerine 0-1 keV ve 6-7 keV enerji bandında rastlanmıştır. Yaklaşık 2,2 keV enerji bandında rastlanan pik ise analiz esnasında kullanılan altın metaline aittir. Kütleli yüzdelere dikkate alındığında Fe^{+2} iyonlarının başarılı şekilde yüklendiği görülmektedir. Mubarak ve diğ., 2021 tarafından yapılan çalışmada üretilen Fe-CS film malzemesinin EDS analizi sonucu ile kıyaslama yapıldığında film tabakasına kütlece %2,21 demir yüklenmişken, toz kitosan yüzeyine %53,22 demir yüklemesi gerçekleşmiştir [32].

Ayrıca, geliştirilen CSFe adsorbent maddelerindeki demir bileşenine ait bağları göstermek amacıyla FT-IR analizi yapılmıştır ve Şekil 5'te gösterilmiştir. Kitosana ait FTIR spektrumunda literatüre paralel olarak 3400-3500 cm^{-1} arasında N-H, 3200-3500 cm^{-1} aralığında -OH ve -NH

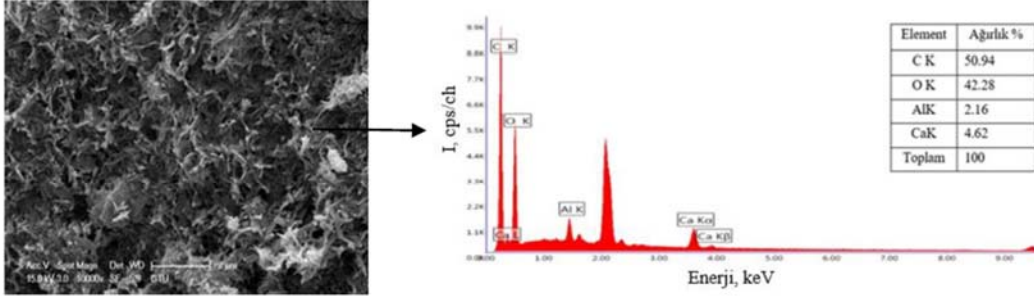


Şekil 2. Kitosan, CSFe-1, CSFe-2 ve CSFe-3 adsorbent maddeler (Chitosan, CSFe-1, CSFe-2 and CSFe-3 adsorbents)

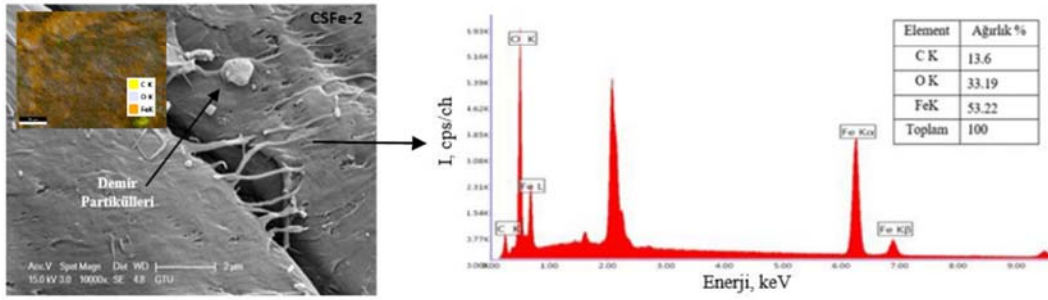


Şekil 3. Kitosanın modifikasyonunda sulu fazdaki Fe^{+2} konsantrasyonunun zamanla değişimi (The change of Fe^{2+} amount in solution during chitosan modification)

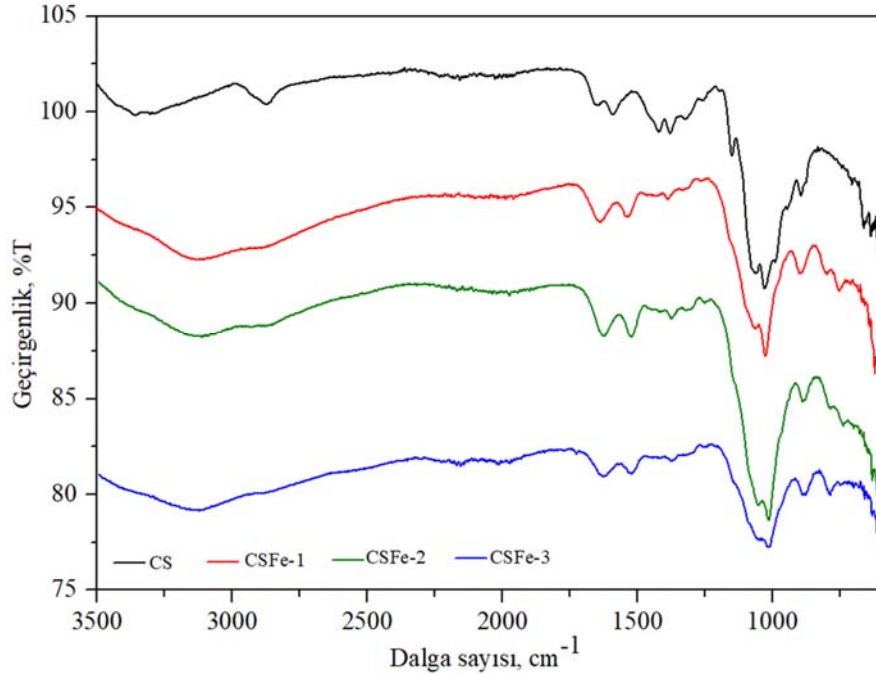
a)



b)



Şekil 4. a) Kitosanın ve b) demir modifiyeli kitosanın SEM ve EDS analizleri (SEM and EDS analysis of a) chitosan and b) iron modified chitosan)



Şekil 5. Kitosan ve CSFe adsorbent maddelerinin FT-IR spektrumları (FT-IR spectrums of chitosan and CSFe adsorbents)

bağlarının pikleri, 3000 cm^{-1} çevresinde C-H gerilmelerini, 1000-1800 cm^{-1} arasında da C-N, C-C gerilmeleri ile NH_2 makasını görmek mümkündür [21, 33]. Saf kitosanda 3400-3500 cm^{-1} arasında görülen N-H piki metal eklenmesiyle OH

bandı ile üst üste gelmiş ve pikte kayma gözlenmiştir. CSFe adsorbent maddelerindeki demir bileşenleri ise 3200-2700 cm^{-1} , 1300-1800 cm^{-1} ve 800-600 cm^{-1} arasında görülmüştür [18, 29, 30]. SEM ve EDS analizlerinde olduğu gibi FT-IR

analizi ile de kitosanin demir metali ile modifikasyonunun gerçekteştiği görülmüştür.

3.2. Demir Modifiyeli Kitosan ile Adsorpsiyon Çalışması (Adsorption Studies with Iron Modified Chitosan)

Demir modifiyeli kitosan adsorbent maddeleri ile boyar madde giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. Boyar maddenin adsorpsiyon ile giderim çalışmasında saf kitosan, geliştirilen CSFe-1 ve CSFe-2 adsorbent maddeleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon etkisini araştırmak adına tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan RO16 boyar maddesinin giderim çalışması yapılmıştır. Başlangıç olarak adsorbent maddeler arasındaki farkı görmek adına 0,5 g/L adsorbent madde kullanılarak 50 mg/L konsantrasyonunda boyar madde içeren 500 mL'lik çözelti ortamında 120 dk boyunca 250 rpm'de çalkalama gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon çalışmasında çözeltiden belirli aralıklarla alınan numunelerin UV-Vis spektrofotometrede renk ölçümleri yapılmıştır. Her bir adsorbent madde için zamanla renk giderim verimleri Eş. 2 ile hesaplanmış ve Şekil 6'da gösterilmiştir.

$$\text{Boyar Madde Giderim Verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

C_0 başlangıç RO16 boya konsantrasyonunu, C_t ise reaksiyon boyunca t anındaki RO16 boya konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Elde edilen sonuçlarda görüldüğü üzere demir yüklü kitosanların (CSFe-1 ve CSFe-2) saf kitosana göre renk gideriminde daha yüksek verime ulaştığı görülmektedir. Bunun sebebi, saf kitosan ve giderimi hedeflenen boyar maddenin çalışma koşullarında (pH~5) zeta potansiyeli yüklerinin ikisinin de negatif yükte olmasıdır. Demir yükleme işlemiyle geliştirilen CSFe-1 ve CSFe-2 adsorbentlerine ait zeta potansiyeli değerleri 6,8 mV ve 14,5 mV olarak ölçülmüştür. Bu doğrultuda elektriksel yükleri

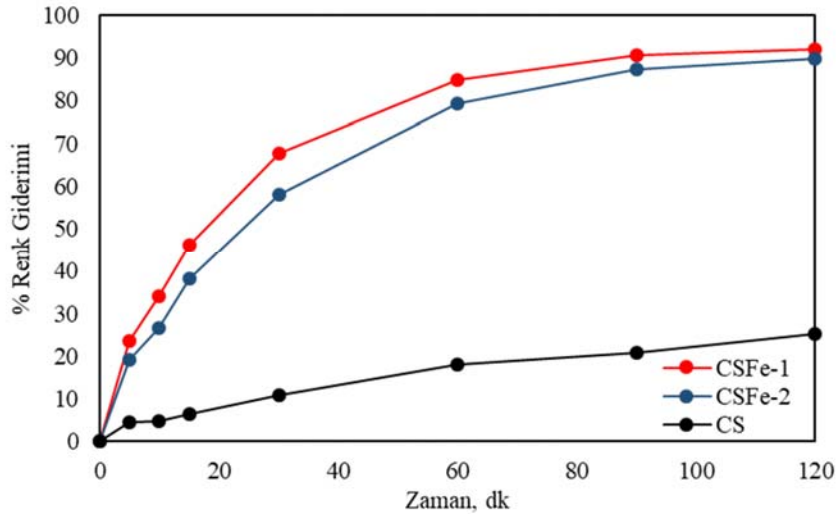
nedeni ile boya moleküllerinin modifiye CS ile daha iyi tutulması gerçekleşmektedir. 120 dakika yürütülen adsorpsiyon çalışmalarının sonunda saf kitosan ile renk giderim verimi %25 iken, demir yüklü kitosanlar ile çalışma sonunda renk giderim verimi %90'a ulaşmıştır ve RO16 boyar maddesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 90 mg/g olarak hesaplanmıştır.

CSFe-1 adsorbenti kullanılarak, adsorbent madde miktarının boyar madde giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Bu doğrultuda 0,25; 0,5 ve 1 g/L adsorbent kullanılarak 50 mg/L konsantrasyonunda RO16 içeren 500 mL'lik çözelti ortamında 120 dk boyunca 250 rpm'de çalkalama gerçekleştirilmiş ve belirli aralıklarla alınan numunelerin renk ölçümleri yapılmıştır. Renk giderim verimleri Eş. 2'ye göre hesaplanmış ve Şekil 7'de gösterilmiştir.

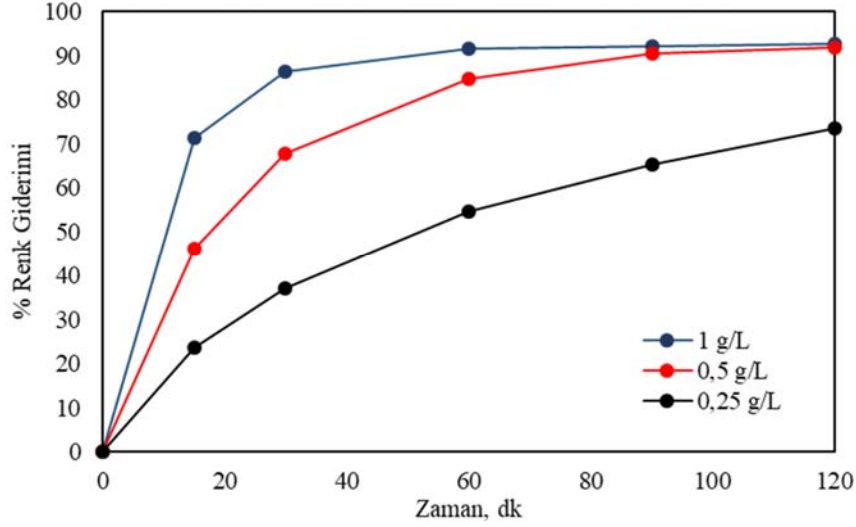
Elde edilen sonuçlarda görüldüğü üzere CSFe-1 adsorbent miktarının artışı ile renk giderim verimi de artmıştır. Ancak 0,5 g/L adsorbent kullanımı ile 1 g/L adsorbent kullanımı arasında fark gözlenmemiş ve optimum adsorbent miktarı 0,5 g/L olarak belirlenmiştir. Bu doğrultuda, RO16 boya çözeltisi konsantrasyonun renk giderim verimine etkisinin araştırılmasında 0,5 g/L CSFe-1 adsorbent kullanılmıştır. 20, 50 ve 100 mg/L konsantrasyonunda RO16 içeren 500 mL'lik çözeltiler 120 dk boyunca 250 rpm'de çalkalanmış ve belirli aralıklarla alınan numunelerin renk ölçümleri yapılmıştır. Renk giderim verimleri Eş. 2'ye göre hesaplanmış ve Şekil 8'de gösterilmiştir.

RO16 boya konsantrasyonu düşük olduğunda başlangıçta hızlı bir giderim gözlenirse de 120 dakika sonunda her bir çözeltide benzer giderim verimi elde edilmiştir.

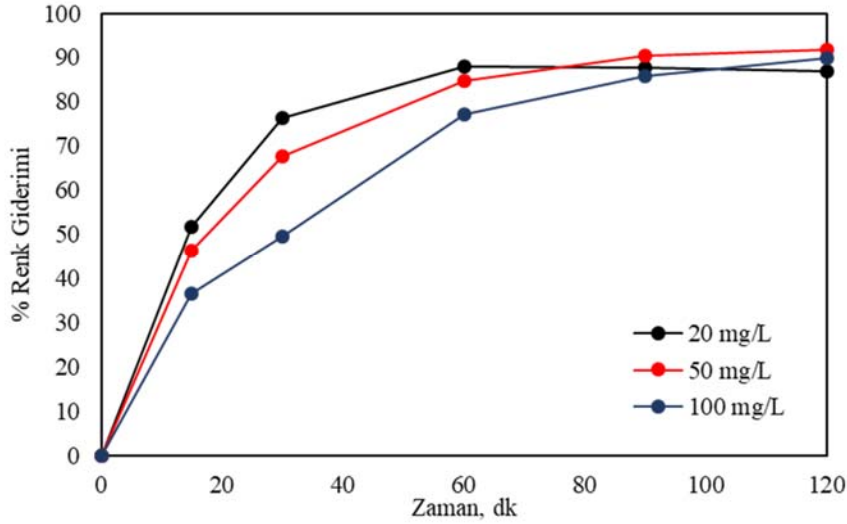
Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine üzerinde etkisi olduğundan optimum şartlar altında 25°C ve 50°C'de CSFe-1 adsorbenti ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. 0,5 g/L adsorbent madde kullanılarak 50 mg/L konsantrasyonunda boyar



Şekil 6. Kitosan, CSFe-1 ve CSFe-2 adsorbent maddelerinin adsorpsiyon ile renk giderimine etkisi
(Effect of chitosan, CSFe-1 and CSFe-2 adsorbents on color removal by adsorption)



Şekil 7. CSFe-1 adsorbent miktarının renk giderim verimine etkisi (Effect of CSFe-1 adsorbent amount on color removal)



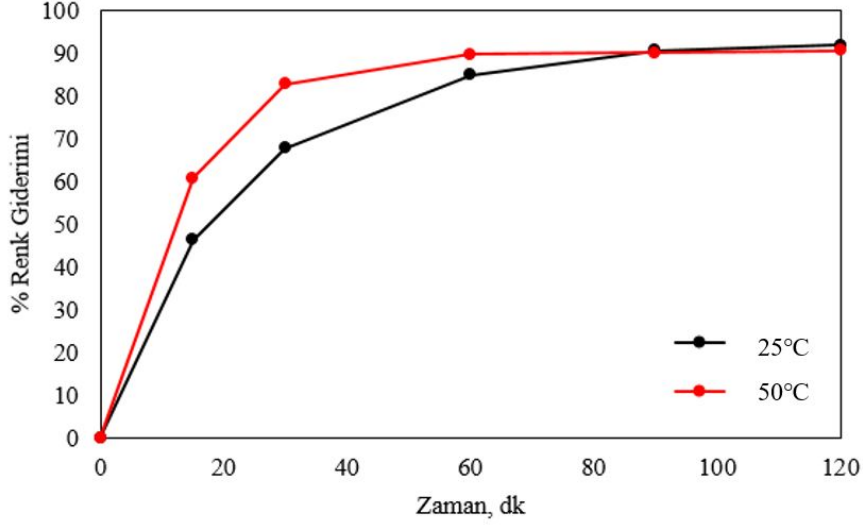
Şekil 8. RO16 boya konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi (Effect of RO16 dye concentration on color removal)

madde içeren 500 mL'lik çözelti ortamında 120 dk boyunca 250 rpm'de çalkalama gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon çalışmasında çözümlerden belirli aralıklarla alınan numunelerin renk ölçümleri yapılmıştır. Renk giderim verimleri Eş. 2'ye göre hesaplanmış ve Şekil 9'da gösterilmiştir.

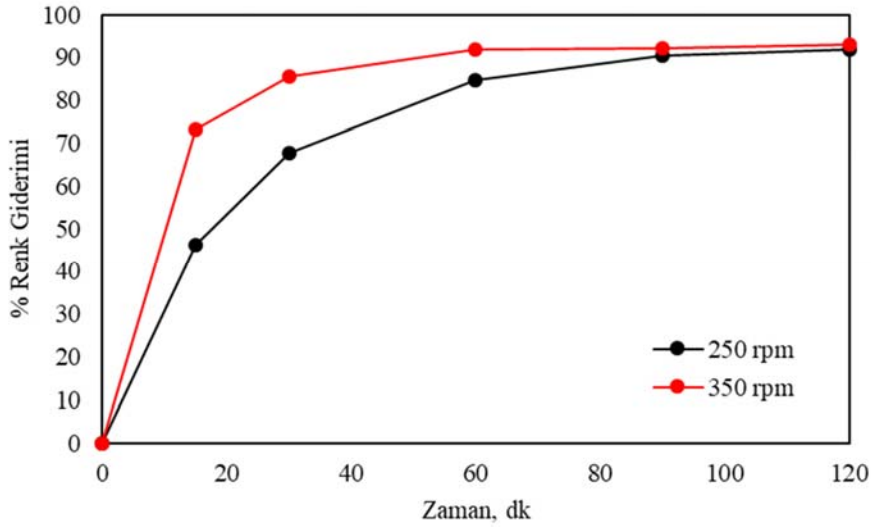
Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak kirlenici moleküllerinin adsorbent gözeneklerine doğru difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirmektedir [35]. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Elde edilen sonuçlarda da sıcaklık artışıyla adsorpsiyon dengesinin daha kısa sürede sağlandığı ancak adsorpsiyon kapasitesinin düşük sıcaklıkta daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinde çalkalama hızının da RO16 renk giderim verimine etkisi optimum koşullarda (adsorbent miktarı: 0,5 g CSFe-1/L; RO16 boya çözeltisi 1434

konsantrasyonu: 50 mg/L; sıcaklık: 25°C 250 ve 350 rpm çalkalama hızlarında araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında çözümlerden belirli aralıklarla alınan numunelerin renk ölçümleri yapılmıştır. Renk giderim verimleri Eş. 2'ye göre hesaplanmış ve Şekil 10'da gösterilmiştir. Buna göre, çalkalama hızı arttıkça adsorpsiyon dengesine daha kısa sürede ulaşıldığı ancak 120 dakikalık proses süresi sonunda benzer sonuçlar elde edilmiştir.

RO16 boya maddesinin CSFe-1 adsorbenti ile adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları doğrultusunda optimum çalışma koşulları adsorbent madde miktarı 0,5 g/L, boya çözeltisi konsantrasyonu 50 mg/L, çalışma sıcaklığı 25°C ve çalkalama hızı 250 rpm olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında geliştirilen adsorbent maddenin tekrar kullanılabilirliği de araştırılmış ve tekrar kullanım sonrası renk giderim veriminde ciddi bir azalma gözlemlenmemiştir (Şekil 11).



Şekil 9. Adsorpsiyon sıcaklığının RO16 renk giderim verimine etkisi (Effect of adsorption temperature on RO16 color removal)



Şekil 10. Çalkılama hızının RO16 renk giderim verimine etkisi (Effect of shaking speed on RO16 color removal)

Elde edilen veriler doğrultusunda optimum şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi için reaksiyon kinetiği çalışması yapılmıştır ve Eş. 3'te verilen yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmüştür (Şekil 11).

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (3)$$

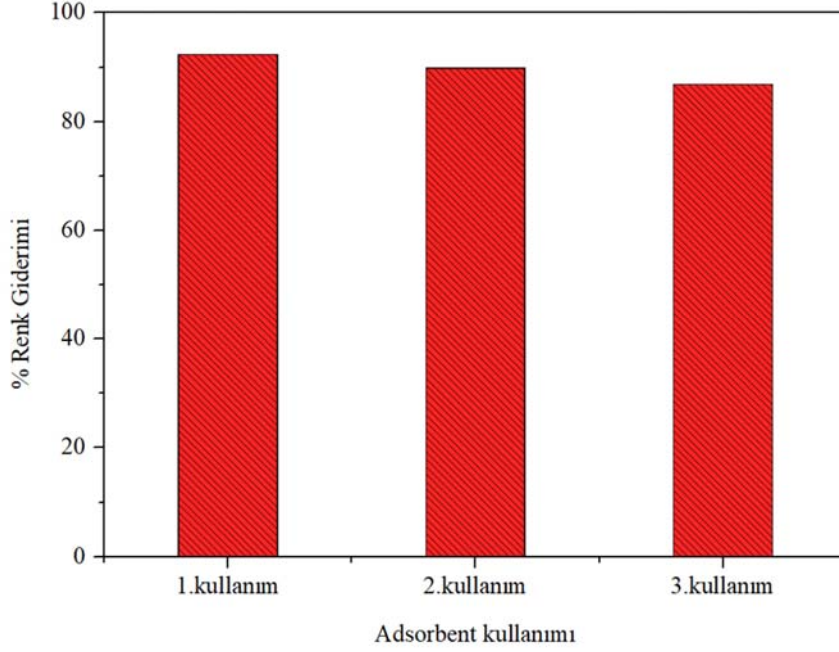
C_0 ve C_t değerleri sırasıyla başlangıç ve t anındaki RO16 boya çözeltisi konsantrasyonunu, k hız sabitini, t ise zamanı ifade etmektedir. Kitosan, CSFe-1 ve CSFe-2 adsorbentlerine ilişkin adsorpsiyon kinetiği ile ilgili korelasyon katsayısı (R^2) ve hız sabitlerinin (k) değerleri de hesaplanmış ve Tablo 2'de verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği dışında CSFe-1 adsorbenti ile optimum şartlarda gerçekleştirilen prosese ait adsorpsiyon denge modeli araştırması da yapılmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterm

modelleri elde edilen verilere uygulanmıştır ve RO16 boyar maddesinin CSFe-1 adsorbenti ile adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu Şekil 13'te gösterilmiştir.

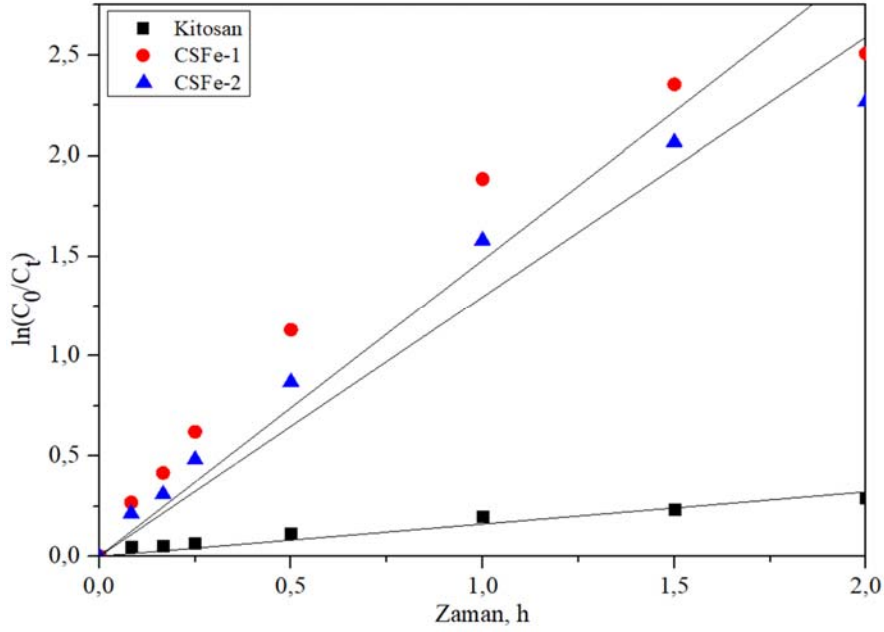
Tablo 2. Kitosan, CSFe-1 ve CSFe-2'ye ait adsorpsiyon kinetiği verileri
(Adsorption kinetics data of chitosan, CSFe-1 and CSFe-2)

Adsorbent madde	Kitosan	CSFe-1	CSFe-2
k (sa ⁻¹)	0,161	1,480	1,295
R^2	0,966	0,957	0,974

Langmuir modelinin temel varsayımlarının azo boyar maddeler için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca model modifiye edilmiş kitosan ile saf kitosan ile olduğundan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 11. CSFe-1'in tekrar kullanımının renk giderim verimine etkisi (Reusing effect of CSFe-1 on color removal)



Şekil 12. Kitosan, CSFe-1 ve CSFe-2'ye ait adsorpsiyon kinetiği eğrileri (Adsorption kinetic curves of chitosan, CSFe-1 and CSFe-2)

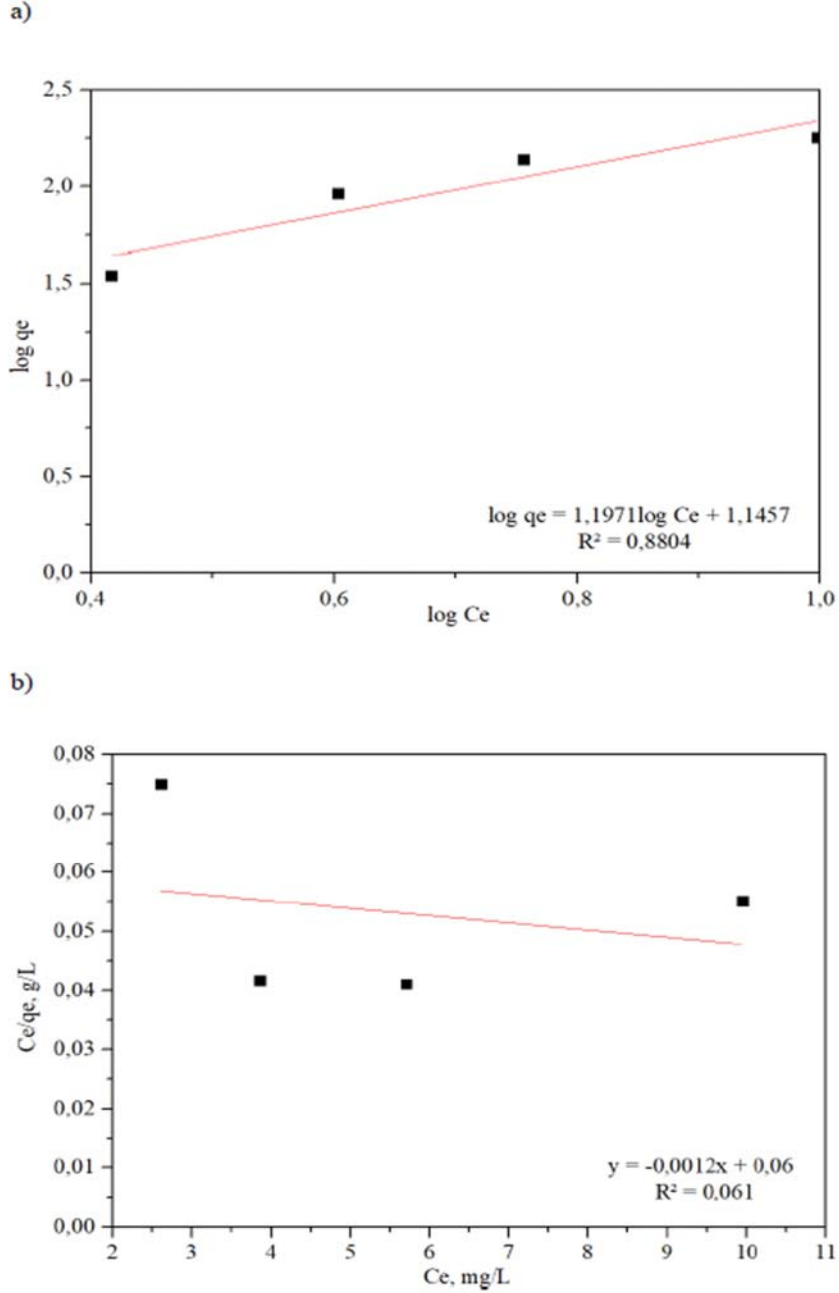
göstermiştir. Bu, kitosan modifikasyonunun adsorpsiyon verimliliğini iyileştirdiğini doğrulamıştır. Yüksek R² değerleri dolayısıyla verilerin Freundlich modeli için iyi bir uyum olduğunu göstermiştir [12, 22]. Eş. 4 ile Freundlich ve Eş. 5 ile Langmuir izoterm modellerine ait eşitlikler verilmiştir.

$$\log q_e = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (4)$$

Burada;

- C_c :Denge derişimi, mg/L
- q_e :Denge anında birim adsorban başına adsorplanan miktar, mg/g
- k :Adsorpsiyon denge sabiti, mg/g
- n :Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit, L/g

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 k} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (5)$$



Şekil 13. CSFe-1'in RO16 boyar madde giderimine ait a) Freundlich b) Langmuir izoterm modelleri
(Freundlich and Langmuir isotherm models of RO16 removal with CSFe-1)

Burada;

- C_e :Denge derişimi,mg/L
 q_e :Denge anında birim adsorban başına adsorplanan miktar,mg/g
 q_0 :Maksimum adsorpsiyon kapasitesi,mg/g
 k :Adsorpsiyon denge sabiti,L/mg
 $q_e = [(C_o - C_e) * V] / m$

Elde edilen Freundlich izoterm denklemine göre adsorpsiyon şiddeti (n) ve adsorpsiyon denge sabiti (k) değerleri sırasıyla 0,835 L/g ve 13,986 mg/g olarak bulunmuştur.

Ayrıca, bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde kitosan ile yapılmış çalışmalardaki veriler ile kıyaslanmış ve Tablo 3 ile verilmiştir.

4. SİMGELER (SYMBOLS)

- CS : kitosan
 CSFe-1 : 250 mg/L demir çözeltisinde demir yüklenmiş modifiye kitosan
 CSFe-2 : 500 mg/L demir çözeltisinde demir yüklenmiş modifiye kitosan

Tablo 3. Kitosan ile RO16 boyar maddesinin adsorpsiyon ile giderim çalışmaları
(Adsorption studies of RO16 dye removal with chitosan)

Adsorbent	Adsorbat	T (°C)	pH	t	Doz (g/L)	q _{maks} (mg/g)	Kaynak
Demir yüklenmiş toz kitosan	RO16	25	7	2 sa.	0,5	90	Bu çalışma
Polimetilmetakrilat modifiye edilmiş kitosan	RO16	25	7	36 sa.	0,05	200	[24]
Çapraz bağlı kuaterner toz kitosan tuzu	RO16	25	4	15 dk	0,05	1060	[36]
Çapraz bağlanmış kitosan	RO16	25	2	24 sa.	0,1	30,4	[37]
Çapraz bağlı kitosan/sepiyolit kompoziti	RO16	30	-	30 dk	2	190,965	[14]
İnce film halinde cam plaka üzerine kaplanmış çapraz bağlanmış kitosan	RO16	27 ± 2	<6,5	40 sa.	-	356,50	[38]

CSFe-3 : 750 mg/L demir çözeltilisinde demir yüklenmiş modifiye kitosan
 EDS : enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi
 FT-IR : Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre
 k : hız sabitlerinin
 R² : Korelasyon katsayısı
 RO16 : Reaktif Turuncu
 SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan bu çalışmada sürdürülebilir bir atık olan ıstakoz kabuklarından üretilen kitosan kullanılarak RO16 adsorpsiyon ile giderimi çalışılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Fe⁺² çözeltileri ile kitosan üzerine demir yükleme işlemleri yapılmıştır. Geliştirilen CSFe-1, CSFe-2 ve CSFe-3 modifiye adsorbent maddelerin birim Fe⁺² adsorpsiyon değerleri 79, 112 ve 110 mg/g şeklinde hesaplanmıştır. CSFe-3'ün birim adsorbent değeri CSFe-2 ile benzer olduğundan boyar madde giderim çalışmaları CSFe-1 ve CSFe-2 ile yürütülmüştür. Çalışmada Fe⁺² modifiye edilmiş kitosanın RO16 boyar madde gideriminde adsorbent olarak kullanımı incelenmiştir. 50mg/L konsantrasyonda hazırlanmış 500 mL RO16 sulu çözeltisi ortamında 0,5 g/L adsorbent madde kullanarak yürütülen adsorpsiyon çalışmalarının sonunda saf kitosan ile renk giderim verimi %25 iken, CSFe-1 ve CSFe-2 ile renk giderim verimi %90'a ulaşılmıştır ve maksimum RO16 boyar maddesi için adsorpsiyon kapasitesi 90 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kitosanın demirle modifiye edilerek RO16 adsorpsiyon kapasitesinin ve renk giderim veriminin %70 oranında arttığı ve boyar madde gideriminde kullanılabilceği görülmüştür. Optimum değerler olarak 0,5 mg/L kitosan miktarı, 50 mg/L boya konsantrasyonu, 25°C ve 250 rpm çalkalama hızı bulunmuştur. Ayrıca kitosanın tekrar etkili olarak kullanılabilir verimliliği ölçülmüştür. Bunun yanında sonuçların 1. Derece kinetik modeline kısmen uyum sağladığı görülmüştür. Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile yapılan çalışmada ise sonuçların Freundlich modeline uygun olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca sonuçlar literatürdeki kitosan ile yapılmış diğer çalışmalarla da kıyaslanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın, Aralık, 2020 tarihinde gerçekleştirilen Uluslararası Akademik Öğrenci Çalışmaları Kongresi platformunda sunulması fırsatı verildiği için organizasyona ve bilimsel komiteye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Mani S. and Bharagava R. N., Textile Industry Wastewater Environmental and Health Hazards and Treatment Approaches, Recent Advances in Environmental Management, 1, 47-69, 2018.
2. Zhu M. X., Lee L., Wang H. H., and Wang Z., Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud, Journal of Hazard. Mater., 149 (3), 735-741, 2007.
3. Mani S. and Bharagava R. N., Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety, in Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 237, 71-104, 2016.
4. Brillas E. and Martínez-Huitle C. A., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, Applied Catalysis B: Environmental, 166-167, 603-643, 2015.
5. Okur M., Koyuncu D.D.E., The evaluation of hydroxyapatite synthesized from waste eggshell in the adsorption of Remazol N.Blue RGB dye, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1), 419-430, 2020.
6. Kopaç T., Sulu E., Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 34 (3), 1227-1240, 2019.
7. Santos S. C. R. and Boaventura R. A. R., Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 291, 74-82, 2015.
8. Marrakchi F., Ahmed M. J., Khanday W. A., Asif M., and Hameed B. H., Mesoporous carbonaceous material from fish scales as low-cost adsorbent for reactive

- orange 16 adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 47–54, 2017.
9. Aguayo-Villarreal I. A., Hernández-Montoya V., Rangel-Vázquez N. A., and Montes-Morán M. A., Determination of QSAR properties of textile dyes and their adsorption on novel carbonaceous adsorbents, *Journal of Molecular Liquids*, 196, 326–333, 2014.
 10. El Haddad M., Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye onto animal bone meal, *Journal of Chemical Engineering*, 3 (3), 38–44, 2012.
 11. Qiu Y., Zheng Z., Zhou Z., and Sheng G. D., Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar, *Bioresource Technology*, 100 (21), 5348–5351, 2009.
 12. Parshetti G. K., Chowdhury S., and Balasubramanian R., Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters, *Bioresource Technology*, 161, 310–319, 2014.
 13. Calvete T., Lima E. C., Cardoso N. F., Vagheti J. C. P., Dias S. L. P., and Pavan F. A., Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management*, 91 (8), 1695–1706, 2010.
 14. Marrakchi F., Khanday W. A., Asif M., and Hameed B. H., Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16, *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 1231–1239, 2016.
 15. Qamar S. A., Ashiq M., Jahangeer M., Riasat A., and Bilal M., Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes—A review, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100021, 2020.
 16. Gazi M. and Shahmohammadi S., Removal of trace boron from aqueous solution using iminobis-(propylene glycol) modified chitosan beads, *Reactive and Functional Polymers*, 72 (10), 680–686, 2012.
 17. Kumar D., Gihar S., Shrivash M. K., Kumar P., and Kundu P. P., A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 2097–2112, 2020.
 18. Vakili M., Rafatullaha 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.
 19. Özdemir Z., Kitin, kitosanın fonksiyonel özellikleri ve kullanım alanları 'Functional Properties and Uses of Chitin, *Chitosan, Kimya ve Sanayi*, 104–117, 2014.
 20. Biswas S., Rashid T. U., Debnath T., Haque P., and Rahman M. M., Application of Chitosan-Clay Biocomposite Beads for Removal of Heavy Metal and Dye from Industrial Effluent, *Journal of Composites Science*, 4 (1), 16, 2020.
 21. Yang C. H. Wang C. Y., Huang K. S., Yeh C. S., Wang A. J., Wang W. T., Lin M. Y., Facile Synthesis of Radial-Like Macroporous Superparamagnetic Chitosan Spheres with In-Situ Co-Precipitation and Gelation of Ferro-Gels, *PLoS One*, 7 (11), 2012.
 22. Saheed I. O., Da Oh W., and Suah F. B. M., Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review, *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124889, 2021.
 23. Zhang Y., Zhao M., Cheng Q., Wang C., Li H., Han X., Fan Z., Su G., Pan D., Li Z., Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review, *Chemosphere*, 279, 130927, 2021.
 24. Tsai B., Garcia-Valdez O., Champagne P., and Cunningham M. F., Poly(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) grafted chitosan for dye removal from water, *Processes*, 5 (1), 2017.
 25. Tzereme A., Christodoulou E., Kyzas G. Z., Kostoglou M., Bikiaris D. N., and Lambropoulou D. A., Chitosan grafted adsorbents for diclofenac pharmaceutical compound removal from single-component aqueous solutions and mixtures, *Polymers (Basel)*, 11 (3), 2019.
 26. Guibal E., Vincent T., and Navarro R., Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials, *Journal of Materials Science*, 49 (16), 5505–5518, 2014.
 27. Snoeyink V. and Jenkins D., *Water Chemistry*, New York, 1980.
 28. Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23. Baski. Washington DC, 2017.
 29. Wang C. Y., Yang C. H., Huang K. S., Yeh C. S., Wang A. H. J., and Chen C. H., Electrostatic droplets assisted in situ synthesis of superparamagnetic chitosan microparticles for magnetic-responsive controlled drug release and copper ion removal, *Journal of Materials Chemistry B*, 1 (16), 2205–2212, 2013.
 30. Yan J., Yang H., da Silva J. C., and Rojas O. J., Loading of Iron (II, III) Oxide Nanoparticles in Cryogels Based on Microfibrillar Cellulose for Heavy Metal Ion Separation, *Advances in Polymer Technology*, 2020, 1–8, 2020.
 31. Parthasarathy P. and Narayanan S. K., Performance of Fe-Loaded Chitosan Carbonized Rice Husk Beads (Fe-CCRB) for Continuous Adsorption of Metal Ions from Industrial Effluent, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33 (3), 676–680, 2014.
 32. Abdul Mubarak N. S., Chuan T. W., Khor H. P., Jawad A. H., Wilson L. D., and Sabar S., Immobilized Fe-Loaded Chitosan Film for Methyl Orange Dye Removal: Competitive Ions, Reusability, and Mechanism, *Journal of Polymers and the Environment*, 29 (4), 1050–1062, 2021.
 33. Karthikeyan P., Banu H. A. T., and Meenakshi S., Synthesis and characterization of metal loaded chitosan-alginate biopolymeric hybrid beads for the efficient removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solution, *International Journal of Biological Macromolecules*, 130, 407–418, 2019.
 34. Liu H., Yang F., Zheng Y., Kang J., Qu J., and Chen J. P., Improvement of metal adsorption onto chitosan /Sargassum sp. composite sorbent by an innovative ion-

- imprint technology, *Water Research*, 45 (1), 145–154, 2011.
35. Annadurai G., Ling L. Y., and Lee J. F., Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1), 337–346, 2008.
36. Rosa S., Laranjeira M. C. M., Riela H. G., and Fávere V. T., Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 253–260, 2008.
37. Kimura I. Y., Laranjeira M. C. M., De Fávere V. T., and Furlan L., The interaction between reactive dye containing vinylsulfone group and chitosan microspheres, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 51 (8), 759–768, 2002.
38. Jawad A. H., Azharul Islam M., and Hameed B. H., Cross-linked chitosan thin film coated onto glass plate as an effective adsorbent for adsorption of reactive orange 16, *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 743–749, 2017.