

Sulu Çözeltilerdeki Krom (III) ve Krom (VI) İyonlarının Hidroksiapatit üzerine Adsorpsiyonu

The Adsorption of Trivalent Chromium and Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solution onto Hydroxyapatite

İrfan Cireli ², Meruyert Koizhaiganova ¹, Özcan Sarı ¹

ÖZET

Tabakhane atık sularındaki çevreye zararlı olan kromun uzaklaştırılması en büyük sorunlardan biridir. Son yıllarda sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında doğal ve sentetik adsorban maddelerin kullanımında hızlı bir gelişme olmuştur. Kaolin, zeolit, perlit ve aktifleştirilmiş karbon gibi farklı adsorban maddeler örnek teşkil eder. Bu çalışmada sinterlenmemiş ve sinterlenmiş hidroksiapatitin krom adsorpsiyonu incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Hidroksiapatit, krom, adsorpsiyon, atık su

ABSTRACT

Removal of chromium, which is harmful for environment, from tanning waste water liquors is the major problem. In recent years, there has been a rapid growth in the use of natural and synthetic adsorbents for removing the soluble heavy metal ions from aqueous solutions. These different adsorbents are caoline, zeolite, perlite and activated carbon. In this study adsorption of chromium on calcinated and noncalcinated hydroxyapatite is investigated.

Keywords: Hydroxyapatite, chromium, adsorption, waste water

¹ Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

² Kula Yüksek Meslek Okulu, Kula/Manisa, Türkiye

* Bu makale sözlü bildiri olarak I.Uluslararası Deri Mühendisleri Sempozyumu'nda sunulmuş ve Bildiriler Kitabı'nda yer almıştır. (29 Nisan - 1 Mayıs 2009, İzmir)

Giriş

Endüstriyel atık sular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Özellikle dericilik, tekstil, boya ve metal kaplama gibi birçok endüstri dalında rastlanan krom, kirliliği oluşturan ağır metallerden biridir. Krom, kirlenmiş sularda hem katyon, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon formu, katyon formundan daha etkilidir. Krom bileşiklerinin tümü, yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir ve en zehirli bileşikler +6 değerlikte yaptığı bileşiklerdir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Bazı krom(VI) bileşikleri kanserojen olup akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir (www.tse.org). Atık sularda Cr(III) için izin verilen maksimum seviye 5 mg/L, Cr(VI) için 0.05 mg/L'dir^{2,11}. Çevre kirlenmesi, canlıların sağlığı ve teknolojik önemleri göz önüne alındığında, krom metalinin sulu ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında; kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon veya redüksiyon, iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal işlemler, membran teknolojileri, ters osmoz ve buharlaştırma gibi metal giderim teknolojileri kullanılmaktadır^{7, 13, 15, 18, 23}. Fakat bu teknolojiler ağır metal iyonlarının yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda verimli arıtım sağlamakta ve özellikle çözelti içerisinde düşük konsantrasyonlarındaki metallerin (1-100mg/L) arıtımında etkisiz kalmakta veya çok pahalı olmaktadır^{12,13}. Ayrıca bu ileri teknolojik işlemlerle tam olarak metallerin arıtılamaması, pahalı ekipman ihtiyaçları, yüksek kimyasal madde ve enerji ihtiyaçları ve işlem sonucunda toksik özellikte çamur oluşturma gibi dezavantajları da vardır¹.

Sıvı endüstriyel atıklar için uygulanan proseslerden birisi de adsorpsiyon metodu olup; sıvı ortama ilave edilen bir katı adsorplayıcı madde yardımıyla istenilmeyen maddelerin katı yüzeyine adsorplanarak ortamdan uzaklaştırılmasından ibarettir¹⁴.

Adsorpsiyon alanında esas olan pahalı olmayan ve bol miktarda bulunan materyallerin seçilmesidir. Bu konuda birçok araştırma yapılmıştır^{1, 2, 3, 9, 10, 17, 25}.

Kalsiyum hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, sadece kemikler ve dişler gibi sert dokuların ana bileşeni değil aynı zamanda biyoseramik, adsorbanlar ve katalizörler için kullanılan bir malzemedir. İlginç kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle, sentetik hidroksiapatit sadece bir biyomateriyal olarak değil aynı zamanda kromatografide protein ve enzimlerin ayrılması

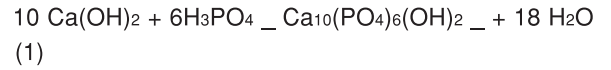
için bir adsorban olarak²⁴, alkollerin dehidrojenasyonu ve dehidrasyonu için katalizör olarak⁶, ve çözeltiden çözülmüş iki değerli katyonları uzaklaştırmak için etkili bir madde olarak çeşitli uygulama alanları bulur²⁰.

Bu çalışmanın amacı sulu çözeltilerdeki Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sinterlenmiş HA-T (ticari) ve sinterlenmemiş (sentezlenen) hidroksiapatit (HA) üzerine adsorpsiyonunu incelemektir. Cr(III) ve Cr(VI) miktarları Perkin Emler indüktif çiftli plazma - optik emisyon spektroskopu (ICP-OES) cihazı ile ölçülmüştür.

Materyal ve Yöntem

Hidroksiapatitin (HA) elde edilmesi

Deneylerde ticari hidroksiapatit (HA-T) (Fluka) ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Tekkim) ve H_3PO_4 (85% Riedel de Haën) kullanılarak, yaş-kimyasal çöktürme yöntemine göre elde edilen hidroksiapatit kullanılmıştır²¹. Yaş-kimyasal çöktürme yöntemine ilişkin reaksiyon (1) no'lu denklemde görülmektedir.



Bileşikler, molar oranları stokiometrik hidroksiapatit (Ca/P:1.67) oluşturacak şekilde tartılmıştır. 0.5 M kalsiyum hidroksit distile suda süspanse edilmiş ve içine 0.3 M fosforik asit yaklaşık 1 saat damlatılarak ilave edilmiştir. Karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve pH ayarı Mettler Toledo pH-metre cihazı ile kontrol edilmiştir. 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra tepkime sonucu oluşan çökelek filtre edilmiş ve etüvde 120°C sıcaklık altında 18 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, ince toz formuna getirmek için çökelek havanda öğütülmüştür. Ticari hidroksiapatitin (HA-T) sinterleme işlemine tabi tutulduğu XRD grafiğinden anlaşılmaktadır.

Hidroksiapatit karakterizasyonu

Ticari ve laboratuarda sentezlenen hidroksiapatitin yapısal analizi için Philips PW 1710 X-ray diffraction (XRD) cihazı kullanılmıştır (monokromatize radyasyonu CuK α ve operasyon tüpü voltajı 40 kV, akımı 30mA).

Hidroksiapatitin yüzey morfolojisi ve partikül boyutları Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM, JEOL JSM-5200) incelenmiştir. Özgül yüzey alanı ve porozitesi Braunauer-Emmett-Teller yöntemi uygulanarak BET (Shimadzu Co.

Kyoto) cihazında azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm sonuçları değerlendirilerek belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi $P/P_0 = 0.10$ 'da BJH metoduna göre hesaplanmıştır.

Kinetik çalışma

Bu çalışmada kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş hidroksiapatit üzerine adsorplanan Cr(+3) ve Cr(+6) miktarının tayini için Çalkalama yöntemi uygulanmıştır. Deneylerde $K_2Cr_2O_7$ (Riedel de Haën) ve $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma) kimyasallarından Cr(+6) ve Cr(+3) çözeltileri olarak 1 L 1.10^{-3} M'lık stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltilerek konsantrasyonları, 1.10^{-4} M, 2.10^{-4} M, 4.10^{-4} M, 6.10^{-4} M, 8.10^{-4} M olan çözeltiler hazırlanmış ve stok çözelti dahil 6 farklı konsantrasyonda çalışılmıştır. pH ayarları pH metre ile yapılmış ve ayarlamalarda 0.1 M H_3PO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Krom iyonlarının adsorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında ve pH 4.0-4.5 arasında yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine farklı krom konsantrasyonlarının, sinterlenmiş ve sinterlenmemiş adsorban madde cinsinin ve miktarının etkileri incelenmiştir. Adsorban içeren çözeltiler 24 saat süre ile mekanik çalkalayıcıda 300 rpm'de çalkalanmıştır.

Bu çalışmada farklı pH aralıklarında adsorpsiyon ölçülmemiştir. Çalışma pH'ı olarak 4.0-4.5 aralığı seçilmiştir. Cr(III)'ün laboratuarda hazırlanmış çözeltisinin oda sıcaklığındaki pH'sı 4.2, Cr(VI) çözeltisinin pH'sı 5.3 tür. Asidik pH'da hidrojen ve metal iyonları yarışması söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalır. Düşük pH değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır ve böylece düşük

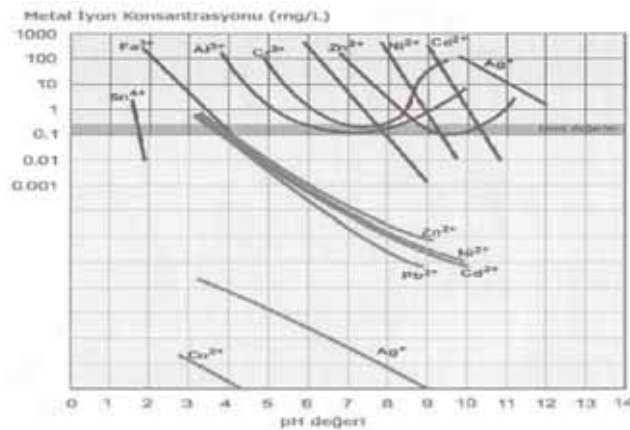
pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engeller⁴. Bununla birlikte Cr(+3) iyonları çözeltideki konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı pH değerlerinde çökmektedir (Şekil 1). Grafikten görüldüğü gibi Cr(+3) iyonlarının çözünmez $Cr(OH)_3$ olarak çökmesi pH 5 değerinden itibaren gerçekleşmektedir²². Ayrıca deri sanayinin tabaklama aşamasında oluşan atık suyun pH'ı 3.5-4 civarındadır⁵. Bu yüzden çalışmalar pH 4.0-4.5 aralığında uygulanmıştır.

Konsantrasyon deneyleri

Her biri 0.05 g olacak şekilde kalsine edilmiş HA-T ve kalsine edilmemiş hidroksiapatitten tartılıp ayrı ayrı erlenlere konulmuştur. 1.10^{-3} M hazırlanan stok $K_2Cr_2O_7$ ve $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltileri, 1.10^{-4} M, 2.10^{-4} M, 4.10^{-4} M, 6.10^{-4} M, 8.10^{-4} M ve konsantrasyonlarında ayarlanmış ve stok çözeltide dahil her bir konsantrasyondan 50 mL alınıp sırayla HA-T ve HA tartılmış erlenlere eklenmiş ve çözeltiler mekanik çalkalayıcıda 300rpm'de 24 saat oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Çalkalandıktan sonra numuneler sırası ile alınmış ve 5000 devir/dakika' da 5 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti alınıp, her birinin krom analizi ICP-OES spektrofotometrede ölçülmüştür. Cr(+6) numuneleri çok derişik olduğundan 1/5 oranında distille su ile seyreltilmiştir. Her iki adsorban için deneyler aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Başlangıçtaki ve sondaki çözelti ortamında krom iyonları konsantrasyonları farkından kalsine edilmiş HA-T ve kalsine edilmemiş hidroksiapatitte adsorplanan krom iyonlarının miktarları hesaplanmıştır. Bu değerler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygulanmış ve adsorpsiyon izotermi ile model parametreleri belirlenmiştir.

Adsorban madde miktarı deneyleri

0.05g, 0.2 g olarak tartılan sinterlenmiş HA-T ve sinterlenmemiş HA ayrı ayrı erlenlere konulmuştur. 1.10^{-4} M hazırlanan stok $K_2Cr_2O_7$ ve $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltilerinden stok çözeltilerde dahil 1.10^{-4} M, 2.10^{-4} M, 4.10^{-4} M, 6.10^{-4} M, 8.10^{-4} M konsantrasyonlarda 50 ml çözeltiler alınarak sırayla belli miktarda adsorban içeren (HA-T ve HA) erlenlere ilave edilmiş ve çözeltiler mekanik çalkalayıcıda 300 rpm' de 24 saat oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Deneylerin sonucunda katı kısımdan santrifüj yoluyla ayrılan çözeltilerdeki krom derişimleri indüktif çiftli plazma - optik emisyon spektrometresinde (ICP-OES) belirlenmiştir. Her bir ölçüm sonunda tutunan krom miktarı ilk verilen krom miktarından tutunmadan kalan krom miktarı çıkarılmış ve ppm (mg/L) cinsinden hesaplanmıştır.



Şekil 1. Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarının farklı pH değerlerinde çökmesi (Thomanetz, E., 2006).

Bulgular ve Tartışma

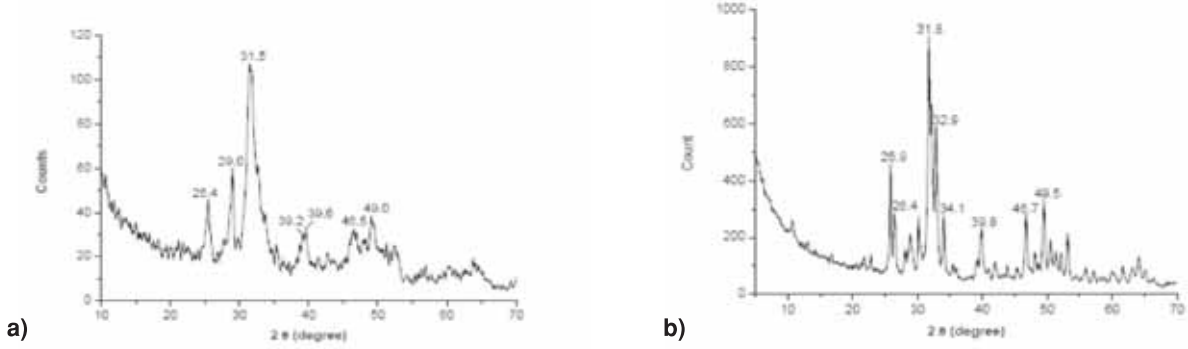
Hidroksiapatit karakterizasyonu

Sinterlenmiş (HA-T) ve sinterlenmemiş hidroksiapatitin (HA) X-ışını difraksiyon (XRD) paternleri *Şekil 2*'de gösterilmiştir. XRD paternleri Uluslararası Difraksiyon Veri Dosyalama Merkezinin hidroksiapatit için bilgilerine tutarlı pikler göstermiştir. Sonuçlardan sinterlenmemiş hidroksiapatitin (*Şekil 2-a*) daha zayıf kristal fazına sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Sinterlenmemiş HA örneği ile kıyaslandığında sinterlenmiş HA-T örneği, partikül boyutunun çok küçük ve iyi bir kristal yapısının olduğunu ifade eden ince ve yüksek pikler göstermiştir (*Şekil 2-b*). Her iki örnek için elde edilen verilerin (JCPDS card No. 9-432) standart difraksiyon datalarına hayli uygun olduğu da saptanmıştır.

(*Şekil 3-a, b*). İki örneğin görüntüleri karşılaştırıldığında sinterlenmiş HA-T tozunun daha üstün yapısal özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, söz konusu toz daha küçük boyut ve homojen dağılım göstermiştir. Sinterlenmemiş HA partiküllerinin boyutu yaklaşık 15-25 µm civarında iken sinterleme işlemi 5-10 µm boyutunda HA-T partiküllerini meydana getirmiştir. Her iki numune apatit görünümünde ve partikülleri küre şeklindedir.

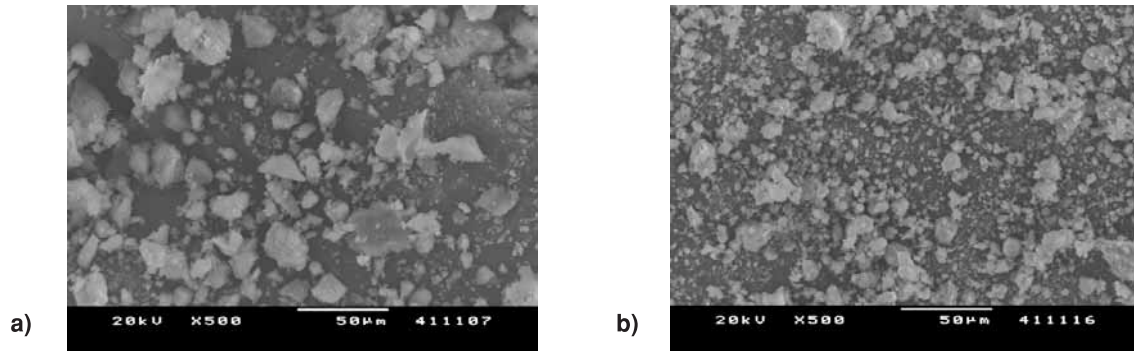
Hidroksiapatit örneklerinin özgül yüzey alanı ve porozitesi BET yöntemine göre hesaplanmıştır. Kalsine edilmemiş HA ve kalsine edilmiş ticari HA-T örneklerinin özgül yüzey alanları sırasıyla 61-106 m²/g and 18-29 m²/g arasında olduğu tespit edilmiştir. Deney sonucunda elde edilen sinterlenmemiş hidroksiapatitin sinterlenmiş ticari hidroksiapatite nazaran daha büyük özgül yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Aynı şey toplam gözenek hacmine ilişkin gözlenmiştir. Sinterlenmemiş ve sinterlenen hidroksiapatitin toplam



Şekil 2. Hidroksiapatit örneklerinin XRD patern tayinleri (**a**) sinterlenmemiş HA, (**b**) sinterlenmiş HA-T.

Sinterlenmiş HA ve sinterlenmemiş HA-T tozlarının yüzey morfolojisi ve partikül boyutu SEM cihazında incelenmiştir

gözenek hacmi sırasıyla 0.168 cm³ g⁻¹ and 0.055 cm³ g⁻¹ olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Hidroksiapatit örneklerinin SEM görüntüsü: **a**) sinterlenmemiş HA, **b**) sinterlenmiş HA-T.

Adsorpsiyon kinetiği

Bu çalışmada $K_2Cr_2O_7$, ve $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltileri kullanılarak hazırlanan krom çözeltilerinin adsorpsiyonunda, kalsine edilmiş HA-T ve hiç kalsine edilmemiş HA karşılaştırılmıştır. HA'nın krom iyonlarını tutmasına konsantrasyon ve adsorban madde miktarının etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Langmuir, Freundlich izotermine uygulanmıştır. Denklemler aşağıda verilmiştir (2), (3) ¹⁹.

Langmuir modeli:

$$q = \frac{q_{mb}C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (2)$$

Freundlich modeli:

$$q = kC_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

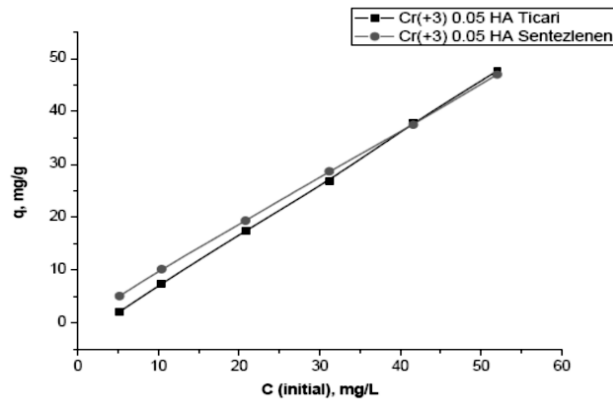
C_{eq} : Dengedeki metal iyonu derişimi,

q : Tutulan metal iyonu miktarı (mg/g),

k ve n : Freundlich sabitleri

Krom iyonlarının sorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

Yapılan konsantrasyon çalışmalarının sonucunda 0.05 g kalsine edilmiş (HA-T) ve kalsine edilmemiş hidroksiapatitin (HA) Cr(III) adsorpsiyon sonuçları; kromun 1.10^{-4} M, 2.10^{-4} M, 4.10^{-4} M, 6.10^{-4} M konsantrasyonlarında HA' nın

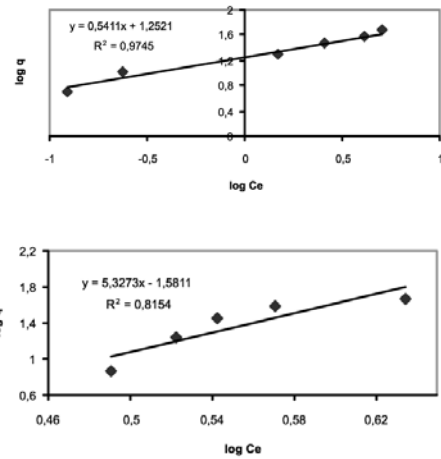


Şekil 4. Sinterlenmiş ticari HA-T ve sinterlenmemiş HA' ın farklı konsantrasyonlardaki Cr(III) iyonları adsorpsiyonu

adsorpsiyon kapasitesinin HA-T' den daha fazla olduğunu göstermiştir. Ancak yoğun çözeltilerde her ikisinin Cr(III) adsorpsiyonu aynı seviyeye çıkmıştır (Şekil 4). Ayrıca Cr(III) çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun da arttığı gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermi 0.05 g adsorban tarafından adsorplanan krom (III) miktarlarına karşı çözeltilerde kalan krom miktarları grafiklendirilerek elde edilmiştir. Şekil 5'te adsorbanların Freundlich izoterm grafikleri yer almaktadır. Langmuir izotermi için eşitlik (2) kullanılarak Q ve b parametreleri hesaplanmıştır. Freundlich izotermi için eşitlik (3) kullanılarak K ve n parametreleri hesaplanmıştır.

Cr(III) iyonlarının farklı adsorbanlarla göstermiş olduğu adsorpsiyon izotermine hesaplanan parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi adsorbanlar genel olarak Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir.



Şekil 5. Sinterlenmemiş HA ve Sinterlenmiş HA-T üzerine Cr(+3) sorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (pH: 4,0-4,5, Adsorban: 0.05 g, Hacim: 50 mL)

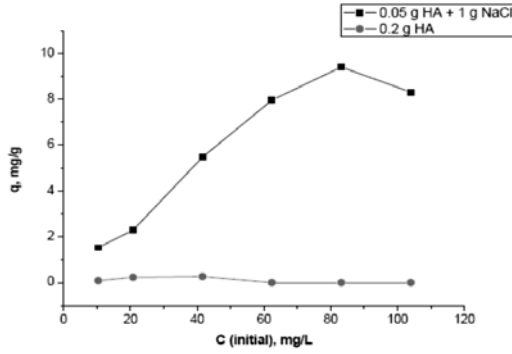
Freundlich izotermindeki K ve n amprik sabitlerdir. Langmuir izotermindeki Q adsorpsiyon kapasitesi, b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir.

Adsorban miktarı 0.2 g alınmasına rağmen her iki sorbentin üzerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşmemiştir. Bu da Cr(VI) iyonlarının anyonik özelliklerinden kaynaklanmıştır. Deri fabrikalarındaki atık su içerisinde 20 g/L tuzun bulunduğunu ve yüzeyin zeta potansiyelini etkilediği

Adsorban	Langmuir			Freundlich		
	Q	b	R ²	n	K	R ²
Sinterlenmiş HA-T (0,05 g)	- 4,466	- 0,226	0,564	0,188	38,735	0,8154
Sinterlenmemiş HA (0,05 g)	55,555	0,582	0,8739	1,848	17,824	0,9745

Çizelge 1. Adsorbanların Cr(III) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri
Q: adsorpsiyon kapasitesi, b adsorpsiyon enerji sabiti, n ve K amprik sabitler, R²: Korelasyon katsayısı

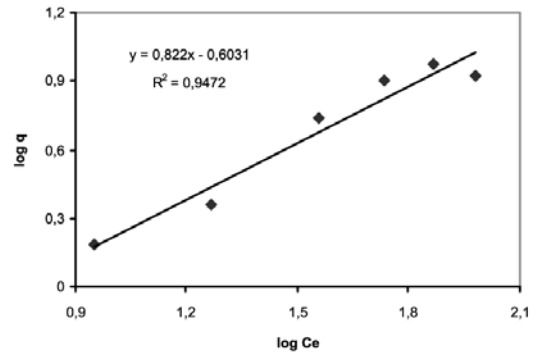
düşünülerek Cr(VI) adsorpsiyonu için sinterlenmemiş HA ile birlikte deney çözeltilerine 1 gr NaCl verilmesi öngörülmüştür. Adsorban madde miktarı 0.05 g alınarak ortama tuz ilavesiyle krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonuna ait denemelerde adsorpsiyon miktarının tuz kullanılmadan yapılan deney-



Şekil 6. Sinterlenmemiş HA'nın farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI) iyonları adsorpsiyonu

(pH: 4,0-4,5, Adsorban: 0.05 g, Hacim: 50 mL)

Düşük metal iyonu konsantrasyonlu çözeltilerde krom türlerinin adsorban tarafından adsorpsiyonu hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleşir, fakat fiziksel adsorpsiyon daha etkilidir. Derişik çözeltilerde ise kimyasal adsorpsiyon ile adsorplanma gerçekleşir ⁸. Fiziksel adsorpsiyon tek



Şekil 7. Sinterlenmemiş HA üzerine Cr(+6) sorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği

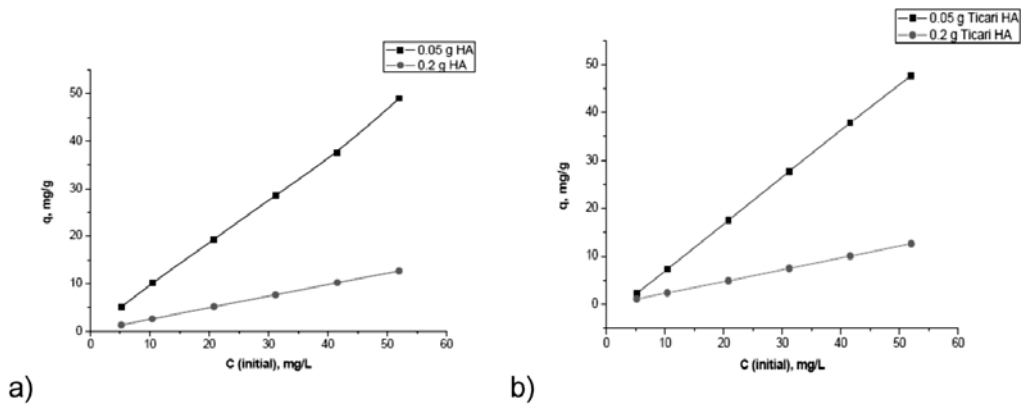
lerdekine nazaran daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 6). Şekil 7'de sinterlenmemiş HA'nın Freundlich izoterm grafiği verilmiştir. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon izotermeleri parametreleri Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Adsorban	Langmuir			Freundlich		
	Q	b	R ²	n	K	R ²
Sinterlenmemiş HA (0,05 g)+1g NaCl	21.552	0,008	0,5878	1,216	4.009	0,9472

Çizelge 2. Adsorbanların Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

tabakalı veya çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon ise tek tabakalı haldedir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon tersinir reaksiyon gösterirken, kimyasal adsorpsiyon tersinmez özellik gösterir. Langmuir izotermi tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir. Freundlich izotermi temiz ve homojen olmayan katılar için düşünülür ¹⁹.

Bu çalışmada, deney sonuçları ve hesaplamalar Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının adsorbanlar üzerindeki sorp-



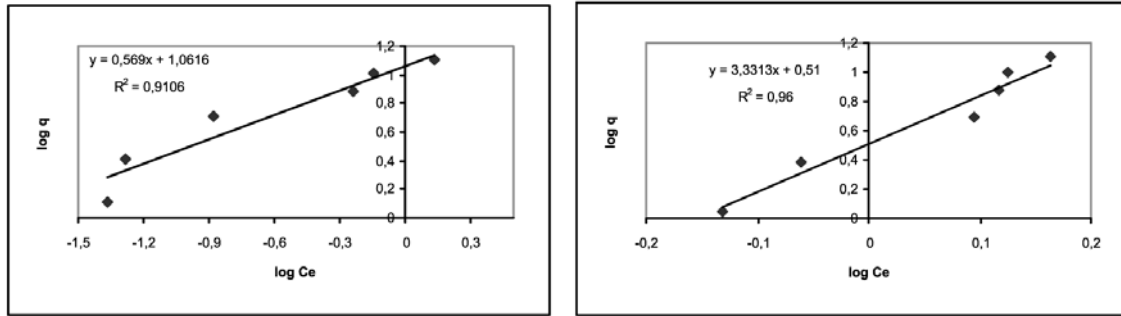
Şekil 8. Sinterlenmemiş HA (a) ve sinterlenmiş HA-T (b) miktarlarının Cr(III) adsorpsiyonuna etkisi

siyonun Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.

Adsorban madde miktarı etkisi

Şekil 8'de adsorban madde miktarının artması yani tutunulacak yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyonun Cr(III) çözeltisi konsantrasyonuna göre arttığı fakat az miktarda madde ile daha fazla sorpsiyon değerine ulaşıldığı görülmüştür.

0.2 g adsorban tarafından adsorplanan krom (III) miktarlarının adsorpsiyon izotermi Şekil 9'da adsorbanların Freundlich izoterm grafikleri gösterilmiştir. İzoterm parametreleri Çizelge 3'de verilmiştir.



Şekil 9. Sinterlenmemiş HA ve Sinterlenmiş HA-T üzerine Cr(+3) sorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (pH: 4,0-4,5, Adsorban: 0.2 g, Hacim: 50 mL)

Adsorban	Langmuir			Freundlich		
	Q	b	R ²	n	K	R ²
Sinterlenmiş HA-T (0,2 g)	- 1.471	- 0,634	0,8844	0,300	3.235	0,96
Sinterlenmemiş HA (0,2 g)	15.361	2.679	0,9396	1,757	11.523	0,9106

Çizelge 3. Adsorbanların Cr(III) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Sulu çözeltilerden Cr(+3) ve Cr(+6) iyonlarının hidroksiapatit (HA-T ve HA) üzerine adsorpsiyon deneyleri sonucu Freundlich ve Langmuir izoterm verilerindeki R² korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich adsorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu adsorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir.

Sonuç

Bu çalışmada kalsine edilmiş adsorbanın (HA-T) krom iyonlarını tutma performansı hiç kalsine edilmemiş HA'nin performansı ile karşılaştırılmıştır.

Cr(III) çözeltisinin farklı konsantrasyonları ile yapılan deneylerde konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyonda artış görülmüştür. Ayrıca düşük Cr(III) konsantrasyonlu çözeltilerde sinterlenmemiş hidroksiapatit daha fazla adsorpsiyon göstermiştir.

Tuz ilavesiyle Cr(VI) iyonlarının sinterlenmemiş hidroksiapatit üzerine adsorpsiyonu arttığı tespit edilmiştir.

Adsorban madde miktarının artması yani tutunulacak yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon krom çözeltisinin konsantrasyonuna orantılı artmış fakat daha az miktarda madde ile daha yüksek sorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır.

Sinterlenmiş HA ve sinterlenmemiş HA-T adsorbanlarının ortalama adsorpsiyon kapasitesinin, sırasıyla %97 ve %93 olduğu belirlenmiştir.

Deney sonuçları ve hesaplamalar Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının adsorbanlar üzerindeki sorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, hidroksiapatit sulu çözeltilerdeki Cr(III) ve Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasında yararlı bir materyaldir. Hızlı ve yüksek emme kapasitesi ile çok dikkat çekici alternatif adsorpsiyon maddesi olarak krom iyonlarından kaynaklanan çevre kirliliğini önlemede kullanılabileceği kanaatine ulaşılmıştır.

Kaynaklar

1. Aksu Z., Açıkel Ü., Kabasakal, E., Sezer, S.: "Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) onto dried Activated Sludge", Water Research, 2002, Vol. 36, p. 3063-3073.

2. Acar, F.N., Malkoc, E., The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. *Bioresource Technology*, 2004, 94, 13-15.
3. Al-Asheh, S., Abdel-Jabar, N., Banat, F.: "Packed-Bed Sorption of Copper Using Spent Animal Bones: Factorial Experimental Design, Desorption and Column Regeneration", *Advances in Environmental Research*, 2002, Vol. 6, p. 221-227.
4. Atalay, E., Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 2007.
5. Aycan, H. A., Doğal malzemelerle deri fabrikalarından atılan krom (III) kirliliğinin giderilmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, 2002.
6. Bett, JAS, Christner, LG, Hall, WK.: "Studies of the hydrogen held by solids" XII. *J Am Chem Soc.*, 1967; 89:5535-41.
7. Chandra Sekhar, K., Subramanian, S., Modak J.M., Natarajan K.A.: Removal of Metal Ions Using an Industrial Biomass with Reference to Environmental Control", *International Journal of Mineral Processing*, 1998, Vol. 53, p. 107-120.
8. Göde, F., Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 1195, Konya, 2002.
9. Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K.: "Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash-a Sugar Industry Waste", *Water Research*, 2003, Vol. 37, No. 16, p. 4038-4044.
10. Hasar H.: Adsorption of Nickel (II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Almond Husk", *Journal of Hazardous Materials*, 2003, Vol. 97, p. 49.
11. Hirata, S., Honda, K., Shikino, O., Maekawa, N., Aihara, M., Determination of chromium (III) and total chromium in seawater by online column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part. 2000*, 1089-1099.
12. İleri R., "Çevre Biyoteknolojisi", Değişim Yayınları, Adapazarı, 2000.
13. Kaewsarn P.: "Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions By Preterated Biomass of Marine Algae *Padina* sp.", *Chemosphere*, 2002, Vol. 47, p.1081-85.
14. Karpuzcu M.: "Çevre Mühendisliğine Giriş", İTÜ İnşaat Fak. Matb., İstanbul, 1984.
15. Kratochvil, D., Volesky, B.: "Advances in the Biosorption of Heavy Metals", *Trends in Biotechnology*, 1998, Vol.16, p. 291-300.
16. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, London, 256-271, 1966.
17. Rao, M., Parwate, A.V., Bhole, A.G.: "Removal of Cr_6+ and Ni_2+ from Aqueous Solution Using Bagasse and Fly Ash", *Waste Management*, 2002, Vol. 22, p. 821.
18. Rich, G., Cherry, K.: "Hazardous Waste Treatment Technologies", Pudvan Publ. Co., New-York, 1987.
19. Sarıkaya, Y., *Fizikokimya. Gazi Kitabevi*, 1151 s. Ankara, 1997.
20. Takeuchi, Y., Arai, H.: "Removal of coexisting Pb_2+ , Cu_2+ and Cd_2+ ions from water by addition of hydroxyapatite powder". *J Chem Eng Japan* 1990; 23: 75-80.
21. Tanaka, Y., Hirata, Y., Yoshinaka, R., Synthesis and characteristic of ultrafine hydroxyapatite particles, *J. Cer. Pros. Res.*, 2003, Vol.4, N4, p. 197-201.
22. Thomanetz, E., Sıvı ve çamurlu tehlikeli atıkların arıtımı, 2006.
23. Veglio, F., Esposito, A., Reverberi, A.P.: "Copper Adsorption on Calcium Alginate Beads: Equilibrium pH-Related Models", *Hydrometallurgy*, 2002, Vol. 65, p. 43.
24. Watanabe, T., Makitsuru, K., Nakazawa, H., Hara, S., Suehiro, T., Yamamoto, A., et al. Separation of double strand DNA fragments by high-performance liquid chromatography using a ceramic hydroxyapatite column. *Anal Chim Acta* 1999; 386: 69-75.
25. Yu L.J., Shukla S.S., Dorris K.L., Shukla A., Margrave J.L.: "Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Maple Sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, 2003, Vol. 100, p. 53-63.