

DOĞAL VE KALSİNE YUMURTA KABUKLARININ Cr(III) GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

*Müjgan OKUR**
*Çağla AK***
Utku TÜMTÜRK

Alınma: 29.03.2018; düzeltme: 03.04.2019; kabul: 29.05.2019

Öz : Bu çalışmada Cr(III)'ün tavuk yumurtası kabuklarına adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla kalsine edilmiş (900°C ve 3 saat) ve doğal yumurta kabukları adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Yumurta kabuğu miktarı (0,6-2,0 g/L), Cr(III) derişimi (50-350 mg/L) ve sıcaklığın (25-55 °C) Cr(III) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Kalsine edilmiş ve doğal yumurta kabukları için X-ışını kırınım (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Doğal yumurta kabukları ile Cr(III) adsorpsiyonunda 25°C'de, 50-350 mg/g Cr(III) derişimi aralığında % 100-16,6 giderim ve 38,23-46,31 mg/g giderim kapasitesi elde edilmiştir. Kalsine edilmiş yumurta kabukları ile Cr(III) giderimi çöktürmeyle gerçekleştirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri deneysel verilere uygulanmış ve üç modelin de uygun olduğu belirlenmiştir. Cr(III) adsorpsiyon kinetiğinin Yalancı ikinci derece kinetik ile daha iyi ifade edildiği bulunmuştur. Bu çalışma atıksularda bulunan Cr(III) iyonlarının gideriminde doğal ve kalsine tavuk yumurtası kabuklarının kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Tavuk yumurtası kabuğu, Cr (III), Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Adsorpsiyon Kinetiği

Evaluation of Natural And Calcined Eggshells in Cr(III) Removal

Abstract : In this study, the adsorption of Cr(III) on hen eggshell was investigated. For this purpose, calcined (at 900°C for 3 hours) and natural eggshells were used as adsorbent. The effect of amount of eggshell (0.6-2.0 g/L), Cr(III) concentration (50-350 mg/L), and temperature (25-55 °C) on adsorption of Cr(III) were investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis were performed for the calcined and natural eggshells. In the adsorption of Cr (III) using natural eggshells, removal percentage and removal capacity were obtained as 100-16 % and 38.23-46.31 mg / g in the range of 50-350 mg / g Cr (III) concentration at 25°C, respectively. The removal of Cr(III) with calcined eggshell was carried out with precipitation. Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption models were applied to experimental data and all three models were determined as suitable. Cr (III) adsorption kinetics have been found to be better expressed by the pseudo second order kinetics. This study has shown that natural and calcined hen egg shells can be used in the removal of Cr (III) ions in wastewater.

Keywords: Hen eggshell, Cr(III), Adsorption, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics

* Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Ankara

** Sapro Temizlik Ürünleri San. Tic.A.Ş., Silivri/İstanbul

İletişim Yazarı: Müjgan Okur (mtelli@gazi.edu.tr)

1. GİRİŞ

21.yy'daki en büyük problemlerden birisi çevre kirliliği sorunudur. Toksik ağır metalleri de içeren önemli kirleticiler metalurji, elektrokaplama, deri tabaklama, pil üretimi gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu çevreye yayılmakta ve bu kirleticilerin çevre ortamdaki miktarı gün geçtikçe artmaktadır (Chojnacka, 2010, Long ve diğ., 2017).

Doğal ekosisteme giren kurşun, krom, nikel gibi ağır metal iyonları canlı vücuduna besin zinciri yolu ile girmekte ve burada birikim yapmaktadırlar. Bu nedenle ağır metaller doğal çevreye yayılmadan kontrol altına alınmalıdır (Park ve diğ., 2007). Krom (II)'den (VI)'ya kadar değişik değerliklere sahiptir. Fakat krom doğada en çok (III) ve (VI) değerlikli bileşikleri halinde bulunmaktadır (Chatterjee ve diğ., 2009). Cr(III) ve Cr(VI) bileşikleri deri tabaklama, metal kaplama, ağaç işleme, boya, tekstil ve madencilik gibi birçok endüstriyel proseste yaygın olarak kullanılmaktadır (Juvera Espinoza ve diğ., 2006). Deri tabaklama atıksuları yüksek krom içerikleri nedeni ile önemli çevre kirleticilerindedir (Rajendran ve Mansiya, 2011). Deri tabaklama işleminde Cr(III) tuzu yani bazik krom sülfat ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) kullanılmaktadır (Çetinkaya ve Çetinkaya, 2010, Wang ve diğ., 2016).

Kromun (VI) değerlikli formu (III) değerlikli formundan daha toksik olup insanlarda alerjik reaksiyonlara sebep olabilmektedir. Cr(VI) düşük derişimlerinde bile anemi, hepatit gibi pek çok hastalığa, insan ve hayvanlarda DNA hasarına sebep olabilmektedir (Daraei ve diğ., 2015). Cr(III), Cr(VI)'dan daha az toksiktir, fakat inorganik Cr(III) tuzları ve organik Cr(III) kompleksleri doğal ortamdaki ışık ve atmosferik su ile Cr(VI)'ya oksitlenebilmektedir (Wang ve diğ. 2018). Cr(III) ise canlılar için gerekli elementlerden birisidir. Ancak alıcı su ortamlarında artan derişimlerde canlılar ve bitkiler için zararlı olmakta (Chojnacka, 2005), alyuvar zarlarında yapısal bozukluklara yol açmaktadırlar (Elabbas ve diğ., 2016). Yüksek derişimlerde Cr(III)'e uzun süreli maruz kalındığında alerjik deri reaksiyonlarına sebep olmaktadır (Mahmoud, 2015).

Ağır metalleri sulardan uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, pıhtılaştırma ve yumaklaştırma gibi birçok metot kullanılmaktadır. Ancak bu metotların birçoğu ya yeterince iyi arıtım yapamamakta ya da maliyeti yüksek olmaktadır (Daraei ve diğ., 2015). Adsorpsiyon ucuz olması ve yüksek arıtım verimlilikleri nedeni ile diğer arıtım yöntemlerine tercih edilmektedir. Adsorpsiyonda muz kabukları, yer fıstığı kabuğu, soya kabukları, kış kavunu, zeolit, kil gibi pek çok düşük maliyetli malzeme, ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır (Chojnacka, 2005).

Bu çalışmada sulardan Cr(III) giderimi için tavuk yumurtası kabukları kullanılmıştır. Tavuk yumurtası kabukları sahip olduğu gözenekli yapısı sayesinde ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılabilecek alternatif bir malzemedir. Yumurta kabuğu yaklaşık % 85-95 kalsiyum karbonat, % 1,4 magnezyum karbonat, % 0,76 fosfat, % 4 organik maddeden oluşmaktadır. Ayrıca yumurta kabukları sodyum, potasyum, çinko, mangan, demir ve bakır gibi elementleri iz miktarda içermektedir (Chojnacka, 2005). Her bir yumurta kabuğu yaklaşık 7000-17000 arasında gözenek içermektedir (Elkady ve diğ., 2011). Türkiye İstatistik Kurumu Mart 2017 verilerine göre Türkiye'de yılda 1,6 milyar adet yumurta üretilmekte ve bu kabukların yaklaşık 100 bin tonu atık olarak çöpe gitmektedir. Bu nedenle yumurta kabuklarının atıksulardaki ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılması kabukların değerlendirilmesi açısından oldukça önemli olmaktadır.

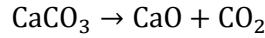
Yapılan çalışmalar, doğal tavuk yumurtası kabuklarının Cr(VI), Cr(III) adsorpsiyonunda, deri tabaklama atıksularından krom adsorpsiyonunda, gerçek elektrokaplama atıksularından ağır metal adsorpsiyonunda kullanılabileceğini göstermiştir (Rajendran ve Mansiya, 2011) (Daraei ve diğ., 2015) (Chojnacka, 2005) (Elabbas ve diğ., 2016) (Park ve diğ., 2007). Yapılan bu çalışmada ise diğer çalışmalardan farklı olarak yumurta kabukları kalsine edilmiş ve sulardan Cr(III) gideriminde hem doğal yumurta kabukları (YK) hem de ısıtılardan geçirilerek kalsine edilmiş yumurta kabukları (KYK) kullanılmıştır. Ayrıca adsorbent miktarı, Cr(III) derişimi ve sıcaklığın krom giderimi üzerindeki etkisi incelenmiş olup, deney verilerine Langmuir,

Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ve Yalancı birinci (Pseudo-first order) ve yalancı ikinci derece (Pseudo-second order) kinetik eşitlikler uygulanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Yumurta Kabuklarının Hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan yumurta kabukları yerel bir pasta fırınından temin edilmiştir. Kabuklar öncelikle yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra porselen havanda öğütülerek elenmiştir. Deneylerde 255 µm'den küçük partikül boyutunda yumurta kabukları kullanılmıştır. Bu şekilde kullanılan yumurta kabukları doğal yumurta kabuklarıdır (YK). Hazırlanan yumurta kabuklarının bir kısmı deneylerde kullanılmadan önce ısıl ön işleme tabi tutulmuştur. Bu amaçla yumurta kabukları porselen krozelerin içine konarak kül fırınında 900°C sıcaklıkta 3 saat bekletilerek kalsine edilmiştir (KYK). Kalsinasyon işlemi sırasında aşağıda verilen reaksiyonun meydana gelmesi ve yapının CaO'ye dönüşmesi beklenmektedir.



2.2 Cr(III) Giderim Deneyleri

Cr(III) kaynağı olarak Cr₂(SO₄)₃·16H₂O tuzu kullanılmıştır. Cr(III) giderimi deneyleri 100 mL çözelti içeren 250 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Çözeltilere pH ayarı yapılmamış olup Cr(III) çözeltisinin pH'ı 2,95 olarak ölçülmüştür. Deneyler 100 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde yumurta kabuğu miktarı (0,6-2 g/L), Cr(III) derişimi (50-350 mg/L) ve sıcaklık (25-55°C) parametrelerinin Cr(III) giderimine etkisi incelenmiştir.

Hazırlanan çözeltilerden belirli zaman aralıklarında alınan numuneler süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzöntüdeki Cr(III) miktarı Varian marka AA240FS model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Deneylerde Cr(III) giderim yüzdesi Eşitlik 1 ve yumurta kabuklarının Cr(III) adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) Eşitlik 2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% \text{Cr(III) Giderimi} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi} = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (2)$$

C_o ve C_e, başlangıç ve denge durumundaki Cr(III) derişimi (mg/L), m, adsorbent miktarı (g) ve V, çözelti hacmidir (L).

2.3 Yumurta Kabuklarının Karakterizasyonu

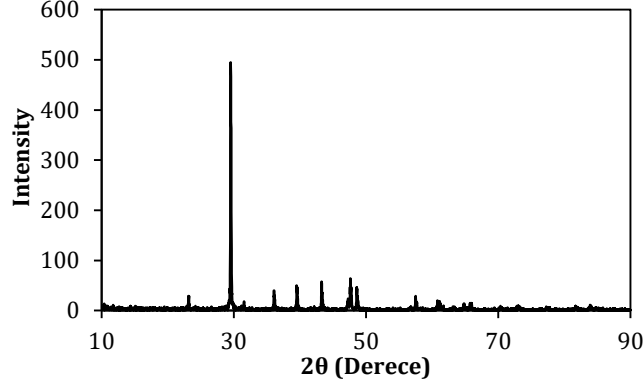
Kalsine edilmiş (KYK) ve doğal (YK) yumurta kabukları X-ışını kırınımı cihazı (XRD) ile analiz edilmiştir. XRD analizleri APD 2000 PRO cihazı ile 0,01 adım aralığında ve Cu Kα (λ:0,15406 nm) X-ışını kaynağı kullanılarak yürütölmüştür.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Yumurta Kabuğunun Karakterizasyonu

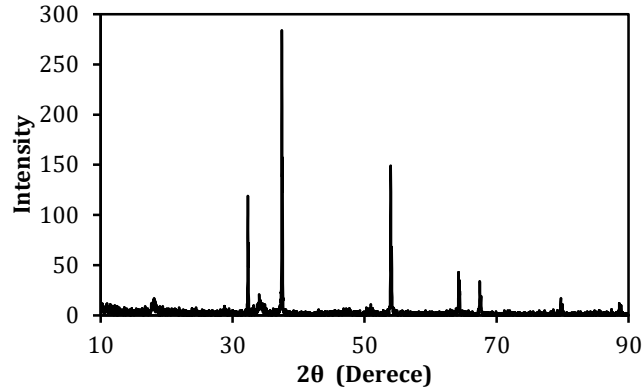
Doğal yumurta kabuğu (YK) ve kalsine yumurta kabuğu (KYK) adsorpsiyon öncesi ve sonrasında X-ışını kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. Şekil 1 doğal yumurta kabuğuna ait adsorpsiyon öncesi XRD analizini, Şekil 2 ise kalsine edilmiş yumurta kabuğuna ait adsorpsiyon öncesi XRD analizini göstermektedir. Doğal yumurta kabuğunun X-ışını kırınımı analiz sonuçlarına göre; 2θ= 23,22°, 29,54°, 36,1°, 39,52°, 43,28°, 47,28°, 47,64°, 48,64°, 57,52°,

60,8°, 64,78°, 65,94° değerlerinde pikler elde edilmiştir. Bu pikler yumurta kabuğunun yapısında bulunan kireçtaşına (CaCO_3) ait piklerdir (Elkady ve diğ. 2011), (Park ve diğ., 2007). Kalsine edilmiş yumurta kabuğuna ait 2θ değerleri; 32,32°, 37,48°, 53,96°, 64,24°, 67,46°, 79,74°'tür. Bu 2θ değerlerine karşılık gelen pikler CaO 'e karşılık gelmektedir (Park ve diğ., 2007). Doğal yumurta kabuğuna ait CaCO_3 'ün varlığını gösteren pikler, kalsine edilmiş yumurta kabuğuna ait XRD analizinde görülmemektedir. Bu durum kalsinasyon sırasında CaCO_3 'ün CaO 'e dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 1:

Kalsine edilmemiş yumurta kabuğuna (YK) ait XRD analizi



Şekil 2:

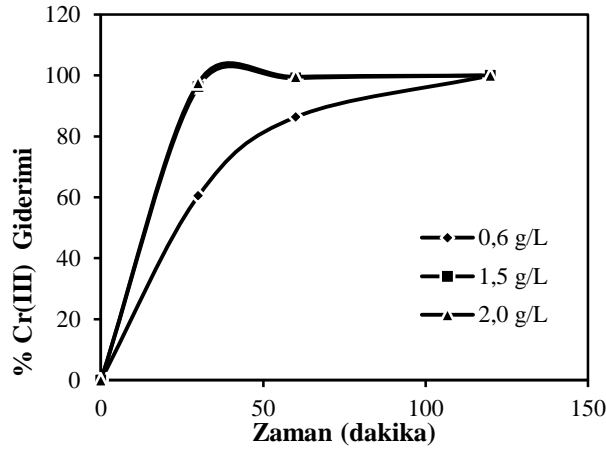
Kalsine edilmiş yumurta kabuğuna (KYK) ait XRD analizi

3.2 Adsorbent Miktarının Etkisi

Doğal yumurta kabuğu ile Cr(III) adsorpsiyonunda yumurta kabuğu miktarı 0,6, 1,5 ve 2 g/L olarak seçilmiştir. Deneyle 100 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneylede ortamda başlangıç krom derişimi yaklaşık 50 mg/L'dir. Her üç adsorbent miktarında % 100 Cr(III) giderimi ve sırası ile 44,3 mg/g, 16,0 mg/g ve 14,3 mg/g Cr(III) giderim kapasitesi elde edilmiştir. Şekil 3 farklı adsorplayıcı miktarlarında zamana karşı % Cr(III) giderimini, Şekil 4 ise farklı adsorplayıcı miktarlarında % Cr(III) giderimini ve Cr(III) adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Adsorbent miktarı arttıkça adsorplayıcı bölgelerin alanı artmakta, ve böylece adsorpsiyon giderim yüzdesi artmaktadır (Elkady ve diğ., 2011). Ancak adsorbent miktarı arttıkça, adsorbent kapasitesi azalmaktadır. Bunun nedeni adsorbentin adsorplayıcı sitelerinin yeteri kadar krom ile doyunluğa ulaşamamasındandır. Bu nedenle adsorpsiyon sıcaklığının ve Cr(III) derişiminin Cr(III)

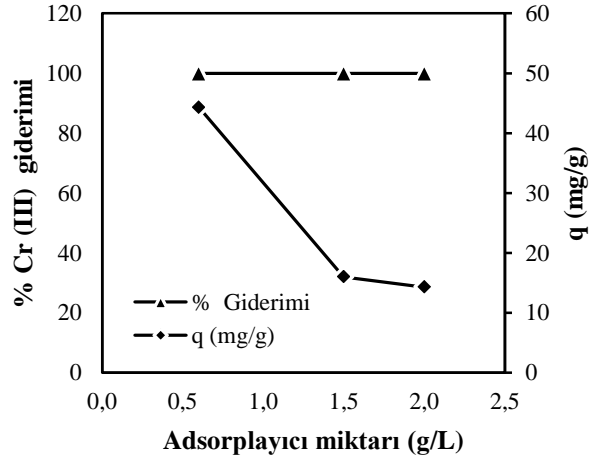
giderimine etkisinin incelendiği deneylerde optimum yumurta kabuğu derişimi 1 g/L olarak seçilmiştir.

Kalsine yumurta kabukları ile yapılan deneylerde her üç yumurta kabuğu miktarında da ilk beş dakikada tam giderim sağlanmıştır (Şekil verilmemiştir). Kalsine yumurta kabuğunun sulu ortama eklenmesi ile ortamın pH değeri 2,95'ten 11 çıkmıştır ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{+2} + 2 \text{OH}^-$). Bu durumda ortamdaki krom hidroksitin çözünürlüğü düşük olduğundan krom çökerek ortamdaki uzaklaşmıştır. Kromun ortam pH'ı 8-11 iken hidroksit çöktürmesi ($\text{Cr}(\text{OH})_3$ halinde) ile sulu ortamlardan uzaklaştırılması yaygın bir uygulamadır (Fonseca-Correra ve diğ., 2013). Doğal yumurta kabuğu adsorpsiyon yoluyla giderim sağlarken, kalsine yumurta kabuğu ile çöktürme yoluyla giderim gerçekleşmiştir. Kalsine yumurta kabuğu (KYK) ile doğal (YK) yumurta kabuğunu Cr(III) giderimi için karşılaştırabilmek amacıyla deneylerde 1 g/L yumurta kabuğu miktarında çalışılmıştır.



Şekil 3:

Doğal yumurta kabuğu miktarının Cr(III) adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 4:

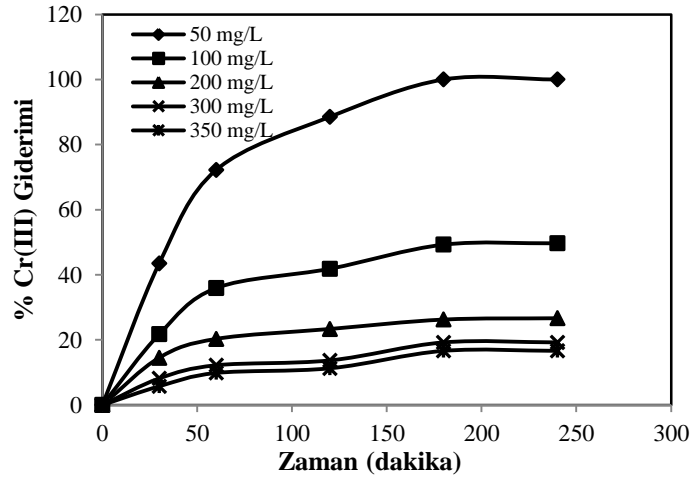
Doğal yumurta kabuğu miktarının Cr(III) giderim yüzdesine ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi

3.3 Cr(III) Derişiminin Giderime Etkisi

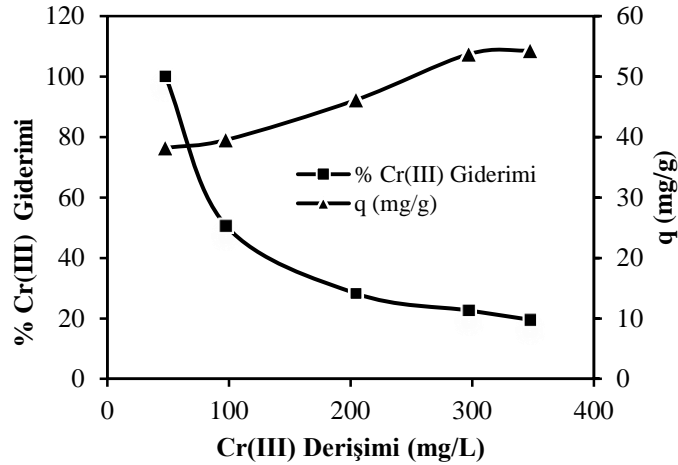
Doğal yumurta kabukları(YK) ve kalsine edilmiş (KYK) yumurta kabukları ile Cr (III) giderimi deneylerinde, Cr(III) derişimi 50-350 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Doğal yumurta kabukları ile Cr(III) adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 5'te ve Cr(III) derişiminin % Cr(III) giderimine etkisi Şekil 6'da verilmiştir. 1 g/L derişimindeki doğal yumurta kabukları kullanıldığı durumda deneyin dengeye gelme süresi 240 dakika olarak belirlenmiştir. Krom

derişimi 50 mg/L'den 350 mg/L'ye arttırıldığında % 100 - % 16,6 krom giderimi elde edilmiştir. Bu yüzde derişimlere karşılık gelen Cr(III) adsorpsiyon kapasitesi 38,22-54,31 mg/g aralığında değişmektedir. Cr(III) derişimi arttıkça giderim yüzdesi azalmaktadır. Düşük krom derişimlerinde, ortamdaki krom iyonları adsorbentin aktif bölgelerine kolaylıkla bağlanabilmektedir. Bu durumda giderim yüzdesi yüksek olmaktadır. Yüksek krom derişimlerinde ise adsorbentin aktif bölgelerinin krom iyonlarıyla doğunluğa erişmesinden dolayı giderim yüzdesi azalan eğilim göstermekte ve buna karşılık adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

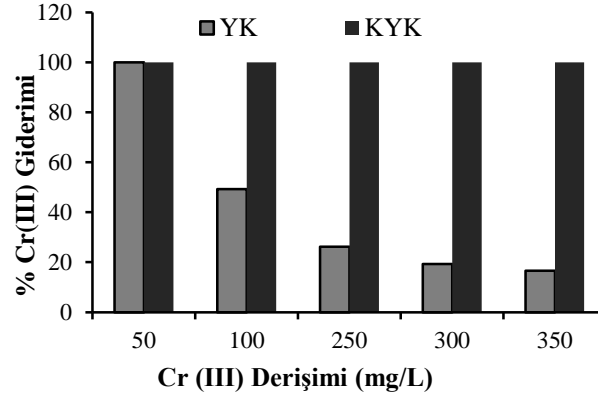
Kalsine edilmiş yumurta kabukları ile Cr(III) gideriminde, ortama eklenen 1 g/L derişimindeki kalsine yumurta kabuğu 50-350 mg/L derişimindeki kromun tamamen çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılması için yeterli olmuştur (Şekil 7).



Şekil 5: Farklı başlangıç Cr(III) derişimlerinde Cr(III) adsorpsiyonunun zamanla değişimi (25 °C, 1 g/L YK)



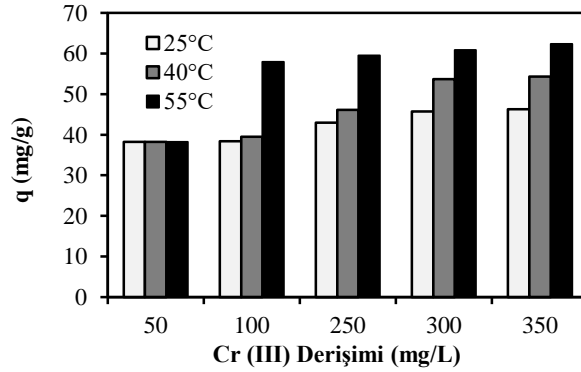
Şekil 6: Cr(III) derişimlerinin % Cr(III) giderimine ve giderim kapasitesine etkisi (25 °C, 1 g/L YK)



Şekil 7:
Cr(III) derişiminin Cr(III) giderimine etkisi (25 °C)

Doğal yumurta kabuğunun Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için üç farklı sıcaklıkta (25, 40, 55°C) çalışılmıştır. Sıcaklık 25°C'den 55°C'ye arttıkça doğal yumurta kabuğunun Cr(III) adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir (Şekil 8). Bu durum adsorpsiyon prosesinin ısı alan (endotermik) bir proses olduğunu göstermektedir. Benzer sonuç literatürde yapılan krom adsorpsiyonu çalışmalarında da gözlenmiştir (Chojnacka, 2005; Ali ve diğ., 2016; Elabbas ve diğ., 2016; Turan ve diğ., 2007).

Diğer yandan kalsine edilmiş yumurta kabukları ile 25°C'de bütün krom derişimlerinde, ortamdaki krom tamamen çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Artan sıcaklıkla, bütün krom derişimlerinde Cr(III)'ün daha kısa sürede (5 dk) çöktüğü görülmüştür.



Şekil 8:
Sıcaklığın doğal yumurta kabuğunun Cr adsorpsiyonuna etkisi

3.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izoterm modelleri adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimi tanımlamaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri Langmuir modeli, Freundlich modeli ve Temkin modelidir. Langmuir, Freundlich and Temkin izoterm eşitliklerinin doğrusal formu sırası ile Eşitlik 3, 4 ve 5'te verilmiştir (Fonseca-Correa ve diğ. 2013).

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

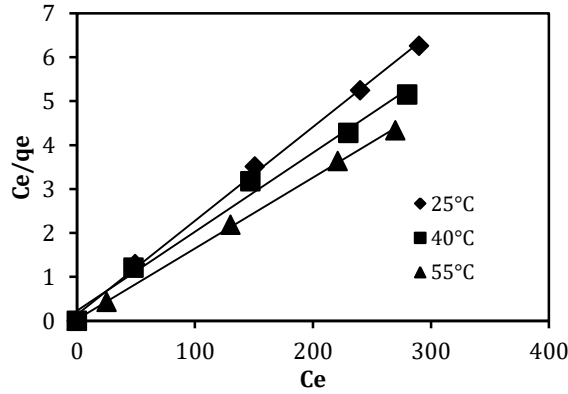
$$\text{Freundlich} \quad \ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4)$$

Temkin

$$q_e = q_T \ln(1 + K_T C_e) \quad (5)$$

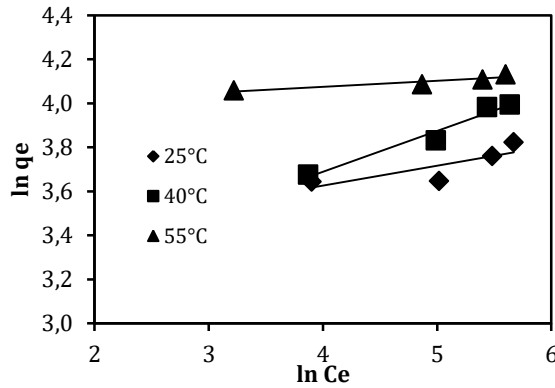
Bu eşitliklerde q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e : denge anında sulu ortamdaki Cr(III) derişimi (mg/L), q_m : en yüksek Cr (III) adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L , K_F ve K_T sırası ile Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleridir. Freundlich adsorpsiyon izoterm modelindeki $1/n$ heterojenlik faktörüdür ve 0-1 arasında değişmektedir.

Adsorpsiyon izoterm modelleri doğal yumurta kabukları ile Cr(III) adsorpsiyon deney verilerine uygulanmıştır. Yumurta kabukları kullanılarak Cr(III) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin eşitliklerinin doğrusal formunun deneysel verilere uygulanışı Şekil 9, 10 ve 11'de verilmiştir. Bu izoterm modellerinde kullanılan Cr(III) derişim aralığı üç farklı sıcaklıkta (25, 40 ve 55°C) 50-350 mg/L olarak seçilmiştir. Şekil 9-11'den elde edilen izoterm sabitleri Tablo 1'de özetlenmiştir. Her üç izoterm modelinin deney verilerine uyarlanmasıyla elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2 değeri) yüksek olduğu ve deney verileri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Langmuir modeli kullanılarak elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ile birbirine oldukça yakındır. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri 25, 40 ve 55°C için sırasıyla 46,31 mg/g, 54,31 mg/g ve 62,1 mg/g'dır.



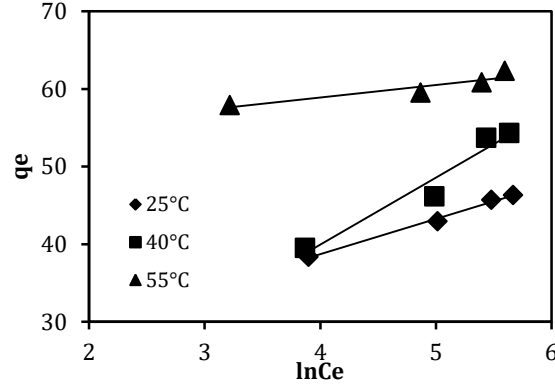
Şekil 9:

Doğal yumurta kabuğu (YK) için Langmuir izotermi



Şekil 10:

Doğal yumurta kabuğu (YK) için Freundlich izotermi



Şekil 11:
Doğal yumurta kabuğu (YK) için Temkin izotermi

Tablo 1. Doğal yumurta kabuğu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

T (°C)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			Temkin İzotermi		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	q_T	K_T	R^2
25	46.73	0.151	0.998	25.1	9.2	0.996	4.55	12.44	0.994
40	55.56	0.078	0.990	19.0	5.4	0.962	8.63	1.70	0.947
55	62.11	0.505	0.999	52.8	37	0.866	1.614	88.32	0.858

3.5 Adsorpsiyon kinetiği

Cr(III)'ün doğal yumurta kabukları ile adsorpsiyon kinetiğini incelemek için Yalancı-birinci derece ve ikinci derece eşitlikler kullanılmıştır. Yalancı birinci derece ve Yalancı ikinci derece kinetik modellerin doğrusallaştırılmış şekli sırası ile Eşitlik 6 ve 7'de verilmiştir (Pan ve diğ., 2013):

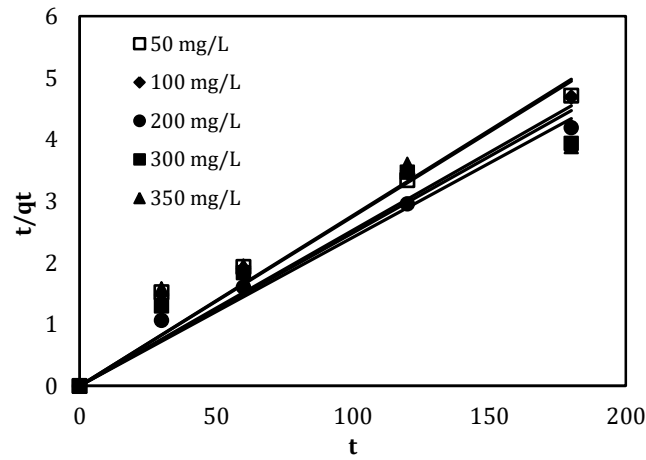
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

q_e ve q_t denge durumunda ve t anındaki Cr(III) adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_1 (dak^{-1}) ve k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{dakika}$) sırası ile Yalancı-birinci derece ve Yalancı-ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleridir. Farklı başlangıç Cr(III) derişimleri için k_1 ve q_e sabiti, t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinden, k_2 ve q_e sabiti ise t 'ye karşı t/q_t grafiğinden belirlenmiştir. Kinetik analiz sonuçlarına göre Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik ifadelerinin deneysel verilere uygulanmasıyla yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir (Tablo 2). Ancak buna rağmen yalancı birinci derece kinetik model ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri oldukça farklılık göstermektedir. Bu nedenle deneysel sonuçlara Yalancı ikinci derece kinetik eşitlikler uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri deneysel sonuçlar ile uyum içindedir (Şekil 12). Yumurta kabukları ile adsorpsiyon prosesi yalancı ikinci derece kinetik model ile ifade edilmiştir. Benzer şekilde Zou ve diğ. (2018) tobermorit ile Cr(III) adsorpsiyonunun, Elabbas ve diğ. (2016) mermer tozu ile Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model ile ifade edildiği belirtilmiştir.

Tablo 2. Doğal yumurta kabuğu için (YK) Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik sabitleri

T(°C)	Yalancı birinci derece					Yalancı ikinci derece		
	C ₀ (mg/L)	q _{deney} (mg/g)	q _{model}	k ₁ (dak ⁻¹)	R ²	q _{model} (mg/g)	k ₂ (g/(mg*dak))	R ²
25	47.77	38.22	6.28	0.0179	0.90	40.65	0.0016	0.98
	97.37	38.37	4.51	0.0085	0.94	40.32	0.0016	0.98
	204.52	42.95	4.30	0.0087	0.95	44.25	0.0026	0.99
	297.14	45.72	11.53	0.0222	0.81	46.30	0.0011	0.94
	347.89	46.31	9.57	0.0226	0.72	47.85	0.0008	0.91
40	47.77	38.22	4.41	0.0107	0.97	39.37	0.0028	0.99
	97.37	39.51	4.81	0.0134	0.99	41.84	0.0042	0.99
	204.52	46.15	4.59	0.0108	0.94	47.17	0.0030	0.99
	297.14	53.72	5.09	0.0037	0.79	48.10	0.0009	0.94
	347.89	54.31	5.20	0.0037	0.77	40.48	0.0020	0.98
55	47.77	38.22	4.73	0.0197	0.89	39.06	0.0160	0.99
	97.37	57.90	6.18	0.0152	0.99	63.70	0.0009	0.96
	204.52	59.50	5.62	0.0126	0.90	62.50	0.0015	0.99
	297.14	60.82	5.68	0.0099	0.95	64.94	0.0010	0.97
	347.89	62.31	9.85	0.0277	0.95	61.35	0.0007	0.90

**Şekil 12:**
Yalancı ikinci derece kinetik modeli (25°C)

Farklı sorbentlerle Cr(III) adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği diğer çalışmalarda ve bu çalışmada elde edilen Cr(III) giderim kapasiteleri Tablo 3’de verilmiştir. Sonuç olarak Tablo 3, bir atık olan yumurta kabuklarının, sulu ortamlardan Cr(III) gideriminde kullanılmasının oldukça iyi bir alternatif olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Tablo 3. Farklı adsorbentlerin Cr(III) adsorpsiyon kapasiteleri

Sorbent	q (mg/g)	Kaynak
Evsel atıksu kömürü	30	Tan ve ark2015
Kaolinit	3,44	Turan ve diğ. 2007
Tobermorit	253,24	Zou vd, 2018
Modifiye edilmiş mısır koçanı	84,5	Fonseca-Correa, 2013
Hindistan ceviz kabuğu	12,2	Mohan 2006
Şeker kamışı posası	15,85	Yang 2013
Yer fıstığı kabuğu aktif kömürü	25	Pan ve ark.,2013
Doğal yumurta kabuğu	46,31	Bu çalışma

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada kalsinasyon ön işlemi uygulanmış yumurta kabukları ile doğal yumurta kabuklarının Cr(III) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Doğal yumurta kabukları ile Cr(III) giderimi adsorpsiyon yoluyla, kalsine edilmiş yumurta kabukları ile Cr(III) giderimi ise çöktürme ile gerçekleştirilmiştir. Bu iki yöntemde çöktürme ile daha kısa zamanda ve daha verimli bir Cr(III) giderimi elde edilmiştir. Doğal yumurta kabukları ile 25, 40 ve 55°C'de sırasıyla 46,31 mg/g, 54,31 mg/g, 62,1 mg/g giderim kapasitesi elde edilmiştir. Doğal yumurta kabukları ile krom adsorpsiyon mekanizması Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak incelenmiş ve deneysel değerlerin bu izoterm modelleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Langmuir modelinden elde edilen maksimum giderim kapasitesi 25, 40, 55°C için 46,73, 55,56 ve 62,11 mg/g olarak hesaplanmıştır. Cr(III)'ün kalsine edilmemiş yumurta kabukları ile adsorpsiyon kinetiği Yalancı ikinci derece kinetik model ile ifade edilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Ali, A., Saeed, K., Mabood, F. (2016) Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent, *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2933-2942. Doi : 10.1016/j.aej.2016.05.011
2. Chatterjee, N., Luo, Z., Malghani, S., Lian, J.J., Zheng, W.L. (2009) Uptake and distribution of chromium in *Saccharomyces cerevisiae* exposed to Cr (III)-organic compounds, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 21(4), 245-255. Doi : 10.3184/095422909X12554538843778
3. Chojnacka, K. (2005) Biosorption of Cr (III) ions by eggshells, *Journal of Hazardous Materials*, 121(1), 167-173. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2005.02.004
4. Chojnacka, K. (2010) Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications, *Environment International*, 36(3), 299-307. Doi:10.1016/j.envint.2009.12.001
5. Çetinkaya, F., Çetinkaya, Y. (2010) Derinin tabaklanması işleminde maskeleyen maddeleri kullanımının krom alımı üzerine etkisinin araştırılması, *Hayvansal Üretim*, 51(1), 40-47.
6. Daraei, H., Mittal, A., Noorisepehr, M., Mittal, J. (2015) Separation of chromium from water samples using eggshell powder as a low-cost sorbent: Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 53(1), 214-220. Doi : 10.1080/19443994.2013.837011
7. Elabbas, S., Mandi, L., Berrekhis, F., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Ouazzani, N. (2016) Removal of Cr (III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural

- carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble, *Journal of Environmental Management*, 166, 589-595. Doi : 10.1016/j.jenvman.2015.11.012
8. Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., Abd El-Latif, M.M. (2011) Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads, *Desalination*, 278(1), 412-423. Doi:10.1016/j.desal.2011.05.063
 9. Fonseca-Correa, R., Giraldo, L., Moreno-Pirajan, J.C. (2013) Trivalent Chromium removal from aqueous solution with physically and chemical modified corncob waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 132-141. Doi : 10.1016/j.jaap.2013.01.019
 10. Juvera-Espinosa, J., Morales-Barrera, L., Cristiani-Urbina, E. (2006) Isolation and characterization of a yeast strain capable of removing Cr (VI), *Enzyme and Microbial Technology*, 40(1), 114-121. Doi : 10.1016/j.enzmictec.2005.10.045
 11. Long, M., Zhou, C., Xia, S., Guadua, A. (2017) Concomitant Cr(VI) reduction and Cr(III) precipitation with nitrate in a methane/oxygen-based membrane biofilm reactor, *Chemical Engineering Journal*, 315, 58-65. Doi : 10.1016/j.cej.2017.01.018
 12. Mahmoud, M.S., Mohamed, S.A., (2017) Calcium alginate as an eco-friendly supporting material for Baker's yeast strain in chromium bioremediation, *HBRC Journal*, 13 (3), 245-254. Doi : 10.1016/j.hbrcj.2015.06.003
 13. Mohan, D., Pittman Jr, C.U. (2006) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762-811. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.06.060
 14. Pan, J., Jiang, J., Xu, R., (2013) Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars, *Journal of Environmental Sciences*, 25(10), 1957-1965. Doi : 10.1016/S1001-0742(12)60305-2
 15. Park, H.J., Jeong, S.W., Yang, J.K., Kim, B.G., Lee, S.M. (2007) Removal of heavy metals using waste eggshell, *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1436-1441. Doi : 10.1016/S1001-0742(07)60234-4
 16. Rajendran, A., Mansiya, C. (2011) Extraction of Chromium from Tannery Effluents Using Waste Egg Shell Material as an Adsorbent, *British Journal of Environment and Climate Change*, 1(2), 44-52. Doi : 10.9734/BJECC/2011/262
 17. Tan, C., Zeyu, Z., Sai, X., Hongtao, W., Wenjing, L. (2015) Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge, *Bioresource Technology*, 190, 388-394. Doi : 10.1016/j.biortech.2015.04.115
 18. Turan, P., Doğan, M., Alkan, M. (2007) Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 56-63. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2007.02.007
 19. Wang, D., He, S., Shan, C., Ye, Y., Ma, H., Zhang, X., Zhang, W., Pan, B. (2016) Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization, *Journal of Hazardous Materials*, 316, 169-177. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2016.05.021
 20. Wang, D., Ye, Y., Liu, H., Ma, H., Zhang, W. (2018) Effect of alkaline precipitation on Cr species of Cr(III)-bearing complexes typically used in the tannery industry, *Chemosphere*, 193, 42-49. Doi : 10.1016/j.chemosphere.2017.11.006

21. Yang, Z.H., Xiong, S., Wang, B., Li, Q., Yang, W.C. (2013) Cr(III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar, *Journal of Central South University*, 20 (5), 1319–1325. Doi : 10.1007/s11771-013-1618-4
22. Zou, J., Guo, C., Zhou, X., Sun, Y., Yang, Z. (2018) Sorption capacity and mechanism of Cr⁺³ on tobermorite derived from fly ash acid residue and carbide slag, *Colloids and Surfaces A*, 538, 825-833. Doi : 10.1016/j.colsurfa.2017.11.073

