



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: 10.17100/nevbiltek.934874

Geliş Tarihi:08-05-2021

Kabul Tarihi:25-08-2021



Poliamidoamin Dendrimeri ile Modifiye Edilen Demir Oksit Nanopartiküllerle Hazırlanmış MNPs-G1-Mu Adsorbantı Tarafından Cr(III) İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi ^A

Selma EKİNCİ^{1,*}, Zülfıye İLTER²

¹Batman Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Batman Türkiye

ORCID ID: 0000-0002-7835-4832

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye

ORCID ID:0000-0002-2135-0347

Öz

Bu çalışmada daha önceden sentezlenmiş bir nano adsorbant olan MNPs-G1-Mu tarafından Cr (III) metal iyonlarının adsorpsiyon işlemi ile sudan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. MNPs-G1-Mu adsorbantı; Pamam dendrimeri ile modifiye edilmiş demir oksit nanopartiküllerden sentezlenmiştir. Cr (III) iyonlarının MNPs-G1-Mu üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen faktörler (denge temas süresi, pH, adsorbant miktarı, Cr (III) iyonları çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu) incelenmiştir. Daha sonra adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için kinetik çalışma yapılmıştır. Kinetik deney sonuçlarından elde edilen veriler yalnızca birinci ve ikinci derece kinetik denklemlerinde değerlendirilmiş ve adsorpsiyonun her iki kinetik denkleme de uyduğu belirlenmiştir. Yalnızca ikinci derece kinetik denklemden üç sıcaklık için (298, 308 ve 318 K) elde edilen hız sabitleri Arrhenius denkleminde uyarlanmış olup adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi 2.58 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Son olarak adsorpsiyona ait izoterm çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyonun, Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Freundlich izoterm sabitleri olan "k" ve "n" sabitleri sırasıyla 26.964 ve 0.8899 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, MNPs-G1-Mu adsorbantının Cr (III) iyonlarını etkili bir şekilde sudan uzaklaştırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoadsorbant; Cr (III); adsorpsiyon; demir oksit nanopartiküller

Investigation of the Adsorption of Cr (III) Ions by MNPs-G1-Mu Adsorbent Prepared with Iron Oxide Nanoparticles Modified with Polyamidoamine Dendrimer

Abstract

In this study, it was aimed to remove Cr (III) metal ions from water by MNPs-G1-Mu, a nano adsorbent previously synthesized. MNPs-G1-Mu adsorbent was synthesized from iron oxide nanoparticles modified with Pamam dendrimer. Factors affecting the adsorption of Cr (III) ions on MNPs-G1-Mu (equilibrium contact time, pH, adsorbent amount, initial concentration of Cr (III) ions solution) were investigated. Then, a kinetic study was conducted to understand the adsorption kinetics. The data obtained from the kinetic experiment results were evaluated in pseudo first and second order kinetic equations. It has been determined that adsorption fits both kinetic equations. The rate constants obtained from the pseudo second order equation at three temperatures (298, 308 and 318 K) were adapted to the Arrhenius equation and the activation energy of adsorption was calculated as 2.58 kJ mol⁻¹. Finally, the isotherm study of adsorption has been done. It has been determined that the adsorption is suitable with the Freundlich adsorption isotherm. Freundlich isotherm constants "k" and "n" were calculated as 26.964 and 0.8899 respectively. As a result, it was determined that MNPs-G1-Mu adsorbent effectively removes Cr (III) ions from water.

Keywords: Nanoadsorbent; Cr (III) ions; adsorption; iron oxide nanoparticles

* **Sorumlu yazar:** selma.ekinci@batman.edu.tr

A: Bu makale Sema EKİNCİ'nin doktora tezinden üretilmiştir.

1. Giriş

Sanayileşmenin hızla artışı, büyük ekonomik faydalar getirirken, öte yandan çevreye de büyük zarar vermektedir. Özellikle toksik ağır metal iyonları içeren büyük miktarlarda atık su, kimya endüstrileri tarafından su kaynaklarımıza deşarj edilmektedir [1-3]. Su akımlarından boşaltılan ağır metaller, toksik yapıları nedeniyle insanlar ve çevre için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Krom, toksik ağır metallere biridir, farklı oksidasyon durumlarında bulunabilir, ancak çoğunlukla Cr (III) ve Cr (VI) olarak bulunur [4]. Spesifik miktarda Cr (III), insan vücudu tarafından glikoz metabolizması için gereklidir. Ancak, insan vücudunda aşırı krom birikimi, sindirim sistemi kanseri, mide veya akciğer tahrişi gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir [5]. Krom metal, metal eritme, elektro kaplama, metal kaplama, metalurji, deri imalatı ve kurşun pil geri dönüşümü gibi birçok endüstrinin atık sularında kromat iyonları şeklinde bulunabilir [6-11]. Cr (III), Cr (VI)'ya göre daha az toksik olmasına rağmen, doğası gereği kanserojen ve mutajenik olan oldukça toksik altı değerlikli Cr (IV) durumuna kolayca oksitlenebilir. Ayrıca krom metal, atık suda aminopolikarboksilik asitler, tartarik asitler, sitrik asitler ve diğer organik maddelerle kararlı şelatlar oluşturabilir [12].

Krom metalini sudan uzaklaştırmada farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında, fotokatalitik oksidasyon [13], membran filtrasyonu [14], kimyasal indirgeme [15], iyon değişimi [16], elektrodializ [17] ve adsorpsiyon [18] gibi yöntemler bulunur. Yüksek verimliliğe sahip ve düşük maliyetli olması nedeniyle düşük konsantrasyondaki ağır metallerin giderilmesi için adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak benimsenmiştir [17,19]. Adsorpsiyon yöntemi, uzun süredir çeşitli teknolojik süreçlerin bir parçası olmasına rağmen, asıl önemini, değerli malzemelerin geri kazanılmasını sağlayarak ekonomiye sunduğu katkı payından alır. Adsorpsiyon işlemlerinin önemli bir diğer avantajı da atık sudan istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması esnasında çevrenin de korunuyor olmasıdır [20-22].

Son yıllarda, Fe₃O₄ bazlı süper paramanyetik nanopartiküller (MNP), geniş spesifik yüzey alanları ve manyetik geri kazanılabilirlikleri nedeniyle ümit verici ağır metal adsorbanları olarak kabul edilmiştir. Bu partiküller özellikle kullanımdan sonra sudan ayrılması zor olan küçük partikül adsorbanlarının dezavantajının üstesinden de gelmiştir [23-26]. Ayrıca, demir oksit manyetik nanopartiküllerin, kimyasal modifikasyon ile yüzey işlevselliği artırılarak, yüksek yoğunluklu veri depolama, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), ilaç dağıtım, tedavi, tanı, biyoayırma ve enzim immobilizasyonu gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir olduğu kanıtlanmıştır [27-29]. Manyetik çekirdekler, kolay sentezlenmeleri, düşük maliyetleri ve iyi kimyasal stabiliteyi nedeniyle genellikle demir oksit nanopartiküller olmaktadır [30].

Bu çalışmada, daha önce tarafımızca sentezlenen MNPs-G1-Mu adsorbanı ile sulu çözeltiden Cr (III) iyonlarını adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırmak amaçlanmıştır. MNPs-G1-Mu adsorbanı, demir oksit nanopartiküllerin sentezlenip poliamidoamin dendrimeri ve amonyum purpurat (müreksit) ile modifiye edilmesiyle elde edilmiştir. Uzun sentez basamakları referans çalışmalarda verilmektedir [31,32]. Adsorpsiyon işlemi çalkalama yöntemiyle yapılmış olup, denge temas süresi, pH, Cr (III) iyonları çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkileri üzerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermelerinin de incelenmesi çalışma kapsamındadır. Bu amaçla kinetik deneylerden elde edilen veriler yalancı birinci ve ikinci derece kinetik denklemlere uyarlanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyonun temsil ettiği izoterm belirlenmiştir.

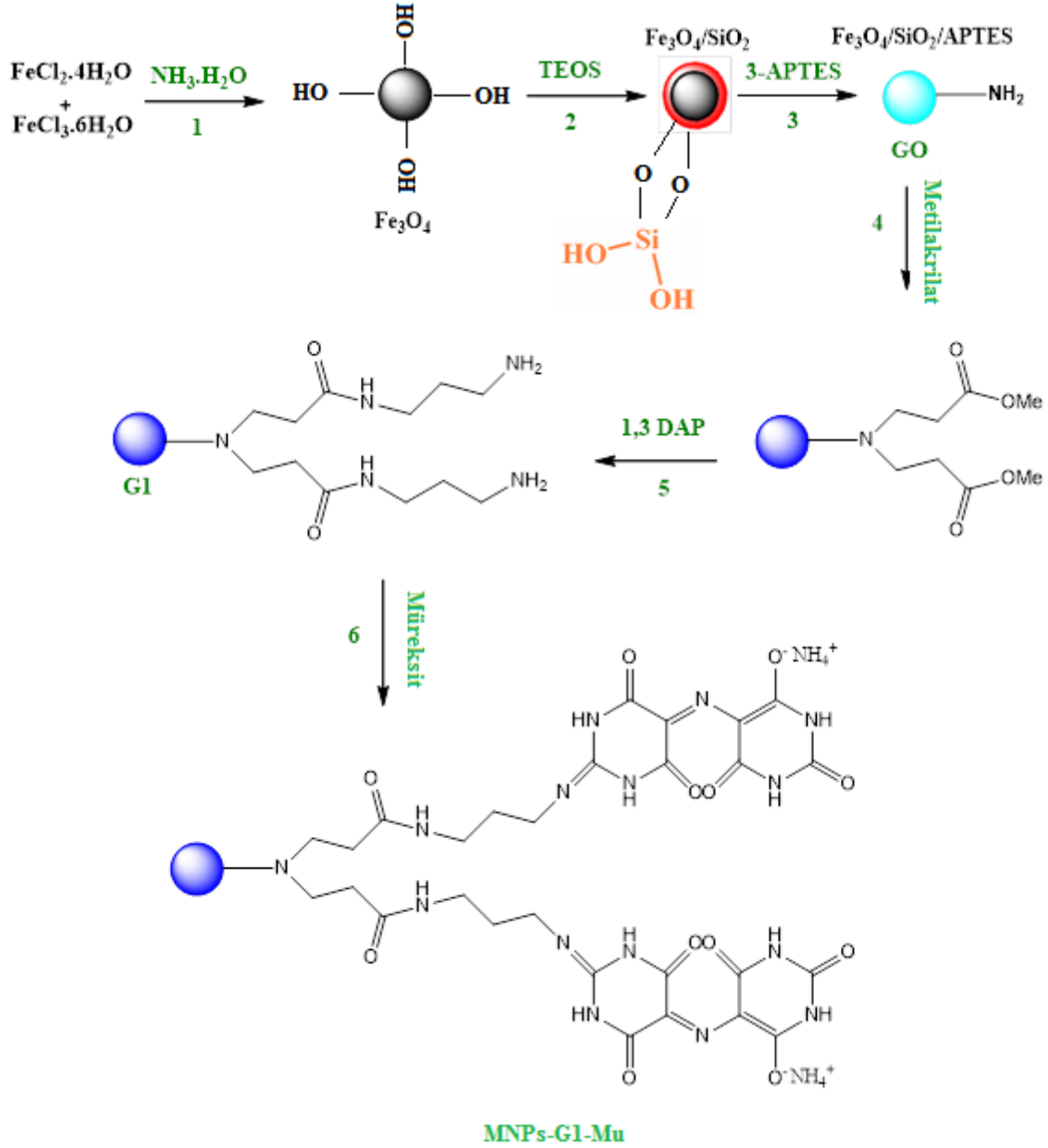
2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Materyaller

Cr (III) iyonları çözeltisi Krom (III) nitrat nanohidrat (Cr(NO₃)₃.9H₂O) (Sigma-Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde, JP Selecta marka UR 6032011 model su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır. Ağır metal tayini, Agilent ICP-OES 725 cihazı ile analiz edilmiş ve çözeltilerin pH değerleri ise Hanna Instrument HI 221 marka pH metre kullanılarak 0.1 M'lık NaOH ve HCl (Sigma-Aldrich) çözeltileri yardımıyla ayarlanmıştır.

2.2. Adsorban Sentezi:

Çalışmada adsorban olarak kullanılan MNPs-G1-Mu nano materyalinin sentez basamakları Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. MNPs-G1-Mu adsorbanının sentez basamakları [32].

İlk olarak demir oksit nanopartiküller, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Buna göre; 3.1736 g FeCl₂·4H₂O ile 7.5684 g FeCl₃·6H₂O 320 ml saf suda çözülmüş ve azot atmosferi altında 80 °C'de bir saat karıştırılmıştır. Daha sonra 40 ml NH₄OH bu karışıma hızlıca ilave edilmiş ve bir saat daha azot atmosferinde karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çöken siyah renkteki partiküller süzülüp pH'ı 7 olana kadar saf su ile defalarca yıkanmıştır. Mıknatıs yardımıyla ayrılan partiküller 70 °C'de kurutulmuştur [32,33]. Hazırlanan demir oksit nanopartiküller Şekil 1'de görülen ikinci aşamada Tetraetil ortosilikat (TEOS) ile [34] üçüncü aşamada ise 3-Aminopropil trietoksisilan (3-APTES) [35] ile

etkileştirilmiştir. Dördüncü ve beşinci aşamalarda metil akrilat ve 1,3- Diaminopropan (1,3-DAP) ile reaksiyona tabi tutularak Poliamidoamin dendrimeri ile modifiye edilmiş oldu [36]. Bu basamakların sonunda elde edilen madde, birinci jenerasyon Poliamidoamin dendrimeri ile modifiye edilen demir oksit nanopartiküller anlamında MNPs-G1 olarak adlandırılmıştır. Son aşamada ise MNPs-G1 nanopartiküllerine, amonyum purpurat (mürekkit) bağlanarak MNPs-G1-Mu olarak adlandırdığımız adsorban elde edilmiştir [32].

2.3. Adsorpsiyon Süreçleri

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce Cr (III) iyonlarının 1000 mg L⁻¹'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için, 7.69 g Cr(NO₃)₃.9H₂O tartılarak 1 L'lik balon jojede saf suyla çözüldükten sonra hacmi 1 L'ye tamamlanmıştır. Sonraki deneylerde bu çözelti seyreltilerek kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemiyle yapılmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

$$\% A = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Çalkalama sonucunda çözeltilerde adsorplanmadan geriye kalan ağır metal konsantrasyonu ICP-OES cihazı ile belirlenmiş olup, adsorplanan madde miktarı (q_e) Denklem 2.1, adsorpsiyon yüzdesi (% A) ise Denklem 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Denklemlerde;

q_e: adsorban üzerinde dengede adsorplanmış madde miktarı (mg g⁻¹); C₀: metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg L⁻¹); C_e: metal çözeltisinin dengedeki konsantrasyonu (mg L⁻¹); V: çözeltinin hacmi (L); m: adsorbanın kütlesi (g)'ni ifade etmektedir.

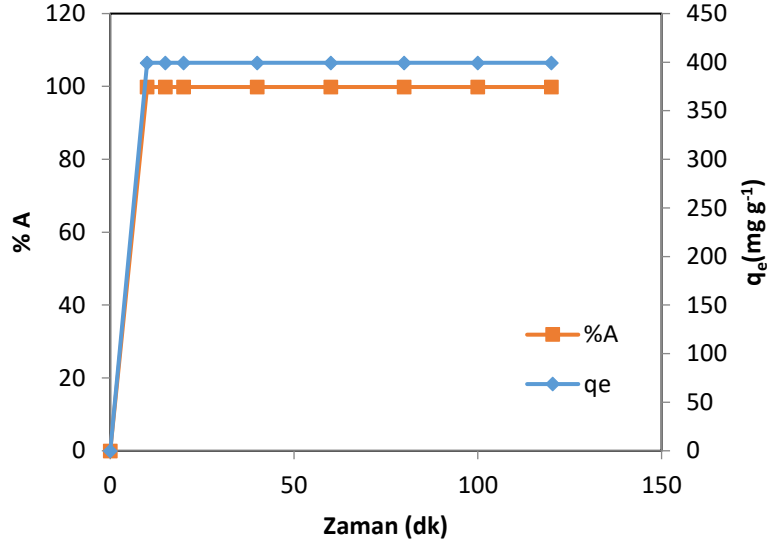
Cr (III) metal iyonlarının MNPs-G1-Mu üzerinde adsorpsiyonunun denge temas süresini belirlemek için stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmış 100 mg L⁻¹'lik 200 mL metal çözeltisine 0.05 g adsorban ilave edilmiştir. Farklı zaman dilimlerinde çözeltilerden alınan numunelerde bulunan metal konsantrasyonu ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Cihazdan elde edilen C_e değerleri yardımıyla adsorplanan madde miktarı (q_e) hesaplanmış ve temas süresine karşılık % A ve q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir. Adsorban miktarı, pH, başlangıç Cr (III) iyonlarının adsorpsiyona etkisini belirleme deneylerinde ise 50'şer mL'lik metal çözeltileri (100 mg L⁻¹) ile 0.05 g adsorban kullanılarak elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Denge Temas Süresi

Cr (III) metal iyonlarının MNPs-G1-Mu üzerindeki adsorpsiyonuna ait denge temas süresinin belirlenmesi için 200 mL metal çözeltisi (pH 2) ile 0.05 g MNPs-G1-Mu adsorbanı karıştırılıp 2 saat boyunca oda sıcaklığında (298 K) çalkalanmıştır. Çözeltilerden farklı zamanlarda alınan numunelerde kalan Cr (III) iyonları konsantrasyonu (C_e) ICP-OES

cihazı ile ölçülmüştür. q_e ve % A değerleri de Denklem 2.1 ve 2.2 sırasıyla kullanılarak hesaplanmış ve zamana karşı q_e ve % A grafiği (Şekil 2) çizilmiştir.

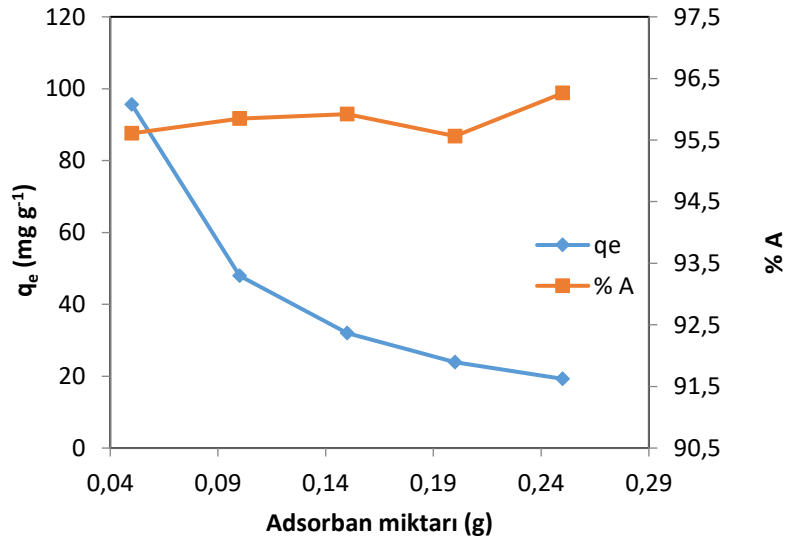


Şekil 2. Cr (III) iyonlarının MNPs-G1-Mu adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Şekil 2'ye göre; adsorpsiyon 10. dakikada dengeye ulaşmıştır. Maksimum adsorplanan Cr (III) miktarı (q_e) 399.364 mg g⁻¹ olmuştur. Adsorpsiyon yüzdesi ise % 99.8'dir.

3.2. Adsorban Miktarının Etkisi

Cr (III) iyonlarının MNPs-G1-Mu üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini incelemek için pH'ı 2 olan 50 mL'lik 100 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki Cr (III) iyonu çözeltilerine 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25 g miktarlarında adsorban ilave edilip yarım saat boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra numunelerde kalan Cr (III) iyonları miktarı yine ICP-OES cihazı ile belirlenmiş olup, q_e ve % A değerleri hesaplanıp grafiğe (Şekil 3) geçirilmiştir.

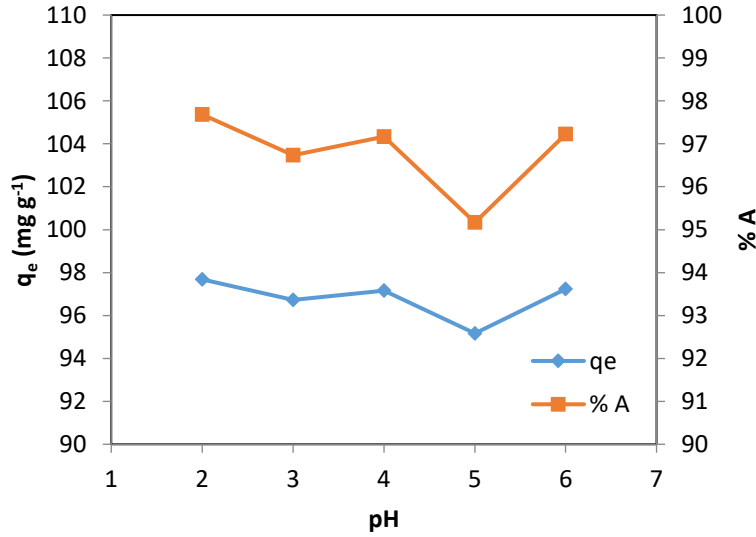


Şekil 3. Cr (III) iyonlarının MNPs-G1-Mu adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekil 3'e göre; adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi % 95 ile 96 civarında seyretmiştir. Yani, önemli oranda değişiklik göstermemiştir. Buna karşılık adsorplanan Cr (III) iyonları miktarı azalmıştır. 0.05 g adsorban kullanıldığında 95.61 mg g^{-1} ile q_e , en yüksek değerine ulaşmıştır. 0.25 g adsorban kullanıldığında ise 19.252 mg g^{-1} ile q_e , en düşük değerindedir. Daha önceki bir çalışmada da benzer şekilde artan adsorban dozu ile birim adsorpsiyondaki azalmanın, temel olarak adsorpsiyon reaksiyonu sırasında doymamış kalan adsorpsiyon bölgelerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [37].

3.3. pH'in Etkisi

pH'in etkisi incelenirken, Cr (III) iyonlarının 2, 3, 4, 5 ve 6 pH değerlerinde beş farklı çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ı 0.1 M HCl veya NaOH çözeltileri yardımıyla ayarlanmıştır. Bu çözeltiler yine 0.05 g adsorbanla etkileştirilip adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Sonuçta pH değerlerine karşı q_e ve % A değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4 elde edilmiştir.

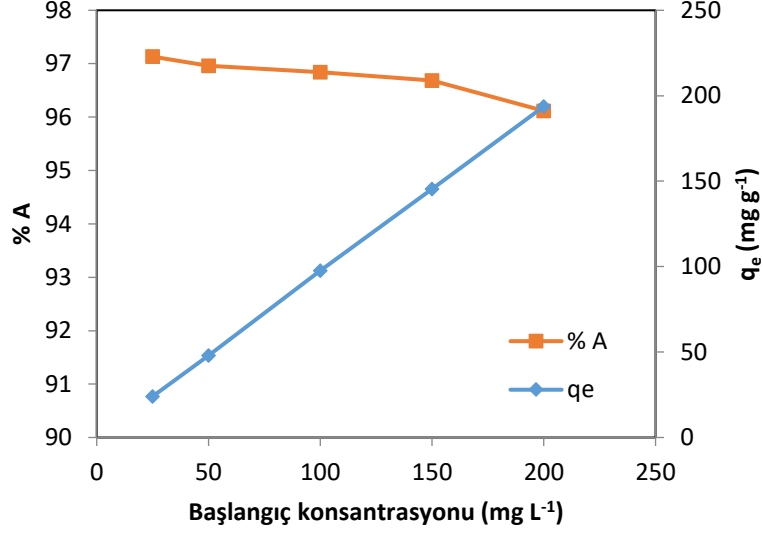


Şekil 4. Cr (III) iyonlarının MNPs-G1-Mu adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonuna pH'in etkisi

Şekil 4 incelendiğinde, pH'ın 2 ile 6 aralığındaki değişiminin adsorpsiyonu önemli oranda etkilemediği görülebilmektedir. pH 2 iken, adsorpsiyon yüzdesi % 97.68, adsorplanan Cr (III) miktarı (q_e) ise 97.683 mg g^{-1} ve pH 6 iken bu değerler % 97.23 ile 97.23 mg g^{-1} olmuştur. pH'ın artması ortamın negatif yükünün artmasını sağlar. Cr (III) iyonlarının adsorpsiyonu elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı gerçekleşir. Öte yandan pH yükseldikçe hidroliz reaksiyonları sonucu ortamda Cr(OH)^{+2} , Cr(OH)_2^+ , $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{+4}$ ve $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$ gibi yeni türler oluşur [32,38]. Toplam Cr(III) iyonu konsantrasyonu 100 mg L^{-1} ve pH 3 olduğunda çözülmüş türlerin oranı Cr^{+3} (%87), Cr(OH)^{+2} (%11) ve $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{+4}$ (%2) şeklindedir. pH 4 olduğunda ise bu türlerin oranı şu şekilde değişir: Cr^{+3} (%30), Cr(OH)^{+2} (%40), $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{+4}$ (%26) ve $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$ (%4). Adsorban yüzeyi hidroksilli Cr iyonlarına daha fazla ilgi göstereceğinden pH 6'dan sonra adsorpsiyon azalacaktır. Bu yüzden Cr (III) iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları genellikle pH 2-6 arasında yapılır [32,39].

3.4. Cr (III) iyonlarının Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Cr (III) iyonlarının 25, 50, 100, 150 ve 200 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında pH'ı 2 olan beş farklı çözeltisi hazırlanmış ve 0.05 g adsorbanla karıştırılıp adsorpsiyon işlemine geçilmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen q_e ve % A verileri başlangıç konsantrasyonlarına karşı grafiğe (Şekil 5) geçirilmiştir.



Şekil 5. Cr (III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Şekil 5'e göre, Cr (III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında adsorplanan Cr (III) iyonları miktarı (q_e) artmıştır, adsorpsiyon yüzdesi ise çok az miktarda azalmıştır. Başlangıç Cr (III) iyonları konsantrasyonunun artması ile ortamda daha fazla metal iyonu bulunduğu için q_e değerleri artmıştır. Adsorpsiyon yüzdesindeki hafif düşüş ise adsorban yüzeyinde zamanla aktif adsorpsiyon bölgelerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Buna benzer bir sonuç referans makalede de verilmiştir [40].

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Cr (III) iyonlarının MNPs-G1-Mu üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik veriler iki kinetik denklemde değerlendirilmiştir. Bunlar; yalancı birinci derece kinetik denklemi (Denklem 3.1) ve yalancı ikinci derece kinetik denklemi (Denklem 3.2)'dir. Denklemlerin çizgisel ifadeleri aşağıdaki gibidir.

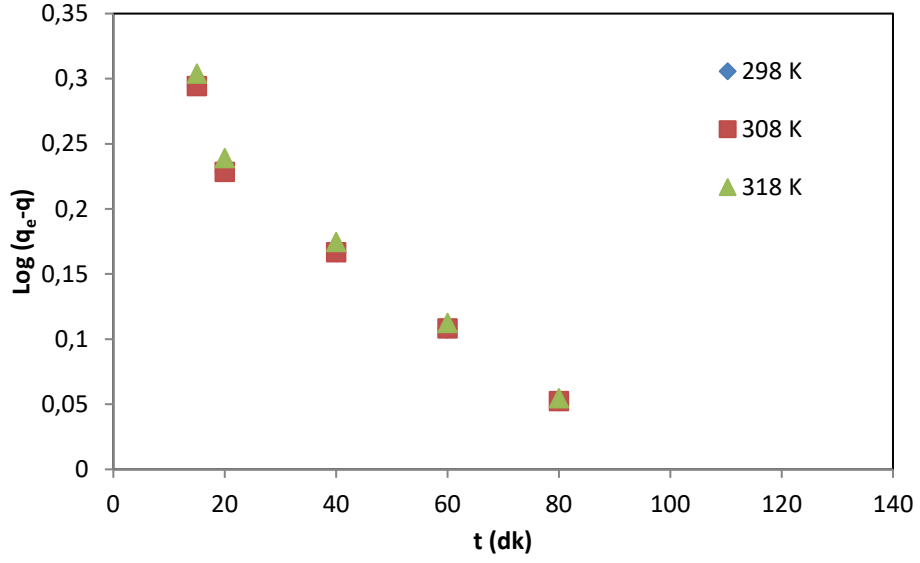
$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (3.1)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.2)$$

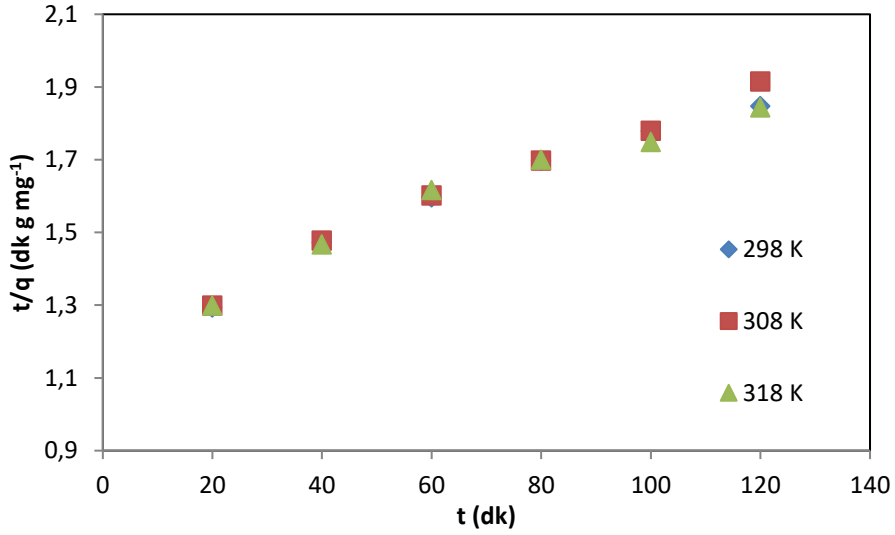
Burada; q_e (mg g⁻¹): dengede adsorlanan madde miktarı; q (mg g⁻¹): herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı; k₁ (dk⁻¹): yalancı birinci derece hız sabiti; k₂ (g mg⁻¹ dk⁻¹): yalancı ikinci derece hız sabiti ve t (dk): zaman ifade etmektedir.

Adsorpsiyona ait üç sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) elde edilen kinetik verilerin her iki kinetik denkleme de uyduğu Şekil 6 ve 7'deki grafiklerden ve Tablo 1'de verilen R² değerlerinden anlaşılmaktadır. Bu grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri (k_{ads,1} ve k_{ads,2}) ile grafiklere ait R² değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Hız

sabitlerinin değerlerine bakıldığında sıcaklık artınca hız sabitinin sayısal değeri de küçüldüğü için adsorpsiyon hızının sıcaklıkla azaldığı söylenebilir.



Şekil 6. MNP-G1-Mu ile Cr (III) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik denkleminin grafiği



Şekil 7. MNP-G1-Mu ile Cr (III) adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik denkleminin grafiği

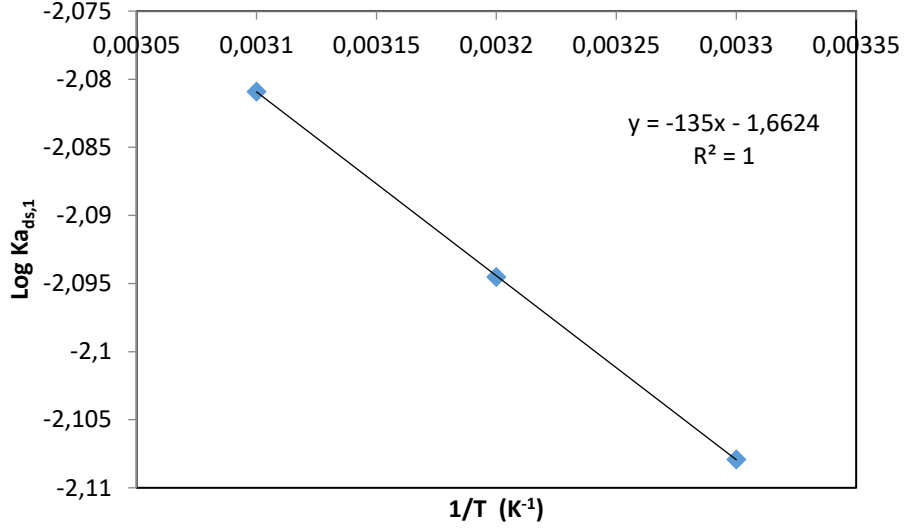
Tablo 1. Yalancı birinci ve ikinci derece hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,1}$ (dk ⁻¹)	R ²	$k_{ads,2}$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	R ²
298	0.0083	0.9588	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.9691
308	0.0078	0.9587	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.9848
318	0.0076	0.9636	$2.1 \cdot 10^{-5}$	0.9566

$k_{ads,1}$ hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denklem 3.3) değerlendirilerek Şekil 8'de görülen grafik elde edilmiştir. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli aşağıda verilmiştir.

$$\log k_{ads,1} = \log A - \frac{E_a}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad (3.3)$$

A; adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R; evrensel gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T; mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyonun aktivasyon enerjisidir. 1/T değerleri log k_{ads,1} değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden, adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir. Arrhenius denkleminin ait grafik Şekil 8’de gösterilmiştir. Bu grafiğin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi 2.58 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.



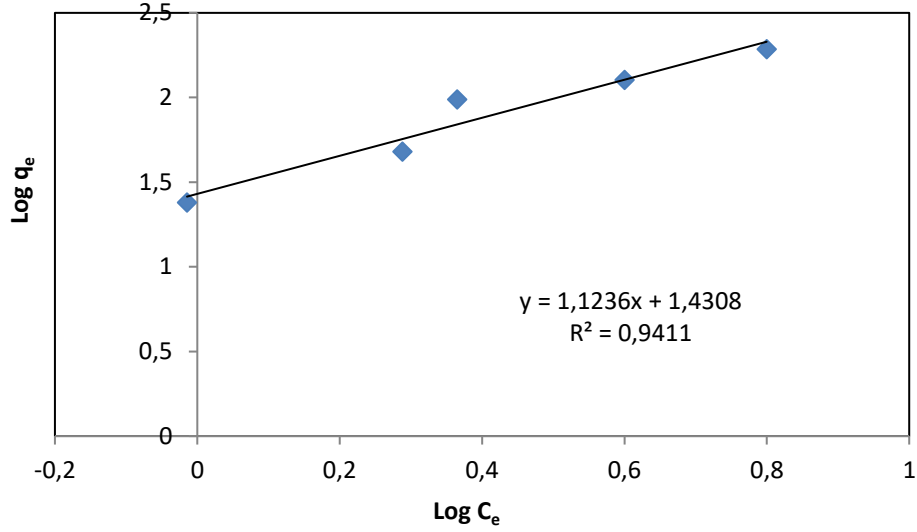
Şekil 8. MNPs-G1-Mu ile Cr (III) adsorpsiyonuna ait Arrhenius denkleminin grafiği

3.6. Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm çalışmasına ait deneysel veriler hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin denklemlerinde değerlendirildi. Ancak deneysel verilerin sadece Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Freundlich izotermine çizgisel denklemi aşağıda verilmektedir.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.4)$$

Denklemden “k” ve “n” Freundlich sabitleridir. Freundlich izoterm grafiğinin (Şekil 9) eğim ve kayma değerlerinden bu sabitler sırasıyla 26.964 ve 0.8899 olarak hesaplanmıştır. Freundlich izotermi; adsorpsiyonun tek tabaka değil çok tabaka üzerinde gerçekleştiğini ve heterojen olduğunu ifade eder.



Şekil 9. MNPs-G1-Mu ile Cr(III) adsorpsiyonu için Freundlich çizgisel izotermi

4. Sonuç ve Tartışma

Sonuç olarak; Cr (III) metal iyonlarının MNPs-G1-Mu adı verilen nano adsorban üzerinde sudan etkin şekilde uzaklaştırılmasına ait araştırmadan elde edilen sonuçlar şu şekildedir.

- Adsorpsiyon 10 dakikada dengeye ulaşmış ve % 99,8 verimle gerçekleşmiştir.
- Adsorpsiyon, pH 2’de, 0.15 g adsorban miktarıyla ve 100 mL başlangıç Cr (III) konsantrasyonunda en yüksek performansla gerçekleştirilebilir.
- Adsorpsiyon her iki kinetik denkleme de uygunluk göstermiştir. $k_{ads,2}$ hız sabitinin değerinin sıcaklığın artmasıyla azalması adsorpsiyon hızının sıcaklıkla azaldığını göstermektedir.
- Üç sıcaklıkta elde edilen $k_{ads,2}$ hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi ile adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi 2.58 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmış ve bu değerden de adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucu çıkarılmıştır.
- Adsorpsiyon izotermi, Freundlich izotermine uyum sağlamıştır. Freundlich sabitleri k ve n ise sırasıyla 26.964 ve 0.8899 olarak hesaplanmıştır.
- MNPs-G1-Mu adsorbani, Cr (III) metal iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile sudan uzaklaştırılmasında çok etkili olmuştur denilebilir.

5. Teşekkür ve Katkı Beyanı

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FF.1638). S.E: Deneylerin yapılması, makale yazımı.Z.İ: Çalışmanın yürütülmesi, sonuçların değerlendirilmesi, makale yazımı düzenleme.

6. Kaynaklar

- [1] Karezani E., Hallajisani A., Asgarpour Khansary M., “A quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) investigation on the mechanism of adsorptive removal of heavy metal ions by lignin: single and competitive ion adsorption” *Cellulose*, 24 (8), 3131-3143, 2017
- [2] Shang J., Yanni G., He D., Qu W., Tang Y., Zhou L., Zhu R., “A novel graphene oxide-dicationic ionic liquid composite for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions” *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125706, 2021
- [3] Ayati A., Ranjbari S., Tanhaei B., Sillanpää M., “Ionic liquid-modified composites for the adsorptive removal of emerging water contaminants: a review” *Journal of Molecular Liquids*, 275, 71-83, 2019
- [4] Wang J., Mao M., Atif S., Chen Y., “Adsorption behavior and mechanism of aqueous Cr(III) and Cr(III)-EDTA chelates on DTPA-chitosan modified $Fe_3O_4@SiO_2$ ” *Reactive and Functional Polymers*, 156, 104720, 2020
- [5] Habibi Z., Karimi Dehkordi S., Kargar S., Sadeghi M., “Grain source and chromium supplementation: effects on health, metabolic status, and glucose-insulin kinetics in Holstein heifer calves” *Journal of Dairy Science*, 102, 8941-8951, 2019
- [6] Li W., Xue X., “Emission reduction research and formation of hexavalent chromium in stainless steel smelting: cooling rate and boron oxide addition effects” *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 131-143, 2019
- [7] Ishfaq A., Ilyas S., Yaseen A., Farhan M., “Hydrometallurgical valorization of chromium, iron, and zinc from an electroplating effluent” *Separation and Purification Technologies*, 209, 964-971, 2019
- [8] Almotairi A., Farhat Z., Warkentin A., “Thermal damage of conventional hard chromium coatings on 416 stainless steel” *Engineering Failure Analysis*, 105, 1118-1130, 2019
- [9] Wang X., Gao D., Chen B., Meng Y., Fu Z., Wang M., “A clean metallurgical process for separation and recovery of vanadium and chromium from V-Cr-bearing reducing slag” *Hydrometallurgy*, 181, 1-6, 2018
- [10] Zhang C., Xia F., Long J., Peng B., “An integrated technology to minimize the pollution of chromium in wet-end process of leather manufacture” *Journal of Cleaner Production*, 154, 276-283, 2017
- [11] Peng H., Gou J., Li B., Liu Z., Tao C., “High-efficient recovery of chromium (VI) with lead sulfate” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 85, 149-154, 2018
- [12] Wang J., Tong X., Chen Y., Sun T., Liang L., Wang C., “Enhanced removal of Cr(III) in high salt organic wastewater by EDTA modified magnetic mesoporous silica” *Microporous Mesoporous Materials*, 303, 110262, 2020
- [13] Zhao X., Guo L., Qu J., “Photoelectrocatalytic oxidation of Cu-EDTA complex and electrodeposition recovery of Cu in a continuous tubular photoelectrochemical reactor” *Chemical Engineering Journal*, 239, 53-59, 2014 (fotokatalitik oksidasyon)
- [14] Barbosa R.F.S., Souza A.G., Maltez H.F., Rosa D.S. “Chromium removal from contaminated wastewaters using biodegradable membranes containing cellulose nanostructures” *Chemical Engineering Journal*, 395,125055, 2020
- [15] Li X., Ai L., Jiang J., “Nanoscale zerovalent iron decorated on graphene nanosheets for Cr(VI) removal from aqueous solution: Surface corrosion retard induced the enhanced performance” *Chemical Engineering Journal*, 288, 789-797, 2016
- [16] Wang H., Song X., Zhang H., Tan P., Kong F., “Removal of hexavalent chromium in dual-chamber microbial fuel cells separated by different ion exchange membranes” *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121459, 2020
- [17] Dos Santos C.S.L., Miranda Reis M.H., Cardoso V.L., de Resende M.M., “Electrodialysis for removal of chromium (VI) from effluent: Analysis of concentrated solution saturation” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5), 103380, 2019

- [18] Liu L., Liu J., Zhao L., Yang Z., Lv C., Xue J., Tang A., “Synthesis and characterization of magnetic Fe₃O₄@CaSiO₃ composites and evaluation of their adsorption characteristics for heavy metal ions” *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 8721-8736, 2019
- [19] Li X., Ai L., Jiang J., “Nanoscale zerovalent iron decorated on graphene nanosheets for Cr(VI) removal from aqueous solution: Surface corrosion retard induced the enhanced performance” *Chemical Engineering Journal*, 288, 789-797, 2016
- [20] Wang K., Wu Y., Li N., Cai N., Huang S., Li H., Xiao Q., “No Access γ -Al₂O₃ yolk-shell porous microspheres with superior Congo red removal performance” *Surface Innovations*, 8 (1-2), 65-75, 2020
- [21] Braniša J., Jomova K., Lapčík L., Porubská M., “Testing of electron beam irradiated sheep wool for adsorption of Cr(III) and Co(II) of higher concentrations” *Polymer Testing*, 107191, 2021
- [22] Zhou S.Y., Yao Z.Y., Qie L.M., Xie S.B., Yang Q., Qi J.H., “Pb (II) adsorption by nanogoethite loaded with chestnut shell pigment” *Emerging Materials Research*, 9 (2), 410-418, 2020
- [23] Gomez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I., “Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications” *Chemical Engineerig Journal*, 256, 187-204, 2014
- [24] Lin S., Xu M., Zhang W., Hua X., Lin K., “Quantitative effects of amination degree on the magnetic iron oxide nanoparticles (MIONPs) using as adsorbents to remove aqueous heavy metal ions” *Journal of Hazardous Materials*, 335, 47-55, 2017
- [25] Mandavian A.R., Mirrahimi M.A.S., “Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification” *Chemical Engineering Journal*, 159, 264-271, 2010
- [26] Xu H., Yuan H., Yu J., Lin S., “Study on the competitive adsorption and correlational mechanism for heavy metal ions using the carboxylated magnetic iron oxide nanoparticles (MNPs-COOH) as efficient adsorbents” *Applied Surface Science*, 473, 960-966, 2019
- [27] Gaihre B., Khil M.S., Lee D.R., Kim H.Y., “Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: drug loading and in vitro drug release study” *International Journal of Pharmaceutics*, 365, 180-189, 2009
- [28] Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F., “Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application” *Angew Chemie International Edition*, 46, 1222-1244, 2007
- [29] Yong Y., Bai Y.X., Li Y.F., Lin L., Cui Y.J., Xia C.G., “Characterization of Candida rugosa lipase immobilized onto magnetic microspheres with hydrophilicity” *Process Biochemistry*, 43, 1179-1185, 2008
- [30] Lai B.H., Yeh C.C., Chen D.H., “Surface modification of iron oxide nanoparticles with polyarginine as a highly positively charged magnetic nano-adsorbent for fast and effective recovery of acid proteins” *Process Biochemistry*, 47 (5), 799-805, 2012
- [31] Ekinci S., İltar Z., Ercan S., Çınar E., Çakmak R., “Magnetite nanoparticles grafted with murexide-terminated polyamidoamine dendrimers for removal of lead (II) from aqueous solution: synthesis, characterization, adsorption and antimicrobial activity studies” *Heliyon*, 7, e06600, 2021
- [32] Ekinci, S. “Poliamidoamin dendrimerleri ile modifiye edilmiş süperparamagnetik demir oksit nanopartiküllerin hazırlanması ve bazı ağır metallerin ve boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılması” Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 2019
- [33] Özmen, M., Can, K., Arslan, G., Tor, A., Cengeloğlu, Y., Ersöz, M., “Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles” *Desalination*, 254, 162-169, 2010
- [34] Rahimi, R., Maleki, A., Maleki, S., Morsali, A., Rahimi, M.J., “Synthesis and characterization of magnetic dichromate hybrid nanomaterials with triphenylphosphine surface modified iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄@SiO₂@PPh₃@Cr₂O₇⁻²)” *Solid State Sciences*, 28, 9-13, 2014

- [35] Mirzabe, G.H., Keshtkar, A.R., "Application of response surface methodology for throum adsorption on PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES nanohybrid adsorbent" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 277-285, 2015
- [36] Wang, T., Yang, W.L., Hong, Y., Hou, Y.L., "Magnetic nanoparticles grafted with amino-riched dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae" *Chemical Engineering Journal*, 297, 304-314, 2016
- [37] Baysal, Z., Çinar, E., Bulut Y., Alkan H., Dogru M., "Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto Candida albicans biomass" *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1), 62-67, 2009
- [38] Pan J.J., Jiang J., Xu R.," Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars" *Journal of Environmental Science*, 25, 1957-1965, 2013
- [39] Bernardo G.R., Rene R.M., Ma Catalina A.D.T., "Chromium(III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism" *Journal of Hazardous Materials*, 170, 845-854, 2009
- [40] Yi Y., Wang X., Ma J., Ning P., "Fe (III) modified Egeria najas driven-biochar for highly improved reduction and adsorption performance of Cr (IV)" *Powder Technology*, 388, 485-495, 2021