



Arap Zamkı Modifiyeli Manyetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Kromat İyonlarının Uzaklaştırılması

Removal of Chromate Ions from Aqueous Solutions with Gum Arabic Modified Magnetic Nanoparticles

İlker Akın* , Egemen Foto

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye

Öz

Günümüzde metalurji, galvaniz kaplama, deri tabaklama vb. endüstrilerde kromun yaygın kullanımı, sulu kromun çevreye salınmasına neden olmaktadır. Sulu çözeltilerde, krom genellikle Cr(VI) veya Cr(III) olarak bulunmaktadır. Kromun bu iki formu farklı kimyasal, biyolojik ve çevresel etki özelliklerine sahiptir. Cr(VI), toprakta ve su sistemlerinde oldukça hareketli olan HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} gibi anyonik türler olarak bulunur. Bu çalışmada, arap zamkı ile modifiye edilmiş manyetik nanopartiküller (AZ-MNP) kullanılarak kesikli adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltiden Cr(VI)'nın uzaklaştırılması incelenmiştir. Arap zamkının karboksilik grupları ile Fe_3O_4 'ün yüzeyindeki hidroksil grupları arasındaki etkileşim yoluyla modifiyesi sağlanarak AZ-MNP elde edilmiştir. Yüzey modifikasyonu, Fe_3O_4 'ün faz değişikliğine neden olmazken, çapı 9-13 nm aralığında olan ikincil partiküllerin oluşumuna yol açmıştır. Adsorpsiyon hızı, iç difüzyon direncinin olmaması nedeniyle 45 dakika içinde dengeye ulaşacak kadar hızlı ve hem MNP hem de AZ-MNP için adsorpsiyon kapasiteleri, çözelti pH'ının düşmesiyle artmıştır. AZ-MNP'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir adsorpsiyon sabiti ve entalpi değişimleri sırasıyla 0.194 mg/g, 11.06 mg/L ve 9.4 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, kromat iyonu, arap zamkı, manyetik nanopartikül

Abstract

Today, metallurgy, galvanizing, leather tanning, etc. the widespread use of chromium in industries causes the release of aqueous chromium to the environment. In aqueous solutions, chromium is usually present as Cr(VI) or Cr(III). These two forms of chromium have different chemical, biological and environmental effects. Cr(VI) exists as anionic species such as HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and CrO_4^{2-} , which are highly mobile in soil and water systems. In this study, the removal of Cr(VI) from aqueous solution by batch adsorption method using gum arabic modified magnetic nanoparticles (GA-MNP) was investigated. AZ-MNP was obtained by modifying the carboxylic groups of gum arabic through the interaction between the hydroxyl groups on the surface of Fe_3O_4 . Surface modification with gum arabic led to the formation of secondary particles with diameters in the range of 9-13 nm. The adsorption rate was fast enough to reach equilibrium within 45 minutes due to the lack of internal diffusion resistance. The adsorption capacities for MNP and AZ-MNP increased with decreasing solution pH. Maximum adsorption capacity, Langmuir adsorption constant and enthalpy changes in GA-MNP were determined as 0.194 mg/g, 11.06 mg/L and 9.4 kJ/mol, respectively.

Keywords: Adsorption, adsorption isotherms, chromate ions, gum arabic, magnetic nanoparticle

1. Giriş

Günümüzde metalurji, galvaniz kaplama, deri tabaklama vb. endüstrilerde kromun yaygın kullanımı, sulu kromun çevreye salınmasına neden olmaktadır. Sulu çözeltilerde, krom

genellikle Cr(VI) veya Cr(III) olarak bulunmaktadır. Bu iki oksidasyon durumu farklı kimyasal, biyolojik ve çevresel etki özelliklerine sahiptir. Cr(VI), toprakta ve su sistemlerinde oldukça hareketli olan HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} gibi anyonik türler olarak bulunur. Bu Cr(VI) türlerinin yükseltgenme potansiyelleri onları biyolojik sistemler için oldukça toksik hale getirmektedir (Mao vd. 2023). Toksik Cr(VI)'nın daha az zararlı Cr(III)'e biyolojik olarak indirgenmesi, prokaryotik ve ökaryotik hücrelerin bu toksisite seviyesini engellemek için kullandıkları mekanizmalar olarak gösterilmektedir (Vijayaraj vd., 2018). Direkt biyolojik

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: ilker0997@gmail.com

İlker Akın orcid.org/0000-0002-8683-0210

Egemen Foto orcid.org/0000-0002-0305-5467



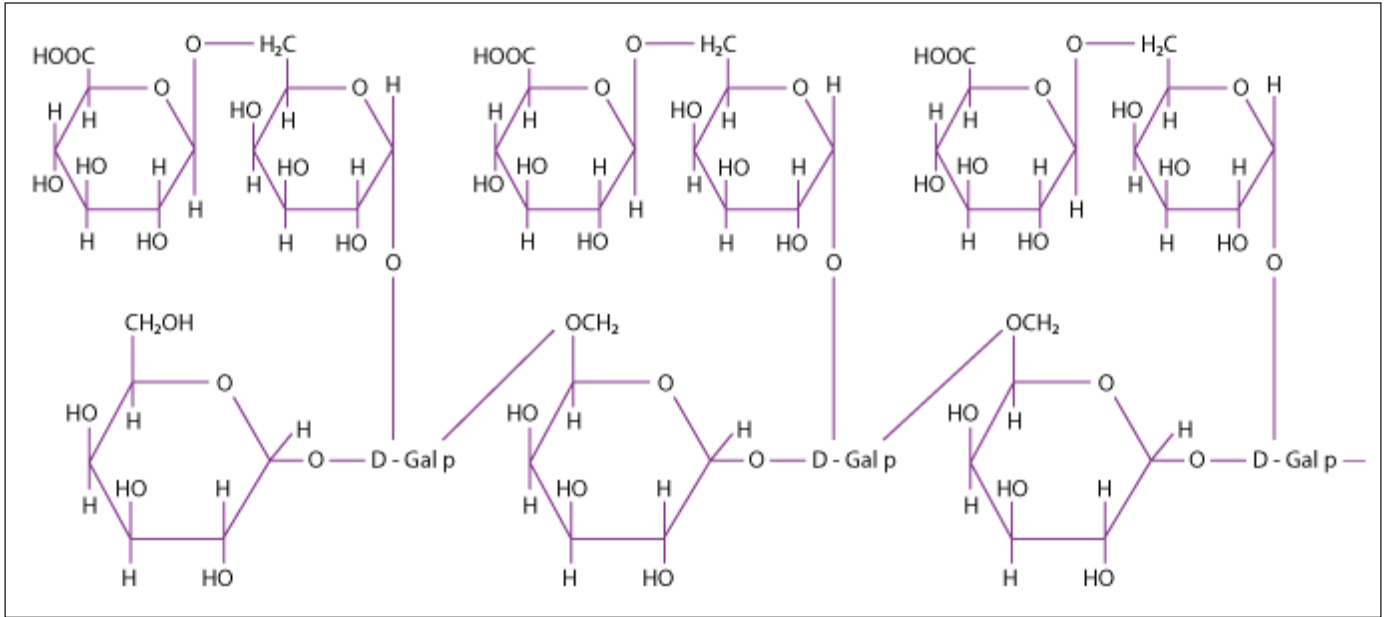
Cr(VI) indirgemesi, aerobik veya anaerobik koşullar altında üretilebilmekte ve genellikle NADH veya NAPH'ye bağlı hücre içi/dışı kromat redüktaz enzimleri tarafından gerçekleştirilebilmektedir (Çınar ve Yüksekdağ 2023). Bununla birlikte, Cr(III) alkali veya hafif asidik koşullar altında kolayca Cr(OH)₃ olarak çökeler (ATSDR 2000). Cr(VI)'nın iç yüzey sularına deşarj limiti 0,10 mg/L'dir. Ayrıca 0,05 mg/L'den fazla Cr(VI) içeren içme sularının canlılar için zehirli olduğu kabul edilmektedir (EPA 1990). Son zamanlarda giderek artan tarımsal ve endüstriyel faaliyetler nedeniyle sentetik organik/inorganik maddeler ve metaller gibi zararlı ve zehirli kirleticilerin su kaynaklarına salınması kamuoyunda giderek artan bir endişe yaratmaktadır. Bu zehirli ve zararlı maddelerden krom, bazı bölgelerde su kaynakları için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Cr(VI) içeren endüstriyel atıkların çevreye bırakılmadan önce içerisindeki Cr(VI)'nın uzaklaştırılması çok önemlidir (Xanthopoulou ve Katsoyiannis 2023). Ağır metal kirliliğini azaltmak için kimyasal çöktürme, elektrot biriktirme, solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu ve biyolojik yöntemler dahil olmak üzere birçok yöntem geliştirilmiştir (Seid ve Gonfa 2022, Banerjee vd. 2004, Murlidhara vd. 1986). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon; basit, nispeten düşük maliyetli ve ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında etkili olması nedeniyle son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir (Weltrowski vd. 1996, Akin 2023). Nanoteknoloji, bilim ve teknolojiadaki en önemli gelişmelerden biri olarak kabul edilmektedir. Nanopartiküller, malzemele-

rin üretiminde önemli yapı taşlarından biridir. Temel özellikleri, son derece küçük boyutları ve yüksek yüzey alanı/hacim oranı, sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonu için daha iyi kinetik sağlar. Ancak böyle bir uygulama için ikincil atık oluşturmaya, geri dönüştürülebilir ve endüstriyel ölçekte kolaylıkla kullanılabilen malzemeleri içeren bir arıtma yönteminin kullanılması gerekmektedir (Keihanfar vd. 2023, Banerjee ve Chen 2007).

Bu çalışmada, amin ve karboksilat gibi aktif fonksiyonel gruplar içeren doğal, zararsız ve çevre dostu bir polimer olan arap zamkı (Şekil 1) kullanarak Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu ile metal iyonlarının adsorpsiyonu için yeni bir manyetik nano-adsorban sentezlenmiştir (Groman vd. 1996; Leong vd. 2001). Arap zamkı modifiye manyetik nanopartiküllerin (AZ-MNP) adsorpsiyon davranışı ve mekanizması, boyutu, yapısı ve yüzey özellikleri, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile karakterize edilerek araştırılmıştır.

2. Gereç ve Yöntemler

Çalışmada kullanılan demir klorür heksahidrat (FeCl₃·6H₂O, >%99), demir klorür tetrahidrat (FeCl₂·4H₂O, >%99), amonyum hidroksit (NH₄OH, %25 w/w) ve potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) Merck'ten (Almanya) temin edildi. Akasya ağacından elde edilmiş arap zamkı Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Tüm sulu çözeltiler, bir Millipore Milli-Q Plus



Şekil 1. Arap zamkının yapısı (<https://byjus.com/chemistry/gum-arabic/>).

su arıtma sisteminden geçirilmiş ultra saf su ile hazırlandı. Tüm kimyasallar analitik derecedeydi ve alındığı gibi kullanıldı. Ayrıca çalışmalar esnasında DLAB marka çalkalayıcı, Brandel marka homojinezatör, IKA marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, Orion marka pH metre, Nüve marka vakumlu etüv kullanılmıştır. Cr(VI) iyonlarının konsantrasyonu, ksenon lamba ile 357,9 nm'de hava-asetilen alevinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (ContrAA 300, Analytik Jena) kullanılarak belirlendi.

2.1. Manyetik Nanopartikül Sentezi

Manyetik nanopartiküller, geliştirilmiş kimyasal birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlandı. Bu yöntemle göre 0,016 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0,028 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 320 mL ultra saf suda $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ oranı 1,75 olacak şekilde çözüldü. Çözelti N_2 altında 80°C 'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 40 mL NH_4OH hızla enjekte edilerek N_2 altında 1 saat daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çöken parçacıklar beş defa sıcak su ile yıkandı ve manyetik nanopartiküller dekantasyon ile ayrıldı. Son olarak, manyetik nanopartiküller 70°C 'de vakum altında kurutuldu (Akin vd. 2023; Maity ve Agrawal 2007; Akin vd. 2012; Can vd. 2009).

2.2. Arap Zamkı Modifiye Edilmiş Manyetik Nanopartiküllerin Eldesi

Arap zamkı (AZ) ile yüzey modifikasyonu için 1,0 g Fe_3O_4 nanopartikülleri, kapaklı bir şişede 100 mL arap zamkı çözeltisine (5,0 mg/mL) ilave edilerek (Banerjee ve Chen 2007), 45 dakika 200 watt'da prop yardımıyla homojenize edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı topraklanmayı önlemek için 10 dakika süreyle ultra sonic banyoda bekletildi. Elde edilen arap zamkı modifiye manyetik nanopartiküller, mıknatıs yardımıyla reaksiyon karışımından ayrıldı. Çöken AZ-MNP'ler üç defa 100 mL ılık saf su ile yıkandı ve son olarak 60°C 'de vakum altında kurutuldu.

2.3. Karakterizasyon

Nanopartiküllerin boyutu ve şekli transmisyon elektron mikroskobu (TEM, FEI Company-TecnaïTM G2 Spirit/Biotwin, ABD) ile belirlendi, numune dimetil sülfoksit içinde dağıtıldı ve 400 gözenekli bir bakır ızgara üzerine küçük bir damla yayıldı. IR spektrumları, bir Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 100, ABD) ile kaydedildi.

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Cr(VI) iyonlarının AZ-MNP tarafından adsorpsiyonunda ortam pH'sının, konsantrasyonun, temas süresinin, adsor-

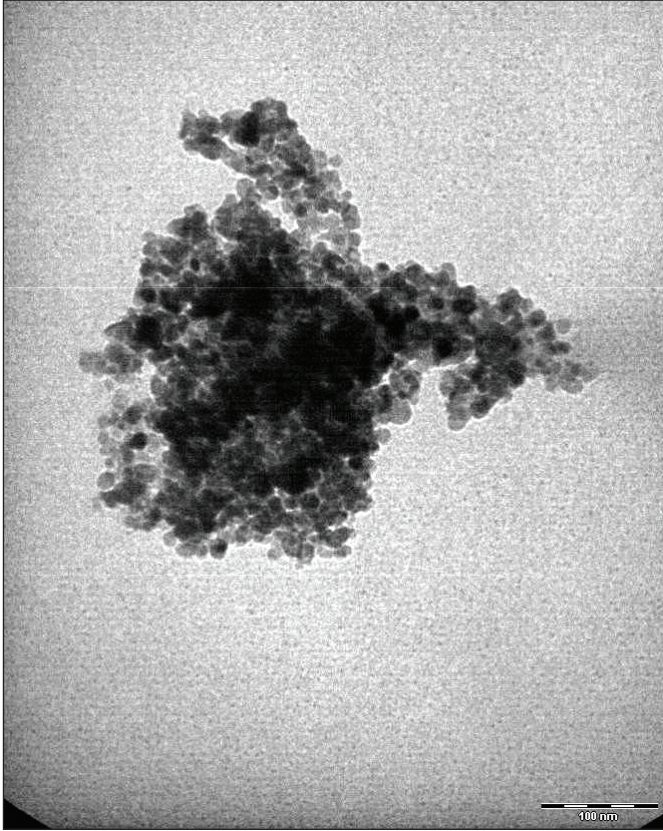
ban madde miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmaları 25°C 'de gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'ları, 0,10 M NaOH veya HCl çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Sulu çözeltilerde kromatın bulunduğu formlar dikkate alınarak kullanılan çözeltilerin pH 1,40–6,20 aralığında ayarlanarak adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Temas süresinin etkisini gözlemlemek ve adsorpsiyonun ne kadar sürede dengeye geldiğini görmek için 5-120 dk aralığında denemeler yapılmıştır. Adsorban miktarı etkisi incelemek için 0,10-0,80 g aralığında farklı adsorban madde miktarı tartımları alınarak Cr(VI) adsorpsiyonu değerlendirilmiştir. Ayrıca farklı başlangıç konsantrasyonları ile denemeler yapılarak konsantrasyon etkisi Langmuir ve Freundlich izotermelerini içeren iyi bilinen adsorpsiyon izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek için elde edilen optimum koşullarda $25-65^\circ\text{C}$ 'de arası adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmalarında AZ-MNP'ler çözeltilerden mıknatıs yardımıyla çözeltilerden uzaklaştırıldı ve süzüntüler mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek süzüntüdeki Cr(VI) iyonlarının konsantrasyonları, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılarak ölçüldü.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Arap Zamkı Modifiye Edilmiş Manyetik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Çalışmada daha önceki başka bir çalışmada kullanılan manyetik nanopartiküller kullanılmıştır. MNP'nin ortalama çapı yaklaşık 9-13 nm idi (Can vd. 2009). Bununla birlikte, Şekil 2'de gösterilen TEM görüntüsü, AZ-MNP'nin MNP'den önemli ölçüde daha büyük parçacık boyutuna sahip olduğunu gösterdi ve arap zamkı ile modifikasyonun MNP'nin topaklaşmasıyla sonuçlandığını görüldü. Bunun nedeninin arap zamkının yüksek molekül ağırlığına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Groman vd. 1996).

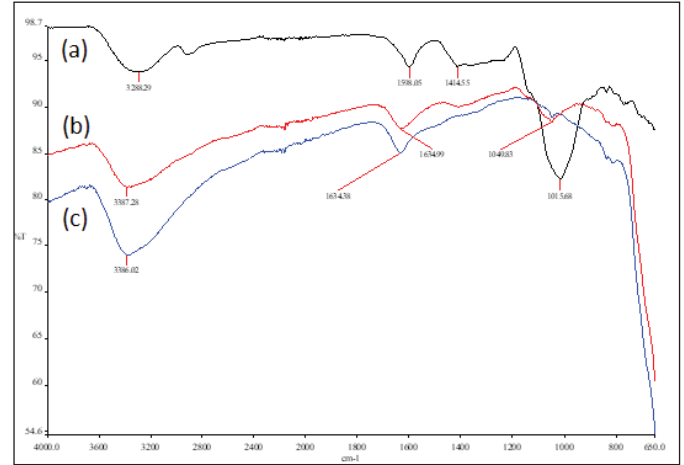
MNP, AZ-MNP ve arap zamkının FTIR spektrumları Şekil 3'te gösterilmiştir. MNP durumunda, 1600 cm^{-1} 'deki küçük absorpsiyon bandı C-O gerilmesi ve N-H bükülmesinden kaynaklanabilir, bu amin varlığına kesin delil olarak kabul edilebilir. Fe_3O_4 nanopartikül sentezi bazik ortamda gerçekleştirildiği için nanopartikül yüzeyinde serbest hidroksil grupları mevcut olmasından dolayı 3386 cm^{-1} 'deki geniş absorpsiyon bandı, yüzey hidroksil gruplarının (O-H gerilmesi) varlığının kanıtıdır. Arap zamkının ana karakteristik pikleri 1414 cm^{-1} (C-O esnemesi ve N-H esnemesi), 1600 cm^{-1} (C-O esneme), $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ (birincil/ikincil N-H esnemesi) ve $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ (O-H esneme)'de olma-



Şekil 2. AZ-MNP'lerin TEM görüntüleri.

sı beklenir (Banerjee ve Chen 2007). Dikkate değer bir şekilde, arap zamkında amin gruplarının varlığı kabul edilmiş olsa da (Groman vd. 1996), amin grupları için anlamlı ve kesin absorpsiyon bantları gözlenmemiştir ve benzer sonuçlar Reis vd. (2006) yapmış olduğu çalışmada da görülmektedir. Ayrıca, birincil amin (genellikle $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ 'de) ve ikincil amin (genellikle $3300-3350 \text{ cm}^{-1}$ 'de) için N-H gerilmesinden kaynaklanan absorpsiyon bantları da belirsizdir. Arap zamkının yüksek moleküler ağırlıklı bir glikoprotein ile daha düşük moleküler ağırlıklı bir polisakkaritten oluştuğu ve glikoprotein miktarının polisakkaritten daha az olduğu bilinmektedir (Groman vd. 1996). Bu nedenle, N-H gerilmesinden kaynaklanan soğurma bantları, polisakkaritin O-H gerilmesinden dolayı $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş soğurma bandı tarafından kapsanabilir. Bu, FTIR spektrumlarında neden N-H gerilmesinden kaynaklanan önemli soğurma bantlarının gözlenmediğini açıklayabilir. AZ-MNP spektrumu için, 1049 cm^{-1} 'deki küçük absorpsiyon bandı, MNP yüzeyinde arap zamkı bağlanmasını ortaya çıkaran C-O gerilmesinden kaynaklanmıştır. Ayrıca AZ-MNP için 3386 cm^{-1} 'deki O-H gerilme yoğunluğunun MNP'den daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca, arap zamkı için $1413, 1634 \text{ cm}^{-1}$ 'deki diğer karakteristik pikler, açıkça gözlemlenemeye-

cek kadar zayıftır. Her iki olgu da arap zamkı karboksilik grupları ile Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzey hidroksil grupları arasında bir etkileşim olduğunu göstermiştir (Leong vd. 2001). Bu etkileşim aynı zamanda MNP'nin arap zamkı ile yüzey modifikasyon mekanizmasını da açıklamıştır.



Şekil 3. FTIR spektrumları (a) MNP'ler, (b) AZ-MNP'ler ve (c) AZ.

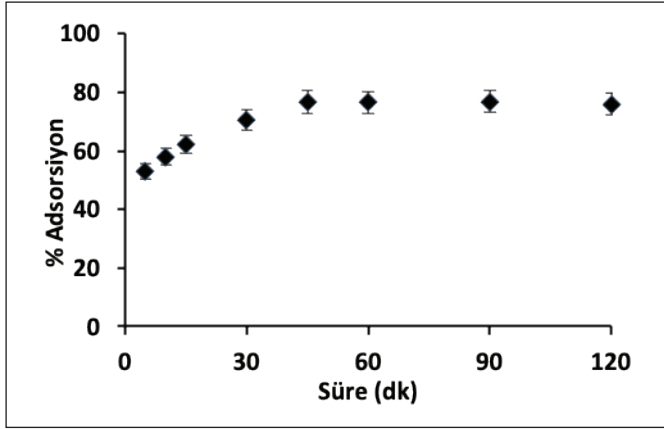
3.2. Temas Süresi ve Kinetik Değerlendirmenin Etkisi

Sulu çözeltilerden kromat iyonlarının uzaklaştırılması için AZ-MNP adsorban madde olarak kullanılmıştır. İlk olarak, adsorpsiyon dengesine ulaşmak için gereken süre belirlenmiştir. Temas süresinin bir fonksiyonu olarak Cr(VI)'nın AZ-MNP tarafından adsorpsiyonu Şekil 4'te gösterilmektedir. Tipik deneyler oda sıcaklığında, pH 1,40 ve 52 mg/L 'lik bir başlangıç kromat iyonu konsantrasyonu koşullarında gerçekleştirildi. Adsorban yapısında bozulmalarında meydana geldiği için daha önceki çalışmalar baz alınarak kullanılan sabit bir çalkalama hızında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Can vd. 2009; Akın 2023). AZ-MNP için adsorpsiyon dengesine 45 dakikada ulaşıldığı görülmüştür.

Barassi vd. (2009) göre adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel grubun konsantrasyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik model aracılığıyla kimyasal soğurma hızının değerlendirilmesine izin verir. Bu nedenle, deneysel veriler Denklem (1) (Ho ve McKay 1999) göre değerlendirilmiştir.

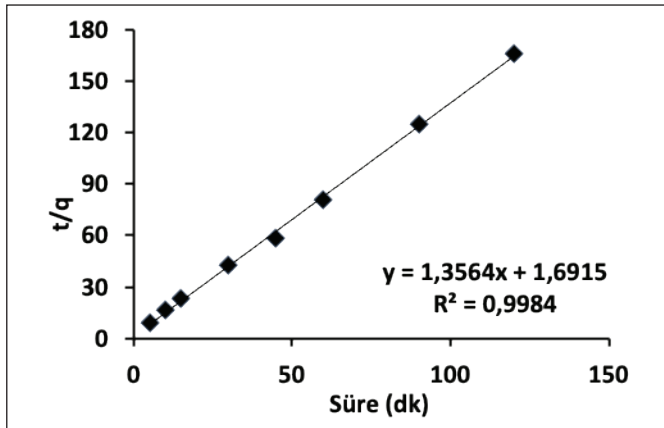
$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (1)$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla dengede ve t zamanında (dk) tutulan Cr(VI) miktarları (mg/g) olduğunda, k_2 yalancı ikinci dereceden kemisorpsiyon hız sabitidir ($g/(mg \cdot dk)$). İncelenen konsantrasyonlar için hız sabiti (k_2) ve teorik denge adsorpsiyon kapasiteleri, q_e (hesaplanan), yalancı ikinci



Şekil 4. Temas süresinin AZ-MNP tarafından Cr(VI) tutumuna etkisi (Cr(VI)'nin başlangıç konsantrasyonu): 52 mg/L; AZ-MNP miktarı: 2 g/L; çözelti pH: 1,40, sıcaklık : 25±1 °C, çalkalama hızı: 200 rpm, Tekrarlanan ölçüm sayısı(n): 3).

dereceden kinetik modelin lineer çizimlerinin eğiminden ve kesişme noktasından hesaplandı ve Çizelge 1'de verilmiştir. Belirlenen (R^2) ve teorik ve deneysel q_e değerleri, Cr(VI)'nin AZ-MNP tarafından adsorpsiyonunun ikinci dereceden tipte reaksiyon kinetiğini takip ettiğini gösterdi (Çizelge 1). Cr(VI)'nin AZ-MNP üzerindeki ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği Şekil 5'de verilmiştir.



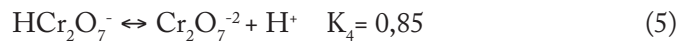
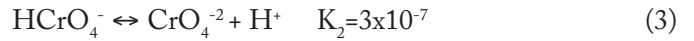
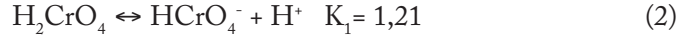
Şekil 5. AZ-MNP'de Cr(VI)'nin yalancı ikinci dereceden kinetiği.

3.3. pH'nın Etkisi

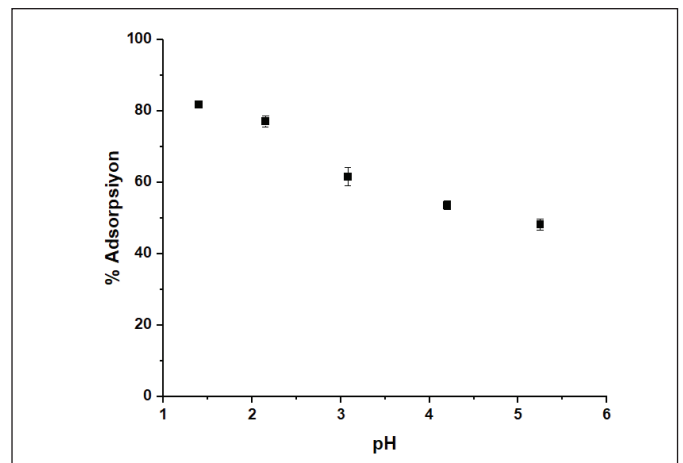
Denklem 2-5'de görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerde pH ve konsantrasyona bağlı olarak çeşitli anyonik formlarda ($Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} ve $HCr_2O_7^-$) bulunduğu bilinmektedir. CrO_4^{2-} anyonu bazik veya hafif asidik çözeltilerde hakimdir. Ayrıca, Cr(VI) konsantrasyonu yaklaşık 1000 mg/L'yi aştığında, $Cr_2O_7^{2-}$ asidik sulu çözeltide $HCrO_4^-$ anyonuna dönüşür (Pehlivan ve Çetin 2009).

Çizelge 1. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için sorpsiyon hızı sabiti değerleri.

Yalancı ikinci dereceden	q_e (mg g ⁻¹)	6,510
	R^2	0,9984
	k_2	0,463



Her iki denkleme göre (2 ve 5) ve K değerleri, pH 6'da Cr(VI) konsantrasyonu 1×10^{-3} M'ye eşit veya daha az olduğunda, Cr(VI)'nin yaklaşık %75'i $HCrO_4^-$ ve %25'i CrO_4^{2-} olarak bulunur (Saha vd. 2004). Asidik bir çözeltide, Cr(VI) konsantrasyonu 0,02 M'den küçük olduğunda, $HCrO_4^-$ ve Cr(VI) konsantrasyonu 0,02 M'den büyük olduğunda, $Cr_2O_7^{2-}$ baskın türdür (Agrawal vd. 2008). Ayrıca $Cr_2O_7^{2-}$, asidik sulu çözeltide $(1,26-1,74) \times 10^{-2}$ M'dan daha düşük bir toplam Cr(VI) konsantrasyonunda $HCrO_4^-$ 'ye dönüşmektedir (Bhowal ve Datta 2001). Besleme fazının başlangıç pH'ının AZ-MNP tarafından Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisini araştırmak için, deneyler 1,40; 2,20; 3,10; 4,20; 5,20 ve 6,20 başlangıç pH'larında gerçekleştirildi. Her pH ölçümü için $\pm 0,1$ 'lik bir pH sapması gözlemlendi. Şekil 6'da verilen sonuçlarda, $HCrO_4^-$ ve AZ-MNP arasındaki etkileşimin dolayısıyla Cr(VI) adsorpsiyonunun 1,40'lık bir başlangıç pH'ında en yüksek adsorpsiyon verimliliğinde olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'in etkisi (Cr(VI)'nin başlangıç konsantrasyonu): 52 mg/L; AZ-MNP miktarı: 2 g/L; temas süresi: 45 dk.; sıcaklık : 25±1 °C, çalkalama hızı: 200 rpm; n:3).

3.4. Cr(VI) Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun krom uzaklaştırılması üzerindeki etkisi, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu pH 1,40 ($\pm 0,1$) ve 45 dakikada denge süresinde değiştirilerek incelendi. Adsorpsiyon izotermelerinin analizi tasarım amaçları için önemlidir. Bu nedenle deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich izotermelerini içeren iyi bilinen adsorpsiyon izoterm modelleri ile analiz edilmiştir.

Langmuir izotermi, adsorpsiyon yüzeylerinin tek tabakalı kaplamasını modeller ve adsorpsiyonun adsorbanın yapısal olarak homojen bir yüzeyinde gerçekleştiğini varsayar. Bu izoterm Denklem olarak verilir. (6) (Langmuir 1916; Selimoğlu 2023).

$$q_e = Q_o \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (6)$$

Langmuir izoterm modelinin lineer formu Denklem.(7);

$$C_e/q_e = (1/Q_o \cdot b) + (C_e/q_e) \quad (7)$$

Burada C_e , Cr(VI) iyonunun dengedeki konsantrasyonu (mg/L), Q_o adsorbanın tek tabaka kapasitesi (mg/g) ve b, Langmuir sorpsiyon sabitidir (L/mg). C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği düz bir çizgi verir (Şekil 7A) ve Q_o ve b değerleri sırasıyla grafiğin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanabilir.

Freundlich denklemi, çok katmanlı sorpsiyonu modellemek ve heterojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon için türetilmiştir. Freundlich modeli Denklem olarak formüle edilir. (8) (Freundlich 1906).

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Freundlich denkleminin lineerleştirilmiş formu aşağıdaki denklemle verilir:

$$\log q_e = \log k + (1/n) \log C_e \quad (9)$$

Burada; C_e denge konsantrasyonu (mg/L) olduğunda, k kabaca adsorpsiyon kapasitesinin [(mg/g)(mg/L)^{-1/n}] bir göstergesidir ve n ampirik bir parametredir. Denklem(9)'a göre $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiği bir doğru verir (Şekil 7B) ve sırasıyla k ve n değerleri bu düz çizginin kesişme noktasından ve eğiminden hesaplanır.

Her bir model için izoterm sabitleri ve R² değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. R² değerleri karşılaştırıldığında, AZ-MNP tarafından Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli ile daha iyi tanımlanabileceği sonucuna varılabilir.

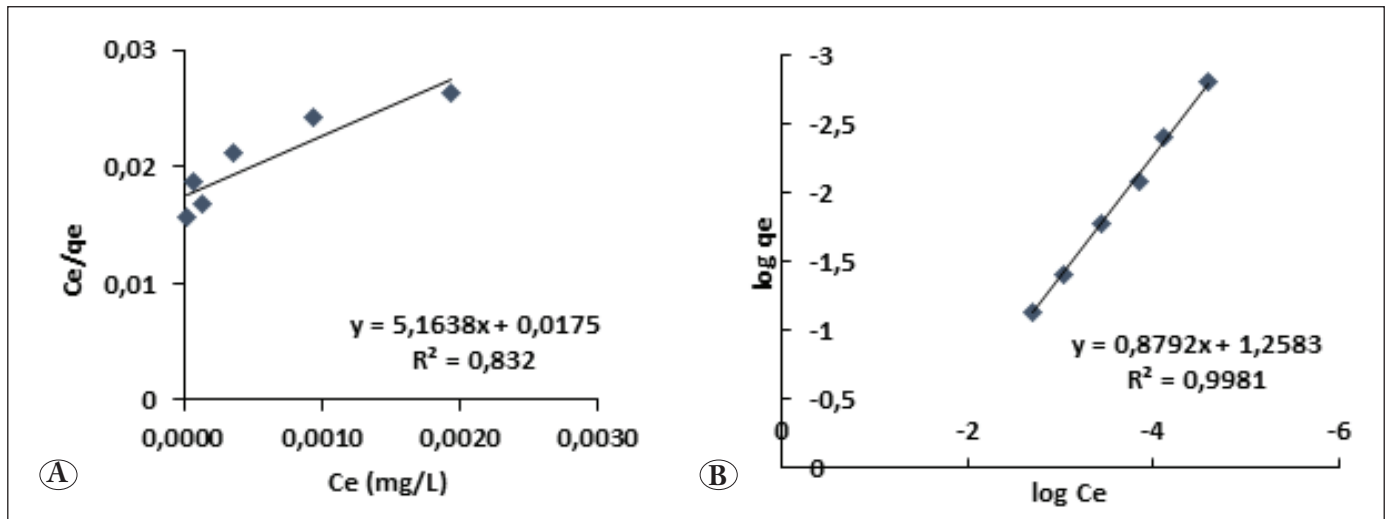
3.5. Adsorban Miktarının Etkisi

AZ-MNP miktarındaki bir artış, Cr(VI)'nın adsorpsiyon miktarını arttırmıştır (Şekil 9). Bu, daha yüksek adsorban miktarının daha düşük q değerleri ile sonuçlanacağı beklentisiyle tutarlıdır. Arap zamkı konsantrasyonu, yüzey bölgesi yoğunluğu aracılığıyla AZ-MNP konsantrasyonu ile ilişkilidir (Sujana vd. 1998). Bu nedenle, adsorban miktarı arttıkça giderim artarken, q azalmıştır.

3.6. Sıcaklığın Etkisi

Serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler Denklemler kullanılarak hesaplanabilir. (10-12) burada Kc, sırasıyla AZ-MNP ve çözeltideki metal iyonunun denge konsantrasyonlarının oranından kaynaklanan denge sabitidir (Göde ve Pehlivan 2005). Karışımın sıcaklığı 25 ila 65 °C arasında değişmiştir.

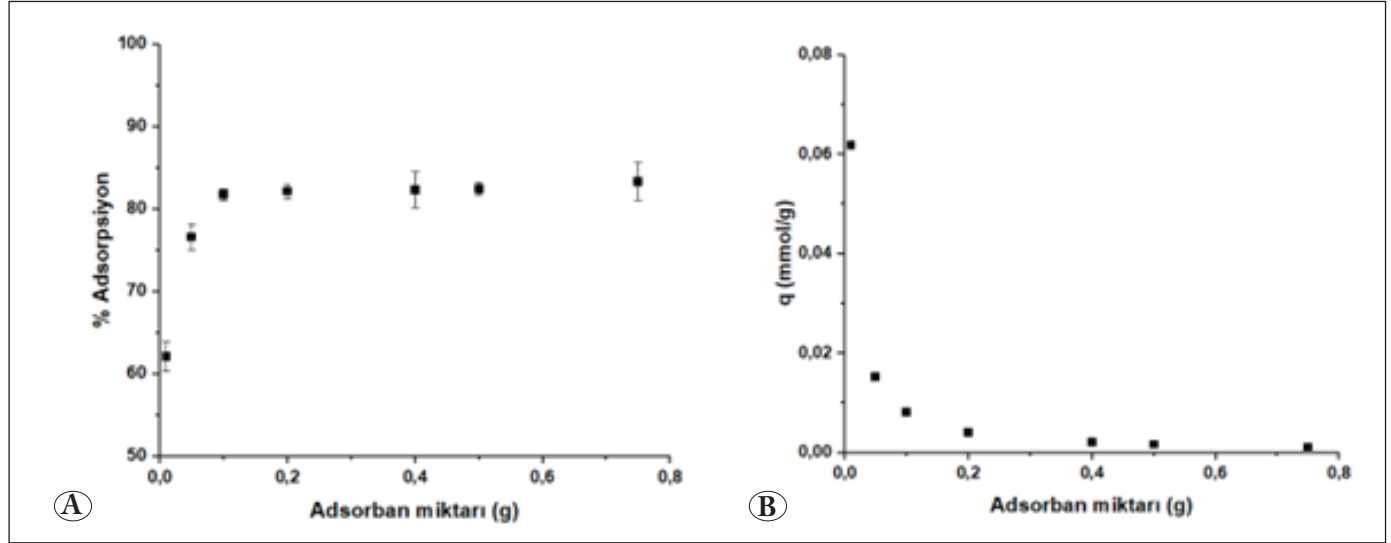
$$K_c = C_{Ae} / C_e \quad (10)$$



Şekil 7. AZ-MNP için A) Langmuir izoterm grafiği ve B) Freundlich izoterm grafiği sırasıyla.

Çizelge 2. AZ-MNP tarafından sulu çözeltiden Cr(VI)'nın tutumu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.

	Langmuir modeli		R ²	Freundlich modeli		R ²
	Q ₀	b		k	n	
AZ-MNP	0,194	11,06	0,83	18,12	1,14	0,99

**Şekil 8.** A) AZ-MNP miktarı ile Cr(VI) tutumu değişimi (%), B) AZ-MNP miktarı ile tutulan Cr(VI) mol miktarı değişimi (Cr(VI) konsantrasyonu: 52 mg/L, çözeltinin başlangıç pH'ı: 1,4(±0,1), temas süresi: 45 dk.; sıcaklık: 25±1 °C; çalkalama hızı: 200 rpm).**Çizelge 3.** AZ-MNP'de Cr(VI) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

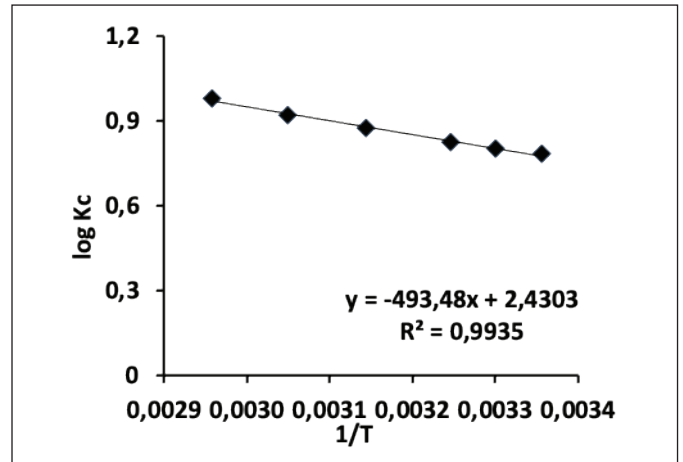
	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/K.mol)
T=298,5 K	-4056,540		
T=303,5 K	-4198,882		
T=308,5 K	-4465,246	8846,5646	0,0245
T=318,5 K	-4834,664		
T=328,5 K	-5263,488		
T=338,5 K	-5873,486		

$$\Delta G^\circ = -R.T.In K_c \quad (11)$$

$$\log K_c = [\Delta S^\circ / 2.303.R] - [\Delta H^\circ / (2.303.R.T)] \quad (12)$$

Burada C_e çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L) ve C_{Ac} dengedeki katı faz konsantrasyonudur (mg/L). ΔG° , ΔH° ve ΔS° sırasıyla serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleridir. ΔG° Denklem ile hesaplanabilir (10). ΔH° ve ΔS° , $\log K_c$ 'ye karşı 1/T grafiğinden hesaplanabilir (Şekil 9 ve Denk.(11)) ve Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3'te gösterildiği gibi; AZ-MNP için pozitif ΔH° değerleri endotermik reaksiyonun meydana geldiğini gösterir.

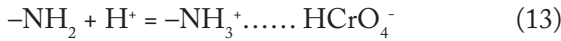
**Şekil 9.** Cr(VI)'nın sıcaklığın bir fonksiyonu olarak AZ-MNP üzerindeki denge sabitleri.

ΔS° 'nin pozitif değeri, AZ-MNP'de Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonu sırasında katı-çözelti arayüzünde artan rastgeleliği gösterdi. Adsorbat türleri tarafından yer değiştiren adsorplanmış su molekülleri, adsorban iyonlarının kaybettiğinden daha fazla translasyonel enerji kazanır ve böylece sistemde rastgeleliğin yaygınlaşmasına izin verir. ΔG° 'nin negatif değerleri, AZ-MNP tarafından sorpsiyon işlemleri-

nin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi. Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla birlikte ΔG° değerlerindeki azalma, AZ-MNP tarafından adsorpsiyonun daha yüksek sıcaklıklarda daha spontane olduğunu gösterdi (Çizelge 3). Cr(VI) adsorpsiyonu artan sıcaklıkla artar.

3.7. AZ-MNP'de Cr(VI) İyon Adsorpsiyonunun Mekanizması

Çözelti pH'ı (Şekil 6) ile adsorpsiyon özelliklerindeki değişiklik, AZ-MNP'nin katı-çözelti arayüzünde gerçekleşebilen ana karakteristik reaksiyonları gösteren aşağıdaki denklemlerle daha açık bir şekilde açıklanabilir:



AZ-MNP'nin yapısında bulunan amin gruplarının ilgili çözeltilerindeki protonasyon ve deprotonasyon reaksiyonları Denk. (13 ve 14) verilmiştir. Denk. (14) kromat iyonlarının amin grupları ile yüzey komplekslerinin oluşumunu göstermektedir. Denklemdaki reaksiyon (13), amin gruplarının daha düşük pH değerlerinde $-\text{NH}_3^+$ oluşturmak üzere protonlanmasını desteklemiştir. Ayrıca, HCrO_4^- ile AZ-MNP'nin yüzeyleri arasındaki elektrostatik itme, yüzeyde daha fazla $-\text{NH}_3^+$ bölgesi oluşmasıyla arttı. Tüm bu etkiler, azalan çözelti pH değerleri ile AZ-MNP üzerindeki HCrO_4^- adsorpsiyonunun azalmasına neden olacaktır. Öte yandan, çözelti pH'ının artmasıyla Denk. (13) sola doğru ilerleyerek AZ-MNP'nin yüzeyindeki kromat iyonu adsorpsiyonu Denk. (14) görüldüğü gibi gerçekleşirken adsorpsiyon kapasitesi azalır.

4. Sonuç ve Öneriler

Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüzeyinin arap zamkı ile değiştirilmesiyle elde edilen adsorban ile sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılması araştırılmıştır. AZ-MNP eldesinde arap zamkının karboksilik grupları ile Fe_3O_4 'ün yüzeyindeki hidroksil grupları arasındaki etkileşim yoluyla modifikasyonu sağlanmıştır. Elde edilen adsorban maddenin TEM ve FTIR yöntemleri ile karakterizasyon işlemleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon hızı, iç difüzyon direncinin olmaması nedeniyle 45 dakika içinde dengeye ulaşacak kadar hızlı ve hem MNP hem de AZ-MNP için adsorpsiyon kapasiteleri, çözelti pH'ının düşmesiyle arttığı ve en yüksek adsorpsiyon oranının pH 1,4'de olduğu görülmüştür. Literatüre kazandırılan çalışmalar incelendiğinde MNP ile metal adsorpsiyon çalışması çok fazla iken AZ-MNP ile sadece bakır adsorpsiyonu incelenmiş ve

adsorpsiyon kapasitesinin, Langmuir adsorpsiyon sabiti ve entalpi değişimleri sırasıyla 38,5 mg/g, 11,5 mg/L ve 9,4 kJ/mol 9,1 mg/g olarak bulunmuşlardır (Banerjee ve Chen 2007). Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden AZ-MNP ile adsorpsiyon çalışması sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir adsorpsiyon sabiti ve entalpi değişimleri sırasıyla 0,194 mg/g, 11,06 mg/L ve 9,4 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Yazar katkısı:

İlker Akin: Çalışmayı planlamış, tasarlamış ve deneysel verileri elde etmiştir.

Egemen Foto: Çalışmada karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmiş ve hakkında verileri analiz etmiştir.

5. Kaynaklar

- Akin, İ., Zor, E., Bingöl, H. 2023. GO@ Fe_3O_4 katkılı polimerik kompozit membranların hazırlanması ve karakterizasyonu, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 5(2), 38-52. <https://doi.org/10.47112/neufmbd.2023.8>
- Akin, İ., 2023. Preparation of chitosan microcapsules containing modified graphene oxide and investigation of water treatment performance. Chemical Papers, İn press. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03222-3>
- Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Ersoz, M., Cengelöglu, Y. 2012. Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud. Journal of Hazardous Materials, 235-236, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.024>
- Agrawal, A., Pal, C., Sahu, KK. 2008. Extractive removal of chromium (VI) from industrial waste solution, Journal of Hazardous Materials, 159, 458-464. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.121>
- ATSDR, 2000. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch (ATSDR), Toxicological profile for chromium, ATSDR, Atlanta, USA, 1-157.
- Banerjee, SS., Jayaram, RV., Joshi, MV. 2004. Removal of Cr(VI) and Hg(II) from aqueous solutions using fly ash and impregnated fly ash, Separation Science and Technology, 39, 1611-1629. <https://doi.org/10.1081/ss-120030778>
- Banerjee, SS., Chen, DH. 2007. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 147, 792-799. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.079>
- Barassi, G., Valdés A., Araneda C., Basualto C., Sapag J., Tapia C., Valenzuela F. 2009. Cr(VI) sorption behavior from aqueous solutions onto polymeric microcapsules containing a long-chain quaternary ammonium salt: Kinetics and thermodynamics analysis, Journal of Hazardous Materials, 172, 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.167>

- Bhowal, A., Datta, S. 2001.** Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, 188, 1–8. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)00586-x](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00586-x)
- Can, K., Ozmen, M., Ersoz, M. 2009.** Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 71, 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.01.02>
- Çınar Acar, B., Yüksekdağ, Z. 2023.** Deri Endüstrisinde Krom Kullanımı ve Biyolojik Yöntemlerle Krom Giderimi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(1): 1006–1029. <https://doi.org/10.47495/okufbed.1089874>
- EPA, 1990.** Environmental Protection Agency, Environmental Pollution Control Alternatives, EPA/625/5-90/025, EPA/625/4-89/023, Cincinnati, USA.
- Freundlich, HMF. 1906.** Über die adsorption in losungen, *Journal of Physical Chemistry*, 57A, 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Gode, F., Pehlivan, E. 2005.** Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, B119, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.004>
- Groman, EV., Menz, ET., Enriquez, PM., Jung, C., Lewis, JM., Josephson, L. 1996.** Delivery of therapeutic agents to receptors using polysaccharides, United States Patent, 5554386.
- Ho, YS., McKay, G. 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5)
- Keihanfar, M., Mirjalili, BBF., Bamoniri, A. 2023.** Sb(III)/Gum Arabic composite as a new natural-based environmentally green catalyst for the one-pot pseudo-four-component synthesis of 2H-indazolo[2,1-b] phthalazinetriones. *RSC Advanced*, 13, 17869–17873. <https://doi.org/10.1039/d3ra02556j>
- Langmuir, I. 1916.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of American Chemical Society* 38, 2221–2295. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(17\)90938-x](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(17)90938-x)
- Leong, YK., Seah, U., Chu, SY., Ong, BC. 2001.** Effect of gum arabic macro- molecules on surface forces in oxide dispersion, *Colloid and Surface Science*, 182, 263–268. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00826-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00826-8)
- Mao, T., Lin, L., Shi, X., Cheng, Y., Luo, X., Fang, C. 2023.** Research Progress of Treatment Technology and Adsorption Materials for Removing Chromate in the Environment. *Materials*, 16, 2979. <https://doi.org/10.3390/ma16082979>
- Maity, D., Agrawal, DC. 2007.** Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 46. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.00>
- Murlidhara, HS. 1986.** *Advances in Solid-Liquid Separation*, Batelle Press, Columbus Richland, Ohio, ISBN 10: 0851863639 / ISBN 13: 9780851863634
- Pehlivan, E., Cetin, S. 2009.** Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer, *Journal of Hazardous Materials* 163, 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.115>
- Reis, AV., Guilherme, MR., Cavalcanti, OA., Rubira, AF., Muniz, EC. 2006.** Synthesis and characterization of pH responsive hydrogels based on chemically modified arabic gum polysaccharide, *Polymer* 47, 2023–2029. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.058>
- Saha, B., Gill, RJ., Bailey, DG., Kabay, N., Arda, M. 2004.** Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336, *Reactive Functional Polymer*, 60, 223–244. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.03.003>
- Seid, SM., Gonfa, G. 2022.** Adsorption of Cr(V) from aqueous solution using eggshell-based cobalt oxide- zinc oxide nanocomposite. *Environmental Challenges*, 8, 100574. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100574>
- Selimoğlu, F. 2023.** Cr(VI) Adsorption Performance of Commercial Anion Exchange Resin. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23 (2023) 021102 (306–315). <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1224249>
- Sujana, MG., Thakur, RS., Rao, SB. 1998.** Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge, *Journal of Colloid Interface Science*, 206, 94–101. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5611>
- Vijayaraj, AS., Mohandass, C., Joshi, D., Rajput, N. 2018.** Effective bioremediation and toxicity assessment of tannery wastewaters treated with indigenous bacteria, *3 Biotech*, 8(10), 428. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1444-3>
- Weltrowski, M., Martel, B., Morcellet, M. 1996.** Chitosan N-benzyl sulfonate derivatives as sorbents for removal of metal ions in an acidic medium, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 647–654. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960124\)59:4<647](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960124)59:4<647)
- Xanthopoulou, M., Katsoyiannis, IA. 2023.** Enhanced Adsorption of Chromate and Arsenate Ions from Contaminated Water with Emphasis on Polyethylenimine Modified Materials: A Review. *Separations*, 10, 441. <https://doi.org/10.3390/sep-arations10080441>; <https://byjus.com/chemistry/gum-arabic/>