

## Krom(VI) İyonlarının Adsorpsiyonunda Deniz Çayırlarından Üretilen Aktif Karbonun Kullanımı

Kadriye ESEN ERDEN<sup>1\*</sup> 

### Öz

Bu çalışmada, deniz çayırı olarak da bilinen *Posidonia oceanica*'dan elde edilen aktif kömür (PO-AK) adsorban olarak kullanılarak ağır metal Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban dozajı gibi değişen parametreler ışığında incelenmiştir. Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasında çözelti pH'sı önemli bir parametre olup; çalışmada Cr (VI) iyonlarının PO-AK ile adsorpsiyonunda en etkili pH değeri 2.0 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada elde edilen verilerden standart Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ), standart entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve standart entropi ( $\Delta S^0$ ) değerleri hesaplanmış; sırasıyla  $-20.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-32.40 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $-0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecinde sistem sıcaklığının yükselmesiyle adsorpsiyon veriminin düştüğü ve adsorpsiyon reaksiyon mekanizmasının ekzotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. İncelenen konsantrasyon etkisinden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluk göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre gerekli optimum koşullar sağlandığında, sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının gideriminde *Posidonia oceanica*'dan elde edilen aktif kömürün adsorpsiyon kabiliyetinin oldukça yüksek (%98) olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Krom, Adsorpsiyon, Deniz Çayırı, *Posidonia oceanica*, Aktif Karbon

## Use of Activated Carbon Produced from Seagrasses in the Adsorption of Chromium (VI) Ions

### Abstract

In this study, activated carbon (PO-AC) derived from *Posidonia oceanica*, also known as seagrass, was used as an adsorbent to investigate the adsorption of the heavy metal Cr (VI) ions under varying parameters such as contact time, initial concentration, pH, temperature, and adsorbent dosage. pH of the solution is a crucial parameter in the adsorption mechanism of Cr (VI) ions, and the most effective pH value for the adsorption of Cr (VI) ions with PO-AC was found to be 2.0. From the data obtained in the study, the standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ), standard enthalpy ( $\Delta H^0$ ), and standard entropy ( $\Delta S^0$ ) values were calculated as  $-20.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-32.40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and  $-0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. It was determined that the adsorption efficiency decreased with an increase in system temperature and that the adsorption reaction mechanism occurred exothermically. The data obtained from the concentration effect showed compliance with both Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. According to the results obtained from this study, it was found that the adsorption ability of activated charcoal obtained from *Posidonia oceanica* in the removal of Cr (VI) ions from aqueous solutions is quite high (98%) when the necessary optimum conditions are provided.

**Keywords:** Chromium, Adsorption, Seagrass, *Posidonia oceanica*, Activated Carbon

<sup>1</sup>Kocaeli Üniversitesi, Uzunçiftlik Nuh Çimento Meslek Yüksekokulu, Kocaeli, Türkiye, [kadriye.erden@kocaeli.edu.tr](mailto:kadriye.erden@kocaeli.edu.tr)

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 01.08.2024

Kabul/Accepted: 13.12.2024

Yayın/Published: 15.12.2024

## 1. Giriş

Atıksulardan toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması, önemli ve yaygın bir araştırma konusudur. Atıksu arıtımında önemli bir odak noktası olan ağır metallere biri de kromdur. Doğal sularda daha yaygın olarak Cr (III) ve Cr (VI) olmak üzere iki farklı oksidasyon basamağında bulunabilen kromun üç değerlikli hali daha kararlı ve daha az zehirli iken, altı değerlikli kromun neden olduğu toksisite yüksektir ve bu sebeple, bu kirletici maddenin boşaltım seviyesinin azaltılmasına öncelik verilmektedir (Gardea-Torresdey ve ark., 2000).

Krom; tekstil, metalik kaplama, metalurji, cam yapımı, tabaklama ve seramik endüstrisi gibi birçok endüstriyel süreçte yaygın olarak kullanılan bir metaldir (Wang ve ark., 2023, Miretzky ve Cirelli, 2010). Tabaklama, elektrokaplama, boya, tekstil endüstrileri vb. endüstriyel atıklar maksimum kirletici seviyesinin üzerinde krom türleri içerir (Karthikeyan ve ark., 2005).

Cr (VI)'nın endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmasında araştırmacılar filtreleme (Gu ve ark., 2023), kimyasal çöktürme (Li ve ark., 2022), adsorpsiyon (Algarni ve ark., 2024), ters ozmoz (Gaikwad ve Balomajumder, 2017), membran sistemleri (Yu ve ark., 2023) ve iyon değiştirme prosesleri (Edebalı ve Pehlivan, 2010) üzerinde durmaktadır. Bu tekniklerin, yüksek enerji tüketimi ve yüksek maliyeti gibi dezavantajları vardır (Fang ve ark., 2021). Düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon metodu ile sulardan ağır metallere giderimi hem ekonomik hem de etkili bir yol olarak öne çıkmaktadır. Bu amaçla yaygın kullanılan adsorban malzemelerden zeolit, selüloz, grafen oksit, reçineler, karbon nanotüpler, sentetik polimerler, nanokompozitler ve aktif karbon öne çıkmaktadır (Pakade ve ark., 2019). Birçok araştırmacı Cr (VI)'yı etkili sonuçlarla uzaklaştırmak için aktif karbon kullanmıştır. Aktif karbon adsorbanlar, düşük maliyetli basit üretim süreçleri, gözenekli ve geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olmaları, yüksek kimyasal kararlılıkları, hidroksil ve karboksil gibi fonksiyonel grupları ve toksik olmama gibi mükemmel özellikleri ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Su ve ark., 2019). Aktif karbon üretiminde kömür ve lignoselülozik biyokütle gibi çevresel atık malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Ramazanoğlu ve ark., 2023).

Bu çalışmada deniz çayırlarından üretilen yeni bir aktif karbon adsorban malzemenin (PO-AK) sulu çözeltilerden Cr (VI) 'nın uzaklaştırılmasındaki kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorban malzemenin etkinliği pH, sıcaklık, parçacık boyutu, temas süresi, adsorban dozajı, başlangıç konsantrasyonu gibi değişen deneysel parametrelerle değerlendirilmiştir. Adsorbanın Cr (VI)'ya karşı adsorpsiyon davranışını analiz etmek için termodinamik parametreleri hesaplanmış ve adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur.

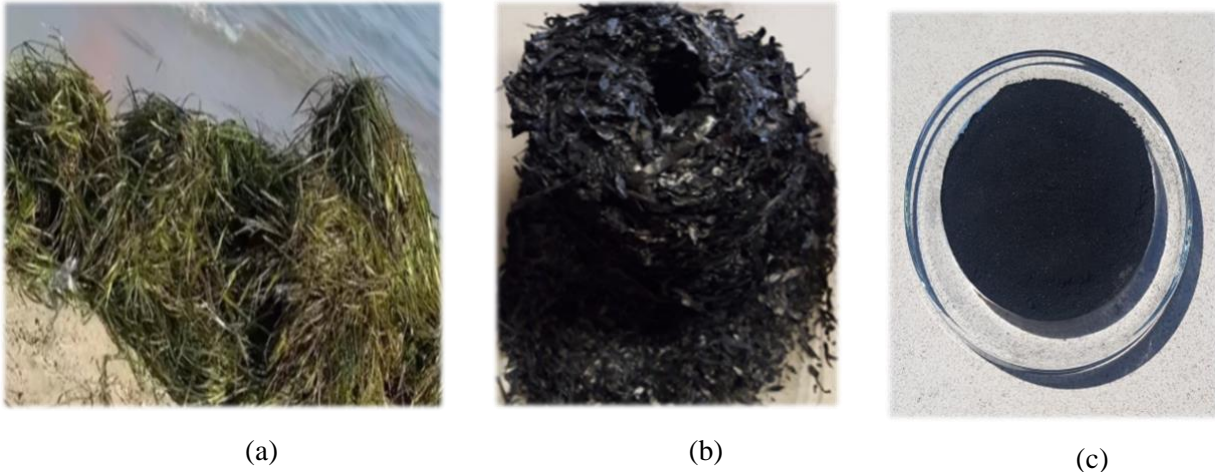
## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kimyasallar

Çalışmada potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ), 1,5-difenil karbazit,  $H_2SO_4$ , NaOH, HCl kimyasalları kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck (Almanya) firmasından temin edilmiş olup, analitik kalitededir. Standart stok Cr (VI) çözeltisi Potasyum dikromat kullanılarak  $1000mg L^{-1}$  derişiminde hazırlanmış, kesikli adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere değişen konsantrasyonlardaki çözeltiler stok çözeltinin saf suyla seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Çözelti pH'larının ayarlanması için  $0.1mg L^{-1}$ 'lik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Cr (VI)'nın spektrofotometrik analizinde kullanılan indikatör çözeltisi 0.25g 1.5 difenil karbazitin 50ml ethanolde çözülmesinin ardından 100ml'ye saf su ile tamamlanmasıyla elde edilmiş, bu çözelti 1 hafta buzdolabında saklanarak kullanılmıştır.

### 2.2. Aktif Karbonun Hazırlanması

Ege Denizi kıyılarında birikmiş olan *Posidonia oceanica* (Şekil 1.a) toplanıp, laboratuvarda bol su ile tuzluluğu giderilene kadar yıkandıktan sonra  $100\pm 5^\circ C$  sıcaklıktaki fırında kurutuldu. Kurutulan *Posidonia oceanica* reaktör kabına alınarak  $600^\circ C$  sıcaklıkta karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Reaktörden çıkan katran ve odun sirkesinin ardından otuz dakika boyunca reaktör içerisine su buharı gönderilerek fiziksel aktivasyon gerçekleştirildi. İşlem sonunda %76.65 kütle kaybıyla 140.10 g aktif karbon elde edildi (Şekil 1.b). Üretilen adsorban malzeme (PO-AK) mekanik olarak öğütüldü (Şekil 1.c) ve değişen göz açıklıklarında eleklerden elenerek farklı parçacık boyutlarına sahip ( $<20$ ,  $[20-63]$ ,  $>63$ ,  $<70$  ve  $>125\mu m$ .) adsorban malzemeler elde edildi.



Şekil 1. (a) *Posidonia oceanica* (b, c) *Posidonia oceanica*'dan elde edilen aktif karbon

### 2.3. Kullanılan Cihazlar

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında Nuve ST402 model termostatlı çalkalayıcı banyosu kullanıldı. Çözelti pH'ları, WTW Mikroprocesssor marka pH metre kullanılarak ayarlandı. Numuneler, Hettich Zentrifügen Universal 16A marka dijital santrifüj kullanılarak santrifüj edildi. Çözeltideki Cr (VI) konsantrasyonlarını belirlemek için bir Shimadzu UV-Vis 1601 Modeli UV spektrofotometresi kullanıldı.

### 2.4. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

0.1 g adsorbanın eklendiği bir polietilen (PE) şişeye 10 mL Cr (VI) çözeltisi ilave edilerek, termostatlı çalkalayıcı su banyosunda sabit bir sıcaklıkta ile karıştırıldı. Belirli sürelerde çalkalandıktan sonra adsorban, santrifüjleme yoluyla kalan çözülden ayrıldı ve adsorbe edilen Cr (VI) iyonlarının miktarı, difenil karbazit metodu (ASTM, 2017) ile 540 nm'de spektrofotometrik olarak analiz edildi.

Cr (VI) iyonlarının adsorptif olarak giderilmesi, farklı deneysel parametreler üzerinde yoğunlaşarak kesikli modda incelendi. İncelenen parametreler şunlardır: pH (2.0-7.0), başlangıç çözeltisindeki Cr (VI) konsantrasyonu (500–1000 mg L<sup>-1</sup>), adsorban dozajı (0.01–0.5 g/10 mL), parçacık boyutu (<20 – >125µm), sıcaklık (293–313 K) ve temas süresi (5-90dk).

### 2.5. Veri Analizi

Denge halinde çözültide bulunan Cr (VI) iyonu miktarları Eşitlik (1)'den hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Bu denklemdeki  $C_0$  adsorpsiyon öncesi çözültideki Cr (VI) iyonu konsantrasyonunu (mg L<sup>-1</sup>),  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözültide dengedeki Cr (VI) iyonu konsantrasyonunu (mg L<sup>-1</sup>) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon deney sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Bu modellerdeki sabit değerler aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

*Langmuir izoterm denklemi:*

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}b} + \frac{C_e}{q_{mak}} \quad (2)$$

Bağıntıda kullanılan simgelerden  $C_e$  çözelti içindeki Cr (VI) iyonlarının denge derişimini (mg L<sup>-1</sup>),  $q_e$  adsorban üzerine adsorplanmış Cr (VI) iyonlarının miktarını (mg g<sup>-1</sup>),  $q_{mak}$  ve  $b$  sırasıyla

adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon enerjisi ifade etmektedir (Langmuir, 1918).

*Freundlich izoterm denklemi:*

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (3)$$

Freundlich bağıntısındaki  $K_F$  ve  $n_F$  sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitleridir (Freundlich 1906).

*Temkin izoterm denklemi:*

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (4)$$

Bu bağıntıdaki  $A_T$  ve  $B_T$  sırasıyla maksimum bağlanma enerjisine ve adsorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabitlerini,  $R$  evrensel gaz sabitini ve  $T$  mutlak sıcaklığı simgelemektedir (Nizam ve ark., 2024).

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan bağıntılar eşitlik (5) ve (6)'da verilmiştir (Khan ve ark. 1995).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Yukarıdaki bağıntılardaki  $K_d$  adsorban üzerinde adsorplanan Cr (VI) iyonlarının dağılım katsayısını ( $\text{mL g}^{-1}$ ),  $K$  mutlak sıcaklığı,  $R$  evrensel gaz sabitini  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G$  sırasıyla entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisini, ifade eder.

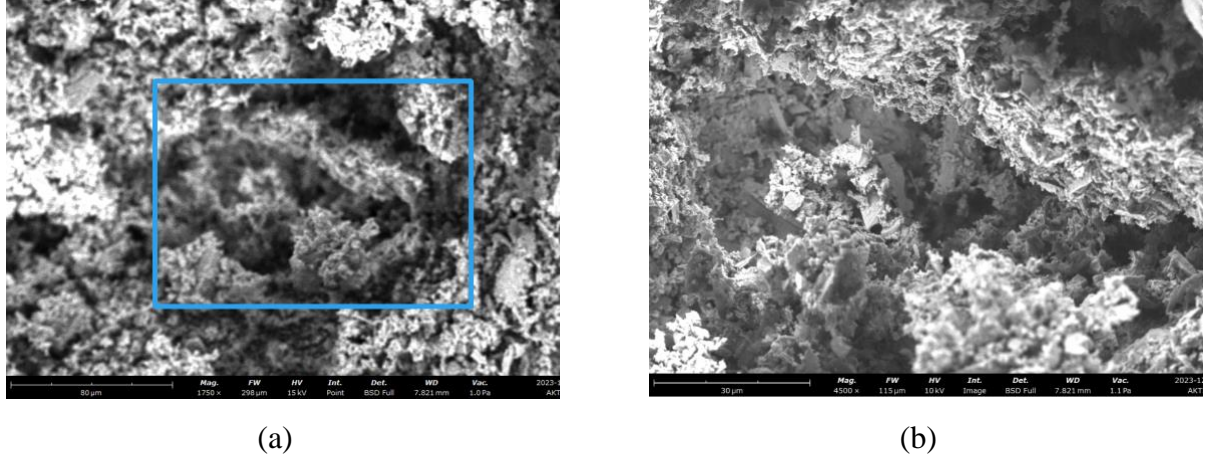
### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Karakterizasyon

Hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yüzey morfolojisi Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi kullanılarak belirlendi. Aktif karbon numunesinin yüzey morfolojisi ve element bileşimi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak değerlendirildi.

Aktif karbon adsorbanın gözenek boyutları, gözenek hacimleri ve BET yüzey alanları, bir gözeneklilik analizörü (ASAP 2020 Micromeritics Instrument Company) kullanılarak  $\text{N}_2$  adsorpsiyonu ile belirlendi. Adsorbanın yüzey alanı  $309.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. BJH yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen gözenek analizine göre, kümülatif gözenek hacminin  $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve ortalama gözenek çapının  $4.23 \text{ nm}$  olduğu belirlenmiştir. Test sonuçları adsorban malzemenin değişen gözenek boyutları sergilediği göstermiştir. SEM fotoğraflarına göre adsorban malzeme hem makro hem de mezo gözenekli bir yapıya sahiptir (Şekil 2). Adsorbanın elemental bileşimi Enerji

Dispersiv Spektrometri (EDS) kullanılarak analiz edilmiş, sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aktif karbonun karbonizasyon işleminin gerçekleştiğini söylemek mümkündür.



Şekil 2. PO-AK'ın SEM görüntüleri (a) 1750X (b) 4500X

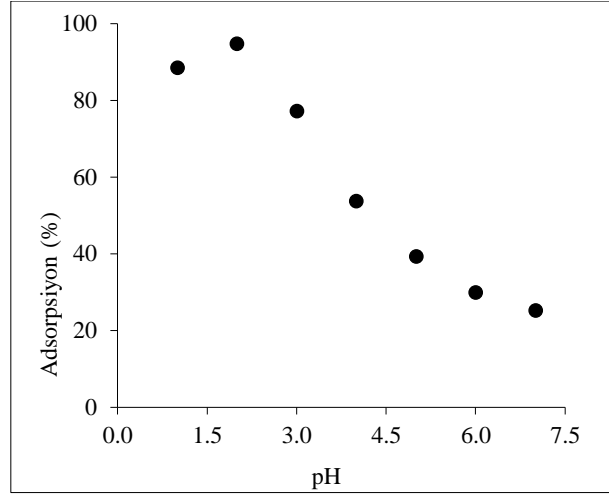
Tablo 1. PO-AK'ın elemental analiz sonuçları

Element adı	Ağırlıkça %
Karbon	48.7
Oksijen	28.0
Kalsiyum	15.5
Magnezyum	3.8
Klor	2.5
Sodyum	1.5

### 3.2. pH Etkisi

Metal iyon adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir parametre olan çözelti pH'ı, adsorbanın yüzey yük yoğunluğunu ve metalik türlerin yük durumunu belirler (Rao ve ark., 2002). Cr (VI) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi araştırılırken 100mg L<sup>-1</sup> derişimde başlangıç çözeltisi ile 0.1g/10mL adsorban dozunda, 25°C sabit sıcaklıkta 30 dakikalık temas süresi ile pH 1-7 aralığında çalışılmıştır. Adsorpsiyon yüzdesinin pH'a bağlı değişimini veren Şekil 3'te görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon yüzdesi %94.7 ile pH 2'de görülürken, pH'taki artış ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi hızla azalmaktadır. Benzer çalışmalar yapan pek çok araştırmacı (Mohan ve ark. 2005; Malkoç ve ark., 2006; Tewari ve ark., 2005; Bajpai ve ark., 2004; Karthikeyan ve ark. 2005; Bayramoğlu ve ark. 2005; Masuku ve ark., 2024) Cr (VI)'nın adsorpsiyonunun pH'nin düşmesiyle arttığını ve pH 2.0 değerinde en yüksek olduğunu bulmuştur. Cr (VI) sulu çözeltide HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup> gibi oksianyonlar şeklinde bulunur (Tewari ve ark., 2005). Düşük pH değerlerinde (1-2) adsorbanın yüzeyi pozitif yüklü iken Cr (VI) esas olarak HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>7</sub><sup>2-</sup> gibi negatif yük yoğunluklu

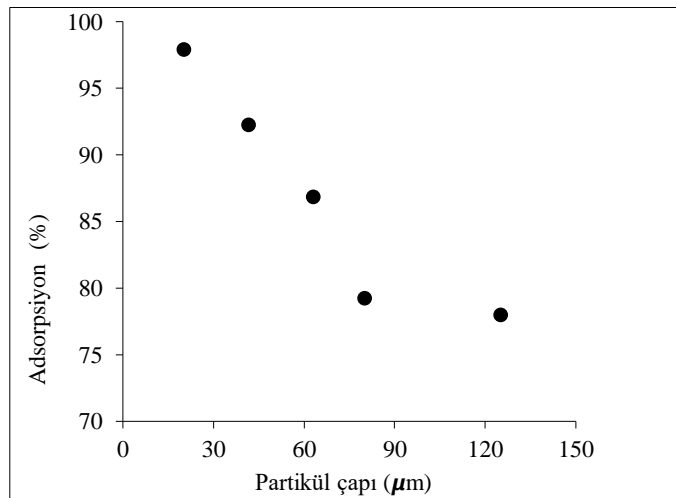
türlerden oluşur (Anah ve Astrini, 2017). pH değerinin artmasıyla Cr (VI) adsorpsiyonunun azalması, adsorban yüzeyinde adsorbe edilen  $\text{CrO}_4^{2-}$  ve  $\text{OH}^-$  anyonları arasındaki ikili rekabette  $\text{OH}^-$ 'in baskın olmasından kaynaklanmaktadır (Lin ve ark. 2014).



Şekil 3. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna pH'nin etkisi

### 3.3. Partikül Boyutunun Etkisi

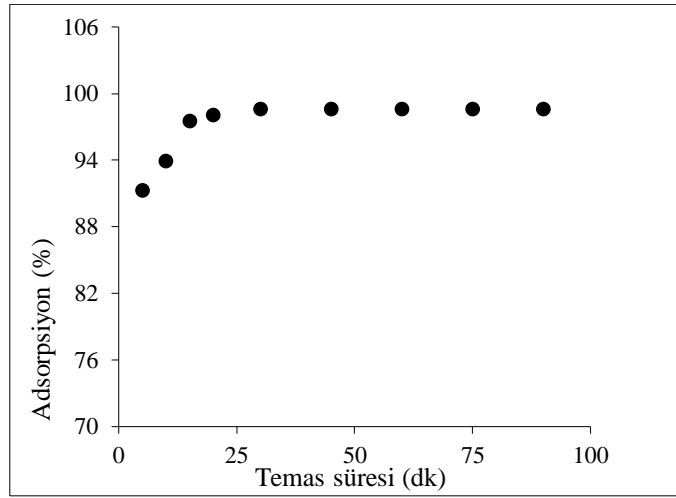
Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, adsorpsiyon verimi spesifik yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da genişleyeceğinden adsorpsiyonu hızlanacaktır. Deneysel çalışmalar 5 farklı partikül çapına sahip (<20, 20–63, >63, <70, ve >125 $\mu\text{m}$ ) adsorban malzeme ile sabit deneysel koşullar altında (Çözelti pH'sı 2.0, derişimi 500mg L<sup>-1</sup>, sıcaklık 25°C, temas süresi 30dk) tekrarlanmıştır. Şekil 4'te görüldüğü üzere, 20  $\mu\text{m}$ 'den küçük partikül çapına sahip adsorban malzeme ile 30 dakikada %98 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.



Şekil 4. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna partikül çapının etkisi

### 3.4. Temas Süresinin Etkisi

Adsorban madde miktarı 0.10 g ve Cr (VI) iyonlarının başlangıç konsantrasyonları 500 mg L<sup>-1</sup> sabit tutularak; 5-90 dakikalık karıştırma sürelerinde, deneyler tekrarlanmış ve optimum karıştırma süreleri tespit edilmiştir (Şekil 5). Temas süresi arttıkça Cr (VI) iyonunun adsorpsiyon yüzdesi artmakta, 30 dakikalık çalkalama süresinde Cr (VI) iyonlarının adsorplanma yüzdesi %98 değerine ulaşmaktadır. İlerleyen sürelerde adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişim olmamıştır.

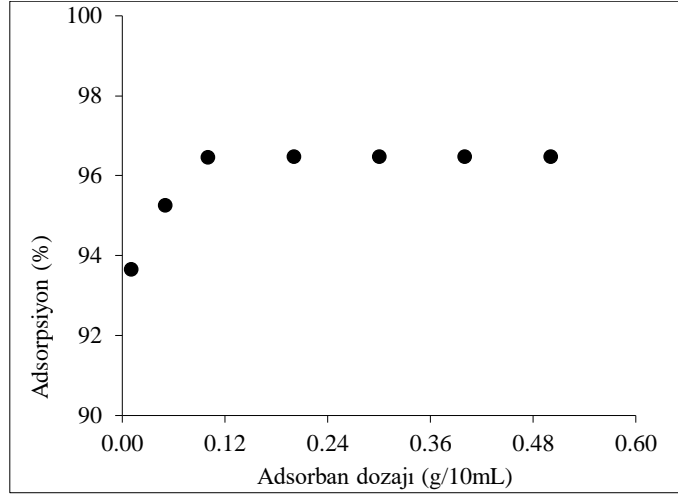


Şekil 5. PO-AK'ın Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

### 3.5. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban için mevcut aktif bölgelerde artışa sebep olmasından dolayı, adsorban dozajı ile adsorpsiyon yüzdesi arasında, doğrusal bir ilişki vardır. Adsorpsiyon ortamına eklenecek ideal adsorban miktarının belirlenmesi, hedeflenen maksimum adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi ve adsorban israfından kaçınılması için önemlidir. Bu amaçla gerçekleştirilen deneyler, diğer tüm parametreler sabit tutularak (Çözelti pH'ı 2.0, derişimi 500 mg L<sup>-1</sup>, sıcaklık 25°C, temas süresi 30dk) 10mL hacminde Cr (VI) çözeltisi için 0.01-0.5 g arasında adsorban miktarları kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 6'da görüleceği üzere adsorban miktarının 0.01g'dan 0.1g'a artması adsorplanan Cr (VI) iyonları miktarını %93'ten %96'ya artırmıştır. Bu değerden sonra adsorban miktarı arttıkça adsorplanan Cr (VI) iyonu miktarı fazla değişmemiştir.

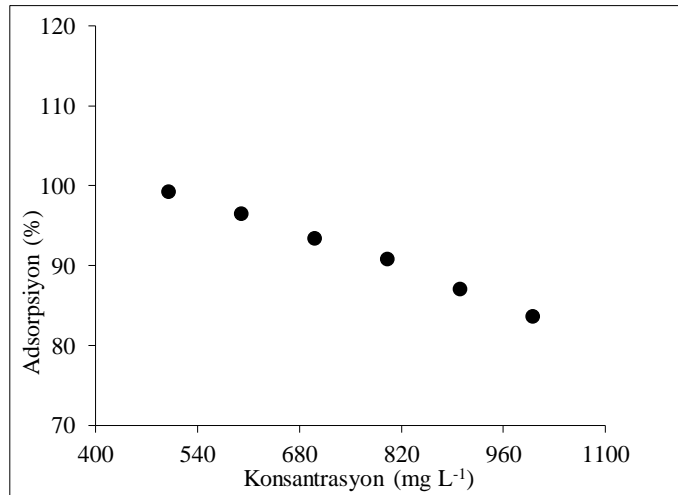




Şekil 5. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna adsorban dozajının etkisi

### 3.6. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

0.1 g PO-AK adsorbanı üzerine ayrı ayrı 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mg L<sup>-1</sup>'lik Cr (VI) çözeltileri ile çalışma yapılmıştır. Diğer parametreler (çözelti pH'sı 2.0, sıcaklık 25°C, çalkalama süresi 60 dk) ise sabit tutulmuştur. Başlangıç çözelti derişimi arttıkça adsorpsiyon yüzdelerindeki azalma Şekil 6'da görülmektedir. Bunun sebebi, düşük konsantrasyonlarda adsorban yüzeyindeki tüm aktif noktaların Cr (VI) iyonları tarafından işgal edilmesi ve artan çözeltinin konsantrasyonuyla adsorban yüzeyinde boş aktif noktaların kalmamasıdır. Şekilden de görüleceği üzere; 500mg L<sup>-1</sup>'lik 10mL çözeltiden Cr (VI)'nın %99'unu 0.1g adsorban malzeme ile 60dakikada almak mümkündür.

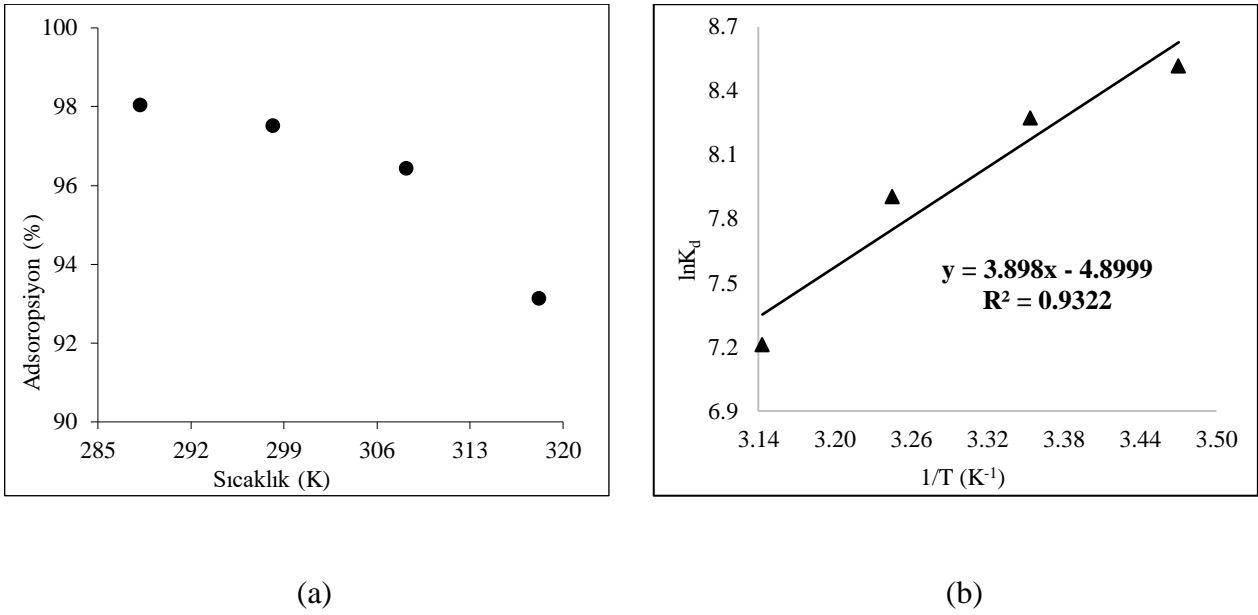


Şekil 5. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna çözelti konsantrasyonunun etkisi

### 3.7. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Parametreler

Cr (VI) iyonlarının PO-AK adsorbanı tarafından adsorpsiyonuna ilişkin sıcaklığın etkisini değerlendirmek için 0.1 g adsorban, pH'ı 2 olan 500mg L<sup>-1</sup> derişimde 10 mL Cr (VI) çözeltisi ile 15, 25, 35 ve 45°C'lik sıcaklıklarda ayrı ayrı 45 dakikalık süre boyunca termostatlı su banyosunda çalkalanmıştır. Elde edilen verilere göre sıcaklık artışının adsorpsiyon verimine etkisi Şekil 6.a'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 15°C'de % 98 olan adsorpsiyon yüzdesi, 45°C'de %93'e azalmıştır. PO-AK adsorbanının Cr (VI) adsorpsiyonu mekanizmasının ekzotermik karakterli olduğu yani sıcaklığın artması ile adsorpsiyon veriminin azaldığı anlaşılmaktadır. Zhou ve ark. (2016) da yeterli karboksil ve hidroksil fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle kullandıkları biyokömür ile Cr (VI)'nın adsorpsiyon kapasitesinin düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu sonucunu raporlamışlardır.

Adsorpsiyon olayının termodinamik parametreleri Eşitlik (5) ve (6) esas alınarak oluşturulan Van't Hoff grafiğinin (Şekil 6.b) eğilim çizgisi denkleminde hesaplanmıştır. Hesaplanan  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  değerleri Tablo 2' de verilmiştir. Cr (VI) iyonlarının PO-AK üzerine adsorpsiyonu için  $\Delta H^\circ$  değeri -32.41 kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ$  değeri -0.04 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Fiziksel karakterli adsorpsiyonlarda sıcaklık arttıkça adsorbanın fiziksel yapısı zarar görebilmekte ve buna bağlı olarak adsorpsiyon entalpisi azalmaktadır (Park ve ark. 2010). Adsorpsiyon entalpisinin negatif değeri, PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonunun fiziksel karakterli olduğuna işaret etmektedir. Negatif adsorpsiyon entropisi, iyonların bir çözeltiden katı faza geçtiğinde entropinin azaldığı yönündeki yaygın anlayışla tutarlıdır. Gibbs serbest enerji değerleri Eşitlik (6) yardımıyla ortalama -20.16 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla serbest enerji değişimi  $\Delta G$ 'nin artması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon olayının daha az istemli gerçekleştiğini göstermektedir. Bütün bu verilerin ışığında alg aktif karbon adsorbanına Cr (VI) adsorpsiyonu fiziksel etkileşimler ile gerçekleşmekte olduğunu ayrıca  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif olması adsorpsiyon olayının termodinamik olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonu için (a) sıcaklığın etkisi (b) Van't Hoff grafiği

Tablo 2. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			
		288,15 K	298,15 K	308,15 K	318,15 K
-32,41	-0,04	-20,67	-20,26	-19,86	-19,45

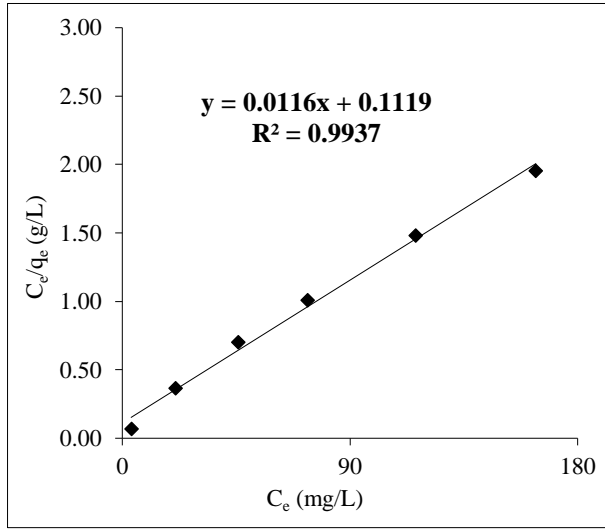
### 3.8. İzotermler

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta katı yüzeyde adsorbe edilen maddelerin konsantrasyonu ile adsorpsiyon miktarı arasındaki dengeyi tanımlayan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, çözelti içerisindeki çözünen maddenin yüzeyde tutulan miktarı ile çözültide kalan miktarı arasında dinamik bir denge kuruluncaya kadar sürer. Denge halinde, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım oranı meydana gelir (Donat, 2024).

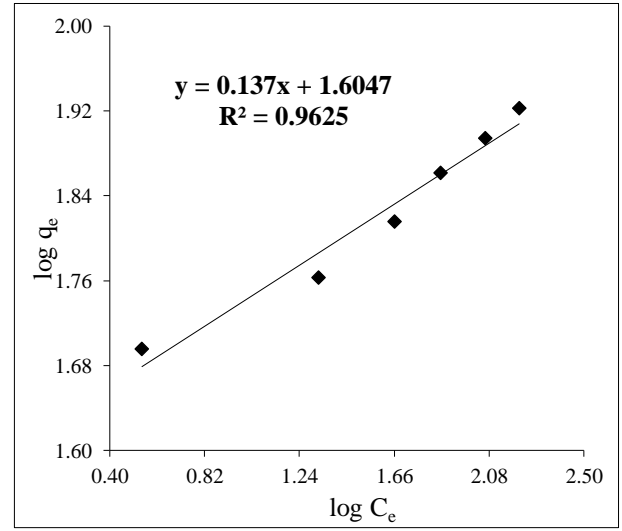
25°C'de 500-1000 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığındaki Cr (VI) iyonları için elde edilen denge verileri kullanılarak adsorpsiyon olaylarında yaygın kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7). Bu izotermlerinin doğrusallığı sırasıyla 0.9937, 0.9625 ve 0.9324 olarak belirlenmiştir. R<sup>2</sup> değerlerinin yüksek çıkması, deneysel veriler ile Langmuir, Freundlich ve Temkin matematiksel denklemleri arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir.

PO-AK adsorbantı tarafından Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen izoterm verileri Tablo 3'te verilmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden elde edilen verilere göre Cr (VI) iyonlarının PO-AK adsorbantı üzerinde adsorplanma kapasiteleri sırasıyla 86.21 ve 40.20 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. İstemli adsorpsiyon olaylarında Freundlich modeli n<sub>F</sub> değeri

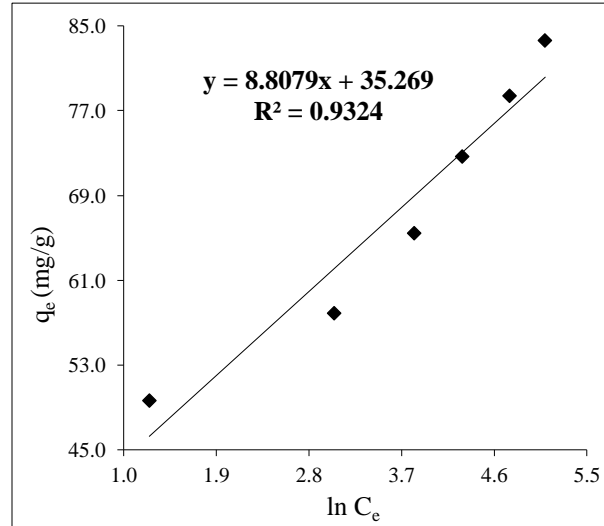
çoğunlukla 1-10 arasında değerler alır (Nizam ve ark., 2024). Freundlich modeli  $n_F$  parametresinin, 1'den yüksek olması PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonu için uygun koşulların bulunduğunu ortaya koymaktadır (Wang ve ark. 2023). Temkin izoterm denkleminde elde edilen düşük  $b_T$  değeri Cr (VI) iyonları ile PO-AK arasında zayıf bir iyonik etkileşim olduğunu göstermektedir (Aytas ve ark., 2011). Bu nedenlerle adsorpsiyon sürecinin fiziksel olarak gerçekleştiğini, yüzey heterojenliğinin var olduğunu ve adsorpsiyonun termodinamik olarak avantajlı olduğunu söylemek mümkündür.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin izoterm grafikleri

**Tablo 3.** PO-AK üzerine Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin parametreleri

İzoterm modeli	Parametreler	
Langmuir	$Q_{mak}$ (mg g <sup>-1</sup> )	86.21
	$b_L$ (L g <sup>-1</sup> )	0.104
	$R^2$	0.9937
Freundlich	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	40.20
	$n_F$	7.30
	$R^2$	0.9625
Temkin	$b_T$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	0.281
	$A_T$ (L g <sup>-1</sup> )	39.00
	$R^2$	0.93.24

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Deniz çayırları kullanılarak fiziksel aktivasyon ile 309.86 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> BET yüzey alanına sahip yeni bir aktif karbon adsorban malzeme elde edilmiş ve sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının gideriminde verimli sonuçlar elde edilmiştir. Sulu seyreltik çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının, üretilen PO-AK adsorban malzemesi ile maksimum oranda uzaklaştırılmasını sağlamak için adsorpsiyonu etkileyen optimum parametreler tespit edilmiştir. Literatürde yer alan aktif karbon örnekleri ile kıyaslandığında PO-AK, Cr (VI) adsorpsiyonu için gerekli optimum koşullar sağlandığında büyük ölçekli uygulamalar için kullanım potansiyeli taşımaktadır.

Elde edilen sonuçlar kısaca özetlenecek olursa; üretilen aktif karbon malzeme ile en yüksek Cr (VI) giderimi pH 2’de gerçekleşmiştir. Adsorban malzeme, 500mg L<sup>-1</sup>’lik sulu çözeltide bulunan Cr (VI) iyonlarını 30 dakikada %98 adsorpsiyon verimi ile adsorplayabilmektedir. Çözeltide artan Cr (VI) iyonu konsantrasyonu adsorpsiyon veriminde azalmaya sebep olmaktadır. Elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin üçüne de uymaktadır. PO-AK üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun fiziksel etkileşimler üzerinden istemli olarak yürüdüğü tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelere bakıldığında sıcaklık artıçça adsorpsiyon yüzdesi azalmış ve  $\Delta G^0$  artmıştır. Adsorpsiyonun kendiliğinden ve düşük sıcaklıklarda daha etkin olduğu bulunmuştur.

Tehlikeli ağır metal iyonlarının çevreden uzaklaştırılması, bu tür atıkların çevreye verebileceği tehlikelerin önlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bulunması kolay bir hammadde olan *Posidonia oceanica*’dan kolaylıkla elde edilen aktif karbon malzeme (PO-AK), Cr (VI) gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Cr (VI) yanında diğer ağır metal giderimlerinde de PO-AK’ın olumlu sonuçlar verme ihtimali yüksektir ve daha kapsamlı olarak araştırılmalıdır.

## Teşekkür

Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde kullanılan cihazlar için sağladıkları destek ve katkılarından dolayı Pamukkale Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ve Doç. Dr. Ramazan Donat'a teşekkür ederim.

## Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

## Kaynaklar

- Alqarni, L.S., Algethami, J.S., Kaim Billah, R.E., Alorabi, A.Q., Alnaam, Y.A., Algethami, F.K., Bahsis, L., Jawad, A.H., Wasilewska, M., and López-Maldonado, E.A. (2024). A novel chitosan-alginate@Fe/Mn mixed oxide nanocomposite for highly efficient removal of Cr (VI) from wastewater: Experiment and adsorption mechanism, *International Journal of Biological Macromolecules*, 263(2), 129989.
- ASTM D1687-17, (2017). Standard Test Methods for Chromium in Water, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Anah L., and Astrini, N. (2017). IOP Conference Series, Earth and Environmental Science, 60 012010.
- Aytas, Ş., Turkozu D.A. ve Gok, C. (2011). Biosorption of uranium(VI) by bi-functionalized low cost biocomposite adsorbent, *Desalination*, 280, 354–362.
- Bajpai, J., Shrivastava, R., and Bajpai A.K. (2004). Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr (VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 236 (1–3) 81-90.
- Bayramoğlu, G., Çelik, G., Yalçın, E., Yılmaz, M. ve Arıca, M.Y. (2005). Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr<sup>6+</sup> removal efficiencies from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 119 (1–3) 219-229.
- Donat, 2024. Uranyum(VI) İyonlarının Kula Volkaniti Üzerine Adsorpsiyonu. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1), 93-103.
- Edebali, S. ve Pehlivan, E. (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 161 (1–2), 161-166.
- Fang, Y., Yang, K., Zhang, Y., Peng, C., Robledo-Cabrera, A., and López-Valdivieso (2021). A. Highly surface activated carbon to remove Cr (VI) from aqueous solution with adsorbent recycling, *Environmental Research*, 197, 111151.
- Freundlich, H. M. F., (1906). Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- Gaikwad, M.S. and Balomajumder, C. (2017). Simultaneous rejection of fluoride and Cr (VI) from synthetic fluoride-Cr (VI) binary water system by polyamide flat sheet reverse osmosis membrane and prediction of membrane performance by CFSK and CFSD models, *Journal of Molecular Liquids*, 234, 194-200.
- Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J. Armendariz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, R.R., Rios, J., Parsons, J.G., and Gamez, G. (2000). Characterisation of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural by products of *Avena monida* (Oat) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, B80, 175–188.
- Gu, D., Liu, Y., Li, X., Zhu, H., Cui, Y., Yang, W. And Hao, J. (2023). Porphyrin-based metal–organic frameworks loaded with Ag nanoparticles and their nanofibrous filters for the photocatalytic reduction of Cr (VI), *Applied Surface Science*, 614, 156192.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., and Miranda, L.R. (2005). Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea brasiliensis* sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1–3) 192-199.
- Khan, S. A., Rehman, R., and Khan, M. A. (1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), 271-282.

- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Li, W., Zhang, C., Wei, X., Zhang, H., Han, M., Sun, W., and Li, W. (2022) Efficient resource treatment of hexavalent chromium wastewater based on lead carbonate (cerussite)-induced precipitation separation, *Process Safety and Environmental Protection*, 165, 475-486.
- Lin, C., Qiao, S., Luo, W., Liu, Y., Liu, D., Li, X., and Liu, M. (2014). Thermodynamics, kinetics, and regeneration studies for adsorption of Cr(IV) from aqueous solutions using modified cellulose as adsorbent. *BioResources* 9(4), 6998-7017.
- Malkoç, E., Nuhoglu Y. ve Dündar, M. (2006). Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 2, 142-151.
- Masuku, M., Nure, J.F., Atagana, H.I., Hlongwa, N., and Nkambule, T.T.I. (2024). Pinecone biochar for the Adsorption of chromium (VI) from wastewater: Kinetics, thermodynamics, and adsorbent regeneration, *Environmental Research*, 258, 119423.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F. (2010). Cr (VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1-3), 1-19.
- Mohan, D., Singh, K.P., and Singh, V.K. (2005). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1027-1042.
- Nizam, T., Krishnan, K.A., Joseph, A., and Krishnan, R.R. (2024). Isotherm, kinetic and thermodynamic modelling of liquid phase adsorption of the heavy metal ions Zn(II), Pb(II) and Cr (VI) onto MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Groundwater for Sustainable Development*, 25, 101120.
- Pakade, V.E., Tavengwab, N.T., and Madikizelac, L.M. (2019). Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods, *Royal Society of Chemistry Advances*, 9, 26142.
- Park, D., Yun, Y. S., and Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86–102.
- Ramazanoğlu, D., Mohammed, Z.A., Drbas, S.A. and Khalid, M. (2023). Synthesis of Activated Carbon from Different Biomasses, *Şirnak University Journal Of Sciences*, 3(2), 24-33.
- Rao, M., Parwate, A.V., and Bhole, A.G. (2002). Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22(7), 821-830.
- Su, M., Fang, Y., Li, B., Yin, W., Gu, J., Liang, H., Li, P., and Wu, J. (2019). Enhanced hexavalent chromium removal by activated carbon modified with micro-sized goethite using a facile impregnation method, *Science of The Total Environment*, 647, 47–56.
- Tewari, N., Vasudevan, P., and Guha, B.K. (2005). Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*, *Biochemical Engineering Journal*, 23(2), 185-192.
- Wang, H., Wang, W., Zhou, S., and Gao, X. (2023). Adsorption mechanism of Cr (VI) on woody-activated carbons, *Heliyon*, 9 e13267.
- Yu, F., Cen, L., Lei, C., Zhu, F., Zhou, L., Zhu, H. and Yu, B. (2023). Fabrication of recyclable UiO-66-NH<sub>2</sub>/PVDF hybrid fibrous membrane for Cr (VI) removal in wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 123, 104-115.
- Zhou, L., Liu, Y., Liu, S., Yin, Y., Zeng, G., Tan, X. Hu, X., Hu, X., Jiang, L., Ding, Y., and Huang, X. (2016). Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, 218, 351–359.