

Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Sürekli Akış Koşullarında Membran Kapasitif Deiyonizasyon Yöntemiyle Gideriminin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 08.07.2025

Kabul/Accepted: 27.12.2025

Yayımlandı/Published: 08.04.2026

Investigation of Chromium Ion Removal from Aqueous Solutions under Continuous Flow Conditions Using the Membrane Capacitive Deionization Method

Sevgi POLAT* , Zeynep SEVCI , Yusuf Kaan KILIÇ 

Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye



© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Su, canlı yaşamı için temel bir kaynak olmasına rağmen, artan endüstriyel faaliyetler sonucu ciddi şekilde kirlenmektedir. Su kirliliğinin başlıca nedenlerinden biri olan ağır metaller, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Özellikle çimento, deri, metalürji ve boya sanayilerinde yaygın olarak kullanılan krom iyonu, bu kirleticiler arasında ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden krom iyonlarının giderimi ve geri kazanımı amacıyla membran kapasitif deiyonizasyon (MCDI) yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, aktif karbon temelli elektrotlar hazırlanarak karakterize edilmiş ve elektrokimyasal akış hücresi tasarlanarak sürekli akış koşullarında deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon süreçleri, en az beş döngü olacak şekilde uygulanmıştır. Farklı akış hızları (1,0–5,0 mL/dak), farklı voltajlar (0,8–1,2 V) ve krom iyonu konsantrasyonlarında (10–30 ppm) yapılan deneylerde, en yüksek verim; 1,0 mL/dak akış hızı, 1,0 V potansiyel ve 10 ppm krom iyonu konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu koşullarda adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri sırasıyla %90,8 ve %90,2 olarak belirlenmiştir. Sürekli akış koşullarında adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesine yönelik yapılan izoterm ve termodinamik analizler sonucunda, krom iyonlarının elektrot yüzeylerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uyduğu, sürecin endotermik ve çok tabakalı yapıda gerçekleştiği tespit edilmiştir. SEM-EDS analizi ise elektrot yüzeyinde krom iyonlarının tutunduğunu ve işlemin geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, MCDI yönteminin krom gideriminde etkili ve sürdürülebilir bir teknoloji olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon; Elektrokimyasal ayırma; Membran kapasitif deiyonizasyon; Krom giderimi; Termodinamik.

Abstract

Water is a fundamental resource for all living organisms; however, it has been increasingly polluted due to the expansion of industrial activities. One of the main causes of water pollution is heavy metals, which negatively impact both the environment and human health. Among these pollutants, chromium ions—which are widely used in the cement, leather, metallurgy, and paint industries—are particularly notable. In this study, membrane capacitive deionization (MCDI) was used to remove and recover chromium ions from aqueous solutions. Activated carbon-based electrodes were prepared and characterized, and an electrochemical flow cell was designed for continuous-flow experiments. The adsorption-desorption cycles were repeated at least five times. In the experiments conducted at various flow rates (1.0–5.0 mL/min), voltages (0.8–1.2 V), and chromium ion concentrations (10–30 ppm), the highest removal efficiency was obtained at a flow rate of 1.0 mL/min, an applied potential of 1.0 V, and a chromium ion concentration of 10 ppm. Under these conditions, adsorption and desorption efficiencies were 90.8% and 90.2%, respectively. Isotherm and thermodynamic analyses performed under continuous-flow conditions revealed that chromium ion adsorption onto the electrode surfaces followed the Freundlich isotherm, indicating an endothermic, multilayer adsorption process. SEM-EDS analyses confirmed chromium ion adsorption on the electrode surface and demonstrated the reversibility of the process. These results showed that the MCDI method is an effective and sustainable approach for removing chromium from aqueous media.

Keywords: Adsorption; Electrochemical separation; Membrane capacitive deionization; Chromium removal; Thermodynamics.

1. Giriş

Dünyada hızla artan nüfus, teknolojik gelişmeler ve sanayileşme, çevre kirliliğini ciddi boyutlara taşımaktadır. Bu kirlilik türlerinden biri olan su kirliliği hem yerleşim yerlerinden gelen atıklar hem de endüstriyel kaynaklı atık sular nedeniyle önemli bir sorun haline gelmektedir (Mutch 2022, Zuo vd. 2020, Cao vd. 2020, Nyamoto 2023). Özellikle düzenli depolama alanlarından sızan ve arıtma tesislerinde tamamen giderilemeyen ağır metaller, boyar maddeler, ilaç kalıntıları, kişisel bakım ürünleri ve

mikrokirleticiler, su kaynaklarına ulaşarak çevresel ve ekolojik risklere neden olmaktadır (Kassahun vd. 2025). Atık sularda bulunan ağır metaller; deri, plastik, gübre, boya, metal kaplama, metalürji, pil ve kimyasal madde üretimi gibi birçok endüstriyel faaliyet sonucunda oluşmaktadır. Bu metallerden biri olan krom, yüksek toksisitesi nedeniyle insan sağlığı ve çevre için ciddi tehlikeler oluşturmaktadır. Belirli konsantrasyon değerlerinin üzerinde çevresel risk oluşturan krom iyonu için Dünya Sağlık Örgütü, içme suyu limitini maksimum

0,05 mg/L olarak belirlemiştir (Vaiopoulou ve Gikas 2020). Bu sınırın üzerindeki konsantrasyonlar çeşitli sağlık sorunlarına yol açmakta ve yüksek genotoksisite ve kanserojen özellik göstererek akciğer kanseri, karaciğer ve böbrek hasarına sebep olabilmektedir (Nakkeeran vd. 2018). Krom iyonlarının giderimi ile ilgili literatürde kimyasal çöktürme (Assefa vd. 2024, Singh vd. 2024), adsorpsiyon (Assefa vd. 2024, Dhokpande vd. 2024, Rashid vd. 2021), biyolojik arıtma (Assefa vd. 2024), elektrokoagülasyon (Yan vd. 2023, Song vd. 2024) ve iyon değiştirme (Saleh vd. 2021, Sing vd. 2024) gibi farklı arıtım yöntemleri kullanılarak yapılan birçok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak bu yöntemlerin her birinin kendine özgü sınırlılıkları bulunmaktadır. Kimyasal çöktürme yönteminde, kullanılan kimyasallar nedeniyle ikincil kirlilik oluşabilmekte ve çalışılan pH değerine bağlı olarak fazla miktarda alkali malzeme gerekebilmektedir (Song vd. 2024, Ghodke vd. 2023). İyon değişimi düşük konsantrasyondaki metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olsa da iyon seçiciliği düşük olup yüksek maliyet ve sık rejenerasyon gerektirmektedir (Saleh vd. 2021; Zohoorian vd. 2020). Ancak, polimerik reçineler Cr(VI) gibi bazı iyonları daha yüksek kapasite ve seçicilikle uzaklaştırabilmesine olanak sağlayabilmektedir (Alvarado vd. 2013).

Membran ayırma yöntemlerinde, özellikle ters ozmoz ve nanofiltrasyon sistemlerinde, başlıca sorun membran gözeneklerinin tıkanmasıdır. Bu yöntemler ayrıca yüksek enerji tüketimi, bakım maliyetleri ve düşük geri kazanım oranları gibi sorunlara da sahiptir (Palencia vd. 2021, Kapepula vd. 2022). Adsorpsiyon yöntemi, tasarım kolaylığı, düşük maliyet ve farklı kirleticilere karşı etkili olması gibi nedenlerle en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Ancak adsorbentinin sınırlı kapasitesi, yeniden kullanım zorluğu, metale özgü seçicilik eksikliği ve bertaraf maliyetleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Satyam ve Patra 2024, Sadegh ve Ali, 2018). Çözücü ekstraksiyon yönteminde ise mevcut şelatlama ajanlarının yeterince seçici olmaması, kararlı kompleksler oluşturamaması ve ağır metallerin yeniden salınımı gibi ciddi riskler bulunmaktadır (Nyamoto 2023). Tüm bu nedenlerden dolayı, ağır metal iyonlarının giderimi için daha verimli, seçici, sürdürülebilir ve ekonomik alternatif yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalarda krom giderimi genellikle kesikli sistemlerde incelenmiştir. Sürekli akış koşullarında krom iyonu giderimi ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Krom iyonlarının giderimi amacıyla demir kompozitler (Ren vd. 2024), piroliz ve hidrotermal yöntemlerle elde edilen farklı türdeki adsorbanlar (Qu vd. 2024), radyasyon fonksiyonlu selüloz bazlı malzemeler (Rawat vd. 2024),

şeker kamışından elde edilen nano boyutlu biyo adsorbanlar (Suter vd. 2024), manyetik kompozitler (Liang vd. 2024), gibi birçok farklı malzeme kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ayırma yöntemleri, hızlı dönüşüm, potansiyel kontrollü çalışma, tekrar kullanılabilirlik ve kimyasal kullanımına ihtiyaç duymaması gibi avantajları nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemlerde kapasitif deiyonizasyon (CDI), membran kapasitif deiyonizasyon (MCDI), elektrodializ ve elektrokimyasal çöktürme gibi farklı yöntemler bulunmaktadır (Zhao vd. 2018). Elektrokimyasal ayırma işlemi sırasında rejenerasyon için ilave kimyasallar gerekmemesi su ekonomisi ve sürdürülebilirlik açısından büyük avantaj sağlamaktadır (Dash ve Chakravarty 2014, Su 2020, Su ve Hatton 2017, Su vd. 2018). Bu çalışmada kullanılan membran kapasitif deiyonizasyon prosesi, düşük elektrik potansiyeli uygulanarak iyonların iki paralel elektrot arasında su geçişi sırasında elektrot yüzeyinde biriken elektrik çift tabakada tutulması esasına dayanır (Porada vd. 2013, Anderson vd. 2010). CDI prosesi oldukça düşük enerji tüketimi ile çalışmaktadır. Literatürde yapılan çalışmada, CDI sistemlerinde enerji tüketimi 1,37–1,67 kWh/m³ iken, membran bazlı sistemlerde bu değer 2–6 kWh/m³ olarak belirlenmiştir (Subramani vd. 2011). Membran kapasitif deiyonizasyon (MCDI) ise, CDI sistemine iyon seçici membranların eklenmesiyle oluşturulan ve iyon ayırma verimini artıran bir teknolojidir. Bu membranlar, zıt iyonların geçişini sınırlayarak hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon süreçlerinin verimliliğini artırmaktadır (Uzun 2022). Literatürde CDI ve MCDI prosesleri kullanılarak krom iyonu giderimi ile ilgili yapılmış çalışmalar mevcut olup özellikle fonksiyonelleştirilmiş elektrotlar sayesinde kromun sulu çözeltilerden etkin bir şekilde uzaklaştırılabildiği gösterilmiştir (Chen vd. 2019, Feng vd. 2022, Tan vd. 2024, Wu vd. 2024).

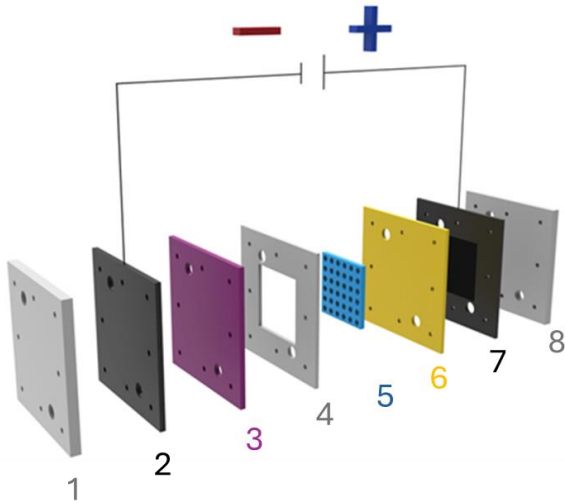
Bu çalışmanın temel amacı, sürekli akış koşullarında krom iyonlarının hem giderimi hem de geri kazanımı için MCDI yöntemini kullanan bir elektrokimyasal akış hücresi geliştirmektir. Bu sistem, krom gideriminde kesikli işlemlere kıyasla daha sürdürülebilir, düşük enerji tüketimli, yeniden kullanılabilir, kimyasal içermeyen ve ekonomik bir alternatif sunmaktadır. Ayrıca, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, bu çalışmada sürekli akış koşullarında krom iyonlarının adsorpsiyon izoterm ve termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Elektrotların hazırlanması

Çalışmada, 1 × 1 cm ve 4 × 4 cm boyutlarında iki farklı ölçekte elektrotlar hazırlanmıştır. Analitik saflıkta, aktif karbon (Merck), karbon siyahı (Nanografi), poliviniliden

florür (PVDF, Nanografi) ve aseton (Merck) kullanılarak, ağırlıkça aktif karbon:karbon siyahı:PVDF oranı 80:10:10 şekilde tartılmış ve 20 ml aseton eklenerek hazırlanan karışımın 2 saat karıştırılması sağlanmıştır. Homojen hale getirilen bu süspansiyon, Toray karbon kağıdı (TGP-H-60) üzerine damlatılarak elektrotlar oluşturulmuştur. Elektrotlar, 30 °C'de kurutularak ölçümlere hazır hale getirilmiştir. Daha sonra, döngüsel voltametri, XRD, BET ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Döngüsel voltametri ölçümleri üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde, Ag/AgCl referans elektrot ve platinyum karşı elektrot kullanılmış, 5 mV/s tarama hızında toplam 5 döngü kaydedilmiştir. Elektrotların yapısal özellikleri X-Işını kırınım cihazı (LabX XRD-6100; Shimadzu) kullanılarak 40 mV ve 30 mA koşullarında, 2θ aralığı 10–60° olacak şekilde ve 3°/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrotların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu, yüzey alanı ise Quantachrome marka Quadrosorb SI cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elektrotların yüzeyini kaplayan aktif karbon numunesine ilk olarak 8 saat boyunca 120 °C'de gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmıştır. Yüzey alanı hesaplamasında Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmıştır. BET analiz sonucunda aktif karbon kaplı yüzeyin spesifik yüzey alanı 296 m²/g olarak ölçülmüştür.

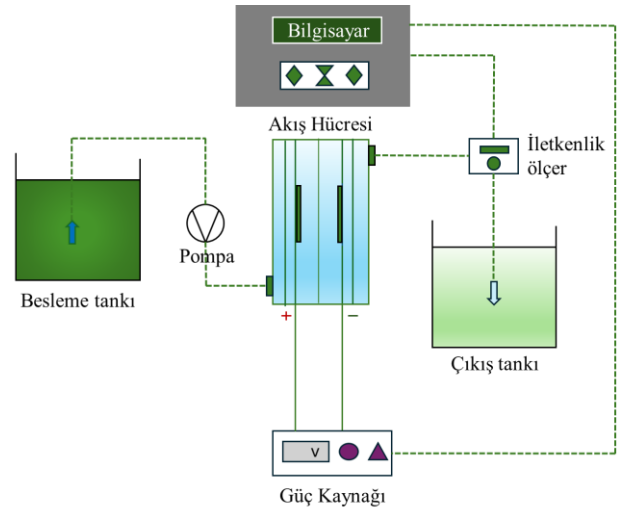


Şekil 1. Elektrokimyasal akış hücresinin şematik gösterimi. (1. Akrilik plaka, 2. elektrot, 3. katyon değişim membranı, 4. akrilik ayırıcı, 5. dağıtıcı, 6. anyon değişim membranı, 7. elektrot, 8. akrilik plaka).

2.2 Akış hücresi tasarımı ve deneyin yapılışı

Sürekli akış koşullarında krom iyon giderimi için Rhinoceros 3D modelling yazılımı kullanılarak elektrokimyasal akış hücresi tasarımı yapılmıştır. Şekil 1'de deneylerde kullanılan akış hücresinin temel

parçalarını gösteren 3 boyutlu çizimi verilmiştir. Akış hücresi, iki adet iyon seçici membran, iki akrilik plaka, simetrik olarak yerleştirilmiş aktif karbon kaplı iki elektrot, iki titanyum kollektör, bir akrilik ayırıcı plaka ve akışın hücre içinde homojen dağılmasını sağlayan 100 µm kalınlığında naylon dağıtıcıdan (spacer) oluşmaktadır. Katyon değişim membranı olarak *Nafion N117* (Ion Power Inc.), anyon değişim membranı olarak ise *Selemion AMVN* (AGC Chemicals) kullanılmıştır. Şekil 2'de gösterildiği gibi, deney düzeneği besleme tankı, peristaltik pompa, akrilikten yapılmış elektrokimyasal akış hücresi, güç kaynağı, iletkenlik sensörü ve çıkış tankından oluşmaktadır.



Şekil 2. Deney düzeneği.

Besleme çözeltisi, potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$, Merck) ve ultra saf su kullanılarak istenilen konsantrasyonda hazırlanmıştır. Çözelti, peristaltik pompa aracılığıyla sabit akış hızında elektrokimyasal akış hücresine beslenmiştir. Deneylerde 1,0, 2,5 ve 5,0 ml/dak olmak üzere üç farklı akış hızında ve 0,8, 1,0 ve 1,2 V olmak üzere üç farklı voltaj değerinde çalışılmıştır. Deneylerde beş döngü olacak şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri yapılmıştır. Adsorpsiyon aşamasında elektrota pozitif potansiyel uygulanmış ve krom iyonlarının yüzeye tutunması sağlanmıştır. Desorpsiyon aşamasında ise potansiyel tersine çevrilerek elektrotlar indirgenmiş ve yüzeye tutunmuş krom iyonları çözeltilere geri salınmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon mekanizması Şekil 3'te gösterilmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal akış hücresini terk eden çözeltinin iletkenlik değerleri sürekli kaydedilmiştir. Hücrenin çıkışından belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak krom iyonu konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiş ve krom iyon giderim verimi hesaplanmıştır.

Elektrot yüzeyine kaplanan aktif karbonun birim kütlesi başına tutunan krom iyonu miktarı (q_e) ve adsorplanan

krom iyonu yüzdesi (verim, %) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_i - C_t) \times V}{w} \quad (1)$$

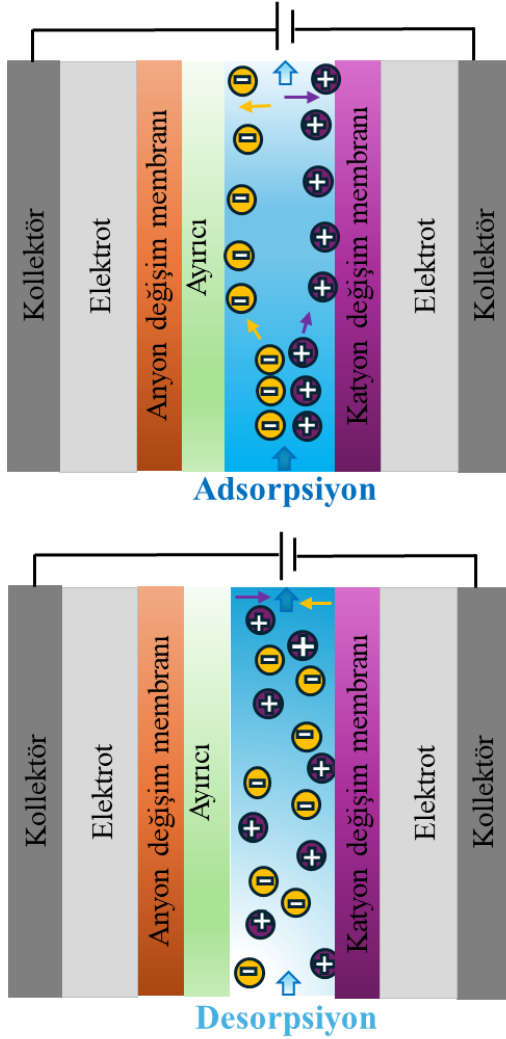
$$\text{Verim}(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

C_i : Başlangıç krom iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Çıkış çözeltisindeki krom iyonu konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (L)

w : Aktif karbon kaplı elektrotun kütlesi (g)



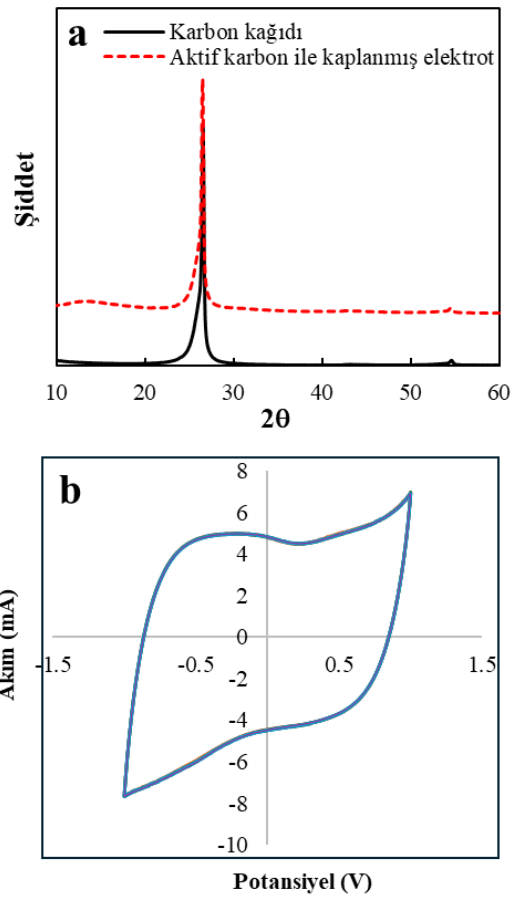
Şekil 3. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerine ait akış hücrelerinin şematik gösterimi.

3. Bulgular

3.1 Yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon

Bu çalışmada, elektrot olarak kullanılan karbon kâğıdı ile yüzeyi aktif karbon süspansiyonu ile kaplanmış elektrotun yapısal karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4a'da verilen XRD desenlerinde her iki elektrot için $2\theta \approx 27^\circ$ konumunda, karbon kâğıdının (002) grafit düzlemine karşılık gelen karakteristik pik tespit edilmiştir (Zhang vd. 2020). Bu durum, yüzeye

uygulanan aktif karbon kaplamasının elektrotun yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Aktif karbon kaplı elektrotların elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) yöntemiyle incelenmiştir. CV analizleri, -1.0 V ile $+1.0$ V potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızıyla ve en az beş döngü boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 4b'deki voltametri eğrileri, belirgin redoks pikleri olmadan dikdörtgenel bir profil sergilemekte olup, bu durum elektrotun çift katman kapasitans davranışını göstermektedir (Li vd. 2016). Akım değerleri negatif potansiyelde yaklaşık -8 mA, pozitif potansiyelde ise $+7-8$ mA seviyelerindedir. Tüm döngülerde benzer eğrilerin elde edilmesi, elektrotun yüksek elektrokimyasal kararlılığını doğrulamaktadır.



Şekil 4. Aktif karbon ile kaplı elektrotların a) XRD sonuçları ve b) dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi.

3.2 Adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları

Aktif karbon ile kaplanmış elektrotlar kullanılarak krom iyonlarının gideriminin incelendiği bu çalışmada, 1.0 mL/dak sabit besleme akış hızıyla gerçekleştirilen deneylerde adsorpsiyon aşaması için ilk olarak $+0.8$ V ve desorpsiyon aşaması için -0.8 V potansiyel uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5a'da zamana bağlı akım değişimleri, Şekil 5b'de ise iletkenliğe göre hesaplanan krom iyonu konsantrasyonu değişimleri verilmiştir.

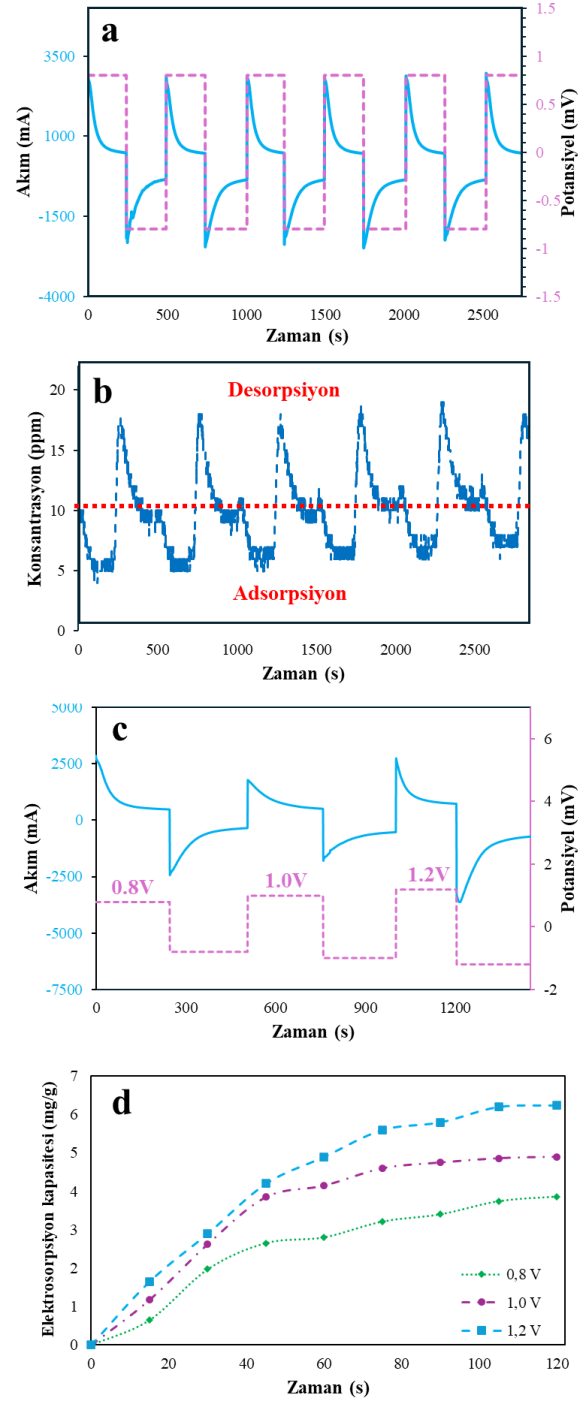
Adsorpsiyon aşamasında, elektrot yüzeyi pozitif potansiyele maruz bırakılmış ve çözelti içindeki krom iyonlarının elektrot yüzeyine elektrostatik olarak adsorplanması sağlanmıştır. Bu süreçte sistemdeki net iyon miktarı azalmış 10 ppm besleme çözeltisinin konsantrasyonu hızla ~4–5 ppm seviyesine düşmüştür. Adsorpsiyon süreci elektrot yüzeyleri doyunluğa ulaşana kadar devam etmiştir. Şekil 5b incelendiğinde, ~300-400 saniye içinde çıkış konsantrasyonu yeniden 10 ppm seviyesine yaklaşarak doyunluğun sağlandığını görülmüştür. Bu durum görsel olarak Şekil 5'te verilmiştir.

Desorpsiyon aşamasında ise, uygulanan potansiyelin tersine çevrilmesiyle elektrotlar indirgenmiş ve yüzeye tutunmuş krom iyonları çözeltiliye geri salınmıştır. Bu aşamanın başlangıcında konsantrasyon hızlı bir şekilde yükselerek 15–17 ppm aralığına ulaşmıştır. Şekil 5b'de görülen bu artış, adsorpsiyon sırasında elektrot yüzey ve gözeneklerinde biriken iyonların hızlıca çözelti fazına geçmesinden kaynaklanan desorpsiyon pikini temsil etmektedir. Ardından sistem dengeye ulaştıkça konsantrasyon ~300-350 saniye içinde tekrar besleme çözelti konsantrasyonuna, yani 10 ppm'e düşmüştür. Bu sonuçlar, elektrotların adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde etkin iyon tutma ve geri bırakma kapasiteleri olduğunu göstermektedir. Ayrıca, uygulanan potansiyel döngüsüyle sistemin tekrar tekrar kullanılabilir olması, bu yöntemin sürekli ve sürdürülebilir bir iyon giderim süreci olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Benzer deneyler, 1,0 ve 1,2 V potansiyel değerlerinde de gerçekleştirilmiş olup, bu koşullarda elde edilen zamana bağlı akım değişim grafikleri Şekil 5c'de sunulmuştur. Şekil 5d'de ise üç farklı potansiyel değerinde (0,8 V, 1,0 V ve 1,2 V) elde edilen krom iyonu konsantrasyonlarına göre hesaplanan adsorpsiyon miktarları zamana bağlı olarak verilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, uygulanan potansiyelin 0,8 V'tan 1,2 V'a yükseltilmesiyle adsorbe edilen krom iyonu miktarının 3,86 mg/g'dan 6,24 mg/g'a arttığı belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 5d'deki veriler, zamana bağlı olarak krom iyonlarının adsorpsiyon miktarında artış olduğunu göstermektedir. Bu artış eğilimi başlangıçta oldukça hızlı olup ~60 saniyeden sonra yavaşlamakta ve ~90 saniyeden sonra ise sabit bir değere ulaşmıştır. Bu durum, elektrotların yüzeyinin zamanla krom iyonlarıyla doyunluğa eriştiğini göstermektedir.

Bu çalışmada ayrıca, beşinci döngü sonunda farklı potansiyel ve akış hızı koşullarında adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur. Uygulanan potansiyel değerinin artması, adsorpsiyon veriminde artışa neden olurken, akış hızındaki artış hem adsorpsiyon hem de

desorpsiyon veriminde belirgin bir düşüşe yol açmıştır. Örneğin, 1,0 mL/dak akış hızında adsorpsiyon verimi uygulanan potansiyelin 0,8 V'tan 1,0 V'a yükselmesiyle %78,3'den %90,8'e çıkmış, ancak 1,2 V'ta %68,9'a düşmüştür.



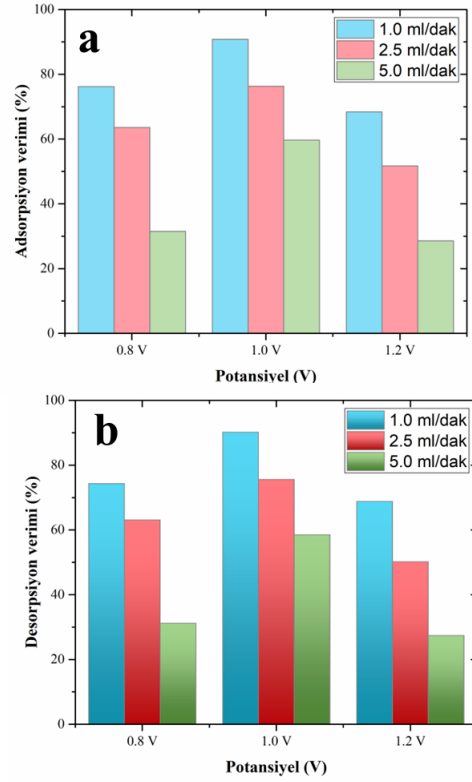
Şekil 5. Sürekli akış koşullarında elektrotların döngüsel performansı: a) Zamana bağlı akım ve potansiyel değişimi, (b) Zamana bağlı çıkış çözeltisi konsantrasyon değişim, (c) Farklı potansiyel değerlerinde zamana karşı akım değişimi, (d) Uygulanan potansiyele bağlı olarak zamanla hesaplanan elektrosorpsiyon kapasitesi değerleri.

Benzer şekilde 5.0 mL/dak akış hızında, potansiyel artışına rağmen adsorpsiyon verimi önemli ölçüde azalarak %28,8 olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon verimlerinde de benzer

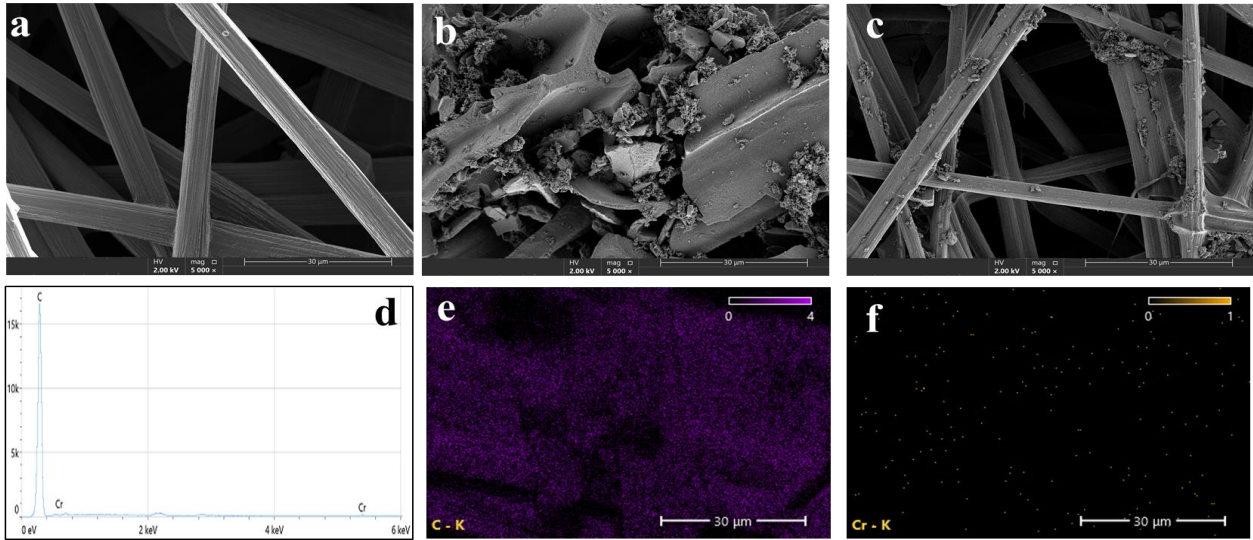
eğilim gözlemlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri, 1.0 V potansiyel ve 1.0 mL/dak akış hızında sırasıyla %90,8 ve %90,2 olarak hesaplanmıştır.

3.3 SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 7'de işlem görmemiş karbon kağıdı ile adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sonucunda elde edilen karbon kağıtlarının SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 7a incelendiğinde, literatürdeki çalışmalarla (Guo vd. 2022, Qi vd. 2022) da uyumlu olarak karbon kağıdın yüzeyinin pürüzsüz fiber yapılardan oluştuğu görülmektedir. Şekil 7b'de ise, krom iyonlarının adsorpsiyonu sonucunda yüzeyin homojen olmayan ve pürüzlü bir yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. Desorpsiyon işlemi sonrasında (Şekil 7c), elektrot yüzeyinde tekrar fiber yapılardan oluşan bir morfolojinin oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 7d'de, adsorpsiyon işlemi sonrasında elektrot yüzeyinin EDS analizi gerçekleştirilmiş ve yüzeyin elementel haritası çıkarılmıştır. Adsorpsiyon sonrası temel yapının karbon (C) elementinden oluştuğu, ayrıca krom (Cr) iyonlarının yüzeyde bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum, Cr iyonlarının elektrot yüzeyine adsorlandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 6. Farklı potansiyel ve akış hızı koşullarında elde edilen a) adsorpsiyon ve b) desorpsiyon verimi değerleri.

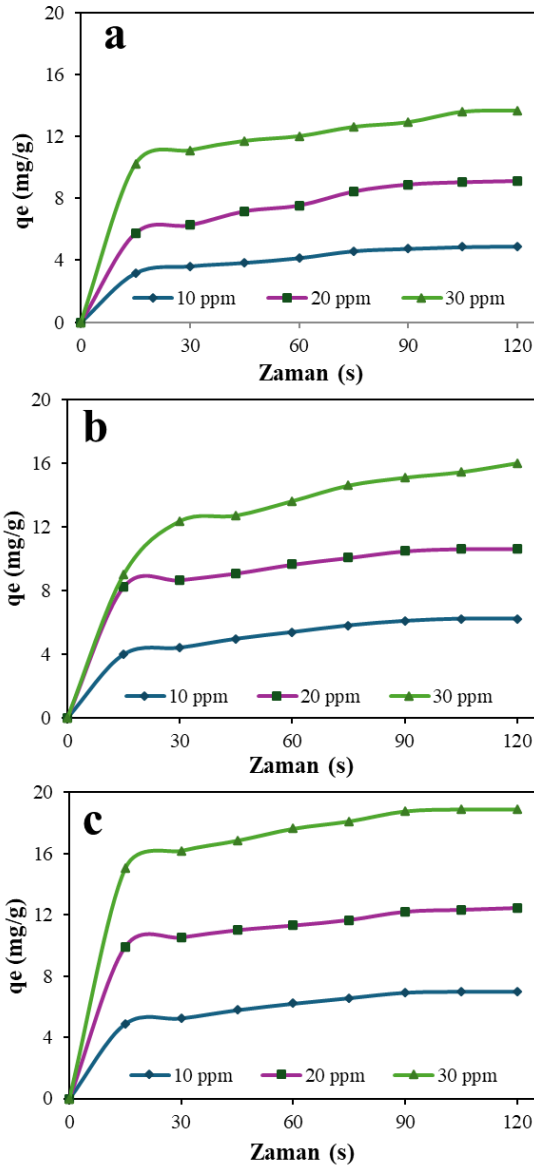


Şekil 7. a) İşlem görmemiş karbon kağıdı, b) krom adsorpsiyonu sonrasında, c) desorpsiyon işlemi sonrasında çalışma elektrodunun SEM görüntüleri, adsorpsiyon sonrasına ait d) EDS analiz sonucu, e) C elementine ve f) Cr elementine ait X-ışını dağılım haritaları.

3.4 İzoterm ve termodinamik analiz sonuçları

Krom iyonunun elektrot yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla bu çalışmada izoterm ve termodinamik analizler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, üç farklı krom çözeltisi konsantrasyonunda (10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm) ve üç farklı sıcaklıkta (20 °C, 30 °C ve 40°C) zaman bağlı adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8 incelendiğinde, başlangıçtaki krom iyonu konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon

kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, temas süresinin uzaması da adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olmuştur. Krom iyonlarının adsorpsiyonunun yaklaşık 90. saniyede dengeye ulaştığı ve bu süreden sonra adsorpsiyon miktarında belirgin bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışıyla birlikte krom iyonlarının adsorpsiyon veriminin yükseldiği tespit edilmiştir. En yüksek krom giderimi 40 °C sıcaklıkta ve 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda 18,9 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 8. Krom iyonunun adsorpsiyon kapasitesine a) 20 °C, b) 30 °C ve c) 40 °C sıcaklıklarında başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve zamanın etkisi.

İzoterm hesaplamaları, literatürde de yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Krom gideriminde uygulanan izoterm modelleri için elde edilen sabitler ve R² değerleri.

İzoterm	T	q _m	K _L	R ²
Langmuir	20	70,92	0,0142	0,7914
	30	36,23	0,0487	0,5196
	40	48,78	0,0521	0,7221
	T	1/n	K _F	R ²
Freundlich	20	0,872	1,1716	0,9797
	30	0,699	2,3989	0,9793
	40	0,734	3,0529	0,9976
	T	B	K _T	R ²
Temkin	20	8,505	0,7116	0,9218
	30	7,020	0,6006	0,9245
	40	7,267	0,3676	0,9639

İzoterm modelleri karşılaştırıldığında, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıkları için sırasıyla 0,9797; 0,9793 ve 0,9976 R² değerleri elde edilmiş ve adsorpsiyon sürecinin Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyon mekanizmasının homojen olmayan yüzeylerde ve çok tabakalı bir yapı üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Termodinamik analiz sonuçları da Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Krom giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler.

	T (°C)	ΔS (kJ/mol*K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
10 ppm	20			-50,65
	30	172,99	33,89	-52,38
	40			-54,11
20 ppm	20			-25,15
	30	85,91	25,64	-26,00
	40			-26,86
30 ppm	20			-26,62
	30	90,93	27,13	-27,52
	40			-28,43

Pozitif entalpi (ΔH°) değeri, adsorpsiyon sürecinin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen negatif serbest enerji (ΔG°) değerleri, sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koyarken; pozitif entropi (ΔS°) değerleri ise adsorplanan iyonun serbestlik derecesinde bir artış olduğunu, dolayısıyla sistemde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, sürekli akış koşullarında aktif karbon kaplı elektrotlar kullanılarak membran kapasitif deiyonizasyon yöntemiyle krom iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları, hazırlanan elektrotların kararlı ve yeniden kullanılabilir özellikte olduğunu göstermiştir. Farklı potansiyel ve akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, artan akış hızının temas süresini kısaltarak adsorpsiyon verimini düşürdüğünü göstermiştir. Buna karşılık uygulanan potansiyelin 0,8 V’dan 1,0 V’a çıkarılmasıyla adsorbe edilen krom iyonu miktarının 3,86 mg/g’dan 6,24 mg/g’a arttığı belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi %90,8 ve desorpsiyon verimi %90,2 olarak elde edilmiştir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sonrasında elektrot yüzeyinde morfolojik değişimler belirlenmiş, SEM-EDS analizleri krom iyonlarının aktif karbon yüzeyine tutunduğunu göstermiştir. İzoterm ve termodinamik analizler, adsorpsiyon sürecinin Freundlich izotermine uyduğunu ve homojen olmayan yüzeylerde endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen tüm sonuçlar, membran kapasitif deiyonizasyon yönteminin

krom giderimi açısından etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Deney tasarımı, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme.

Yazar 2: Araştırma, Deney.

Yazar 3: Araştırma, Deney.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1919B012403702 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.

5. Kaynaklar

Alvarado, L., Rodríguez Torres, I. and Chen, A. (2013). Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater. *Separation and Purification Technology*, **105**, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.007>

Anderson, M.A., Cudero, A.L. and Palma, J. (2010). Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochimica Acta*, **55(12)**, 3845–3856. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.012>

Assefa, H., Singh, S., Olu, F.E., Dhanjal, D.S., Mani, D., Khan, N.A., Singh, J. and Ramamurthy, P.C. (2024). Advances in adsorption technologies for hexavalent chromium removal: Mechanisms, materials, and optimization strategies. *Desalination and Water Treatment*, **319**, 100576. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100576>

Cao, C., Xie, L., Xu, S., Liu, Q. and Du, Y. (2020). Improved heat transfer performance of falling film evaporator for desalination industry by balanced liquid distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59(46)**, 20394–20404. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04172>

Chen, L., Wang, C., Liu, S. and Zhu, L. (2019). Investigation of adsorption/desorption behavior of Cr(VI) at the presence of inorganic and organic substance in

membrane capacitive deionization (MCDI). *Journal of Environmental Sciences*, **78**, 303–314. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.005>

Dash, A. and Chakravarty, R. (2014). Electrochemical separation: Promises, opportunities, and challenges to develop next-generation radionuclide generators to meet clinical demands. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 3766–3777. <https://doi.org/10.1021/ie404369y>

Dhokpande, R.S., Deshmukh, S.M., Khandekar, A. and Sankhe, A. (2024). A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater. *Separation and Purification Technology*, **350**, 127868. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127868>

Feng, T., Liu, Q., Yang, C., Li, G. and Liu, J. (2022). Membrane capacitive deionization (MCDI) for removal of chromium complexes with AC@SiO₂-NH₂ electrode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10(5)**, 108363. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108363>

Ghodke, S.A., Maheshwari, U., Gupta, S. and Bhanvase, B.A. (2023). Treatment of hazardous industrial solid wastes from electroplating industry: A comprehensive review. In *Elsevier eBooks*, pp. 141–167. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90909-9.00002-2>

Guo, S., Kim, M. J., Siu, J. C., Von Windheim, N., Gall, K., Lin, S., & Wiley, B. J. (2022). Eight-fold intensification of electrochemical azidoxygenation with a flow-through electrode. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **10**, 7648–7657. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01525>

Kapepula, V.L., Alvarez, M.G., Sefidi, V.S., Tamungang, E.B.N., Ndikumana, T., Musibono, D., Van Der Bruggen, B. and Luis, P. (2022). Evaluation of commercial reverse osmosis and nanofiltration membranes for the removal of heavy metals from surface water in the Democratic Republic of Congo. *Clean Technologies*, **4(4)**, 1300–1316. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4040080>

Kassahun, S.K., Getaye, A., Tsigkou, K. ve Angelidaki, I. (2025). Coffee processing waste as a reinforcing material in the preparation of chitosan-based magnetic composite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution. *Results in Engineering*, **26**, 105455. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.105455>

Li, W., Wumaier, T., Chen, M., Zhang, J., Liu, H., Yang, L., & Wang, H. (2016). Effect of the gradient constant temperature on the electrochemical capacitance of cotton stalk-based activated carbon. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **20**, 2315–2321. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3235-2>

- Liang, P., Liu, S., Li, M., Xiong, W., Yao, X., Xing, T. and Tian, K. (2024). Effective adsorption and removal of Cr(VI) from wastewater using magnetic composites prepared by synergistic effect of polypyrrole and covalent organic frameworks. *Separation and Purification Technology*, **336**, 126222. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126222>
- Maeda, Y. (2024). Fouling of reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes by low molecular weight organic compounds (LMWOCs), Part 1: Fundamentals and mechanism. *Membranes*, **14(10)**, 221. <https://doi.org/10.3390/membranes14100221>
- Mutch, G.A. (2022). Electrochemical separation processes for future societal challenges. *Cell Reports Physical Science*, **3**, 100844. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100844>
- Nakkeeran, E., Patra, C., Shahnaz, T., Rangabhashiyam, S., Selvaraju, N. (2018). Continuous biosorption assessment for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using Strychnos nux-vomica fruit shell. *Bioresource Technology Reports*, **3**, 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.09.001>
- Nyamato, G.S. (2023). Perspectives and prospects of chelation extraction of heavy metals from wastewater: A review. *Water Science & Technology*, **88(1)**, 47–61. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.182>
- Palencia, M., Lerma, T.A., Garcés, V., Mora, M.A., Martínez, J.M. and Palencia, S.L. (2021). Separation of secondary metabolites and bioactive substances from agricultural residues. In *Elsevier eBooks*, pp. 381–394. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821842-6.00017-8>
- Porada, S., Zhao, R., Van der Wal, A., Presser, V. and Biesheuvel, P.M. (2013). Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science*, **58(8)**, 1388–1442. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M.J. and Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: The effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 9050–9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
- Qi, Y., Chen, X., Huo, D., Liu, H., Yang, M., & Hou, C. (2022). Simultaneous detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ in food based on sensing electrode prepared by conductive carbon paper, rGO and CoZn-MOF (CP-rGO-CoZn-MOF). *Analytica Chimica Acta*, **1220**, 339812. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339812>
- Qu, J., Shi, S., Li, Y., Liu, R., Hu, Q., Zhang, Y., Wang, Y., Ma, Y., Hao, X. and Zhang, Y., (2024). Fe/N co-doped magnetic porous hydrochar for chromium(VI) removal in water: Adsorption performance and mechanism investigation. *Bioresource Technology*, **394**, 130273. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130273>
- Rawat, S., Misra, N., Singh, M., Tiwari, M., Ghosh, A., Shelkar, S.A., Samanta, S., Goel, N.K. and Kumar, V. (2024). Remediation of Cr(VI) using a radiation functionalized green adsorbent: Adsorption modelling, mechanistic insights and prototype water purifier demonstration. *Journal of Water Process Engineering*, **60**, 105109. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105109>
- Ren, Z., Tang, H., Li, H. and Jing, Q. (2024). Column experimental study on the removal of hexavalent chromium from water by modified cellulose filter paper loaded with nano zero-valent iron. *Journal of Water Process Engineering*, **59**, 104920. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104920>
- Sadegh, H. and Ali, G.A.M. (2018). Potential applications of nanomaterials in wastewater treatment. In *Advances in Environmental Engineering and Green Technologies Book Series*, pp. 51–61. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-5754-8.ch004>
- Saleh, T.A., Mustaqeem, M. and Khaled, M. (2021). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **17**, 100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>
- Satyam, S. and Patra, S. (2024). Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. *Heliyon*, **10(9)**, e29573. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29573>
- Singh, A., Shah, S.S., Sharma, C., Gupta, V., Sundramoorthy, A.K., Kumar, P. and Arya, S. (2024). An approach towards different techniques for detection of heavy metal ions and their removal from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12(3)**, 113032. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113032>
- Song, S., Li, Q., Leslie, G. and Shen, Y. (2024). Water treatment methods in heavy metals removal during photovoltaic modules recycling: A review. *Resources, Conservation & Recycling*, **208**, 107701. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107701>
- Su, X. (2020). Electrochemical interfaces for chemical and biomolecular separations. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **46**, 77–93. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.04.005>

- Su, X. and Hatton, T.A. (2017). Redox-electrodes for selective electrochemical separations. *Advances in Colloid and Interface Science*, **244**, 6–20. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.09.001>
- Su, X., Kushima, A., Halliday, C., Zhou, J., Li, J. and Hatton, T.A. (2018). Electrochemically-mediated selective capture of heavy metal chromium and arsenic oxyanions from water. *Nature Communications*, **9**, 4701. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07159-0>
- Subramani, A., Badruzzaman, M., Oppenheimer, J. and Jacangelo, J.G. (2011). Energy minimization strategies and renewable energy utilization for desalination: A review. *Water Research*, **45(5)**, 190–205. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.002>
- Tan, M., Yang, S., Song, C., He, Z., Wang, J., Liu, Y., Liu, F. and Zhang, Y. (2024). Selective removal of chromium and chloride by flow electrode capacitive deionization (FCDI) with carrier-facilitated ion exchange membrane. *Chemical Engineering Journal*, **499**, 156182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156182>
- Uzun, H.İ. (2022). Cost analysis of membrane capacitive deionization and comparison of treatment costs of desalination processes. *Muş Alparslan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **3(2)**, 82–88.
- Vaiopoulou, E. and Gikas, P. (2020). Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere*, **254**, 126876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126876>
- Wu, H., Xu, L., Zhang, Y., Zhang, J., Peng, S. and Wu, D. (2024). Selective chromium and copper recovery from wastewater using flow-electrode capacitance deionization: In-situ reduction mechanism regulating metal charging characteristics. *Separation and Purification Technology*, **328**, 124970. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.124970>
- Yan, Y., Ling, Z., Shu, W., Huang, T. and Crane, R. (2023). Chromium removal from contaminated soil using a novel FeOx/granular activated carbon-based three-dimensional electrokinetic system. *Chemical Engineering Journal*, **455**, 140613. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140613>
- Zhang, T., Zhu, X., Ye, D. D., Chen, R., Zhou, Y., & Liao, Q. (2020). Cyclic voltammetry electrodeposition of well-dispersed Pd nanoparticles on carbon paper as a flow-through anode for microfluidic direct formate fuel cells. *Nanoscale*, **12**, 20270–20278. <https://doi.org/10.1039/d0nr05134a>
- Zhao, Y., Kang, D., Chen, Z., Zhan, J. and Wu, X. (2018). Removal of Chromium Using Electrochemical Approaches: A Review. *International Journal of Electrochemical Science*, **13**, 1250–1259. <https://doi.org/10.20964/2018.02.46>
- Zohoorian, H., Ahmadzadeh, H., Molazadeh, M., Shourian, M. and Lyon, S. (2020). Microalgal bioremediation of heavy metals and dyes. In *Elsevier eBooks*, pp. 659–674. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818305-2.00041-3>
- Zuo, K., Huang, X., Liu, X., Gil Garcia, E.M., Kim, J., Jain, A., Chen, L., Liang, P., Zepeda, A., Verduzco, R., Lou, J. and Li, Q. (2020). A hybrid metal–organic framework–reduced graphene oxide nanomaterial for selective removal of chromate from water in an electrochemical process. *Environmental Science & Technology*, **54(20)**, 13213–13222. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04703>