




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Kromun Zencefil Tozu Üzerine Adsorpsiyon ile Atık Sulardan Uzaklaştırılması

 Çiğdem ÖTER^{a*}

^{a*} Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: cigdem1414@gmail.com

DOI : 10.29130/dubited.800876

ÖZET

Sanayi atıkları ve diğer atıklardan kaynaklanan çevre kirliliği, günümüzün en önemli sorunlarından biridir. Ağır metaller; toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasında yer almaktadır. Atık su arıtımında ana odak noktası olan ağır metallere birisi de kromdur. Endüstriyel atık sularda hem üç değerlikli hem de altı değerlikli krom formları mevcut olsa da; altı değerlikli formun kanserojen özellikleri nedeniyle daha tehlikeli olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada, Cr (VI) iyonunun atık sulardan etkili bir şekilde giderilmesi için adsorban olarak yaygın kullanım alanına sahip ve düşük maliyetli olan zencefil tozu kullanılmıştır. Batch (kesikli) yöntemi ile temas süresi, pH, adsorban dozu, kromun başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Bu çalışmaya dayanarak, standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği; pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli ile analiz edilerek, Pseudo ikinci derecede kinetik modelin Cr (VI) adsorpsiyonunu en etkili şekilde açıkladığı bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon denge çalışmalarını tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izotermi incelenmiş ve Langmuir izotermine diğer izoterm modellere göre daha iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, zencefil tozunun düşük maliyetli bir alternatif olarak krom içeren atık suların arıtılmasında verimli bir şekilde kullanılabilmesi görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon; Cr (VI); İzoterm; Kinetik; Zencefil

Removal of Cr (VI) from Wastewater by Adsorption on Ginger Powder

ABSTRACT

Environmental pollution caused by industrial wastes and other wastes is one of the most important problems of today. Heavy metals; for soil, air and water are among the important pollutants. Chromium is one of the heavy metals which is the main focus of wastewater treatment. Although there are both trivalent and hexavalent chromium forms in industrial wastewater; The hexavalent form is thought to be more dangerous because of its carcinogenic properties. . In this study, ginger powder, which is widely used and has low cost, was used as an adsorbent to effectively remove Cr (VI) ion from wastewater. The effects of contact time, pH, adsorbent dose, chromium initial concentration and temperature parameters on adsorption were investigated by using batch method and optimum conditions were determined. Based on this study, thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy (ΔG°), standard enthalpy (ΔH°) and standard entropy (ΔS°) were evaluated. Adsorption kinetics; The pseudo first order, pseudo second order kinetic model and intra-particle diffusion model were analyzed and it was found that Pseudo second order kinetic model explained Cr (VI) adsorption in the most effective way. In addition, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin isotherms were examined to

determine adsorption equilibrium studies and Langmuir isotherm was found to be better compatible with other isotherm models. As a result, it is seen that ginger powder can be used efficiently in the treatment of chromium-containing wastewater as a low-cost alternative.

Keywords: Adsorption; Cr (VI); Ginger; Isotherm; Kinetic

I. GİRİŞ

Günümüzde kentleşme ve endüstriyellemenin gelişmesiyle birlikte çevre kirliliği sorunu da gittikçe artmaktadır. Bilindiği gibi, su kirliliği dünyadaki insanları ve sağlığı etkileyen önemli bir konudur [1]. Ağır metaller içeren atık suların arıtılması hala zor ve ciddi bir çevresel kaygıdır [2]. Krom, bileşiklerinin kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanıldığı ağır metallere biridir. Yaygın kullanım alanları; elektro kaplama, tekstil, deri tabaklama, metal kaplama, ahşap koruma ve kromat hazırlama endüstrileri.

Aynı zamanda birçok organik kimyasalların üretiminde de oksitleyici ajanlar olarak kullanılır. Krom en yaygın olarak iki oksidasyon durumunda bulunur, bunlar Cr (III) ve Cr (VI)'dır. Diğer tüm oksidasyon durumları, havalandırılmış sulu ortamda stabil değildir [3]. Cr (VI) 'nın kök hücreler ve canlı organizmalar için toksik olduğu bulunmuştur [4]. Ayrıca yüksek mutajenik ve kanserojen olduğu için insan sağlığına da zarar vermektedir. Cr (VI), Cr (III) 'den yaklaşık 100 kat daha toksiktir [5]. Cr (VI) doğal kaynaklardan veya antropojenik kaynaklardan gelebilir [6]. Krom bileşikleri doğal ortamlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve birikmektedir. Genel olarak, içme suyundaki Cr (VI) konsantrasyonu, WHO tarafından öngörülen 50 µg/L değerinden daha düşük olmalıdır [7]. Atık sudaki kromat kirliliği giderek daha ciddi bir sorun haline gelmektedir. Sonuç olarak, Cr (VI) 'nın çevreden uzaklaştırılması çok önemli ve gereklidir.

Cr (VI) giderimi için kimyasal indirgeme, çöktürme, membran teknolojisi, fotokatalitik indirgeme, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler araştırılmıştır [8-10]. Buna rağmen, su arıtma sırasında kullanılacak ana arıtma yöntemi, kullanımı kolay, daha düşük işletme maliyeti ve daha az ikincil ürün avantajlarına sahip olan adsorpsiyon teknolojisidir [11]. Cr (VI) giderimi için uygun ve etkili bir adsorban kullanılmalıdır. Günümüzde, ucuz adsorbanlarla ilgili araştırmalar büyük ilgi görmüştür. Tarımsal atıklar (kullanılmış çay, kahve tozları, yün, mısır koçanı, pirinç kabuğu), ormancılık atığı (çam iğneleri, akçaağaç talaşı, sülfürik asit modifiyeli avokado tohumu, fındık kabuğu), endüstriyel atıklar ve yan ürünler (örneğin aktif karbon, kömür) veya bazı canlılar (deniz yosunu, yeşil alg gibi) adsorban olarak kullanılmıştır [12-16]. Bununla birlikte, bu adsorbanların çoğu Cr (VI) için düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Adsorpsiyon yöntemi, toksik ağır metallerin atık suların uzaklaştırılmasında düşük maliyetli, etkin ve verimli bir teknik olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtımında ana odak noktası olan ağır metallere biri de kromdur. Bu nedenle, Cr (VI)'nın uzaklaştırılması için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, yaygın kaynaklı ve düşük maliyetli bir adsorbanın kullanılması gereklidir. Zencefil geleneksel tıp içerisinde ve gıda takviyesi olarak kullanılan bir bitki olup (*Zingiber officinale* Rosc.), Zingiberaceae ailesine aittir. Bu bitkinin Güney Doğu Asya'da ilk olarak kullanıldığı, daha sonraları baharat olarak birçok ülkede yemeğe lezzet katmak için yaygın biçimde kullanıldığı ifade edilmektedir. Hindistan'da, taze ve kurutulmuş köklerin farklı tıbbi ürünler olarak kullanıldığı gibi, Çin'de de kullanımı yaygındır. Bunun yanı sıra, zencefil rizomu da geleneksel bitkisel ilaçlarda kullanılmıştır. Taze zencefil iki geniş kategoride, uçucu olan ve uçucu olmayan maddeler halinde gruplandırılabilir. Uçucu maddeler, zencefilin farklı aromasını ve tadını sağlayan seskiterpen ve monoterpeneoid hidrokarbonları içermektedir. Uçucu olmayan keskin bileşikler arasında gingeroller, shogaoller, paradoller ve zingerone bulunmaktadır [17]. Bu kadar yaygın kullanım alanı olan, kolay ulaşılabilen ve yapısında farklı bileşikler bulunduran zencefilin adsorban olarak kullanılmasının etkili ve ekonomik olacağı düşünülmüştür.

Bu çalışmada, Cr (VI) iyonlarının atık sulardan etkili bir şekilde giderilmesi amacıyla zencefil tozu kullanılarak adsorpsiyon işlemi yapıldı. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin batch (kesikli) yöntemi kullanılarak Cr (VI)'nın uzaklaştırılması üzerindeki etkileri araştırıldı. Adsorpsiyon prosesi; kinetik modeller, adsorpsiyon izotermi ve termodinamik koşullar açısından değerlendirildi.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

Adsorban olarak kullanılacak zencefil tozu yerel baharatçılardan temin edilmiştir. K₂Cr₂O₇ tuzu, 1,5-Difenilkarbazit, Fosforik asit (H₃PO₄), Sodyum hidroksit (NaOH) ve Hidroklorik asit (HCl) analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. Potasyum dikromat tuzunun stok çözeltisi hazırlandı (1000 mg/L) ve istenilen konsantrasyonlara seyreltilerek kullanıldı.

Deneylerde, WiseStir çoklu mekanik karıştırıcılı ısıtıcı, NÜVE FN 400 etüv, Thermo Scientific ultra saf su cihazı, 620 Lab pH Meter pH metre, Optizen POP UV spektrofotometre kullanılmıştır.

B. BATCH ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Zencefil tozu adsorban olarak kullanılmadan önce 80 °C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuş yapıdaki suyun buharlaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra zencefil tozu üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu çalışmaları batch (kesikli) yöntemi uygulanarak, çoklu manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerçekleştirildi. Farklı konsantrasyon ve pH'lardaki krom iyonları değişen sürelerde farklı sıcaklıklarda adsorban ile muamele edildi. Çözeltinin başlangıç pH'sı HCl veya NaOH çözeltileri ile ayarlandı. Adsorpsiyon işlemi sonunda filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılarak, adsorbanın çözeltiden ayrılması sağlandı. Çözeltide kalan Cr (VI) iyonu miktarı, 1,5 difenilkarbazid ile kompleksleştirmeden sonra 540 nm'de UV-vis spektrofotometre ile belirlendi.

Adsorbanın, t zamanında (q_t, mg/g) ve dengede (q_e, mg/g) adsorpsiyon kapasitesi, krom giderme verimi (%A), aşağıdaki eşitliklerden hesaplandı:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

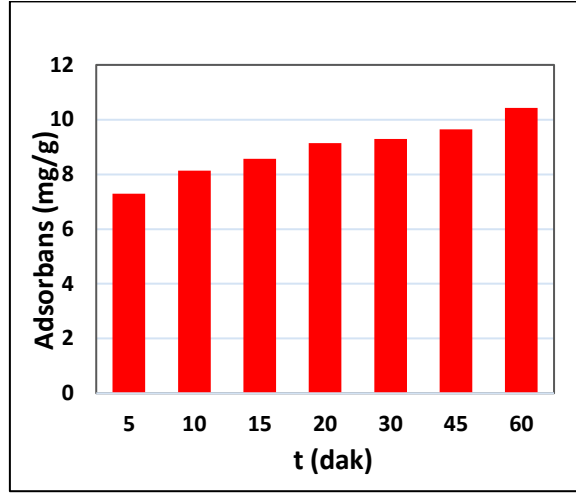
$$A (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Eşitliklerde; q_t ve q_e'nin sırasıyla t ve dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) olduğu; C₀, C_e ve C_t, sırasıyla t zamanında ilk konsantrasyon, krom iyonlarının denge konsantrasyonu (mg/L) ve sıvı faz konsantrasyonu; m, adsorban (g)'nin miktarı; V, çözeltinin hacmi (L) ve A (%), adsorpsiyon yüzdesidir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. TEMAS SÜRESİ ETKİSİ VE KİNETİK ÇALIŞMALAR

Temas süresi etkisinin araştırılmasında; 50 mg zencefil tozu adsorbantı farklı dengeleme sürelerinde (5-180 dak), pH 3'te, 25°C sıcaklıkta, 720 rpm karıştırma hızında, 100 mg/L konsantrasyonda Cr (VI) çözeltileri ile muamele edildi. Sonuçlarda görüldüğü üzere (Şekil 1), optimum temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Temas süresinin Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi

Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek ve deneysel verileri analiz etmek üzere pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece kinetik yöntemi ve parçacık içi difüzyon modelinin uygunluğu araştırılmıştır. Kinetik modeller aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

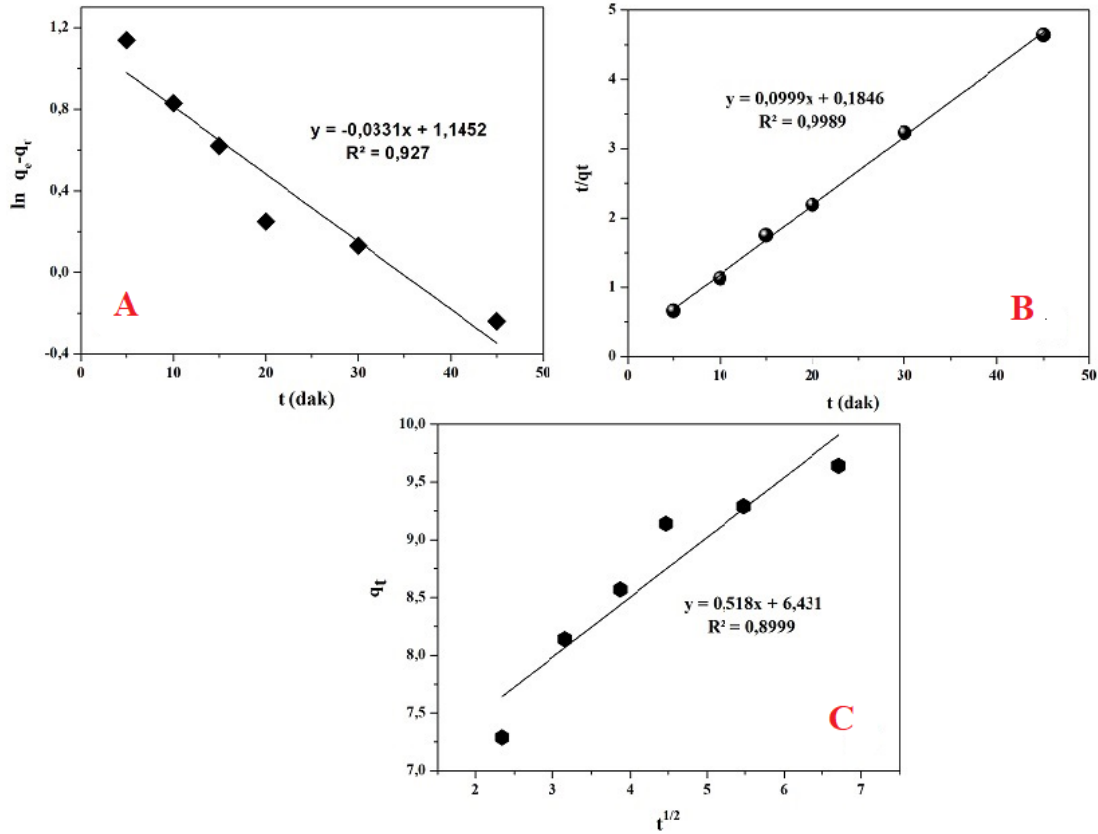
$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + I \quad (6)$$

Burada; q_t ve q_e , adsorpsiyon kapasitesi ve dengede adsorbe edilen Cr (VI) miktarıdır. (mg/g), k_1 (1/dk) ve k_2 (g/mg.dk), sırasıyla pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece kinetik modelinin oran sabiti, K_{id} partikül içi difüzyon hızı sabitidir (mg/g.dak^{1/2}). I'n değeri, sınır tabakasının kalınlığı hakkında bir fikir verir [18].

Temas süresinin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisini daha doğru bir şekilde tanımlamak için Pseudo birinci dereceden kinetik modeli (Şekil 2a), Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli (Şekil 2b) ve Partikül içi difüzyon (Şekil 2c) modeli kullanıldı. Kinetik analizi sonuçları Tablo 1'de gösterildi.



Şekil 2. Cr (VI) adsorpsiyonu için (a) Pseudo Birinci Derece (b) Pseudo İkinci Derece (c) Partikül İçi Difüzyon Kinetiği

Tablo 1. Zencefil tozu üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

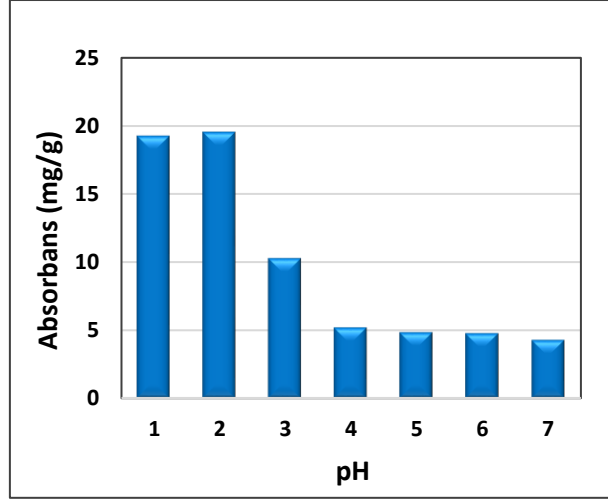
	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		Deneysel
	k_1 (dak^{-1})	q_{e1} (mg/g)	R_1^2	k_2 ($gmg^{-1}dak^{-1}$)	q_{e2} (mg/g)	$q_{exp}(mg/g)$
Cr (VI)	0.03	3,14	0.927	0.05	10.01	10.43
Partikül içi Difüzyon						
	I	R ²	$K_{id}(mg/g.dk^{1/2})$			
Cr (VI)	6.43	0.8999	0.52			

Tablo 1 incelendiğinde Cr (VI) adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelinin, Pseudo ikinci derece kinetik modeli olduğu görülmektedir. Bu model düşük konsantrasyonlardaki adsorpsiyon davranışlarının açıklanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca Pseudo ikinci derece kinetik modeline ait korelasyon katsayısının, diğer kinetik modellere göre daha yüksek değerde olduğu ($R^2=0.9989$); bu modelin denkleminde hesaplanan q_e değerinin (10.01), deneysel q_e (10.43) değerine daha yakın sonuç verdiği görülmektedir.

B. pH ETKİSİ

Cr (VI) türleri pH'ya oldukça bağımlı olduğu için, pH etkisi adsorpsiyon açısından en önemli parametrelerden biridir. Genel olarak, $pH < 1.0$ olduğunda H_2CrO_4 ana tür iken, $pH > 6.0$ olduğunda CrO_4^{2-} baskın türdür. 2.0-4.0 ve 4.0-6.0 pH aralığında $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ sırasıyla ana türdür [19]. pH'nın Cr (VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, bir dizi pH değeri (1.0-7.0) çalışılarak belirlenmiştir (100 mg/L krom

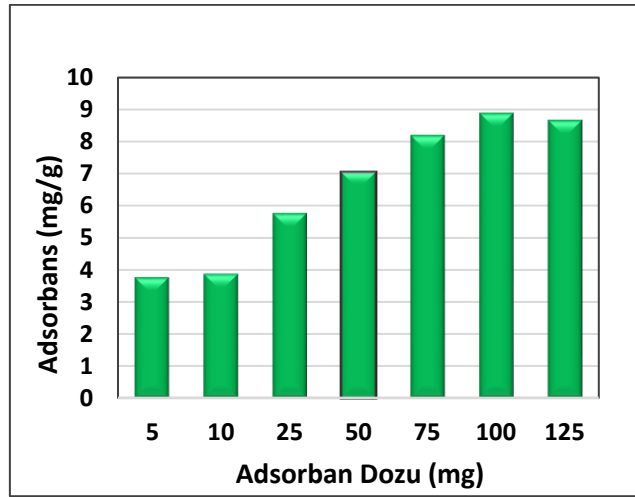
çözeltisi, 100 mg adsorban, 60 dak, 25 °C , 720 rpm). Şekil 3'te görüldüğü gibi, zencefil tozu üzerindeki maksimum Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi pH 2.0' de elde edildi.



Şekil 3. pH' nın Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi

C. ADSORBAN DOZU ETKİSİ

Adsorban dozunun etkisini belirlemek için yapılan deneylerde; 5-125 mg aralığında değişen adsorban miktarına karşın, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu 100 mg/L, temas süresi 60 dk, pH 2, sıcaklık 25 °C ve çalkalama 720 rpm'e ayarlandı. Maksimum adsorban dozu 100 mg olarak bulundu. Sonuçlar şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Adsorban dozunun Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi

D. BAŞLANGIÇ KONSANTRASYONU ETKİSİ VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi; farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki krom çözeltilerinin (25-200 mg/L), 100 mg adsorban ile pH 2.0'de, 60 dakika süre boyunca, 25°C sıcaklıkta ve 720 rpm karıştırma hızında muamele edilmesiyle incelenmiştir. Optimum başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olarak bulunmuş ve sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir.

Zencefil tozunun Cr (VI) iyonları ile etkileşimini karakterize etmek ve denge verilerini kullanarak en uygun izotermi elde etmek için Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Temkin izotermi ve Dubinin-Radushkevich izotermi modelleri incelenmiştir.

Langmuir izotermi, sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren tek tip bir yüzey üzerinde tek katmanlı bir adsorpsiyonu tarif eder. Bir bölge dolduğunda, o bölgede başka bir adsorpsiyon işlemi gerçekleşmez. Langmuir adsorpsiyon izoterminin denklemleri şu şekildedir [20]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (7)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (8)$$

Eşitlikte, q_e (mg/g) adsorban üzerine adsorbe edilen metal iyonlarının miktarıdır, C_e (mg/L) çözültide krom denge konsantrasyonu, b (L/mg) ve q_{max} (mg/g) sırasıyla adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili sabitler. Boyutsuz ayırma faktörü olan R_L , adsorbat ve adsorban arasındaki afiniteyi tahmin etmek için kullanılabilir. R_L değeri, emilim işlemini şu şekilde açıklar: $R_L > 1$, olumsuz; $R_L = 1$, doğrusal; $0 < R_L < 1$, uygun ve $R_L = 0$, geri döndürülemez.

Freundlich adsorpsiyon modeli, heterojen adsorbanların yüzeyindeki adsorpsiyon davranışını simüle etmek için yaygın olarak kullanılan bir başka modeldir. Bu modele göre, adsorpsiyon bölgelerinin farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip olduğu veya adsorpsiyon işlemi sırasında birbirinden bağımsız olmadığı düşünülmektedir. Freundlich denkleminin doğrusal şekli [21]:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (9)$$

Burada; n ve K_F , sırasıyla adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabitleridir. Doğrusal formda alınan adsorbat ve adsorban etkileşimleri nedeniyle iyonların adsorpsiyon ısısına dayanan Temkin izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [22]:

$$q_e = B \ln (K_T) + B \ln (C_e) \quad (10)$$

Buradaki; K_T (L/g), maksimum bağlama enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitidir ve B sabiti, emilim ısısı ile ilgilidir ($B = RT/b$).

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, sorpsiyon eğrileri özelliklerinin adsorbanın gözenekli yapısı ile ilgili olduğu varsayımına dayanmaktadır [23]. Model denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_e = \ln q_0 - \beta \varepsilon^2 \quad (11)$$

$$\varepsilon = RT \ln (1 + (1/C_e)) \quad (12)$$

Burada ε Polanyi potansiyeli, R (8.314 J/mol.K) gaz sabiti, T (K) sıcaklık, C_e (mol/L) denge derişimi, q_0 (mol/g) maksimum emilimdir. D-R modeline göre kapasite ve β (mol/J²), sorpsiyon enerjisine bağlı sabittir. Ortalama soğurma enerjisi (E , J/mol) aşağıdaki gibi hesaplanır:

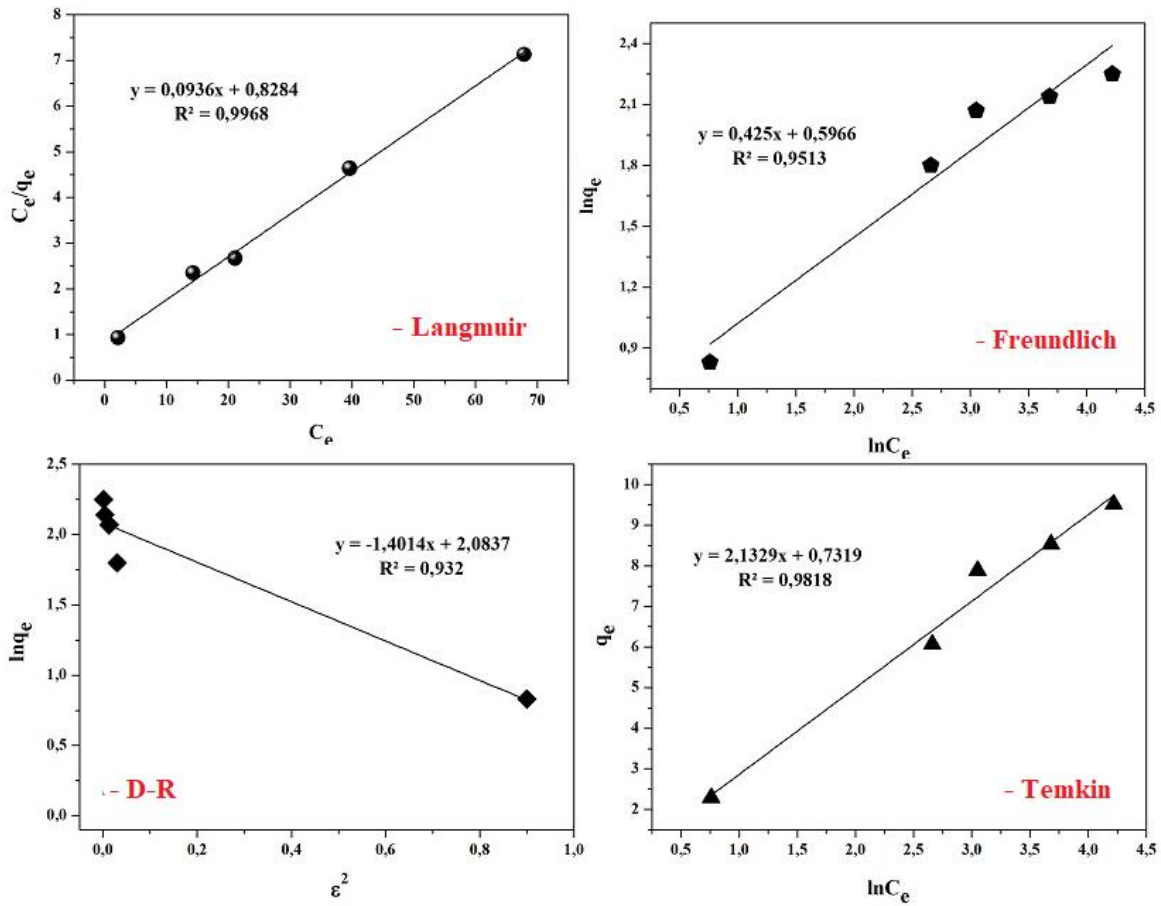
$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (13)$$

E değeri, adsorpsiyon işleminin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu hakkında bir fikir verebilir. Adsorpsiyon denge verileri, en uygun izotermi elde etmek için Langmuir izotermi, Freundlich izotermi,

Temkin izotermi ve Dubinin-Radushkevich izotermi modelleri ile incelenmiş (Şekil 5) ve hesaplanan parametreler Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Cr(VI) adsorpsiyonu için izoterm parametreleri

Langmuir				Freundlich			
	q_{max} (mg/g)	R_L	B (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	N	R^2
Cr (VI)	10.68	0.15	0.11	0.9968	1.82	2.35	0.9513
Dubinin-Radushkevich				Temkin			
	q_m (mg/g)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ/mol)	R^2	K_T (L/g)	B (J/mol)	R^2
Cr (VI)	8.03	1.4	0.6	0.932	1.41	2.13	0.9818



Şekil 5. Cr (VI) adsorpsiyonu için izoterm grafikleri

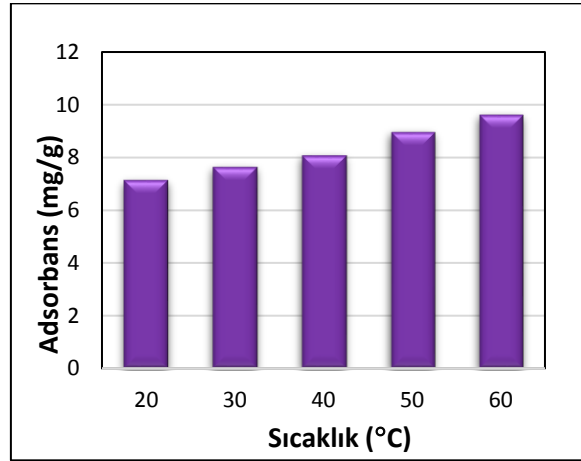
Denge verilerinin analiz edilmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modelleri incelendi. Krom iyonlarının, atık sulardan giderilmesinde en iyi korelasyonu sağlayan Langmuir izotermine göre gerçekleştirilen bu işlem, krom iyonlarının adsorban yüzeyinde homojen olarak dağılmış fonksiyonel gruplara ve bağlayıcı bölgelere tek tabaka halinde bağlandığı bir adsorplama işlemidir. Langmuir izoterm modelinin, maksimum tek tabaka adsorpsiyon katsayısı q_{max} , 10.68 mg/g olarak bulunmuş ve bu değer benzer konulardaki bazı çalışma sonuçlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir [24, 25,

26, 27]. Freundlich izoterm eşitliğinden hesaplanan ve 2.35 olarak bulunan n değerleri $1 < n < 10$ aralığında olduğundan adsorpsiyonun uygulanabilir olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E) değeri ile adsorpsiyon türü belirlenmiştir. Buna göre 0.6 kJ/mol olarak hesaplanan E değeri, $E < 8$ kJ/mol olduğu için krom iyonlarının zencefil tozu üzerine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiği sonucuna varılabilir.

E. SICAKLIK ETKİSİ VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkilerini belirlemek için 20-60 °C aralığında değişen sıcaklıklarda; 60 dakika boyunca, pH 2.0' de 100 mg/L' lik başlangıç konsantrasyonundaki krom çözeltileri ile 720 rpm karıştır-

ma hızında çalışıldı. Sıcaklık arttığında adsorpsiyon kapasitesi, Şekil 6'da gösterildiği gibi artış göstermiştir. Optimum sıcaklık değeri 60 °C olarak bulunmuştur. Bu durum, adsorpsiyon reaksiyonunun doğada endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu artış; adsorban yüzeyinde bazı yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşturulmasına, adsorbat ve adsorban arasındaki kimyasal etkileşime ya da Cr (VI) iyonlarının daha yüksek sıcaklıklarda adsorban gözeneklerine artan oranda yayılmasına bağlı olabilir [28].



Şekil 6. Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi

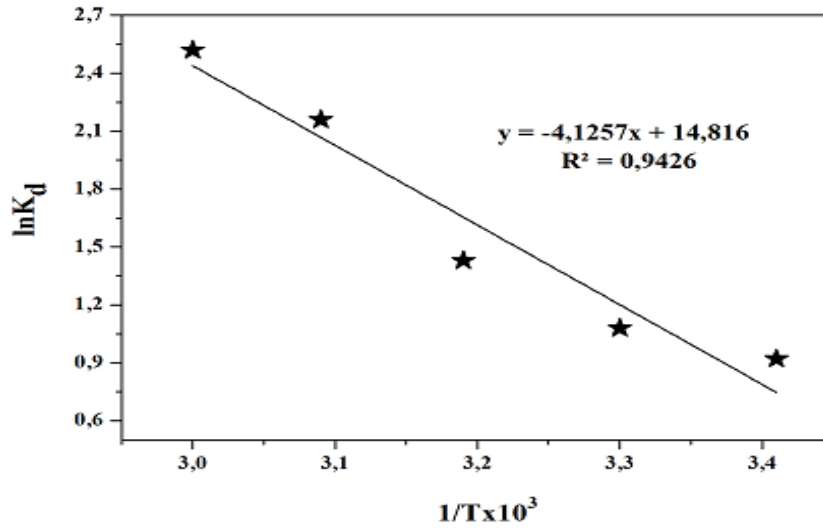
Cr (VI) 'nın zencefil tozu tarafından adsorpsiyonu sürecini daha iyi anlamak için, termodinamik parametreler olan ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır [29]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (14)$$

$$\ln K_L = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

Burada; ΔG° (kJ /mol) standart serbest enerji değişimi, T (K) mutlak sıcaklık, R (kJ/(mol K)) ideal gaz sabiti, K_L boyutsuz denge sabiti, ΔH° (kJ/mol) entalpi değişikliği ve ΔS° (kJ/(mol K)) adsorpsiyon sırasındaki entropi değişikliğidir. Entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri, $\ln K_L$ ve $1/T$ grafiğinin eğimi ve kesişmesi ile belirlenmektedir (Şekil 7). Grafikten elde edilen termodinamik parametreler ise Tablo 3'te gösterilmektedir.



Şekil 7. Krom iyonlarının adsorpsiyonunda $\ln K_d$ 'nin $1/T$ ile değişimi

Tablo 3. Cr (VI) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

Sıcaklık (K)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol K)	T ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
293	34.3	123.2	36,1	-2.24
303			37.3	-2.72
313			38.6	-3.72
323			39.8	-5.8
333			41.03	-6.98

Tablo 3'e göre, ΔS° 'nin pozitif değerde olması katı-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyon işlemlerinin rastgele olduğunu, ΔH° 'ın pozitif değeri ise adsorpsiyon sürecinin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Son olarak, artan çözelti sıcaklıkları ile azalan ΔG° değerleri de adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunun göstergesidir. Termodinamik çalışma sonuçları, bu konuda yapılan başka çalışmaların sonuçları ile paralellik göstermektedir [18, 30].

IV. SONUC

Bu çalışmada, geniş kullanım alanına sahip doğal bir adsorban olan zencefil tozunun Cr (VI)'nın giderilmesindeki etkinliği batch adsorpsiyon tekniği ile test edildi. Adsorban için adsorpsiyon koşulları; pH, temas süresi, adsorban dozu, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametreler değiştirilerek optimize edildi. pH'ya bağlı olan Cr (VI) adsorpsiyon işlemi, pH 2.0' de maksimum adsorpsiyon gösterdi. Adsorpsiyon dengesi 60 dakika içinde elde edildi. Elde edilen veriler ile adsorpsiyonun, kinetik modellere, izoterm modellerine ve termodinamik ifadelerle uyumluluğu araştırıldı. Kinetik parametreler pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli kullanılarak değerlendirildi. Pseudo ikinci derece kinetik modelinin adsorpsiyon sürecini en iyi tanımlayan kinetik model olduğu belirlendi. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak analiz edildi. Adsorpsiyon denge verilerinin, çalışılan konsantrasyon aralığında Langmuir izoterm modeline oldukça uygun olduğu bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar açısından ise Cr (VI) adsorpsiyonunun, kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik karakterli bir süreç olduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçlar; Cr (VI)'nın atık sulardan uzaklaştırılması işleminde kullanılan zencefil tozunun kullanışlı, ucuz ve etkili bir adsorban olduğunu göstermektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] M. Ahmaruzzaman. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, c. 143, ss. 48–67, 2008.
- [2] A. Babarinde ve G.O. Onyiaocha. Equilibrium sorption of divalent metal ions onto groundnut (*Arachis hypogaea*) shell: kinetics, isotherm and thermodynamics. *Chemistry International*, c. 2, ss. 37–46, 2016.
- [3] R. Ansari, N. Khashbakht Fahim. Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr (VI) ion from aqueous solutions. *Reactive & Functional Polymers*, c. 67, ss. 367–374, 2007.
- [4] M. Iqbal, M. Abbas, j. Nisar, A. Nazir, A.Z. Qamar. Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: A review, *Chemistry International*, c. 2, ss. 1-80, 2019.
- [5] W. Qi, Y. Zhao, X. Zheng, M. Ji, Z. Zhang. 2016. Adsorption behavior and mechanism of Cr (VI) using Sakura waste from aqueous solution, *Applied Surface Science*. c. 360, ss. 470-476, 2016.
- [6] C.E. Zacarkim, F.R. Espinoza-Quiñones, S.M. Palacio, et. al. Removal of heavy metal from polluted river water using aquatic Macrophytes *Salvinia* sp, *Braz. Journal of Physics A*. C.35, ss. 288-299, 2005.
- [7] M. Bansal, D. Singh, V. Garg. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons, *Journal of Hazardous Materials*, c.171, ss. 83-92. 2009.
- [8] Y. Ge, Z. Li. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review, *ACS. Sustainable Chemistry & Engineering*, c. 6, ss. 7181-7192, 2018.
- [9] W. Song, B. Gao, T. Zhang, X. Xu, X. Huang, H. Yu, Q. Yue, Q. High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. *Bioresource Technology*. c. 190, ss. 550-557, 2015.
- [10] Ç. Öter, S.Ö., Zorer. Kinetic, isothermal and thermodynamic studies on Th(IV) adsorption by different modified activated carbons. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. c.323, ss. 341–351, 2020.
- [11] N. Salahudeen, A.S. Ahmed, H. Ala'a, M. Dauda, S.M. Waziri, B.Y. Jibril, et al. Synthesis, characterization and adsorption study of nano-sized activated alumina synthesized from kaolin using novel method. *Powder Technology*. c. 280, ss. 266-72, 2015.
- [12] S.K. Prabhakaran, K. Vijayaraghavan, R. Balasubramanian. Removal of Cr(VI) ions by spent tea and coffee dusts: reduction to Cr(III) and biosorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, c. 48, ss. 2113-2117, 2009.

- [13] K. Sumathi. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*. c. 96, ss. 309-316, 2005.
- [14] M. Bhaumik, H.J. Choi, M.P. Seopela, R.I. McCrindle, A. Maity, 2013. Highly effective removal of toxic Cr(VI) from wastewater using sulfuric acid-modified avocado seed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, c.53, ss.1214-1224, 20013.
- [15] V.K. Gupta, A.K. Shrivastava, N. Jain.2001. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species, *Water Research*. c. 3, ss. 4079-4085, 2001.
- [16] M. Kobyta. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*. c. 91, ss. 317-321, 2004.
- [17] Ö. Albuz, 2019. Günlük Yaşamda Gıda Takviyesi Olarak Kullanılan Zencefil, Zerdeçal ve Karanfilin Sitotoksik Etkilerinin Araştırılması. *Kocatepe Veterinary Journal*. c. 12(3), ss. 351-356.
- [18] Z. Sun, B. Liu, M. Li, C. Li, S. Zhang. Carboxyl-rich carbon nanocomposite based on natural diatomite as adsorbent for efficient removal of Cr (VI). *Journal of Materials Research and Technology*. ss. 1-12, 2019.
- [19] B. Saha, C. Orvig. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*. c. 254, ss. 2959-2972, 2010.
- [20] G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen, X. Wang, Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science Technology*. c. 45, ss.10454–10462, 2011.
- [21] D. Hritcu, D. Humelnicu, G. Dodi, M.L. Popa. Magnetic chitosan composite particles: Evaluation of thorium and uranyl ion adsorption from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*. c. 87, ss. 1185– 1191, 2012.
- [22] Ü.H. Kaynar, I. Şabikoğlu, SÇ. Kaynar, M. Eral. ‘Modeling of thorium (IV) ions adsorption onto a novel adsorbent material silicon dioxide nano-balls using response surface methodology’. *Applied Radiation and Isotopes*, c. 115, ss. 280-288, 2016.
- [23] A. Rahman-Sani, A.H. Bandegharai, S.H. Hosseini, K. Kharghani, H. Zarei, A. Rastegar. ‘Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid’. *Journal of Hazardous Material*. c. 286, ss. 152-163, 2015.
- [24] A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quiñones, S.M. Palácio, A.D. Kroumov, G. Stutz, G. Tirao, A.S. Camera. Cr(VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by K β spectroscopy. *Chemistry Engineering Journal*, c. 162, ss. 266–272, 2010.
- [25] S. Gupta, B.V. Babu. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemistry Engineering Journal*. c. 150, ss. 352–365, 2009.

- [26] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents ž, *Advances in Environmental Research*, c. 6, ss. 533–540, 2002.
- [27] D.C. Sharma. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents, *Bioresource Technology*. c.47, ss.257–264, 1994.
- [28] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilinesis* sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. c. B124, ss.192–199, 2005.
- [29] M.R. Awual, M.M. Hasan, G.E. Eldesoky, M.A. Khaleque, M.M. Rahman, M. Naushad. Facile mercury detection and removal from aqueous media involving ligand impregnated conjugated nanomaterials. *Chemistry Engineering Journal*. c. 290, ss. 243–51, 2016.
- [30] Y. Zhang, M. Lia, J. Lia, Y. Yangb, X. Liua. Surface modified leaves with high efficiency for the removal of aqueous Cr (VI). *Applied Surface Science*. c. 484, ss. 189–196, 20