

Üzüm Posasından Elde Edilen Aktif Karbon ile Altı Değerlikli Kromun Giderilmesi ve Mekanizmanın Araştırılması

Feride N. TÜRK

Çankırı Karatekin Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Çankırı, Türkiye

feridenaimeturk@karatekin.edu.tr

Özet – Üzüm posasının 800°C’de 2 saat piroliz yapılmasıyla üretilen aktif karbon ile altı değerlikli krom (Cr(VI)) giderilmesi incelendi. Krom giderme işleminin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve kimyasal adsorpsiyonun uzaklaştırma işlemine hakim olduğunu gösterdi. pH = 1.5-2.0 kuvvetli asit ortamının, Cr(VI) giderimi için daha etkin olduğu belirlendi. Krom giderme mekanizması, elektrostatik çekim, indirgeme ve kompleksleşmeyi içeren kinetik çalışma ve karakterizasyon tekniklerinin kombinasyonu ile belirlendi. FTIR ve XPS analizleri sonucunda, aktif karbonun fonksiyonel gruplarının Cr(VI) indirgemedede kilit rol üstlendiğini gösterdi. Fonksiyonel grupların dağılımını belirlemek için haritalama işlemi uygulandı. Sonuçta bu iki krom türünün öncelikle aktif karbon yüzeyinde dağıldığını gösterdi. Bu çalışmada üzüm posasından elde edilen aktif karbonun Cr(VI) giderimi için uygun maliyetli ve verimli olduğunu ortaya koydu.

Anahtar Kelimeler – Krom Giderimi; Adsorpsiyon; Biyokütle; Ağır Metal Kirliliği

1.GİRİŞ

Krom ve bileşikleri, metalurji, deri, kağıt, cam, tekstil, boya, seramik ve metal kaplama endüstrilerinde ve güç santrallerinde çeşitli amaçlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1, 2]. Krom, gerek kromlu kimyasalların kullanıldığı ve gerekse de üretiminin yapıldığı proseslerden sulu ortamlara önemli miktarlarda geçmektedir. Toksik özelliklerinden dolayı da sularda bulunmasına müsaade edilmez.

Krom sularda, +3 ve +6 kararlı oksidasyon basamaklarında bulunur. Sulu ortamda +3 oksidasyon basamağında bulunan krom, Cr³⁺ şeklinde katyonik yapıdadır. Bu özelliği nedeniyle de sulu ortamlardan bir alkali ilavesiyle hidroksiti şeklinde çöktürülerek kolayca uzaklaştırılmaktadır. +6 oksidasyon basamağındaki krom ise sulu ortamda, kromat (CrO₄²⁻) veya bikromat (Cr₂O₇²⁻) yapısındaki kompleks anyonik yapıda bulunur. Bu kompleks iyonun sudan giderilmesi için uygulanan

en ekonomik yöntem indirgeme-çöktürme yöntemidir. Ancak büyük hacimli çamurların oluşması ve arzu edilen konsantrasyonlara kadar arıtımın gerçekleştirilmemesi nedeniyle çoğu kez ikincil bir arıtımın da yapılması zorunlu olmaktadır. Özellikle düşük konsantrasyonlarda ve kompleks yapılu ortamlardaki kromun giderilmesi için en etkin yöntem adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, uygulama kolaylığı ve son zamanlarda ucuz adsorbentlerin kullanımıyla avantajlı ve sık kullanılan bir proses haline gelmiştir. Aktif karbon adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan en etkin adsorbenttir. Özellikle rejenere edilerek defalarca kullanılması aktif karbonları avantajlı hale getirmektedir. En önemli dezavantajları maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle son zamanlarda ucuz ve bol bulunan ligno-selülozik malzemelerden aktif karbon üretimiyle ve alternatif adsorbentlerin sentezlenmesiyle maliyetler düşürülmeye çalışılmaktadır [3]. Ülkemizde; badem, kayısı, şeftali, vişne, zeytin, ceviz, fındık ve Antep fıstığı

tarımsal üretimi yaygın olarak yapılan ürünler içerisinde önemli bir paya sahip olup, hemen hemen hepsinde dünya üretiminde de ilk on içerisinde yer almaktadır [4]. İlgili tarım işletmelerinde ve endüstride bu ürünler işlenirken çekirdek ve kabuk gibi kalıntıları açığa çıkmaktadır. Bu artıklar kalorifik değerlerine ilişkin sadece yakılmak amacıyla çok düşük fiyatlarla satılmaktadır. Bu tür tarımsal artıkların kimyasal yapılarına bakıldığında, lignoselülozik yapıya sahip oldukları ayrıca aktif karbon üretimi için gerekli olan karbon içeriklerinin oldukça yakın olduğu görülmektedir. Lignoselülozik biyokütlelerin de birçok kirletici için iyi bir adsorbent olduğu ifade edilmektedir [5, 6]. Bu nedenle Ülkemizdeki bollukları nedeniyle bu tarımsal artıkların da sulu ortamlardan kirletici giderimi için direkt bir adsorbent olarak denenmesi ve aktif karbon üretimindeki performansının da test edilmesi gerekir. Bu amaçla daha önce yapılan araştırmalarda söz konusu üçlü karışımdan $ZnCl_2$ [7] ve $FeSO_4$ [8] aktivasyonu ile sırasıyla 2073 ve 375 m^2/g yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilmiştir. Bu aktif karbonlarla sulu çözeltilerden inorganik esaslı kirleticilerin [9] ve farmasötik grubu kirleticilerin gideriminin [10-12] araştırıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada, üzüm posasından elde edilen aktif karbon hazırlanmış ve daha sonra Cr(VI) giderim materyali olarak gerçekleştirilmiştir. Giderme kinetiği, çözelti pH'nın etkileri ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu sistematik olarak tartışılmıştır. Ayrıca, Cr(VI) giderme mekanizması ve üzüm posası aktif karbonunun potansiyel stabilitesi, BET, SEM, EDS, FTIR, XPS, haritalama olmak üzere çeşitli tekniklerin kombinasyonu yoluyla ortaya çıkarılmıştır. Bu gözlemler, Cr(VI) gideriminde üzüm posası aktif karbonunun potansiyel uygulaması hakkında yeni bir fikir sağlayacaktır.

II. MATERYAL VE METOT

A. Malzemeler

Sodyum hidroksit (NaOH), potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ve kalsiyum karbonat dahil olmak üzere analitik derecedeki diğer reaktifler ($CaCO_3$) Merck'den satın alınmıştır.

B. Çalışmada Kullanılacak Tarımsal Atık/Artıkların Temini ve Hazırlanması:

Çalışmada üzüm posası kullanıldı. Söz konusu ürün işlenmiş olduğu tarımsal işletmelerde yan ürün olarak açığa çıktığından buralardan satın alınarak temin edildi. Ürün temin edildikten sonra üzerindeki toz, kir gibi safsızlıklardan temizlenmek amacıyla önce musluk suyuyla daha sonra ise demineralize suyla yıkandı ve kurutuldu. Kurutulmuş örnekler bıçaklı bir öğütücüde öğütülmek suretiyle belirli tane iriliğine getirilecek, elenerek tane iriliklerine göre sınıflandırıldı. Belirli bir tane boyutuna sahip her bir örnekten uygun miktarda alınarak belirli oranlarda karıştırılarak homojenize edilecek ve çalışmada bir adsorbent olarak kullanıldı.

C. Aktif karbon hazırlığı

Kurutulmuş üzüm posası bir tüp fırına yerleştirildi, istenen sıcaklığa ($800^\circ C$) kadar ısıtıldı ve N_2 gazı altında 2 saat karbonize edildi (ısıtma hızı: $10^\circ C dk^{-1}$). Karbonize ürün, 0.5-2 mm boyutunda aktif karbon elde etmek için eleklerden geçirildi. Bundan sonra üzüm posası aktif karbonu, ultra saf su kullanılarak üç kez durulandı ve vakumla kurutuldu.

D. Adsorpsiyon Deneyleri

Cr(VI) adsorpsiyon deneyleri üzüm posasından hazırlanan aktif karbonla kesikli sistemde incelendi. Bu amaçla önce K_2CrO_4 tuzundan 1000 mg/L konsantrasyonunda bir standart stok çözelti hazırlandı. Deneylerde bu standart stok çözeltilerle seyreltmelerle hazırlanacak 50 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanacak ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerin dışındaki tüm deneylerde bu çözeltiler kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri, Cr(VI) çözeltisi ve uygun miktarda adsorbenti içeren 250 ml'lik cam erlenlerde kesikli olarak bir termostatlı erlen çalkalayıcıda yapıldı. Bu amaçla, Cr(VI) giderimi üzerine pH, temas süresi ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelendi. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon

izotermlerine uygulandı ve her bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Ayrıca veriler kinetik modellere de uygulanarak adsorpsiyon hızı ve enerjisi hakkında veriler elde edildi. Tüm çözeltiler analitik saflıktaki kimyasallardan saf kullanılarak hazırlandı.

E. Analiz ve Ölçümler:

Hazırlanan aktif karbon örneklerinin BET-yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu, elementel bileşimi, pH_{zpc} değeri, SEM-EDX ile morfolojik yapısı ve FTIR analiziyle yüzey fonksiyonel grupları analiz edildi. Çözeltilerdeki Cr(VI) analizleri 1,5 difenil karbazid yöntemiyle spektrofotometrik (SCHMADZU UV1200) olarak yapıldı [8]. Çözeltilerde indirgemeye Cr(III)'ün oluşup oluşmadığını denetlemek için aynı çözeltilerde atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (Perkin Elmer AAnalyst 400) toplam krom analizleri de yapıldı. Çözelti pH'ların ölçümlerinde Orion4 star marka pH-metre kullanıldı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında geriye kalan katı adsorpsiyon kalıntılarına ise SEM-EDX ve FTIR analizleri uygulandı.

Tüm deneyler iki paralel örnek olacak gerçekleştirildi.

Cr giderme yüzdesi (G, %) denklem (1) kullanılarak belirlendi:

$$\text{Giderme, \%} = (C_o - C_s) \frac{100}{C_o} \quad (1)$$

burada C_o, başlangıç zamanındaki (mg L⁻¹) Cr(VI) konsantrasyonunu temsil eder, C_s, t zamanındaki (mg L⁻¹) Cr(VI) konsantrasyonudur. Kullanılan aktif karbonun (q, mg g⁻¹) birim kütlesi başına krom miktarı (2) ile belirlendi

$$q = \frac{(C_o - C_s)V}{m} \quad (2)$$

burada v ve m sırasıyla reaksiyon sisteminin hacmi (L) ve aktif karbonunun kütlesi (g) ile ilgilidir.

F. Kinetik modeller

Giderme mekanizmasının daha net bir şekilde açıklanması için kinetik verilerin daha iyi anlaşılması ilenktendir. Sözde birinci derece (PFO), yalancı ikinci derece (PSO), parçacık içi difüzyon (IPD), Elovich ve Modifiye Freundlich modellerinden yararlanılmış ve bu beş modelin detayları aşağıda sunulmuştur.

Cr(VI) giderim verileri, yalancı birinci dereceden (PFO), yalancı ikinci dereceden (PSO), partikül içi difüzyon (IPD), modifiye edilmiş Freundlich ve Elovich modelleri dahil olmak üzere beş kinetik modelle belirlendi. Hız denklemleri (Eşitlik 3-7) aşağıdaki gibi ifade edilir:

PFO modeli:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

PSO modeli:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

IPD modeli:

$$q_t = k_3 t^{0.5} \quad (5)$$

Modifiye Freundlich modeli:

$$q_t = k_4 C_o t^{1/m} \quad (6)$$

Elovich modeli:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (7)$$

burada q_e ve q_t (mg/g), sırasıyla bitiş noktasında ve t (saat) zamanında aktif karbonun birim kütlesi başına işlenmiş Cr(VI) kütlesini belirtir; k_1 ($L h^{-1}$), k_2 ($g mg^{-1}h^{-1}$), k_3 ($mg g^{-1}h^{-1/2}$) ve k_4 ($L g^{-1}h^{-1}$), PFO, PSO, IPD, ve modifiye Freundlich modelleri; α ($mg g^{-1}h^{-1}$) ve β ($g mg^{-1}$) Elovich sabitleridir; m , modifiye Freundlich sabitidir.

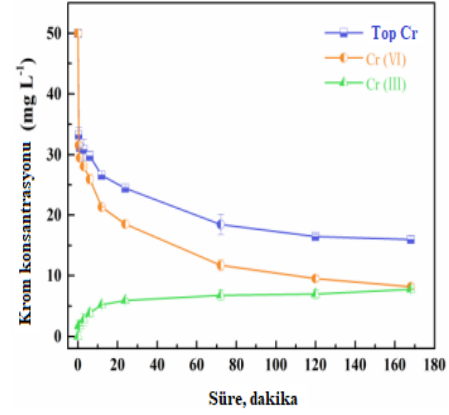
III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A.Cr(VI) giderme deneyleri

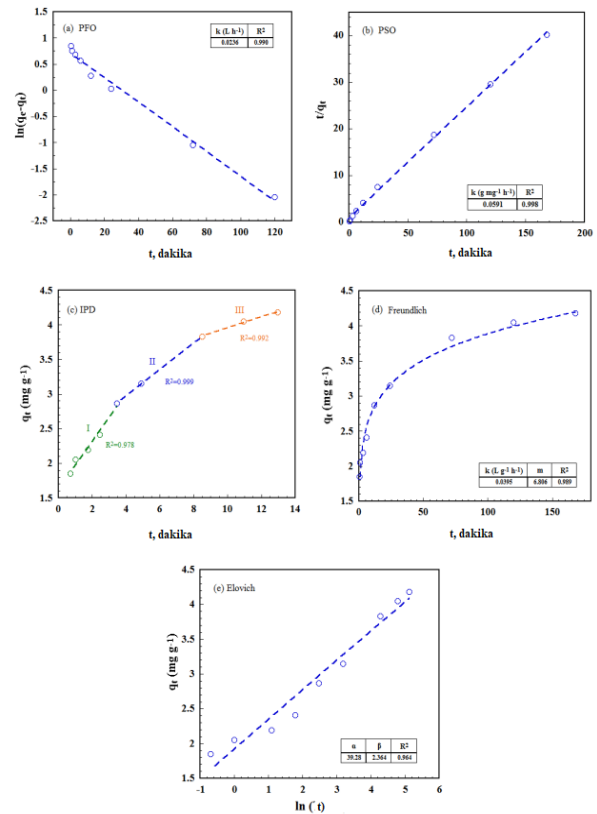
1) Kinetik çalışma

Elde edilen aktif karbon ile, Cr(VI) giderimi büyük bir kapasiteye sahip olduğu belirlendi (Şekil 1). İlk 1-2 saatte Cr(VI) konsantrasyonu, aktif karbonun boş aktif bölgelerinin mevcudiyetine atfedilen Cr(III) artışıyla hızla azaldığı bulundu [13]. İlk aşamada aktif karbonun bağlayıcı aktif bölgelerinin tüketimine atfedilen reaksiyon ilerledikçe, giderme hızı yavaşladı. Dengeden sonra ($t = 180$ dakika), Cr(VI)'nın %83.6'sının giderildiği ve Cr'nin %50'sinin Cr(III) olarak var olduğu tespit edildi. Bu Cr(VI)'nın daha az toksik Cr(III)'e dönüşümünü gösterir. Cr(VI) giderimi için beş kinetik modelin grafikleri Şekil 2'de gösterilmiştir. PSO modeli, regresyon katsayısı (R^2) 0.999 olarak belirlendi ve diğer dört kinetik modele göre verileri simüle etmek için tercih edildi. Ayrıca, PSO modelinden elde edilen $4.21 mg g^{-1}$ giderim kapasitesi, teorik giderim kapasitesi olan $4.18 mg g^{-1}$ ile de tutarlıydı. Bu ikisi, Cr(VI)'nın akti karbon tarafından giderilme mekanizmasının, baskın olarak Cr(VI) iyonları ile aktif karbonun aktif bölgeleri arasındaki kimyasal sorpsiyon olduğunu göstermektedir [14]. Cr(VI) giderimi için PSO modeline uygunluğu diğer çalışmalarda da gözlenmiştir [15]. Elovich modeli daha büyük bir α değerine (39.28) ve daha küçük bir β değerine (2.364) sahip olduğu belirlendi[13]. Parçacık içi difüzyon modeli için, Şekil 2'de dış kütle transferi (birinci aşama), parçacık içi difüzyon (ikinci aşama) ve iç yüzey adsorpsiyonu (üçüncü aşama) dahil olmak üzere üç hız sınırlayıcı aşama tasvir edilmiştir [16]. Ayrıca, bu çizgilerin kesişme noktaları sıfır

yerine $1.5 mg g^{-1}$ 'den büyük ve parçacık içi difüzyonun tek hız sınırlayıcı faz olmadığına dair olduğu bulundu [17].



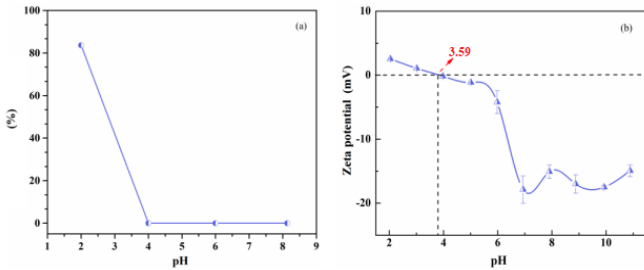
Şekil 1. Zamanın fonksiyonu olarak Cr konsantrasyonundaki değişimler (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = $50 mg L^{-1}$, $pH = 2,0$, dozaj = $10 g L^{-1}$).



Şekil 2. (a) PFO modeli, (b) PSO modeli, (c) IPD modeli, (d) Modifiye Freundlich modeli ve (e) Elovich modeli (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = $50 mg L^{-1}$, $pH = 2,0$, aktif karbon dozu = $10 g L^{-1}$).

2) pH'in Etkisi

Şekil 3a'da gösterildiği gibi, çözelti pH'ı, aktif karbonun krom giderme kapasitesini önemli ölçüde etkilediği belirlendi. Cr(VI) giderme verimi, pH 2.0 ila 8.1 arasında değiştikçe keskin bir şekilde düştü ve pH 2.0 Cr(VI) giderimi için en uygun pH olarak bulundu. Cr(VI) türlerinin ve aktif karbon yüzey yükünün çözelti pH'ına yüksek bağımlılığına atfedilebilir [18]. Cr(VI) pH 2.0'ın altında, HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formlarında mevcuttur. Üretilen aktif karbonun zeta potansiyeli 3.59 olarak tespit edildi (Şekil 3b). Aktif karbon yüzeyinin, 3.59'un altındaki pH'ta pozitif yüklü olduğunu ve bu nedenle negatif Cr(VI) iyonlarını çektiğini gösterir. Daha yüksek pH'ta, aktif karbon negatif yüke sahiptir ve ortaya çıkan elektrostatik itme, Cr(VI)'nın aktif karbona düşük afinitesine neden olur. Ayrıca güçlü asidik koşulun Cr(VI) indirgemesi için elverişli olduğu kanıtlanmıştır [19]. Elde edilen aktif karbonun yüksek pH koşullarında Cr(VI) giderimi üzerindeki ihmal edilebilir performansının önceki çalışmalarla örtüşmektedir [20].

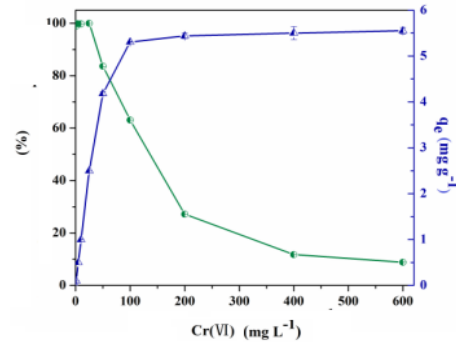


Şekil 3. (a) pH'ın Cr(VI) giderimi üzerindeki etkisi (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu = 50 mg L⁻¹, aktif karbon dozu = 10 g L⁻¹, süre = 180 dakika) ve (b) Elde edilen aktif karbonun zeta potansiyeli.

3) Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi

Farklı Cr(VI) konsantrasyonlarında giderme verimi değişiklik gösterir, bu nedenle başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, Cr(VI) gideriminde belirleyici bir faktördür. Başlangıç 25 mg L⁻¹ Cr(VI) konsantrasyonu için, Cr(VI)'nın giderim etkinliği %99.9 hesaplanmıştır (Şekil 4). Bu durum Cr(VI) giderimi için aktif karbonun yeterli aktif bölgelerine

atfedilebilir. Mevcut aktif bölgelerin olması, daha yüksek başlangıç Cr(VI) konsantrasyonlarında giderme veriminde keskin bir düşüşe neden oldu. Buna karşılık, başlangıçtaki Cr(VI) konsantrasyonunun 0'dan 100 mg L⁻¹'ye yükselmesiyle birlikte, aktif karbonun Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesi arttı. Bu, daha yüksek Cr(VI) konsantrasyonunun, Cr(VI) ile aktif karbon arasındaki itici gücün daha güçlü olmasına bağlanabilir [21].



Şekil 4. Cr(VI) konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Cr(VI) giderim verimliliği ve aktif karbonun birim kütlesi başına değişimler (pH = 2.0, süre = 180 dakika, aktif karbon dozu = 10 g L⁻¹).

B. Giderme mekanizması

1) BET analizi

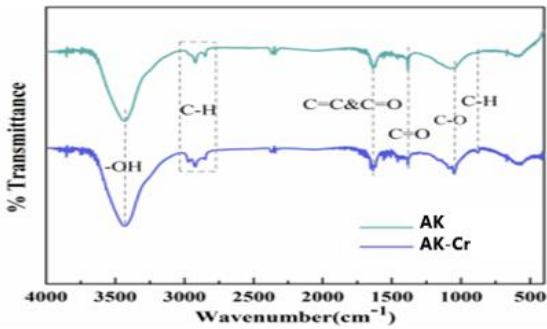
Tablo 1'de sunulduğu gibi, elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanı ve gözenek özellikleri, sulu çözeltiden Cr(VI) giderimi sonunda değişmiştir. İşlem görmemiş biyokütle için spesifik yüzey alanı (16.95 m² g⁻¹), gözenek hacmi (0.004 m³ g⁻¹) ve gözenek boyutu (0.07 nm) gözlemlendi.

Tablo 1. Aktif karbonun reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanları.

	Yüzey Alanı m ² g ⁻¹	Gözenek hacmi m ³ g ⁻¹	Gözenek boyutu nm
Giderme Öncesi	66.23	0.025	2.19
Giderme Sonrası	49.28	0.021	2.12

2). FTIR analizi

Cr(VI) giderme önce ve sonrası aktif karbonun FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5'te gösterilmiştir. Aktif karbonun, C=C, -OH, C-H, C=O ve C-O grubu dahil olmak üzere bol miktarda fonksiyonel grup belirlenmiştir. Cr(VI) gideriminden sonra, bu fonksiyonel gruplar çok fazla değişmiştir. Ayrıntılı olarak, 2920 cm^{-1} [22], 2851 cm^{-1} [23] ve 1384 cm^{-1} 'de C-H germe titreşiminin yoğunlukları arttıkça, C-O'ya göre 1075 cm^{-1} 'deki aktif karbon piki keskinleşti ve C=C veya C=O bandının artmasıyla 1636 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} 'e doğru sağa kayma sergilediği belirlendi [24]. C-O grubunun kaybı ve C=O oluşumu, C-O grubu ile Cr(VI) iyonları arasında oksidasyon-redüksiyon sürecinin oluşmasına bağlanabilir [21]. C=O grubunun Cr(III) stabilizasyonundan sorumlu olduğu da doğrulandı. Genel olarak, FTIR sonuçları, elde edilen aktif karbon tarafından Cr(VI) gideriminin birincil olarak fonksiyonel grupların katılımından kaynaklandığını doğruladı.



Şekil 5. Cr(VI) giderimi öncesi ve sonrası aktif karbonun FTIR spektrumları.

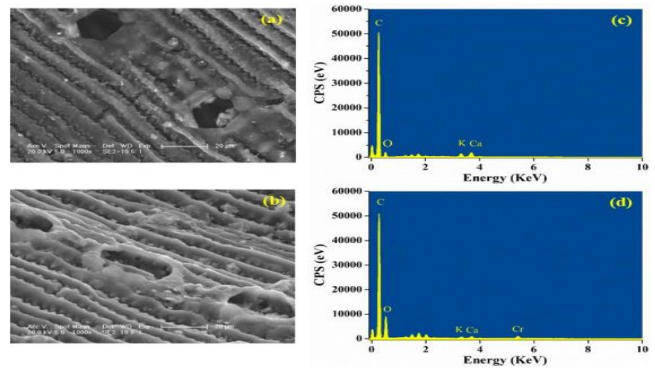
3). SEM/EDS analizi

Aktif karbonun performansı, yüzey özelliklerinden de etkilenmiştir. Şekil 6a'dan, aktif karbonun nispeten büyük gözenek ile yapılandırılmış ve pürüzsüz yüzeyler sergilediği belirlenmiştir. Bununla birlikte, Cr ile reaksiyona giren aktif karbon için (Şekil 6b), yüzey pürüzlü hale geldi ve gözenekler düzensiz küçük parçacıklarla doldu. Reaksiyona girmemiş Cr ve reaksiyona girmiş aktif karbon arasındaki temel ayrım, Şekil 6c ve d'de gösterilmiştir. Cr ile reaksiyona giren aktif karbonun

EDS spektrumunda, reaksiyondan sonra Cr ile aktif karbon kombinasyonunu gösteren bir görünümü gözlemlendi.

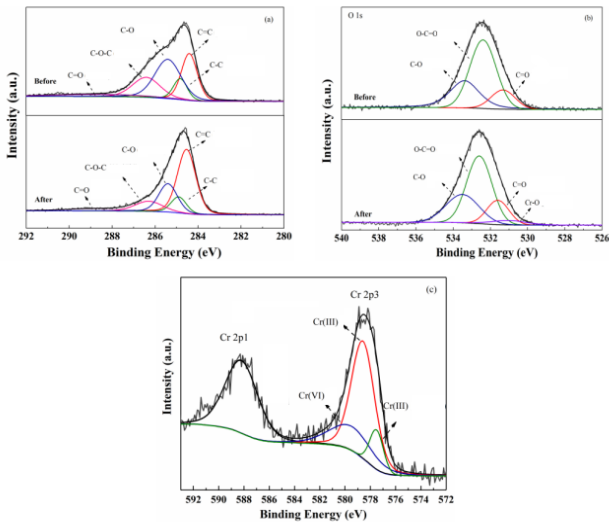
4). XPS analizi

Cr gideriminden sonra aktif karbonun fonksiyonel grupları, Cr türleri ve içeriklerindeki değişimler XPS spektrumlarına kaydedilmiştir (Şekil 7). Spektrumlar ayrıca, FTIR sonuçlarıyla çakışan, aktif karbon üzerinde bol miktarda fonksiyonel grubun varlığını doğruladı. Şekil 7a'da gösterildiği gibi, C1s spektrum, C=C [17], C-C'ye [25], C-O [26], C-O-C ve C=O [27] grubudur. Cr gideriminden sonra, aktif karbondaki C-O ve C-O-C oranı sırasıyla %24.24 ve %16.88'den %20.21 ve %10.87'ye düşerken, C=O grubu yoğunluğu arttı. O 1s spektrumları için (Şekil 7b), oksijen içeren fonksiyonel grupların varyasyonları, karbon bazlı fonksiyonel gruplarıkiyle tutarlıydı. 535 eV'de C-O [28] ve 537 eV'de O-C=O, C=O'da %2.04'lük üretimle sırasıyla %1.95 ve %4.58 azaldı. Bu olgular ayrıca aktif karbonun Cr(VI) giderimi üzerindeki indirgeme kabiliyetini doğruladı, bu da esas olarak indirgeyici fonksiyonel gruplara (C-O, C-O-C, O-C=O) bağlı olduğu belirlendi. Ayrıca, Cr₂O₃ veya Cr(OH)₃'te [28] Cr-O grubunu (531.0 eV) temsil eden pik, reaksiyona giren aktif karbona tasvir edilmiştir ve Cr(III)'ün indirgeme reaksiyonu yoluyla oluşur ve daha sonra C=O grupları ile kompleksleştirme yoluyla aktif karbona bağlanır. Cr 2p spektrumlarından (Şekil 7c), 580 eV'de Cr(VI)'yı ve 578.5 eV'de [29] ve 577.5 eV'de Cr(III)'ü temsil eden zirveler eş zamanlı olarak gözlemlendi.



Şekil 6. Aktif karbonun Cr(VI) gideriminden (a, c) önceki ve (b, d) sonraki SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.

Yukarıda bahsedildiği gibi, aktif karbon ile Cr(VI) giderme mekanizması, kinetik çalışmaların ve katı karakterizasyon analizinin sonuçlarından önerilebilir. İlk olarak Cr(VI), güçlü bir asit ortamında elektrostatik çekim altında protonlanmış aktif karbon yüzeyine çekildi. Daha sonra Cr(VI)'dan Cr(III)'e indirgendi, aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarının (C–O, C–O–C ve O–C=O) elektron tedarikçileri olarak görev yaptığı indirgemeye atfedilir. Son olarak, Cr(III)'ün büyük bir kısmı, kompleksleştirme yoluyla aktif karbon üzerinde stabilize edildi.



Şekil 7. Aktif karbonun XPS'si.

IV. SONUÇLAR

Bu araştırma, üzüm posasından elde edilen aktif karbonun Cr(VI) giderimi üzerindeki performansını değerlendirdi. Elde edilen aktif karbon, Cr kirleticisini gidermek için harika bir performans sergiledi. PSO ve IPD kinetik modellerinin uygunluğu ve Cr(VI) gideriminin ağırlıklı olarak kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiğini göstermiştir. Artan pH değerleri, Cr(VI) giderimi için elverişsizdi ve optimum Cr(VI) giderimi, pH 2.0'da sağlandı. Cr(VI) giderme işlemi, elektrostatik çekim, indirgeme ve kompleksleştirme ile teyit edildi. Cr ve fonksiyonel grupların aktif karbon kenarında dağıldığı belirlendi. Bu çalışma, üzüm posasından elde edilen aktif karbonun sulu çözülden Cr(VI) gideriminde

umut vaat eden potansiyel uygulaması hakkında bilgi sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Kirk-Othmer, 1992, Encyclopedia of Chemical Technology, 10, 381-411, Interscience Publishers, John Wiley, New York.
- [2] Moore ve Ramamoorthy, 1984, Heavy Metals In Natural Waters, 58-76, Springer-Verlag Corporation, New York.
- [3] Nor, N.M., Lee, L., Lee, C., Teong, K., Mohamed, A.R., Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 1, Issue 4, December 2013, Pages 658-666.
- [4] BÜGEM, 2013, T.C. Tarım Ve Orman Bakanlığı Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü.
- [5] Erdem, M., Halime, D., Şahin, M., Işıl, Ö., (2015). Kinetics thermodynamics and isotherms studies of Cd II adsorption onto grape stalk. Desalination and Water Treatment, 54(12),3348-3357.
- [6] Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Ningqin Lu, N., Aliyeva, J., (2019). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. Environmental Pollution Volume 258, March 2020, 113777.
- [7] Akçakal, Ö., Şahin, M., Erdem, M., (2019). Synthesis and characterization of high-quality activated carbons from hard-shelled agricultural wastes mixture by zinc chloride activation. Chemical Engineering Communications, 206(7),888-897.
- [8] Arslanoğlu, H., Kaya, S., & Tümen, F. (2020). Cr (VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture. *Particulate Science and Technology*, 38(6), 768-781.
- [9] Rahman, H.L.R., Erdem, H., Şahin, M., Erdem, M., (2020). Iron-Incorporated Activated Carbon Synthesis from Biomass Mixture for Enhanced Arsenic Adsorption. WATER AIR AND SOIL POLLUTION, 231(6),-.
- [10] Arslanoğlu, H., Altundoğan, H. S., & Tümen, F. (2021). Photocatalytic Reduction of Cr (VI) from Aqueous Solutions with Formic Acid in the Presence of Bauxite: Kinetics and Mechanism. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 74(12), 3075-3084.
- [11] Erdem, H., Erdem, M., (2020). Synthesis and characterization of a novel activated carbon-supported cobalt catalyst from biomass mixture for tetracycline degradation via persulfate activation. Biomass Conversion and Biorefinery.
- [12] Arslanoğlu, H., & Çiftçi, H. (2021). Use of sulfuric acid-carbonization materials from grape pulp for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)): mechanism and

- characterization. *International Journal of Phytoremediation*, 23(11), 1145-1156.
- [13] Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, 10, S3381-S3393.
- [14] Shi, Y., Kong, X., Zhang, C., Chen, Y., & Hua, Y. (2013). Adsorption of soy isoflavones by activated carbon: Kinetics, thermodynamics and influence of soy oligosaccharides. *Chemical engineering journal*, 215, 113-121.
- [15] 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.
- [16] Guo, N., Lv, X., Li, Q., Ren, T., Song, H., & Yang, Q. (2020). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by mesoporous α -FeOOH nanoparticles: Performance and mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 299, 110101.
- [17] Li, Z., Xiao, D., Ge, Y., & Koehler, S. (2015). Surface-functionalized porous lignin for fast and efficient lead removal from aqueous solution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 15000-15009.
- [18] Guo, H., Bi, C., Zeng, C., Ma, W., Yan, L., Li, K., & Wei, K. (2018). Camellia oleifera seed shell carbon as an efficient renewable bio-adsorbent for the adsorption removal of hexavalent chromium and methylene blue from aqueous solution. *Journal of molecular liquids*, 249, 629-636.
- [19] Zhang, W., Zhang, S., Wang, J., Wang, M., He, Q., Song, J., ... & Zhou, J. (2018). Hybrid functionalized chitosan-Al₂O₃@ SiO₂ composite for enhanced Cr (VI) adsorption. *Chemosphere*, 203, 188-198.
- [20] Zhou, L., Liu, Y., Liu, S., Yin, Y., Zeng, G., Tan, X., ... & Huang, X. (2016). Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, 218, 351-359.
- [21] Shakya, A., & Agarwal, T. (2019). Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment. *Journal of molecular liquids*, 293, 111497.
- [22] Mohammed, N. A., Abu-Zurayk, R. A., Hamadneh, I., & Al-Dujaili, A. H. (2018). Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of environmental management*, 226, 377-385.
- [23] Wang, H., Cai, J., Liao, Z., Jawad, A., Ifthikar, J., Chen, Z., & Chen, Z. (2020). Black liquor as biomass feedstock to prepare zero-valent iron embedded biochar with red mud for Cr (VI) removal: Mechanisms insights and engineering practicality. *Bioresource Technology*, 311, 123553.
- [24] Meng, A., Zhou, H., Qin, L., Zhang, Y., & Li, Q. (2013). Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 28-37.
- [25] Goswami, L., Pakshirajan, K., & Pugazhenthii, G. (2020). Biological treatment of biomass gasification wastewater using hydrocarbonoclastic bacterium *Rhodococcus opacus* in an up-flow packed bed bioreactor with a novel waste-derived nano-biochar based bio-support material. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120253.
- [26] Liu, W. J., Tian, K., Jiang, H., & Yu, H. Q. (2013). Facile synthesis of highly efficient and recyclable magnetic solid acid from biomass waste. *Scientific reports*, 3(1), 1-7.
- [27] Chen, R., Ye, C., Xin, Z., Zhao, S., Xia, J., & Meng, X. (2018). The effects of octadecylamine functionalized multi-wall carbon nanotubes on the conductive and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene. *Journal of Polymer Research*, 25(6), 1-6.
- [28] Parayil, S. K., Razzaq, A., Park, S. M., Kim, H. R., Grimes, C. A., & In, S. I. (2015). Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, 498, 205-213.
- [28] Survilienė, S., Juškėnas, R., Jasulaitienė, V., Selskienė, A., Češūnienė, A., Suchodolskis, A., & Karpavičienė, V. (2015). Annealing effect on the structural and optical properties of black chromium electrodeposited from the Cr (III) bath. *chemija*, 26(4).
- [29] Molodkina, E. B., Ehrenburg, M. R., Broekmann, P., & Rudnev, A. V. (2020). Electrodeposition of chromium on single-crystal electrodes from solutions of Cr (II) and Cr (III) salts in ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 860, 113892.