



# Orange G'nin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması için $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopartiküllerinin Adsorban Olarak Kullanılması; Adsorpsiyon, Kinetik ve Termodinamik Özellikleri

Hakan Kızıltaş<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup> Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-3131-6422), [h.kiziltas@atauni.edu.tr](mailto:h.kiziltas@atauni.edu.tr)

(İlk Geliş Tarihi 22 Eylül 2020 ve Kabul Tarihi 7 Ocak 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.798223)

**ATIF/REFERENCE:** Kızıltaş, H. (2021). Orange G'nin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması için  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopartiküllerinin Adsorban Olarak Kullanılması; Adsorpsiyon, Kinetik ve Termodinamik Özellikleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (21), 43-52.

## Öz

Çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri de endüstriyel atık sularıyla çevreye salınan boyarmadde atıklarıdır. Endüstride sıklıkla kullanılan boyalardan biri olan Orange G (OG), hidrotermal yöntemle sentezlenmiş  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri yardımıyla adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Sentezlenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin karakterizasyonu SEM-EDS ve XRD analizleri ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için, temas süresinin, pH'ın, başlangıç boya konsantrasyonunun, adsorban miktarının ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda optimum dengelenme süresi 180 dakika ve optimum pH değeri 6,5 olarak belirlenmiştir. OG'nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri üzerinde adsorpsiyonundan elde edilen denge verilerine en uygun izoterm modelinin Freundlich modeli ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci mertbe modeli olduğu bulundu. Langmuir modeli yardımıyla maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesinin 334 mg/g olduğu belirlendi. Termodinamik çalışmalarla, OG'nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerine adsorpsiyonunun endotermik olduğu, fiziksel adsorpsiyonun meydana geldiği ve adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varıldı. Sonuç olarak,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin endüstriyel atık olarak çevreye salınan atık sularındaki boyarmaddelerin uzaklaştırılması için büyük bir potansiyele sahip olduğu ortaya konuldu.

**Anahtar Kelimeler:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Orange G, Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Termodinamik.

## Using $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as an Adsorbent to Remove Orange G from Aqueous Solutions: Adsorption, Kinetic and Thermodynamic Properties

### Abstract

One of the most important sources of environmental pollution is dyestuff waste released to the environment by industrial wastewater. Orange G (OG), one of the dyes frequently used in the industry, was adsorbed with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. The characterization of synthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles was determined by SEM-EDS and XRD analysis. For adsorption studies, the effects of contact time, pH, initial dye concentration, adsorbent amount, and temperature were investigated. As a result of the experiments, the optimum equilibration time was defined as 180 minutes and the optimum pH value was determined as 6.5. It was found that the most suitable isotherm model for the equilibrium data obtained from the adsorption of OG on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles was the Freundlich model and the most suitable kinetic model was the pseudo-second-order model. With the result of the Langmuir model, it was determined that the maximum single layer adsorption capacity was 334 mg/g. With the thermodynamic studies it was evaluated that the adsorption of OG to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles was endothermic, physical adsorption occurred and the adsorption event occurred by itself. As a result, it was demonstrated that  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles have great potential for the removal of dyestuffs from wastewater released as industrial waste.

**Keywords:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Orange G, Adsorption, Isotherm, Kinetics, Thermodynamics.

\* Sorumlu Yazar: [h.kiziltas@atauni.edu.tr](mailto:h.kiziltas@atauni.edu.tr)

## 1. Giriş

Günümüzde hızla artan nüfus ve teknolojik gelişmeler tekstil, gıda, kozmetik, kâğıt ve ilaç endüstrilerinin artmasına neden olmaktadır. Endüstriyel alanında meydana gelen bu artış çevreye salınan kirletici maddelerinde artışına sebep olmaktadır (Cheknane, Bouras, Baudu, Basly, & Cherguielaine, 2010). Bu kirleticilerin büyük bir çoğunluğunu oluşturan karmaşık yapıya sahip boyar maddelerin, doğal ortama salınımı hem akarsuların, göllerin hem de doğal su kaynakların kirlenmesine sebep olmaktadır (Mia et al., 2019). Bu kirlenmeler, direk ve dolaylı olarak canlı yaşamlarını büyük oranda tehlikeye sokmaktadır. Son yıllara meydana gelen doğal su kaynaklarındaki azalmalar ve su ihtiyaçlarının artması atık sularındaki kirleticilerin ortadan kaldırılmasını kaçınılmaz kıldığından dolayı, araştırmacıların bu alanda çalışmaları ortaya koyması teşvik edilmektedir (Kiziltaş & Tekin, 2017; Xu et al., 2020; Yılmaz,2020).

Kirleticilerin giderilmesi işlemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak geleneksel iyileştirmeler yardımıyla yapılmaktadır (Sen, 2015). Ancak bu yöntemlerin yüksek maliyetli olması, ikincil kirlilik oluşturması ve bazı yöntemlerin sınırlı verimle çalışması gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır (Katheresan, Kannedo, & Sie Yon, 2018). Mevcut bu dezavantajlar nedeniyle bu yöntemlerin kirleticilerin giderimin de kullanımı sınırlandırılmış olmasına rağmen, düşük maliyetli, yüksek giderim verimine sahip ve kolay uygulanabilme özellikleriyle adsorpsiyon yöntemi sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (De Gisi, Lofrano, Grassi, & Notarnicola, 2016). Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanların yüksek hızda adsorplama yapabilmesi ve adsorpsiyon kapasiteleri çok önemli iki faktör olarak karşımıza çıkmaktadır (Wiersum, Chang, Serre, & Llewellyn, 2013). Bu bağlamda yüksek adsorpsiyon yüzey alanına sahip olabilen nano yapıları adsorbanlar, yüksek verimli adsorpsiyon sistemleri açısından büyük ilgi görmektedir (Manyangadze et al., 2020). Ayrıca, adsorpsiyon işleminin ardından adsorbanların çözelti ortamından uzaklaştırılması için ekstra enerji kaybına neden olan süzme ve filtreleme gibi işlemlere gereksinim duyulmaktadır (Rashed, 2013).

Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve çözelti ortamından ayrılma kolaylığı sağlayabilen adsorbanların üretilmesi son yıllarda çok fazla ilgi çeken konular arasında yer almaktadır (Iconaru et al., 2016; Khan, Pathak, & Fulekar, 2017; Roto, 2018). Özellikle, farklı metal oksitlerin işlevselliğinin geliştirilmesi ve nano boyutta sentezlenmeleri ile kazandıkları yeni fiziksel özelliklerin keşfedilmesi kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Abdel-Karim, Reda, & Abdel-Fattah, 2020; Dontsova, Nahirniak, & Astrelin, 2019).

Bu çalışmada, alternatif adsorban olarak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin herhangi bir t anında  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tarafından adsorplanan OG miktarı qt (mg/g) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır (Bhalara, Punetha, & Balasubramanian, 2015).

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (1)$$

Denge süresinde adsorplanan OG miktarı qe (mg/g), aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır (Akalin).

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (2)$$

burada, C<sub>0</sub>, C<sub>t</sub> ve C<sub>e</sub> (mg/L) sırasıyla başlangıç, herhangi bir zamandaki ve denge süresindeki boya konsantrasyonları, V (L) çözelti hacmi ve m (g) adsorban miktarıdır.

karakterizasyonu için SEM-EDS ve XRD analizleri yapılmıştır. Temas süresi, Optimum pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin incelenmesi için ipek ve yün ürünlerinin boyanmasında sıklıkla kullanılan OG azo boyasının  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyaller

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin sentezlenmesinde demir (III) klörür hegzahidrat (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, %97, Sigma-Aldrich), amonyak (NH<sub>3</sub>, %25, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri için boya madde olarak Orange G (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, ≥ 80%, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

### 2.2. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin sentezlenmesi

1,35 gr FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O daha önceden hazırlanmış olan 75 ml amonyak ve 25 ml deiyonize sudan oluşan çözelti içerisine eklenerek şeffaf çözelti elde edilene kadar 45°C'de karıştırıldı (Ma, Lian, Duan, Liu, & Zheng, 2010). Daha sonra elde edilen karışım 200 ml'lik teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav reaktör içerisine aktararak 180°C'de 8 saat süre bekletildi. Elde edilen kırmızı ürün harici miknatıslanma ile çözelti ortamından ayrılarak etanol ve deiyonize suyla yıkanarak 60°C'de etüvde 2 saat süreyle kurutuldu.

### 2.3. Karakterizasyon

Sentezlenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss -Sigma 300), Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD, PANalytical-) cihazları kullanılmıştır.

### 2.4. Adsorpsiyon Prosedürü

Sentezlenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri üzerinde OG boya maddesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü çalkalayıcı (Edmund Bühler TH15/KS15, Almanya) ile yapılmıştır. Temas süresinin belirlenmesi için sabit özelliklere sahip (pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık) on farklı erlen içerisine konulmuş 100 ml OG çalkalayıcıya yerleştirilip belirli zaman aralıkların da (0-300 dakika) boya konsantrasyonu ölçümleri spektrofotometre (Optizen  $\alpha$ , Güney Kore) ile yapılmıştır. Denge süresinin belirlenmesinin ardından, adsorpsiyon deneyleri pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametreler ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH ayarlanması 0,05 mol/L HCl ve NaOH çözeltileri yardımıyla ve pH metre (Thermo Scientific, Orion 3 Star, USA) ölçümleriyle yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri için % giderim aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır (Kaur, Rani, & Mahajan, 2013).

$$\% \text{ Giderim} = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad (3)$$

## 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

### 3.1. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin karakterizasyonu

Sentezlenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerine ait SEM ve EDS analizi sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.

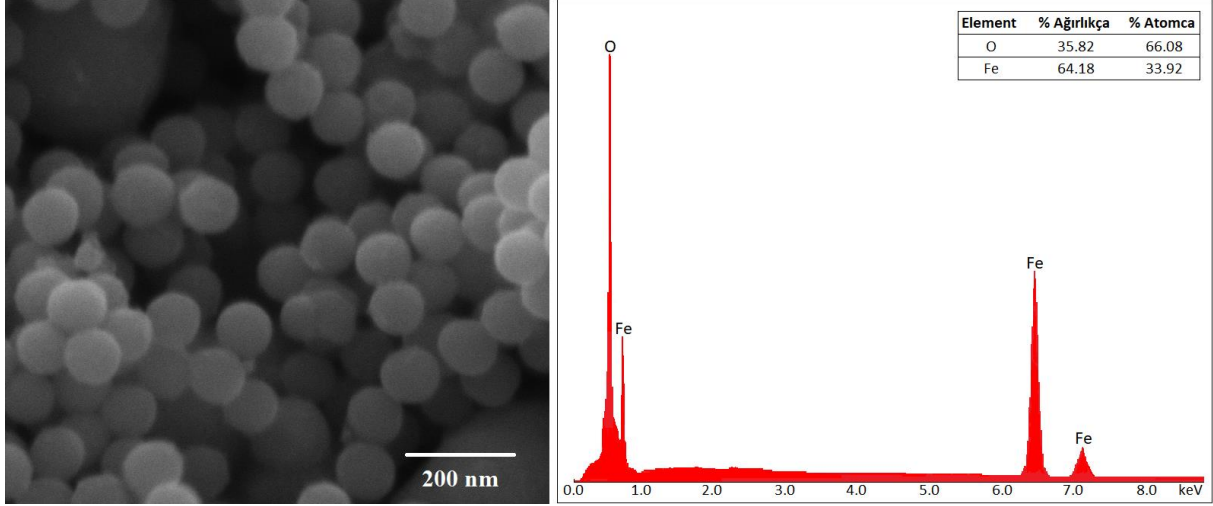
Şekil 1’de görüldüğü gibi, sentezlenmiş olan  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri küresel olarak oluşumunu tamamlamış ve homojen bir dağılım sergilemektedir. Elde edilen nanopartiküllerin çap dağılımı 90-120 nm aralığında değişmekte olup ortalama çap yaklaşık 100nm’dir.

EDS analizi yardımıyla numunedeki demir ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

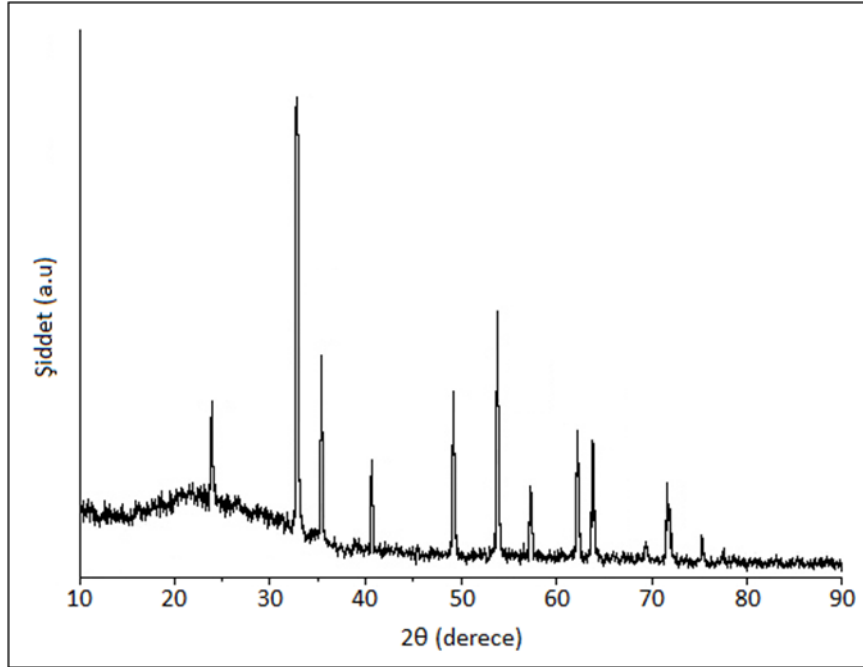
Sentezlenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerine ait XRD analizi sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.

XRD analizi ile elde edilen tüm kırınım pikleri literatür değerleri ile tutarlı olan altıgen yapıya indekslenebilir (JCPDS 33

-0664) (Qurashi, Zhong, & Alam, 2010). Sentezlenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri için  $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 35^\circ, 41^\circ, 49^\circ, 54^\circ, 57^\circ, 62^\circ, 64^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 75^\circ$  ve  $78^\circ$  değerlerinde gözlemlenen tipik X ışını kırınım pikleri sırasıyla (012), (104), (110), (113), (024), (116), (112), (214), (300), (208), (10-10), (202) ve (306) düzlemlerini göstermektedir (Cao, Chen, Shen, & Long, 2011). XRD analizindeki (104) kırınımının tepe yoğunluğu diğer tepe noktaları ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Buda,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün oldukça kristal yapı sergilediğini göstermektedir. Nanopartiküllerin boyutu Scherrer denklemi ile hesaplandığında ortalama çap 97 nm olarak belirlenmiştir (Şenol, 2017). XRD analizi sonucunda safsızlık temsil eden hiçbir tepe noktası görülmemiştir.



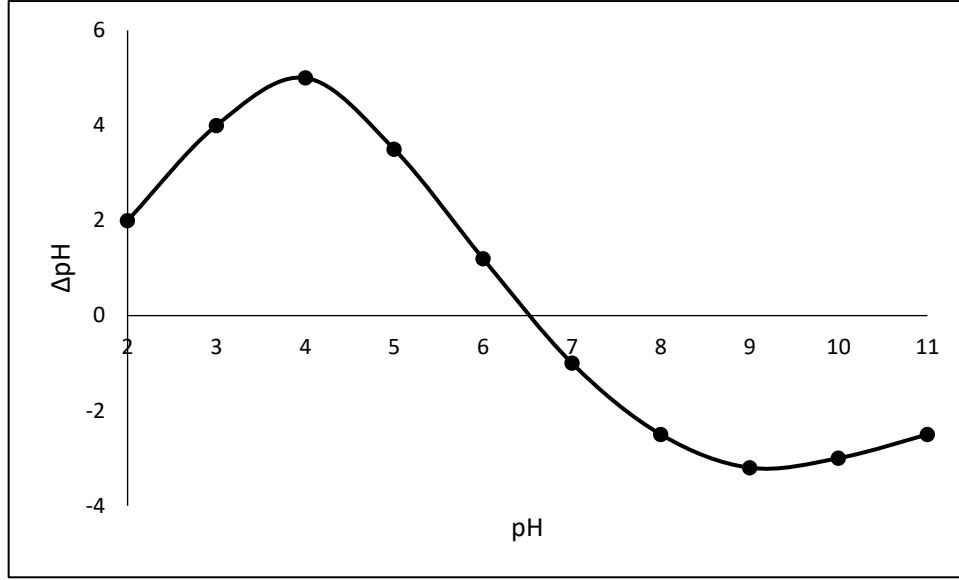
Şekil 1. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerine ait SEM-EDS analizi



Şekil 2. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerine ait XRD diyagramı

Optimum pH’ın belirlenmesi için 100 ppm 100 ml OG çözeltisi 10 farklı erlen içerisine konularak pH’ları 2 ile 11 aralığında ayarlandı. Ardından, erlenler içerisine 100 mg  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbantı eklenerek 30°C’ye ayarlanmış bir karıştırıcı içerisine konularak, 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra her bir erlendeki numuneler harici miktatsızlanma ile ayrılarak çözelti

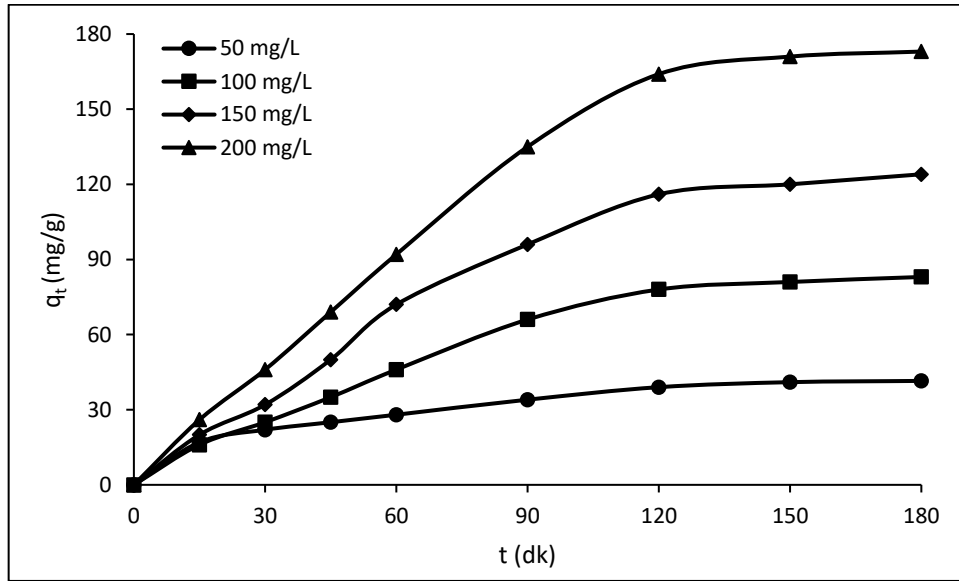
pH’sı ölçüldü. Şekil 3’de gösterildiği gibi, başlangıç pH’ından farkı hesaplanarak  $\Delta$ pH bulundu ve başlangıç pH’ına karşı grafik edilerek adsorpsiyon denemeleri için  $\Delta$ pH değerinin sıfır olduğu optimum çalışma pH değeri 6,5 olarak belirlenmiştir (Meetani et al., 2011).



Şekil 3. OG boyası için optimum adsorpsiyon pH'nın belirlenmesi

Belirlenmiş olan pH'da OG'nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri ile farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyonu için denge süresinin belirlenmesi için 8'er adet 100'er ml OG çözeltisi hazırlanarak içerisine 100 mg  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbanı eklenip 30°C'ye ayarlanmış bir karıştırıcı içerisine konulmuştur. Şekil 4'te gösterildiği gibi, belirli zaman aralıklarında biri kullanılmak kaydıyla farklı

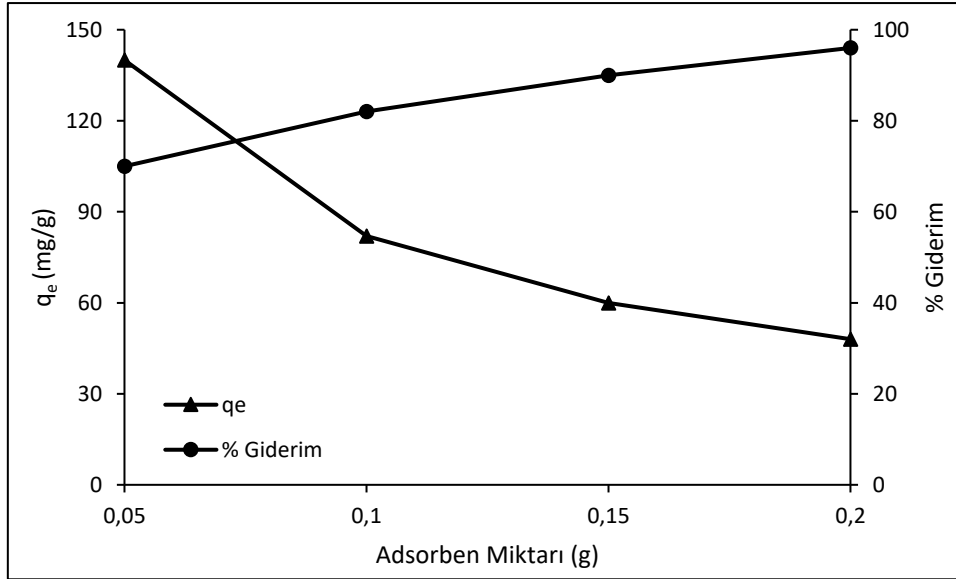
konsantrasyondaki numunelerin konsantrasyonu belirlendi ve grafik edildi. Katı-sıvı ara yüzündeki denge süresinin düşük konsantrasyonlarda daha kısa olmasına rağmen, daha yüksek konsantrasyonlarda denge değerleri elde edebilmek için tüm deneyler 180 dakikalık temas süresi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. Başlangıç boya konsantrasyonunun ve temas süresinin qt üzerine etkisi

Şekil 4'ten de görüleceği gibi, adsorpsiyon ilk 120 dakikalık zaman diliminde çok hızlı bir şekilde gerçekleşirken, daha sonrasında sabitlenmeye başlamıştır. Başlangıçtaki adsorpsiyonun hızlı olmasının temel nedeni itici güç olan başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması absorban yüzeyi ile OG arasında oluşan direncinin azalmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır (Azmier & Alrozi, 2011).

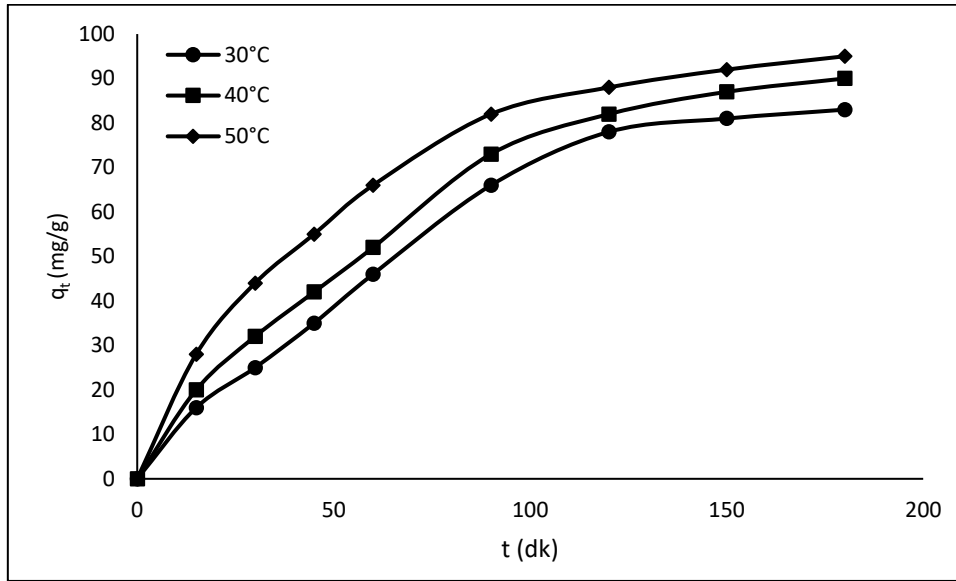
Belirlenmiş olan pH'da, farklı miktarlardaki  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin OG'nin adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi için 4 adet 100'er ml OG çözeltisi hazırlanarak içerisine 50, 100, 150 ve 200 mg  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbanı eklenip 30°C'ye ayarlanmış bir karıştırıcı içerisine konulmuştur. Elde edilen giderim yüzdesi ve qe değerleri farklı miktarlardaki adsorban miktarına göre değerleri Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Adsorban miktarının  $q_e$  ve giderim üzerine etkisi

Adsorban miktarı arttıkça artan aktif yüzey alanına bağlı olarak boya uzaklaştırma oranı artmıştır (Kılıç & Janabi, 2017). Artan adsorban miktarı aynı zamanda sistemdeki mevcut kalan boya miktarının azalması dolayısıyla adsorpsiyon hızı azalmıştır. Doymamış aktif yüzey alanındaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinde yoğun bir azalma meydana gelmiştir (Kılıç & Janabi, 2017).

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelemek amacıyla 30, 40 ve 50°C'de 100 mg/L'lik 100 ml OG boyasına 100 mg  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri eklenerek ayarlanmış bir karıştırıcı içerine konulmuştur. Farklı sıcaklıklar için elde edilen adsorbe edilen OG miktarına karşı zaman grafiği Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Sıcaklığın  $q_t$  üzerine etkisi

Adsorpsiyon üzerine etki eden en önemli parametrelerden biri olan sıcaklığın artmasıyla adsorplanan OG miktarı artışı Şekil 6'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu ortaya koymaktadır.

Artan sıcaklık boyarmadde moleküllerinin entalpilerinde artışa sebep olarak adsorban üzerinde aktif sitelere erişimini ve

etkilemesini kolaylaştırmaktadır (Aljeboree, Alshirifi, & Alkaim, 2017). Buna bağlı olarak da adsorplanan OG miktarı artmaktadır.

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkiyi açıklayabilmek için değerlendirildi. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermeleri ile analiz edildi. Kullanılan izotermelere ait denklemler ve sabitler Tablo 1'de verilmiştir.

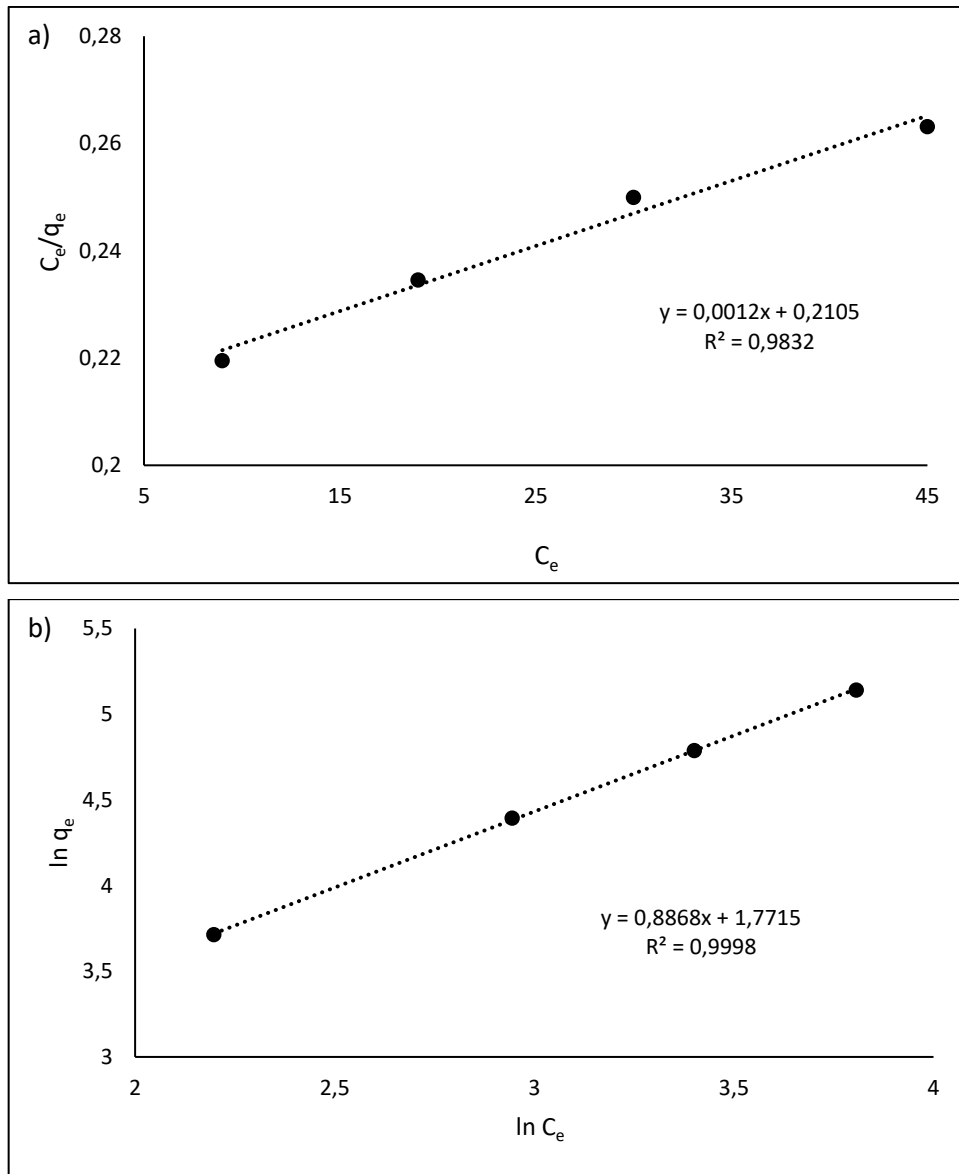
Tablo1. Denge verilerini analiz etmek için kullanılan izotermeler

İzoterm	Denklemler	İzoterm sabitleri	Referans
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$ (4)	$q_m$ : maksimum adsorpsiyon kapasitesi $K_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti	(Patiha, Heraldı, Hidayat, & Firdaus, 2016)
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (5)	$K_F$ : Freundlich sabiti $n$ : adsorban-adsorbat sistemi için sabittir	(Van der Bruggen, 2015)

Langmuir izotermi için boyutsuz ayırma formülü  $R_L$ , Tablo 1’de elde edilmiş sabitler kullanılarak aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun  $R_L=0$  için geri döndürülemez,  $R_L=1$  için doğrusal ve  $0 < R_L < 1$  için uygun olduğunu göstermektedir (Igwe & Abia, 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Freundlich izotermi için verilmiş denklemde yer alana  $n$  değeri 1 ile 10 arasında değiştiğinde, adsorpsiyonun uygun olduğu kabul edilmektedir (Gözeten & Savran, 2018).



Şekil 7. (a) Langmuir ve (b) Freundlich izoterm eğrileri (adsorban miktarı = 0.1 g; temas süresi = 180 dakika, pH = 6,5, sıcaklık = 30°C)

Elde edilen izoterm modellerine ait grafikler Şekil 7’de ve istatistiksel analizle elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. 30°C’de OG’nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorpsiyonu için en uygun modelin

0,999 ile Freundlich izotermi olduğu belirlenmiştir. Langmuir denklemindeki R<sub>L</sub>=0,637 ve Freundlich izotermindeki n=1,13 g/L adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. OG'nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'e adsorpsiyonu için modellerin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

Langmuir				Freundlich		
R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n
0,9832	334	0,0057	0,637	0,9998	5,88	1,13

Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyonun hangi basamakta kontrol edildiğini belirlemek açısından son derece önemlidir. Bu nedenle, literatürde birçok kinetik model ortaya konmuştur (Aydin, Özmetin, Korkmaz, & Fil, 2017; Kajjumba, Emik,

Öngen, Özcan, & Aydın, 2018). Bu çalışmada, sıklıkla literatürde kullanılan yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve intra partikül difüzyonu test edilmiştir. Kinetik modellere ait denklemler Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 3. Adsorpsiyon için uygulanan kinetik modeller

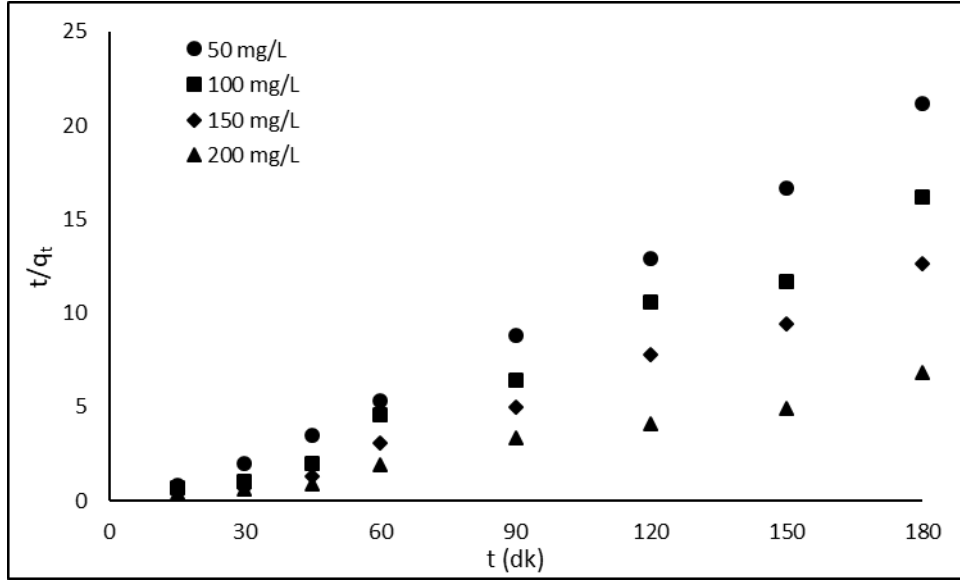
Kinetik Model	Denklem	Model sabitleri	Referans
Yalancı Birinci Merteye	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$ (7)	K <sub>1</sub> : yalancı birinci merteye hız sabiti	(Şenol, Gürsoy, Şimşek, Özer, & Karakuş, 2020)
Yalancı İkinci Merteye	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (8)	K <sub>2</sub> : yalancı birinci merteye hız sabiti	(Chen, Wang, Lyu, Bai, & Guo, 2020)
Intra Partikül Difüzyonu	$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + c$ (9)	K <sub>i</sub> : intra partikül difüzyonu sabiti	(Pholosi, Naidoo, & Ofomaja, 2020)

Deneyel veriler kullanılarak her bir kinetik model için grafikler çizilerek Tablo 4’te özetlenmiştir. Kinetik modellere ait R<sup>2</sup> değerleri incelendiğinde en yüksek değe Yalancı İkinci Mertebenin sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, hesaplanan denge değerleri ile deneylerle belirlenen değerlerin uyum

içerisinde olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, OG boyasının  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri üzerindeki adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Merteye uyduğu ortaya konmuştur. Yalancı ikinci merteye ait sonuç grafiği Şekil 8’de gösterilmiştir.

Tablo 4. Farklı kinetik model için kinetik sabitler

C <sub>0</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> .deneyel (mg.g <sup>-1</sup> )	Yalancı Birinci Merteye			Yalancı İkinci Merteye			Intra Partikül Difüzyonu		
		K <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> .hesaplanan (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mg. g <sup>-1</sup> . dk <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> .hesaplanan (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>i</sub> (mg. g <sup>-1</sup> . dk <sup>-1/2</sup> )	q <sub>e</sub> .hesaplanan (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
50	41,7	0,078	10,233	0,8387	0,068	41,3	0,996	1,256	38,4	0,965
100	82,8	0,170	6,055	0,6767	0,070	84,6	0,983	2,265	74,6	0,955
150	121,3	0,180	8,132	0,6572	0,071	122,8	0,987	3,684	109,5	0,941
200	174,3	0,189	10,290	0,6355	0,074	176,4	0,982	3,915	164,9	0,947



Şekil 8. Yalancı ikinci derece model sonuçları

Adsorpsiyon termodinamiği incelemelerinde öncelikle adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğine karar verilmelidir. Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), kendi kendine gerçekleşmenin bir göstergesidir ve bu nedenle önemli bir kriterdir (Fil, Korkmaz, & Özmetin, 2014). Sistemin  $\Delta G^\circ$  değerinin bulunması için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Sahu, Mall, & Srivastava, 2007).

$$\Delta G^\circ = -R.T. \ln K_c \quad (10)$$

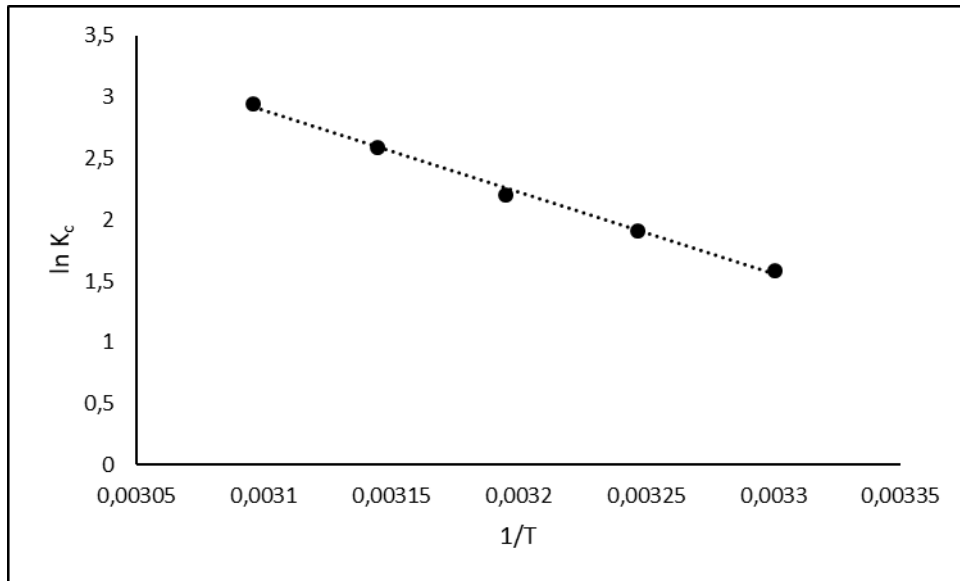
Burada, R evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol. K), T sıcaklık (K) ve  $K_c$  adsorban yüzeyin afinitesini gösteren dağılım katsayısıdır.  $K_c$  aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (Lacin, Haghighatnia, Demir, & Sevim, 2019).

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

Ayrıca, adsorpsiyon termodinamiği için diğer önemli parametreler olan standart entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve standart entropi ( $\Delta S^\circ$ ) parametreleri, aşağıda verilmiş olan Van't Hoff denklemi kullanılarak,  $\ln K_c$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğinin eğim ve kesişim değerleri kullanılarak belirlenmiştir ve sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir (Lima, Hosseini-Bandegharaci, Moreno-Piraján, & Anastopoulos, 2019).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad (12)$$

Sistemin hesaplanan  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri Tablo 5'te verilmiştir.



Şekil 9. Van't Hoff denklem grafiği



Tablo 5. Sistemin belirlenen termodinamik sabitleri

T(K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol. K)
303	-3,994	55,205	0,195
308	-4,857		
313	-5,718		
318	-6,813		
323	-7,907		

OG'nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerine adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu  $\Delta H^\circ$  (55,205 kJ/mol) değerinin pozitif olarak belirlenmesi ile doğrulanmıştır.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbantı için  $\Delta S^\circ$  değerinin (0,195 kJ/mol) pozitif olması, OG moleküllerinin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyinin aktif bölgelerine adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı ara yüzünde gelişigüzeliliğin arttığını göstermektedir (Nath, Chakraborty, & Bhattacharjee, 2014). Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde, sıcaklığın artmasıyla negatif değeri artan  $\Delta G^\circ$  değerleri denge kapasitesinin arttığını ve gerçekleşen işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta G^\circ$  değerinin fiziksel adsorpsiyon için -20 ile 0 kJ/mol ve kimyasal adsorpsiyon için -80 ile -400 kJ/mol aralığında olduğu önceki çalışmalar ile ortaya konmuştur (Hümpola, Odetti, Fertitta, & Vicente, 2013). OG'nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri yüzeyine adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiği elde edilen  $\Delta G^\circ$  değerlerinin -20 ile 0 kJ/mol aralığında olmasından belirlenmiştir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan nanopartiküllerin karakterizasyonu için SEM ve XRS analizleri kullanılmıştır. SEM analizi sonuçları nanopartiküllerin oluşumunu tamamlamış ve homojen bir dağılım sergilediğini, EDS analizi numunedeki demir ve oksijen varlığını ve XRD analizi ise nanopartiküllerin altıgen kristal yapıya sahip olduklarını ortaya koymuştur. Sentezlenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin adsorbant etkisi ise tekstilde sıklıkla kullanılan OG boyası üzerinde değerlendirilmiştir. Deneysel veriler adsorpsiyon izotermine uygulandığında en uygun modelin Freundlich izotermi olduğu ortaya konmuştur. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 333,33 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenebilmesi için farklı kinetik modeller uygulanmış, R2 değerleri incelenmiş ve yalancı ikinci mertebenin adsorpsiyon kinetiğine uygun olduğu bulunmuştur. Termodinamik veriler, OG'nin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine adsorpsiyonun endotermik olduğunu, düzensizlik derecesinin arttığını, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini ve kendiliğinden yürüyen bir sistem olduğunu ortaya koymuştur. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri yüksek adsorpsiyon kapasitesi, çevre dostu, yüksek çözelti ortamından uzaklaşma etkinliği, kolay ve ucuz sentezlenebilmesi nedenlerinden dolayı yaygın olarak adsorbant olarak kullanılabilir.

#### Kaynaklar

- Abdel-Karim, R., Reda, Y., & Abdel-Fattah, A. (2020). Nanostructured Materials-Based Nanosensors. *Journal of the Electrochemical Society*, 167(3), 037554.
- Akalin, H. A., Hicsonmez, U., & Yılma, H. (2017). Removal of cesium from Aqueous Solution by Adsorption onto Sivasyıldızeli (Türkiye) Vermiculite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies. *Journal of Turkish General Studies*, 5(1), 85-116.
- 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.
- Aydin, Ö., Özmetin, C., Korkmaz, M., & Fil, B. A. (2017). A semiempirical kinetic model for removal of iron (Fe<sup>3+</sup>) from saturated boric acid solution by ion exchange using amberlite IR-120 resin. *Particulate Science and Technology*, 35(5), 505-511.
- Azmier, M., & Alrozi, R. (2011). Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal- CHEM ENG J*, 171, 510-516.
- Bhalara, P., Punetha, D., & Balasubramanian, K. (2015). Kinetic and isotherm analysis for selective thorium (IV) retrieval from aqueous environment using eco-friendly cellulose composite. *International journal of environmental science and technology*, 12(10), 3095-3106.
- Cao, R.-b., Chen, X.-q., Shen, W.-h., & Long, Z. (2011). A facile route to synthesize nano-hematite colloid. *Materials Letters*, 65(21), 3298-3300.
- Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J.-P., & Cherguelaine, A. (2010). Granular inorgano-organo pillared clays (GIOC)s: Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 528-534.
- Chen, T., Wang, Q., Lyu, J., Bai, P., & Guo, X. (2020). Boron removal and reclamation by magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle: An adsorption and isotopic separation study. *Separation and Purification Technology*, 231, 115930.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- Dontsova, T. A., Nahimiak, S. V., & Astrelin, I. M. (2019). Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of

- Ecological Purpose. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 5942194.
- Fil, B., Korkmaz, M., & Özmetin, G. (2014). An empirical model for adsorption thermodynamics of copper (II) from solutions onto illite clay-batch process design. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 59(4), 2686-2691.
- Gözeten, İ., & Savran, A. (2018) Metil Kırmızısının Silikajel Üzerindeki Çözeltiden Adsorpsiyonu: Denge İzotermi Ve Kinetik İncelemeler. *Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 581-589.
- Húmpola, P., Odetti, H., Fertitta, A. E., & Vicente, J. L. (2013). Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(1), 1541-1544.
- Iconaru, S. L., Guégan, R., Popa, C. L., Motelica-Heino, M., Ciobanu, C. S., & Predoi, D. (2016). Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal. *Applied Clay Science*, 134, 128-135.
- Igwe, J. C., & Abia, A. (2007). Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Eclética Química*, 32(1), 33-42.
- Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., & Aydın, S. (2018). Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application. In *Advanced sorption process applications: IntechOpen*.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Sie Yon, J. L. (2018). Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6.
- Kaur, S., Rani, S., & Mahajan, R. K. (2013). Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents. *Journal of Chemistry*, 2013, 628582.
- Khan, S., Pathak, B., & Fulekar, M. (2017). Spherical Surfaced Magnetic (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles as Nano Adsorbent Material for Treatment of Industrial Dye Effluents. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(2), 169-175.
- Kılıç, M., & Janabi, A. S. K. (2017). Investigation of Dyes Adsorption with Activated Carbon Obtained from *Cordia myxa*. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 1(2), 87-104.
- Kiziltaş, H., & Tekin, T. (2017). Increasing of photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanotubes by doping AgS and CdS. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 852-857.
- Lacin, O., Haghghatnia, A., Demir, F., Sevim, F., & Laçın, O. (2019). Adsorption characteristics and behaviors of natural red clay for removal of BY28 from aqueous solutions. *Int J Trend Sci Res Dev*, 3(2), 1037-1047.
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434.
- Ma, J., Lian, J., Duan, X., Liu, X., & Zheng, W. (2010).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24), 10671-10676.
- Manyangadze, M., Chikuruwo, N. H. M., Narsaiah, T. B., Chakra, C. S., Radhakumari, M., & Danha, G. (2020). Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: A review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 31, 25-32.
- Meetani, M., Rauf, M., Hisaindee, S., Khaleel, A., Alzamly, A., & Ahmad, A. (2011). Mechanistic studies of photoinduced degradation of Orange G using LC/MS. *RSC Adv.*, 1, 490-497.
- Mia, R., Selim, M., Shamim, A., Mugdho, M. C., Sultana, S., Armin, M., Naznin, H. (2019). Review on various types of pollution problem in textile dyeing & printing industries of Bangladesh and recommendation for mitigation. *Journal of Textile Engineering*, 5, 220–226.
- Nath, A., Chakraborty, S., & Bhattacharjee, C. (2014). Bioadsorption of industrial dyes from aqueous solution onto water hyacinth (*Eichornia crassipes*): equilibrium, kinetic, and sorption mechanism study. *Desalination and Water Treatment*, 52(7-9), 1484-1494.
- Patiha, Herald, E., Hidayat, Y., & Firdaus, M. (2016). The langmuir isotherm adsorption equation: The monolayer approach. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107, 012067.
- Pholosi, A., Naidoo, E. B., & Ofomaja, A. E. (2020). Intraparticle diffusion of Cr(VI) through biomass and magnetite coated biomass: A comparative kinetic and diffusion study. *South African Journal of Chemical Engineering*, 32, 39-55.
- Qurashi, A., Zhong, Z., & Alam, M. W. (2010). Synthesis and photocatalytic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoellipsoids. *Solid State Sciences*, 12, 1516-1519.
- Rashed, M. N. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, 167-194.
- Roto, R. (2018). Surface modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as magnetic adsorbents for recovery of precious metals. In *Advanced Surface Engineering Research: IntechOpen*.
- Sahu, A. K., Mall, I. D., & Srivastava, V. C. (2007). Studies on the adsorption of furfural from aqueous solution onto low-cost bagasse fly ash. *Chemical Engineering Communications*, 195(3), 316-335.
- Sen, T. (2015). Physical chemical and biological treatment processes for water and wastewater (pp. 9-11). *Nova Science Publishers*.
- Şenol, Z. M., Gürsoy, N., Şimşek, S., Özer, A., & Karakuş, N. (2020). Removal of food dyes from aqueous solution by chitosan-vermiculite beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 635-646.
- Van der Bruggen, B. (2015). Freundlich Isotherm. In E. Drioli & L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes* (pp. 1-2). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Wiersum, A. D., Chang, J.-S., Serre, C., & Llewellyn, P. L. (2013). An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: application to metal–organic frameworks. *Langmuir*, 29(10), 3301-3309.
- Xu, S., Niu, X., Hou, Z., Gao, C., Lu, J., Pang, Y., Joshy, K. (2020). A multifunctional gelatine–quaternary ammonium copolymer: An efficient material for reducing dye emission in leather tanning process by superior anionic dye adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121142.
- Yılmaz M. S. (2020). A Study of CO<sub>2</sub> Adsorption Behaviour and Kinetics on KIT-6. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (19), 48-55.