

Asit turuncu II boyasının kitosan ve zirkonyum(IV)-kitosan üzerine adsorpsiyonunun karşılaştırılması

Comparison of adsorption of acid orange II dye on chitosan and zirconium(IV)-chitosan

Pelin DEMİRÇİVİ* 

*Kimya ve Süreç Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Yalova, Türkiye.
pelindemircivi@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 07.05.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 19.04.2018
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.35492
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Yaygın olarak kullanılan bir biyopolimer olan kitosanın (Cht) adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla zirkonyum (IV)-kitosan (Zr(IV)-Cht) kompoziti sentezlenmiş ve asit turuncu II (T-II) sentetik boyası kullanılarak Cht ile adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Kesikli sistemde yapılan denemelerde Zr(IV) miktarı, çözelti pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklığın T-II adsorpsiyonuna olan etkileri incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri denenerek elde edilen deneysel verilere en uygun cevap veren izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Cht için 256.41 mg/g ve Zr(IV)/Cht için 666.67 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modellerine uygulandığında yalancı-ikinci dereceden kinetik modelinin en uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Termodinamik veriler ışığında, T-II adsorpsiyonunun hem Cht, hem de Zr(IV)/Cht için endotermik olarak kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon denemelerinde yedinci döngü sonunda Cht'nin adsorpsiyon kapasitesi %65, Zr(IV)-Cht'nin adsorpsiyon kapasitesinin %95 olduğu bulunmuştur. T-II adsorpsiyonu için sentezlenen Zr(IV)-Cht kompoziti yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, ucuz ve toksik olmayan bir adsorban olarak boya gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Zirkonyum, Kitosan, Asit turuncu II, Adsorpsiyon

Abstract

To increase the adsorption capacity of chitosan (Cht), which is an abundant biopolymer, zirconium (IV)-chitosan (Zr(IV)-Cht) composite was synthesized and adsorption capacity was compared with Cht using acid orange II (T-II). Batch studies were conducted to analyze the effect of Zr (IV) loading amount, solution pH, adsorbent dosage, contact time and temperature on T-II adsorption. The best responding isotherm model to the experimental data was found Langmuir adsorption isotherm model by analyzing Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The maximum adsorption capacities were found as 256.41 mg/g and 666.67 mg/g for Cht and Zr(IV)-Cht, respectively. Application of kinetic data to the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, pseudo-second order model was the best-fitted model for the kinetic data. The adsorption process was found endothermic and spontaneously occurred for both Cht and Zr(IV)-Cht. According to adsorption/desorption experiments, after seventh cycle adsorption capacities were found 65% for Cht and 95% for Zr(IV)-Cht. The synthesized Zr(IV)-Cht composite was found as the high adsorption capacity, low-cost and non-toxic material for T-II adsorption and can be used for dye adsorption.

Keywords: Zirconium, Chitosan, Acid orange II, Adsorption

1 Giriş

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıklar önemli çevresel kirliliklere neden olmaktadır. Bu atıklardan bir tanesi de tekstil, deri, kozmetik, ilaç ve boyama alanlarında oldukça sık kullanılan sentetik boyar maddelerdir [1],[2]. Yapılarında bir ya da birden fazla azo grubu (-N=N-) içeren sentetik boyaların maddelerin %10-15'i atık olarak çıkmakta ve endüstriyel faaliyetler sonucu herhangi bir ön işlem olmadan deşarj edilmesi sularda ciddi kirliliklere neden olmaktadır. Boyaların birçoğu ışık, su ve yükseltgeyici kimyasallara karşı oldukça dirençli olduklarından bozunmaları oldukça zordur. Bu nedenle, boyalar oldukça toksik ve karsinojenik etkiye sahip olmakla birlikte büyük çevresel problem yaratmaktadırlar [3].

Atıksulardan boya giderimi için kimyasal degradasyon, fotokatalist, koagülasyon, sorpsiyon gibi çeşitli yöntemler çalışılmıştır [4]-[6]. Bu yöntemlerin arasında, adsorpsiyon yöntemi en etkili ve en ucuz olarak uygulanan yöntemdir. Bu çalışmada, adsorban olarak Cht kullanılmasının nedeni yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, biyobozunabilir ve toksik olmayan bir biyopolimer olmasıdır. Cht, kitin'in N-

deasetilasyonu ile elde edilmektedir. Cht'nin dezavantajları kolay aglomerasyonu ve düşük kimyasal kararlılığa sahip olmasıdır. Bu nedenle, kil, kül, kum yada metaller gibi düşük maliyetli malzemeler ile immobilize edilmektedir. Zirkonyum toksik olmayan, suda çözünmeyen, yüksek iyon değişim kapasitesine sahip, biyolojik olarak inert bir maddedir. Kitosanın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla Zr(IV) ile immobilize edilmiştir. Sowmya ve diğ. [7], nitrat ve fosfat giderimini Zr(IV) yüklü çapraz bağlı kitosan kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Zr(IV) yüklü çapraz bağlı kitosan silika çözünmesi yöntemiyle elde edilmiş ve bu yöntem sonucunda çapraz bağlı kitosanın yüzey alanı 2 m²/g'dan 9 m²/g'a arttırılmıştır. Amino gruplarıyla şelat oluşturan Zr kendisine bağlı bulunan Cl iyonlarını suya vererek ortamdaki nitrat ve fosfat iyonlarını elektrostatik etkileşimle adsorbe etmektedir. Freundlich izoterm modeli nitrat ve fosfat adsorpsiyonu için uygun izoterm modeli olarak bulunmuştur. Liu ve diğ. [8], Zr(IV) immobilize çapraz bağlı kitosan sentezleyerek sulu çözeltilerden florür giderimi çalışmışlardır. Maksimum florür adsorpsiyonu pH 1'de gerçekleşmiş amino gruplarının protonlanması ile florür adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48.26 mg/g olarak

bulunmuştur. Viswanathan ve diğ. [9], zirkonyum yüklü karboksillenmiş kitosana florür sorpsiyonunu çalışmışlardır. Florür adsorpsiyonu elektrostatik etkileşimler ve Lewis asit-baz etkileşimleri ile gerçekleşmektedir. Zirkonyum-kitosanda bulunan amino grupları florür ile kompleks oluşturmakta ve florür giderimi adsorpsiyon yanında kompleksleşme ile de gerçekleşmektedir. Zirkonyum yüklenmiş kitosanın adsorpsiyon kapasitesi, kitosanın adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek bulunmuştur. Zhang ve diğ. [10], Zr çapraz bağlı kitosan kompoziti sentezleyerek Cr (VI) adsorpsiyonu çalışmışlardır. Zr-kitosan kompoziti zirkonyum oksoklorür ve kitosan biyopolimerinin koordinasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Zr-kitosan kompozitinin Cr (VI) adsorpsiyonu elektrostatik etkileşimler ve Cl⁻ ile HCrO₄⁻ arasında ligand değişim reaksiyonu sonucu gerçekleşmiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 5'te Langmuir izoterm modeline göre 175 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle elde edilmiştir. Liu ve diğ. [11], Zr (IV) yüklü çapraz bağlı kitosan adsorbanı sentezleyerek fosfat adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon asidik ortamda (pH=3) 303 K'de 71.68 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Zhang ve diğ. [12], Zr (IV) yüzey immobilize çapraz bağlı kitosan/bentonit kompoziti sentezleyerek Amido Black 10B boyar maddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Çapraz bağlı kitosan/bentonit kompozitinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla Zr (IV) ile modifiye edilmiştir. Ortam pH değeri kompozitinin sıfır yük noktasının altında olduğunda yüzey pozitif olmakta, boyar madde ise asidik olduğundan negatif yüklü olmaktadır. Elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları sonucunda düşük pH değerlerinde Zr(IV)-kitosan/bentonit kompoziti Amido Black 10B boyar maddesini adsorbe etmektedir.

Bu çalışmada adsorbat olarak T-II seçilmiştir. T-II asidik anyonik bir boyadır. Yapısında azo grubu, sülfon grubu ve iki aromatik halka içermektedir. Bozunma, O₂ ile oksidasyona ve çeşitli asit/bazlara karşı dayanıklılık gösteren T-II, mürekkep, sabun, ahşap koruyucu, tekstil, saç boyları, deri materyalleri, ayakkabı boyası ve kozmetik alanlarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Yaygın kullanım alanı sonucunda, T-II atık sularda yüksek miktarda bulunmakta ve yarattığı çevresel kirliliği gidermek amacıyla atık sulardan uzaklaştırılması önem taşımaktadır. Bu nedenle, T-II giderimi için literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Jin ve diğ. [13], Orange II boyar maddesinin doğal zeolit üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Zeolit negatif yüzey yüküne sahip bir adsorban olması sebebiyle anyonik yapıdaki Orange II boyar maddesini adsorbe edebilmesi için katyonik bir surfaktan olan hegzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA) ile modifiye edilmiştir. Doğal zeolit Orange II boyar madde adsorpsiyon kapasitesi 8.13 mg/g bulunurken, HDTMA kaplı zeolit adsorpsiyon kapasitesi 38.96 mg/g olarak elde edilmiştir. Luo ve diğ. [14], Orange II degradasyonu üzüm yaprağı ekstraktı kullanılarak elde edilen Fe/Pd nanopartikülleri, kimyasal olarak sentezlenen Fe/Pd nanopartikülleri ve üzüm yaprağı ekstraktı kullanılarak çalışılmıştır. Orange II giderimleri karşılaştırıldığında üzüm yaprağı ekstraktı kullanılarak elde edilen Fe/Pd nanopartikülleri %90 giderime ulaşmışken, kimyasal olarak sentezlenen Fe/Pd nanopartikülleri %80'de kalmıştır. Pd reaksiyonda katalizör görevi görmekte ve aktivasyon enerjisini düşürerek daha fazla molekülün reaksiyona girmesini sağlamakta ve redoks reaksiyonunun hızının artmasına sebep olmaktadır.

Inchaurrondo ve diğ. [15], Orange II'nin fenton oksidasyonunu %3.5 Fe içerikli ticari diatomitin katalizör olarak kullanılmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Farklı diatomit kalsinasyonu ve reaksiyon sıcaklıkları, katalizör miktarı ve boya konsantrasyonlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Asidik alanda 70 °C'de toplam organik karbon miktarı %67 azalmıştır. Zhang ve diğ. [16], Orange G ve Asit Orange 7 (Orange II) adsorpsiyonunu çeşitli adsorbanlar kullanarak çalışmışlardır. Oktadesil trimetil amonyum klorür, diodesil dimetil amonyum klorür, benzil hegzadesil dimetil amonyum bromür, dodesil trimetil amonyum klorür gibi farklı surfaktanlar ile kitosan yüzeyi modifiye edilerek Orange G ve Asit Orange 7 adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Her iki adsorban için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%94) kitosan/dodesil trimetil amonyum klorür ile modifiye edilmiş adsorban ile elde edilmiştir.

Bu çalışmada, literatürde daha önce T-II adsorpsiyonu için kullanılmamış olan iki farklı adsorban, Cht ve Zr(IV)-Cht kompoziti kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış ve en yüksek verimde T-II gideriminin sağlanması amaçlanmıştır. Deneysel parametreler olarak Zr(IV) miktarı, çözelti pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Denge izotermi, kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorbanların rejenerasyonu, adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri ile belirlenmiştir.

2 Materyal ve metot

2.1 Materyal

Denemelerde kullanılan kitosan (Sigma Aldrich, Cat No: 9012-76-4) Sigma Aldrich'den temin edilmiş olup %90 asetilasyon derecesinde ve orta moleküler ağırlıktadır. Zirkonyum oksiklorür oktahidrat (ZrOCl₂.8H₂O, Sigma Aldrich, Cat no: 13520-92-8) ve asit turuncu II (T-II) (C₁₆H₁₁N₂NaO₄S, saflık>99%, Sigma Aldrich, Cat no: 633-96-5) Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Gluteraldehit (Merck, Cat no: 820603) Merck'den temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan bütün reaktifler analitik derecededir.

2.1.1 Çapraz bağlı kitosan ve Zr(IV)-immobilize çapraz bağlı kitosan sentezi

2.0 g kitosan, 100 mL %2'lik asetik asit içerisinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmak suretiyle çözünmüştür. 2 mL %5'lik gluteraldehit çözeltisi (etanol ile hazırlanmış) eklenmiş ve 60 °C'de 24 sa. etüvde bekletilmiştir. Çapraz bağlanmış kitosan etüvden alındıktan sonra birkaç defa distile su ile yıkanmış ve tekrar 60 °C'de 24 sa. kurutulmuştur.

Zr(IV)/Cht kompoziti hazırlamak için, 2.0 g kitosan 100 mL %2'lik asetik asit içerisinde çözündükten sonra 10 mL 0.25 mol/L ZrOCl₂.8H₂O çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve 5 sa. karıştırılmıştır. Petri kaplarına alınan çözelti 60 °C'de kurutularak membran oluşumu sağlanmıştır. 2 mL %5'lik gluteraldehit çözeltisi eklenmiş ve 60 °C'de 24 sa. etüvde kurutulmuştur. Çapraz bağlanmış kitosan etüvden alındıktan sonra birkaç defa distile su ile yıkanmış ve tekrar 60 °C'de 24 sa. kurutulmuştur. T-II adsorpsiyonuna Zr(IV) etkisini gözlemlemek amacıyla farklı Zr(IV) oranlarında (0-0.45 mol/L) belirtilen yöntem kullanılarak Zr(IV)-Cht kompozitleri hazırlanmış ve adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır.

2.1.2 T-II adsorpsiyon denemeleri

Adsorpsiyon denemeleri kesikli sistemde 50 mL çözelti hacmi kullanılarak 25 °C sıcaklıkta orbital çalkalayıcıda 24 sa. çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Cht ve Zr(IV)-Cht kompoziti için termodinamik çalışmaları 25, 35 and 45 °C' de yapılmış olup çözeltinin doğal pH değeri kullanılmıştır. T-II adsorpsiyonu üzerine pH etkisini incelemek amacıyla, çözelti HCl ve NaOH kullanılarak farklı pH değerlerine (2-10) ayarlanmıştır.

İzoterm çalışmaları için farklı miktarlarda Cht ve Zr(IV)-Cht (0.01-0.20 g), 500 mg/L T-II çözeltisi kullanılarak 25 °C sıcaklıkta 24 sa. çalkalanmıştır. Dengedeki T-II konsantrasyonu bulmak için UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-Vis-1800) kullanılarak 485 nm dalga boyunda absorbans ölçümü yapılmıştır. Bütün adsorpsiyon denemeleri iki tekrar ile yapılmış olup, ortalama değerler kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi Denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} x V \quad (1)$$

Burada, q_e T-II adsorpsiyon kapasitesini, V çözelti hacmini (L), m adsorban miktarını (g), C_i ve C_e (mg/L) ise başlangıçtaki ve dengedeki T-II çözelti konsantrasyonunu belirtmektedir.

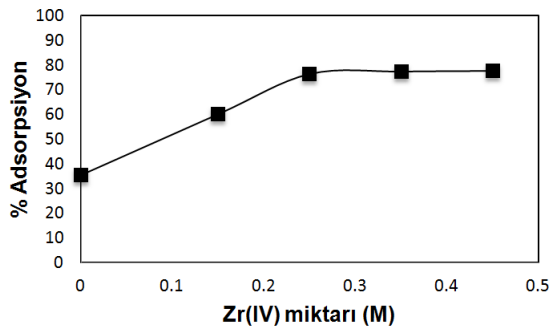
Kinetik denemeleri, 25 °C'de 1 g/L katı/sıvı oranı kullanılarak çözeltinin doğal pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Farklı zaman aralıklarında örnekler toplanmış ve çözeltide kalan T-II konsantrasyonu analiz edilmiştir. Kinetik veriler yalancı-birinci dereceden kinetik modeli ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli kullanılarak incelenmiştir.

Adsorbanların desorpsiyon özelliklerini belirlemek ve tekrar kullanılabilirliğini incelemek için adsorpsiyon/desorpsiyon çalışması yapılmıştır. 50 mL 500 mg/L T-II çözeltisi 140 rpm'de 2 sa. çalkalanmıştır. Çalkalama süresi sonunda çözelti süzülüş, katı distile su yıkanmıştır. Desorpsiyon işlemi için 50 mL 0.025 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Katı süzülüşten sonra distile su ile yıkanmış ve tekrar adsorpsiyon/desorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır.

3 Sonuçlar

3.1 Zr(IV) miktarının T-II adsorpsiyonuna etkisi

Zr(IV)-Cht kompozitindeki Zr(IV) miktarının T-II adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 50 mL 500 mg/L T-II çözeltisi 25 °C'de 24 sa. çalkalanmıştır. Farklı Zr(IV) miktarlarında (0-0.45 mol/L) denemeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi, Zr(IV) miktarının artması T-II adsorpsiyonunun %35'den (0 mol/L) %80'e (0.25 mol/L) artmasını sağlamıştır. Bu noktadan itibaren Zr(IV) miktarındaki artış T-II adsorpsiyonunda önemli bir fark yaratmamıştır.

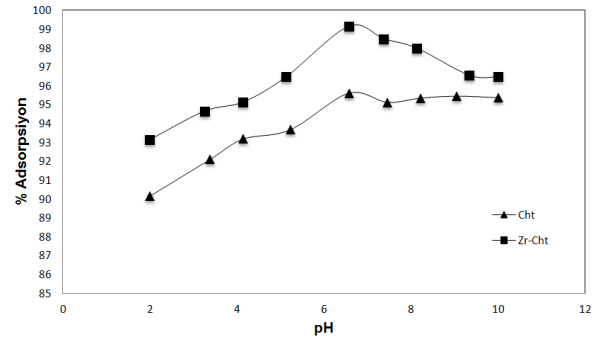


Şekil 1: T-II adsorpsiyonuna Zr(IV) miktarı etkisi.

Bu nedenle, denemelerde 0.25 mol/L Zr(IV) miktarı kullanılmıştır. Zr(IV) miktarındaki artış adsorban yüzeyinde pozitif yük yoğunluğunun artmasına sebep olmakta ve elektrostatik etkileşim yoluyla negatif yüklü T-II boyasının adsorpsiyonunu arttırmaktadır.

3.2 Çözelti pH'ının T-II adsorpsiyonuna etkisi

Adsorbanın yüzey özellikleri ve adsorbat türlerinin pH'a göre değişim göstermesinden dolayı adsorpsiyon olayında kapasite tayininde pH en önemli etkenlerden bir tanesidir. Çalışmada 2 ile 10 arasında değişen pH değerlerinde denemeler yapılmıştır. Şekil 2'de belirtildiği gibi, pH 6.5'a kadar T-II adsorpsiyonu artış göstermiş ancak bu pH değerinden sonra adsorpsiyon yüzdesi azalmaya başlamıştır. Cht için pH 6.5'da maksimum %95, Zr(IV)-Cht için maksimum %99 adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır. Cht ve Zr(IV)-Cht kompozitinin adsorpsiyon kapasitesini açıklamak için adsorbanların sıfır yük noktaları (pH_{zpc}) belirlenmiş ve Cht için 6.0, Zr(IV)-Cht için 6.5 bulunmuştur. Çözeltinin pH değeri pH_{zpc} değerinden küçük olduğunda net yüzey yükü pozitif ve negatif yüklü T-II boyası ile elektrostatik etkileşimler sonucu adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Çözeltinin pH değeri pH_{zpc} değerinden yüksek olduğunda ise net yüzey yükü negatif ve yüzey ile T-II anyonu arasında itme kuvveti gerçekleşmekte, bunun sonucu olarak da T-II adsorpsiyonunda düşüş gözlenmektedir.



Şekil 2: T-II adsorpsiyonuna pH etkisi.

3.3 Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermelerini belirlemek amacıyla 50 mL, 500 mg/L T-II çözeltisi Cht ve Zr(IV)-Cht kompoziti ile 25 °C'de 140 rpm'de çalkalanmıştır. Deneysel verilere en uygun adsorpsiyon izoterm modeli Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri denenerak bulunmuştur. Langmuir izoterm modeli adsorban üzerinde eş enerjili adsorpsiyon siteleri üzerinde tek katmanlı adsorpsiyonun gerçekleştiğini kabul ederken, Freundlich izoterm modeli ise birden fazla katmanlı ve eş enerjili olmayan adsorpsiyon sitelerinde adsorpsiyonun gerçekleştiğini kabul etmektedir. Temkin izoterm modelinde ise adsorpsiyon ısısının logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği kabul edilmektedir. İzoterm modellerinden elde edilen veriler Tablo 1'de verilmektedir.

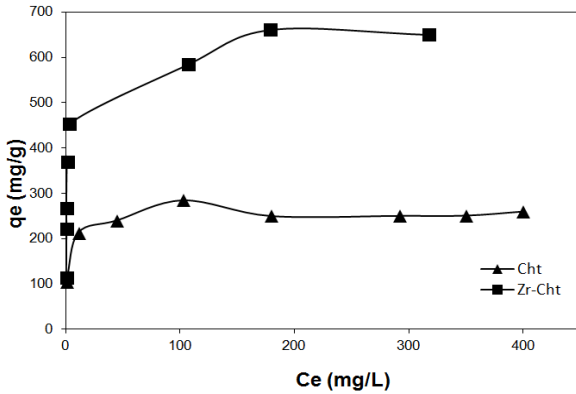
Cht ve Zr(IV)-Cht için uygulanmış olan izoterm modellerinin korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında her iki adsorban için de Langmuir izoterm modelinin uygunluk gösterdiği görülmektedir. Cht ve Zr(IV)-Cht için R^2 değerleri 0.99 ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 256.41 mg/g ve 666.67 mg/g olarak bulunmuştur. Cht için adsorpsiyon yüzdesi 0.01 g adsorban kullanıldığında %11 iken, 0.03 g adsorban kullanıldığında %70'e çıkmıştır. Aynı şekilde, Zr(IV)-Cht kompoziti için 0.01 g adsorban kullanıldığında %29

bulunan adsorpsiyon yüzdesi 0.03 g adsorban kullanıldığında %99 olarak elde edilmiştir.

Tablo 1: Cht ve Zr(IV)-Cht üzerine T-II adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.

İzoterm Modelleri	Parametreler	Cht	Zr(IV)-Cht
Langmuir	b	1.500	0.384
	Q	256.410	666.667
	R^2	0.998	0.998
Freundlich	K_f	126.269	246.320
	$1/n$	0.136	0.189
	R^2	0.781	0.688
Temkin	K_t	46.343	250.956
	b	0.104	0.034
	R^2	0.791	0.870

Adsorban miktarının artması T-II adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon sitelerinin artmasının sonucudur. Adsorban miktarı 0.03 g'dan daha fazla kullanıldığında T-II adsorpsiyonunda etkili bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, katı ve sıvı faz arasında denge değerine erişilmesinden kaynaklanmaktadır. Denemelerde 0.03 g adsorban miktarı olarak kullanılmıştır. Ayrıca Şekil 3'te belirtildiği üzere, Cht ve Zr(IV)-Cht adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında (256.41 mg/g ve 666.67 mg/g) Zr(IV) yüklü adsorbanın yüzeyde pozitif yük fazlalığı oluşturmasından T-II adsorpsiyonunda oldukça yüksek miktarda artışa sebep olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, Zr(IV)-Cht kompoziti anyonik boya gideriminde etkin bir adsorban olarak kullanılabilir.

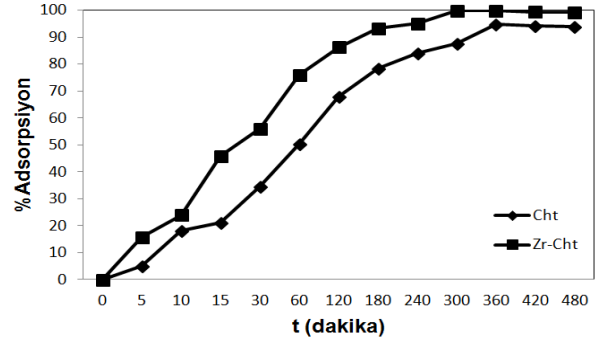


Şekil 3: Cht ve Zr(IV)-Cht üzerine T-II adsorpsiyonu izoterm grafiği.

3.4 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını incelemek amacıyla yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır. Şekil 4'te Cht adsorpsiyon dengesine

360 dk.'da (%94.87), Zr(IV)-Cht ise 300 dk.'da (%99.16) ulaşmıştır.



Şekil 4: Cht ve Zr(IV)-Cht üzerine T-II adsorpsiyonu temas süresi etkisi grafiği

Yalancı-birinci dereceden kinetik eşitlik Denklem (2)'de belirtildiği gibidir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

q_e ve q_t denge anında ve t zamanında adsorplanmış olan T-II miktarını (mg/g), k_1 yalancı-birinci dereceden hız sabitini (dakika⁻¹) ve t zamanı (dakika) göstermektedir. $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizilerek eğim ve kayım değerlerinden k_1 ve q_e hesaplanmaktadır.

Yalancı-ikinci dereceden kinetik eşitlik Denklem 3'te belirtildiği şekildedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

k_2 yalancı-ikinci dereceden hız sabitini göstermektedir. t 'ye karşı t/q_t çizilerek q_e ve k_2 değerleri hesaplanmaktadır.

Cht ve Zr(IV)-Cht için yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modellerden hesaplanan parametreler Tablo 2'de verilmektedir. Her iki modelin korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında, yalancı-ikinci dereceden kinetik modelin R^2 değeri yalancı-birinci dereceden kinetik modelden daha yüksektir ve kinetik verileri en uygun tanımlayan model yalancı-ikinci dereceden kinetik modeldir. Bu durumda, adsorban ile T-II arasında elektron ortaklaşması veya elektron alışverişi yoluyla adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır [11].

3.5 Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik parametreleri olan Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2: Cht ve Zr(IV)-Cht üzerine T-II adsorpsiyonu kinetik parametreleri.

Adsorban	Yalancı-birinci dereceden kinetik eşitlik			Yalancı-ikinci dereceden kinetik eşitlik		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Cht	0.0213	34.42	0.92	0.0845	35.64	0.98
Zr(IV)-Cht	0.0067	48.56	0.94	0.0102	51.23	0.99

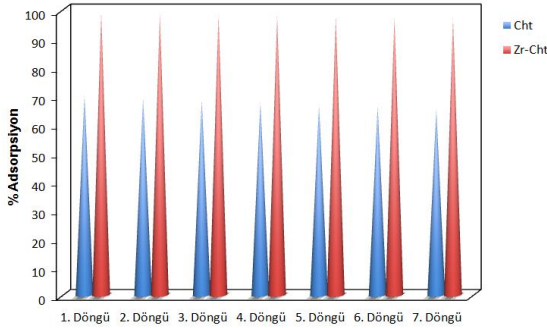
Tablo 3: Cht ve Zr(IV)-Cht üzerine T-II adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
Cht	128.235	0.428	298 K -1.479
Zr(IV)-Cht	98.520	0.342	308 K -5.557 318 K -6.964
			-2.915 -8.286 -9.678

Pozitif entalpi değişimi adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığını belirtmektedir. Negatif Gibbs serbest enerji değişimi adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif entalpi değişimi ise katı/sıvı ara yüzeyinde serbestliğin arttığını ve serbestlik derecesindeki artışı göstermektedir. Tablo 3'te belirtildiği üzere, sıcaklığın artması adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olmuştur.

3.6 Adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri

Adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri Cht ve Zr(IV)-Cht kompozitinin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Cht ve Zr(IV)-Cht üzerine T-II adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra adsorbanların rejenerasyonu 0.025 M NaOH kullanılarak yapılmıştır. Rejenerasyon işleminden sonra çözelti süzölmüş, katı distile su ile bir kaç defa yıkayıp kurutulduktan sonra tekrar T-II adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu döngü yedi defa gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5'te belirtilmiştir. İlk döngüde, Cht için adsorpsiyon yüzdesi %70 olarak bulunurken, Zr(IV)-Cht için %99 olarak elde edilmiştir. Yedinci döngüde, Cht için adsorpsiyon yüzdesi %65, Zr(IV)-Cht için %97 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, Cht ve Zr(IV)-Cht kompozitinin T-II adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5: T-II adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Zr(IV)-Cht kompoziti sentezlenerek Cht ile T-II adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması çalışılmıştır. İzoterm denemeleri sonucunda Zr(IV) yüklü Cht'nin (666.67 mg/g) saf Cht'e (256.41 mg/g) göre adsorpsiyon kapasitesinde oldukça yüksek bir artış gözlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen izoterm verileri izoterm modellerine uygulandığında en uygun izoterm modelinin Cht ve Zr(IV)-Cht için Langmuir izoterm modeli olduğu sonucuna varılmış ve T-II adsorpsiyonun tek katmanlı eş enerjili adsorpsiyon sitelerinde gerçekleştiği bulunmuştur. Termodinamik verilerden, T-II adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça arttığı, endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Kinetik modeller incelendiğinde deneysel sonuçlara en uygun model yalancı-ikinci dereceden kinetik modelidir. Sonuç olarak, sentezlenen Zr(IV)-Cht kompoziti T-II adsorpsiyonunda Cht'e göre çok daha yüksek adsorpsiyon

kapasitesine sahip, tekrar kullanılabilirliği yüksek ve ucuz bir adsorbandır.

5 Kaynaklar

- [1] Luo F, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. "One-step green synthesis of bimetallic Fe/Pd nanoparticles used to degrade Orange II". *Journal of Hazardous Materials*, 303, 145-153, 2016.
- [2] Kousha M, Daneshvar E, Sohrabi MS, Jokar M, Bhatnagar A. "Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified Brown macroalga *Stoechospermum marginatum*". *Chemical Engineering Journal*, 192, 67-76, 2012.
- [3] Nam S, Tratnyek PG. "Reduction of azo dyes with zero-valent iron". *Water Resources*, 38(6), 565-571, 1999.
- [4] Mondal S. "Methods of dye removal from dye house effluent: An overview". *Environmental Engineering Science*, 25(3), 383-396, 2008.
- [5] Gupta VK. "Application of low cost adsorbents for dye removal: A review". *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342, 2009.
- [6] Verma AK, Dash RR, Bhunia P. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters". *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168, 2012.
- [7] Sowmya A, Meenakshi S. "Zr(IV) loaded cross-linked chitosan beads with enhanced surface area for the removal of nitrate and phosphate". *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, 336-343, 2014.
- [8] Liu Q, Zhang L, Yang B, Huang R. "Removal of fluoride from aqueous solution using Zr(IV) immobilized cross-linked chitosan". *International Journal of Biological Macromolecules*, 77, 15-23, 2015.
- [9] Viswanathan N, Meenakshi S. "Synthesis of Zr(IV) entrapped chitosan biopolymeric matrix for selective fluoride sorption". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 72(1), 88-93, 2009.
- [10] Zhang L, Xia W, Teng B, Liu X, Zhang W. "Zirconium-cross-linked chitosan composite: preparation, characterization and application in adsorption of Cr(VI)". *Chemical Engineering Journal*, 229, 1-8, 2013.
- [11] Liu Q, Hu P, Wang J, Zhang L, Huang R. "Phosphate adsorption from aqueous solutions by Zirconium(IV) loaded cross-linked chitosan particles". *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 311-319, 2016.
- [12] Zhang L, Hu P, Wang J, Huang R. "Adsorption of amido black 10B from aqueous solutions onto Zr (IV) surface-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite". 369, 558-566, 2016.
- [13] Jin X, Yu B, Chen Z, Arocena JM, Thring RW. "Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Colloid and Interface Science*, 435, 15-20, 2014.

- [14] Luo F, Yang D, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. "One-step green synthesis of bimetallic Fe/Pd nanoparticles used to degrade Orange II". *Journal of Hazardous Materials*, 303, 145-153, 2016.
- [15] Inchaurredo N, Font J, Ramos CP, Haure P. "Natural diatomites: Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II". *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 481-494, 2016.
- [16] Zhang L, Cheng Z, Guo X, Jiang X, Liu R. "Process optimization, kinetics and equilibrium of Orange G and acid Orange 7 adsorptions onto chitosan/surfactant". *Journal of Molecular Liquids*, 197, 353-367, 2014.