



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## Aktifleştirilmiş zeolit ve polivinilprolidon kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderilmesinde adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi

Filiz KAR<sup>a,\*</sup>, Melek YILGIN<sup>a</sup>, Neslihan DURANAY<sup>a</sup>

*Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye*

*\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: fkar@firat.edu.tr*

### ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisinin (MM) giderilmesi için adsorban olarak doğal zeolit (DZ) ve aktifleştirilmiş zeolit (AZ) ile polivinil prolidonun (PVP) kullanımı araştırılmıştır. Doğal zeolit; KOH, NaOH, HCl, saf su, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile aktive edilmiştir. Saf su kullanılarak yıkanan ve 400 oC'de aktive edilen zeolitin kullanıldığı deneylerde en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin sonunda elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins Jura modellerine uygulanmış ve model parametreleri hesaplanmıştır. Buna göre adsorpsiyonu en iyi temsil eden modelin Langmuir olduğu ve adsorpsiyon entalpisinin 12.70 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir. PVP ile yapılan deneylerde de adsorpsiyonu en iyi temsil eden modelin Langmuir olduğu görülmüştür. Adsorbent olarak PVP'nin kullanıldığı adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon entalpsi 14.32 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Zeolit, Metilen Mavisi, Adsorpsiyon İzotermi, Termodinamik Parametreler

## Determination of adsorption parameters in removal of methylene blue from aqueous solution using activated zeolite and polyvinylpyrrolidone

### ABSTRACT

In this study, the use of natural zeolite, activated zeolite and Polyvinylpyrrolidone (PVP) as adsorbent was investigated to remove methylene blue (MM) from aqueous solutions. Natural zeolite; KOH, NaOH, HCl, purified water, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> were activated. In the experiments using zeolite washed with pure water and activated at 400 oC, the highest adsorption efficiency was reached. The equilibrium data obtained at the end of the adsorption process at different temperatures were applied to Lanmuir, Freundlich, Temkin and Harkins Jura models and the model parameters were calculated. Accordingly, it was determined that the model representing the best adsorption was Langmuir and the adsorption entalps was 12.70 kJ / mol. In the experiments with PVP, Langmuir was the model that best represents the adsorption. The adsorption enthalpy was determined as 14.32kJ/mol.

**Keywords:** Zeolite, Methylene Blue, Adsorption Isotherm, Thermodynamic Parameters

## I. GİRİŞ

İnsanlık tarihinin büyük kısmı için, su bol miktarda bulunan ve kolay sağlanan bir kaynaktır. Ne yazık ki, Birleşmiş Milletler'e göre 2015'te 800 milyona yakın insanın temiz suya erişimi imkansız hale geldi ve kirlilik böyle devam ederse daha ciddi sorunları beraberinde getirecek [1]. Su kirliliği, suda herhangi bir kimyasal, biyolojik veya fiziksel değişim olarak tanımlanır ve canlı organizmalar üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir, günlük kullanım için de uygun değildir. En büyük su kirleticilerinden biri pestisitler, organoklorinler gibi organik bileşikler, poliklorlu bifeniller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve organik boyalardır. Organik boyalar boya, kağıt, deri, kozmetik ve tekstil gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Bununla birlikte, boyalar önemli atık su kirleticileri arasındadır. Çünkü bu boyaların çok düşük konsantrasyonlarda bile su içerisindeki varlığı gözlemlenebilir. Boya ve baskı için üretilen boyaların yaklaşık % 5-10'u ( $7.10^5$  metrik ton sentetik boya) atık su ile birlikte boşaltılmaktadır. Aynı zamanda, boyalar alerjik dermatit veya cilt tahrişine neden olabilir, kanserojendir ve insanlara ve suda yaşayan organizmalara mutajeniktir [3]. Sulu çözeltilerden boyaları gidermede uygulanan pek çok saflaştırma yöntemi vardır. Bu yöntemlerin başında kimyasal ve biyolojik iyileştirme yöntemleri gelir. Bunlar; çözücü ekstraksiyonu, membran filtrasyonu, kimyasal çökeltme, ters ozmoz, koagülasyon ve adsorpsiyondur [4,5]. Bu yöntemlerin yüksek maliyet, ikincil kirleticiler maddelerin oluşumu ve düşük verim gibi dezavantajları vardır. Ancak, adsorpsiyon, atık sulardaki boyaların uzaklaştırılması ve geri kazanımı için en etkili ve ekonomik yöntemlerden biridir [6]. Kararlı kirleticiler maddelerin uzaklaştırılması, adsorpsiyonla mümkündür. Adsorpsiyon ekonomik bir süreçtir ve yüksek kaliteli ürün oluşumu sağlar. Sektörün gelişmesiyle, adsorban olarak kullanılacak malzemelere olan ihtiyaç artmıştır.

Adsorpsiyon prosesinde; boya/adsorbent etkileşimi, adsorbent yüzey alanı, gözenek yapısı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi vardır. Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlı olarak değişmektedir. Sulu sistemlerde bu iki özelliğin birleşimi ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler adsorpsiyon için önem taşımaktadır. Katı-sıvı sistemlerde, çözücüden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşmaktadır [7].

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözücüde adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalmaktadır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalmaktadır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilmektedir[8]. Zeolit, alümina, manganez oksit, silika, jeotit, hematit, bentonit, aktif karbon, kırmızı çamur, mika, illit, kaolinit, kil, uçucu kül, çeşitli polimerler, reçineler ve jeller endüstriyel atıkların giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolit ana bileşeni olan  $Si^{+4}$  ve  $Al^{+3}$  iyonlarının yüklerindeki dengesizlikten dolayı zeolit yüzeyi negatif yüklenir ve bu durum pozitif yükleri çekme kabiliyetine sahip olmasına neden olur [9]. Bu negatif yüklenme  $AlO_4^-$  grupları üzerinde de görülür[10]. Çeşitli adsorbanlar kullanılarak yapılan pek çok adsorpsiyon çalışması vardır. Uçucu kül [11,12], portakal kabuğu[13], fındık kabuğu [14], pirinç kabuğu [15], bentonit[16], gibi daha pek çok adsorbent kullanılmıştır. Zeolitler, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mikro gözenekli yapı ve özel yüzey reaktivitesi nedeniyle adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok çalışmada, zeolit ağır metal iyonlarını ve organik

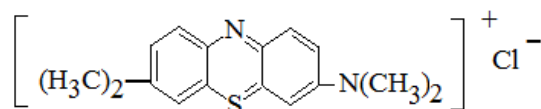
boyaları atık sudan uzaklaştırmak için kullanılmıştır [17,18]. Polivinilpirolidon (PVP), oldukça polar ve amfoterik yapıda, suda çözünebilir bir polimerdir. İlaç endüstrisinde yardımcı etken maddesi (tablet, optalmatik ve sürekli salımlı dozaj formları) başta olmak üzere, kozmetik, gıda ve tekstil endüstrisinde de fazlaca kullanılmaktadır. Polivinilpirolidon (PVP),  $(C_6H_9NO)_n$ , suda çözünebilir ve çok sayıda ilginç özellikleri olan sentetik bir polimerdir. Hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri, küçük organik moleküller-iyonik türler arasındaki iyon-dipol etkileşimleri olarak sayabileceğimiz özellikleri anlamak için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. PVP'nin, özellikle su içindeki iyi çözünürlüğü, hidrofilik ve hidrofobik maddeler ile güçlü kompleks yeteneği ve toksik olmayan karakteri benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlanmaktadır [19,20]. PVP doğrudan veya dolaylı olarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Javeldi ve arkadaşları PVP kullanılarak üretilen membran ile nano parçacıkların giderilmesi konusunda araştırmalar yapmışlardır. Younes ve arkadaşları PVP-silika jel kompoziti üreterek adsorpsiyon amacıyla kullanmışlar ve elde ettikleri kompoziti yüksek performanslı adsorpsiyon tasarımı için uygun bulmuşlardır. Yang ve arkadaşları PVP-PAA (poliakrilik asit) kullanarak metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemişlerdir [21-23].

Metilen mavisinin PVP ile adsorpsiyonunda etkin mekanizmanın kompleks oluşturma şeklinde olduğu düşünülmektedir. Crini ve arkadaşları (2008) katyon değiştirme kabiliyeti artırılmış çitosan ile metilen mavisinin adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında, adsorpsiyonun iyon değişimi veya kompleksleşme yolu ile meydana geldiği proseslerde reaksiyon hızını, boyar maddenin adsorbent yüzeyine difüzyonu, yığın içine difüzyonu ve kimyasal reaksiyonlar olmak üzere çoklu proseslerin sınırlandırdığını belirtmektedirler [24].

Daha önce sunulan kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlardan, metilen mavisi adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan modelin, yalancı ikinci mertebeden model olduğunu bulunmuştu. Yine aynı çalışmada, NaOH ile aktive edilmiş zeolit ve saf su ile aktive edilmiş zeolit kullanılan deneylerin sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve diğer aktive etme ajanlarına göre daha yüksek verim elde edildiği ifade edilmişti [25]. Saf su ile aktive edilmiş zeolit ifadesi ile saf su ile yıkandıktan sonra 400 °C'de ısıtılmış zeolit kastedilmektedir. Asidik ve bazik ajanlar kullanılarak aktive edilen zeolitlerin 400, 500 ve 700 °C'de ısıtılmasına tabi tutulması sonucu elde edilen zeolitlerin BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı ilgili veriler ilgili yayında verilmiştir. [26]. Adsorpsiyon kinetiğini en iyi temsil eden modelin yalancı ikinci mertebeye kinetik model olduğu durumlarda, adsorpsiyon proses hızını kontrol eden basamak adsorbent yüzeyine tutunma basamağıdır. Bu çalışmada, sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verilerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins Jura İzoterm modellerinden hangisine daha iyi uyduğu araştırılmış ve her bir modele ait adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Langmuir izoterminden elde edilen parametreler yardımıyla termodinamik parametreler belirlenerek adsorpsiyonun uygulanabilirliği hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan klinoptilolit tipi zeolitik malzemeler, Türkiye'de Balıkesir-Bigadiç bölgesinden temin edilmiştir. Metilen mavisi, 373.9 g / g mol'lük bir moleküler ağırlığa sahiptir, bu da üç grup su ile metilen mavisi hidroklorüre karşılık gelir. Metilen mavisinin yapısı aşağıdaki gibi verilmiştir.



Metilen mavisi, katyonik bir boyadır, akut toksik olarak kabul edilmez, ancak çeşitli zararlı etkileri vardır. Solunduğunda, kısa süreli hızlı veya zor solunuma yol açabilir, ağız yoluyla alınması yanma hissi verir ve bulantı, kusma ve gastrit sorunlarına neden olabilir. Metilen mavisi, katılar üzerine bilinen güçlü adsorpsiyonu ve adsorbif materyallerin karakterizasyonundaki elverişliliği nedeniyle bu çalışma için seçilmiştir [27].

#### A. ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI

Doğal zeolit öğütülmüş ve -100 mesh fraksiyonu elde etmek için elenmiş, çözülmüş safsızlıkları uzaklaştırmak için damıtılmış su ile yıkanmış ve 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Asit muamelesi, 50°C'de, 6 M HCl ve 6M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak 40 dakika boyunca ve 2 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanılarak 5 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Doğal zeolit ayrıca, 90 dakika boyunca 50 °C'de % 0.25'lik NaOH ve % 0.25'lik KOH ile muamele edilerek aktifleştirilmiştir. Çözeltiler süzölmüş ve pH 7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Kurutulduktan sonra çalışma boyunca kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Doğal zeolit ve aktifleştirilmiş zeolitlerin kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan PVP ise ticari olarak temin edilmiştir.

**Tablo 1.** Zeolit kimyasal analizi [26].

Örnek no	Asit/Alkali								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Doğal zeolit	-	67.98	10.60	1.05	3.69	1.53	3.09	0.74	0.060
2	HCl	75.12	4.36	0.45	2.18	0.23	1.01	0.44	0.025
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	68.83	7.91	0.46	2.66	0.56	1.96	0.66	0.024
4	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	66.21	9.27	0.83	3.34	0.79	2.09	0.14	0.024
5	NaOH	65.30	9.14	0.87	2.82	0.78	2.74	0.91	0.033
6	KOH	64.10	9.01	0.85	2.28	0.79	4.45	0.39	0.032

#### B. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

1 M stok metilen mavisi çözeltisi hazırlanmış ve kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında, stok boyar madde çözeltilerinden uygun şekilde seyreltilerek hazırlanan 10-100 mg/L arası konsantrasyonlardaki standart boyar madde çözeltileri kullanılmıştır. Belirlenen miktar adsorban eklenmiş (AZ için 0.75 g; PVP için 0.5 g) ve optimum süre boyunca belirli aralıklarla numune alınarak santrifüj edilmiştir. Boya konsantrasyonu,  $\lambda_{max}$  663 nm'de UV-görünür spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmadaki bütün karakterizasyon testleri ve adsorpsiyon deneyleri ikişer defa tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı ve analizi için kullanılan adsorpsiyon izotermeleri, sabit sıcaklıktaki bir adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaştığı anda adsorbent birim kütle başına adsorplayabileceği madde miktarı ve akışkan fazdaki madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi verir.

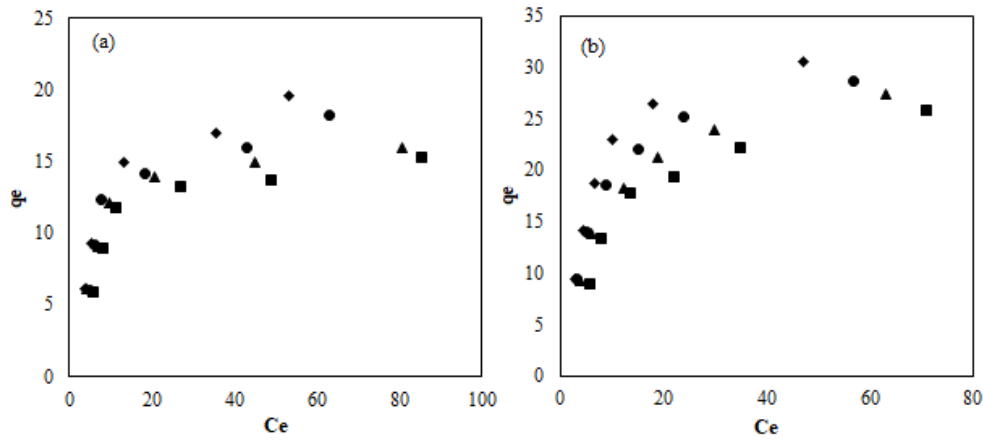
Yazarlar tarafından daha önce yapılan bir çalışmada adsorpsiyon için optimum şartlar (aktifleştirilmiş zeolit için 60 dakikalık temas süresi, çözeltinin kendi pH değeri olan 8, 0.75 g/100 ml'lik adsorbent dozu ve 100 ppm lik başlangıç konsantrasyonu) belirlenmiş ve adsorpsiyon deneyleri bu şartlarda gerçekleştirilmiştir [25]. Adsorbent olarak PVP kullanılması durumunda ise optimum şartların belirlenmesi için 0.5, 0.75 ve 1.0 g/100 ml lik adsorbent dozları denenmiş ve 0.5 gram adsorbent

kullanılması durumunda % 90-98 oranında giderme verimi sağlanmıştır. Erlenler sürekli çalkalama hızında (150 rpm) bir çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra karışımlar 5 dakika boyunca 500 rpm'de santrifüj edilmiş ve fazlar birbirinden ayrılmıştır. Sulu fazda ( $C_e$ ) metilen mavisinin denge konsantrasyonu metilen mavisi için absorbans ölçülerek spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

Şekil 1'de AZ ve PVP kullanılması halinde MM adsorpsiyonu için dengedeki MM konsantrasyonu ile dengedeki MM adsorpsiyon yoğunluğunun değişimi görülmektedir.

### III. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ VE BULGULAR

Denge adsorpsiyon izoterm çalışmaları, adsorpsiyon sistemi için en önemli parametre olan adsorbent kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon izotermi, çözücüler ve adsorban arasındaki davranışın tanımlanmasında temel teşkil eder ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında oldukça önemlidir.



**Şekil 1.** Metilen mavisinin aktifleştirilmiş zeolite ve PVP ile adsorpsiyonu için dengedeki metilen mavisi konsantrasyonu ile dengedeki metilen mavisi adsorpsiyon yoğunluğunun değişimi (a) AZ; (b) PVP

Tek katmanlı adsorpsiyon için sonlu sayıda özdeş bölgeye ve adsorbe edilen moleküller arasında göz ardı edilebilir etkileşime sahip tek katlı adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir Denklemi, lineer formda aşağıdaki gibi ifade edilir [28].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1)$$

$q_e$  (mg/g), dengede adsorbent birim kütlesi başına adsorbe edilen miktar olduğunda,  $Q_0$  (mg/g) ve  $b$  (l/mg), adsorpsiyon işlemleri için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma alanlarının afinitesi veya bağlanma enerjisi ile ilgili Langmuir sabitleridir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitlerinden biri olan  $Q_0$  değerinin yüksek olması adsorpsiyon işlemi için istenen bir durumdur. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir ve görüldüğü gibi AZ için  $Q_0$  değeri 16,15-21,01 mg/L arasındadır. Bu değerlerden aktifleştirilmiş zeolitin boyar maddelerin uzaklaştırılması işleminde adsorbent olarak kullanılabileceği sonucu çıkarılabilir. Tablo 3'ten görüldüğü gibi PVP için  $Q_0$  değeri 29,41-35,71 mg/L arasındadır.

Yapılan bazı çalışmalarda, Langmuir izoterminden elde edilen sonuçlarla adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olup olmadığının tayin edilebileceği belirtilmektedir. Langmuir izotermi sabitlerinden olan ve denge parametresi olarak adlandırılan  $R_L$  Langmuir boyutsuz sabiti aşağıda verilmiştir.  $R_L > 1$  için proses uygulanabilir değildir,  $R_L = 1$  için izoterm tipi lineerdir,  $1 > R_L > 0$  için proses uygulanabilir ve  $R_L = 0$  olduğunda proses tersinmezdir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2)$$

Burada; b, Langmuir sabiti (1/mg)  $C_0$  : Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)  $R_L$  : Langmuir izotermine temel karakteristiği olan boyutsuz denge parametresidir.

Deneyler sonucu hesaplanan  $R_L$  değeri AZ için 0.076-0.068 olarak, PVP içinse 0.097-0.060 olarak bulunmuştur. Buda aktifleştirilen zeolitin ve PVP'un adsorbent olarak kullanılabilmesinin başka bir ispatıdır.

Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Bu izoterm, Langmuir eşitliğinde homojen yüzeyler için tanımlanan b enerji sabiti yerine heterojen yüzey enerjilerinin varlığını kabul etmekte ve adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değiştiğini kabul etmektedir [29].

Freundlich izotermine lineer formu denklem tarafından verilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Burada;  $K_f$  Freundlich sabitini ifade eder ve adsorbantın kısmi adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve  $1/n$ 'nin heterojenlik faktörü olduğunu gösterir.

Freundlich izoterm sabitlerinden biri olan n'nin değerine göre adsorpsiyon prosesinin kalitesi hakkında fikir sahibi olunabilir. Buna göre n değeri 2-10 arasında ise iyi bir adsorpsiyondan bahsetmek mümkündür. Lineer hali verilen Freundlich izotermi, bir çok adsorpsiyon prosesini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Freundlich izotermi, özellikle adsorpsiyonun çok tabakalı meydana geldiği durumları tanımlamak için kullanılır.

Temkin izotermine göre, yüzeydeki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşimler nedeniyle azalır ve adsorpsiyon, maksimum bağ enerjisi değerine kadar homojen olarak dağılmış adsorpsiyon bağ enerjileri ile karakterize edilir [30,31].

Temkin izoterm denkleminin lineer şekli şöyle verilir:

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (4)$$

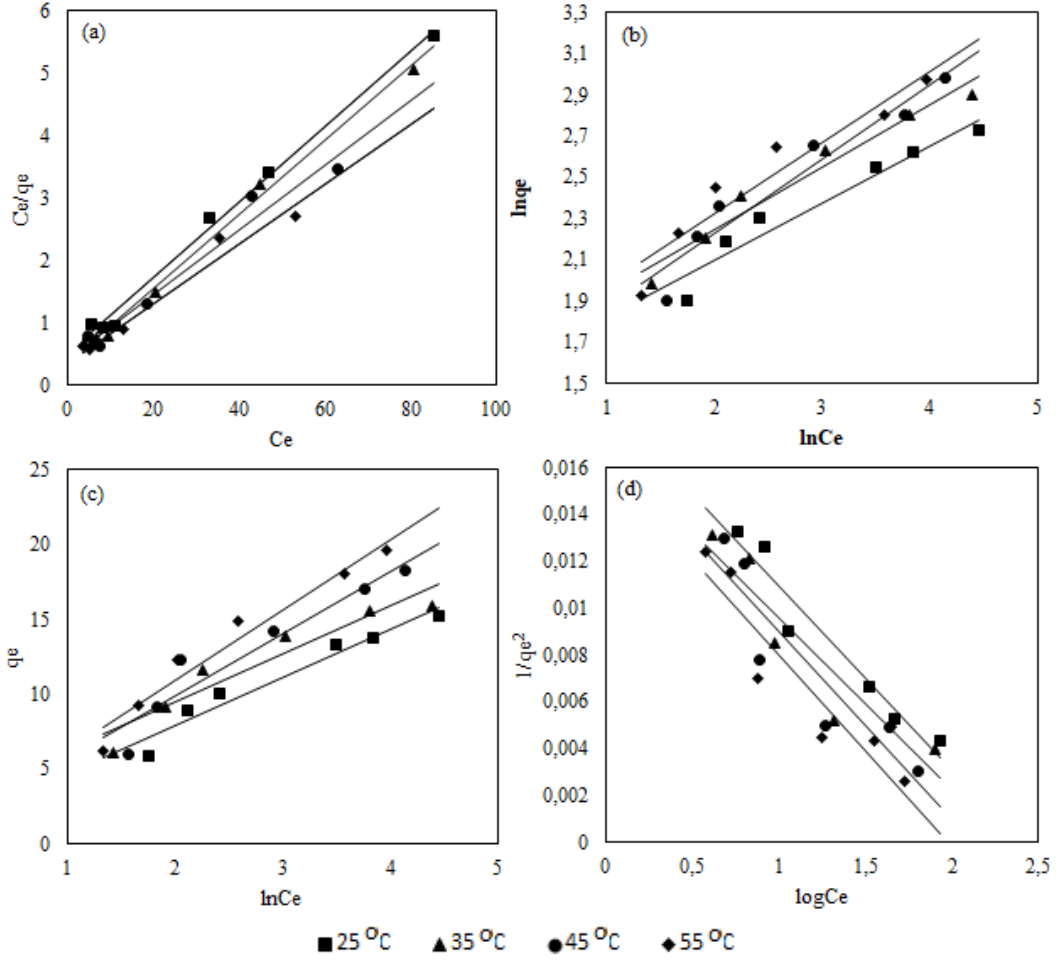
burada  $B_1 = RT/b$ , T mutlak sıcaklık (K), R genel gaz sabiti, 8.314 J / molK,  $K_T$  denge bağlanma sabiti (l/mg) ve  $B_1$  adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir.

Harkins-Jura adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir [32].

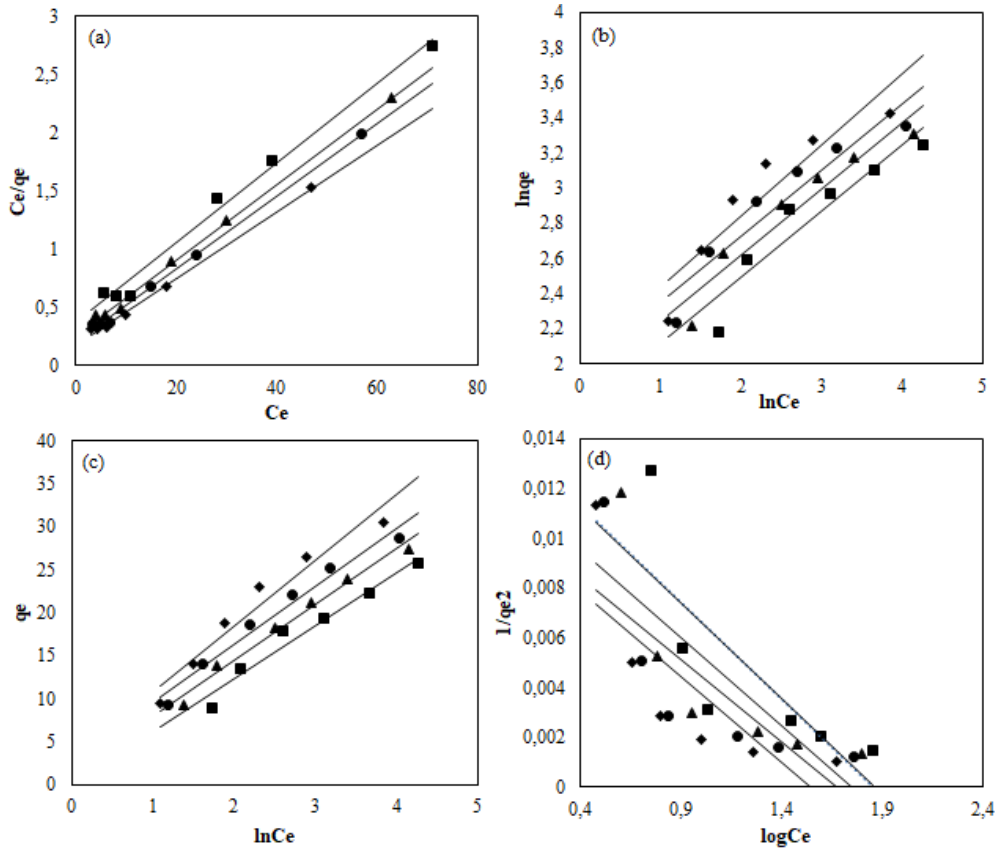
$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B_2}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad (5)$$

$B_2$  ve  $A$  izoterm sabitleridir. Harkins-Jura adsorpsiyon izotermi çok katmanlı adsorpsiyona neden olur ve heterojen gözenek dağılımının varlığı ile açıklanabilir.

Şekil 2-3'de verilen denge bilgileri çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulanarak metilen mavisinin aktifleştirilen zeolit ve PVP ile boyar maddelerin adsorpsiyonu için en uygun izoterm belirlenmeye çalışılmıştır. İncelenen izoterm sabitlerinden adsorbent yüzey özellikleri ve boyar maddeye olan ilgisi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon denge verileri, lineerleştirilmiş izoterm eşitliklerine uygulanmıştır.



**Şekil 2.** Aktifleştirilmiş zeolit ile metilen mavisinin giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları: (a) Langmuir İzotermi, (b) Freundlich İzotermi, (c) Temkin İzotermi, (d) Harkins-Jura İzotermi (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, Adsorbent dozu (0.75 mg/100 ml))



**Şekil 3.** PVP ile metilen mavisinin giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları: (a) Langmuir İzotermi, (b) Freundlich İzotermi, (c) Temkin İzotermi, (d) Harkins-Jura İzotermi (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, Adsorbent dozu (0.50 mg/100 ml))

DeneySEL denge verileri, lineerleştirilen izoterm denklemlerine uygulanmış ve model parametreleri belirlenerek tablolarda verilmiştir. Tablolar incelendiğinde her iki adsorbent içinde Langmuir izoterminin adsorpsiyonu en iyi temsil eden model olduğu sonucuna varılmıştır.

**Tablo 2.** Zeolit için farklı sıcaklıklarda çeşitli adsorpsiyon modelleri için hesaplanan sabit parametreler ve korelasyon katsayıları

İzoterm	Sabitler	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
<b>Langmuir</b>	Q <sub>0</sub>	16.50	16.95	19.61	21.01
	b	0.0993	0.1218	0.1247	0.1580
	R <sub>L</sub>	0.076	0.075	0.074	0.068
	R <sup>2</sup>	0.9931	0.9954	0.9681	0.9705
<b>Freundlich</b>	1/n	0.28	0.30	0.34	0.35
	K <sub>f</sub>	4.66	4.57	4.48	5.1
	R <sup>2</sup>	0.9340	0.9584	0.9279	0.9154
<b>Temkin</b>	B <sub>1</sub>	3.21	3.30	4.16	4.72
	K <sub>T</sub>	1.59	2.45	1.44	1.34
	R <sup>2</sup>	0.9507	0.9102	0.9112	0.9517
<b>Harkins-Jura</b>	1/A	0.0079	0.0073	0.0081	0.0082
	B <sub>2</sub>	2.392	2.315	2.111	1.987
	R <sup>2</sup>	0.9395	0.8799	0.8450	0.8823



## A. TERMODİNAMİK PARAMETRELER

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi, adsorpsiyon sürecinin kendiliğindenliği ve adsorpsiyon reaksiyonları için ısı değişiminin değerlendirilmesinde büyük önem taşımaktadır. Langmuir izoterminden elde edilen parametreler yardımıyla bazı termodinamik sonuçlar çıkarılabilir. Birçok adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon için termodinamik parametreler Langmuir sabiti b kullanılarak hesaplanmıştır[33,34]. Langmuir sabiti olan b, adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir parametre olup, adsorpsiyon entalpisi ile ilişkilidir:

$$\ln b = \ln b^o - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (6)$$

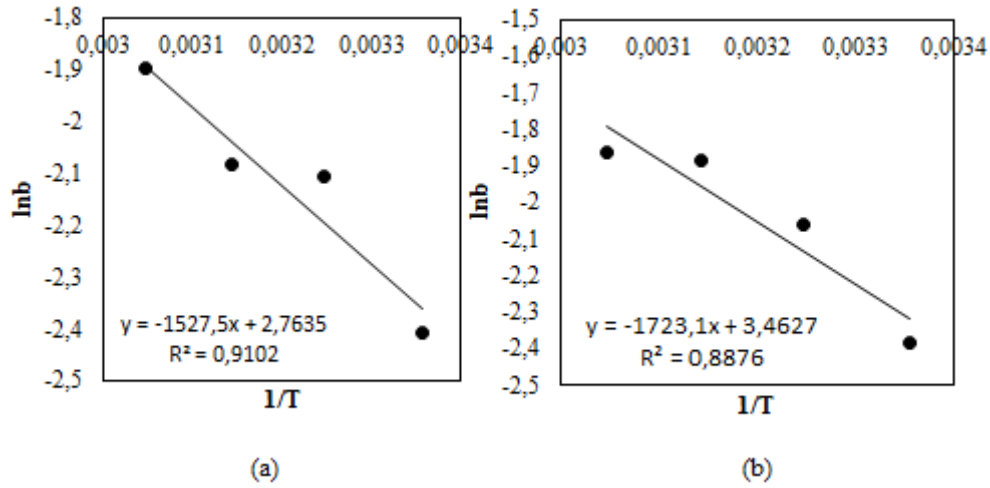
Burada, b (L/mg), Langmuir sabiti;  $\Delta H^o$  (kJ/mol), adsorpsiyon entalpisi değişimi; R (8.314 J/mol.K), ideal gaz sabiti ve T (K), mutkal sıcaklıktır.

Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropi değişimi değerleri ise Eşitlik 7 ve 8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^o = -RT \ln b \quad (7)$$

$$\Delta S^o = \frac{(\Delta H^o - \Delta G^o)}{T} \quad (8)$$

Bu eşitlik gereğince  $\ln b$  değerlerinin  $1/T$  değerlerine karşı grafiğe alınması sonucu elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi hesaplanabilir. Şekil 5'te boyar madde adsorpsiyonu için  $1/T$ - $\ln b$  grafikleri verilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropi değişimi değerleri ise Eşitlik 7 ve 8 kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. MM adsorpsiyonu için  $1/T$ - $\ln b$  grafikleri (a) AZ (b) PVP

**Tablo 3.** PVP için farklı sıcaklıklarda çeşitli adsorpsiyon modelleri için hesaplanan sabit parametreler ve korelasyon katsayıları

İzoterm	Sabitler	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir	Q <sub>o</sub>	29.41	31.25	32.26	35.71
	b	0.92	0.122	0.152	0.155
	R <sub>L</sub>	0.097	0.075	0.061	0.060
	R <sup>2</sup>	0.9885	0.9976	0.9977	0.9957
Freundlich	1/n	0.377	0.376	0.375	0.401
	K <sub>f</sub>	5.64	6.42	7.17	7.59
	R <sup>2</sup>	0.9340	0.9584	0.9279	0.9154
Temkin	B <sub>1</sub>	6.19	6.49	6.73	7.67
	K <sub>T</sub>	0.98	1.25	1.53	1.49
	R <sup>2</sup>	0.9616	0.9828	0.9714	0.9466
Harkins-Jura	1/A	0.0077	0.0071	0.0069	0.0066
	B <sub>2</sub>	1.857	1.746	1.608	1.621
	R <sup>2</sup>	0.6273	0.6545	0.6273	0.6031

Boyar madde adsorpsiyonu için kullanılan çeşitli adsorbentlerle yapılan deneyler sonucu elde edilen verilerin Langmuir izotermine uydurulması ile bulunan adsorpsiyon kapasiteleri (Q<sub>o</sub>) literatürde oldukça farklı değerler almıştır. Pirinç kabuğu ile yapılan adsorpsiyon sonunda bu değer 2.4-4.4 mg/g, portakal kabuğu ile yapılan adsorpsiyonda ise adsorpsiyon kapasitesi 10.7 mg/g olarak bulunmuştur [35,36]. Hebeish ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada adsorbent olarak katyonize talaş kullanmış ve adsorpsiyon kapasitesini 65.8 mg/g olarak bulmuşlardır [37].

**Tablo 4.** Termodinamik Parametreler

	Sıcaklık (°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
Aktifleştirilmiş zeolit	25	12.70	-5.722	0.061
	35		-5.391	0.058
	45		-5.504	0.057
	55		-5.031	0.054
PVP	25	14.32	-5.91	0.067
	35		-5.28	0.064
	45		-4.98	0.061
	55		-5.08	0.059

Tablodan görüldüğü üzere, aktifleştirilmiş zeolit ve PVP ile metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon entalpi değişimleri pozitif işaretlidir. Entalpi değişiminin pozitif işaretli oluşu adsorpsiyon olayının endotermik olarak meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç, Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon yoğunlukları ile Freundlich izotermi sabiti olan K<sub>F</sub> değerlerinden de anlaşılmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon yoğunlukları ve K<sub>F</sub> değerlerinin arttığı Tablo 3’de görülmektedir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması, prosesin söz konusu

sıcaklıklarda kendiliğinden olabileceğini ifade etmektedir. Entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değerlerinin işaretinin pozitif olması, adsorbentte bazı yapısal değişiklikler sonucunda adsorbent - çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin ve adsorbentin Metilen Mavisine ilgisinin arttığını göstermektedir [38,39].

#### IV. SONUÇLAR

Adsorbent olarak AZ ve PVP ile sulu çözülden metilen mavisinin gideriminin araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Metilen mavisinin dengedeki adsorpsiyon yoğunluklarının ( $q_e$ ) dengedeki metilen mavisi konsantrasyonları ( $C_e$ ) ile değişimi incelenmiştir. Çok düşük konsantrasyonlardaki boyar madde çözeltilerinin tamamen adsorbe olmaları nedeniyle adsorpsiyon izoterm eğrilerinin Giles'e göre H-tipi izoterm eğrisine benzediği tespit edilmiştir. H-tipi izoterm, L-tipi izoterm bir türüdür ve adsorpsiyon prosesinin L-tipi izoterme benzemesi adsorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin var olduğunu göstermektedir [40].
- Metilen mavisinin aktif zeolit ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden maksimum adsorpsiyon yoğunluklarının 16.5-21.01 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Metilen mavisinin PVP ile adsorpsiyonunda da adsorpsiyonu en iyi temsil eden modelin Langmuir olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden maksimum adsorpsiyon yoğunluklarının 29.41-35.71 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler literatür ile uyumludur.
- Çalışmamız için Langmuir izotermi boyutsuz sabit değerlerinin AZ ve PVP için sırasıyla,  $0.076 < R_L < 0.068$  ve  $0.097 < R_L < 0.060$  olduğu ve adsorpsiyon proseslerinin uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.
- Adsorpsiyon entalpisi AZ ve PVP adsorbentleri için sırasıyla 12.70 kJ/mol ve 14.32 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değişiminin pozitif işaretli oluşu adsorpsiyon olayının endotermik olarak meydana geldiğini göstermektedir.
- 

Bu çalışmanın sonuçları, aktif zeolitin ve PVP'un metilen mavisinin sulu çözülden giderilmesi için etkili bir adsorban olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

#### V. KAYNAKLAR

- [1] R.M. Pink, Introduction, Water Rights in Southeast Asia and India, Springer, 2016, pp.1–14.
- [2] J.L. Gong, B. Wang, G.M. Zeng, C.P. Yang, C.G. Niu, Q.Y. Niu, W.J. Zhou, Y. Liang, "Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multiwall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent", *Journal of Hazardous Material*, vol. 164, pp. 1517–1522, 2009.
- [3] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene", *Colloids Surf. B Biointerf.*, vol. 90, pp. 197–203, 2012.
- [4] P.O. Boamah, Y. Huang, M. Hua, Q. Zhang, J. Wu, J. Onumah, L.K. Sam-Amoah, P.O. Boamah, "Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives—a mini-review", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol.116, pp.113–120, 2015.

- [5] S.P.D.M. Blanco, F.B. Scheufele, A.N. Modenes, F.R.E. Qui nones, P. Marin, A.D. Kroumov, C.E. Borba, “Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent”, *Chem. Eng. Journal*, vol. 307, pp. 466-475, 2017.
- [6] M.A. Badawi, N.A. Negm, M.T.H. Abou Kana, H.H. Hefni, M.M. Abdel Moneem, “Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism”, *Int. Journal of Biological Macromol.* vol. 99 (C), pp.465–476, 2017.
- [7] M. Kobya, *Adsorpsiyon Prosesleri, Bölüm 1 ve 6, Gebze İleri Teknoloji Enst., Gebze, Kocaeli*, 2001.
- [8] R.S. Juang, F.C. Wu and R.L. Tseng, “The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”, *Environmental Technology*, vol.18, no. 5, pp. 525- 531, 1997.
- [9] C. Qin, R. Wang, W. Ma,” Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-selective zeolite”, *Desalination*, vol. 259, pp. 156–160, 2010.
- [10] Z. Xue, Z. Li, J. Ma, X. Bai, Y. Kang, W. Ho, R. Li, “Effective removal of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  ions by mesoporous LTA zeolite”, *Desalination*, vol.341, pp.10–18, 2014.
- [11] M. Alouani, S. Alehyen, M. Achouri, M. Taibi, “Removal of Cationic Dye–methylene Blue–from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-based Geopolymer”, *Journal of Mater. Environ. Science*, vol. 9, no 1, pp. 32-46, 2018.
- [12] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine, “Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite”, *Applied. Clay Science*, vol.83–84, pp. 99–105, 2013.
- [13] F. Gönen, D.S. Serin, “Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution”, *Afr. Journal Biotechnology*, vol. 11, no.5, pp.1250–1258, 2012.
- [14] E. Demirbas, N. Dizge, M.T. Sulak, M. Kobya, “Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, no. 2–3, pp. 480-487, 2009.
- [15] P.K. Malik, “Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36”, *Dyes and Pigments*, vol. 56, pp. 239–249, 2003.
- [16] Z. Huang, Y. Li, W. Chen, J. Shi, N. Zhang, X. Wang, Z. Li, L. Gao, Y. Zhang, “Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 202, pp.266-276, 2017.
- [17] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, and A.E. Rodrigues, “Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite”, *Water Research*, vol. 35, no.14, pp. 3357-3366, 2001.
- [18] B. Armağan, O. Özdemir, M. Turan, M.S. Çelik, “The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol.78, no.7, pp.725-732, 2003.
- [19] B. Kırıcı, A. Güner, “Effect of phenolic cosolutes on the main parameters, phase separation and theta temperature of dilute aqueous poly(N-vinyl-2- pyrrolidone) solutions”, *European Polymer Journal*, vol.37, no.2, pp. 361–365, 2001.

- [20] C. Yang, L. Lei, P. Zhou, Z. Zhang, Z. Lei, "Preparation and characterization of poly(AA co PVP)/PGS composite and its application for methylene blue adsorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.443, pp.97–104, 2015.
- [21] M. Javadi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani, S. Kazemi, "PVDF membranes embedded with PVP functionalized nanodiamond for pharmaceutical wastewater treatment", *Chemical Engineering Research and Design*, vol.140, pp. 241-250, 2018.
- [22] M.M. Younes, I.I. El-sharkawy, A. Kabeel, K. Uddin, B.B. Saha," Synthesis and characterization of silica gel composite with polymer binders for adsorption cooling applications", *International Journal of Refrigeration*, vol. 98, pp. 161-170, 2019.
- [23] C.-X. Yang, L. Lei, P.-X. Zhou, Z. Zhang, Z.-Q. Lei, "Preparation and characterization of poly(AA co PVP)/PGS composite and its application for methylene blue adsorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 443, pp. 97–104. 2015.
- [24] G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, N. Morin-Crini, F. De Giorgi, P.M. Badot, "The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies", *Journal of Hazardous Materials*, vol.153, pp. 96-106, 2008.
- [25] N. Özdemir, M. Bağrıaçık, M. Yılmaz, A. Biçer, F. Kar, "Aktifleştirilmiş doğal zeolit ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorplanması", 10.Ulusal Kimya Müh. Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 2012.
- [26] D. A. Bal, M. Yılmaz, M. Ural, H. Akçin, A. Mergen, "Hydrothermal and Thermal Treatment of Natural Clinoptilolite Zeolite from Bigadiç", *Geochemistry International*, vol. 51, no.6, pp. 495-504, 2013.
- [27] K. Chongrak, H. Eric, A. Nouredine, P.G. Jean, "Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology", *The Journal of Cotton Science*, vol. 2, pp.164-173, 1998.
- [28] R. Hazzaa, M. Hussein, "Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive Stones", *Environmental Technology & Innovation*, vol. 4, pp. 36–51, 2015.
- [29] K. Okiel, M. El-Sayed, M.Y. El-Kady, "Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon", *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 20, pp. 9–15, 2011.
- [30] M.J. Temkin, V. Pyzhev, "Recent modifications to Langmuir isotherms", *Acta Physicochim, USSR*, vol. 12, pp. 217-222, 1940.
- [31] M.Y. Abdelnaeim, I.Y. El Sherif, A.A. Attia, N.A. Fathy, M.F. El-Shahat, "Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II)", *International Journal of Miner. Process.*, vol. 157, pp. 80–88, 2016.
- [32] J. Liu, X. Wang, "Novel silica-based hybrid adsorbents: lead(II) adsorption isotherms", *Science World Journal*, vol. 2013, Article ID. 897159, 2013.
- [33] G. Crini, "Studies of adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer", *Bioresource Technology*, vol. 90, pp. 193-198, 2003.
- [34] E. Demirbaş, M.Z. Nas, "Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite", *Desalination*, vol. 243, pp. 8-21, 2009.

- [35] O. Abdelwahab, A.El. Nemr, A.El. Sikaily, A. Khaled, "Use of rice husk for adsorption of direct dyes from aqueous solution: a case study of Direct F. Scarlet", *Egypt. Journal of Aquat. Res.* vol. 31, pp. 1–11, 2005.
- [36] F.D. Ardejani, Kh. Badii, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, M. Arami, S.Z. Shafaei, A.R. Mirhabibi, "Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent". *Dyes Pigm*, vol. 73, pp. 178–185, 2007.
- [37] A. Hebeish, M.A. Ramadan, E. Abdel-Halim, A. Abo-Okeil, "An effective adsorbent based on sawdust for removal of direct dye from aqueous solutions", *Clean Technol. Environ. Policy*, vol.13, pp. 713–718, 2011.
- [38] S. Tunali Akar, A. Gorgulu, T. Akar, S. Celik," Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by Capsicum annum seeds: Batch and continuous mode biosorption applications", *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, pp. 125–133, 2011.
- [39] W. Wang, Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management*, vol.10, pp.79-87, 2012.
- [40] C.H. Giles, T.H. McEven, S.N. Nakuwa, D. Smith, "Studie in adsorption, Part: XI", *Journal of Cehemical Society*, vol.4, pp.3973-3993, 1960.