



C.I. asit viyoleto 90 metal-kompleks boyar maddesinin sulu ortamlardan sentetik ve doğal zeolit kullanılarak uzaklaştırılması

Müjgan Okur^{1*}, Filiz Aktı²

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara 06500, Türkiye

²Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum 19000, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Sentetik ve doğal zeolite boyar madde adsorpsiyonu
- pH, boyar madde derişimi ve sıcaklığın boyar madde giderimine etkisi
- Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği

Makale Bilgileri

Geliş: 17.08.2015

Kabul: 01.03.2016

DOI:

10.17341/gummfd.86378

Anahtar Kelimeler:

Doğal ve sentetik zeolit,
C.I. asit violet 90 metal-
kompleks boyar madde,
adsorpsiyon

ÖZET

C.I. Asit Viyoleto 90 (AV 90) boyar maddesinin gideriminde Manisa- Gördes zeoliti (M-GZ) ve sentetik bir zeolit olan moleküler elek 10 Å (Z-10A) adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. pH 2’de en yüksek boyar madde adsorpsiyonu Z-10A ile %93, M-GZ ile %73 olarak elde edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, 150 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde M-GZ ve Z-10A için sırasıyla 51,4 mg/g ve 1461 mg/g olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 303K’den 333K’e artırılması, her iki zeolite adsorplanan boyar madde miktarının azalmasına neden olmuştur. Adsorpsiyon denge verilerinin M-GZ için Freundlich, Z-10A için Temkin izoterm modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiş, boyar madde adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan modelin ise pseudo-ikinci derece kinetik model olduğu saptanmıştır. AV 90’ın zeolitlere adsorpsiyonunda, düşük boyar madde derişimlerinde sadece yüzey adsorpsiyonu gerçekleşirken yüksek derişimlerde hem yüzey hemde partikül içi difüzyonun birlikte gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Termodinamik analizler ve deneysel sonuçlar, adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik bir proses olduğunu göstermiştir.

The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions

H I G H L I G H T S

- Adsorption of dye onto synthetic and natural zeolite
- The effect of pH, dye concentration and temperature on dye adsorption
- Adsorption isotherms and kinetics

Article Info

Received: 17.08.2015

Accepted: 01.03.2016

DOI

10.17341/gummfd.86378

Keywords:

Natural and synthetic zeolite,
C.I. acid violet 90 metal -
complex dye,
adsorption

ABSTRACT

Manisa- Gördes zeolite (M-GZ) and a synthetic zeolite molecular sieve 10 Å (Z-10A) was used as adsorbents for the removal of C.I. Acid Violet 90 (AV 90). The highest dye adsorption was obtained as 93 % with Z-10A, 73% with M-GZ at pH 2. The highest adsorption capacity was obtained as 51.4 mg/g and 1461 mg/g for M-GZ and Z-10A at 150 mg/L initial dye concentration, respectively. Increase of temperature from 303 K to 333 K caused to decrease of dye adsorption on every zeolite. It was observed that equilibrium data was evaluated using Freundlich isotherm model for M-GZ, Temkin isotherm model for Z-10A, pseudo second order kinetic model provided the better fit to the experimental data. While adsorption of AV 90 on zeolites was actualized with only surface adsorption at low dye concentration, it was occurred together with both surface and intraparticle diffusion at high dye concentration. Thermodynamic calculations and experimental results indicate that the adsorption was exothermic and spontaneous process.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil, kağıt, kauçuk, gıda ve plastik gibi endüstrilerde kullanılan boyar maddeler atık sulara geçerek ciddi

problemlere neden olmaktadır [1-4]. Genellikle tekstil boyama işleminin her adımından atık suya deşarj olan miktar 40-65 L/kg civarındadır. Sulara karışan boyar maddeler, suyun renginin değışmesi nedeniyle, ışık

* Sorumlu Yazar/Corresponding author: mtelli@gazi.edu.tr / Tel: 0312 582 3514

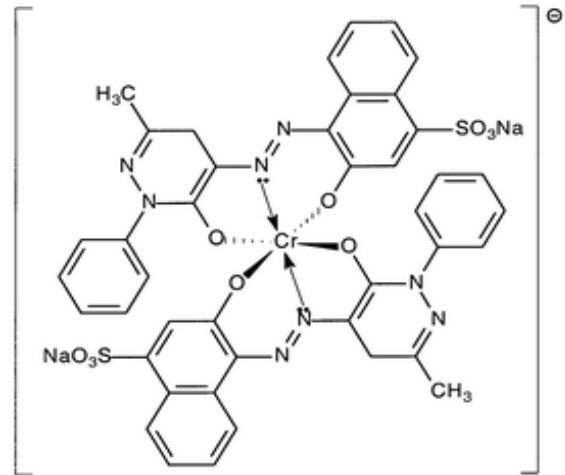
geçirgenliğinin azalmasına neden olarak fotosentetik aktiviteyi etkilemektedirler. Ayrıca suyun pH değerini değiştirmeleri ve suyun kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) arttırmaları sebebiyle, çok düşük derişimlerde bile insan sağlığı ve sucul yaşam için önemli bir çevresel probleme sebep olmaktadır. Boyar madde içeren atıksular, genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle arıtılabilmektedir [5-7]. Adsorpsiyon işlemi hem ekonomik hem de çevre dostu olması nedeniyle atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [5-9]. Organik moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine adsorpsiyonunda sıcaklık, çözeltinin pH, adsorplanan molekülün yapısı ve derişimi, dispersiyonun iyonik kuvveti ve adsorplayıcının yapısı önemli parametrelerdir [5, 9-11]. Zeolitler üç boyutlu SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralden oluşan, farklı boşluk yapılarıyla yüksek gözenekliliğe sahip malzemelerdir. SiO_4 tetrahedral kısım negatif olup, Al^{3+} tetrahedral yapının merkezindeki Si^{4+} ile yerdeğıştirdiğinde gözeneklerde depolanmış zayıf katyon yapıyı negatif olarak yükler ve negatif yük katyonlar tarafından dengelenir [9, 12-15]. Kuvvetli asitlikleri (Bronsted (Si-OH-Al) ve Lewis (kafesteki katyonlar) asidik merkezler), homojen gözenek boyutu, seçicilik ve kararlılık gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda ağır metal iyonları, fenoller ve boyar madde gibi kirleticilerin eser miktarlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadırlar [8-10, 16]. Klinoptilolit dünyada ve Türkiye’de rezerv olarak en bol bulunan doğal zeolit minerallerinden biridir. Doğal zeolitler arasında sahip olduğu yüksek iyon değıştirme ve adsorpsiyon özellikleri ile en çok tercih edilen zeolit türüdür. MTA raporlarına göre Türkiye’deki klinoptilolit ve diğer zeolit minerallerinin rezervi yaklaşık 50 milyar tondur [17]. Düşük maliyete ve kolay bulunabilirliğe sahip olmaları, klinoptilolitlerin çeşitli çevresel uygulamalarda kullanılmasını cazip hale getirmektedir. Klinoptilolit, reaktif, anyonik, katyonik, fenotiazin gibi birçok boyar madde türünün sulu ortamlardan adsorpsiyonunda kullanılmıştır [18-20]. Bu çalışmada ise azo yapılı C.I. Asit Viyolet 90 metal-kompleks boyar maddesinin adsorpsiyonunda sentetik bir zeolit olan zeolit 10Å moleküler eleğinin (Z-10A) ve doğal bir zeolit olan Manisa-Gördes kliptolinolitinin (M-GZ) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorplayıcıların yüzey kimyasını, adsorplayıcı ile boyar madde arasındaki etkileşimi belirlemek amacıyla numunelerin FTIR (Fourier Transform Infrared) analizleri gerçekleştirilmiştir. Boyar madde adsorpsiyonuna, ortam başlangıç pH’ı, adsorplayıcı

miktarı, başlangıç boyar madde derişimi ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Zeolitler ile boyar madde arasındaki adsorpsiyon hızının belirlenmesinde ise pseudo-birinci derece, pseudo-ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinden yararlanılmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada Esen Tarım Gübre Maden San. Tic. A.Ş.’den temin edilen Manisa-Gördes doğal zeoliti (M-GZ) ile sentetik bir zeolit olan moleküler elek 10 Å (Sigma), (Z-10A) adsorplayıcı olarak seçilmiştir. M-GZ ve Z-10A’nın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1’de, M-GZ’nin kimyasal bileşimi Tablo 2’de [21] verilmiştir. Her iki adsorplayıcı zeolit, deneylerde kullanılmadan önce porselen havanda öğütülerek elenmiştir. Elenen zeolitlerin 0,25 µm çapından küçük olan tanecikleri adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan C.I. Asit Viyolet 90 (1:2 krom kompleks) (AV 90) boyar maddesi ERSA COLOR’dan temin edilmiştir. AV 90 boyar maddesi $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{CrN}_8\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ molekül formülüne sahip olup molekül ağırlığı 941,80 g/mol’dür [22]. Boyar maddenin molekül yapısı Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. C.I. Asit Viyolet 90 (C.I. Acid Violet 90) [22]

Tablo 1. Adsorplayıcıların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Physical and chemical properties of adsorbents)

Zeolit	M-GZ	Z-10A
Görünüş	Granül	Pellet
Ortalama parçacık boyutu	5-15 (µm)	1/8"
Ortalama gözenek çapı (Å)	4	10
Kimyasal içeriği	$(\text{CaK}_2\text{Na}_2\text{Mg})_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1 Na_2O : 1 Al_2O_3 : 2.8 \forall 0.2 SiO_2 : x H_2O

Tablo 2. Manisa Gördes zeolitinin kimyasal bileşimi (Chemical composition of the Manisa-Gördes zeolite)

Bileşen	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5
Kütlece %	70,9	12,4	1,21	2,54	0,83	0,28	4,46	0,089	< 0,01	0,02

2.2. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Adsorpsiyon çalışmaları, kesikli sistemde, 100 mL çalışma hacminde, 250 mL'lik erlenlerde ve 100 rpm çalkalama hızında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. AV 90'nın zeolitler ile adsorpsiyonuna pH (2-6), adsorplayıcı miktarı (0,1-10 g/L), boyar madde derişimi (25-1000 mg/L) ve sıcaklığın (303, 318 ve 333 K) etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi esnasında, belirli zaman aralıklarında 4 mL örnek alınarak 3000 rpm'de 5 dakika süre ile santrifüjlenmiş ve santrifüj işleminin sonunda üstteki sıvı, çözeltilde kalan boyar maddenin derişiminin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. AV 90 derişimi, Perkin-Elmer Lambda 35 UV-VIS spektrofotometresinde, 523 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Adsorbentlerin ve boyar madde adsorplanmış adsorbentlerin yüzey kimyası hakkında bilgi edinmek için Bruker Vertex 70/70v FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spektrofotometre cihazı ile 16 tarama sayısı ve 4cm^{-1} çözünürlük şartlarında, $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçümler alınmıştır. Deneylerde % adsorplanan boyar madde Eşitlik 1 ve adsorplayıcının boyar madde adsorpsiyon kapasitesi (q, mg AV 90/g zeolit) Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır [18].

$$\% \text{ Boyarmadde Adsorpsiyonu} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

$$\text{Adsorpsiyon Kapasitesi (q)} = \left(\frac{C_0 - C_e}{X} \right) * V \quad (2)$$

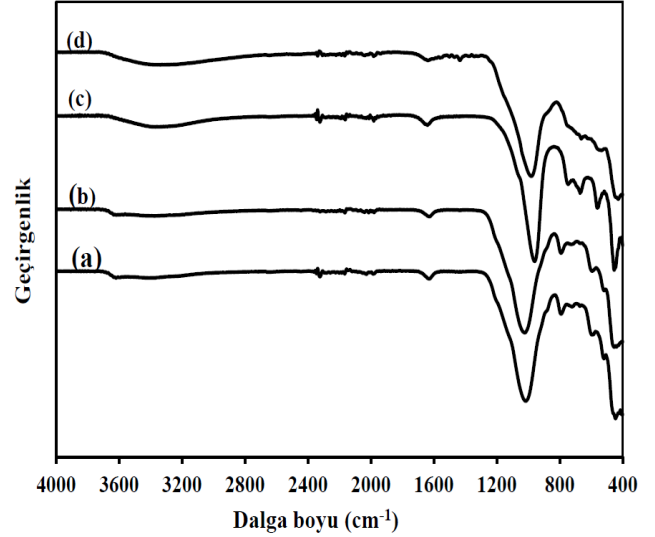
Bu eşitliklerde C_0 ve C_e ortamda başlangıçtaki ve dengedeki boyar madde derişimi (mg/L), X zeolit miktarı (g), V çözelti hacmidir (L).

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. FTIR Analizleri (FTIR Analysis)

M-GZ ve Z-10A doğal ve sentetik zeolitlerle ile AV 90 boyar maddesi adsorpsiyonu sonrasındaki zeolitlere ait FTIR spektrumları Şekil 2'de görülmektedir. Adsorplayıcıların FTIR spektrumları incelendiğinde 450 cm^{-1} ve 1016 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler T-O-T (T: Al veya Si) gruplarından kaynaklanmaktadır [23-25]. 595 cm^{-1} dalga sayısındaki pik yapıdaki Si-O-Si bandını [26], 790 cm^{-1} dalga sayısındaki görülen pik ise kuvars ya da amorf TO_4 [23, 27] yapısının varlığını göstermektedir. $1630\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen -OH piki zeolitlerin Bronsted asitliğini veren Si-OH-Al grubundan kaynaklanmaktadır. $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik ise zeolitik su molekülünden kaynaklı -OH gruplarını göstermektedir [28]. Belirlenen bu pikler her iki zeolit türünde ortak olup, M-GZ adsorbentinde $595\text{-}1016\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler Z-10A adsorbentinde hafif sağa kaymıştır. Z-10A'ya boyar madde adsorpsiyonu ile $453\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan piklerin şiddetinde azalma meydana gelirken, 1433 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir pik oluşumu gözlenmiştir. Oluşan bu yeni pikin boyar madde yapısında

bulunan N-N ve N=N gruplarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [23, 29, 30].



Şekil 2. FTIR spektrumları (a) Adsorpsiyon öncesi M-GZ (b) Adsorpsiyon sonrası M-GZ (c) Adsorpsiyon öncesi Z-10A (d) Adsorpsiyon sonrası Z-10A

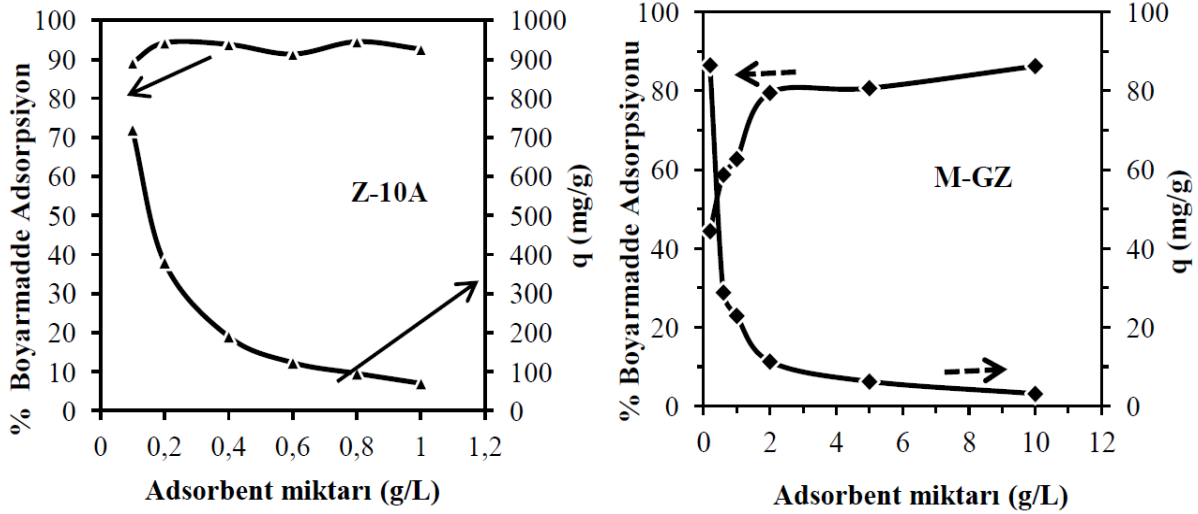
(The FTIR spectrums (a) Before adsorption M-GZ (b) After adsorption M-GZ (c) Before adsorption Z-10A (d) After adsorption Z-10A)

3.2. Boyar Madde Adsorpsiyonuna pH Etkisi (Effect of pH on Dye Adsorption)

M-GZ ve Z-10A ile AV 90 boyar maddesinin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi, zeolitlerin yüzey yükünün negatif olmasından dolayı adsorpsiyon ortamının asidik yapılar pozitif iyonlarca yüklenmesi sağlanarak zeolitlerin boyar maddeye olan ilgisini artırmak amacıyla düşük pH değerlerinde (2-6) incelenmiştir. 50 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde, 303 K sıcaklıkta ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen deneylerde, en yüksek boyar madde giderimi pH 2'de sentetik zeolit Z-10A ile %93, M-GZ ile yaklaşık %73 olarak elde edilmiştir. pH'nin artmasıyla AV 90 boyar maddesinin giderimi aniden azalmıştır ve pH 3'den sonra boyar madde adsorpsiyonu gözlenmemiştir. Bu durum negatif yüzey yüküne sahip zeolit ile anyonik yapıya sahip boyar madde arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Düşük pH değerlerinde; ortam H^+ iyonlarınca zengin hale gelerek, zeolitlerin yüzeyine adsorplanan H^+ iyonları yüzey yükünü pozitif yapmakta ve böylece zeolit ile boyar madde arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırarak adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmaktadır [5, 11].

3.3. Boyar Madde Adsorpsiyonuna Adsorplayıcı Miktarının Etkisi (Effect of the Amount of Adsorbent on Dye Adsorption)

AV 90'nın zeolitler ile adsorpsiyonuna adsorplayıcı miktarının etkisi, 50 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde, 303 K sıcaklıkta, pH 2 ve 100 rpm çalkalama hızında incelenmiştir. Adsorplayıcı miktarı, Z-10A için 0,1-1 g/L ve M-GZ için 0,2-10 g/L aralığında değiştirilmiştir. Z-



Şekil 3. Boyar madde adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (30°C, pH=2, 50 mg/L AV 90)
(Effect of the amount of adsorbent on dye adsorption (30°C, pH=2, 50 mg/L AV 90))

10A için en yüksek boyar madde adsorpsiyonu 0,8 g/L Z-10A miktarında %95 olarak elde edilmiştir. (Şekil 3). Z-10A miktarının artırılması ile AV 90 adsorpsiyonunda belirgin bir değişim gözlenmemesine rağmen birim adsorpları başına adsorplanan boyar madde miktarı ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (q) önemli ölçüde düşmüştür. Literatürde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpları miktarının artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin (q) diğer bir deyişle birim adsorpları başına adsorplanan boyar madde miktarının düştüğü gözlemlenmiştir [16]. Bu beklenen bir sonuçtur. Bu nedenle Z-10A ile AV 90 adsorpsiyonunda en uygun adsorpları miktarı 0,1 g/L olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde M-GZ için en yüksek AV 90 adsorpsiyonu 10 g/L M-GZ miktarında %86 olarak elde edilmiştir (Şekil 3). M-GZ miktarının 0,2 g/L'den 2 g/L'ye (kritik doz) artırılması ile AV 90 adsorpsiyonu %44,4'den %80'e artmıştır. Ancak sabit başlangıç boyar madde derişiminde (50 mg/L) M-GZ miktarını 2 g/L'den 10 g/L'ye artırılması ile AV 90 adsorpsiyonunda önemli bir artış gözlenmemiştir. Bu nedenle, M-GZ ile boyar madde adsorpsiyonu için en uygun adsorpları miktarı (kritik doz) 2 g/L olarak belirlenmiştir. Nandi ve ark. (2009) brilliant green boyar maddesinin kaoline adsorpsiyonunda kritik dozu 2 g/L olarak belirlemiştir [31].

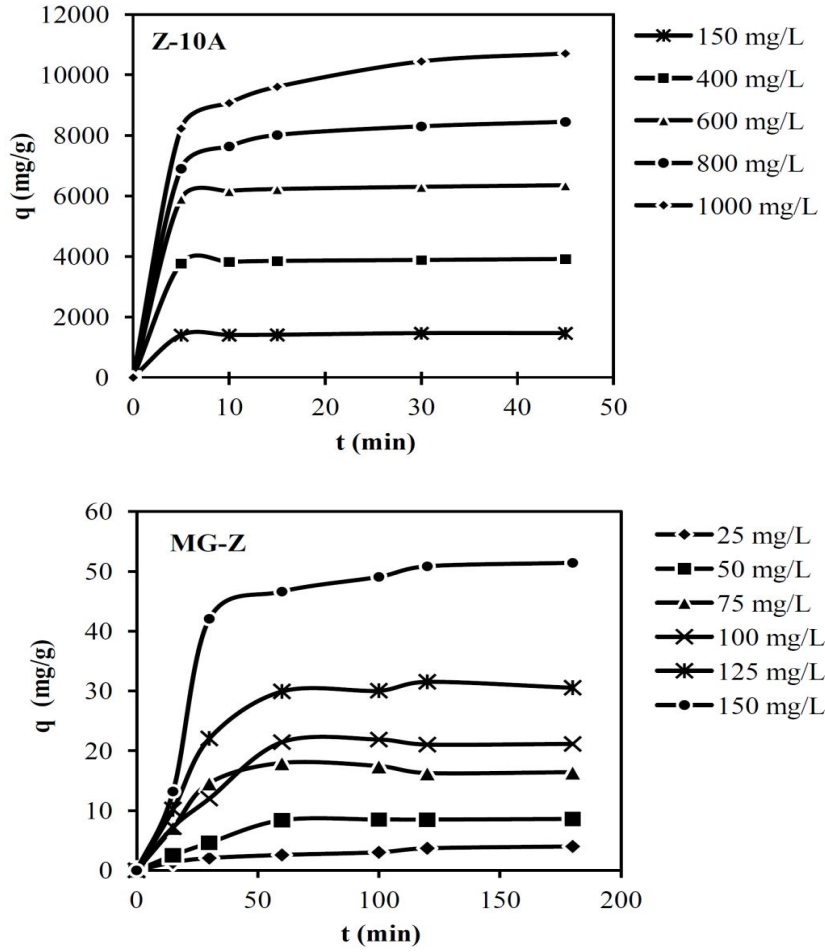
3.4. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Boyar madde Adsorpsiyonuna Etkisi (Effect of the Initial Dye Concentration on Dye Adsorption)

Başlangıç boyar madde derişiminin boyar madde adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla, boyar madde derişimi M-GZ için 25-150 mg/L ve Z-10A için 150-1000 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Her iki zeolit için farklı başlangıç boyar madde aralığının seçilmesi zeolitlerin farklı adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmasıdır. Z-10A ile gerçekleştirilen çalışmalarda boyar madde adsorpsiyonunun

yaklaşık %90'ı ilk 5 dakikada tamamlanmıştır. Düşük boyar madde derişimlerinde (150 mg/L), adsorpsiyonun boyar madde giderimi açısından 30 dakika içinde dengeye geldiği ve 30 dakikadan sonra adsorpsiyon işleminde bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Yüksek boyar madde (250-1000 mg/L) derişimlerinde ise denge süresinin 45 dakikaya kadar uzadığı görülmüştür. Benzer şekilde, M-GZ ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında, farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde boyar madde adsorpsiyonunun yaklaşık % 90'ının ilk 60 dakikada tamamlandığı ve adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin 180 dakika olduğu görülmüştür (Şekil 4). Z-10A ile AV 90 adsorpsiyonunda, boyar madde derişimi 150 mg/L'den 1000 mg/L'ye arttırıldığında birim katı adsorbent başına tutulan boyar madde miktarı (q) 1461 mg/g'dan 10447 mg/g'a artmıştır. Benzer şekilde doğal bir zeolit olan M-GZ ile boyar madde derişimi 25 mg/L'den 150 mg/L'ye arttırıldığında giderim kapasitesi 4 mg/g'dan 51,4 mg/g'a artış göstermiştir (Şekil 4). Ortamdaki başlangıç boyar madde derişiminin artması, katı ve sıvı faz arasındaki derişim farkının artmasına yol açarak, sıvı fazdan katı faza kütle transferinin artmasına neden olmaktadır [32].

3.5. Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetik Çalışmalar (Adsorption Isotherms and Kinetic Studies)

Z-10A ve M-GZ adsorpları ile boyar madde adsorpsiyonunun izoterm modellerini belirleyebilmek için Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermi [33-34] yararlanılmıştır. Ayrıca, boyar madde adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla elde edilen veriler, pseudo-birinci derece, pseudo-ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri [5, 11] yardımıyla değerlendirilmiştir. Kullanılan izoterm ve kinetik model denklemleri Tablo 3'de özetlenmiştir. AV 90 boyar maddesinin Z-10A ve M-GZ adsorpları ile adsorpsiyonunda, izoterm eşitliklerinin



Şekil 4. Z-10A ve M-GZ ile AV 90 adsorpsiyonuna boyar madde derişiminin etkisi (30°C, pH=2, 0,1 g/L Z-10A ve 2 g/L M-GZ) (Effect of dye concentration on AV 90 adsorption with Z-10A and M-GZ (30°C, pH=2, 0,1 g/L Z-10A and 2 g/L M-GZ))

doğrusallaştırılmış şekilleri kullanılmıştır. İzoterm modellerinin deneysel verilere uygulanması sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri farklı sıcaklıklar için (303, 318 ve 333 K) Tablo 4'te verilmiştir. Her iki zeolitin AV 90 adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyum içerisinde olmadığı, dolayısı ile boyar madde adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleşmediği görülmüştür (Sonuçlar verilmemiştir).

Freundlich izoterminde, K_F adsorpsiyon kapasitesinin, n yüzey heterojenliğinin bir göstergesidir. $1/n$ değerinin 0-1 aralığında olması ve daha da önemlisi sıfıra yakın olması yüzeyin heterojen olduğunu ve modelin deneysel verilerle uyum içinde olduğunu göstermektedir [35]. Bu çalışmada, her iki zeolitin AV 90 adsorpsiyonunda $1/n$ değeri birden büyüktür. Buna rağmen, deneysel veriler Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyum içinde olup yüksek korelasyon katsayıları (R^2) elde edilmiştir (Şekil 5). Ancak Z-10A zeoliti ile boyar madde adsorpsiyonunun Temkin izotermi ile daha iyi ifade edildiği görülmüştür (Şekil 6). Zeolitler ile boyar madde adsorpsiyonunun kinetiğini inceleyebilmek amacıyla, pseudo-birinci ve ikinci derece

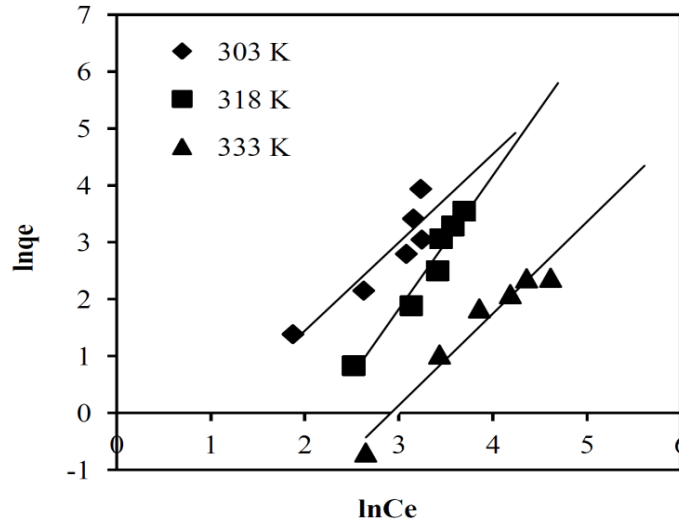
kinetik model eşitliklerinin doğrusal formları ile partikül içi difüzyon modelinden yararlanılmıştır. Her üç model ile 303, 318 ve 333 K sıcaklıkta kinetik analizler yapılmış olup, bu analizlerden sadece 303 K'de yapılan analiz sonucunda elde edilen parametreler Tablo 5'te verilmiştir. Pseudo-birinci derece eşitliklerin deneysel verilere uygulanmasında yüksek korelasyon katsayıları (R^2) elde edilmesine rağmen, bu modelden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ($q_{e, model}$) değerleri deneysel adsorpsiyon kapasitesi ($q_{e, deney}$) değerleri ile oldukça farklılık göstermektedir. Bu nedenle AV 90 boyar maddesinin Z-10A ve M-GZ ile adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik model ile ifade edilememektedir. AV 90 boyar maddesinin Z-10A ve M-GZ ile adsorpsiyonuna pseudo-ikinci derece eşitlikler uygulandığında, elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca bu pseudo-ikinci derece kinetik model ile elde edilen $q_{e, model}$ değerleri deneysel $q_{e, deney}$ değerleri ile oldukça uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Farklı başlangıç AV 90 derişimleri için Z-10A ve M-GZ zeolitleri ile adsorpsiyonu için, pseudo-ikinci derece eşitliklerin deneysel verilerle uyum içinde olduğu Şekil 7'de görülmektedir.

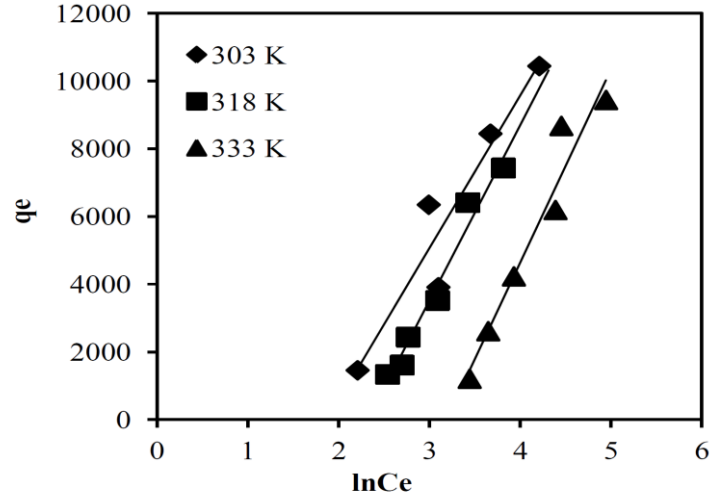
Tablo 3. Adsorpsiyon izotermi ve kinetik model eşitlikleri (Adsorption isotherms and kinetic model equations)

Model	Doğrusal Denklem	İzoterm parametreleri
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) q_{max} : en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) C_e : dengede sıvı ortamdaki boyar madde derişimi (mg/L)
Freundlich	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n)(C_e)$	q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) C_e : dengede sıvı ortamdaki boyar madde derişimi (mg/L) n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g)(L/mg) ^{1/n} K_T : Temkin izotermi denge, bağlanma sabiti
Temkin	$q_e = q_T \ln(1 + K_T C_e)$	q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) q_T : birim bağlanma enerjisi başına boyar madde adsorpsiyonu için diferansiyel yüzey kapasitesi (mg/g)
Pseudo-birinci derece	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e : dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) q_t : t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) k_1 : birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)
Pseudo-ikinci derece	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	q_e : dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) q_t : t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) k_2 : ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g/(mg.dak))
Partikül içi difüzyon modeli	$q_t = k_i t^{1/2} + C$	q_t : t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) k_i : partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak ^{1/2})

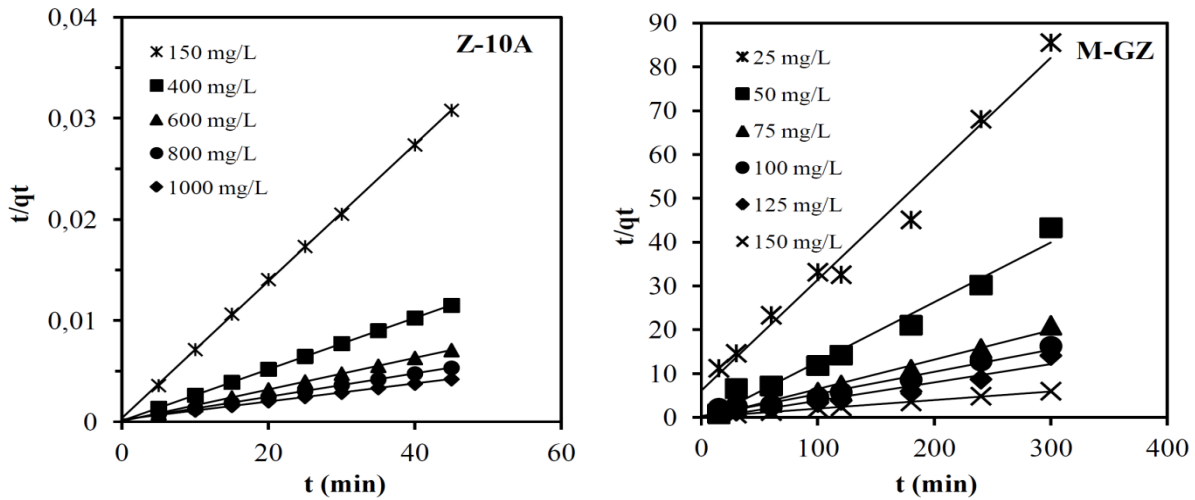
Tablo 4. AV 90 adsorpsiyonu için izoterm sabitleri (The isotherm constants for adsorption of AV 90 dye)

T (K)	Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	K_F	n	R^2	K_T	q_T	R^2
Z-10A						
303	223,6	1,04	0,86	0,15	4516	0,91
318	42,4	0,71	0,94	0,10	5175	0,97
333	19,1	0,76	0,88	0,04	5703	0,95
M-GZ						
303	0,19	0,64	0,84	0,15	22,6	0,50
318	0,005	0,43	0,96	0,07	25,5	0,75
333	0,009	0,62	0,95	0,06	5,7	0,95

**Şekil 5.** M-GZ için Freundlich adsorpsiyon izotermi (Freundlich adsorption isotherm for M-GZ)



Şekil 6. Z-10A için Temkin adsorpsiyon izotermi (Temkin adsorption isotherm for Z-10A)



Şekil 7. 303 K pseudo-ikinci derece kinetik model (303 K pseudo second order kinetic model)

Tablo 5. 303 K'deki AV 90 adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler (Kinetic parameters for the AV 90 adsorption at 303 K)

Co (mg/L)	Pseudo-birinci derece				Pseudo- ikinci derece			Partikül içi difüzyon		
	qe, deney (mg/g)	qe,model (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	qe,model (mg/g)	k ₂ (g/(mg*min))	R ²	C (mg/g)	k ₃ (mg/gmin ^{1/2})	R ²
Z-10A										
150	1461,6	527,0	0,158	0,918	1479,3	0,001230	0,999	1352,4	17,18	0,906
400	3913,7	586,1	0,102	0,727	3929,3	0,000830	1,0	3720,2	29,42	0,949
600	6350,8	1386,1	0,117	0,839	6402,0	0,000350	1,0	5834,1	83,58	0,822
800	8448,3	3564,5	0,111	0,933	8680,6	0,000087	1,0	6586,4	304,37	0,846
1000	10447	6717,4	0,137	0,947	11219,6	0,000038	0,999	7334,6	540,98	0,947
M-GZ										
25	4,0	3,78	0,017	0,912	4,00	0,40000	0,988	0,176	0,300	0,982
50	8,6	5,50	0,033	0,894	8,95	0,01030	0,965	0,071	0,912	0,953
75	16,4	12,17	0,038	0,944	17,8	0,00170	0,981	0,350	2,382	0,988
100	21,1	27,83	0,048	0,991	21,28	0,00124	0,965	-	2,692	0,955
125	30,5	29,40	0,047	0,893	30,96	0,00036	0,974	-	3,960	0,962
150	51,4	45,70	0,035	0,948	51,81	0,00004	0,998	4,715	5,118	0,900

Tablo 6. AV 90'nin zeolitlere adsorpsiyonu için termodinamik parametreler
(Thermodynamic parameters for AV 90 adsorption onto zeolites)

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
Z-10A			
303	-7,27	-23,74	-53,35
318	-7,46		
333	-5,60		
M-GZ			
303	-2,58	-65,29	-205,05
318	-1,37		
333	3,68		

Sonuç olarak her üç sıcaklıkta yapılan analiz sonuçlarına göre, AV 90'm her iki zeolit ile adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece model ile pseudo-birinci derece kinetik modelden daha iyi tanımlandığı söylenebilir. Adsorpsiyon prosesleri iki ya da daha fazla aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği en hızlı basamağı, ikinci aşama hızı belirleyen partikül içi difüzyonun gerçekleştiği basamağı ve üçüncü aşama ise son basamak olup partikül içi difüzyon hızının oldukça düştüğü ve en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşıldığı basamaktır [5]. AV 90'm Z-10A ve M-GZ zeolitleri ile adsorpsiyonunda, düşük boyar madde derişimlerinde sadece yüzey adsorpsiyonu gerçekleşirken artan AV 90 derişimlerinde hem yüzey hemde partikül içi difüzyonun birlikte gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Z-10A zeolitiyle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında ise, adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiği için partikül içi difüzyonuna ait hız sabitleri Tablo 4'te verilmiştir. M-GZ zeoliti ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında ise yüzey adsorpsiyonunun daha belirgin olduğu ve partikül içi difüzyon bölgesinin çok kısa olduğu gözlemlenmiştir. Bu amaçla Tablo 5 M-GZ ile adsorpsiyonda sadece yüzey adsorpsiyonuna ait hız sabitleri verilmiştir.

3.6. Boyar Madde Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature on Dye Adsorption)

Sıcaklık, adsorplayıcı ile boyar madde arasındaki etkileşimi ve kinetiğini önemli ölçüde etkileyen en önemli parametrelerdendir. Sıcaklığın AV 90'nin Z-10A ve M-GZ zeolitleri ile adsorpsiyonuna etkisini inceleyebilmek için; adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) termodinamik parametreleri Eşitlik 3 ve Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmıştır [36].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Bu eşitliklerde K denge sabitini, T sıcaklığı (K) ve R ideal gaz sabitini (J/mol K) göstermektedir. Boyar madde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, pH 2'de, 0,1 g/L Z-10A ve 2 g/L M-GZ kullanılarak, üç farklı sıcaklıkta (303, 318 ve 333 K) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça AV 90 boyar

maddesinin her iki zeolite adsorpsiyonu azalmıştır. Başlangıç boyar madde derişimi 50 mg/L iken M-GZ ile adsorpsiyonda sıcaklık 303 K'den 333 K'e arttırıldığında adsorpsiyon verimi % 61,5'ten % 16,6'ya düşmüştür. Benzer şekilde 150 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde, aynı sıcaklık aralığında, Z-10A ile adsorpsiyon verimi %94'ten %80'e düşmüştür. Hesaplanan termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) Tablo 6'da özetlenmiştir. Her üç sıcaklıkta, her iki zeolit adsorpsiyonu için hesaplanan ΔG° (kJ/mol) değerleri negatif olarak elde edilmiştir (Tablo 6). Adsorpsiyon prosesinde ΔG° 'nin negatif çıkması boyar madde adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir [33]. Entalpi değerleri Z-10A için -23,74 kJ/mol, M-GZ için ise -65,29 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Z-10A için ΔH° değerinin (-20 - 0) kJ/mol aralığına yakın olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ancak M-GZ için hesaplanan ΔH° değerinin bu aralıkta yer almaması adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona (-80 - 400 kJ/mol) yatkın olduğunu gösterse de sıcaklık artışı ile adsorplanan boyar madde miktarındaki azalmanın adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiğini düşündürmektedir [5]. Dolayısıyla her iki zeolit ile boyar madde adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Negatif ΔS° (Z-10A için -53,35 J/mol K, M-GZ için -205,05 J/mol K) değerleri adsorplayıcı/çözelti arayüzündeki düzensizlikteki azalmayı göstermektedir [5, 36].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada AV 90 metal kompleks boyar maddesinin M-GZ doğal zeoliti ile ve sentetik zeolit Z-10A ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Düşük pH ve sıcaklık değerlerinde zeolitlere adsorplanan AV 90 miktarının arttığı, Z-10A miktarının artırılması ile AV 90 adsorpsiyonunda belirgin bir değişimin olmadığı ancak M-GZ miktarının artırılması ile AV 90 adsorpsiyonunda önemli bir ölçüde artış olduğu belirlenmiştir. M-GZ zeoliti ile adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile ve Z-10A zeoliti ile adsorpsiyonunun ise Temkin izotermi ile daha iyi ifade edildiği görülmüştür. Her iki zeolitin pseudo-ikinci derece kinetik model ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

AV 90'nın M-GZ ve Z-10A zeolitleri ile adsorpsiyonuna uygulanan termodinamik analizlere ve deneysel sonuçlara göre, adsorpsiyonun fiziksel, kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir proses olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon sırasında zeolitler ile çözelti arayüzündeki düzensizliğin azalan eğilimde olduğu belirlenmiştir. Sentetik bir zeolit olan Z-10A daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, doğal ve düşük maliyetli bir zeolit olan M-GZ ile etkili bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildiği ve boyar madde adsorpsiyonunda kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresour. Technol.*, 98, 2897-2904, 2007.
- Gaikwad R.W., Misal S.A., Sorption studies of methylene blue on silica gel, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1 (4), 342-345, 2010.
- Elsherbiny A.S., Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: stopped-flow measurements, *Appl. Clay Sci.*, 83-84, 56-62, 2013.
- Belaid K.D., Kacha S., Kameche M., Derriche Z., Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 496-503, 2013.
- Toor M., Jin B., Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.*, 187, 79-88, 2012.
- Elemen S., Akçakoca Kumbasar E.P., Yapar S., Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network, *Dyes Pigm.*, 95, 102-111, 2012.
- Vakili M., Rafatullah M., Salamatinia B., Abdullah A.Z., Ibrahim M.H., Tan K.B., Gholami Z., Amouzgar P., Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review, *Carbohydr. Polym.*, 113, 115-130, 2014.
- Benkli Y.E., Can M.F., Turan M., Çelik M.S., Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors, *Water Res.*, 39, 487-493, 2005.
- Rida K., Bouraoui S., Hadnine S., Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, *Appl. Clay Sci.*, 83-84, 99-105, 2013.
- Armağan B., Turan B., Çelik S.M., Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, *Desalin.*, 170, 33-39, 2004.
- Wang L., Zhang J., Zhao R., Li C., Li Y., Zhang C., Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalin.*, 254, 68-74, 2010.
- Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.*, 97, 1061-1085, 2006.
- Malamis S., Katsoua E., A Review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms, *J. Hazard. Mater.*, 252-253, 428-461, 2013.
- Panic V.V., Velickovic S.J., Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: kinetics, equilibrium study and image analysis, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 384-394, 2014.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, 172-184, 2014.
- Liu S., Ding Y., Li P., Diao K., Tan X., Lei F., Zhan Y., Li Q., Huang B., Huang Z., Adsorption of the anionic dye congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with n,n-dimethyl dehydroabietylamine oxide, *Chem. Eng. J.*, 248, 135-144, 2014.
- Dikmen Z., Orhun Ö., Manyetik modifiye edilmiş sentetik ve doğal zeolitlerin hazırlanması ve bazı fiziksel özelliklerinin kıyaslanması, *Anadolu University J. Sci. Technol. - A Appl. Sci. Eng.*, 14, 75-90, 2013.
- Qiu M., Qian C., Xu J., Wu J., Wang G., Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite, *Desalin.*, 243, 286-292, 2009.
- Karadağ D., Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes Pigm.*, 74, 659-664, 2007.
- Nairat M., Shahwan T., Eroğlu, A. E., Fuchs, H., Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 1143-1151, 2015.
- Sakızcı, M., Yörükoğulları, E., Gördes yöresi klinoptilolitin (doğal ve modifiye) su buharı adsorpsiyonu, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 20, 33-46, 2007.
- Blackburn R.S., Burkinshaw S.M., A greener approach to cotton dyeings. Part 2: Application of 1:2 metal complex acid dyes, *Green Chem.*, 4, 261-265, 2002.
- Elaiopoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E., Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 134, 29-43, 2010.
- Nosrati R., Olad A., Nofouzi K., A self-cleaning coating based on commercial grade polyacrylic latex modified by TiO₂/Ag-exchanged - zeolite - a nanocomposite, *Appl. Surf. Sci.*, 346, 543-553, 2015.
- Biçen M., Apohan N.K., Karataş S., Dumludağ F., Güngör A., The effect of surface modification of zeolite 4A on the physical and electrical properties of

- copolyimide hybrid films, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 218, 79-87, 2015.
26. Courtney T.D., Chang C.C., Gorte R., Lobo R.F., Fan W., Nikolakis V., Effect of water treatment on Sn-BEA zeolite: origin of 960 cm^{-1} FTIR peak, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 210, 69-76, 2015.
 27. Tapaswi P.K., Moorthy M.S., Park S.S., Ha C.S., Fast, Selective adsorption of Cu^{2+} from aqueous mixed ions solution using 1, 4, 7 - triazacyclononane modified SBA-15 silica adsorbent (SBA-TACN), *J. Solid State Chem.*, 211, 191-199, 2014.
 28. Chakarova K., Hadjiivanov K., FTIR study of N_2 and CO adsorption on H-D-FER, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 177, 59-65, 2013.
 29. Celis J., Amadeo N.E., Cukierman A.L., In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 161, 217-223, 2009.
 30. Hendawy A.A., Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon, *Carbon*, 41, 713-722, 2003.
 31. Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.*, 161, 387-395, 2009.
 32. Kılıç M., Çepelioğulları Ö., Özsin G., Uzun B.B., Pütün A.E., Evaluation of field debris of chickpea husk as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (4), 717-726, 2014.
 33. Jain R., Gupta V.K., Sikarwa S., Adsorption and desorption studies on hazardous dye naphthol Yellow S, *J. Hazard. Mater.*, 182, 749-756, 2010.
 34. Elkady M.F., Ibrahim A.M., Abd El-Latif, M.M., Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads, *Desalin.*, 278, 412-423, 2011.
 35. Ying Q., Andrew H.F.A., Alan C.L., Gil G., Characterisation of lignite as an industrial adsorbent, *Fuel*, 90, 1567-1574, 2011.
 36. Saikia J., Das G., Framboidal vaterite for selective adsorption of anionic dyes, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 1165-1173, 2014.