



## Polianilin/Aljinat Malzemesinin Asit Violet 90 Boyar Maddesinin Gideriminde Kullanılması: Kinetik Ve İzoterm Değerlendirmesi

Müjgan Okur<sup>1,\*</sup>, Filiz Aktı<sup>2</sup>, Ayşenur Çetintaş<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, ANKARA

<sup>2</sup>Hittit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030, ÇORUM

### Öz

Bu çalışmada Polianilin/Aljinat (PANI/SA) adsorbent malzemesi Asit Violet 90 (AV 90) boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. PANI/SA'nın karakterizasyonu Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. pH (2-6), PANI/SA küre sayısı (10-50 adet) ve AV 90 derişiminin (25-200 mg/L) boyar madde giderimine etkisi incelenmiştir. En yüksek boyar madde giderimi pH 2'de elde edilmiştir. AV 90 adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri kullanılmıştır. Boyar madde derişimi 25-200 mg/L aralığında iken Langmuir modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) değeri 138,9 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik modelleri kullanılmış ve Yalancı ikinci derece kinetik modelin deney verileri ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Deney sonuçları PANI/SA adsorbentinin AV 90 boyar maddesinin adsorpsiyonu için oldukça iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir.

### Makale Bilgisi

Başvuru: 25/01/2018

Düzeltilme: 25/07/2018

Kabul: 07/08/2018

### Anahtar Kelimeler

Polianilin

Aljinat

Asit Violet 90

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon kinetiği

### Use of Polyaniline/Alginate Composite Material in the Adsorption of Acid Violet 90 Dye: Kinetics and Isotherm Evaluation

### Abstract

In this study, Polyaniline/Alginate (PANI/SA) material was used to adsorption of Acid Violet 90 (AV 90) dye. The characterization of PANI/SA was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The effect of pH (2-6), number of PANI/SA beads (10-50 adet) and concentration of AV 90 (25-200 mg/L) on removal of dye were examined. The highest dye removal was obtained at pH 2. Langmuir, Freundlich and Temkin models were used to determine AV 90 adsorption isotherms. The maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) value obtained from the Langmuir model in the range of 25-200 mg/L dye concentrations was found to be 138.9 mg / g. To determine the adsorption kinetics, Pseudo first order and second order kinetic models were used and it was found that the Pseudo second order kinetic model was more compatible with the experimental data. Experimental results have shown that PANI/SA adsorbent is a very good alternative for adsorption of AV 90 dye.

### Keywords

Polyaniline

Alginate

Acid Violet 90

Adsorption

Adsorption kinetics

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sentetik boyar maddeler, tekstil, kozmetik, kağıt, plastik ve deri gibi bir çok endüstriyel alanda kullanılmakta ve bu sektörlerin atık suları önemli miktarlarda boyar madde içermektedir [1-3]. Günümüzde dünya çapında yaklaşık 100 000'in üzerinde boya ve pigment türü kullanılmakta ve yılda 700 000 tonun üzerinde boya üretilmektedir. Üretilen bu boyar maddelerin yaklaşık % 20-30'u tekstil boyama proseslerinde etkin boyamanın yapılamaması sonucunda atık sulara karışmaktadır [4]. Toksik etkiye sahip olan ve sucul ortamda parçalanmaya dirençli olan bu organik boyar maddeler sucul yaşamı ve insan hayatını tehlikeye atmaktadır. Sucul ortamlara karışan bu kirleticiler, suyun ışık geçirgenliğini düşürerek fotosentetik aktiviteyi etkileyebilmektedirler [5,6]. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu

\*İletişim yazarı, e-mail: [mtelli@gazi.edu.tr](mailto:mtelli@gazi.edu.tr)

bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri çevresel açıdan önem kazanmaktadır [7]. Bunların yanı sıra, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin kompleks aromatik moleküler yapıları, bu boyarmaddelerin oldukça kararlı ve parçalanmaya karşı dirençli hale gelmesine neden olmaktadır [8]. Bu nedenle, tekstil atık sularının karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [7]. Boyar maddeleri atık sularından gidermek için fiziko-kimyasal yöntemler (adsorpsiyon, membran prosesleri, koagülasyon/flokülasyon, elektrokoagülasyon vb.) ve biyolojik yöntemler (anaerobik, aerobik) uygulanmaktadır [9]. Adsorpsiyon boyarmadde gideriminde kullanılan verimli, kolay uygulanabilen, ekonomik ve en çok tercih edilen metotlardan birisidir [4,10,11]. Adsorpsiyon proseslerinde genellikle düşük maliyetli ve kolay bulunabilen adsorbentler ile etkili boyar madde işlemleri gerçekleştirilebilmektedir [9].

Polianilin (PANİ) içerdiği amin ve imin gruplarından dolayı, organik ve inorganik kirleticilerin atık sularından gideriminde tercih edilen iletken bir polimerdir [11]. Ayrıca PANİ kolay sentezlenebilen, yapısal olarak kararlı ve düşük maliyetli bir monomerdir [13,14]. Aljinat düz zincir yapıda, 1→4 bağlı β-D mannuronik asit ve α-L guluronik asit birimlerinden oluşan bir kopolimerdir [15,16]. Aljinat negatif yüklü olmasından dolayı ağır metallerin ve katyonik boyar maddelerin gideriminde kullanılabilir uygun bir polimerdir [17]. Yapılan çalışmalar aljinatın Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [2], montmorillonit [5], grafen oksit [17] gibi malzemelerle nanokompozitleri şeklinde kullanılmasının hem aljinatın mekanik özelliklerinin hem de adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesine katkıda bulunduğunu göstermişlerdir. Aljinat ve PANİ'nin oluşturduğu malzeme ise Cu(II), Pb(II), Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılmıştır [15,18]. Bu çalışmada ise Aljinat ve PANİ adsorbenti (PANİ/SA) Asit Violet 90 (AV90) boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılacaktır. PANİ/SA ile AV 90 adsorpsiyonuna pH, adsorbent miktarı ve AV 90 derişimi parametrelerinin etkisi incelenecektir. Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi için Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için Yalancı birinci derece (Pseudo-first order) ve Yalancı ikinci derece (Pseudo-second order) kinetik modeller kullanılmıştır.

## 2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Adsorbentin Hazırlanması (Preparation of Adsorbent)

Polianilin/Aljinat (PANİ/SA) kürelerin hazırlanması için öncelikle sodyum aljinat 100 mL (% 2 w/v) saf suda çözüldü. Homojen bir karışım elde etmek için yaklaşık 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 2 mL anilin 100 mL 0,1 M HCl içerisinde çözüldü ve sodyum aljinat, anilin içerisine enjektör ile damla damla eklenerek kürelerin oluşması sağlandı ve oluşan küreler yaklaşık 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışımın içerisine oda sıcaklığında polianilin polimerizasyonu için başlatıcı olarak potasyum persülfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)(5,9g/100 mL 1 M HCl) yavaşça eklendi. Karışım yaklaşık 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözelti süzülde ve saf su ile yıkandı. Hazırlanan PANİ/SA malzemesi buzdolabında +4 °C saklandı.

### 2.2. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Deneyler 100 mL çalışma hacmine sahip 250 mL'lik erlenlerde, çalkalamalı su banyosunda 25°C sıcaklıkta ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde incelenen parametreler aşağıda listelenmiştir. Deneylerde boyarmadde adsorpsiyonuna pH (2, 3, 4 ve 6), küre sayısı (10, 20, 30, 40 ve 50 adet) ve boyarmadde derişiminin (25, 50, 100, 150 ve 200 mg/L) etkisi incelenmiştir. 10 adet kürenin kuru ağırlığı 1,2 mg olarak belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ı 1 M HCl ve 1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Deneyler esnasında belirli zaman aralıklarında alınan numunelerdeki boyarmadde derişimi UV-Spektrofotometresi ile 523 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemek için Bruker Vertex 70/70v marka FTIR (Fourier transforms infrared) cihazı ile 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında spektrum taraması yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası % boyar madde giderimi ve boyar madde giderim kapasitesi değerleri aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Boyar madde Giderimi} = \frac{C_o - C_e}{C_o} 100 \quad (1)$$

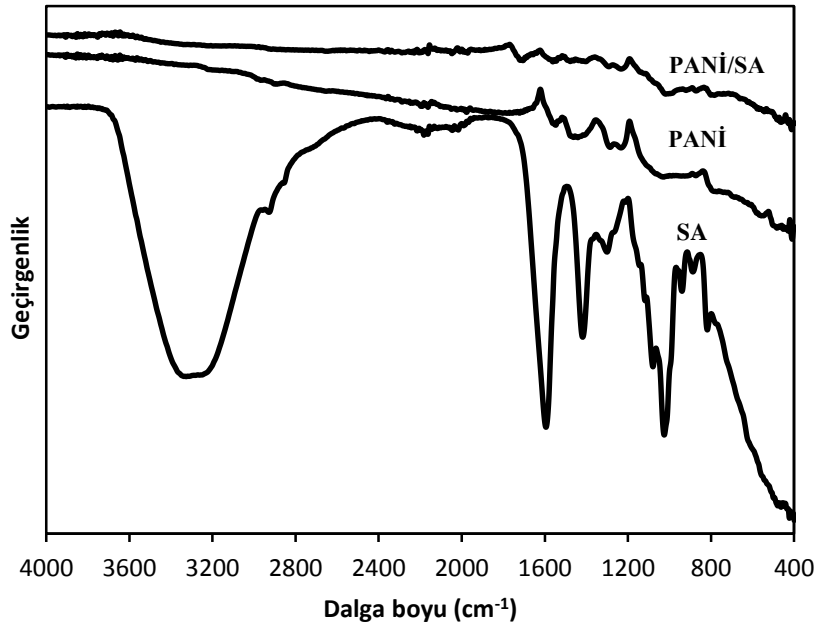
$$\text{Boyar madde Giderim Kapasitesi} = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (2)$$

Bu eşitliklerde  $C_0$  ve  $C_e$  ortamda başlangıçtaki ve dengedeki boyar madde derişimi (mg/L),  $m$  kürenin kuru kütlesi (g),  $V$  çözelti hacmidir (L).

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

#### 3.1. FTIR Analizi (FTIR Analysis)

Şekil 1 SA, PANİ ve PANİ/SA 'ya ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. SA'ya ait piklerde  $3313 \text{ cm}^{-1}$  O-H gerilmelerini,  $1595$  ve  $1417 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{COO}^-$  nedeniyle olan asimetrik ve simetrik gerilmeler,  $1024 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C-O-C-}$  gerilmeleri görülmektedir [1,5]. SA'ya ait olan  $900$ - $1200 \text{ cm}^{-1}$  'deki pikler ise eter gruplarının  $-\text{O-C-O-}$  gerilmelerini ve alkol gruplarının  $-\text{C-O-}$  gerilmelerini göstermektedir [16]. PANİ'ye ait spektrumlarında ise  $1560 \text{ cm}^{-1}$  and  $1460 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler, PANİ'nin karakteristik quinoid ve benzenoid halkalarına ait  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimlerini göstermektedir. Yine PANİ'ye ait  $1284$  ve  $1232 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise  $\text{C-N}$ 'e karşılık gelmektedir [16]. PANİ/SA'ya ait FTIR spektrumlarında  $1560$ ,  $1460$ ,  $1232$  [18],  $871$  ve  $783 \text{ cm}^{-1}$ 'e karşılık gelen pikler PANİ'ye ait piklerdir. PANİ/SA'da  $1712 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yeni pik ise SA'daki  $-\text{COO}^-$ 'yu göstermektedir. Bu pik, PANİ/SA eldesi sırasında SA'daki  $-\text{COO}^-$  grupları ile PANİ'deki protonlanmış amin grupları arasındaki elektrostatik etkileşim sebebiyle olabileceği düşünülmektedir [15,18].

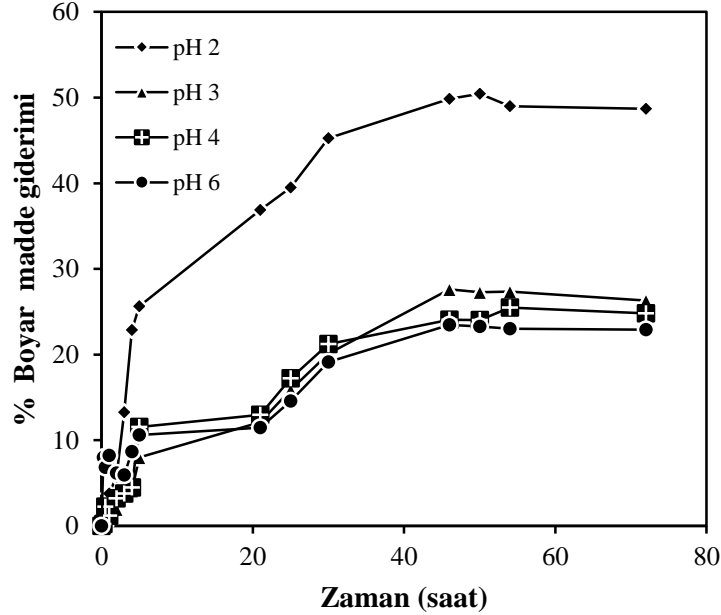


Şekil 1. SA, PANİ ve PANİ/SA 'ya ait FTIR spektrumları

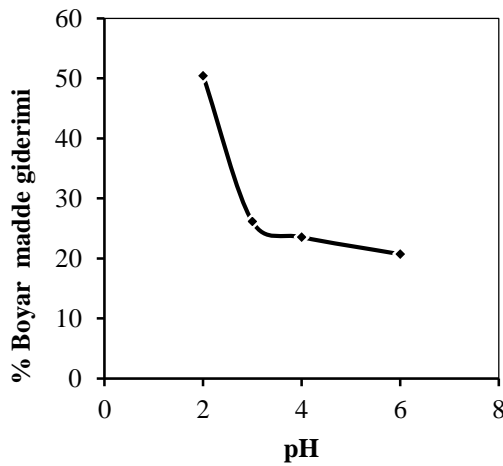
#### 3.2. pH'in Boyar Madde Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi (The effect of pH on Dye Adsorption)

Organik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda oldukça önemli parametrelerden birisi ortam pH'ıdır. Çünkü pH adsorbentın yüzey yükünü ve aktif bölgelerini etkiler [19]. Boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisini belirlemek için pH 2,3,4,6 olarak değiştirilmiştir. pH etkisinin incelendiği deneylerde  $50 \text{ mg/L}$  boyar madde derişiminde ve 10 adet PANİ/Aljinat küresi kullanılmış ve adsorpsiyon deneyleri 72 saat boyunca takip edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin 48. saatte dengeye geldiği görülmüştür. Farklı başlangıç pH değerlerinde yüzde boyar madde gideriminin zamanla değişimi Şekil 2'de verilmiştir. En yüksek boyar madde giderimi pH 2'de % 50,43 olarak elde edilmiştir (Şekil 3). Bu pH'ta elde edilen boyar madde giderim kapasitesi  $139,2 \text{ mg/g}$ 'dir. pH 2'den 3'e arttırıldığında boyarmadde gideriminde hızlı bir düşüş olmuştur. pH 3'ün üzerine çıkarıldığında giderim yüzdesi daha yavaş bir azalma eğilimi göstermiştir. AV 90 boyarmaddesi anyonik bir boyar maddedir. Düşük pH değerlerinde PANİ/SA yüzeyinde pozitif yüklü

bölgelerin sayısı artabilmekte ve bu durumda negatif yüklü AV 90 ile pozitif yüklü PANİ/SA yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin artmasından dolayı boyar madde giderim yüzdesi de artmaktadır. Benzer sonuç Kongo kırmızısı boyar maddesinin PANİ/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> adsorbenti ile gideriminde [3], kitosan-PANİ/ZnO kompozit malzemesi ile reaktif orange 16 adsorpsiyonunda [10], aljinat-montmorillonit-PANİ kompozit malzemesi ile reaktif orange 16 adsorpsiyonunda [16] elde edilmiştir.



Şekil 2. Farklı pH'larda % boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (50 mg/L boyarmadde, 10 adet küre)

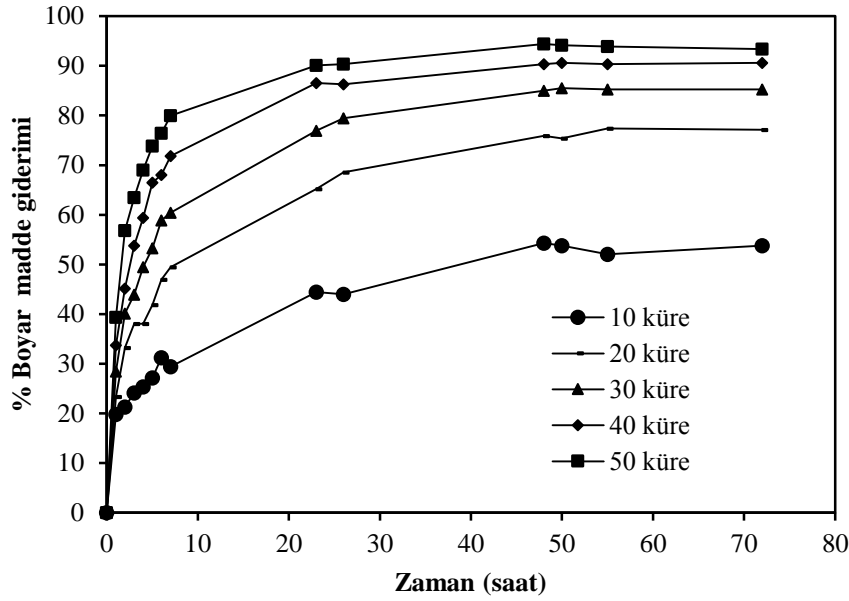


Şekil 3. pH'in % boyarmadde giderimine etkisi (50 mg/L boyarmadde, 10 adet küre)

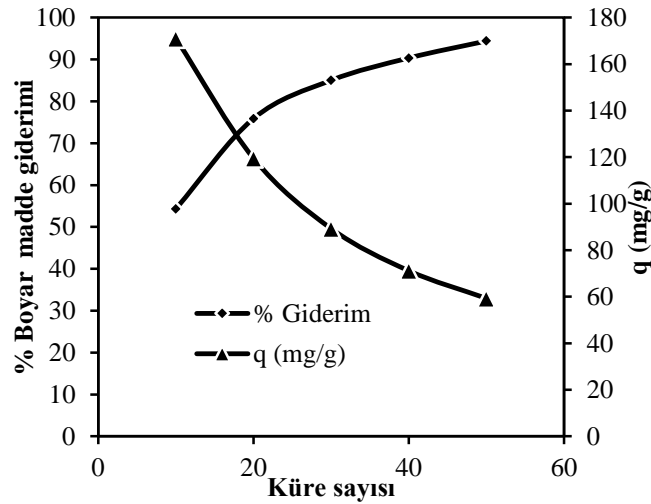
### 3.3. Küre Sayısının Etkisi (Effect of Bead Number)

Boyar madde adsorpsiyonuna küre sayısının etkisi pH 2'de ve 50 mg/L boyarmadde derişiminde incelenmiştir. Küre sayısı 10, 20, 30, 40 ve 50 adet olarak seçilmiştir. Küre sayısının boyar madde giderimine etkisi Şekil 4'te ve giderim kapasitesine etkisi Şekil 5'te verilmiştir. Küre sayısı miktarı arttıkça boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir. Küre sayısı 10'dan 50'ye artırıldığında boyar madde giderim yüzdesi % 54,3'ten % 94,4'e artmıştır. Az miktarda kürenin bulunduğu numunelerde düşük giderim, çok miktarda kürenin bulunduğu numunelerde yüksek giderim gözlemlenmiştir. Bu durum küre miktarı arttıkça boyar madde adsorpsiyonu yapabilecek aktif bölgelerin artmasından dolayıdır. Benzer

sonuç Aljinat/PANİ ile Cr(VI) adsorpsiyonunda [18] gözlenmiştir. Diğer yandan küre sayısı 10'dan 50'ye arttırıldığında boyar madde giderim kapasitesi 171 mg/g'dan 59,26 mg/g'a değişmiştir (Şekil 5). Bu çalışmada optimum küre sayısı 50 adet olarak seçilmiştir.



Şekil 4. Farklı küre sayılarında zamanla % boyar madde giderimi (pH=2, 50 mg/L boyar madde)

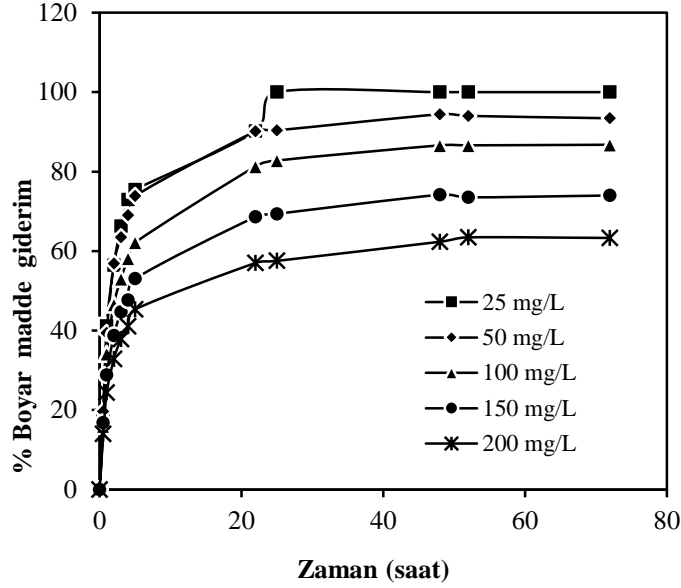


Şekil 5. Küre sayısının % boyar madde giderimine ve giderim kapasitesine etkisi (pH=2, 50 mg/L boyar madde)

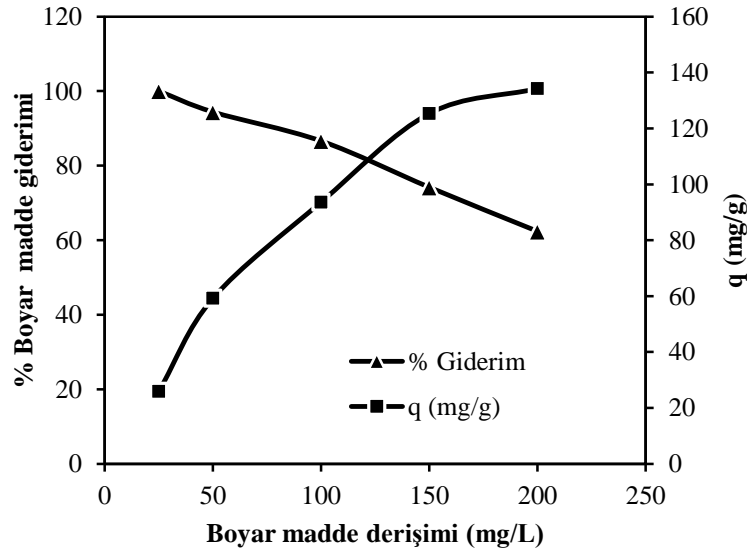
### 3.4. Boyar madde Derişiminin Etkisi (Effect of Dye Concentration)

Boyar madde derişiminin 25-200 mg/L aralığında değiştirildiği deneylerde 50 adet küre, kullanılmıştır. Başlangıç boyar madde derişimi 25 mg/L'den 200 mg/L'ye arttıkça % boyar madde giderimi % 100'den % 63'e değişmiştir (Şekil 6). Diğer yandan boyar madde derişimi arttıkça boyar madde giderim kapasitesi (q, mg/g) 26 mg/g'dan 134,3 mg/g'a artmıştır (Şekil 7). Boyar madde derişiminin artmasıyla PANİ/SA sorbenti ile AV 90 arasındaki kütle transferi direncinin üzerinde gerekli olan itici gücü sağlamakta ve böylece boyar madde adsorpsiyonu artmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda farklı boyar madde derişimleri için farklı boyar madde giderim kapasiteleri elde edilmiştir. Çapraz bağlı aljinat küreler ile 200 µmol/L Metilen Mavisi adsorpsiyonunda 572,7 mg/g giderim kapasitesi (Lu ve diğ., 2015), 61,2 mg/L Brilliant Green boyarmaddesinin adsorpsiyonunda PANİ/Gümüş ile 20,92 mg/g giderim kapasitesi [12],

200 mg/L Congo Red boyar maddesinin PANİ/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sorbenti ile adsorpsiyonunda 142,92 mg/g giderim kapasitesi [3] elde edilmiştir.



Şekil 6. Boyarmadde derişiminin boyar madde giderimine etkisi (pH=2, 50 küre)



Şekil 7. Boyarmadde derişiminin % boyar madde giderimine ve giderim kapasitesine etkisi (pH=2, 50 küre)

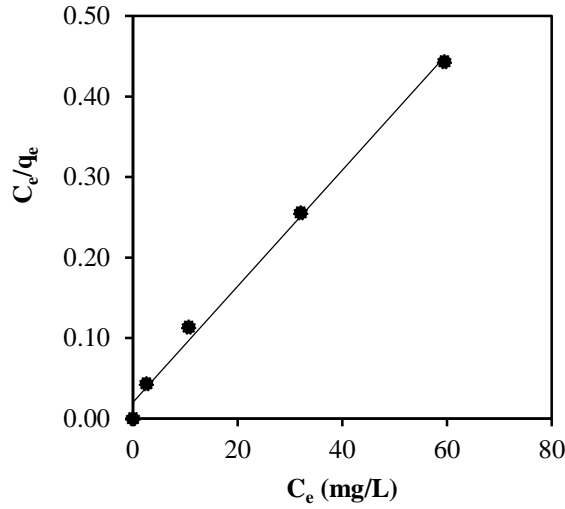
### 3.5. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Aljinat/polianilin kürelerinin AV 90 gideriminde sorbent olarak kullanıldığı deneylerde Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu izoterm modelleri kullanılırken boyar madde derişimi 25-200 mg/L olarak değiştirilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli adsorpsiyon preseslerini incelemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu model adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiğini ve her bir adsorplayıcı bölgenin aynı adsorpsiyon gücüne sahip olduğunu kabul etmektedir [20]. Langmuir eşitliğinin doğrusal formu Eş. 3'de verilmiştir.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (3)$$

$C_e$ : Boyar maddenin denge derişimini (mg/L),  $q_e$ : dengede gram adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarını (mg/g),  $q_m$ : Maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve  $K_L$ : Langmuir sabitini (L/mg) ifade etmektedir. Bu eşitliğin  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiği çizilmesiyle (Şekil 8) grafiğin eğiminden  $q_m$ , ve y ekseninin kesim noktasından  $K_L$  hesaplanmıştır. Langmuir modelinden hesaplanan parametreler Tablo 1'de verilmiştir. Diğer yandan Langmuir modelinin temel karakteristiği, boyutsuz ayırma faktörü  $R_L$  kullanılarak belirlenebilir [21].  $R_L$  değeri Eş. 4 ile belirlenebilmektedir.  $R_L$  değerinin 0-1 aralığında olması uyumlu adsorpsiyonu,  $R_L > 1$  iken adsorpsiyonun uygun olmadığını belirtmektedir [11,12]. Bu çalışmada  $R_L$  değerleri çalışılan boyar madde derişimleri (25-200 mg/L) için 0,014-0,10 aralığında hesaplanmıştır.  $R_L$  değerlerine göre AV 90 adsorpsiyonu için PANİ/SA'nın uygun olduğu söylenebilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

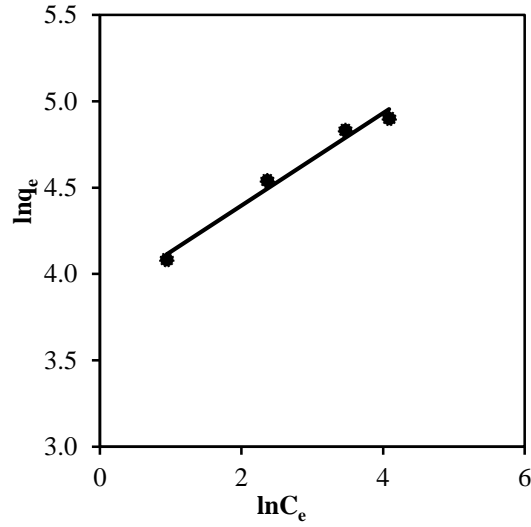


Şekil 8. Langmuir izotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli heterojen yüzeylerde gerçekleşen, tek tabakayla sınırlandırılmayan adsorpsiyonu tanımlamada kullanılmaktadır [12,20]. Freundlich izoterm modelini deneysel verilere uyarlamak için eşitliğin doğrusal formu (Eş. 5) kullanılmıştır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Bu eşitlikte  $K_F$  ve  $n$ , Freundlich sabitini ve adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir.  $1/n$  heterojenlik faktörü olup 0-1 arasında değer almakta ve sifıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır. Freundlich sabitlerini belirlemek için,  $\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  grafiği çizilerek (Şekil 9) grafiğin eğiminden  $n$  sabiti ve y eksenini kesim noktasından  $K_F$  Freundlich sabiti hesaplanmıştır. Freundlich modelinden hesaplanan parametreler Tablo 1'de verilmiştir.

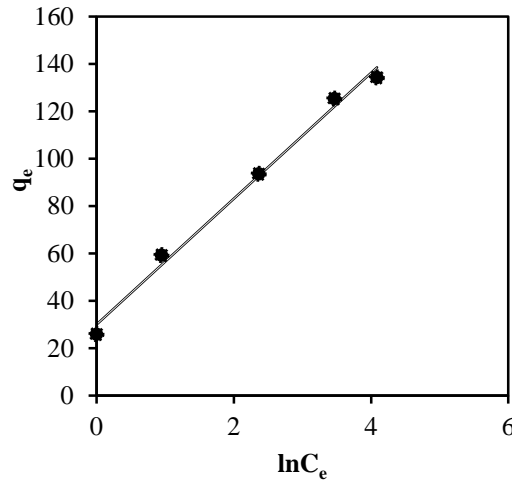


**Şekil 9.** Freundlich izotermi

Temkin izoterm modelinde adsorbent - adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşim göz önüne alınmaktadır. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir [22]. Temkin izoterm eşitliği:

$$q_e = q_i \ln K_T + q_i \ln C_e \quad (6)$$

Bu eşitlikte,  $K_T$  Temkin izoterm sabiti (L/mg),  $q_i = RT/b$ , ve  $b$  ise adsorpsiyon ısı ile ilgili Temkin sabitini (J/mol) göstermektedir. Temkin izoterm sabitlerini belirleyebilmek için  $\ln C_e$ 'ye karşı  $q_e$  grafiği çizilmiştir (Şekil 10). Temkin modelinden hesaplanan parametreler Tablo 1'de verilmiştir.



**Şekil 10.** Temkin izotermi



**Tablo 1.** PANİ/SA ile AV 90 adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon İzotermi	Parametreler	Değeri
Langmuir	$K_L$	0,35 L/mg
	$q_m$	138,9 mg/g
	$R^2$	0,994
Freundlich	$K_F$	47,6
	$1/n$	0,27
	$R^2$	0,981
Temkin	$K_T$	3,1 L/mg
	$q_t$	26,6
	$R^2$	0,992

DeneySEL sonuçların Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uygulanmasıyla yüksek korelasyon katsayıları ( $R^2=0,994$ ) elde edilirken, Freundlich ( $R^2=0,981$ ) ve Temkin modeli ( $R^2=0,992$ ) ile nispeten daha düşük korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) 138,9 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca Freundlich modelinden bulunan  $1/n$  değeri 0,27 olarak bulunmuş olup adsorbent yüzeyinde heterojen bölgelerin olabileceğini göstermektedir. Her üç modelinde PANİ/SA'nın AV 90 adsorpsiyonuna uygun olabileceği söylenebilir. Rafiği ve diğ., [23] Cu(II)'nin polianilin üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının kompleks olduğunu ve birden fazla mekanizmayla açıklanabileceğini ifade etmektedir. Farklı adsorbentlerle elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 2'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.** Farklı adsorbentlerle boya gideriminde elde edilen  $q_m$  (mg/g) değerleri

Adsorbent	Boyar madde	$q_m$ (mg/g)	Kaynak
PANİ/Gümüş	Brilliant Green	49	[12]
Kitosan- PANİ/ZnO	Reaktif Orange 16	476,2	[10]
Montmorillonit/Alginat	Basic Red 46	35	[5]
Alginat/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Malahit yeşili	47,84	[2]
PANİ/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	Congo Red	141,45	[3]
PANİ	Kristal Violet	227	[19]
PANİ	Metil Orange	188	[19]
Alginat/Montmorillonit/PANİ	Reaktif Orange 13	111,11	[16]
PANİ/SA	Asit Violet 90	138,9	Bu çalışma

### 3.6. Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

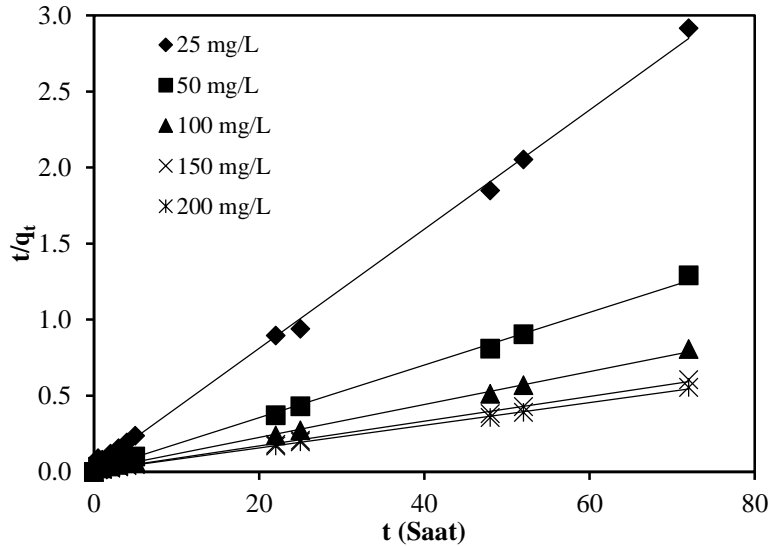
AV90 boyar maddesinin PANİ/SA malzemesi üzerine adsorpsiyon kinetiği, Lagergren yalancı birinci derece (Eş.7) ve yalancı ikinci derece (Eş.8) kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Yalancı birinci dereceden kinetiğin deneysel verilere uygulanmasında düşük korelasyon katsayıları elde edilmiş ve bu modelden elde edilen  $q_e$  değerlerinin deneysel  $q_e$  değerleri ile farklılık göstermesinden dolayı boyar madde adsorpsiyon kinetiğinin bu modele uymadığı görülmüştür. Yalancı ikinci derece kinetik modelinin ise deneysel verilere uygulanmasıyla (Şekil 11) yüksek korelasyon katsayıları ( $R^2>0,998$ ) elde edilmiştir (Tablo 3). Yalancı ikinci derece kinetik modelden elde edilen  $q_e$  değerleri ile deneysel  $q_e$  değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Yapılan deneyde Asit Violet 90 boyar maddesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Lagergren yalancı birinci derece kinetik modelinin deneysel verilere uymaması, adsorpsiyon prosesinin tamamını tanımlayamamasından kaynaklanmış olabilir. Yalancı birinci derece kinetik model sadece adsorpsiyon hızının yüksek olduğu

verilere uygulanabilmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model ise adsorpsiyon prosesinin tümüne uygulanabilir bir modeldir [15]. Ayrıca yalancı ikinci derece kinetik modele göre, adsorpsiyon prosesi adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile adsorbat molekülleri arasında kimyasal ve elektrostatik etkileşimlerin olduğu değişik mekanizmaları içermektedir [5]. Bu çalışmada yalancı ikinci derece kinetik model, PANİ/SA yüzeyi ile AV 90 molekülleri arasında elektrostatik etkileşimler olduğunu söyleyebilmektedir. Benzer sonuç PANİ/ferrisiyanid [23], grafen/aljinat [17], PANİ [19] ve PANİ/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [3] ile boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında gözlenmiştir.



Şekil 11. Yalancı ikinci dereceden kinetik

Tablo 3. Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik model sabitleri

C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e,deney</sub> (mg/g)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
		q <sub>e,model</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/saat)	R <sup>2</sup>	q <sub>e,model</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg.saat)	R <sup>2</sup>
25	25,9	13,53	0,114	0,780	25,6	0,0530	0,999
50	59,3	3,61	0,139	0,880	57,8	0,0320	0,998
100	93,7	58,02	0,12	0,954	92,6	0,0120	0,999
150	125,4	74,35	0,122	0,930	123,5	0,0085	0,999
200	134,3	76,03	0,109	0,901	133,3	0,0070	0,999

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmada PANİ/SA malzemesi kullanılarak AV 90 boyarmaddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Ortam başlangıç pH'ı, küre sayısı ve boyarmadde derişimi AV 90 adsorpsiyonu üzerinde oldukça önemli parametrelerdir. Yapılan bütün deneylerde adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 48 saat olarak belirlenmiştir. Deney sonuçları pH'ın adsorpsiyonda en önemli parametrelerden birisi olduğu ve en yüksek adsorpsiyonun pH 2'de elde edildiği görülmüştür. AV 90 anyonik bir boyar maddedir ve pH 2'de elektrostatik kuvvetler daha etkin olmaktadır. Deneylerde 25-200 mg/L boyarmadde derişimi aralığında çalışılmış ve 50 adet küre (kuru ağırlığı 0,06 g) ile 25 mg/L derişimindeki boyarmadde tamamen giderilmiş, 200 mg/L derişimde olan boyarmadde ise % 63 verimle giderilmiştir. Bu boyarmadde derişimi aralığında 25,9-134,3 mg/g giderim kapasitesi elde edilmiştir. Deneysel verilere Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmış ve her üç modelinde deney verileri ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Langmuir modelinden q<sub>m</sub> değeri 138,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. AV 90'nın PANİ/SA üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin Yalancı ikinci derece kinetik model ile ifade edildiği görülmüştür. Elde edilen deney sonuçlarına göre PANİ/SA adsorbentinin AV 90 boyar maddesinin adsorpsiyonu için oldukça iyi bir alternatif olduğu söylenebilir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- [1] Yang, L., Ma, X., Guo, N., “Sodium alginate/Na<sup>+</sup>-rectorite composite microspheres: preparation, characterization, and dye adsorption”, *Carbohydrate Polymers*, 90, 853-858, 2012.
- [2] Mohammadi, A., Daemi, H., Barikani, M., “Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, 447-455, 2014.
- [3] Laabd, M., Ahsaine, H. A., Jaouhari, A., Bakiz, B., Bazzaoui, M., Ezahri, M., Albourine, A., Benhachemi A., “Congo red removal by PANi/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocomposites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 3096–3105, 2016.
- [4] Patil, M.R., Shrivastava, V.S., “Adsorption removal of carcinogenic acid violet19 dye from aqueous solution by polyaniline-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nano-composite”, *J.Mater.Enviro.Sci.* 6 (1), 11-21, 2015.
- [5] Hassani, A., Soltani, R. D. C., Karaca, S., Khataee, A., “Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 1197–1207, 2015.
- [6] Sarioğlu, Ö.F., Keskin, N.O., Çelebioğlu, A., Tekinay, T., Uyar, T., “Bacteria encapsulated electrospun nanofibrous webs for remediation of methylene blue dye in water”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 152, 245-251, 2017.
- [7] Kocaer, F.O., Alkan, U., “Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri” , *Uludağ Üniv. Müh.Mim.Fak.Dergisi*, Cilt 7, No 1, 47-55, 2002.
- [8] Jain, R., Gupta, V.K., Sikarwa, S., “Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S”, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 182, 749-756, 2010.
- [9] Gengec, E., “Color removal from anaerobic/aerobic treatment effluent of bakery yeast wastewater by polyaniline/beidellite composite materials”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2484–2491, 2015.
- [10] Pandiselvi, K., Thambidurai, S., “Synthesis of porous chitosan–polyaniline/ZnO hybrid composite and application for removal of reactive orange 16 dye”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 108, 229–238, 2013.
- [11] Wang, J., Han, X., Ma, H., Ji, Y., Bi, L., “Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgite composite”, *Chemical Engineering Journal* 173, 171– 177, 2011.
- [12] Salem, M.A., Elsharkawy, R., Hablas, M.F., “Adsorption of Brilliant Green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies”, *European Polymer Journal*, 75, 577-590, 2016.
- [13] Mu,B., Tang, J., Zhang, L., Wang, A., “Preparation, characterization and application on dye adsorption of a well-defined two-dimensional superparamagnetic clay/polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite”, *Applied Clay Science*, 132–133, 7-16, 2016.
- [14] Olad, A., Naseri, B., “Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite”, *Progress in Organic Coatings*, 67, 233–238, 2010.
- [15] Jiang, N., Xu, Y., Dai, Y., Lou, W., Dai, L., “Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> uptake”, *Journal of Hazardous Materials*,215-216,17-24, 2012.
- [16] Ayazi,Z., Khoshhesab, Z.M., Azhar, F.F., Mohajeri, Z., “Modeling and Optimization of Adsorption Removal of Reactive Orange 13 on the Alginate–Montmorillonite–Polyaniline Nanocomposite via Response Surface Methodology”, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64, 627-639, 2017.

- [17] Zhuang, Y., Yu, F., Chen, J., Ma, J., “Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 147-156, 2016.
- [18] Karthik, R., Meenakshi, S., “Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodiumalginate-polyaniline nanofibers”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 711–717, 2015.
- [19] Sharma, V., Rekha, P., Mohanty, P., “Nanoporous hypercrosslinked polyaniline: An efficient adsorbent for the adsorptive removal of cationic and anionic dyes”, *Journal of Molecular Liquids*, 222, 1091-1100, 2016.
- [20] Lu, T., Xiang, T., Huang, X.L., Li, C., Zhao, W.F., Zhang, Q., Zhao, C.S., “Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals”, *Carbohydrate Polymers*, 133, 587-595, 2015.
- [21] Kaykioğlu, G., “Kolemanit ve Üleksit Atığı ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Giderimi: Kinetik ve İzoterm Değerlendirmesi”, *CBÜ Fen Bil. Dergi.*, 12(3), 499-509, 2016.
- [22] Okur, M., “Tekstil Atık sularındaki Metal Kompleks Boyarmaddelerin Yumurta Kabukları İle Giderimi”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (4), 777-785, 2013.
- [23] Rafiqi, F.A., Majid, K., “Removal of copper from aqueous solution using polyaniline and polyaniline/ferricyanide composite”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2492-2501, 2015.