



Determination of adsorption capacities of NaX Nano-particles against heavy metals and dyestuff

Yılmaz Yürekli

Bioengineering Department, Manisa Celal Bayar University, Manisa, 45140, Turkey

Highlights:

- Pure NaX-FAU nano-particles with uniform particle size distribution.
- High adsorption capacity of NaX for both heavy metals and dyestuff.
- Capable in removing of heavy metals in real wastewater.

Keywords:

- Adsorption
- Heavy metals
- Dye molecules
- Zeolite nano-particles

Article Info:

Received: 15.05.2018

Accepted: 28.09.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.423713

Acknowledgement:

This study was supported by scientific research projects foundation of Manisa Celal Bayar University through Grant 2014-119.

Correspondence:

Author: Yılmaz Yürekli
e-mail:
yilmazyurekli@gmail.com
phone: +90 236 201 2454

Graphical/Tabular Abstract

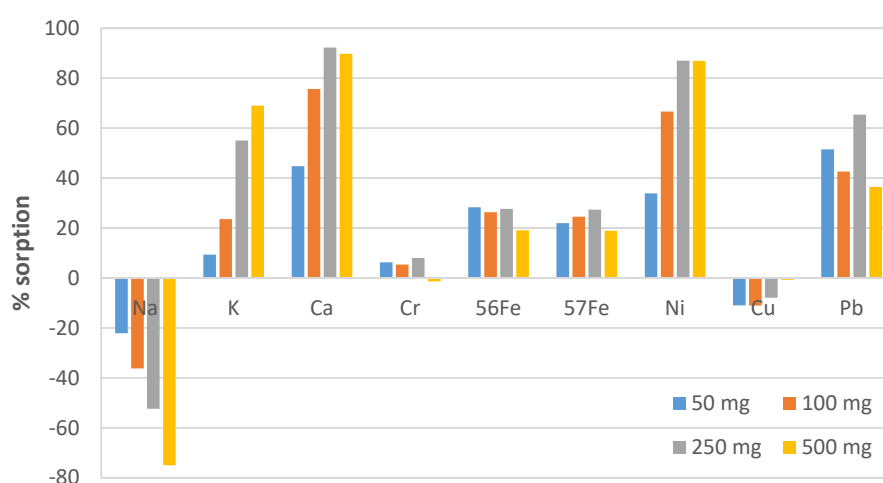


Figure A. Variation of the percentage of the metal concentrations in the wastewater after adsorption

Purpose: The low adsorption capacity of natural zeolites against heavy metals and dye molecules is to be aimed to increase by the development of environmentally sensitive, simple and low cost nano-sized synthetic zeolites.

Theory and Methods:

Zeolite nano-particles were produced by classical hydrothermal method at 60°C for 4 days. The effect of adsorption period, initial pollutant concentrations and adsorbent amount on the zeolite sorption capacity were determined in batch adsorption processes at room temperature using lead, nickel, copper, silver, and methylene blue synthetic aqueous solutions. Adsorption kinetics and thermodynamics were analyzed by Lagergren first and second order models and Langmuir, Freundlich and Sips isotherm expressions, respectively.

Results:

Results obtained from XRD, SEM-EDX analysis revealed that the synthesized zeolite nanoparticles were pure NaX with ultrafine and uniform particle sizes around 170 nm and Si/Al ratio of 1,24. NaX nanoparticles have high affinities against the contaminating species. As the initial metal and dye concentrations were increased, sorption capacity of the NaX was increased and reached the maximum value of 0.99, 1.33, 2.11, 1.89 and 0.15 mmol /g for the lead, nickel, copper, silver and methylene blue, respectively. Sips model equation successfully described the equilibrium adsorption data of all adsorbates.

Conclusion:

It was concluded that the removal of cations was mainly occurred based on the ion-exchange mechanism. Higher affinity relative to other adsorbents indicates NaX nanoparticles a strong candidate in wastewater treatment processes involving the removal of heavy metals and dyestuff.



NaX Nano-taneciklerin ağır metal ve boyar maddelere karşı adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi

Yılmaz Yürekli*

Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Şehit Prof.Dr. İlhan Varank Kampüsü, Yunusemre, Manisa, 45140, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Düzgün dağılımlı saf NaX-FAU nano-taneciklerin üretilmesi
- NaX nano-taneciklerin ağır metal ve boyar madde adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi
- NaX nano-taneciklerin gerçek atık su içerisindeki çoklu ağır metal giderim performansının tespit edilmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 15.05.2018
Kabul: 28.09.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.423713

Anahtar Kelimeler:

Adsorpsiyon,
ağır metal,
boyar madde,
zeolit nanotanecik

ÖZET

Endüstriyel atık sular içerisinde bulunan ağır metal ve boyar maddelerin giderimi için adsorpsiyon etkili bir yöntemdir. Kullanılan adsorbentlerin verimliliğinin artırılması tanecik boyutunun mikron altına indirgenmesiyle mümkündür. Bu çalışmada, çevre dostu yöntemle hazırlanan zeolit nano-taneciklerin ağır metal ve boyar maddeler içeren atık su arıtımında alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için, zeolit nano-tanecikler klasik hidrotermal yöntemle göre sentezlenerek kurşun, nikel, bakır, gümüş ve metilen mavisi için adsorpsiyon kapasiteleri kesikli süreçlerde 25°C sabit sıcaklıkta, farklı adsorbent ve kirletici derişimlerinde belirlenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD), elektron taramalı mikroskop (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analiz sonuçları, üretilen zeolit nano-taneciklerinin, yaklaşık 170 nm boyutunda çok küçük ve düzgün tanecik yapısına sahip, Si/Al oranı 1,24 olan saf NaX-FAU olduğunu göstermiştir. 25°C'de yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmaları, NaX nano-taneciklerin kirletici bileşenlere karşı yüksek çekiciliğe sahip olduğunu göstermiştir. Başlangıç metal iyonu ve boyar madde derişimlerinin artırıldığı durumlarda, NaX sorpsiyon kapasitesi artmıştır ve kurşun, nikel, bakır, gümüş ve metilen mavisi için sırasıyla 0,99, 1,33, 2,11, 1,89 ve 0,15 mmol/g maksimum değerlere ulaşmıştır. Sips izoterm model denklemi bütün kirleticiler için elde edilen deneysel denge değerlerini başarılı bir şekilde tanımlamıştır. NaX'in gerçek bir atıksu içerisindeki ağır metal adsorpsiyon deneyleri, çözelti içerisinde kalsiyum ve potasyum iyon derişimlerinin yüksek olmasına rağmen, düşük derişimdeki kurşun ve nikeli yüksek oranda tutabileceğini göstermiştir.

Determination of adsorption capacities of NaX Nano-particles against heavy metals and dyestuff

HIGHLIGHTS

- Synthesizing homogenously distributed pure NaX-FAU nano-particles
- Determination of adsorption capacities of NaX nano-particles against heavy metals and dye molecules
- Determination of removal performance of NaX nano-particles against multiple heavy metals in a real wastewater

Article Info

Research Article
Received: 15.05.2018
Accepted: 28.09.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.423713

Keywords:

Adsorption,
heavy metals,
dye molecules,
zeolite nanoparticles

ABSTRACT

Adsorption is an effective method for the removing of heavy metals in the industrial waste water. Improvement of the efficiencies of the adsorbents can be possible by reduction of the particle size into nano scale. Therefore, in this study, zeolite nano-particles were synthesized by classical and microwave heating methods and then determined their adsorption capacities for the lead and nickel cations during batch adsorption processes carried out at 25°C with different adsorbent loading and initial metal concentrations. Results obtained from X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analysis revealed that the synthesized zeolite nanoparticles was pure NaX with ultrafine and uniform particle sizes around 170 nm and Si/Al ratio of 1.24. Batch adsorption studies at 25°C revealed that, NaX nanoparticles have high affinities against lead, nickel and methylene blue dye. As the initial metal and dye concentrations were increased, sorption capacity of the NaX was increased and reached the maximum value of 0.99, 1.33, 2.11, 1.89 and 0.15 mmol/g for the lead, nickel, copper, silver and methylene blue cations respectively. Sips model equation successfully described the equilibrium adsorption data of all adsorbates. Adsorption experiments of NaX for heavy metals from a real wastewater indicates that although the solution contains calcium and potassium ions in huge concentrations, the adsorbent is capable to adsorb lead and nickel even if they are low in concentrations.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: yilmazyurekli@gmail.com / Tel: +90 236 201 2454

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kurşun, bakır, nikel, gümüş gibi metal iyonları, endüstriyel atık sularda bilinen kirleticilerdir ve deşarj sonunda istenilen limit değerlere indirgenemediği takdirde toprak ve suda yaşayan canlılar tarafından kısa sürede emilip çevre kirliliği ve sağlık açısından birçok olumsuz problemlere sebep olurlar. Bunlardan başlıcaları, çocukların büyüme ve gelişmelerinde yavaşlama, kanser, organ tahribatları, sinir sistemi tahribatları ve aşırı durumlarda ölüm olarak sıralanabilir. Bu zararları minimize etmek için çevre ve sağlık örgütleri tarafından atık sular içindeki ağır metal derişimlerine düzenlemeler getirilmiştir. 2003 yılında Amerika Çevre Koruma Örgütü (USEPA) tarafından getirilen standartlara göre maksimum derişim limitleri; bakır, nikel, gümüş, kurşun için sırasıyla 1,3, 0,1, 0,1 ve 0,015 mg/L'dir [1].

Ağır metal içeren atık sular çeşitli endüstriler tarafından üretilmektedir. Bunlar arasında, elektro kaplama ve metal yüzey işleme endüstrileri atıkların önemli miktarını oluşturmaktadır. İnorganik pigment üretimi ise genellikle krom bileşikler ve kadmiyum sülfat ihtiva etmektedir. Petrol rafinerileri, nikel, vanadyum ve krom ile kirletilmiş katalistler, fotoğraf film üreticileri ise yüksek miktarlarda gümüş ve demir siyanür üretmektedirler. Bütün bu üreticiler, çok büyük miktarlarda, tehlikeli atıklar olarak kategorize edilen atık su, tortu ve çamur üretmektedirler [2]. Hızla gelişen sanayileşme ve bunun sonucunda çevre ve sağlık örgütleri tarafından getirilen yeni standartlar, ekonomik ve çevre dostu arıtma teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Ağır metal içeren atık suların arıtılmasında geleneksel olarak kullanılan arıtma teknikleri; kimyasal çöktürme, yüzdürme, iyon değişimi [3], elektro-kimyasal biriktirme olarak özetlenebilir [4]. Bu metotların önemli dezavantajları, metal iyonları derişimlerini kabul edilebilir limitlere düşürmemesi, çok fazla kimyasala gereksinim duymaları, çökeltme hızlarının yavaş olması ve açığa çıkan çamurun başka bir arıtıma ihtiyaç duyması ve uzun sürelerde çevresel etkileri, iyon değiştirme sistemlerinde kullanılan reçinelerin atık sularda bulunan organik ve diğer katı tanecikler tarafından kolayca kirletilebilmeleri ve iyon değişim yeteneğinin kaybolması, elektro-kimyasal biriktirme yönteminde ise kullanılan elektrodların kısa sürelerde korozyona uğraması ve sık sık değiştirilmek zorunda kalınması şeklinde sıralanabilir.

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$) su, etilalkol ve kloroform gibi çözümlerde kolay çözünen koyu mavi renkte bir boyar maddedir. Susuz formdaki metilen mavisinin, moleküler ağırlığı 319,86 g/mol ve molekül büyüklüğü $14,3 \times 6,1 \times 4 \text{Å}$ 'dır [5]. Dipol momenti soldan sağa doğru ekstenel yönde olduğundan dolayı, MB molekülü zeolit gözeneklerine girebilecek büyüklüktedir. Adsorpsiyon yeteneği çok yüksek olan MB, tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide en çok kullanılan boyar maddedir. Kağıt

boyama, saç boyası, yün ve kumaş boyama, difteri bakterisi hücrelerinin ve sinir dokularının boyanması gibi kimya, biyoloji ve ilaç sektörlerinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Metilen mavisi zayıf bir antiseptiktir fakat diğer antiseptik karışımlarıyla birlikte çok etkilidir. Redoks indikatörü olarak da kullanılırlar. Ayrıca, birçok metal elementinin ve çözülmüş oksijen miktarının belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak kullanılırlar. Özellikle tekstil sektöründe ve yukarıda bahsedilen alanlardaki kullanımı nedeniyle atık sularda metilen mavisine rastlanmaktadır [6]. Metilen mavisinin yüksek derecede zehirli olmadığı bilinmekle birlikte, solunması durumunda nefes zorluğuna neden olduğu, ağız yoluyla alındığında ise yanıcı bir his oluşturduğu ve kalp atışlarında artışa, şok durumuna, mide bulantısına, kusma, ishal, gastrit, siyanoz, sarılık, anemi ve insanda hücre nekrozlarına sebep olduğu bilinmektedir [7].

Günümüzde adsorbent kullanımı ağır metal içeren atık su arıtım tekniklerine alternatif bir yöntem olarak girmiştir. Tarımsal atıklardan, endüstriyel yan ürünlerden, doğal malzemelerden, modifiye edilmiş biyopolimerlerden değişik, düşük maliyetli adsorbentler geliştirilmiş ve ağır metal içeren atık suların arıtımında kullanılmaya başlanmıştır [8]. Bunlar arasında, doğal zeolitler, kolay temin edilebilir, ucuz ve iyon değişim kabiliyetlerinin zenginliği açısından bütün dikkatleri üzerinde toplamaktadır. Çalışılan bütün doğal zeolitler arasında Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II) metal iyonlarına karşı en yüksek seçiciliği klinoptilolit göstermiştir [9]. Bir diğer çalışmada, klinoptilolitin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerine karşı seçiciliği ve NaCl ile yıkama sonrası 95% oranında rejenerasyonunun mümkün olduğu gösterilmiştir [10]. Klinoptilolitin katyon değişim kabiliyeti, ön işleme tabi tutulmasıyla (sodyum ile zenginleştirme) arttığı [1], bunun da verimliliği artırdığı ve adsorpsiyon kapasitesinin Pb(II) için 1,6, Cd(II) için 2,4, Zn(II) için 0,5, Cu(II) için 1,64 ve Ni(II) için 0,4 mg/g klinoptilolit olduğu rapor edilmiştir [11]. Bunun yanında, doğal zeolit (klinoptilolit) kurşun için adsorpsiyon kapasitesi Karataş [12] tarafından 16,8 mg/g olarak rapor edilirken, Sprynskyy vd. [13] tarafından kurşun iyonunun çoklu bileşen içeren sulu çözeltiden giderim çalışmasında klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesi 27,8 mg/g olarak elde edilmiştir. Doğal zeolitler kullanılarak ağır metal uzaklaştırılmasına yönelik literatürde birçok çalışma olmasına rağmen, herhangi bir zeolitik malzeme bu açıdan özel deneyler gerektirir [14]. MB molekül büyüklüğüne göre diğer metal iyonlarından farklı adsorpsiyon davranışı gösterir. Ancak doğru bir şekilde hizalandığı (dikey olarak) takdirde 7,4 Å çapındaki 12'li halka kafesten geçerek gözeneklere ulaşabilir. Dolayısıyla sadece küçük bir orandaki MB molekülleri zeolit iç yüzeyinde adsorplanabilir. EL-Mekkawi vd. [15] Mısır'daki 3 farklı kaynaktan elde ettikleri kaolin minerallerini kullanarak Y tipinde zeolitler sentezlemişler ve MB adsorpsiyon kapasitelerini tespit etmişlerdir. Minerallerin zeolit içeriğinden ziyade tanecik boyutlarının kapasitede daha etkili olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 11-21 mg/g aralığında bulunduğunu rapor etmişlerdir.

Son yıllarda, nanometre ölçeğinde sentezlenen zeolitler, mikron boyutundaki emsallerine göre çok büyük yüzey alanlar, daha fazla erişilebilir aktif bölgeler ve daha kısa difüzyon yolu gibi benzersiz özelliklerinden dolayı dikkatleri üzerlerinde toplamaktadır. Bu özellikler daha gelişmiş sorpsiyon verimliliği sağlamaktadır [16]. Literatürde, nano zeolitlerin üretimi için genellikle iki metot önerilmektedir. Birinci yaklaşım organik bir şablon içinde berrak alümina silikat çözeltisini kullanan hidrotermal yöntemle dayanırken, diğer metot ise organik şablona ihtiyaç duymaz. Düşük çalışma koşulları, yüksek saflığa ve homojenliğe sahip son ürün, kontrol edilebilir kristal büyüklüğü, çevre dostu ve bir adımlı süreç olma gibi özellikler ikinci metodun avantajları arasındadır [17].

Yukardaki bilgiler ışığında, doğal zeolitlerin birçok kirlenici bileşene karşı göstermiş olduğu düşük adsorpsiyon kapasitelerinin, çevreye duyarlı, basit ve düşük maliyetli nano boyuttaki sentetik zeolitlerin geliştirilmesiyle artırılması hedeflenmektedir. Literatürde farklı amaçlar için sentezlenmiş zeolit nano-tanecikler ile ilgili birçok çalışma varken [18, 19], ağır metal ve boyar maddelerin giderimine yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [20]. Bu çalışmada, zeolit nano-tanecikler klasik hidrotermal yöntemle üretilmiş kurşun, nikel, bakır, gümüş ağır metalleriyle metilen mavisi adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmışlardır. Kesikli deneylerde sabit sıcaklıkta ve farklı zeolit miktarlarıyla başlangıç metal derişimlerinde, zeolit nano-taneciklerin adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiştir. Ayrıca, gerçek atık su içerisindeki zeolit nano-taneciklerin kirlenici giderim performansı test edilmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Zeolit nano-taneciklerin üretiminde silika kaynağı olarak 0,007 µm tanecik büyüklüğünde Aldrich firmasından satın alınan füme silika (kat. no:S5130-500G) kullanılmış ve alümina kaynağı olarak da Sigma-Aldrich firmasının ürünü sodyum alüminat (kat. no:13404-2.5kg-R) kullanılmıştır. Susuz sodyum hidroksit tanecikleri Merck'ten (kat. no: 106462) temin edilmiştir. Sentetik metal iyonu çözeltileri (kurşun (kat. no:02785-1EA), nikel (kat. no:03369-1EA), bakır (kat. no:03373-1EA), Fluka, gümüş (kat. no:N9300151) Perkin Elmer, metilen mavisi (MB) (kat. no:66720-100G) Sigma firmalarından temin edilmiştir. Bütün sulu çözeltiler ultra saf su (Milli-Q su ile >18MΩ) içerisinde hazırlanmıştır.

2.2. Yöntemler (Methods)

2.2.1. Zeolit nano-taneciklerin sentezlenmesi (Synthesis of zeolite nano-particles)

Nano boyutta zeolit üretmek için hidrotermal yöntemi kullanıldı. Zeolit nano-tanecik sentezi için önceden saf su ile yıkanmış 250 mL'lik polipropilen şişe içerisinde alüminasilikat jeli hazırlandı [16]. Bunun için önce 2,42 g

alüminat ve 5,34 g sodyum hidroksit 25 g su içerisinde karıştırılarak homojen bir çözelti elde edildi. Daha sonra, çözeltiliye 3,43 g silika ve 25 g su ilave edilerek çözeltinin karıştırılmasına oda sıcaklığında 250 rpm karıştırma hızında 24 saat daha devam edildi. Hazırlanan karışımın molar oranları 5,5 Na₂O :1,0Al₂O₃ : 4,0SiO₂:190H₂O şeklinde ayarlanmış oldu. Kristalizasyon sıcaklığı ve süresi (TK 120 nüve test cabinet) 60°C ve 4 gün olarak belirlendi. Kristalizasyon sonrası, karışım santrifüj edilerek saf su ile pH değeri 9 olana kadar yıkandı. Son olarak elde edilen ürün vakum etüvünde 100° C de 5 saat kurutma işlemine tabi tutuldu.

Üretilen zeolit kristal yapısı hakkında bilgi edinebilmek için 25 °C de PANanalytical marka Empyrean model cihazla (X'pert difraktometresi Cu Kα ışınımı kullanılarak) XRD analizi yapılmıştır. Zeolit yapısını doğrulamak için 6° ile 45° aralığı, 0,005° (2θ) min⁻¹ tarama hızı ile taranmıştır. Zeolit nano taneciklerin kristal yapıları ve tanecik büyüklüklerini araştırmak için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta 250 FEG) cihazı kullanılmıştır. Ayrıca, zeolit elementel içeriğinin kütlece veya atomik oranlar şeklinde belirlenebilmesi için enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi cihazı (EDX) kullanılarak aynı örnek için 3 farklı bölgeden EDX spektrumları alınmıştır.

2.2.2. Adsorpsiyon çalışmaları (Adsorption studies)

Sentezlenen zeolit nano taneciklerin metal iyonu ve boyar madde adsorpsiyonlarının belirlenmesi için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. 50 mL'lik erlenler içerisinde 20 mL'lik reaksiyon karışımları 300 rpm sabit karıştırma hızında ve farklı zeolit miktarları (0,01, 0,05, 0,1 ve 0,5 g) ve farklı kirlenici derişimlerinde (100-1000 ppm) hazırlanıp reaksiyon boyunca belli sürelerde çözeltilen örnek alınarak gerekli seyreltmeler yapıp, atomik adsorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer AAnalyst 800) cihazı ile metal iyonu derişimleri takip edildi. MB derişimleri, UV/VIS spektrometre (Thermo evolution 201 model) cihazıyla 665 cm⁻¹ dalga boyunda ölçüldü. Zeolit nanotanecik yüzeyine/gözeneklerine adsorplanan metal iyonu veya boyar madde miktarı adsorpsiyon süresi boyunca çözeltilen alınan örneklerle aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Eş. 1'de, q_t (mg/g), birim adsorbent ağırlığına tutunan metal iyonu veya boyar madde miktarını, C_0 ve C_t (mg/mL), sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t zamanındaki (min) sıvı faz metal veya boyar madde derişimini, V (mL) çözelti hacmini ve m (g), adsorbent miktarını tanımlamaktadır.

Adsorpsiyon hızının tahmin edilmesi adsorpsiyon sistemlerinin tasarım ve tanımlanmasında önemli bir faktördür. Kinetik sonuçlar, çözelti fazında çözünen maddelerin sorpsiyon çalışmaları için iyi bilinen Lagergren sözde birinci derece ve sözde ikinci dereceden kinetik

modellerle analiz edildi. Sözde birinci dereceden kinetik denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

Eş. 2’de, q_e (mg/g), birim adsorbent ağırlığına adsorplanan dengedeki metal iyonu miktarı için, k_1 (min^{-1}), sözde birinci dereceden reaksiyonun hız sabiti için kullanılmaktadır. Eş. 2, $t=0$, $q_t=0$ ve $t=t$, $q_t=q_t$ sınır koşulları için integre edilirse aşağıdaki denklem elde edilir [21].

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Eğer, sözde birinci dereceden kinetik denklemin geçerliliği düşükse, kinetik veriler sözde ikinci dereceden kinetik mekanizmasının kullanılmasıyla aşağıdaki denklemle test edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Eş. 4’de, k_2 , (mg/g.min), sözde ikinci dereceden reaksiyon hız sabitini ifade etmektedir. Eş. 4’ün $t=0$, $q_t=0$ ve $t=t$, $q_t=q_t$ sınır koşullarında integrali alınır Eş. 5 elde edilir [22].

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (5)$$

Dengedeki adsorpsiyon verileri adsorpsiyon işleminin ayırma üniteleri olarak uygulanabilirliğinin hesaplanmasında önemli bilgiler sağlar ve genellikle veriler, parametrelerinin yüzey özelliklerini ve sabit sıcaklıkta adsorbent çekiciliğini açıklayan adsorpsiyon izoterm denklemleriyle tanımlanır. Bu çalışmada, sırasıyla Eş. 6 - 8’de verilen Langmuir [23], Freundlich [21] ve Sips [24] model denklemleri deneysel denge sorpsiyon verilerini tanımlamada kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_S (K_S C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_S}} \quad (8)$$

Eş. 6, 7 ve 8’deki, q_m (mg/g), K_L (mg/L) ve C_e (mg/L) sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesini, Langmuir sabitini ve sıvı faz denge metal derişimini ifade etmektedir, K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$) ve n_F ise sırasıyla Freundlich çekicilik sabitini, q_S , K_S ve n_S sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve Sips model sabitlerini tanımlamaktadır.

Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan Langmuir sabiti K_L , adsorpsiyon mekanizmasını vurgulamak için adsorpsiyonda serbest enerji değişiminin, $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$, hesaplanmasında kullanılabilir [25]. $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$, aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

$$\Delta G_{\text{ads}}^\circ = -RT \ln K_a \quad (9)$$

R , (8,314 J/mol.K) ideal gaz sabitini, T , (K) mutlak sıcaklık değerini ifade etmektedir. Termodinamik denge sabiti, K_a , aşağıdaki gibi Langmuir sabitinden, K_L , hesaplanabilir [25].

$$K_a = \left[\frac{K_L}{\gamma_e} \right] \quad (10)$$

Kirletici bileşenin metal iyonu olduğu durumda aktivite katsayısı, γ_e , iyonik kuvvete bağlı olarak arttığı durumlarda hızlı bir şekilde azalır. Bu yüzden, her bir adsorpsiyon sistemi için aktivite katsayısının doğrulanması gerekmektedir. Denge durumundaki aktivite katsayısı, γ_e , 25°C’de Eş. 11’de verildiği gibi genişletilmiş Debye-Hückel yasasıyla $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ ’nin doğru hesaplanması için kullanılır [25].

$$\log \gamma_e = \frac{-0.509 z^2 \sqrt{I_e}}{1 + (\alpha \sqrt{I_e}/305)} \quad (11)$$

z , iyon yükünü, I_e (mol/L) dengedeki iyonik kuvveti ve α (pm) iyon büyüklüğünü belirtmektedir. Kurşun, nikel, bakır ve gümüş katyonlarının iyon büyüklükleri sırasıyla 450, 600, 600 ve 250 pm. olarak kabul edilmiştir [26]. Eş. 11’deki iyonik kuvvet, adsorpsiyon izotermelerinin ilk denge değerinden hesaplanmıştır. Kinetik ve denge model denklemlerindeki bilinmeyenler, doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle deneysel ve teorik değerlerin farklarının karelerinin toplamlarının minimize edilmesiyle aşağıdaki denkleme göre bulunmuştur.

$$(hata)_{\min} = \sum ((q_x)_{\text{deneysel}} - (q_x)_{\text{teori}})^2 \quad (12)$$

Eş. 12’deki, q_x , herhangi bir zamandaki veya dengedeki adsorplanan metal iyonu veya boyar madde miktarı için kullanılmaktadır.

2.2.3. NaX nano-taneciklerin gerçek atık su içerisindeki performansı

(Performance of the NaX nano-particles in real wastewater)

Sentezlenen NaX nano-taneciklerin gerçek bir atıksu içerisindeki adsorpsiyon performansları Manisa Organize Sanayi Bölgesi Atık su Arıtma Tesisinin giriş suyundan alınan örneklerde belirlendi. Adsorpsiyon deneyleri, 100 mL atıksu içerisine farklı miktarlarda (0,05 – 0,50 g) NaX nano-tanecikler ilave edilerek oda koşullarında 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerden belli zaman aralıklarında alınan örneklerin metal iyonu içerikleri İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazıyla belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

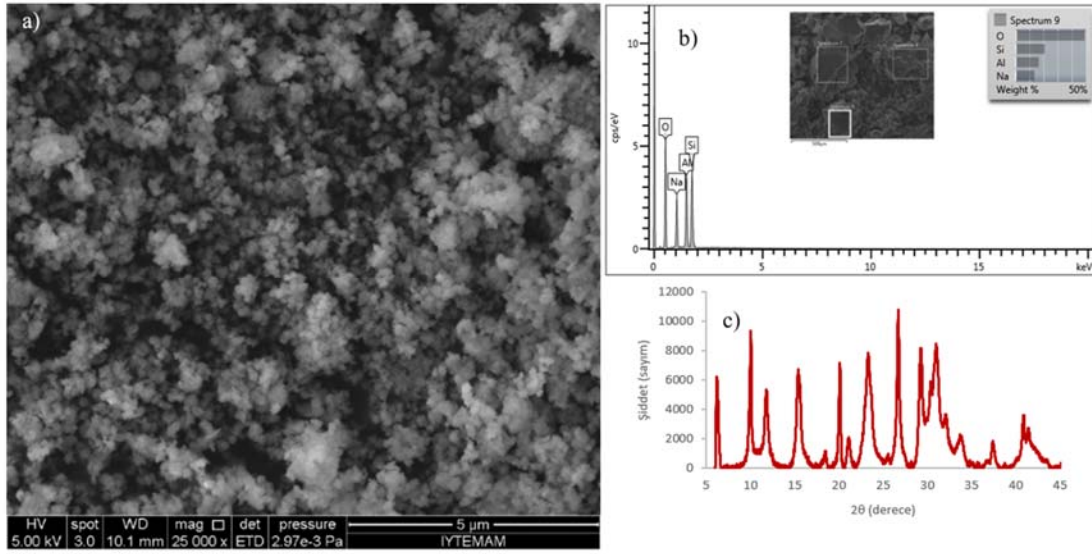
Sentezlenen zeolitlerin SEM-EDX ve XRD cihazları kullanılarak elde edilen sonuçlara göre (Şekil 1) ortalama 170 nm. tanecik boyutunda ve $\text{Na}_{104}[\text{Si}_{119}\text{Al}_{96}\text{O}_{526}]$ birim kristal formülüne sahip, düzgün dağılımlı saf faujasite (FAU) NaX olduğu görülmüştür [27, 28].

3.1. NaX Nano-Taneciklerin Tekli Kirletici Bileşenlere Karşı Adsorpsiyon Performansları (Adsorption Performances of NaX Nano-particles in Single Component Systems)

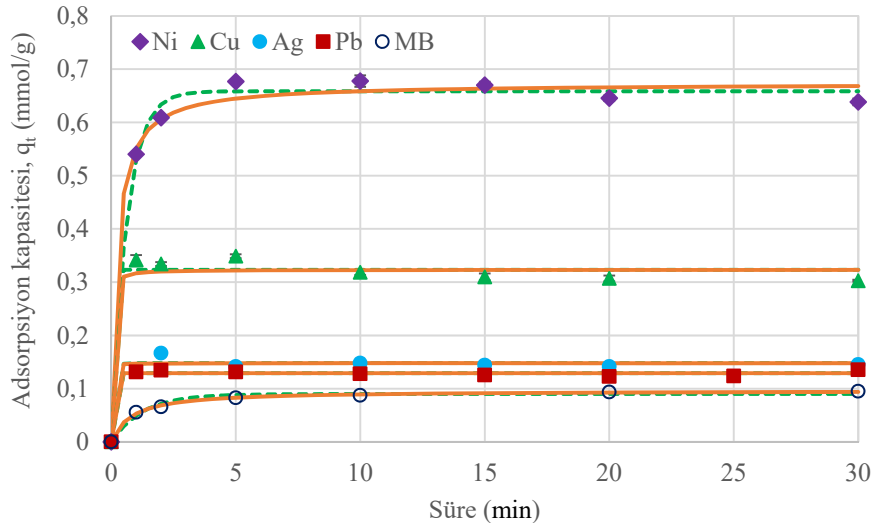
3.1.1. Temas süresinin etkisi (Effect of contact time)

Üretilen NaX nano-taneciklerin adsorpsiyon performansları kesikli adsorpsiyon deneyleriyle test edildi. Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Ag^{+} ve MB^{+} kationlarının sulu çözeltileriyle adsorpsiyon işlemleri, reaksiyon hacmi (20mL), reaksiyon sıcaklığı ($25^{\circ}C$), adsorbent miktarı (0,05 g), kirletici derişimi (100 ppm) ve karıştırma hızı (300 rpm) gibi bütün reaksiyon koşulları sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak

adsorpsiyon süresinin NaX kapasitesine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir. NaX nano-taneciklerinin bütün kirletici bileşenler için adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında (0-10 dakika) dengeye ulaştıkları görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun ilk aşamasında kütle transferi için gerekli olan itici gücün yanı sıra aktif alanların sayısı ve kullanılabilirliğinin yüksek olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, sürecin ilerleyen aşamalarında katı fazdaki kirletici miktarının değişmemesi gözenek içi kirletici difüzyon direncinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu gösterir. Nano-tanecik kullanımının en büyük avantajı, kirletici bileşenlerin daha kolay ve hızlı bir şekilde mevcut aktif bölgelere ulaşabilmesini ve etkileşim gösterebilmesini sağlayan difüzyon yolunun kısa olmasıdır. Bu özelliği ile nano-



Şekil 1. NaX nano-taneciklerin a) SEM mikrofotografı, b) EDX spektrumu ve c) XRD grafiği.
(a) SEM microphotograph, b) EDX spectrum and c) XRD pattern of NaX nano-particles)



Şekil 2. NaX nano-taneciklerin kirletici bileşenlere karşı adsorpsiyon kinetiği. Semboller deneysel verileri, kesikli ve düz çizgiler sırasıyla sözde birinci ve ikinci derece kinetik model doğrulamalarını ifade etmektedir ($m_{NaX}= 50$ mg, $C_i= 100$ ppm). (Adsorption kinetics of NaX nano-particles against contaminating species. Symbols represent experimental data points and the dotted lines and the straight lines are the best fits estimated from pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models respectively. ($m_{NaX}= 50$ mg, $C_i=100$ ppm).

tanecik kullanımı, reaktör hacminin küçültülmesi ve zaman kaybının engellenmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 2'ye göre 30 dakikalık adsorpsiyon süresi adsorbentten dengeye ulaşması için yeterli olarak görülmüştür.

Şekil 2'de deneysel kinetik veriler, Lagergren sözde birinci derece ve ikinci derece kinetik model denklemleriyle analiz edilmiş ve Eş. 12 kullanılarak model sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik katı faz derişim değerleri, model sabitleri ve hata oranları Tablo 1'de listelenmiştir. Literatürde doğal ve modifiye edilmiş mikron üstü zeolit taneciklerle yapılan nikel adsorpsiyon işlemlerinde ulaşılmış adsorpsiyon kapasiteleri 0,7-50 mg/g aralığında rapor edilmiştir [29]. Bir başka çalışmada, elektro-eğirme yöntemiyle polivinilalkol (PVA)-NaX nanozeolit nanokompozit nanolif üretilmiş ve nikel için 45°C ve 60 dakika sonunda ulaşılmış maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasite değeri 343 mg/g olarak elde edilmiştir [30]. Kragovič vd [31] doğal ve Fe(III) modifiye edilmiş zeolit taneciklerinin kurşun iyonuna karşı

adsorpsiyon kapasitelerini farklı tanecik boyutunda ve sıcaklığında incelemişler ve yüksek sıcaklık (333 K) ve düşük tanecik boyutunda (<0,043 mm) adsorpsiyonun arttığı ve doğal ve Fe(III) modifiye edilmiş zeolit tanecikler için sırasıyla 66 ve 133 mg/g adsorpsiyon değerine ulaşıldığı rapor edilmiştir. Farklı adsorbent miktarı ve başlangıç kirlenici derişimlerinde her bir kirlenici için katı fazda ulaşılan denge değerleri, q_e , yukardaki değerlerle karşılaştırıldığında, NaX nano-taneciklerin karşılaştırılabilir ve genelde yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 1'deki standart sapma değerleri baz alındığında her iki kinetik model denklemin deneysel dataları başarılı bir şekilde tanımlayabildiği görülmüştür. Dolayısıyla, fiziksel ve kimyasal (iyon-değişim) adsorpsiyon işlemlerinin her ikisinin de süreci kontrol ettiği söylenebilir. Tablo 1'deki reaksiyon hız sabitleri, literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle [32] karşılaştırıldığında çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da gösteriyor ki, adsorbent tanecik boyutunun küçültülmesi ile adsorpsiyon

Tablo 1. Kirlenici bileşenlerin sözde birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri.
(Pseudo first and second order kinetics parameters of the contaminating species)

Sözde birinci derece kinetik modeli							Sözde ikinci derece kinetik modeli			
m_{NaX} (mg)	C_i (mg/L)	Katyon	q_e (deneysel) (mmol/g)	k_1 (min ⁻¹)	q_e (teori) (mmol/g)	SSE	k_2 (g,mg ⁻¹ ,min ⁻¹)	q_e (teori) (mmol/g)	SSE	
500	1000	Pb2+	0,14	15,25	0,16	0,0007	325	0,16	0,0008	
100	1000		0,81	0,62	0,74	0,0161	1,08	0,80	0,0046	
20	1000		1,63	0,77	1,63	0,0355	0,76	1,71	0,0369	
50	500		0,74	4,62	0,77	0,0049	288	0,77	0,0050	
50	300		0,43	12,93	0,45	0,0026	1380	0,45	0,0027	
50	200		0,31	8,20	0,32	0,0005	519	0,32	0,0006	
50	100		0,14	6,14	0,13	0,0002	318	0,13	0,0002	
500	1000	Ni2+	0,65	1,35	0,61	0,0110	4,19	0,63	0,0036	
100	1000		1,60	1,26	1,51	0,0408	1,60	1,57	0,0113	
20	1000		2,66	0,34	2,51	0,1738	0,16	2,75	0,0715	
50	500		1,30	0,38	1,19	0,0412	0,41	1,32	0,0102	
50	300		0,98	0,41	0,89	0,0234	0,58	0,99	0,0059	
50	200		1,04	0,32	0,99	0,0111	0,37	1,13	0,0109	
50	100		0,64	1,64	0,66	0,0021	6,71	0,67	0,0029	
500	1000	Cu2+	0,32	16,74	0,36	0,0026	5000	0,36	0,0026	
100	1000		1,29	1,17	1,27	0,0297	1,7	1,33	0,0064	
50	500		0,88	1,39	0,84	0,0260	3,7	0,86	0,0284	
50	300		1,29	0,64	1,14	0,0732	0,7	1,24	0,0272	
50	200		0,87	1,29	0,89	0,0078	3,1	0,92	0,0047	
50	100		0,30	17,20	0,32	0,0020	150	0,32	0,0024	
500	1000		Ag+	0,19	14,42	0,24	0,0054	5000	0,24	0,0054
100	1000	1,43		11,29	1,44	0,0027	144,5	1,44	0,0027	
50	500	1,45		0,82	1,36	0,0272	1,1	1,44	0,0102	
50	300	0,60		9,09	0,69	0,0152	200	0,69	0,0156	
50	200	0,45		6,96	0,45	0,0002	261,8	0,45	0,0002	
50	100	0,15		9,62	0,15	0,0005	1000	0,15	0,0005	
50	180	MB+		0,14	0,93	0,13	0,00018	11,0	0,14	0,000415
50	82		0,10	0,80	0,09	0,00015	12,8	0,10	0,000018	
50	40		0,05	1,48	0,05	0,00001	66,4	0,05	0,000000	
50	19		0,02	2,57	0,02	0,00000	411,3	0,02	0,000001	
40	13		0,02	2,53	0,02	0,00000	733,1	0,02	0,000002	
30	13		0,03	1,88	0,03	0,00001	196,3	0,03	0,000008	
20	13		0,04	0,99	0,04	0,00001	39,2	0,04	0,000005	
10	13		0,07	0,62	0,07	0,00010	11,8	0,07	0,00008	

hızı artmakta ve süreç çok daha kısa sürede denge değerine ulaşmaktadır. Böylelikle, daha fazla kirlenici daha kısa sürede atık su içerisinde giderilebileceği için NaX nano-tanecığı metal iyonu gideriminde son derece elverişlidir.

3.1.2. Adsorbent miktarının etkisi (Effect of adsorbent dosage)

Bütün deneysel parametreler sabit tutularak adsorbent miktarının NaX performansına etkisi Şekil 3'de görülmektedir. Adsorbent miktarı 0,1 g'a kadar artırıldığında metal iyonu adsorpsiyonu artmış, bu değer üzerinde kurşun ve gümüş adsorpsiyonu azalırken, nikel ve bakır artışı devam etmiştir. Boya molekülü adsorpsiyonu için, 20 mg NaX miktarının yeterli olduğu görülmüştür. Kurşun ve gümüş için NaX verimliliğindeki azalma, doymamış adsorpsiyon bölgelerinin varlığından ve toplam yüzey alanını azaltma ve difüzyon yolunun uzamasına sebep olan taneciklerin topaklanmalarından kaynaklanıyor şeklinde açıklanabilir. Çözelti içindeki adsorbent miktarı yüksek olduğunda, adsorpsiyon verimliliğinin düşmesine sebep olan tanecikler arasındaki etkileşim, bazı adsorpsiyon bölgelerinin fiziksel olarak tıkanmasına yol açtığından dolayı daha önemli hale gelir. Bunlara ilave olarak, metal iyonu adsorpsiyonu tersinir olduğunda, tanecikler arasındaki etkileşim metal iyonlarının desorbe olmalarına sebep olabilir. Başlangıç metal derişimi, adsorbent miktarı, çözelti pH'ı ve sıcaklık gibi sistem kinetiği ve denge koşullarını etkileyen farklı çalışma parametreleri doğal ve modifiye edilmiş zeolitler kullanılarak nikel iyonlarının giderildiği sistemler için yoğun bir şekilde literatürde tartışılmıştır [29].

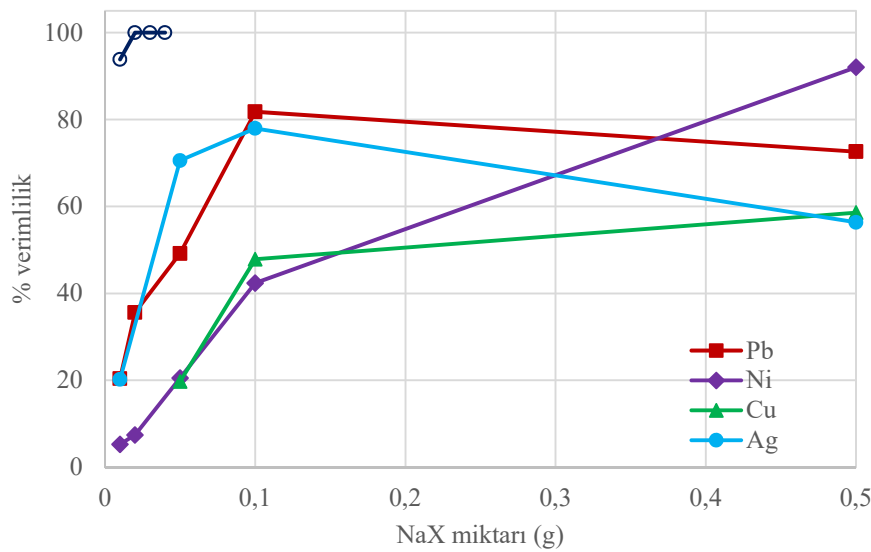
3.1.3. Kirlenici derişiminin etkisi (Effect of initial adsorbate concentration)

Şekil 4'de başlangıç kirlenici derişimlerinin NaX giderim verimliliği üzerindeki etkileri görülmektedir. Şekil 4'deki

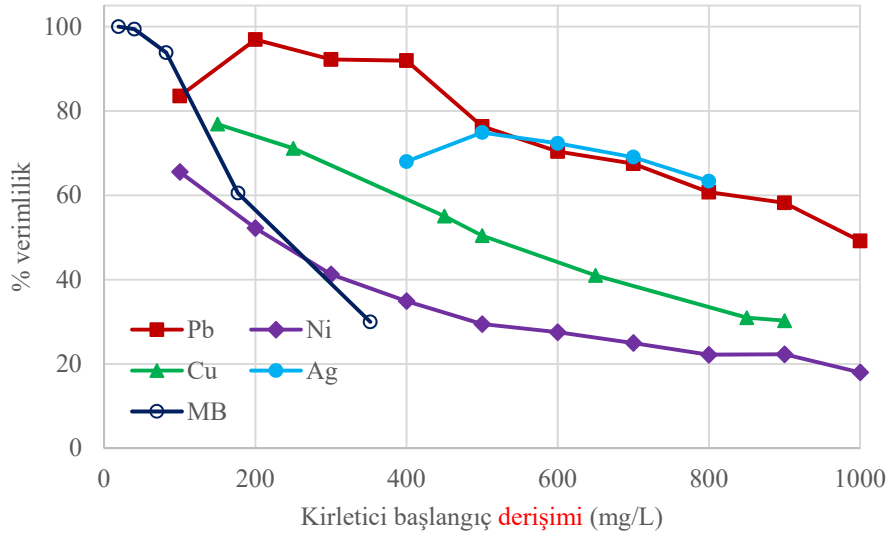
sonuçlar adsorpsiyon verimliliğinin çözelti derişimi arttıkça azaldığını göstermektedir, bu da çözelti derişimleri arttığında daha az elverişli aktif bölgelerin kaldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, kirlenici derişiminin artması çözelti pH'ının azalmasına ve dolayısıyla hidrojen katyonlarıyla yarışmalı adsorpsiyona sebep olmakta ve böylelikle kirlenici bileşenlerin NaX gözeneklerine girmesi engellenmiş olmaktadır.

3.1.4. Adsorpsiyon denge izotermeleri (Equilibrium adsorption isotherms)

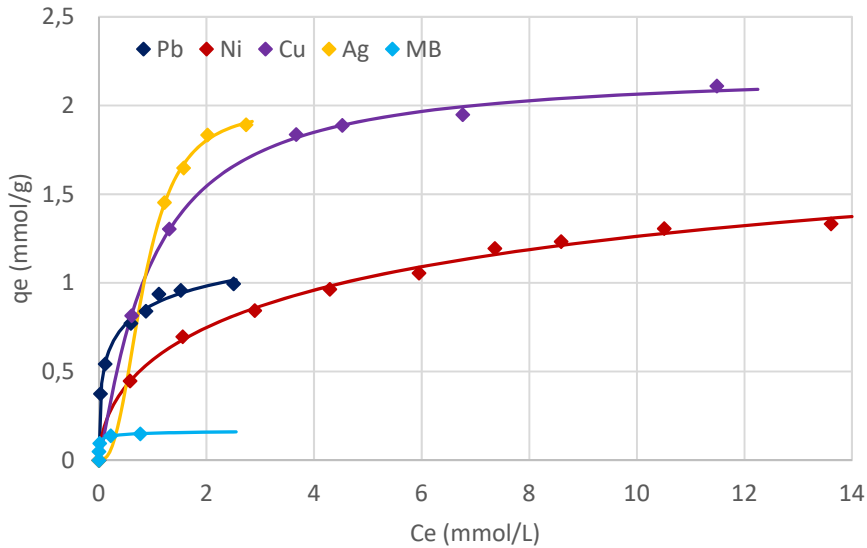
Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon sistemlerinin etkin bir şekilde tasarlanması için gereklidir ve genellikle bir izoterm denklemlerle tanımlanır. Kirlenici bileşenler için elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Sips model denklemleriyle analiz edildiler. Şekil 5, kirlenici katyonları için farklı başlangıç derişimlerinde ulaşılmış katı ve sıvı fazdaki denge değerlerini göstermektedir. Deneysel denge verilerinin doğrusal olmayan regresyon analizleri sonucu model parametreleri tespit edilmiştir ve Tablo 2'de listelenmiştir. Regresyon katsayılarına göre Sips izoterm model denkleminin deneysel denge verilerini diğer modellere göre daha iyi tanımladığı görülmüştür. Sips model denklemleri Langmuir ve Freundlich modellerinin bir kombinasyonudur ve bu yüzden düşük ve yüksek derişimlerde gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerini tanımlamada son derece başarılıdır. Moleküllerin tek tabaka halinde yüzeye adsorbe olduğu Langmuir modele göre tahmin edilen NaX nano-taneciklerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi $Ag^+ > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Pb^{+2} > MB^+$ şeklinde sıralanmaktadır. NaX'in metal iyonlarına karşı gösterdiği seçici adsorpsiyon sıralaması, literatürde mikron üstü zeolitik malzemelerle elde edilen sonuçlarla çelişmektedir [29]. Çözelti kimyası (pH, iyonik kuvvet, kirlenici konsantrasyonu vb.) ve adsorbentin doğası (aktif



Şekil 3. NaX miktarının kirlenici giderimlerine etkisi ($C_{kirlenici} = 1000$ ppm). (Effect of NaX amount on the removal of contaminants).



Şekil 4. Kirlenici başlangıç derişimlerinin NaX nanotanecek adsorpsiyon performansına etkileri ($m_{NaX}= 50\text{mg}$).
(Effect of initial concentrations of the contaminating cations on the adsorption performance of NaX ($m_{NaX}= 50\text{mg}$)).



Şekil 5. Kirlenici bileşenler için NaX nano-taneceklerin adsorpsiyon denge izotermeleri.
(Equilibrium adsorption isotherms of NaX for the contaminating species).

bölgelerin sayısı, konumu ve erişilebilirlikleri, tanecek boyutu vb.) adsorpsiyon verimliliğini ve dolayısıyla seçiciliği etkileyen en önemli parametrelerdir. Tablo 2’de hesaplanan değerler, EDX analizinden elde edilen birim kristal içerisindeki elementlerin miktarları göz önüne alındığında $\left(\frac{104 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol NaX}} \times \frac{1 \text{ mol NaX}}{16740,2 \text{ g NaX}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ mol Na}}\right)$ bir ve iki değerlikli metal katyonları için sırasıyla 6,21 ve 3,11 mmol/g NaX değerlerine ulaşamadığını göstermektedir. Deneysel ve teorik kapasiteler arasındaki farkın en büyük nedeni, yoğun yüzey enerjisine sahip nano-taneceklerin bir araya gelerek yığın oluşturması ile kirlenici bileşenlerin, adsorbentin aktif bölgelerinin tamamına ulaşmasının engellenmiş olmasıdır. Tablo 2’de hesaplanan adsorpsiyon

serbest enerji değişim değerleri, metal iyonlarının fiziksel adsorpsiyonla giderildiğini göstermektedir.

3.2. NaX Nano-taneceklerin Gerçek Atık Sudaki Performansları (Performances of NaX Nano-particles in Real Wastewater)

Manisa Organize Sanayi Atık Su Arıtma Tesisinden alınan atık su 45 μm ’lik membran filtre ile filtre edilmiştir. Örneklerin pH değeri 6,5 olarak ölçülmüştür ve metal içerikleri ICP-MS cihazı ile tespit edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3’de verilmiştir. Alkali ve toprak alkali metallere zengin içeriğe sahip numunede eser miktarda nikel ve kurşun metalleri tespit edilmiştir.

Tablo 2. Doğrusal olmayan regresyon analizleri sonucu her bir kirletici bileşen için elde edilen adsorpsiyon izotermi model parametreleri ve hata değerleri.

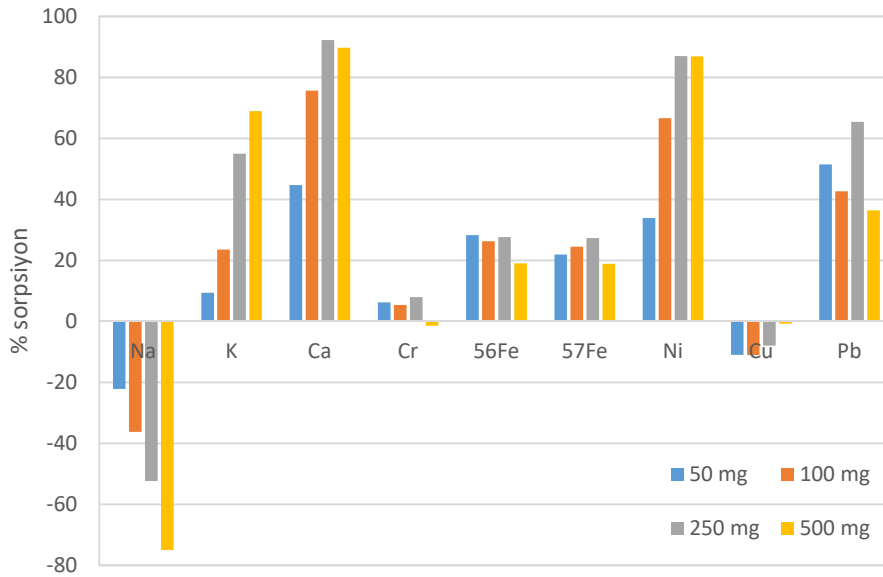
(Adsorption isotherms model parameters and error values of the contaminating cations estimated from non-linear regression analysis).

Katyonlar		Pb	Ni	Cu	Ag	MB
Langmuir	q _L	1,0	1,5	2,3	2,5	0,1
	K _L	14,2	0,5	1,0	1,1	496,6
	ΔG _{ads}	-23,84	-15,57	-17,33	-17,4	
	SSE	0,0269	0,0264	0,0058	0,0057	0,0010
	R ²	0,92	0,96	1,00	0,95	0,84
Freundlich	K _F	0,9	0,6	1,2	1,4	0,2
	n _F	4,7	3,0	3,7	3,2	6,9
	SSE	0,0071	0,0109	0,1152	0,0102	0,0002
	R ²	0,98	0,98	0,90	0,91	0,96
Sips	q _s	1,6	2,4	2,2	2,0	0,2
	K _s	1,8	0,1	1,0	1,2	87,9
	n _s	2,5	1,8	0,9	0,4	2,7
	SSE	0,0033	0,0053	0,0031	0,0013	0,0000
	R ²	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00

Tablo 3. Manisa Merkezi Atıksu Arıtma Tesisinden alınan numunenin metal iyonu içeriği.

(Metal contents of the sample taken from Manisa Central Wastewater Purification Facility).

Metal	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Cr (mg/L)	⁵⁶ Fe (mg/L)	⁵⁷ Fe (mg/L)	Co μg/L	Ni (mg/L)	Cu μg/L	Cd μg/L	Hg μg/L	Al (mg/L)	Sn μg/L	Pb μg/L
Atık Su Numunesi	336,7	40,6	61,6	2,1	5,5	6,2	1,8	2,7	814,5	0,3	<0,0	1,6	11,8	54,8

**Şekil 6.** Atık su içerisindeki metal derişimi yüzdelinin adsorpsiyon sonrası değişimi.

(Variation of the percentage of the metal concentrations in the wastewater after adsorption).

Şekil 6, gerçek atıksu içerisindeki farklı miktarlarda NaX nano-taneciklerin metal iyonlarını adsorplama yüzdeleri göstermektedir. Şekil 6'ya göre, adsorbent miktarı arttıkça çözeltiye geçen Na⁺ miktarı artmakta ve göreceli olarak kalsiyum, potasyum, nikel ve kurşun gibi metallerin adsorpsiyon yüzdeleri artmaktadır. Bu sonuçlara göre, ağır metallerin NaX tarafından adsorplanmalarını

engelleyebilecek kalsiyum ve potasyumun yoğun olarak bulunduğu atık su içerisindeki NaX'in kurşun ve nikel iyonlarını adsorplama kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Bakır iyonunun adsorplanmaması, NaX nano-taneciklerin adsorpsiyon davranışının veya çözelti içerisindeki katyon etkileşimlerinin tekli sistemdekine göre farklılık gösterebilmesinden kaynaklanıyor olabilir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Endüstriyel atık su içerisindeki ağır metal iyonlarının gideriminde adsorpsiyon en etkili yöntem olarak bilinmektedir. Taneciklerin, doğrudan kirletici bileşenlerle etkileşime girmesi, adsorpsiyon hızını artırır. Fakat gözeneklerde gerçekleşen ve difüzyona dayalı kütle transfer hızı, gözenekli ve büyük tanecikler için süreci kontrol eden aşamadır ve toplam arıtım için uzun sürelere gerek duyar. Gözeneklerde gerçekleşen kütle transferi hızını ve birim kütlede tutunan kirletici bileşenlerin miktarını artırabilmek ancak nano boyutlu adsorbentlerin üretilmesiyle mümkün olabilmektedir. Bu projede, daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve hızlarına ulaşılması için birçok kirleticiye karşı yüksek adsorpsiyon yeteneği olan zeolit nano-tanecikler sentezlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre, homojen dağılımlı yaklaşık 170 nm tanecik büyüklüğüne sahip saf FAU-NaX nano-tanecikleri elde edilmiştir. Projede üretilen NaX nano-taneciklerin, genel kirleticiler olarak bilinen kurşun, nikel, bakır, gümüş ve metilen mavisi boyar maddelerine karşı farklı çalışma koşullarında çekicilikleri belirlenmiştir. NaX nano-taneciklerin metal iyonlarına ve boyar maddeye karşı adsorpsiyon kapasitelerinin, literatürde rapor edilen mikron üstü boyuttaki zeolitik malzemelerle ulaşılan değerlere göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Başlangıç metal iyonu ve boyar madde derişimlerinin artırıldığı durumlarda, NaX sorpsiyon kapasitesi artmıştır ve kurşun, nikel, bakır, gümüş ve metilen mavisi için sırasıyla 0,99, 1,33, 2,11, 1,89 ve 0,15 mmol/g maksimum değerlere ulaşmıştır. MB'nin moleküler yapısı eliptik olup ancak iyi bir şekilde yönlendiği takdirde zeolit gözeneklere girebileceği ve ayrıca diğer metal iyonlarına göre daha fazla yer kaplamasından dolayı adsorpsiyon kapasitesi metal iyonlarından daha düşük elde edilmiştir. Sips izoterm model denklemi bütün kirleticiler için elde edilen deneysel denge değerlerini başarılı bir şekilde tanımlamıştır. NaX'in gerçek bir atık su içerisindeki ağır metal adsorpsiyon deneyleri, çözelti içerisinde kalsiyum ve potasyum iyon derişimlerinin yüksek olmasına rağmen, düşük derişimdeki kurşun ve nikeli yüksek oranda tutabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak, NaX nano-taneciklerin atık suların arıtılmasında etkili bir adsorbent olabileceği ve yüksek verimlilikte kullanılabileceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014-119 no'lu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı BAP birimine teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Babel S., Kurniawan T.A., Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.*, B97, 219-243, 2003.
2. Sorme L., Lagerkvist R., Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm, *Sci. Total Environ.*, 298, 131-145, 2002.
3. Aziz H.A., Adlan M.N., Ariffin K.S., Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone, *Bioresource Technol.*, 99, 1578-1583, 2008.
4. Kurniawan T.A., Chang G.Y.S., Lo W.H., Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.*, 118, 83-98, 2006.
5. Raposo F., De La Rubia M.A., Borja R., Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size, *J. Hazard. Mater.*, 165, 291-299, 2009.
6. Li Z., Wang G., Zhai K., He C., Li Q., Guo P., Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons, *Colloid Surface A*, 538, 28-35, 2018.
7. Mohd. R., Othman S., Rokiah H., Anees A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.*, 177, 70-80, 2010.
8. Alexander E. B., Evgeny V. G., Irina V. B., Anastassia E. K., Shilpi A., Alexey G. T., Vinod K. G., Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotox. Environ. Safe*, 148, 702-712, 2018.
9. Barakat M.A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater: a review, *Arab. J. Chem.*, in Press 2010.
10. Özge C., Devrim B., Semra Ü., Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff, *Desalination*, 259, 17-21, 2010.
11. Bose P., Bose M.A., Kumar S., Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide, *Adv. Environ. Res.*, 7, 179-195, 2002.
12. Karatas M., Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.*, 199/200, 383-389, 2012.
13. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J., Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 21-28, 2006.
14. Günay A., Arslankaya E., Tosun I., Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.*, 146, 362-371, 2007.
15. EL-Mekkawi D. M., Ibrahim F. A., Selim M. M., Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 1417-1422, 2016.
16. Ansari M., Aroujalian A., Raisi A., Dabir B., Fathizadeh M., Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method, *Adv. Powder Technol.*, 25, 722-727, 2014.
17. Zhan B.Z., White M.A., Lumsden M., Neuhaus J.M., Robertson K.N., Cameron T.S., Gharghoury M., Control of particle size and surface properties of crystals of NaX Zeolite, *Chem. Mater.*, 14, 3636-3642, 2002.

18. Taiji K., Iso Y., Isobe T., Fluorescent Ag⁺-exchanged zeolite nanoparticles with improved photoluminescence properties via X-ray irradiation, *J. Lumin.*, 196, 214–220, 2018.
19. Kiyomars Z., Raisi A., Aroujalian A., Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications, *J. Membr. Sci.*, 510, 270–283, 2016.
20. Okur M., Aktı F., C.I. asit vıyolet 90 metal-kompleks boyar maddesinin sulu ortamlardan sentetik ve doğal zeolit kullanılarak uzaklaştırılması, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 677-686, 2016.
21. Zhang G., Ren Z., Zhang X., Chen J., Nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxide: a novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions, *Water Res.*, 47, 4022–4031, 2013.
22. Shuang C., Li P., Li A., Zhou Q., Zhang M., Zhou Y., Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes, *Water Res.*, 46, 4417–4426, 2012.
23. Zhao F., Repo E., Yin D., Sillanpää M.E., Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by a novel EGTA-modified chitosan material: kinetics and isotherms, *J. Colloid Interface Sci.*, 409, 174–182, 2013.
24. Repo E., Warchol J.K., Kurniawan T.A., Sillanpää M.E.T., Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA-and/or DTPA-modified chitosan: kinetic and equilibrium modeling, *Chem. Eng. J.*, 161, 73–82, 2010.
25. Liu, Y., Is the free energy change of adsorption correctly calculated?, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1981–1985, 2009.
26. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, 8th ed. W.H. Freeman and Company, New York, 2010
27. Fathizadeh M., Aroujalian A., Raisi A., Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process, *J. Membr. Sci.*, 375, 88–95, 2011.
28. Nibou D., Mekatel H., Amokrane S., Barkat M., Trari M., Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 173, 637–646, 2010.
29. Malamisa 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.
30. Rad L. R., Momeni A., Ghazani B. F., Irani M., Mahmoudi M., Noghreh B., Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent, *Chem. Eng. J.*, 256, 119–127, 2014.
31. Kragovic M., Dakovic A., Markovic M., Krstic J., Gattac G.D, Rotirotic N., Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified Zeolite, *Appl. Surf. Sci.*, 283, 764–774, 2013.
32. isa M., Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment, *Powder Technol.*, 294, 338–347, 2016.