



# Kahramanmaraş Sutcu Imam University

## Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 11.10.2017  
Kabul Tarihi : 19.03.2018

Received Date : 11.10.2017  
Accepted Date : 19.03.2018

### Potasyum Permanganat Kaplı Zeolit ve Demir Oksit Kaplı Zeolitle Metil Oranjın Adsorpsiyon Çalışmaları

#### Adsorption of Methyl Orange onto Iron Oxide Coated Zeolite/ Potassium Permanganate Coated Zeolite

Dilek GÜMÜŞ<sup>1\*</sup>, Fatih GÜMÜŞ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sinop Üniversitesi, Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığı, 57010 Sinop-Türkiye

<sup>2</sup> Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 57000 Sinop, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Dilek Gümüş, [dilek.gumus@gmail.com](mailto:dilek.gumus@gmail.com)

#### ÖZET

Bu çalışmada sulu çözeltiden potasyum permanganat kaplı zeolit (PMKZ) ve demir oksit kaplı zeolit (DKZ) kullanarak metil oranjın adsorpsiyonla giderimi araştırılmıştır. Adsorbanlar SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve EDX (enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi) ile karakterize edilmiştir. Temas süresi, adsorban dozu, başlangıç pH ve başlangıç kirlenici konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve belirlenen optimum koşullarda denge ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Metil oranj molekülleri DKZ ve PMKZ tarafından düşük pH'da başarılı bir şekilde adsorplanmıştır. Adsorpsiyon kinetikleri yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece, intrapartiküler difüzyon ve Elovich kinetik modelleri ile test edilmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotherm modellerinde değerlendirilmiştir. Her iki adsorban için de adsorpsiyonun Langmuir izotherm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi DKZ için 12,6 mg g<sup>-1</sup>, PMKZ için 14,3 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Reaksiyon kinetikleri yalancı- birinci derece reaksiyon kinetiği ile uyum göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, metil oranj, demir kaplı zeolit, potasyum permanganat kaplı zeolit, denge ve kinetik

#### ABSTRACT

Removal of methyl orange from aqueous solution onto iron oxide coated zeolite (ICZ) and potassium permanganate coated zeolite (MCZ) were investigated. The adsorbents was characterized using EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) and SEM (Scanning Electron Microscopy) images. The effect of various parameters such as initial dye concentration, contact time, adsorbent dose and initial solution pH was examined. The adsorption studies include both equilibrium adsorption isotherms and kinetics. Several isotherm models were investigated and the adsorption isotherm data were best represented by the Langmuir isotherm model and Langmuir monolayer adsorption capacities of ICZ and MCZ were 12,6 mg g<sup>-1</sup>, 14,3 mg g<sup>-1</sup>, respectively. The kinetic data were well described by the pseudo-first order kinetic model. The mechanism of the adsorption process was determined from the intraparticle diffusion model.

**Keywords:** Adsorption, metil oranje, iron oxide coated zeolite, potassium permanganate coated zeolite, isotherm and kinetic

## 1. GİRİŞ

Tekstil, deri boyama, kâğıt, ilaç, gıda sanayi ve kozmetik gibi birçok sanayi dalında pigmentler, boyalar ve çeşitleri kullanılmakta ve buna bağlı olarak organik içeriği ve süspanse katı madde içeriği yüksek, geniş pH aralığında (2-12), biyolojik parçalanabilirliği düşük, yoğun renk içeren atıksular üretilmektedir. Çoğunluğu yıkama ve boyama prosesi sonucu oluşan tekstil sanayinden gelen atıksular diğer sanayi dallarından kaynaklanan atıksulardan farklı olarak renk içeriklerinden dolayı deşarj edilen alanda ışığın geçişini engelleyebilmekte ve ortamın estetik görünümünü bozmanın da ötesinde çözünmüş oksijen miktarının düşmesine ve ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmakta aynı zamanda suyun yeniden kullanımına da olanak vermemektedir. Ayrıca boyları ağız yoluyla solunmak toksik olduğu gibi cilt ve göz tahrişine sebep olmakta ve cilt hassasiyetine bağlı olarak karsinogenisiteye yol açmaktadır. Özellikle boyama prosesinde ve araştırma laboratuvarlarında fazla miktarda kullanılan metil oranj gibi suda çözünebilir azoboyalar su ortamında aromatik aminlerin oluşumunu sağlayarak kanserojenik ürünlerin oluşumuna neden olmakta ve bütün bu sebeplerden dolayı sakıncalı türden kirlenici olarak değerlendirilmektedir. (Tayyebeh ve ark., 2013; Özyonar ve Karagözoğlu 2012; Karakoç, 2010).

Tekstil atıksularının arıtılmasında adsorpsiyon, koagülasyon, ileri oksidasyon prosesleri ve çeşitli membran ayırma teknikleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında adsorpsiyon atık suyun içinde bulunan tehlikeli inorganik / organik kirleticilerin azaltılması için gelişmiş atıksu arıtımının en etkin süreçlerinden biridir. Boyar maddeler gibi çözünmüş organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında yüksek kaliteli çıkış suyu sağladığından dolayı tercih edilmektedir. Zeolit, kitosen ve kil gibi bazı doğal malzemeler alternatif düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılmaktadır ancak bu malzemelerin sorpsiyon kapasiteleri çoğu zaman sentetik ve modifiye adsorbanlardan daha düşük olmaktadır. Bu nedenle son dönemde bu adsorbanların yüzeylerini metal oksitler ve çeşitli modifikasyonlar kullanarak adsorpsiyon kapasitelerini geliştirmek gündeme gelmiştir (Zou ve ark., 2009). Doğal zeolitin adsorpsiyon kapasitesinin boya gideriminde son derece düşük olduğu literatürde belirtilmiştir (Meshko ve ark., 2001; Armağan B, 2004; Özdemir ve ark., 2004). Mangan oksit kaplı sepiyolit kristal viyole adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Metilen blue ve metil oranj adsorpsiyonu zeolitle ve demir oksit kaplı zeolitle denenmiş ve demir oksit kaplı zeolitin doğal zeolitten daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir (Zou ve ark., 2009; Zou, 2009; Zhao ve ark., 2012). Bilindiği kadarıyla potasyum permanganat kaplı zeolit ile ilgili literatürde henüz bir çalışmaya rastlanmamıştır.

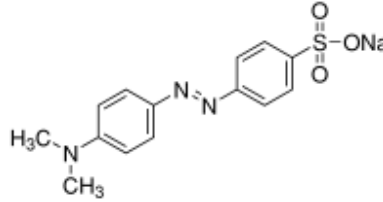
Bu çalışmanın amacı potasyum permanganat kaplı zeolit (PMKZ) ve demir oksit kaplı zeolitle (DKZ) sulardan adsorpsiyonla metil oranj giderimini araştırmak ve deneysel verilerle adsorpsiyon denge ve k

inetik çalışmalarını yapmaktır.

## 2. MATERYAL METOT

### 2.1 Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup kullanılan boya şekil 1’de verilmiştir. Boya çözeltilerinin başlangıç ve son konsantrasyonları UV visible spektrofotometrede (Thermo Genesys 10 UV-Vis spectrophotometer) 507 nm’de ölçülmüştür. Boya çözeltilerinin pH ayarlamaları için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır (Eutech CyberScan PC 500). Boya çözeltileri deiyonize su ile hazırlanan 1000 mg/L’lik stok çözeltiden gerekli konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır. Adsorbanların pHPZC değerleri kütle titrasyon metodu ile belirlenmiştir. Morfolojik analizler Taramalı Elektron Mikroskobu (QUANTA 400F Field Emission SEM) ile EDX analizleri VEGA II XMU ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Metil Oranj

### 2.2 Demir Oksit Kaplı Zeolitin (DKZ) Hazırlanması

Kaplamada kullanılacak zeolitler Manisa/Gördes yöresinden temin edilmiş olup önce öğütülerek +45-35 mesh parçacık boyutlarında elenmiş daha sonra hazırlanan numuneler FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ile muamele edilmiştir. Bu işlemler için 0,5 M Fe (III) ve 3 M NaOH ve 1 N HCl çözeltisi hazırlanmıştır. İlk olarak 50 g malzeme yüzeyi modifikasyona hazırlamak ve aktif yüzeylerin oranını artırmak amacıyla 1 N’lik HCl çözeltisinde pH 1’de 24 saat bekletilmiştir. Asitte 24 saat beklemiş olan malzemeler distile deiyonize su (DDS) ile birkaç kez yıkanmış ve malzemedeki suyu uzaklaştırmak için etüvde 105±1 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Hazırlanan demir klorür çözeltisine pH 9.5±1 olana kadar 3 M’lik NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda yüksek hızda (300rpm) 5 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından malzemeler cam erlene alınmıştır. Hazırlanan koyu renkli çökelekler içeren çözelti malzemelerin yüzeyi kapanana kadar (~100 mL) erlene ilave edilmiş ve sıcaklık kontrollü bir çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. 60±1 °C’de 200 rpm’de 24 saat karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra malzemedeki suyu uzaklaştırmak için etüvde 105±1 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan malzeme defalarca saf su ile yıkanarak 60 ± 1 °C 24 saat kurutulmuş ve kaplanan malzemeler koyu renk şişelerde oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. (Lai ve Chen, 2001, Lai ve ark., 2000 ; Kitiş ve ark., 2007). F

### 2.3 Potasyum Permanganat Kaplı Zeolitin (PMKZ) Hazırlanması

Kaplamadan önce zeolitin sodyum formuna dönüştürülebilmesi için 24 saat boyunca 30 g zeolit 500 ml 1M NaCl solüsyonu ile muamele edilmiştir. 24 saatlik periyot sonunda zeolit suspansiyonu birkaç kez distile su ile yıkanarak filtre edilmiştir. Filtrasyon işleminden sonra kaplanacak zeolitten suyun uzaklaştırılması için 100 °C ‘lik kurutma fırınında 24 saat bekletilmiştir.

Adsorban hazırlanırken, mangan oksit koloidlerinin Na-zeolit yüzeyine çöktürülmesi için modifiye edilmiş bir indirgenme yönteminden yararlanılmıştır.



Kurutulan Na-zeolit numuneleri, bir beher içine konulan 90 °C'de ısıtılmış potasyum permanganat solüsyonunun üzerine eklenmiş ve ardından damla damla hidroklorik asit (37,5%,  $W_{\text{HCl}}=W_{\text{H}_2\text{O}}$ ) ilave edilmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra süspansiyon filtrelenmiş, DDS kullanarak defalarca yıkanmış (serbest potasyum ve klorür iyonlarını çıkarmak için), 100 ° C'de fırında 24 saat kurutularak kullanım için bir polietilen şişede saklanmıştır. (Taffarel ve Rubio, 2009; Taffarel ve Silvio, 2010).

## 2.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde temas süresi( 0-120 dakika), pH (3-11), başlangıç boya konsantrasyonu (10–50 mg/L), adsorban dozajı (0,1-5 g/100mL) gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırıldı. Belirlenen sürenin sonunda santrifüjlenerek UV ölçümleri yapıldı. Belirlenen optimum koşullarda denge ve kinetik deneyleri yapıldı.

Adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki denklemlerle (2, 3) belirlendi.

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/M \quad (2)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/M \quad (3)$$

$C_0$  : Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L),

$C_e$  : Denge boya konsantrasyonu (mg/L),

$C_t$  : t anındaki boya konsantrasyonu (mg/L),

V: Çözelti hacmi (L),

m : Adsorban kütlesi (g)

## 2.5 Teori

### 2.5.1 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon denge zamanına ulaştığı zaman adsorplanan moleküllerin katı ve sıvı faz arasındaki dağılımını gösteren izoterm adsorpsiyon proseslerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Adsorbe olan moleküllerin sıvı fazdan ayrılarak adsorban yüzeyine tutunmasının en iyi şekilde açıklanması, sıvı ve katı fazın dengeye ulaşma ayrımının doğru tanımlanmasına bağlıdır (Allen ve ark., 2004). Bu nedenle dengeye ulaşması ile ilgili bulgular adsorpsiyon prosesini tanımlamada önemlidir. Genel olarak iki parametrelili adsorpsiyon izotermi lineer forma dönüştürülür ve parametreler grafik veya lineer regresyon yöntemiyle hesaplanabilir. Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler literatürde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygulanmıştır. Deney sonuçlarıyla en iyi uyum gösteren Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir. Doğrusal formülü aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$C_e/q_e = 1/K_L q_m + C_e/q_m \quad (4)$$

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derisimi (mg/L)

$q_e$  : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg g<sup>-1</sup>)

$q_m$  : Adsorpsiyon kapasitesi (mg g<sup>-1</sup>)

$K_L$  : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/mg)

$C_e/q_e$ 'ye karşılık  $C_e$  çizilirse, kayma miktarı  $1/K_L q_m$  eğim ise  $1/q_m$  olur.

Langmuir izoterminin adsorpsiyon sistemine uygulanabilirliği denge parametresi olarak tanımlanan  $R_L$  kullanılarak incelenebilir.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (5)$$

$R_L$  değerlerinin 0 ile 1 arasında yer alması adsorpsiyonun uygunluğunu belirtir.

Freundlich adsorpsiyon izotermi denklem 6'da verilen doğrusallaştırılmış matematiksel denklem ile ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e, \quad (6)$$

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derisimi (mg/L)

$q_e$  : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg g<sup>-1</sup>)

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu

$K_F$  : Adsorpsiyonun kapasitesine bağlı sabit (mg<sup>1-1/n</sup> L<sup>1/n</sup> g<sup>-1</sup>)

Temkin adsorpsiyon izoterm denklemini aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$q_e = RT/b_T \ln A_T + RT/b_T \ln C_e \quad (7)$$

$A_T$ : Temkin sabiti (Lg<sup>-1</sup>)

$b_T$ : Temkin sabiti (J mol<sup>-1</sup>)

$R$ : İdeal gaz sabiti (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

$T$ : Mutlak sıcaklık (K)

### 2.5.2 Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon mekanizması kesikli olarak yapılan deney sonuçları ile yalancı- birinci derece, yalancı-ikinci derece, interpartiküler difüzyon ve elovich kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Deney sonuçlarıyla en iyi uyum gösteren yalancı birinci derece kinetik model denklemi (8) ve interpartiküler difüzyon modeli denklemi (9) şu şekilde ifade edilmiştir (Kaur ve ark., 2015).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - [(k_F/2.303) \cdot t] \quad (8)$$

Burada  $q_t$ ,  $t$  süresi sonunda adsorplanan miktar;  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) adsorpsiyon kapasitesi,  $k_F$  (dk<sup>-1</sup>) yalancı birinci derece hız sabiti,  $t$  temas süresi (dk)''.

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (9)$$

Burada  $q_t$ ,  $t$  süresi sonunda adsorplanan miktar;  $k_{id}$ , intrapartiküler difüzyon hız sabiti (mg/g·dak<sup>1/2</sup>);  $C$ , kayım noktasıdır.

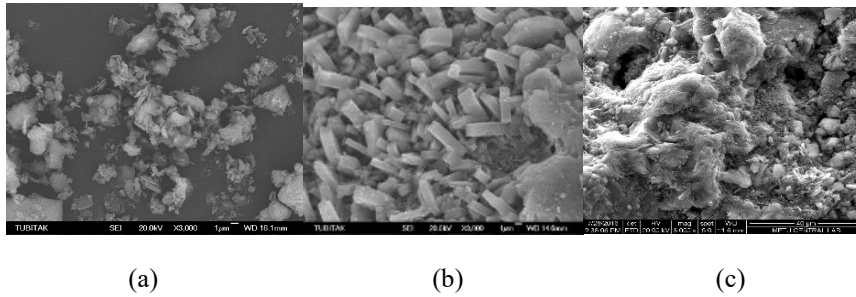
Gözenekli bir adsorban için, birinci aşama yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği en hızlı basamaktır. İkinci aşama hızı belirleyen partikül içi difüzyonun gerçekleştiği basamaktır. Son basamak partikül içi difüzyon hızının oldukça düştüğü ve en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşıldığı basamaktır.

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

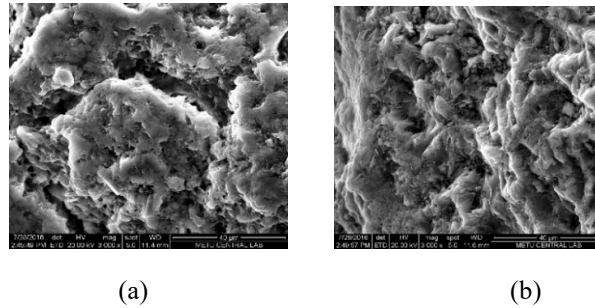
#### 3.1 Adsorbanların Karakterizasyonu

##### 3.1.1 SEM-EDX ve XRD çalışmaları

Ham zeolit, DKZ ve PMKZ'nin SEM (x3000) görüntüleri sırasıyla Şekil 2(a, b, ve c)'de verilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra adsorbanların yüzey morfolojileri Şekil 3 (a ve b) 'de görülmektedir. Zeolit numuneleri demir oksitle kaplamadan sonra koyu kırmızı potasyum per manganat kaplamasından sonra koyu gri bir renk almıştır. Kaplama işlemi sırasında oluşan mikron ölçeğindeki yeni demir oksit ve mangan oksit kümeleri DKZ ve PMKZ yüzeylerinde görülmektedir. Zeolitler doğal olarak negatif yüklüdür ve oksit yüzeylerin pozitif yükünden dolayı zeolitlerin yüzey özellikleri değişmiştir (Summer, 1965; gordes zeolit, 2016).



Şekil 2. SEM görüntüleri (a) Doğal zeolit (b)DKZ (c) PMKZ



Şekil 3. Metil oranj adsorpsiyonundan sonra SEM görüntüleri (a) DKZ (b) PMKZ

Ham zeolit ve kaplanmış zeolitlere ait EDX sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Doğal zeolitinin mangan (Mn, %0,02) ve demir içeriği (Fe, %0,78), DKZ yüzeyinde; Fe (%11,88) ve PMKZ yüzeyinde, Mn (%4,60) olarak artış göstermiştir. EDX sonuçlarına göre ham zeolitinin yüzeyindeki demir ve mangan oksit kaplamalar gerçekleşmiştir. Ham ve kaplanmış zeolitler için XRD analizlerinde kristal yapıdaki manganoksit veya demiroksit formlarına rastlanamamıştır(Khan ve ark., 2015).

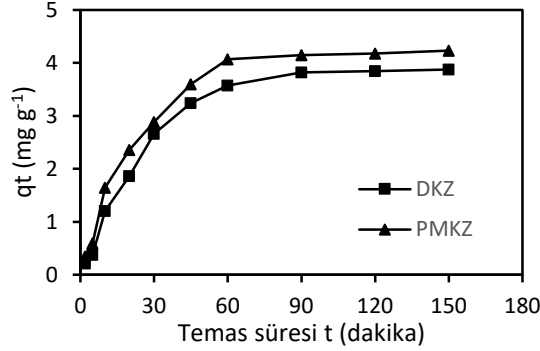
Çizelge 1. Ham ve Kaplanmış zeolitlere ait EDX sonuçları

	Zeolit	Demir Kaplı Zeolit (DKZ)	PotasyumPermanganat Kaplı Zeolit (PMKZ)
Elements	(%)	(%)	(%)
Al	8,16	5,16	6,91
Fe	0,78	11,88	2,97
K	2,96	1,11	7,28
Mn	0,02	0,12	4,6
Na	0,71	1,16	0,73
O	49,97	48,51	43,08

Si	37,40	32,06	34,43
----	-------	-------	-------

### 3.2 Denge Zamanının Belirlenmesi

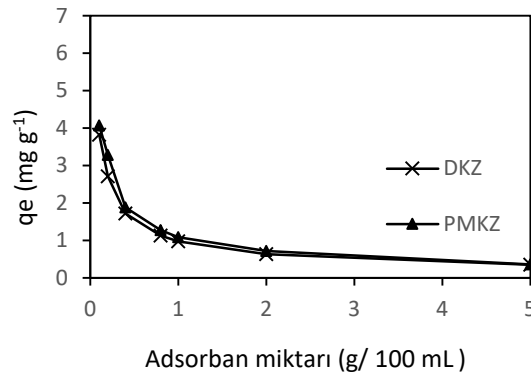
Adsorpsiyon sürecinde denge zamanını belirlemek için DKZ ve PMKZ'nin metil oranj ile adsorpsiyonunda 0-150 dk. zaman aralığında deneyler yapılmıştır. Temas süresinin artmasıyla metil oranj giderimi de artmıştır. DKZ için 90 dk. sonrasında ve PMKZ için 60 dk. sonrasında adsorpsiyon kapasitesinde yani metil oranj gideriminde kayda değer bir değişim olmadığı için denge süresi DKZ için 90 dk., PMKZ için 60 dk. olarak belirlenmiştir. 30 mg/L metil oranj konsantrasyonu için denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi pH 6,5'da DKZ için 3,82 mg/g belirlenmişken PMKZ için 4,07 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. DKZ ve PMKZ'nin metil oranj ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi ( $C_0$ : 30 mg/L, adsorban miktarı: 0,1 g/100 mL, başlangıç pH: 6,5, karıştırma hızı: 150 rpm)

### 3.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biri de adsorban miktarıdır. Denge süresi boyunca uygulanan farklı adsorban miktarlarının (0,1-5 g/100mL) etkisi Şekil 5 'te görülmektedir. Her iki adsorban için de adsorban miktarı arttıkça, aktif sitelerin artışına bağlı olarak, giderim verimi artmış ancak adsorban miktarının artırılması etkili yüzey alanının azalmasına sebep olarak, birim adsorban miktarına göre adsorplama kapasitesini azaltmıştır (Hussin ve ark., 2015; Dawood ve Sen, 2012).



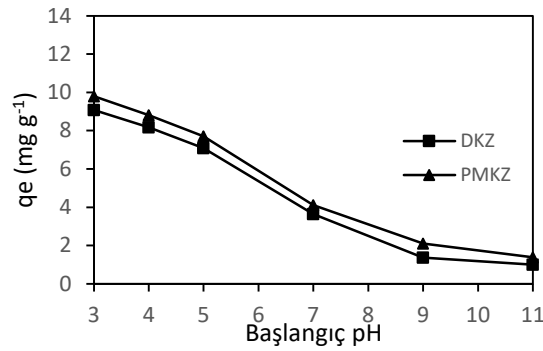
Şekil 5. DKZ ve PMKZ'nin metil oranj ile adsorpsiyonunda adsorban miktarlarının etkisi ( $C_0$ : 30 mg/L, başlangıç pH: 6.5 and karıştırma hızı: 150 rpm, t:90 dk (DKZ), t:60 dk (PMKZ))

30 mg/L metil oranj konsantrasyonu için 0,1g/100mL adsorban miktarındaki adsorpsiyon kapasitesi DKZ için 3,81 mg/g 'dan 5 g/100mL adsorban miktarı için 0,35 mg/g'a azalmıştır. Benzer şekilde PMKZ dozajı 0,1'den 5 g/100 mL 'ye çıktığında adsorplama kapasitesi 4,06 mg/g 'dan 0,36 mg/g'a azalmıştır. Bundan sonraki deneylere her iki adsorban için de 0,1 g/100mL ile devam edilmiştir.

### 3.4 Başlangıç pH'nın Etkisi

Çözelti pH'sı genellikle, adsorbanın yüzey yükünü, iyonizasyon derecesini ve moleküllerin veya iyonların türlerini belirlediğinden, atıksudan renk giderimini etkileyen en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilmiştir (Güler ve ark., 2016). Metil oranjin adsorpsiyonu DKZ ve PMKZ'ye adsorpsiyonda Şekil 6'da görüldüğü gibi pH artışı ile azalmıştır. Metil oranjin adsorpsiyon kapasiteleri, pH değerinin 3'ten 11'e yükselmesiyle DKZ ile adsorpsiyonunda 9,08'den 1,01 mg g<sup>-1</sup>'e PMKZ ile adsorpsiyonunda 9,79'dan 1,39 mg g<sup>-1</sup>'a, düşmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine her iki adsorban ile de pH 3'te ulaşılmıştır.

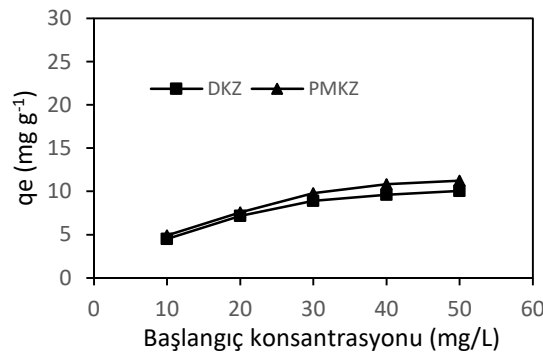
DKZ ve PMKZ için pHPZC değerleri sırasıyla 4.02±0.2 ve 3.12±0.2 olarak belirlenmiştir. Çözeltideki pH artışı ile birlikte adsorbanların yüzeyindeki protonlaşma azalmış, anyonik metil oranjin molekülleri ile negatif yüklenen adsorban yüzeyleri arasında itme oluşmuş bu durum da difüzyon ve adsorpsiyonun gecikmesine neden olarak adsorplanma kapasitesini düşürmüştür. Literatürde de metil oranjin adsorpsiyonunda en iyi giderimin sıklıkla düşük pH koşullarında elde edildiği belirtilmektedir (Tanhaei ve ark., 2015; Jiang ve ark., 2012; Mittal ve ark., 2007).



Şekil 6. DKZ ve PMKZ'nin metil oranjin ile adsorpsiyonunda çözelti pH'sının etkisi (C<sub>0</sub>: 30 mg/L, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL, karıştırma hızı: 150 rpm)

### 3.5 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç kirletici konsantrasyonu sıvı ve katı fazlar arasındaki kütle transfer direncini aşmak için adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır. Şekil 7'de görüldüğü gibi denge zamanında 5 farklı başlangıç konsantrasyonunun (10-50 mg/L) etkisi çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi düşmüş ancak konsantrasyondaki artış kütle transferindeki itici gücün artışıyla, birim kütle başına adsorplanan boya miktarını artırmıştır. Literatürde benzer sonuçlar bildirilmiştir (Mekatel E.H. ve ark., 2015; Hussin ve ark., 2015).



Şekil 7. DKZ ve PMKZ'nin metil oranjin ile adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi (C<sub>0</sub>: 10-50 mg/L, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 3, karıştırma hızı: 150 rpm)

### 3.6 Adsorpsiyon İzotermi

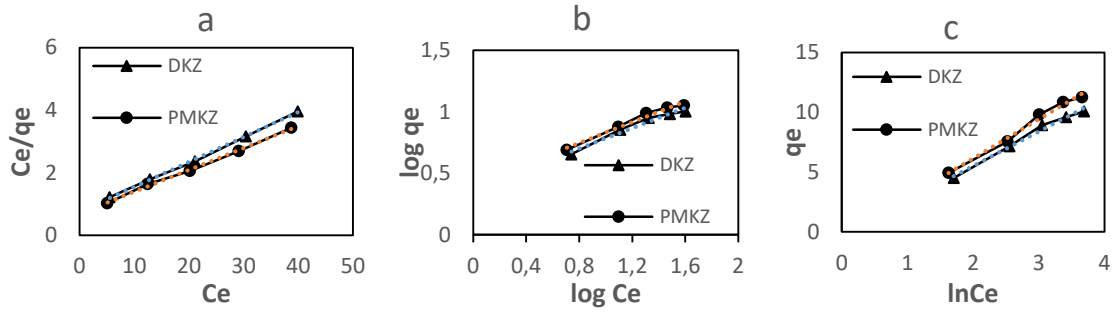
Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştığında moleküllerin katı ve sıvı faz arasındaki dağılımını gösterir. İzoterm verileri tasarım amacıyla kullanılacak uygun modelin bulunması için önemlidir.

Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan üç izoterm modeli kullanılarak izoterm verileri incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Modellere ait grafikler Şekil 8 ve Şekil 9'da, hesaplanan değerler Çizelge 2'de gösterilmiştir. Yüksek korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ve düşük RMSE (ortalama hata kareleri kökü) verileri dikkate alınarak model performansları değerlendirilmiş ve Langmuir izoterm verilerinin her iki adsorban için de en iyi performansı sağladığı görülmüştür (Mekatel ve ark., 2015; Zhu ve ark., 2011; Chen ve ark., 2011).

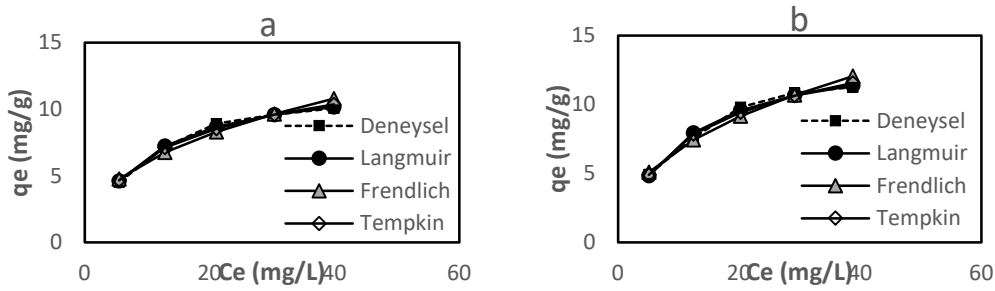
Çizelge 2. Denge model parametreleri

İzoterm parametreleri	DKZ	PMKZ
Langmuir		
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	12,58	14,33
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,1051	0,0999
$R^2$	0,9986	0,9965
$R_L$	0,241	0,2502
RMSE	0,13	0,22
Freundlich		
$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	2,36	2,55
1/n	0,413	0,424
$R^2$	0,9627	0,9766
RMSE	0,47	0,48
Temkin		
A (L mg <sup>-1</sup> )	1,087	1,134
B (J mol <sup>-1</sup> )	8,49	7,46
$R^2$	0,9873	0,9875
RMSE	0,23	0,26





Şekil 8. Doğrusal denge model grafikleri a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin

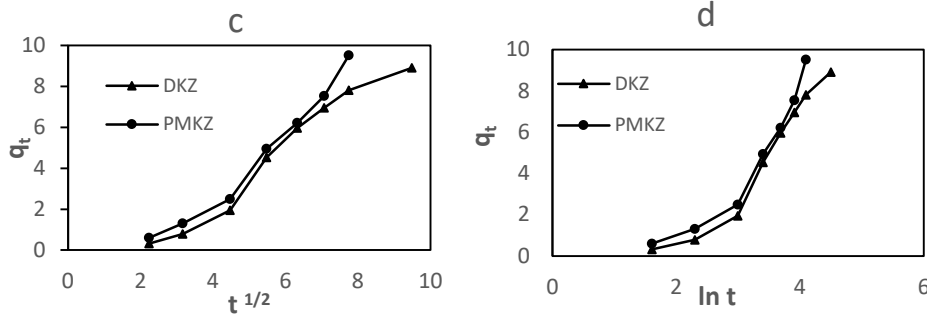


Şekil 9. Adsorpsiyon izotermeleri a) DKZ b) PMKZ

### 3.7 Adsorpsiyon Kinetikleri

Çizelge 3. Kinetik model parametreleri

Kinetik parametreler	DKZ	PMKZ
<b>Yalancı- birinci derece</b>		
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	12,52	11,76
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0378	0,0332
$R^2$	0,9712	0,9680
<b>yalancı-ikinci derece</b>		
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,65	23,09
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0016	0,0002
$R^2$	0,6789	0,6345
<b>interpartiküler difüzyon</b>		
$k_{id}$	1,4850	1,4835
$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3,75	2,26
$R^2$	0,9706	0,9698
<b>Elovich</b>		
$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	21,29	20,94
$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,3125	0,2885
$R^2$	0,9055	0,8884



Şekil 10. Doğrusal kinetik model grafikleri a) yalancı-ikinci derece b) yalancı-ikinci derece c) interpartiküler difüzyon d) Elovich

Metil oranjin adsorpsiyon verilerine uyarlanan yalancı birinci derece kinetik model ve interpartiküler difüzyon modeli her iki adsorban ile de diğerlerine göre yüksek regreasyon katsayısına sahiptir. Nispeten büyük tanecik boyutuna sahip modifiye edilmiş adsorbanlarda tanecik içi taşınımın etkin olması olası bir durumdur. Bu verilere göre her iki adsorban için de tanecik içi difüzyonun etkin olduğu söylenebilir (Tanyıldızı, 2017).

### 3.8 Kıyaslama Çalışması

Çizelge 4'te Metil oranjin giderimi için literatürde yer alan farklı adsorbanlarla bizim çalışmalarımızın kıyaslandığı tablo görülmektedir. Potasyum Permanganat Kaplı Zeolit ve Demir Oksit Kaplı Zeolit'in diğer adsorbanlarla rekabet edebilecek düzeyde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4. Çeşitli adsorbanların metil oranjin giderim kapasiteleri

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referances
Sorel's cement	23,2	Gamal ve ark., 2015
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mixed-oxides	26,5	Arshadi ve ark., 2013
Carbon nanotube	54,8	Zhao ve ark., 2013
Modified montmorillonite	24,0	Chen ve ark., 2011
Bottom Ash	3,62	Mittal ve ark., 2007
De-Oiled Soya	16,66	Mittal ve ark., 2007
Potasyum Permanganat Kaplı Zeolit	14,3	Bizim çalışmamız
Demir Oksit Kaplı Zeolit	12,6	Bizim çalışmamız

## 4. SONUÇLAR

DKZ ve PMKZ'nin metil oranjin gideriminde temas süresinin, adsorban miktarının, başlangıç konsantrasyonunun ve pH'nın bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon performansları değerlendirilmiştir. Toksik metil oranjin molekülleri DKZ ve PMKZ tarafından düşük pH'da başarılı bir şekilde adsorplanmıştır. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Her iki adsorban için de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Reaksiyon kinetikleri yalancı- birinci derece reaksiyon kinetiği ile uyum göstermiş ayrıca tanecik içi difüzyon modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Her iki adsorbanın da adsorplama kapasitesi pH artışına bağlı olarak azalmış ve en iyi performansı pH 3'te gerçekleşmiştir. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi DKZ için 12,6 mg g<sup>-1</sup>, PMKZ için 14,3 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. İki adsorban için de birbirine benzer sonuçlar elde edilmekle beraber demir kaplı zeolitin 90 dakikada, potasyum

permanganat kaplı zeolitin ise 60 dakikada dengeye ulaştığı düşünülürse potasyum permanganat kaplı zeolitin daha kısa sürede daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Her iki adsorbanın de metil oranj adsorpsiyonunda alternatif modifiye edilmiş adsorbanlar olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

## 5. KAYNAKLAR

Allen, S. J., Gordon M., John F. P., (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of colloid and interface science* 280. 2, 322-333.

Armağan B., Mustafa T., (2004). Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 170.1, 33-39.

Arshadi, M., Vahid, F. S., Salvacion, J. W. L., & Soleymanzadeh, M. (2013). A practical organometallic decorated nano-size SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed-oxides for methyl orange removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 280, 726-736.

Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H., & Xia, Z. (2011). Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1150-1158.

Dawood S., Sen T. K., (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *water research* 46, 1933-946.

El-Gamal, S. M. A., Amin, M. S., & Ahmed, M. A. (2015). Removal of methyl orange and bromophenol blue dyes from aqueous solution using Sorel's cement nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1702-1712.

Guler U. A., Ersan, M., Tuncel, E., Düğenci, F., (2016). Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina* sp. *Process Safety and Environmental Protection*, 99; 194-206.

Hussin Z. M., Talib N., Hanafiah M. A. K. M., Khalir Wan K. A. W. M., (2015). Methylene Blue Adsorption onto NaOH Modified Durian Leaf Powder: Isotherm and Kinetic Studies. *American Journal of Environmental Engineering*. 5(3A), 38-43.

Jiang R., Fu Y.-Q., Zhu H.-Y., Yao J., Xiao L., (2012). Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: adsorption kinetics and equilibrium, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 E540-E549.

Karakoç S., (2010). Kolon Tip Fotoreaktörde Tekstil Atıksuyunun Demir İyonu Yüklü Minerallerle Heterojen Fotokatalitik Oksidasyonu, yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Kaur S., Rani, S., Mahajan, R. K., Asif, M., Gupta, V. K. (2015). Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 19-27.

Khan, T. A., Khan, E. A. (2015). Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science*, 107, 70-77.

Kitis M., Kaplan S. S., Karakaya E., Yigit N. O., Civelekoglu G., (2007). Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere*, 66 (1), 130-138.

Lai C.H., Lo S.L., Chiang H.L, (2000). Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron coated sand using BET and EDAX analyses. *Chemosphere* 41, 1249-1255.

Lai C.H., Chen C.Y., (2001). Removal of metal ions and humic acid from water by iron coated filter media. *Chemosphere* 44, 1177-1184.

Mekatel, E. H., Amokrane, S., Aid, A., Nibou, D., Trari, M. (2015). Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *Comptes Rendus Chimie*, 18(3), 336-344.

Meshko V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A. E. (2001). Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water research*, 35(14), 3357-3366.

Mittal A., Malviya A., Kaur D., Mittal J., Kurup L., (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials." *Journal of Hazardous Materials* 148.1, 229-240.

Özdemir O., Armagan, B., Turan, M., Celik, M. S.(2004). Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. *Dyes and Pigments*, 62(1), 49-60.

Özyonar, F., Karagözoğlu B. (2016). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı Treatment of Textile Wastewater by Electrocoagulation Process/Treatment of textile wastewater by electrocoagulation process. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 28.1.

Summer M.E. (1963). Clay Minerals Bull. 5, 218-226.

Taffarel, S.R., Rubio, J., (2009). On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Minerals Engineering 22 (4), 336–343.

Taffarel, S. R., Jorge R., (2010). Removal of  $Mn^{2+}$  from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. Minerals Engineering 23.14, 1131-1138.

Tanhaei B., Ayati A., Lahtinen M., Sillanpää M., (2015). Preparation and characterization of a novel chitosan/ $Al_2O_3$ /magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. Chemical Engineering Journal 259, 1-10.

Tanyıldızı, M. Şaban, and H. Soner Altundoğan. "Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Çam Kozalağıyla Katyonik Boya Giderimi." Fırat University Journal of Science 29.1 (2017).

Tayyeb M., Abbas A., Hediye M.-K., Mazaher A., (2013). Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite, nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study.

www.gordeszeolit.com, 17 February (2016), 16 p.m.

Zhu H.Y., Jiang R., Fu Y.Q., Jiang J.H., Xiao L., (2011). Preparation, characterization and dye adsorption properties of Y- $Fe_2O_3/SiO_2$ /chitosan composite, Appl. Surf. Sci. 258, 1337–1344.

Zou L.N., Xu Y.F., Ma X.H., Ma J.Y., Han R P., (2009). Adsorption of methylene blue and copper ions from aqueous solutions by iron-oxide-coated-zeolite, J. Zhengzhou Uni.(Sci. Ed.), 41(3) 78–84.

Zou L.N., (2009). Study of adsorption of methylene blue, methyl orange and copper ions from the aqueous solutions by iron-oxide coated- zeolite, Master thesis of Zhengzhou University.

Zhao L., Zou W., Zou L., He X, Jiyun S., Runping H., (2012). Adsorption of methylene blue and methyl orange from aqueous solution by iron oxide-coated zeolite in fixed bed column: predicted curves, Desalination and Water Treatment. Volume 22, 1-3.

Zhao, D., Zhang, W., Chen, C., & Wang, X. (2013). Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. Procedia Environmental Sciences, 18, 890-895.