

## Kabul Edilmiş Araştırma Makalesi (Düzenlenmemiş Sürüm)

## Accepted Research Article (Uncorrected Version)

**Makale Başlığı / Title**

Asit turuncu II boyasının kitosan ve zirkonyum(IV)-kitosan üzerine adsorpsyonunun karşılaştırılması

Comparison of adsorption of acid orange II dye on chitosan and zirconium(IV)-chitosan

**Yazarlar / Authors**

Pelin DEMİRÇİVİ

**Referans No / Reference No**

PAJES-03342

**DOI**

10.5505/pajes.2018.35492

Bu PDF dosyası yukarıda bilgileri verilen kabul edilmiş araştırma makalesini içermektedir. Sayfa düzeni, dizgileme ve son inceleme işlemleri henüz tamamlanmamış olduğundan, bu düzenlenmemiş sürüm bazı üretim ve dizgi hataları içerebilir.

This PDF file contains the accepted research article whose information given above. Since copyediting, typesetting and final review processes are not completed yet, this uncorrected version may include some production and typesetting errors.



Pelin DEMİRÇİVİ<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Kımya ve Süreç Mühendisliği Mühendislik Fakültesi  
pelindemircivi@gmail.com

Geli Tarihi/Received 07.05.2017, Kabul Tarihi/Accepted 19.04.2018

doi: 10.5505/pajes.2018.35492

\* Y a z i | Doran's poydang author

j 9

Yaygın olarak kullanılan bir biyopolimer olan kitosanın (*Cht*) adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla zirkonyum (*IV*)-kitosan (*Zr(IV)-Cht*) kompoziti sentezlenmiş ve asit turuncu II (*T-II*) sentetik boyası kullanılarak *Cht* ile adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Kesikli sistemde yapılan denemelerde *Zr(IV)* miktarı, çözelti pH'sı, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklıklığın *T-II* adsorpsiyonuna olan etkileri incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri denenerek elde edilen deneyel verilere en uygun cevap veren izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla *Cht* için 256.41 mg/g ve *Zr(IV)/Cht* için 666.67 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modellerine uygulandığında yalancı-ikinci dereceden kinetik modelinin en uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Termodinamik veriler ışığında, *T-II* adsorpsiyonunun hem *Cht*, hem de *Zr(IV)/Cht* için endotermik olarak kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon denemelerinde yedinci döngü sonunda *Cht*'nın adsorpsiyon kapasitesi %65, *Zr(IV)-Cht*'nın adsorpsiyon kapasitesinin %95 olduğu bulunmuştur. *T-II* adsorpsiyonu için sentezlenen *Zr(IV)-Cht* kompoziti yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, ucuz ve toksik olmayan bir adsorban olarak boyaya gideriminde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Zirkonyum, Kitosan, Asit turuncu II, Adsorpsi

## Abstract

To increase the adsorption capacity of chitosan (Cht), which is an abundant biopolymer, zirconium (IV)-chitosan ( $Zr(IV)$ -Cht) composite was synthesized and adsorption capacity was compared with Cht using acid orange II (T-II). Batch studies were conducted to analyze the effect of  $Zr$  (IV) loading amount, solution pH, adsorbent dosage, contact time and temperature on T-II adsorption. The best responding isotherm model to the experimental data was found Langmuir adsorption isotherm model by analyzing Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The maximum adsorption capacities were found as 256.41 mg/g and 666.67 mg/g for Cht and  $Zr(IV)$ -Cht, respectively. Application of kinetic data to the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, pseudo-second order model was the best-fitted model for the kinetic data. The adsorption process was found endothermic and spontaneously occurred for both Cht and  $Zr(IV)$ -Cht. According to adsorption/desorption experiments, after seventh cycle adsorption capacities were found 65% for Cht and 95% for  $Zr(IV)$ -Cht. The synthesized  $Zr(IV)$ -Cht composite was found as the high adsorption capacity, low-cost and non-toxic material for T-II adsorption and can be used for dye adsorption.

Keywords: Zirconium, Chitosan, Acid orange II, Adsorption

1 fi ¥ ® ¥

protonlanması ile florür adsorbsiyonunu artırır. Maksimum adsorbsiyon kapasitesi 48.26 mg/g olarak Orange II'nin fenton oksidasyon bulunuştur. Viswanathan ve adikatofının zirkoniyum zırkonyumlu olara karboksilenmi kitosana florüre sorğu seytomumu laeditirmi. Florür adsorbsiyonu iek etkile sambaklivel alreiwi skatsa ltizör miktarı baz etkile imleri ile kitosanla eş aneik tmeadiarr. Gezirrçekonleynt PCP'ide mit otpılar bulunan amino grupları florür oirlgenlik & mpklaerksonlumu kttuarrma k% 67 væzal florür giderimi adsorbsiyon yonanage. Kompozit e Omanjde 7 de Oran gerçekle mektedir. Zirkonitoxsunla döşümde syürkbaemlmár kullanarak calim adsorbsiyon kapasitesi, kitosan amonyumlu soapsi ydrom dekapasi dienstidelen dala yüksek Zhang venam[10] turz. r çapraz kzaaleisil dimetil amonyum brokitosan kompoziti sentezleyerek Cr (VI) adsorbsiyonu amonyum klorür gibi farklı surçali mi -kiaitrdsan Kompoziti zirkon modifiyemediels. Ortaç G ve Asit Orange 7 adsorbsiyonu kitosan biopolimerinin koordinasyon reaksiyonu sonucunda gerçekle tirilmi tirin. Hem yükseltse sentezlekitosan tkompozitizm Cr (VI) adsorbsiyonu adsorbsiyon kapasitesi (%94) kitosan/dodesil trimetil elektrostati kelle KHCrOrea riamsi emdav el a gemyum klorür ile modifiye ede i im reaksiyonu sonucu gerdgeliye tmir. r. Maksimum adsorbsiyon pH 5'de Langmuir bzoferm modeli tnequraal 75 mg/g adsorbsiyon kapasitesi[11]. Ekel penefermali teflortak Cht aves[10] FCBtan Zr (IV) yükü capraz ba li kitosanla gospakr adsorbsiyoh kapasiteleri fosfat adsorbsiyonunu gerçekle tifm teflortak. Maksimum egideriminsek adsorbsiyon asidik ortamda (pH 3) an3no3 K, deneysel parametreler olarak olarak bulunmutur. Adsorbsiyonu yepiky netmiktarin yozanctili pH'1, adereceden kinetik modeli uygun odakluuk sefikcibeynizotermek. Reaktivite tiz Zhang ve ark. [12] bbi IZirze IYapryauz termodynamik parametreleri hesaplanan rati icr kitosan/bentonit kompoziti sentezleyerek Amido Black 1OB adsorbsiyonundan emetili rafedebilir. kitosan/bentonit kompozitinin adsorbsiyonunu de temetili rafedebilir. kitosan/bentonit kompozitinin adsorbsiyon kapasitesini arttirmak amaciyla Zr (IV) ile modifiye Materyal method. Ortam pH de eri kompozitinin sıfır yük noktasının altinda oldunda yüzey pozitif olmakta, boyar maddesi ise asidik oldundan negatif yükü olmaktadır. Elektron matematik detektör (Sigma Aldrich Cat no: 90152) noj 764 Sègmar Ahdeicörde(n) Vtemin edil derecesinde ve orta moleküler oksiklorür o2Cl8H2O i Sigma Aldrich, ZCaO 00: 13520928) ve asit turuncu (T-II) (C6H11N2NaO4S, saflik Sigma% Aldrich, Cat no: 33965) Sigma Aldrich'den temin edilir. 820603 Mefck'den temin edilmi tir. butun ronalikl defectedir. Bu calim mada adsorbsiyon klorür atikak anyonik bir boyadir. Yapısında aromatik halkozunmæ ile oksitasyonharve çetili asit/davalaz malkitlirk mgorsetkeen sabun, ah apkoruyucu, tekstil, saç boyalaraff, deri materyalle ayakkabi boyası ve kozmetik kullanılmaktadır. Yayginlik uantakim şaolamış ysancı unda, şk sularda yüksek miktarabutun mactev eset kirlili gidermek amaciyla atkarlı su tutarlığı uzakarla tif 2 mL masliskurta im. Butmelenle, tili giderli tmeai tçürndegi et alidehj t cozeltilisi (etanol calim malar yapılmı tır. Jin ve, desa 24t üvd'e bekoçaptezmlbilatibrak maddesinin do al adsorbsiyonunu üzertüvde inndiktan sonra bir kac defa calim mialardır. Zeolit negatif tekrar 60°C de 24 saat sahip kurbutulmasup olması sebebiyle anyonik yapıdaki Orange II boyar maddesini adsorbe edebilmesi için katyzB(IV)/Khtbikromosifitak tla kitosan adank hegzadesilt trimetilamonyum bromür' (KDTANAP) tiki asimto di eylesiinde edilmi tır. Ortaç boyaz maddesi adsorbsiyon mol/L ZrOCl8H2O zekisi damla damla edilmi ve kapasitesi 8.13 mg/g bulunur. HDTMAMIK atpları, zPeeotriit iok'adpel ar adsorbsiyon kapasitesi 38 Lu06 mg yrgutulaarak e me mbéani nol umtur% 5'slai ve ark.[14] Orange II degradasyonu gülümra a dehj t çözge' dekisi 24 ek aentmi kullanilarak elnden opdritlek ülfle/rPKdy ruktiumyus atpurraz bala anmi kitosalarak sentezlenen Fe/Pd nanopartikülklaeridefa dizehi lyeqf uel 1204 ekstrakti kullanilarak cali isama t tkrurutullan adsorbsiyonuna Zr(IV) eetkisini er karilla tirlidi inda üzüm yapragzil emkem makta makula yllanır. Dzird edilen Fe/Pd nanopartikükeleri begor tgli eri yene ntueima. Chtli kompozitlera raka kimyasal olarak sentezlenen Fe/Pd nanopartikükeleri begor tgli eri yene ntueima. Chtli kompozitlera raka kalmi tır. Pd reaksiyonda katalizör görevi görmekte ve aktivasyon enerjiashianı fazlaur enoeklülün reaksiyona girmesini salamakta ve redoks reaksiyonunun

### 2.1.2 T-II adsorpsiyon denemeleri

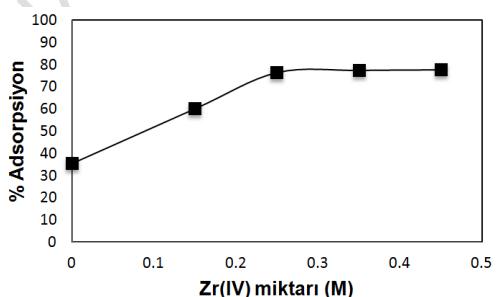
A d s o r p s i y o n d e n e m e l e r i k e s i k l i k u s i l s t e m d i n i l ö t o r m i k t a z e l i n d i a k i h a c a m i t i  
k u l l a k n 25 l o r s i c a o k l b i k t t a a l ç a l k a l a y p ç i d a i f 2 4 y ü k a a t y o u n l u u n u n a r t m a  
ç a l k a a k n e g k e l r e ç t i r i l m i - C h t k o m p o z i t t e l e k t r o s t a t i k r e d g a t i e f t i l l m o y a s l o n l u n y l a  
i c i n t e r m o d i n a 25 m 5 a n d 45 ° C b y f g n a { a r j n o d a d s o r p s i y o n u n u a r t t i r m a k t a d i r .  
± ¾ | g n v k p k p " f q c n " TrKJK" "f c g f u g q t t k r " u n k w n q p w p ", A n l o g . t k v p g t " 10 ad so r p s i y o n u n a etkisi  
r J " g v m k u k p k " k p e g n g o g m " c o c e , { n c " ± ¾ | g n v k " J E n " x g " P c Q J " m w n n c p , n c  
h c t m n , " r J " ³ 2 + " g d h g t t k p g o , \* 4 v , t 0 " A d s o r p s i y o n u n y u z e y " ö z e l l i k l e r r , v e

$$q_e \models \frac{(C_i \wedge C_e) \wedge V}{m} \quad (1)$$

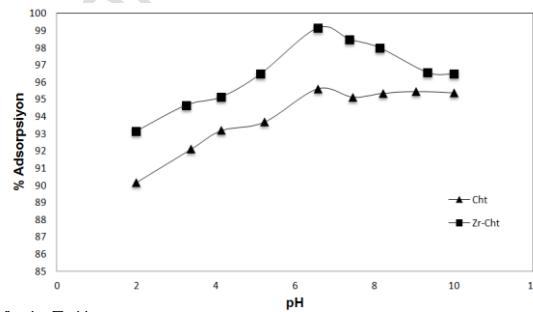
A dsorbanlar in desorpsiyon özelli  
kullanılabilirli adsonpsiyon/desorpsiyon me k  
çali ması yapılmı Tİ tı rc.ö z50 tıls i50  
2 saatç al kalanmı tır. Çal kala ma  
sülmü , katı distile su yıkamı  
mL 0.025 M a OH çöküll ita mülklamı tı üzüldün  
sonra distile su ille yıkamı  
adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri

3 · « a + C » Š ®

Zr(IV)-Chtk o mpo z i t i n de ki TZlradıfsbrösiyonı  
üzeri n de ki et kisi 150 ml 500 mg/100 ml  
ç özel 125 içide 24 saat ç al kala n  
mi kta rla a0.145d am (10/ L) de ne metir. re  
ek i' ide 1 görül ö (UV)gi mi kta r-ll n  
adsorpsi yonunun %38 Od en (00 25  
artmasini sBau Inaktidan t itibaren Zr(IV)  
mi kta ri nda kli adsorpsiy onunda  
yaratmamı tır.



e k i III ad1s: o rTp s i y o n u n a Z r. ( I V )



### 3.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermlerini belirleyen  $T_1$  (mg/L) ile  $T_2$  (mg/L) sıcaklıklarında  $k_{12}$  (L/mol.s) katsayıları  $\frac{k_{12}}{T_2 - T_1}$  formülünden elde edilmiştir. Deneysel izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modeliyle rastgele bir denene  $\frac{1}{C}$  vs  $\frac{1}{M}$  doğrusal bir egrideki eğim  $k_1$  (L/mol) ve  $k_2$  (L/mol) katsayıları  $\frac{k_1}{k_2}$  formülünden elde edilmiştir. Deneyel verilerin  $\frac{1}{C}$  vs  $\frac{1}{M}$  doğrusal egrilerinin eğimleri  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları  $\frac{k_1}{k_2}$  formülünden elde edilmiştir. Deneyel verilerin  $\frac{1}{C}$  vs  $\frac{1}{M}$  doğrusal egrilerinin eğimleri  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları  $\frac{k_1}{k_2}$  formülünden elde edilmiştir.

Cht ve Zr(IV) h t i c i n uygulanm o l a n korelasyon  $R^2$  kaatras aylial atrri r (IRd i ) i nda i c i n de Langmuir izoterm model g örül mektedir -Ch H ti z gne e R t (r V) O. 9 adsorpsiyon kapasitesi de erler 666. 67 mg/g olarak b upsiynymoun tyürz d 0. 01 g adsorban kullanildi i nda kullanildi i nda A% 0'e e k i k de, t i Z kompoziti i c i n 0. 01 g adsorban adsorpsiyon yüzdesi 0. 03 g ads miakat edildi etki sti r .

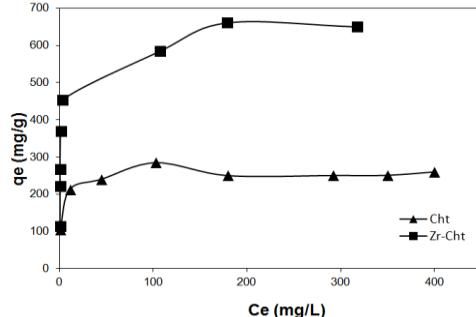
Tablo 1: Cht ve Zr(IV) h t ü z d adsorpsiyonun izoterm parametreleri

z o t e r modelleri		Parametreler	Cht	Zr(IV)-Cht
Langmuir	b		1.500	0.384
	Q		256.410	666.667
	R <sup>2</sup>		0.998	0.998
Freundlich	K <sub>f</sub>		126.269	246.320
	1/n		0.136	0.189
	R <sup>2</sup>		0.781	0.688
Temkin	K <sub>t</sub>		46.343	250.956
	b		0.104	0.034
	R <sup>2</sup>		0.791	0.870

Adsorbant miktarının adsorpsiyon  $\Gamma$  i, adsorpsiyon sitelerinin artmasına  $\Gamma$  Assorbancıduur.

miktarda artı  $\alpha$  sebepörölli  $\alpha$  nütrolarak Zr(IV) Cbt kompoziti anonyik boyalardında etkin bir adsorpsiyonunda etkili bir de katı ve sıvı faz arasında denemelerde olarak külalı yarımçamlı çanta adıpsiyon ( $\text{I}_{\text{V}}$ ) kapasiteleri karıştırıldı.  $\text{Zr}(\text{IV})$  yükü adsorbant mazluya ülzieydi. oluturması silindir adsorpsiyonunda miktarında artı  $\alpha$  sebepörölli  $\alpha$  nütrolarak Zr(IV) Cbt kompoziti anonyik boyalardında etkin bir

Zr(IV)-Cht kompoziti anyonik boyalarda gideriminde etkin bir adsorban olarak kullanılabilmekte



e k iCht v8 Zr(IV)C h t ü z -d adisorpsiyoñu izoterm  
q r a.f i i

3.4 ° Ÿ - « ® ¬ - ¥ µ « ª . § ¥ ª | ° ¥ Ø ¥

Adsorpsiyon prosesi elemanları kategorileri: adsorpsiyon modeli, adsorpsiyon teknikleri ve adsorpsiyon uygulamalarıdır.

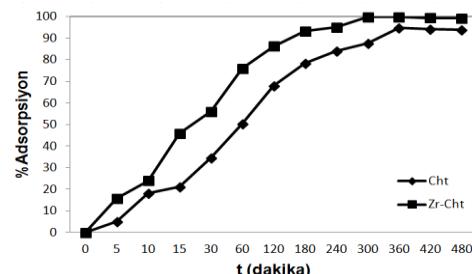
Tablo 2: Cht ve Zr(IV)C h t ü z d adsorpsiyoğlu kinetik parametreleri

Adsorban	Y a l abn cri i n c i d e r e c e d			Y a l ai nkci i n c i d e r e c e d en ki		
	k <sub>1</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
Cht	0.0213	34.42	0.92	0.0845	35.64	0.98
Zr(IV)-Cht	0.0067	48.56	0.94	0.0102	51.23	0.99

Tablo 3: Cht ve Zr( $\text{W}$ ) h. t. üç adıomsiyohunun termodinamik parametreleri

	H° (kJ / mol)	S° (kJ / mol)	298 K	308 K	318 K
Cht	128.235	0.428	-1.479	-5.557	-6.964
Zr(IV)-Cht	98.520	0.342	-2.915	-8.286	-9.678

360 dakikada (%94.87), Zr(IV) ise 300 dakikada (%99.16)  
ula mi tir.



e k iCht v  Zr(IV)C h t   z - d adisompeyofu temas  
s   resi e t k i s i g r a f i i

Y a l abnicri i n c i d e r e c e d e D e n k l e k n i (2)e d e k  
b e l i r t i l d i j i g i b i d i r .

$$\ln \frac{q_e}{q_t} = k \cdot t - \frac{k}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_e q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$K_2$  ve  $Y_{21}$  a r k d i n c i d e r e c e d e n h i z s a b i t k a r t l i c i t z l d e v e r k e l e o r l e r i h e s a p l a n m a Cht ve Zr(IV) h t iaç ia~~b~~ic y i n c i d e r e c-e d e n ikinci dereceden kinetik modellerden hesaplanan parametreler Tablo 2 de veril mektedir. Her iki k a t s a y  $\beta$  l a k a r a r ( $R_a$ , yta il r a k i m c b l d e r e c e d e n ) a kinetik modüll  $R^2$  de ey rail abiimaci dereceden kinetik model den d aha y ük sek ti r ve ki tan i ml a y a n mikondi d e r e c e d e r l kinetik modeldir. Bu durumda, adsorban ile ITI ar a s i n d a e lek t r o v e ya e lek t r o n al i v e um g e r ç e y k ol le ytl S O N U C U n a y a r [11] makta d u r . [

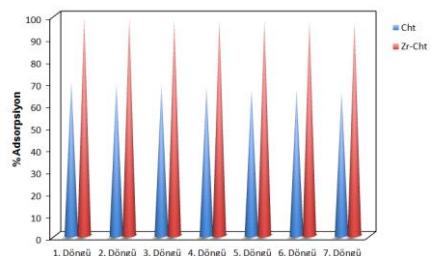
3.5 ° Ÿ - « ® - ¥ μ « a . ° i ® © « Ÿ ¥ a Š © ¥ Ø ¥

Termodinamik parametreleri olan Gibbs serbest enerji  
 denge hâlini işaret alıyor) değerini tespit etmektedir. Hde  
 besaplanmış ve sonuçlar Tablo 3'ye  
 göre dengesine

Pozitif entalpi de i imi adsorpsi modified Brown d maceoalgi *Stoechospermum k gerækle ti ini*, sıcaklık arttı *marginalatum* *Chemical Engineering Journal*, 192, 67-76, in belirtmektedir. Negatif Gibbs serbest enerji i imi 2012. adsorpsiyonun kendiliinden g [3] *Neakm eS, tı Tı antı ny ekpo zP G. i f* "RendituaCt pio de i imi ise katı / sıvı ara yüzeysi nde Water Resources, 138, 56571, 1999. tı in serbestlik derecesindeki artı [4] *Mojrakaler mek t"emirh. odsab olfo d y'eder e belirtildi i üzere, sıcaklı in aef mla şen nds o A Environmental Engineering tesi artı a neden olmu tur.* *Science*, 25, 38396, 2008.

### 3.6 Adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri

Adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri Cht ve Zr(IV)-kompozitinin tekrar kullanılabilirliği için Zr(IV)-Cht yüzelleri adsorpsiyonu gerçekleştirmektedir. İkinci aşamada ise, 0.02M NaOH kullanılarak yapılmış çözelti suzülmüştür. Katılım kurutulduktan sonra tekrar -Tl adsorpsiyon kullanıblımidir. Öngörülen editleme flamigeratörde 5 belirtilmiş bir ilk yüzdesi %70 olarak Cht'lu üçün K9 elde edildi. Daha sonra ise, %65 Zr(IV)-Cht için %97 olasılık elde edildi. Zr(IV)-Cht kompozitinin -Tl adsorpsiyonunu kullanılabiliyor olmanın yüksekliği, bu tür teknolojilerin kullanım alanındaki genişlemesine katkıda bulunabileceğini göstermektedir.



e k iTH I 5 :a d s o r p s i y o n  
4 ' « ª ± Ç ¨ Š ®

Bu çalıma ~~ç~~akompozit (*sıvı*) ve *ż*lenerek *Cht* ile *T*  
 adsorpsiyon kapasitelerinin karılıkla *t*  
*zoterm* denemeleri sonu ~~(66.67)~~  
 $mg/g$  saf *Cht*'e ( $256.41\ mg/g$ )  
 oldukça yüksek *bileşen* *şekl*lerde ~~edilen~~  
*izoterm* verileri *izoterm* *modellerine* uygun  
 uygun *izoterm* modelinin *Cht* ve  $Zr(OH)_4$  için  
*izoterm* modeli olduğunu ~~şun~~  
 adsorpsiyonun tek katmanlı e  
 gerçekleştii *Termodinamik* *m*ürelerde,  $\Delta H$   
 adsorpsiyonun sıcaklık arttık  
 kendiliğinden gerçekleşen a  
 varılı *Kinetik* *modelleri* ncelendiinde d  
 en uygun *mod*yal *a*kıncıdereceden *kinetik* *modelidir*.  
 Sonuç olarak,  $Zr(OH)_4$  *Cht* *kompozit* *fi*  
 adsorpsiyonunda *Cht*'e göre  
 kapasitesine sahip, tekrar k  
 adsorbandır.

5 Kaynaklar

- [1] Luo F, Chen Z, Meghate pagreenM, Naidu R. "One synthesis of bimetallic Fe/Pd particles used to degrade *Oil*. *Journal of Hazardous Materials*, 303, 145-153, 2016.

[2] Kousha M, Daneshvar E, Sohrabi MS, Jokar M, Bhatnagar A. "Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically