SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., c.6, s.2, ss. 227-241, 2018
Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech., v.6, n.2, pp. 227-241, 2018
ISSN: 2147-9364 (Electronic)
DOI: 10.15317/Scitech.2018.129

METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK $NiFe_2O_4$/AKTİF KARBON NANOKOMPOZİTİ İLE ADSORPSİYONU: KİNETİK VE İZOTERM

[1]Ayhan Abdullah CEYHAN, [2]Orhan BAYTAR

[1]*Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye*
[2]*Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye*
[1]ceyhan@selcuk.edu.tr, [2]orhanbaytar@siirt.edu.tr

(Geliş/Received: 25.04.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 22.09.2017)

ÖZ: Bu çalışmada, ticari aktif karbon yüzeyine $NiFe_2O_4$ nano parçacıklarının tutturulmasıyla sentezlenen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti ile sulu çözeltilerden metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu incelenmiştir. Sentezlenen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin karakterizasyonu SEM, BET ve FTIR cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; çözelti başlangıç pH değeri, MM başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve çözelti ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. MM mavisi çözelti başlangıç konsantrasyonu ve zamanın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapsitesi q_{max}, 167,45 mg/g olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Magnetik, Nanokompozit*

Adsorption of Methylene Blue By Magnetic $NiFe_2O_4$ / Activated Carbon Nanocomposite: Kinetics And Isotherm

ABSTRACT: In this study, methylene blue (MM) adsorption from aqueous solutions with magnetic $NiFe_2O_4$/activated carbon nanocomposite synthesized by attaching $NiFe_2O_4$ nanoparticles to commercial activated carbon surface was investigated. Characterization of the synthesized magnetic $NiFe_2O_4$/activated carbon nanocomposite was performed with SEM, BET and FTIR devices. In adsorption studies; solution initial pH value, MM initial concentration, adsorbent amount and solution ambient temperature parameters were investigated. It has been found that the adsorption capacity increases with increasing initial concentration of the MM blue solution and time. Adsorption equilibrium data were found as Langmuir isothermic. The maximum adsorption capacity of Qmax was determined as 167.45 mg / g and the adsorption kinetics were determined as pseudo second order kinetic model.

Key Words: *Adsorption, Isotherm, Kinetic, Magnetic, Nanocomposite*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Özellikle endüstriyel kaynaklı olmak üzere, boyarmadde ve metal iyonları içeren atık suların çevre ortamına verilmesi, başta insan sağlığı olmak üzere, ekosistem üzerinde önemli problemlere yol açmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2009). Metilen mavisi boyarmaddesi, tekstil, kağıt, deri, hamur fabrikaları, gıda ve plastiklerin boyanmasında kullanılmakta ve atık sudaki derişimine bağlı olarak canlılarda göz yanması, mide bulantısı ve kusma gibi sağlık problemlerine sebep olabilmektedir. Ayrıca, sularda ışık

kırınımının yavaşlamasına, kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacının artmasına da yol açmaktadır (Ghaedi ve diğ., 2015).

Boyar maddelerin atık sulardan giderilmesinde birçok kimyasal ve fiziksel yöntem kullanılabilmektedir. Bunlar; koagülasyon (Ghaedi ve diğ., 2015), ters osmoz (Asfaram ve diğ., 2014), fotobozunma (Wu ve diğ., 1999), elektrokimyasal oksidasyon (Kusvuran ve diğ., 2004), ozonlama (Robinson ve diğ., 2001) ve adsorpsiyondur (Annadurai ve diğ., 1998). Adsorpsiyon işlemi, basit kurulumu, uygulama kolaylığı, maliyet düşüklüğü ve yaygın uygulanabilmesi açısından diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlıdır (Ghaedi ve diğ., 2014). Adsorpsiyon işleminde, adsorbent olarak aktif karbon, biyokütle ve kompozit malzemeler yaygın biçimde kullanılmaktadır. Aktif karbon, kolay sentezlenmesi, yüksek yüzey alanı ve yapısındaki fonksiyonel gruplardan dolayı adsorbent olarak daha çok tercih edilmektedir. Aktif karbon fıstık kabuğu (Dolaş ve diğ., 2011), meşe palamudu kabuğu (Şahin ve Saka, 2013), iğde çekirdeği (Şahin ve diğ., 2015), keçi boynuzu çekirdeği (Şahin ve diğ., 2016) ve farklı pek çok bitkisel atık hammaddeden sentezlenebilmektedir.

Bu çalışmada ticari aktif karbon, yüzeyine magnetik $NiFe_2O_4$ nano parçacıkları tutturularak modifiye edilmiştir. Elde edilen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti kullanılarak sulu çözeltilerden MM adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ı, MM başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri belirlenerek MM giderimi için optimum şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır.

DENEYSEL KISIM (EXPERIMENTAL SECTION)

Kimyasallar (Chemicals)

Deneyde kullanılan kimyasallar maddelerin tamamı analitik saflıkta olup, ticari aktif karbon ile birlikte Merck firmasından temin edilmiştir.

Magnetik $NiFe_2O_4$/Aktif Karbon Nanokompozitinin Hazırlanması (Preparation of Magnetic $NiFe_2O_4$ / Activated Carbon Nanocomposite)

Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitinin hazırlanması basit hidro-termal yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Xu ve diğ., 2014). İlk aşamada (0.005 mol) Ni $(NO_3)_2.6H_2O$ ve (0.01 mol) Fe $(NO_3)_3.9H_2O$ suda çözdürülmüş ve daha sonra $NiFe_2O_4$/aktif karbon 1/200 oranında olacak şekilde aktif karbon çözeltiye eklenmiştir. Daha sonra çözelti pH değeri 12 oluncaya kadar 6 M NaOH çözeltisi eklenmiş ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 24 saat karışan çözelti, reaksiyon kabında 150°C'de 12 saat bekletilmesinin ardından soğutularak pH değeri 7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti 105°C'de 24 saat kurutulmuş ve MM adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Magnetik $NiFe_2O_4$/Aktif Karbon Nanokompozitinin Kararkterizasyonu (Characterization of Magnetic $NiFe_2O_4$ / Activated Carbon Nanocomposite)

Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitinin karakterizasyonu, BET yüzey alanı analizi (Micromeritics TriStar II PLUS), FTIR analizi (Bruker Vertex 70 cihazı, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında) ve SEM analizi (ZEISS Evo/LS 10) ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti kullanılarak MM adsorpsiyonu çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. MM adsorpsiyonunda; çözelti başlangıç pH'ı, MM başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından çözelti içerisindeki MM derişimi, UV spektrofotometresinde (Shimadzu UV-1800)

664 nm dalga boyunda tespit edilmiştir. Adsorbentin denge durumunda adsorpladığı MM adsorpsiyon kapasitesi (qe) ve % adsorpsiyon değeri Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (1)$$

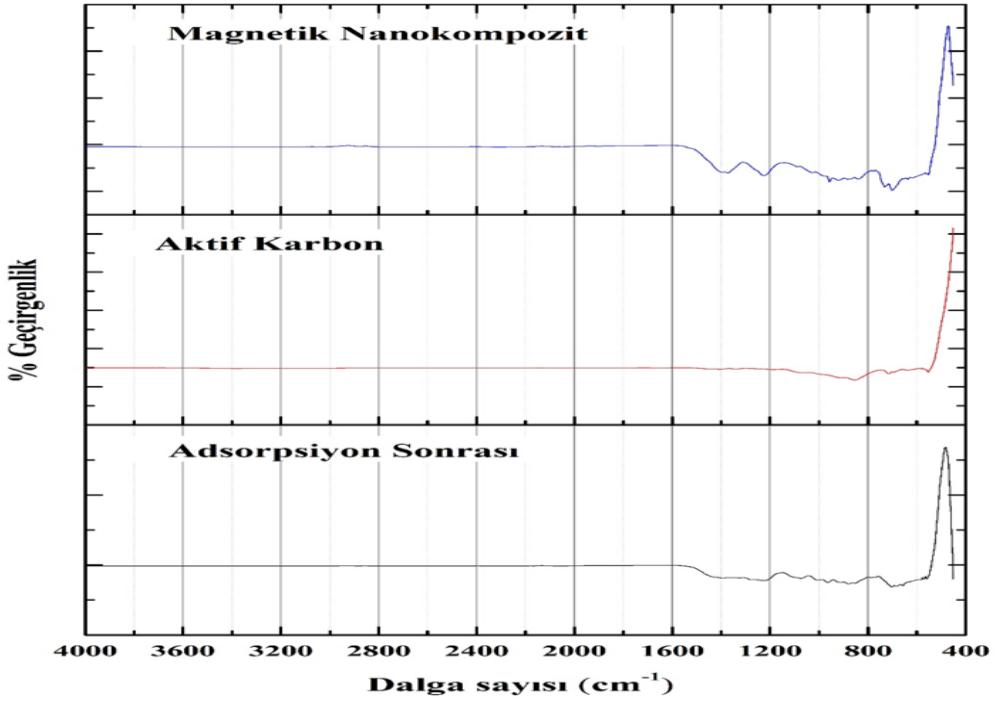
$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2)$$

C_o, çözeltideki MM başlangıç derişimi (mg/L); C_e, denge durumunda çözeltideki MM derişimi (mg/L); V, çözelti hacmi (mL); w, adsorbent miktarı (g); R, adsorplanan MM derişim yüzdesidir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Magnetik $NiFe_2O_4$/Aktif Karbon Nanokompozitin Kararkterizasyonu (Characterization of Magnetic $NiFe_2O_4$/Activated Carbon Nanocomposite)

Aktif karbonun, sentezlenen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitinin adsorpsiyon işlemi öncesinde ve MM adsorpsiyonu sonrasında 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. FT-IR analizleri

Figure 1. *FT-IR analyzes*

Şekil 1'den görüldüğü gibi aktif karbonun yapısında birden fazla fonksiyonel grup bulunmaktadır. Geniş ve sönük bir şekilde olan 3383 cm^{-1} dalga sayısındaki pik yapı içerisinde OH^- gruplarının; 3085 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-H fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1403 cm^{-1} dalga sayısındaki pik karboksilik, laktan, alkoller, fenol ve esterlerden kaynaklanan $-OH^-$ fonksiyonel gruplarının ve 1065 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise –C-OH fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 716 cm^{-1} dalga sayısındaki pik de aktif karbon yapısında –C-H fonksiyonel grupların olduğunu göstermektedir.

Şekil 1'den görüldüğü gibi sentezlenen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin yapısında aktif karbon yapısında olan piklerin bazılarının yok olduğu, bazılarının daha da keskinleştiği ve bazılarının da kaydığı görülmektedir. Aktif karbon yapısında var 3383 cm^{-1} dalga sayısındaki OH^- fonksiyonel grubun yok olduğu ve 3065 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin 2889 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı görülmektedir. Aktif karbon yapısında bulunan 1403 cm^{-1} ve 1187 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin daha

da keskinleştiği görülmektedir. 1000-700 cm^{-1} deki bazı piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu piklerin de aktif karbon ile nanokompozit yapısında metal arasında bağ yapması sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Şekil 1'den görüldüğü gibi adsorpsiyon sonrasında magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin yapısında bulunan bazı piklerin kaybolduğu ve bazılarının da şiddetinin azaldığı görülmektedir.

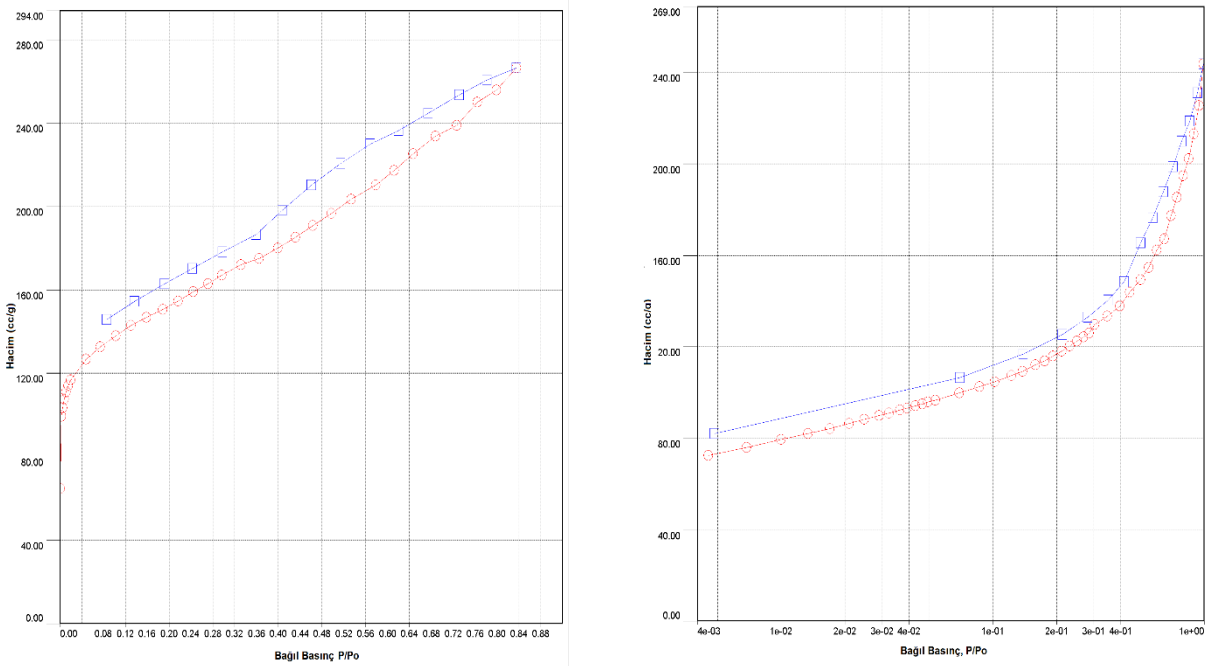
Sentezlenen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin ve ticari aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı Bruauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile -196 ^oC'de N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Yüzey alanları ve gözenek dağılımları Çizelge 1'de verildiği gibidir.

Çizelge 1. BET Yüzey alanları ve gözenek özellikleri

Table 1. *BET surface areas and pore properties*

	Yüzey Alanı (m^2/g)	**Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)**	**Mikro Gözenek Hacmi (cc/g)**	**Ortalama Gözenek Çap Dağılımı (nm)**	**BJH Adsorpsiyon Ortalaması (nm)**
Ticari Aktif Karbon	544	0.211	0.092	1.513	1.548
Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon	416	0.377	0.07	1.814	1.688

Ticari aktif karbon ve Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin BET yüzey alanlarının sırasıyla 544 ve 416 m^2/g ve toplam gözenek hacimlerinin ise 0.211 ve 0.377 cc/g olduğu tespit edilmiştir. Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti ve ticari aktif karbonun mikro gözenek hacmi, BJH adsorpsiyon ortalaması ve ortalama gözenek çap dağılımları sırasıyla 0.092 ve 0.07 cc/g, 1.548 ve 1.688 nm, 1.513-1.84 nm aralığında değişmektedir. Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti ve ticari aktif karbonun -196 ^oC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 2'de verildiği gibidir.



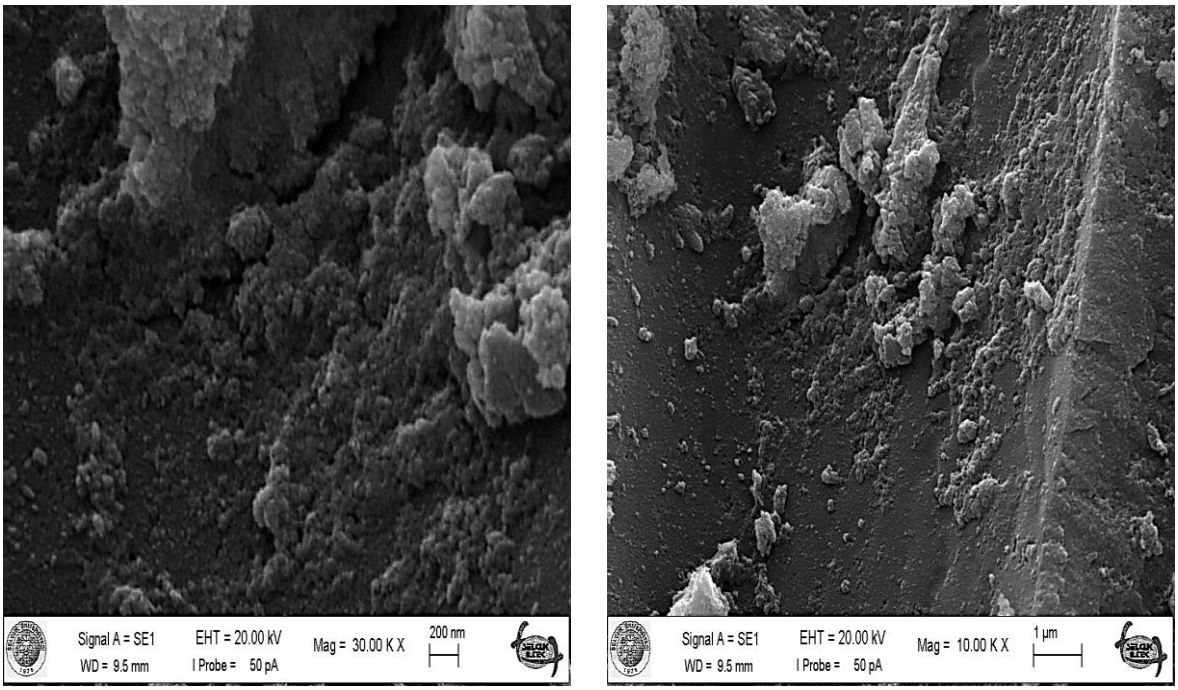
a b

Şekil 2. -196 ^oC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri. a-) Ticari Aktif karbon b-) Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti

Figure 2. *Plots of N2 gase adsorption and desorption isotherm at -196 ^oC. A-) Commercial Activated carbon b-) Magnetic $NiFe_2O_4$ / activated carbon nanocomposite*

Şekil 2'de verilen adsorpsiyon izotermleri, IUPAC sınıflandırılmasına göre ticari aktif karbon ve Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti için MM adsorpsiyonunun tip I izotermine uyduğunu, adsorpsiyon işleminin kimyasal ve tek tabakada gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç aktif karbonların mikro yapıda olduğuna da işaret etmektedir (Sarıkaya, 2005).

Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin SEM görüntüsü Şekil 3'de verildiği gibidir. Şekil 3'den aktif karbon yüzeyinde heterojen şekilde dağılmış aglomere yapıların varlığı görülmektedir.



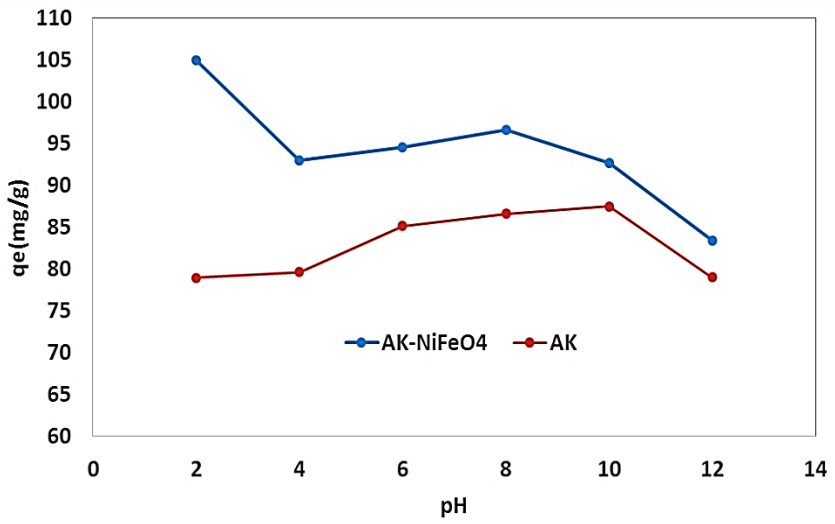
Şekil 3. Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin SEM görüntüleri

Figure 3. *SEM images of magnetic $NiFe_2O_4$ / activated carbon nanocomposite*

Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

Adsorpsiyona pH etkisi (Effect of pH on adsorption)

Çözelti pH'ındaki değişim, adsorbat ile adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimler üzerinde etkili olması açısından, MM adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesidir (Liu ve diğ., 2012). Sentezlenen Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin ve ticari aktif karbonun kıyaslanması açısından farklı pH değerlerinde MM adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sabit 30°C çözelti sıcaklığı, 100 mg/L MM başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g adsorbent miktarı dikkate alınarak, 2-12 aralığında değişen çözelti başlangıç pH değerleri için, çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi Şekil 4' de verildiği gibidir.



Şekil 4. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi (T: 30 °C, MM derişimi: 100 ppm, çözelti hacmi:100 mL ve adsorbent miktarı: 0,1 g)

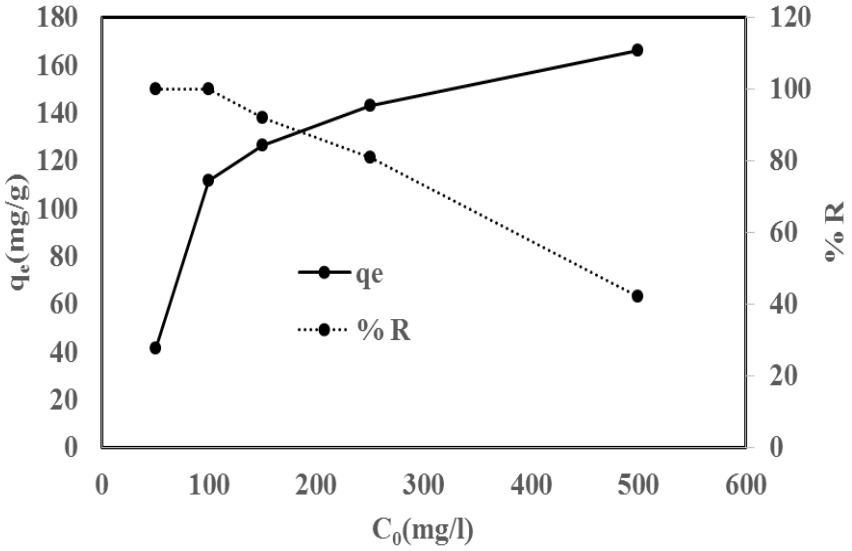
Figure 4. *Change of MM adsorption capacity with initial pH of solution (T: 30 ° C, MM concentration: 100 ppm, solution volume: 100 mL and adsorbent amount: 0.1 g)*

Şekil 4'den, sentezlenen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitin adsorpsiyon kapasitesinin ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun, aktif karbon yüzeyindeki $NiFe_2O_4$ parçacıklarının magnetik özelliğinden ve nano yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4'de artan çözelti başlangıç pH'ı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı da görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, çözelti başlangıç pH değerinin 2 olduğu durumda 104,9 mg/g olarak tespit edilmiştir. Zhang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen MM adsorpsiyonu çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi, çözelti başlangıç pH değeri 3 olduğu durumda tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2013). Çalışmanın sonraki kısımlarında, çözelti başlangıç pH'ı 2 için diğer parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Metilen Mavisi başlangıç derişiminin etkisi (The effect of initial concentration of Methylene Blue)

Çalışmanın bu aşamasında; 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L MM başlangıç derişimleri dikkate alınarak, 30°C çözelti ortam sıcaklığı, 100 mL çözelti hacmi, 0,1 g magnetik nanokompozit miktarı ve çözelti başlangıç pH değeri 2 olacak şekilde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi başlangıç derişimi-adsorpsiyon kapasitesi-MM giderim yüzdesi (%R) değişimi Şekil 5'de verildiği gibidir.



Şekil 5. MM **b**aşlangıç derişimi, % MM giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi (T: 30 °C, adsorbent miktarı: 0.1 g, pH: 2, çözelti hacmi:100 mL)

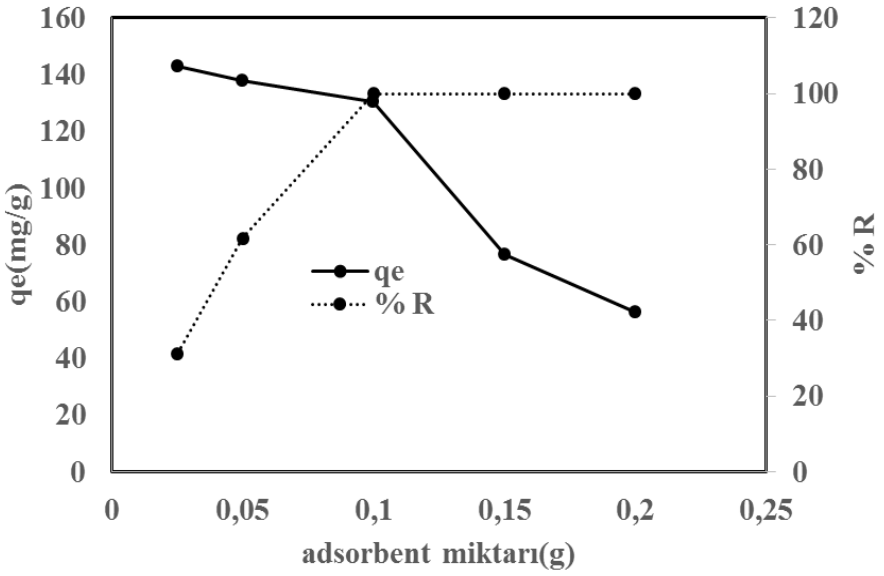
Figure 5. *% MM initial concentration, removal of %MM and change in adsorption capacity (T: 30 oC, adsorbent amount: 0.1 g, pH: 2, solution volume: 100 mL)*

Şekil 5'den görüldüğü gibi artan MM başlangıç derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Bu durumun muhtemel sebebinin; artan MM başlangıç derişimi ile birlikte derişim itici gücünün artması olduğu düşünülmektedir (Cherifi ve diğ., 2013). MM başlangıç derişiminin artması ile birlikte MM giderim yüzdesi %R'nin azaldığı da görülmektedir. Bu durum, sabit miktardaki adsorbent için yüzeydeki boş aktif bölge sayısının, artan derişim ile birlikte MM adsorpsiyonunda yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır (Banerjee ve Sharma, 2013).

Adsorbent miktarının etkisi (Effect of adsorbent amount)

Çalışmanın bu basamağında Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozit miktarının MM adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar çözelti başlangıç pH'ı 2, MM başlangıç derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi 100 mL ve ortam sıcaklığı 30°C şartları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan magnetik nanokompozit miktarları 0,025, 0,05, 0,1, 0,15 ve 0,2 g olarak seçilmiştir. MM adsorpsiyon kapasitesi ve MM giderim yüzdesinin (%R) Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozit miktarı ile değişimi Şekil 6'da verildiği gibidir.

Şekil 6'dan görüldüğü gibi, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmakta ve MM giderim yüzdesi ise artmaktadır. Artan adsorbent miktarı ile birlikte boş aktif bölge sayısı ve yüzey alanı artacağından, adsorpsiyon giderim yüzdesi de artmaktadır (Nam ve diğ., 2014). Artan adsorbent miktarı ile birlikte yüzey alanındaki artışın bir sonucu olarak birim yüzey alanı başına tutulan MM miktarı azaldığından adsorpsiyon kapasitesi ise azalmaktadır (Noorimotlagh ve diğ., 2014).



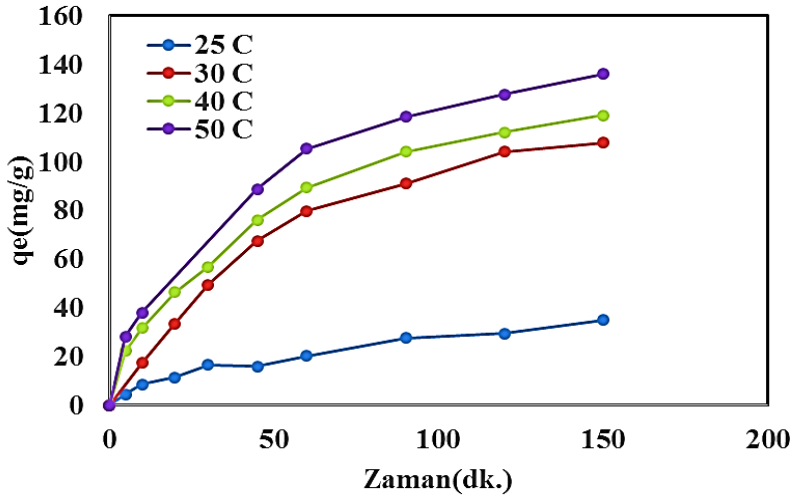
Şekil 6. Adsorbent miktarı ile MM adsorpsiyon kapasitesinin değişimi
(T: 30°C, MM derişimi: 100 mg/L, çözelti hacmi:100mL)

Figure 6. *Change of MM adsorption capacity by adsorbent amount (T: 30 ° C, MM concentration: 100 mg/L, solution volume: 100 mL)*

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi (Effect of adsorption temperature)

Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerine işlem sıcaklığının etkisi 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıkları için incelenmiştir. Deneysel çalışma; çözelti başlangıç pH'ı 2, magnetik nanokompozit miktarı 0.1 g, çözelti başlangıç derişimi 100 mg/L ve çözelti hacmi 100 mL olacak şekilde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Farklı çalışma sıcaklıkları için MM adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi Şekil 7' de verildiği gibidir.

Şekil 7'den görüldüğü gibi artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu sonuç adsorpsiyon işleminin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Artan sıcaklık ile birlikte, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler ile MM molekülleri arasındaki etkileşimlerin artmasının sonucu adsorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülmektedir (Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014).



Şekil 7. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi (adsorbent miktarı: 0.1 g, MM derişimi: 100 mg/L, pH:2, çözelti hacmi:100 mL)

Figure 7. *Effect of temperature on MM adsorption (adsorbent amount: 0.1 g, MM concentration: 100 mg/L, pH: 2, solution volume: 100 mL)*

Adsorpsiyon kinetiği (Adsorption kinetics)

Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak, adsorpsiyon prosesinin kinetik davranışı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller ve partikül içi difüzyon model kullanılmıştır. Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik model (Lagergren ve Svenska., 1898) ve Ho ve Mckay tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model (Ho ve Mckay, 2000) eşitlikleri aşağıda verildiği gibidir.

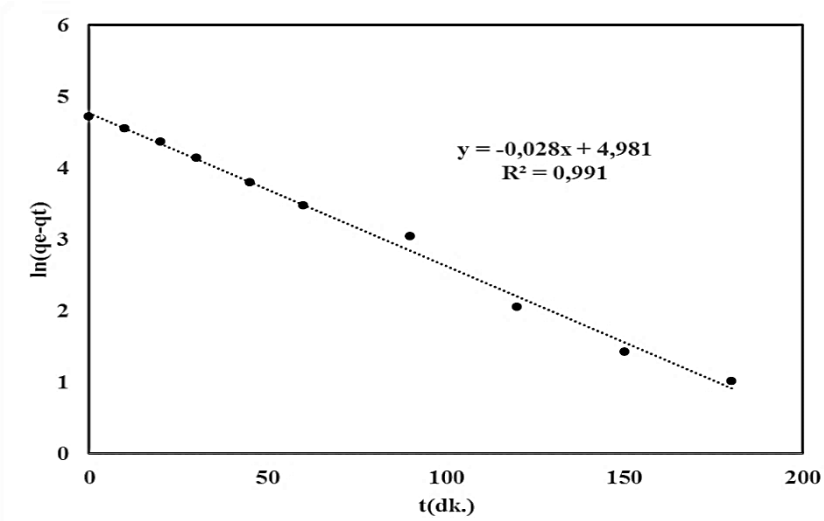
$$\ln\ (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 . t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (4)$$

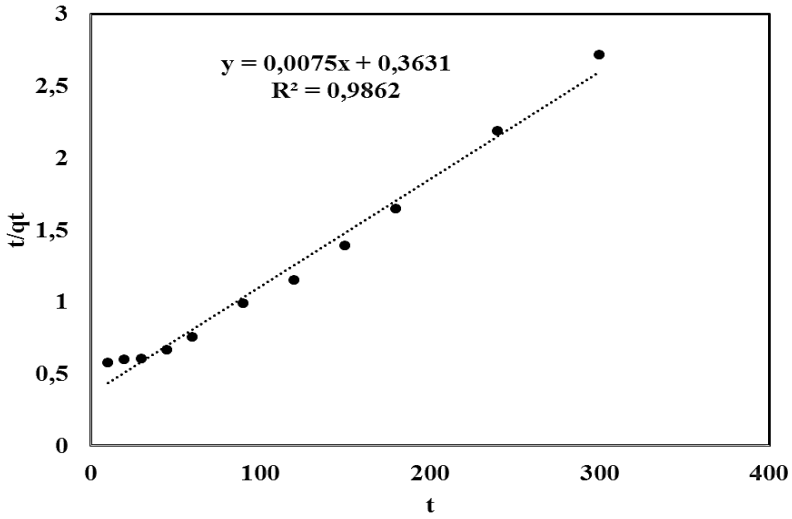
qe ve qt (mg/g) sırasıyla denge durumunda ve t anında adsorpsiyon kapasitesi, k_1 (dk.$^{-1}$) ve k_2 (g/(mg.dk.)) sırasıyla yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellere ait sabitlerlerdir. Yalancı birinci dereceden kinetik model için ln (qe-qt)'nin t'ye karşı grafiği çizilerek kayım değerinden qe ve eğim değerinden ise k_1 sabiti bulunmaktadır. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelde ise t/qt'nin t'ye karşı grafiği çizilerek eğimden qm kayımdan ise k_2 sabiti hesaplanmaktadır (Şekil 8).

Şekil 8'deki veriler yardımıyla hesaplanan kinetik sabitler Çizelge 2'de verildiği gibidir.

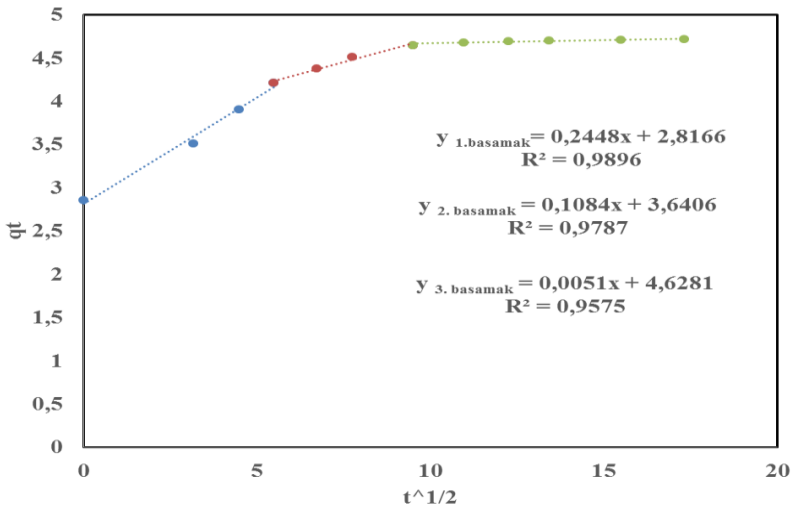
a.



b.



c.



Şekil 8. MM adsorpsiyonuna ait kinetik model grafikleri
a-)yalancı birinci derece
b-) yalancı ikinci derecel c-) partikül içi difüzyon

Figure 8. *Kinetic model graphs for MM adsorption a-) pseudo first order b-) pseudo second order c) intraparticle diffusion*

Çizelge 2. Adsorpsiyon kinetik sabitleri

Table 2. *Kinetic constants for MM adsorption*

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli				
k_1 (dk^{-1})	**R^2**	**Δq (%)**		
0.028	0.991	8.287		
Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli				
k_2 ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$)	**R^2**	**Δq (%)**		
0.000155	0.986	5.66		
Partikül içi difüzyon modeli				
$k_{id,1}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	$k_{id,2}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	$k_{id,3}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	C	R^2
0.245	0.108	0.0051	3.425	0.744

Çizelge 2'den görüldüğü gibi, yalancı birinci dereceden kinetik modele ait regresyon katsayısı yüksek olmasına rağmen standart sapması yüksek olduğundan dolayı, adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile temsil edilmesi daha uygun bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyması, MM adsorpsiyonunun, kimyasal adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona dahil edildiğini göstermektedir. Ayrıca, adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile MM arasında elektron paylaşımı veya değişiminden dolayı kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici basamak olduğuna işaret etmektedir (Ahmed ve Dhedan, 2012).

Partikül içi difüzyon modeli ile difüzyon katsayısı Eşitlik 5 ile belirlenmektedir (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_{id}.t^{1/2} + C \tag{5}$$

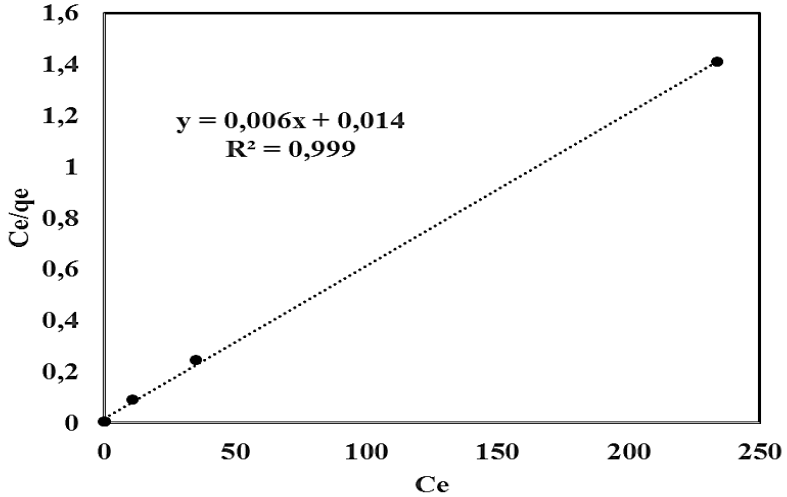
k_{id} ve C sırasıyla partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg.g^{-1}.dk.^{1/2}$) ve sınır tabaka kalınlığıyla ilgili sabittir (mg/g). qt ile $t^{1/2}$ grafiğinde, elde edilen eğri, orjinden geçmediğinden adsorpsiyon işleminin partikül içi difüzyon kontrollü olmayıp, birden fazla basamakta gerçekleşmektedir (Cagnon ve diğ., 2011). Bu

sebeple, her bir basamağın difüzyon katsayısı belirlenmiş ve difüzyonu kontrol eden basamağın 3. basamak olduğu tespit edilmiştir.

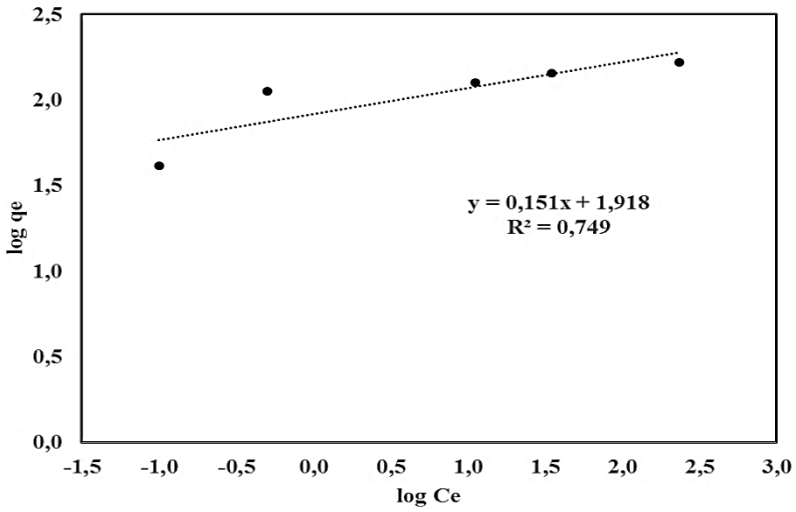
Adsorpsiyon izotermi (Isotherm of adsorption)

Çalışmanın bu basamağında Magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompoziti; 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L olmak üzere farklı başlangıç derişimlerine sahip MM çözeltilerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları; çözelti başlangıç pH'ı 2, 0.1g adsorbent miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve 30°C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. MM adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmiur ve Freundlich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir (Şekil 9).

a.



b.



Şekil 9. Adsorpsiyon izoterm modelleri a-) Langmuir b-) Freundlich

Figure 9. *Models of Adsorption isotherm a-) Langmuir b-) Freundlich*

Langmuir izoterm modeli, tek tabaka adsorpsiyonu için bilenen en iyi izoterm modelidir. Langmuir izoterm modeli eşitliği aşağıda verildiği gibidir (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \tag{6}$$

q_e (mg/g) denge durumunda adsorpsiyon kapasitesi; C_e (mg/l) denge durumunda çözelti derişimi; q_{max} (mg/g), birim adsorbent başına tek tabakada adsorplanan madde miktarı ve K_L (L/mg), Langmuir

sabitidir. Adsorpsiyon denge verilerinden Ce/qe'nin Ce'ye karşı grafiği çizilerek eğimden q_{max} kayımdan ise K_L hesaplanmaktadır (Şekil 9a).

Weber ve Chakkravarti tarafından önerilen, ayırma sabiti ve parametresi olarak adlandırılan, R_L değeri Langmuir izoterminin karakteristlik özelliğini belirlemede kullanılır. R_L, Eşitlik 7'de verildiği gibi hesaplanmaktadır (Weber ve Chakkravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \tag{7}$$

C_o: Çözelti başlangı derişimi (mg/L)
R_L Langmuir ayırma faktörüne bakılarak, seçilen adsorbentin uygunluğu tespit edilir.
R_L>1 uygun değildir.
R_L=1 doğrusal
0<R_L<1 uygundur
R_L=0 tersinmez

Farklı konsantrasyonlar için hesaplanan Langmuir ayırma faktörü değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Farklı konsantrasyonlarda Langmuir ayırma faktörü (R_L)
Table 3. *Langmuir separation factor at different concentrations (R_L)*

Derişim (mg/L)	R_L
50	0.051892
100	0.020401
150	0.016798
250	0.012838
500	0.005894

R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan adsorbentin MM adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 3'den görüldüğü gibi magnetik nanokompozit bütün konsantrasyonların adsorpsiyon işleminde kullanılabilir yapıdadır.

Freundlich izoterm modeli; heterojen, geri dönüşümlü ve çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli için adsorpsiyon eşitliği aşağıda verildiği gibidir (Freundlich, 1906).

$$log\ q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \tag{8}$$

K_F ($mg^{1-(1/n)}\ l^{1/n}\ g^{-1}$) ve n Freundlich sabitleridir. log qe'nin log Ce'ye karşı grafiği çizilerek eğimden n, kayımdan ise K_F değeri hesaplanmaktadır (Şekil 9b).

Her bir izoterm modeline ait eşitlikler yardımıyla, MM adsorpsiyon izoterm sabitleri ve izotermlere ait regresyon katsayıları belirlenmiş olup Çizelge 4'de verildiği gibidir.

Çizelge 4. Adsorpsiyon izoterm sabitleri
Table 4. *Constants of MM adsorption isotherm*

Langmuir		
q_{max} (mg/g)	K_L	R^2
167.45	0.42	0.999
Freundlich		
K_f (mg/g) (mg.L)$^{1/n}$	n	R^2
82.74	6.614	0.749

Çizelge 4'de verilen regresyon katsayıları dikkate alındığında, MM adsorpsiyonu denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeli için tek

tabakada adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), 167.45mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması; aktif karbon yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığına ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğine de işaret etmektedir (Hameed ve El-Khaiary, 2008).

MM adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi ve literatürdeki tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 5'de verildiği gibidir.

Çizelge 5. MM adsorpsiyon sonuçlarının ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması
Table 5. *Comparison of MB adsorption results and literature results*

q_{max} (mg/g)	Adsorbent çesidi	Kaynak
36.496	Aktif karbon-nano kompozit	Ghaedi ve diğ. (2015)
2.54	Aktif karbon	Ghaedi ve diğ. (2014)
72.83	Poli nanotüp	Chen ve diğ. (2014)
369.38	Aktif karbon	Ahmed ve Dhedan (2012)
379.62	Aktif karbon	Foo ve Hameed (2012)
270.27	Aktif karbon	Dural ve diğ. (2011)
149.2	Aktif karbon	AlOthman ve diğ. (2014)
404.72	Aktif karbon	Pezoti ve diğ. (2014)
11.4	Aktif karbon	Banerjee ve Sharma (2013)
167.45	Magnetik NiFe2O4/aktif karbon nanokompozit	Bu çalışma

Çizelge 5'deki değelerden de görüldüğü gibi sentezlenen Magnetik NiFe2O4/aktif karbon nanokompozitin metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilir.

SONUÇLAR (CONLUCIONS)

Sentezlenen magnetik $NiFe_2O_4$/aktif karbon nanokompozitinin MM adsorpsiyonu için uygun olduğu ve ticari aktif karbon için elde edilen maksimum adosrpsiyon kapasitesinin üzerinde adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi için en uygun çözelti pH değerinin 2 olduğu; artan boyarmadde derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve artan adsorbent miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı da tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{max} değerinin 167.45 mg/g olduğu belirlenmiş olup, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu da tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

Ahmed, M. J., Dhedan, S. K., 2012, "Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons", *Fluid Phase Equilibria,* Vol. 317, pp. 9–14.

AlOthman, Z. A., Habila, M. A., Ali, R., Abdel Ghafar, A., El-din Hassouna, M. S., 2013, "Valorization of Two Waste Streams into Activated Carbon and Studying Its Adsorption Kinetics, Equilibrium Isotherms and Thermodynamics for Methylene Blue Removal", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 7(6), pp. 1148-1158.

Annadurai, G., Chellapandian, M., Krishnan, M. R. V., 1998, "Adsorption of Reactive Dye on Chitin" *Environmental Monitoring and Assessment* , Vol. 59, pp. 111–119,

Asfaram, A., Fatehi, M. R., Khodadous, S., Naraki, M., 2014, " Removal of Direct Red 12B by Garlic Peel as a Cheap Adsorbent: Kinetics, Thermodynamic and Equilibrium Isotherms Study of Removal", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 127, pp. 415–421.

Banerjee, S., Sharma, Y.C., 2013, "Equilibrium and Kinetic Studies for Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by a Low Cost Activated Carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19 (4), pp. 1099–1105.

Cagnon, B., Chedeville, O., Cherrier, J. F., Caqueret, V., Porte, C., 2011, "Evolution of Adsorption Kinetics and Isotherms of Gallic acid on an Activated Carbon Oxidized by Ozone: Comparison to the Raw Material", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* Vol. 42 (6), pp. 996–1003.

Chen, Z., Zhang, J., Fu, J., Wang, M., Wang, X., Han, R., Xu, Q., 2014, "Adsorption of Methylene Blue onto Poly (cyclotriphosphazene-co-4,4′-sulfonyldiphenol) Nanotubes: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Analysis", *Journal of Hazardous Materials,* Vol. 273, pp. 263–271.

Cherifi, H., Fatih, B., Salah, H., 2013, "Kinetic Studies on the Adsorption of Methylene Blue onto Vegetal Fiber Activated Carbons", *Applied Surface Science,* Vol. 282, pp. 52–59.

Dolas, H., Sahin, Ö., Saka, C., Demir, H., 2011, "A New Method on Producing High Surface Area Activated Carbon: The Effect of Salt on the Surface Area and the Pore Size Distribution of Activated Carbon Prepared From Pistachio Shell", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, pp. 191–197.

Dural, M. U., Cavas, L., Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., 2011, "Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Prepared from Posidonia Oceanica (L.) Dead Leaves: Kinetics and Equilibrium Studies", *Chemical Engineering Journal,* Vol. 168 (1), pp. 77–85.

Foo, K. Y., Hameed, B. H., 2012, "Adsorption Characteristics of Industrial Solid Waste Derived Activated Carbon Prepared by Microwave Heating for Methylene Blue", *Fuel Processing Technology*, Vol. 99, pp. 103–109.

Freundlich, H.M.F., 1906, "Over the Adsorption in Solution", J. Phys. Chem. Vol. 57, pp. 385–470.

Ghaedi, M., Khodadoust, S., Sadeghi, H., Khodadoust, M. A., Armand, R., Fatehi, A., 2015, "Application of Ultrasonic Radiation for Simultaneous Removal of Auramine O and Safranine O by Copper Sulfide Nanoparticles: Experimental Design", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* Vol. 136, pp. 1069–1075.

Ghaedi, M., Ghazanfarkhani, M. D., Khodadoust, S., Sohrabi, N., Oftade, M., 2014, "Acceleration of Methylene Blue Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Dross Licorice by Ultrasonic: Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 2548–2560.

Ghaedi, M., Nasab, G., Khodadoust, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., 2015, "Characterization of Zinc Oxide Nanorods Loaded on Activated Carbon as Cheap and Efficient Adsorbent for Removal of Methylene Blue", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, pp. 986–993.

Ghaedi, M., Mazaheri, H., Khodadoust, S., Hajati, S., Purkait, M.K., 2014, "Application of Central Composite Design for Simultaneous Removal of Methylene Blue and Pb (2+) İons by Walnut Wood Activated Carbon", *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* Vol. 135C, pp. 479–490.

Hameed, B. H., El-Khaiary, M. I., 2008, "Batch Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on Oil Palm Trunk Fibre: Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154 (1-3), pp. 237–244.

Ho, Y. S., McKay, G., 2000, "The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat", *Water Research,* Vol. 34 (3), pp. 735–742.

Ibrahim, M., Shaltou,t A. A., Atta, D. E., Jalbout, A. F., M. Soylak, 2009, "Removal of COOH, Cd and Pb Using Water Hyacinth: FTIR and Flame Atomic Absorption Study", *Journal of the Iranian Chemical Society,* Vol. 6, No. 2, pp. 364-372.

Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, O. M., H., Yavuz I., Erbatur, O., 2004, "Comparison of Several Advanced Oxidation Processes for the Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B109, pp. 85–93.

Lagergren, S., Svenska, B.K., 1898, "Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloester Stoffe", *Vetenskapsakad, Handl*. Vol.24 pp. 1–39.

Langmuir, I., 1918, "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 40, pp. 1361–1368.

Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wu, D., 2012, "Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 90 (1), pp. 197–203.

Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N., Zoh, K.-D., 2014, "Adsorption Characteristics of Selected Hydrophilic and Hydrophobic Micropollutants in Water Using Activated Carbon", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 270, pp. 144–152.

Noorimotlagh, Z., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, R., Shahriyar, S., Nourmoradi, H., 2014, "Adsorption of a Textile Dye in Aqueous Phase using Mesoporous Activated Carbon Prepared from Iranian Milk Vetch", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45 (4), pp. 1783–1791.

Peydayesh, M., Rahbar-Kelishami, A., 2014, "Adsorption of Methylene Blue onto Platanus Orientalis Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* Vol. 21, pp. 1014–1019.

Pezoti, O., Cazetta, A. L., Souza, I. P. F., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2014, "Adsorption Studies of Methylene Blue onto ZnCl2-Activated Carbon Produced from Buriti Shells (Mauritia flexuosa L.)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* Vol. 20, pp. 4401–4407.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant R., Nigam, P., 2001,"Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative", *Bioresource Technology*, Vol. 77, pp. 247-255.

Sarıkaya, Y., 2005, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Türkiye-Ankara, 638-640.

Şahin, Ö., Saka, C., 2013, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Acorn Shell by Physical Activation with H_2O–CO_2 in Two-Step Pretreatment", *Bioresource Technology*, Vol. 136, pp. 163–168.

Şahin, Ö., Saka, C., Ceyhan, A. A., Baytar, O., 2015, " Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Elaeagnus angustifolia Seeds by Chemical Activation with $ZnCl_2$ in One-Step Treatment and its Iodine Adsorption", *Separation Science and Technology*, Vol. 50, pp. 886–891.

Şahin, Ö., Saka, C., Ceyhan, A. A., Baytar, O., 2016, "The Pyrolysis Process of Biomass by Two-Stage Chemical Activation with Different Methodology and Iodine Adsorption" *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, Vol. 38, No. 12, pp. 1756–1762.

Weber, T. W., Chakkravorti, R. K., 1974, "Pore and Solid Diffusion Models for Fixedbed Adsorbers, *AIChE Journal,* Vol. 20, pp. 228–238.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", *J. Sanitary Eng. Div.* Vol. *89* (2), pp.31–60.

Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., Hidaka, H., 1999, "Photo-Fenton Degradation of a Dye under Visible Light Irradiation" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 144, pp. 77–84.

Xu, J., Xin, P., Gao, Y., H, Bo, Jin H., Jin, D., Peng, X., Li, J., Jie G., Ge, H., Wang, X., 2014, "Magnetic Properties and Methylene Blue Adsorptive Performance of $CoFe_2O_4$/Activated Carbon Nanocomposites", Vol. 147, pp. 915-919.

Zhang, J., Cai, D., Zhang, G., Cai, C., Zhang, C., Qiu, G., Zheng, K., Wu, Z., 2013,"Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Multiporous Palygorskitemodified by Ion Beambombardment: Effect of Contact Time, Temperature, pH and Ionic Strength", *Applied Clay Science*, Vol. 83–84, pp. 137–143.