



Selüloz Bazlı Adsorbentin Atıksu Arıtımında İncelenmesi

Investigation of Cellulose-Based Adsorbent in Wastewater Treatments

Jülide Yener* 

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Zonguldak, Türkiye

Öz

Renkli atık sular hem boya üretiminde hem de boya kullanılan pek çok endüstride proses atığı olarak karşımıza çıkmaktadır. Boyarmaddeler oldukça geniş uygulama alanına sahiptir ve insan vücudu için bazı zararlı etkilere neden olabilmektedir. Atıksulardan boyarmadde uzaklaştırılması farklı boya türlerinin incelenmesi açısından geniş bir önem kazanmaktadır. Çalışmada yeni bir süper adsorbent olan bakteriyel selüloz graft akrilik asit (BS-g-AA) üretimi için kullanılması planlanan laboratuvar ortamında üretilen bakteriyel selülozun (BS) sulu çözeltiden boyarmadde uzaklaştırılmasının incelenmesi amaçlanmıştır. Yapıyı oluşturan bakteriyel selüloz (BC) şerit benzeri bir yapıya sahip mikrofibrillerden oluşur). Kalınlığı bitkisel selülozdan 100 kat daha küçüktür (0,1 10-6 m ve 10. 10-6 m). Ayrıca mikrofibriller ince bir ağ yapısına sahiptirler). Farklı iç yapısı ile boyarmadde adsorpsiyonunda etkin olacağı düşünülmüştür. Deneysel çalışmalar yeni kullanılan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek ve adsorpsiyon dengesini karakterize etmek için gerçekleştirilmiştir. Bakteriyel Selüloz (BS) adsorpsiyon madde miktarının, adsorpsiyon ortam pH'sının, sıcaklık farkının ve başlangıç boya derişiminin adsorpsiyonu nasıl etkilediği incelenmiştir. Denge adsorpsiyon izotermi çeşitli adsorpsiyon modelleri (Langmuir, Freundlich) ile uyum açısından incelenerek adsorpsiyon sabitleri elde edilecektir. Farklı kinetik modeller seçilerek (yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece eşitlikler) BS ile boyarmadde adsorpsiyonunda bu mekanizmalardan hangisinin daha etkin olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bilgiler, boyarmadde adsorpsiyonu ile ilgili yeni uygulamalarda yol gösterici olacaktır. Metilen Mavisi (BB 9) boyarmaddesinin bakteriyel selüloz malzemenin yüzeyine zayıf bir şekilde tutunmaktadır. Adsorpsiyon denge verileri tek tabaka maksimum adsorpsiyonun Q_m : 0,355 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sistemi (BB9/BS) Langmuir Modeline daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyona sıcaklık değişimi etkisi incelendiğinde boyarmaddenin bakteriyel selüloz üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorpsiyonun ikinci derece yalancı kinetiği sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bakteriyel selüloz, Boyarmadde, İzoterm

Abstract

Colored wastewater is confronted as a process waste in many industrial processes both in paint production and in paint. Dyes have a very wide range of application and can cause some harmful effects on the human body. The removal of dyestuffs from wastewater is of great importance for the investigation of different types of dye. In this study, a new super adsorbent acrylic acid graft bacterial cellulose (BC-g-AA) produced in the aqueous solution is intended to remove dye. Forming structure bacterial cellulose (BC) obtained by bacteria. Microfibril structure consists of a strip-like. Plant cellulose, a size smaller than 100 times the thickness (0.1 10-6 m ve 10 10-6 m). In addition, a fine network structure have microfibril. In. Experimental studies with a variety of dyes to determine the adsorption capacity of the newly developed adsorbent and adsorption carried out to characterize the balance. Selecting different kinetic models (pseudo-first-order and second-order equations) BC-g-AA is more effective dye adsorption try to determine which of these mechanisms. Equilibrium adsorption isotherms of various adsorption models (Langmuir, Freundlich Model). Abit of adsorption can be obtained by examining compliance with the terms. All thermodynamic investigations will be planning. This information will guide new applications for dye adsorption. The methylene blue (BB 9) dyes adhere weakly to the surface of the bacterial cellulose material. From the adsorption equilibrium data, the single layer maximum adsorption Q_m was determined to be 0.355 mg / g. It has been determined that the adsorption system (BB9 / BS) is better adapted to the Langmuir model. The adsorption process was fitted well by Langmuir equation and the pseudo-second order kinetics, indicating that the adsorption process was monolayer molecule adsorption with the main action of chemical adsorption. When the effect of temperature change on adsorption is examined, it is understood that adsorption of dye on bacterial cellulose is exothermic.

Keywords: Adsorption, Bacterial cellulose, Dyestuff, Isotherm

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: julide.yener@beun.edu.tr

1. Giriş

Çevresel sorunların en başında gelen boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında alternatif yeni bir adsorbent geliştirilmesini amaçlayan çalışma büyük önem taşımaktadır. Yeni bir malzeme, farklı yapı ve farklı yüzey özellikleri literatürde yeni bilgi anlamına gelmektedir. Boyarmadde adsorpsiyon denge ve kinetik çalışmaları ile yeni adsorbent/ boya sistemleri geliştirilmesi, yeni adsorbentlerin farklı kirleticilerin (ağır metal, protein vb.) adsorpsiyonunda kullanılabilirliği anlamında öncülük yapacağı düşünülmektedir.

Boyarmaddeler çok farklı alanlarda kullanılmakla birlikte en önemli kullanım alanlarından birisi tekstil endüstrisidir. Boyarmaddeler miktar olarak bu sektörde kullanılan diğer kimyasallara oranla çok daha az olmalarına rağmen, tekstil endüstrisi atık sularının oldukça renkli olmasına neden olmaktadır. Boya üretimi ve tekstil sanayi atıkları nehirlere ve göllere boşaltılmakta ve biyolojik yaşamı oldukça fazla etkilemektedir (Walker vd. 2003, Stydini vd. 2004, Ho ve McKay 1998). Boyarmaddeler yapı olarak her türlü çevre şartlarına karşı dayanıklıdır. Metilen mavisi (MB) kağıt boyama, geçici saç renklendirici, pamuk ve yün boyama gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir. Ani ölümlere neden olmasa bile kalp ritminde bozukluk, kusma, şok, sarılık, kuadripleji ve doku nekrozu gibi insan bünyesine zararlı etkilere sahiptir. Boyaların neden olduğu kirlilik sorunları fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerle azaltılabilir veya minimize edilebilir (Zendeşdel 2010). Mikrobiyolojik bozunma, kimyasal oksidasyon, koagülasyon veya filtrasyon ve membran ayırma (Gupta, 2006) gibi arıtım yöntemleri sayılabilir.

Adsorpsiyon, tekstil atık sularının arıtımda, özellikle boyarmadde gideriminde etkin ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Adsorpsiyonda kullanılacak olan adsorbent, uzaklaştırılması planlanan kirleticiye (boyarmadde) seçicilik göstermesi verim açısından, adsorbentın kolay elde edilmesi ise maliyet açısından önemlidir. Adsorpsiyon çalışmalarının en önemli basamaklarından biri kinetik çalışmalar gerçekleştirilerek uzaklaştırılması planlanan adsorbentın (boyarmadde) adsorbent ile temas süresini (alıkoyma süresi) bulabilmektedir. Uygun adsorpsiyon sistemlerinin geliştirilmesinde bu sürenin bulunması çok önemlidir.

Adsorpsiyon işlemleri düşük maliyetli, kolay elde edilebilir, etkin boya uzaklaştırma kapasitesine sahip adsorbentler tercih edilerek incelenmeye çalışılmaktadır. Özellikle doğal kaynaklardan ucuza elde edilebilen adsorbentler oldukça popülerdir. Son yıllarda, selülozik polimerlerden boya

adsorbentlerinin üretimi doğada hızla yenilenebilirlik ve biyobozunurluk özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. Özellikle de süper adsorbent hidrojenleri (SAH) dikkat çekmektedir (Buchholz ve Graham 1998, Crini, 2005. Sannino vd. 2005; Yi ve Zhang 2008, Bell ve Peppas 1995).

Çalışmanın ilk aşamasında boyarmadde olarak metilen mavisi (MB) katyonik organik boyası seçilmiştir. Çalışma kapsamında selüloz bazlı adsorbentın şişme davranışı ve boya uzaklaştırma kapasitesi incelenmiştir (Zhou 2011).

Çalışmanın diğer aşamasında seçilen boyarmaddenin bakteriyel selüloz bazlı adsorbentimize adsorpsiyonu denge ve kinetik açısından incelenmiştir. Öncelikle kesikli sistemde sabit sıcaklık denge adsorpsiyon verileri elde edilmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemine adsorbent miktarı, adsorplanıcı (boya) başlangıç derişimi, pH değışimi, Elde edilen denge verileri bilinen adsorpsiyon modelleri ile karşılaştırılarak (Langmuir, Freundlich modelleri) boya/ bakteriyel selüloz adsorpsiyon mekanizmasının hangi adsorpsiyon modeli ile daha iyi uyum sağladığı ve bu modellerle ilgili adsorpsiyon parametreleri (Q_{max} , b , K_f , n) belirlenmiştir. Bu parametreler adsorpsiyon miktarı ve türü (tek tabaka, çok tabaka) ile ilgili önemli bilgiler vermektedir.

Ayrıca boya/ adsorbent sistemimizin adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının hangi kinetik mertebede gerçekleştiği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla iki kinetik model (Bayramoğlu 2002, McKay 1980), Pseudo-birinci dereceden ve Pseudo-ikinci-dereceden modelleri kinetik verileri analiz etmek için kullanılmaktadır.

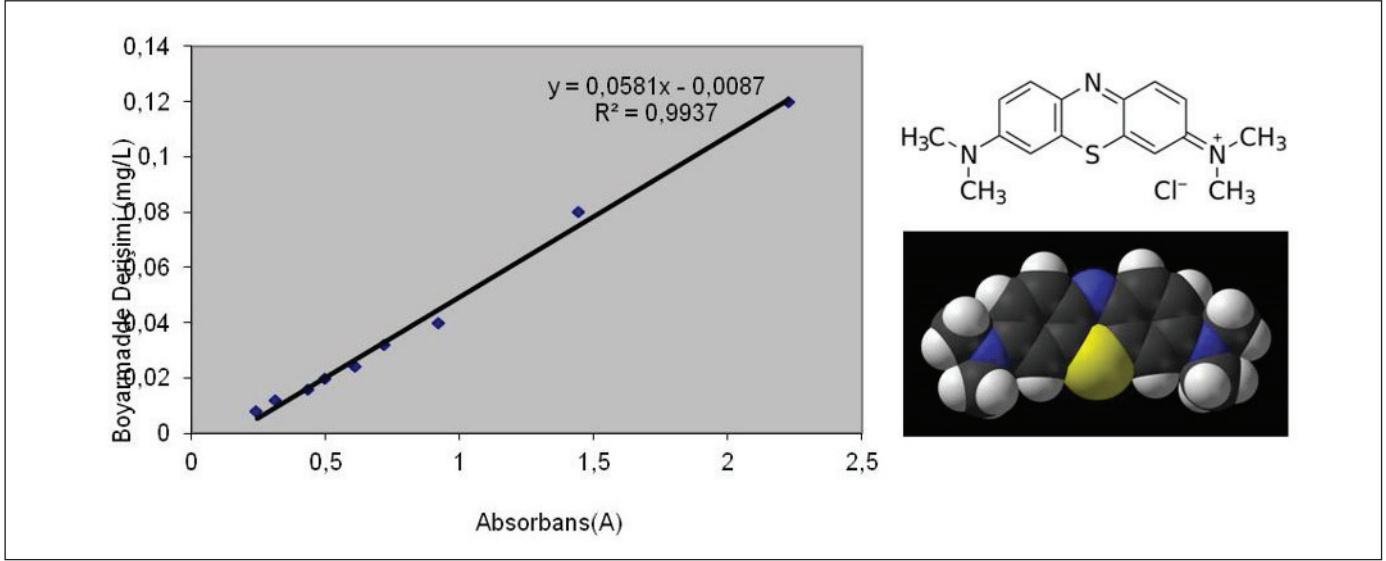
2. Gereç ve Yöntem

2.1. Boyarmadde

Boyarmadde metilen mavisi (basic blue 9, BB9) ticari olarak satın alınmıştır (Fluka 122965-43-9). Boyarmadde derişimlerinin belirlenmesinde UV/VIS spektrofotometresi (PG Inst. T80+UV/VIS) ile dalga boyu taraması gerçekleştirilmiştir. Tarama sonucu metilen mavisi boyarmaddesi için literatürdeki bilgilere benzer şekilde dalga boyu $\lambda_{max} = 665$ nm olarak tespit edilmiştir. Farklı boyarmadde derişimlerine karşı absorbans değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Şekil 1). Hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile elde edilen doğrunun denklemi derişim değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır

2.2. Uçucu Külün Özellikleri, Kimyasal ve Isıl İşlemleri

Adsorbent olarak kullanılan saf haldeki bakteriyel selüloz



Şekil 1. Metilen mavisi (Basic Blue 9) yapısı . ($\lambda = 665$ nm Aquamate Thermo Electron UV Spektrofotometre) ve kalibrasyon doğrusu.

(BS) BEÜ Tıp Fakültesi İmmunoloji Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarlarından temin edilmiştir. BET Yüzey Alanı Analizatörü (**Quantochrome Autosorb IQ2**) ile yapılan ölçümle, kuru haldeki bakteriyel selüloz BET yüzey alanı $0,50 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer yüzey alanının oldukça düşük olduğunu göstermektedir.

2.3. Deneysel Prosedür

Yapılan çalışmanın ilk aşamasında, sulu çözeltilerden metilen mavisi boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında BEÜ Tıp Fakültesi İmmunoloji Laboratuvarlarında üretilen saf haldeki bakteriyel selüloz adsorbent olarak seçilmiştir. Bakteriyel selüloz bazlı olarak hazırlanması düşünülen süper hidrojel üretimi öncesinde adsorbent bakteriyel selülozun saf halinin boyarmaddeyi ne kadar adsorpladığı karşılaştırılmaya çalışılmıştır. Seçilen boyarmadde (BB9) saf suda çözülerek 1000 mg/L derişimde stok çözelti hazırlanmış ve istenilen derişimlerde boya çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir.

Bakteriyel selüloz adsorbenti ile gerçekleştirilen kesikli sistem çalışmalarında 250 mL erlenlerde farklı derişimlerde 100 mL boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi çalkalayıcı su banyosunda boyarmadde ortam pH'sında, belirli sıcaklık, çalkalama hızı ve temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin elde edilmesi amacıyla sabit başlangıç boyarmadde derişiminde ($0,0195 \text{ mg/L}$) farklı adsorbent miktarlarında ($0,3- 1,75 \text{ mg/L}$) deneyler gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddelerin denge sürelerinin tespiti için 2 gün

boyunca (48 saat) deneysel çalışma sürdürülmüştür. Metilen mavisi BB9 boyarmaddesi için dengeye ulaşım süresinin oldukça uzun sürdüğü belirlenmiştir. Dengeye ulaşım süresinin yaklaşık bir gün (1440 dak) olduğu görülmektedir. Çalışmanın diğer aşamalarında zaman aralığı en az iki gün olacak şekilde belirlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmada metilen mavisi çözeltileri için doğal ortam pH değerinin 8 olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan boyarmadde miktarı, boya çözeltilisinden alınan örneklerden adsorbenti uzaklaştırmak için 4000 rpm de 5 dak santrifüjlenmesi (**Santrifüj NF 200**) sonrası duru fazın spektrofotometrede absorbans değerlerinin okunması ile tespit edilmiştir.

3. Bulgular

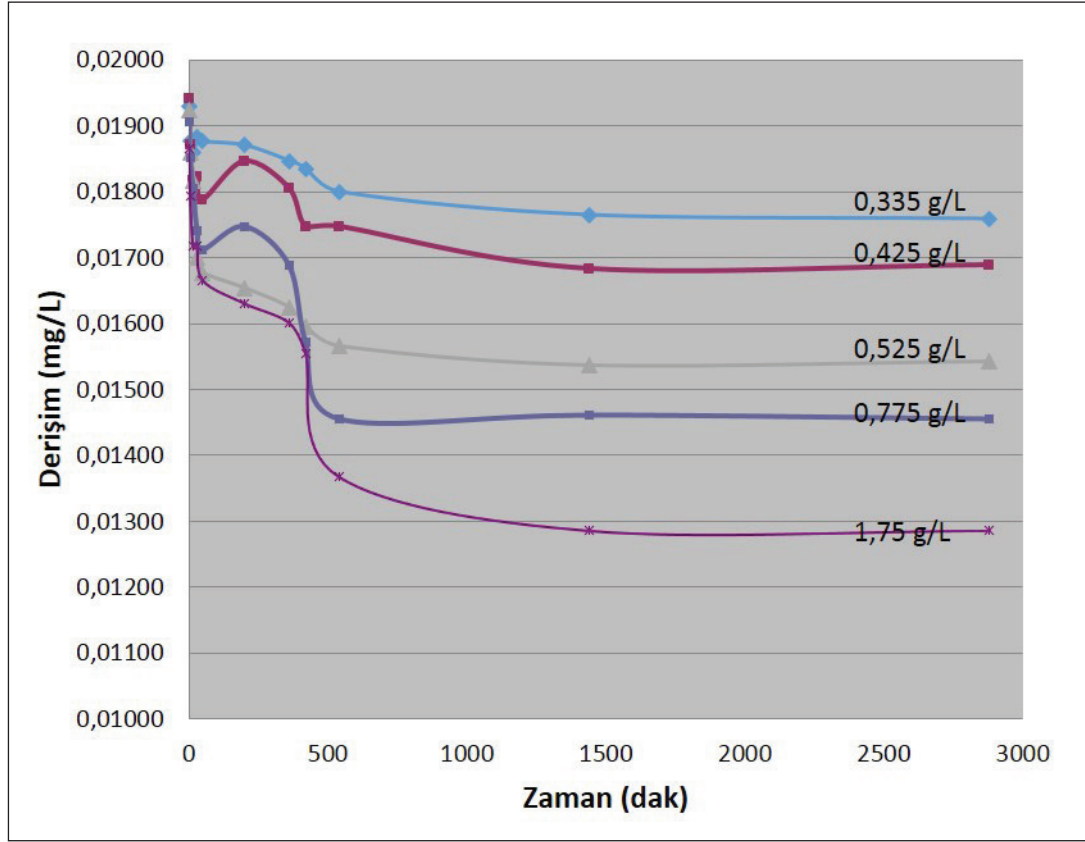
3.1. Etkileşim Süresi ve Adsorbent Miktarının Etkisi

Kesikli sistemlerde yapılan deneylerde Şekil 2 ve Şekil 3'de de görüldüğü gibi saf haldeki bakteriyel selüloz (BS) üzerine boyarmadde adsorpsiyonunun beklenenden oldukça düşük olduğu görülmektedir.

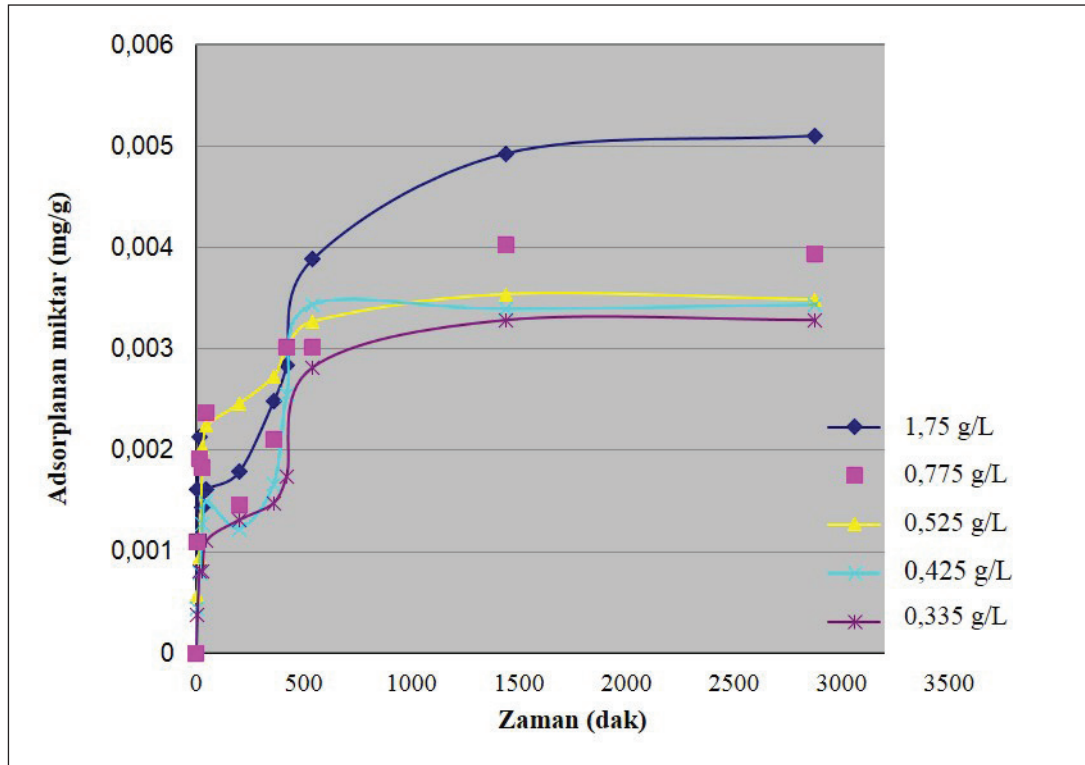
Farklı adsorbent miktarlarında elde edilen Metilen Mavisi/ Bakteriyel Selüloz adsorpsiyon sistemi için izoterm eğrisi görülmektedir (Şekil 4).

3.2. Farklı Boyarmadde Başlangıç Derişiminin Etkisi

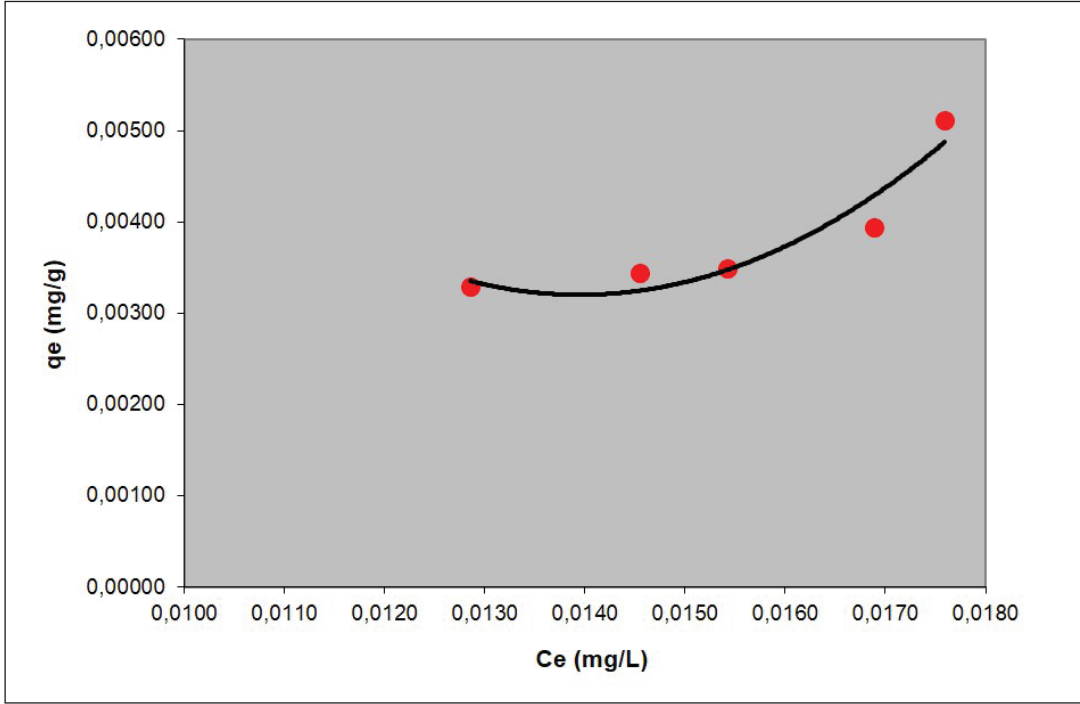
Farklı boyarmadde başlangıç derişimlerinde ve sabit bakteriyel selüloz miktarlarında elde edilen adsorpsiyon eğrileri incelenmiştir (Şekil 5). Grafikten de anlaşıldığı gibi adsorp-



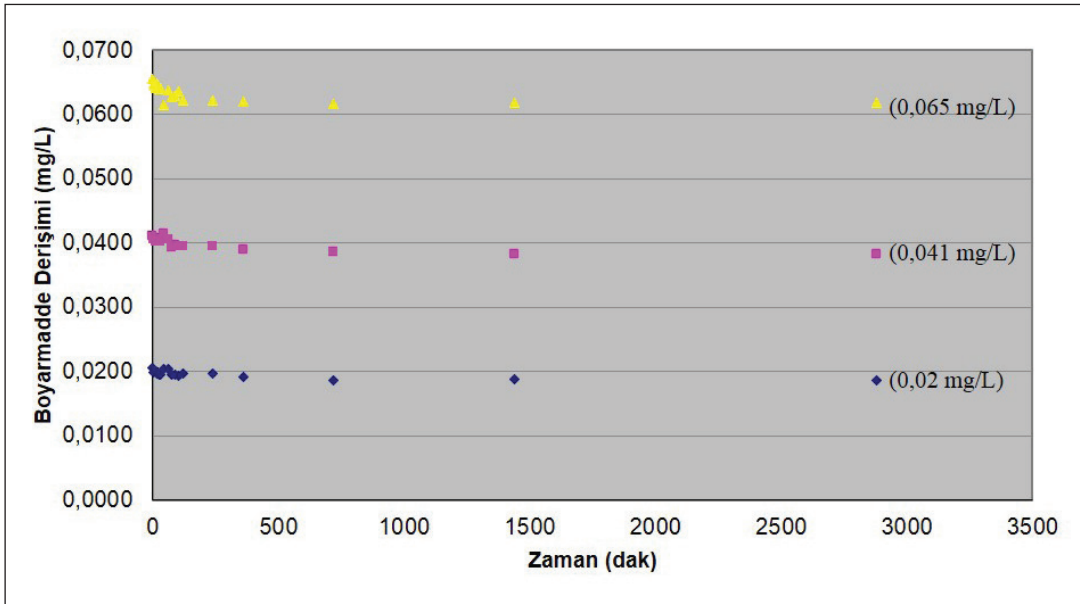
Şekil 2. Metilen mavisi (BB9) boyarmaddesi için sabit başlangıç derişimi farklı adsorbent miktarlarında elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği (C_o : 0,0195 mg/L, m_{ad} : 0,335/ 1,75 g/L, T: 20 °C, pH: 8).



Şekil 3. Metilen mavisi (BB9) boyarmaddesi için sabit başlangıç derişimi farklı adsorbent miktarlarında elde edilmiş adsorplanan boya miktarının zamana karşı değişim grafiği (C_o : 0,0195 mg/L, m_{ad} : 0,335/ 1,75 g/L, T: 20 °C, pH: 8).



Şekil 4. Metilen mavisi (BB9) boyarmaddesi için sabit başlangıç derişimi farklı adsorbent miktarlarında elde edilmiş adsorpsiyon izotermi eğrisi (C_0 : 0,019 mg/L, m_{ad} : 0,335/ 1,75 mg/L, T: 20 °C, pH: 8)



Şekil 5. Metilen mavisi (BB9) boyarmaddesi için farklı başlangıç boya derişimleri ile elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği (C_0 : 0,02-0,65 mg/L, m_{ad} : 0,9311 g/L, T: 20 °C, pH: 8).

lanan boya miktarları oldukça düşüktür. Sabit bakteriyel selüloz miktarında boyarmadde adsorplama yüzdesinin başlangıç boya derişimi arttıkça azaldığı görülmektedir. 0,0206 mg/L başlangıç boya derişimi için adsorplama yüzdesi yaklaşık % 9 iken, 0,0410 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltisinden adsorplama miktarı yaklaşık % 7 civarındadır.

3.3. Sıcaklık Değişiminin Bakteriyel Selüloz Üzerine Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Etkisi

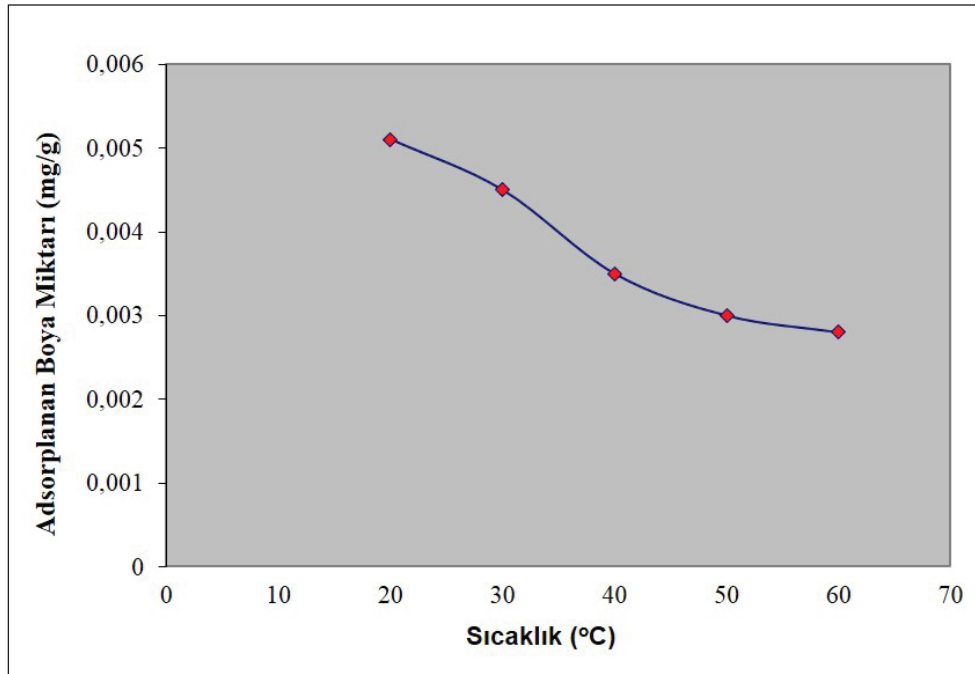
Her iki boyarmadde için dört farklı sıcaklıklarda (20°C-50°C aralığında) gerçekleştirilen kesikli sistem denge adsorpsiyon deney sonuçları Şekil 6'de sunulmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte BB9 Metilen Mavisinin bakteriyel selüloz üzerine adsorplanan miktarlarının oldukça azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre boyarmaddenin bakteriyel selüloz üzerine

adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu söylemek mümkündür.

3.4. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Farklı miktarlarda bakteriyel selüloz adsorbenti üzerine sulu çözeltiden boyarmadde adsorpsiyon denge izotermi, kesikli sistemde çalışan tepkime kaplarında 20°C'de, zamanla boyarmadde miktarındaki azalmanın belirlenmesiyle edilmiştir. Stok çözeltiden hazırlanan sabit derişimli 100 ml boyarmadde çözeltileri üzerine farklı miktarlarda bakteriyel selüloz eklenerek deneyler başlatılmıştır. Çözeltilerin başlangıçta ölçülen pH 8 değerleri ortam pH'ı olarak kabul edilmiştir. Çalkalayıcı banyoda sabit karıştırma hızında gerçekleştirilen deneylerde çözeltilerden belli zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Örnek alma işlemleri çözelti derişimi sabit değerlere ulaşıncaya kadar sürdürülmüştür. Deneyler sırasında sabit hacimde çalışmak amacıyla, alınan örnekler tekrar ortama aktarılmıştır. Yaklaşık 0,02 mg/L derişimlerinde boyarmadde içeren deney setlerinde farklı miktarlarda bakteriyel selüloz (0,335-1,75 mg/L) adsorbenti kullanılarak yapılmış ve her bir boyarmadde için denge derişimleri (C_e) deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca deneylerde kullanılan adsorbent ve adsorplanan boyarmadde miktarları bilindiğinden, birim adsorbent üzerine tutunan boyarmadde miktarları (q , mg/g) Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} \quad (3.4.1)$$



Şekil 6. Bakteriyel selüloz (BS) üzerine metilen mavisi (BB9) adsorpsiyonuna sıcaklık farkının etkisi (C_0 : 0,02 mg/L, m_{ad} : 0,9311 g/L, T: 20-60 °C, pH: 8).

Eşitliği 1 ile C_e denge derişim değerleri kullanılarak dengedeki adsorplanan miktar hesaplanmaktadır. Elde edilen q_e ve C_e değerleri incelenen boya/bakteriyel selüloz adsorpsiyon sisteminin seçilen adsorpsiyon modellerine uyumunun incelenmesinde kullanılmaktadır.

Tek tabakalı homojen adsorpsiyonu tanımlayan Langmuir Adsorpsiyon Modeli

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}K} + \frac{1}{Q_{max} \cdot C_e} \quad (3.4.2)$$

Eşitlik 2'de Q_{max} tek bir tabaka oluşumu için gerekli maksimum adsorpsiyonu tanımlarken, K. Sistem dengesi ile ilgili bir sabit değerdir. $1/q_e$ değerlerinin $1/C_e$ değerlerine karşılık grafiğe geçirilmesi ile elde edilen Q_{max} değeri metilen mavisi/BS(Bakteriyel Selüloz) sistemi için adsorpsiyonun maksimum miktarını ifade etmektedir.

Çok tabakalı ve heterojen adsorpsiyonu tanımlayan Freundlich Adsorpsiyon Modeli ise

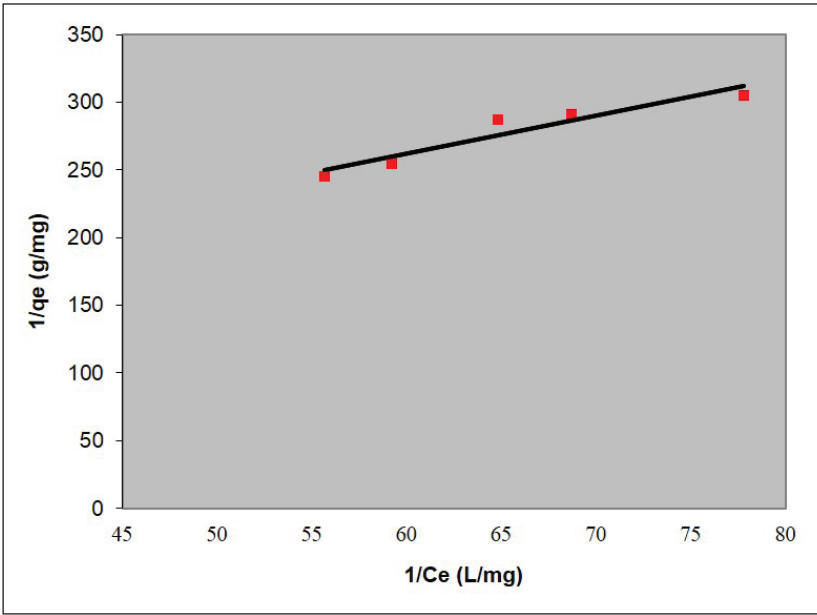
$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (3.4.3)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Eşitlik 3'den yararlanılarak elde edilen n değeri adsorpsiyon şiddetinin bir göstergesi olup, K ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit değerdir. $\ln q_e$ değerinin $\ln C_e$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen n değeri bize adsorpsiyonun hangi adsorbent/adsorbent sistemi için daha etkin olduğunu tanımlamaktadır.

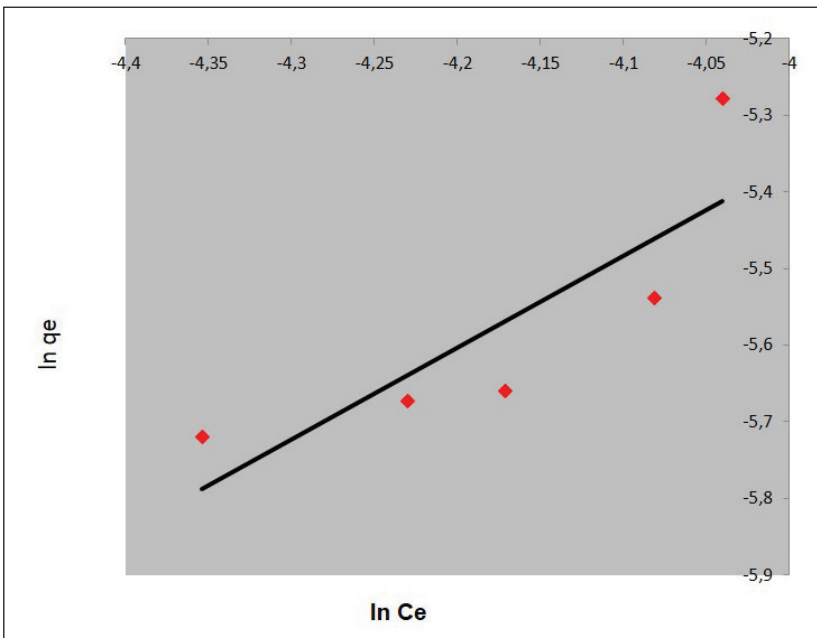
Bakteriyel selüloz (BS) üzerine metilen mavisi(BB9) boyarmadde adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğu, korelasyon katsayıları kareleri(R^2) sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen hesaplama sonuçları (Şekil 7 ve Şekil 8) metilen mavisi boyarmaddesi için bakteriyel selüloz (BS) üzerine adsorpsiyonda Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen korelasyon sayısı kareleri değeri (R^2)0,901, Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli için elde edilen R^2 değerinin ise 0,702 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar Langmuir modeli için elde edilen korelasyon katsayısı karesi

değerinin bire daha yakın olduğunu göstermektedir. Bu da BB9/BS adsorpsiyon sisteminin Langmuir adsorpsiyon modeline daha iyi uyum sağladığını göstermektedir.

Grafiksel hesaplamalar sonucu elde edilen Q_{max} ve n değerleri diğer sabitlerle beraber Çizelge 1'de yer almaktadır. Tablodan da görüldüğü gibi Metilen Mavisi (BB 9) boyarmaddesinin bakteriyel selüloz üzerine tek tabaka maksimum adsorpsiyonu Q_{max} : 0,355 mg/g olarak belirlenmiştir. Freundlich izoterm modeline uyum iyi olmasa da, adsorpsiyonun şiddetini veren n değeri 0,832 olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. Bakteriyel selüloz üzerine metilen mavisi (BB9) adsorpsiyonunda langmuir adsorpsiyon izotermi (C_0 : 0,019 mg/L, m_{ad} :0,3-1,75mg/L, T: 20 °C, pH: 8).



Şekil 8. Bakteriyel selüloz (BS) üzerine metilen mavisi (BB9) adsorpsiyonunda langmuir adsorpsiyon izotermi (C_0 : 0,019 mg/L, m_{ad} :0,3-1,75mg/L, T: 20 °C, pH: 8).

Çizelge 1. Bakteriyel Selüloz (BS) üzerine Metilen Mavisi (BB 9) adsorpsiyonunun adsorpsiyon denge izoterm parametreleri

Metilen Mavisi (BB9)	
Langmuir Modeli	K= 0,0304 L/mg Q _{max} = 0,355 mg/g adsorbent (R ² = 0,916)
Freundlich Modeli	K _f = 0,515 n=0,832 (R ² = 0,702)

C₀: 0,019 mg/L, m_{ad}: 0,3-1,75mg/L, T: 20 °C, pH: 8.

3.5. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Metilen Mavisi BB9 boyarmaddelerinin bakteriyel selüloz adsorpsiyon kinetiği 5 farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde incelenmiştir. Farklı boyarmadde derişimlerinde elde edilen deney sonuçları kullanılarak çizilen yalancı birinci derece grafikleri Şekil 9 'de; yalancı ikinci derece grafikleri Şekil 10'da verilmektedir. Bu grafiklerde en küçük kareler metoduyla elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları da sunulmuştur. Şekil 9 ve Şekil 10'da sunulan grafiklerdeki doğruların eğimleri ve kesim noktası değerlerinden her bir hız kinetiği için hız sabitleri (k₁, k₂) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3 'de verilmiştir.

Adsorpsiyon sistemlerinin tepkime derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden reaksiyon denklemidir (Ho ve Wang 2004). Reaksiyon denklemi aşağıda (Eşitlik 3.5.1 ve 3.5.2) ifade edilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (3.5.1)$$

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (3.5.2)$$

Eşitliklerde,

q_e: Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

qt: Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

k₁: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak⁻¹)

İkinci mertebeye adsorpsiyon hız ifadesi kullanılarak, k₂ ikinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti belirlenmiştir. İkinci mertebeye hız ifadesini içeren eşitliklerin çıkarımı aşağıda verilmektedir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (3.5.3)$$

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2t \quad (3.5.4)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (3.5.5)$$

Eşitliklerde,

k: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

q_e: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

Eşitlik 3.5.4 incelendiğinde, zamana karşı 1/(q_e-q) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ikinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti k₂'nin belirlenebileceği görülmektedir

log(q_e-q), ve 1/(q_e-q) değerlerinin zamana (t) karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle k₁ ve k₂, değerleri hesaplanmıştır (Şekil 9 ve Şekil 10).

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler üzerinden (Şekil 10, Şekil 11) değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Grafiklerden elde edilen k₁ ve k₂ hız sabitleri Çizelge 2 ve Çizelge 3'de yer almaktadır. Sonuçların değerlendirilmesinde R² korelasyon katsayısı karesi değerleri ve hız sabitleri arasındaki uyumdan yararlanılmıştır.

Çizelge 2 ve 3 de verilen değerler incelendiğinde Metilen Mavisi (BB9)/Bakteriyel Selüloz adsorpsiyon sistemi için elde edilen yalancı ikinci derece değerlerinin birbirine yakın olduğu açıktır. Aynı şekilde korelasyon karesi değerleri de bir değerine daha yakındır. Bu da adsorpsiyon sistemimizin ikinci dereceye uygun olduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar

Saf halde hiçbir işlem görmemiş bakteriyel selüloz (BS) üzerine boyarmadde (metilen mavisi) adsorpsiyonunun beklenenden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Gelecekte yapılması planlanan bakteriyel selüloz bazlı süper adsorbentle karşılaştırmak amacıyla yapılan ön çalışma bize işlem görmemiş saf bakteriyel selülozun adsorpsiyonda çok etkili olmadığını göstermiştir. Boyarmadde adsorpsiyonunun % 6-10 civarında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Metilen mavisi BB9 boyarmaddesi için dengeye ulaşım süresinin oldukça uzun sürmektedir. Dengeye ulaşım süresinin yaklaşık bir gün (1440 dak) olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Bakteriyel selüloz üzerine metilen mavisi (Basic Blue 9) adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabitleri

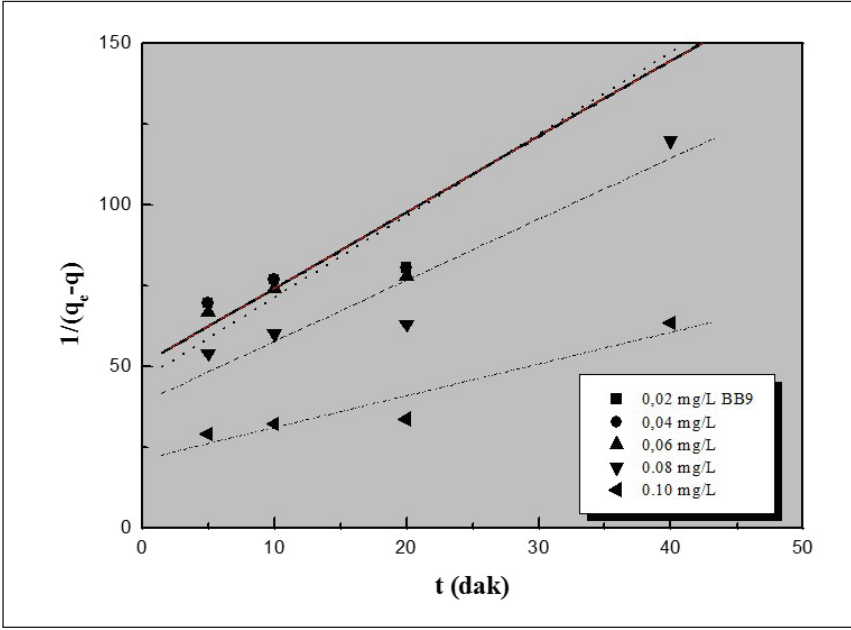
Boyarmadde Derişim (mg/L)	k_1 (dak ⁻¹)	R ²
0,020	0,067	0,70
0,060	0,241	0,82
0,080	0,101	0,80
0,1	0,131	0,77

C_o : 0,02-0,1 mg/L, m_{ad} : 0,9 mg/L, pH: 8, T: 20 °C.

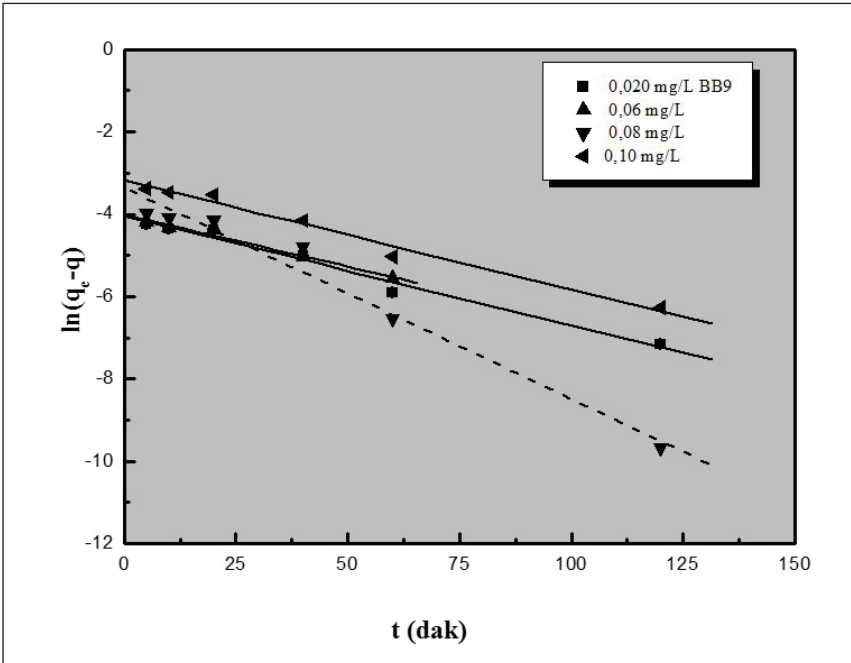
Çizelge 3. Bakteriyel selüloz üzerine metilen mavisi (Basic Blue 9) adsorpsiyonunun ikinci dereceden hız sabitleri

Boyarmadde Derişim (mg/L)	k_2 (dak ⁻¹)	R ²
0,02	0,228	0,90
0,06	0,208	0,99
0,08	0,162	0,93
0,1	0,178	0,90

C_o : 0,02-0,1 mg/L, m_{ad} : 0,9 mg/L, pH: 8, T: 20 °C.



Şekil 9. BB9/bakteriyel selüloz adsorpsiyon sistemi için yalancı birinci dereceden hız grafiği.



Şekil 10. BB9/bakteriyel selüloz adsorpsiyon sistemi için ikinci dereceden hız grafiği.

Deneysel sıcaklığın artışıyla birlikte metilen mavisinin(BB9) saf bakteriyel selüloz (BS) üzerine adsorplanan miktarlarının oldukça azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuç boyarmaddenin bakteriyel selüloz üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu açıklamaktadır (Şekil 5).

Sonuçlar Langmuir modeli için elde edilen korelasyon katsayısı karesi değerinin bire daha yakın olduğunu göstermiştir. Bu da BB9/BS adsorpsiyon sisteminin Langmuir adsorpsiyon modeline daha iyi uyum sağladığı şeklinde yorumlanabilir (Şekil 7 ve Şekil 8). Metilen Mavisi (BB 9) boyarmaddesinin bakteriyel selüloz üzerine tek tabaka maksimum adsorpsiyonu 0,355 mg/g olarak belirlenmiştir. Freundlich izoterm modeline uyum iyi olmasa da, adsorpsiyonun şiddetini veren n değeri ise 0,832 dir. (Çizelge 1).

Metilen Mavisi (BB9)/Bakteriyel Selüloz (BS) adsorpsiyon sistemi için elde edilen yalancı ikinci derece değerlerinin birbirine oldukça yakın ve aynı şekilde korelasyon karesi değerlerinin de bir değerine çok yaklaştığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon sistemimizin kinetiğinin ikinci dereceye uygun olduğunu söylemek mümkündür (Çizelge 2 ve Çizelge 3).

6. Teşekkür

Çalışma 2013-12-04-14 nolu B.E.U. BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- Bayramoğlu, G., Denizli, A., Bektas, S., Arica, MY. 2002.** Entrapment of *Lentinus sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. *Microchem.J.*, 72(1):63-76.
- Crini, G. 2005.** Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Pol. Sci.*, 30(1):38-70.

- Cristi, L., Bell, N., Peppas, A. 1996.** Water, solute and protein diffusion in physiologically responsive hydrogels of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol, *Biometaterials*. 17(12):1203-1218.
- Ho, YS. 2009.** Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *J. Coll. Interface Sci.* 333:412.
- Ho, YS., McKay, G. 1998.** A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4): 313-318.
- McKay, G. Otterburn, MS., Sweeney, AG. 1980.** The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes. *Water Res.*, 14(1):15-20.
- McKay, G., Otterburn, MS., Sweeney, AG. 1980.** The removal of colour from effluent using various adsorbents—IV. Silica: Equilibria and column studies. *Water Res. A*, 14(1): 21-27.
- Sannino, A., Nicolais, L. 2005.** Concurrent effect of microporosity and chemical structure on the equilibrium sorption properties of cellulose-based hydrogels. *Polymer*, 46(13): 4676-4685.
- Wei, Z., Zou, L., Wang, L. 2011.** A novel charge-driven self-assembly method to prepare visible-light sensitive TiO₂/activated carbon composites for dissolved organic compound removal. *Chem. Eng. J.*, 168(1): 485-492.
- Zendehdel, M., Shoshtari, YB., Khanmohamadi, H., Cruciani, G. 2017.** Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:HAp nanocomposite using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109: 172-191.
- Zhang, J., Zahng, X., Wang, Z., Diao, Z. 2008.** Adsorption of carbon monoxide on Pd(3 1 1) and (2 1 1) surfaces. *App. Surface Sci.*, 254(20): 6327-6331.
- Zhou, Y., Jin, Q., Zhu, T., Yoshifumi, A. 2011.** Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by cellulose modified with β -CD and quaternary ammonium groups. *J. Hazard. Mat.*, 187(1-3): 303-310.