



Alizarin Red S'in Silika Jel Üzerindeki Çözeltiden Adsorpsiyonu: Denge İzotermi ve Kinetik İncelemeler

İbrahim GÖZETEN^{1*}, Ali SAVRAN²

¹ Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye

² Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye

İbrahim GÖZETEN ORCID No: 0000-0003-0346-9958

Ali SAVRAN ORCID No: 0000-0003-2099-7277

*Sorumlu yazar: ibrahim6349@hotmail.com

(Alınış: 26.07.2021, Kabul: 15.09.2021, Online Yayınlanma: 31.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,
Alizarin Red S,
İzoterm,
Kinetik,
Silikajel

Öz: Bu çalışmada, alizarin red S'in silika jel üzerine çözeltiden adsorpsiyonu araştırılmıştır. pH, adsorbent konsantrasyonu ve temas süresi gibi etkenlerin alizarin red S boyar maddesinin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. 25 °C sıcaklıkta, 20 mg adsorban ve 20 mg/L adsorbat çözeltilerle alizarin red S'in adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden modelleri olmak üzere iki kinetik model kullanılarak araştırılmıştır. Adsorpsiyonun sıcaklıkla ilişkisini saptamak için sabit pH = 7'de ve 40 °C sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. Deneysel verilerden hareketle kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Alizarin red S'in üzerine adsorpsiyonu için denge izotermi deneysel olarak ölçülmüştür. Deneysel verilerin Langmuir, Freundlich, DKR, BET ve Temkin izotermine uyumu araştırılmıştır. Her izoterm karakteristik parametreleri belirlenmiştir. Sonuçlar, olayın ekzotermik ve kendiliğinden yürüyen fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

223

Adsorption of Alizarin Red S from Solution on Silicagel: Equilibrium Isotherms and Kinetic Investigations

Keywords

Adsorption,
Alizarin Red S,
Isotherm,
Kinetics,
Silicagel.

Abstract: In this study, the adsorption of alizarin red S from solution on silica gel was investigated. The effects of factors such as pH, adsorbent concentration and contact time on the adsorption behavior of alizarin red S dyestuff were investigated. The adsorption kinetics of alizarin red S with 20 mg adsorbent and 20 mg/L adsorbate solutions at 25 °C were investigated using two kinetic models: pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The experiments were carried out at constant pH = 7 and 40 °C to determine the relationship between adsorption and temperature. Based on experimental data, kinetic parameters and correlation coefficients were determined. Equilibrium isotherms for the adsorption of alizarin on red S were measured experimentally. The compatibility of the experimental data with the isotherms of Langmuir, Freundlich, DKR, BET and Temkin was investigated. Characteristic parameters of each isotherm are determined. The results showed that the event is an exothermic and spontaneous physical adsorption.

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile beraber çevreye atılan organik ve inorganik kirleticiler her geçen gün artmaktadır. Sentetik boyaların organik kirleticiler içinde önemli bir etkisi vardır. Bu boyalar, tekstil, kağıt üretimi, deri tabaklama, gıda teknolojisi, saç boya ve foto elektrokimyasal hücreler olmak üzere birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır [1-7]. Sanayi alanlarda yılda on binden fazla boya çeşidi kullanıldığı tahmin edilmektedir. Kullanılan bu boyaların yaklaşık % 10-15'i doğrudan

atık olarak doğaya akıtılmaktadır [8]. Birçok boya ve boya içerikli ürün toksik ve kanserojen olduğundan, sentetik boyaların atık sularından uzaklaştırılması son yıllarda sağlık güvenliği açısından önemli bir çalışma alanı olmuştur [9-10]. Alizarin Red S (ARS) suda çözünür bir antrakinon boyasıdır ve tekstil endüstrisinde boyama maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. En inatçı ve dayanıklı kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir [10-13]. Bunun nedeni, yüksek optik ve fizikokimyasal stabilite sağlayan karmaşık aromatik halkalı yapılara sahip olmasıdır [14,15]. Ayrıca zehirli bir boya olduğu düşünüldüğünden

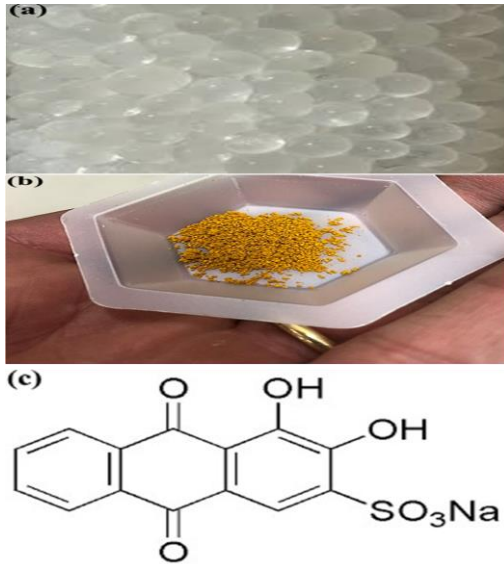
suda çözünürlüğünün yüksek olmasından dolayı sudaki canlı hayatı olumsuz etkilemektedir. Hem inorganik hem de organik bu kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırmak için çöktürme, membran teknolojisi, iyon değişimi, elektro-koagülasyon ve adsorpsiyon gibi birçok farklı tekniğin kullanıldığı bilinmektedir. Ancak, adsorpsiyon işlemi; kullanım kolaylığı, tasarım basitliği ve düşük maliyetli olması nedeniyle atık sulardaki organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırmada çok tercih edilen bir yöntemdir [16-18]. Sulu çözelti ortamından çeşitli kirletici türlerini giderme adına adsorban olarak çok çeşitli sentetik ve doğal adsorbanlar kullanılmaktadır [19-24]. Silika jelin (SG) yüzeyi, silanol gruplarının (Si-OH) varlığı nedeniyle yüksek kimyasal reaktivite sunar ve geniş gözenek kanalları, belirli adsorbatların seçici bir şekilde adsorpsiyonuna mükemmel olanak sağlar. Mikro-mezo gözenekli bir malzeme olarak SG, esas olarak SiO₂'den oluşur. Dayanıklılık, geniş gözenek kanalları, olası yeniden kullanım, düşük fiyat, mükemmel kimyasal stabilite, yüksek yüzey alanı ve yüksek mekanik direnç gibi özellikleri nedeniyle SG, atık suların arıtımı için adsorban olarak kullanılmaktadır [25-31]. Bu nedenle, sulu çözelti ortamında ARS'nin uzaklaştırılmasında adsorbans olarak SG tercih edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Alizarin Red S ve Silika jel (40-63 µm) (Sigma-Aldrich'den satın alındı), NaOH Çözeltisi (0,1 N), HNO₃ çözeltisi (0.1 N)



Şekil 1. (a) Silika jel yapısı, (b) Alizarin red S'in şekli [32], (c) Alizarin red S'in kimyasal yapısı

2.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

UV spektroskopisi (Hitachi), pH metre (Jeway), Elektronik Terazı (Radweg), Santrifuj (Hettich), Etüv (Philip Harris), Karıştırıcı (Velp Scientifica), Süzgeç Kağıdı (Mavi band), Cam malzemeler (pipet, balon jöje, mezür, erlen, beher ve huni)

2.2. Metot

Deney başlangıcında alizarin red S'in 1000 mg/L (1g ARS boyar madde + 1000 ml saf su) stok çözeltisi hazırlandı. Deneyler boyunca uygun şartlarda muhafaza edildi. Bu stok çözeltisi, çalışmada 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L'lik çözeltilere seyreltilerek kullanıldı. 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L çözeltilerin pH'ları 2, 3, 4, 7 ve 10 olarak pH metrede 0.1 N NaOH ve 0.1 N HNO₃ ile ayarlandı. Bütün izoterm denge çalışmaları 25 °C'de, 20 mg adsorbanslarla ve 2, 3, 4, 7 ve 10 pH'larda yapıldı. Ek olarak, adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimini anlamak amacıyla pH 7'de, 40 °C'de ve 20 mg/L'lik çözeltilerle de kinetik çalışmalar yapıldı. Adsorban olarak 0.038 mm tanecik boyutlu silika jel kullanıldı. Çözeltide adsorban olmadan çözelti ortamında kalan adsorbent madde miktarının tespiti UV-vis spektrometresi (Hitachi model) ile yapıldı. Adsorpsiyon sonucu adsorplanan adsorbent madde miktarını ifade eden q_e (mg/g) değeri de eşitlik (1)'den bulunmuştur.

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

Burada, C₀ (mg/L) başlangıç derişimini, C_e (mg/L) denge derişimini, V (L) çözeltinin hacmini, W (g) adsorbantin ağırlığını göstermektedir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. İzoterm Modelleri

3.1.1. Langmuir İzotermi

$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$ şeklinde verilen Langmuir [33]

denkleminde yararlanarak $\frac{1}{q_e}$ ile $\frac{1}{C_e}$ grafikleri

çizilmiştir. Çizilen grafiklerin kaymalarından q_{\max} , eğimlerinden K_L değerleri belirlenmiştir. R_L değeri ise

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

denkleminde hesaplanmıştır.

K_L : adsorpsiyon denge sabitini, q_m : tek tabaka kapasitesi ya da doygunluk kapasitesini (mol/g), C_e : adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mol/L), q_e : dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarını (mol/g) göstermektedir.

R_L değerleri, adsorpsiyon işleminin uygunluğunu belirler. R_L değeri 0-1 arasında ($0 < R_L < 1$) yer alıyorsa, adsorpsiyon işlemi uygundur. R_L değeri birden büyükse ($1 < R_L$), adsorpsiyon işlemi uygun değildir. R_L değeri 1 eşitse ($R_L = 1$), o zaman adsorpsiyon süreci doğrusaldır. R_L değeri sıfır ise ($R_L = 0$), o zaman adsorpsiyon süreci doğası gereği geri döndürülemezdir [34]. Bu çalışmada, ARS'in başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan R_L değerleri 0,132-0,565 arasında bulunmuştur. Elde edilen R_L değerlerinin 0-1 arasında olması, ARS'in SG

üzerine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir.

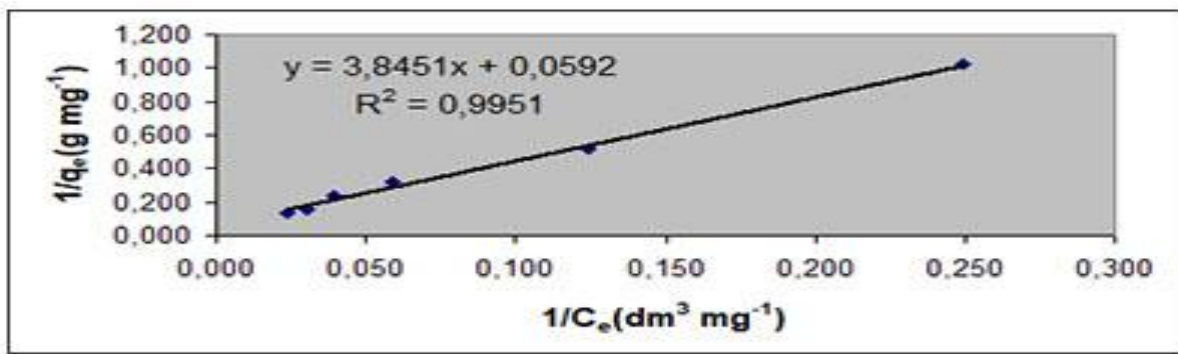
Deneysel sonuçlar Langmuir izotermine uyup uymadığı araştırılarak izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Bu sabitler tablo 1 de verilmiştir. Elde edilen bu verilere göre, eğrilerin R2 değerleri (0.884-0.995) silika jel üzerinde alizarin red S çözeltisinin adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğunu göstermektedir. Silika jelin maksimum adsorplama kapasitesini gösteren q_{max} en yüksek değeri pH 2 ve 25 °C de saptanmıştır (21.10 mg g-1). Boyutsuz RL katsayısı, silika jelle adsorpsiyonun 50 mg/L başlangıç derişimine göre hesaplanmış ve değerleri 0.132-0.565 arasında değiştiği gözlenmiştir. RL değerlerinin 0-1 arasında çıkması bu adsorpsiyon olayının Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir [33, 34, 40].

3.1.2. Freundlich İzotermi

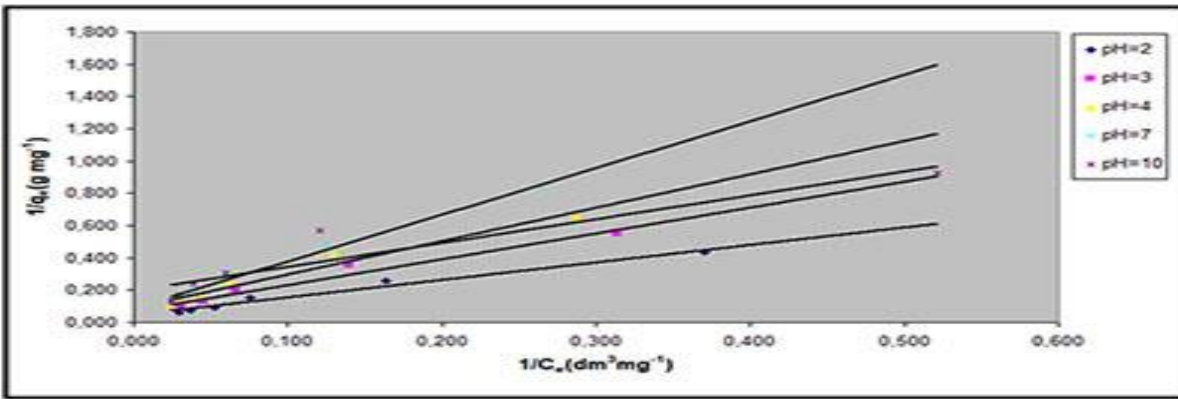
$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad \text{formülüyle verilen}$$

Freundlich [35] denkleminde yararlanarak $\ln q_e - \ln C_e$ grafikleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerin eğimlerinden n değerleri, kaymalarından da q_e değerleri hesaplanmıştır.

K_F : Adsorbent adsorpsiyon kapasite sabitini (L/g), C_e : adsorplanmadan çözelti ortamında kalan derişimi (mg/L) q_e : Adsorplanan madde miktarını (mg/g), n: adsorpsiyonun şiddetini göstermektedir. n sabitinin değeri 1'den büyük çıkması adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğunun göstergesi olarak kabul edilmektedir [34,35].



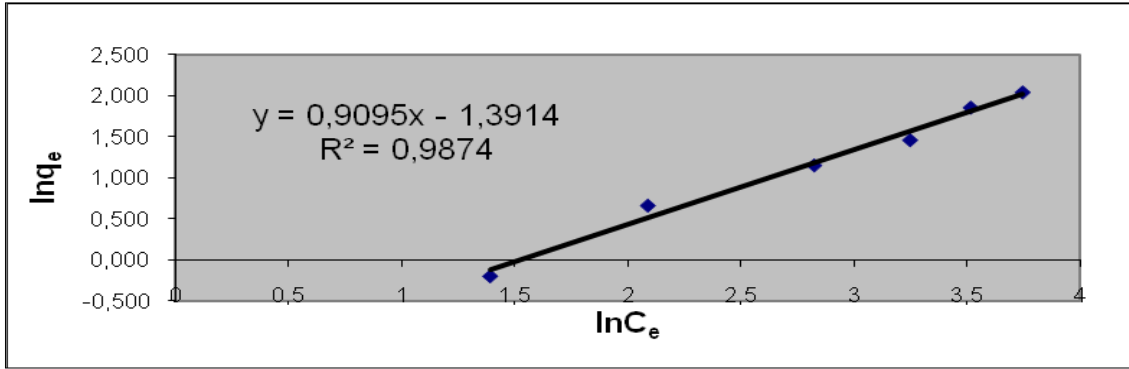
Şekil 2. 40 °C sıcaklıkta silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi (pH=7).



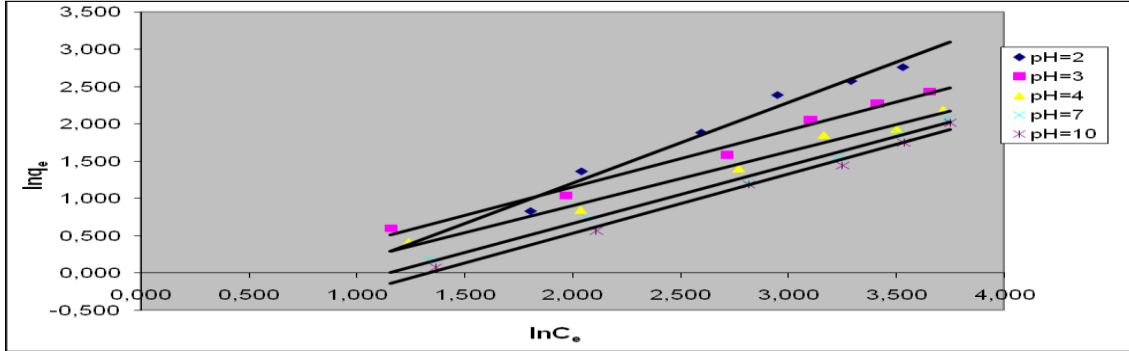
Şekil 3. Çeşitli pH'larda silika jel üzerinden alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (25 °C).

Tablo 1. Çeşitli pH'larda silika jel üzerinden alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonunun Langmuir parametreleri

| T(°C) | pH | q_{max} (mgg ⁻²) | K_L (dm ³ mg ⁻²) | R_L | R^2 | Denklem |
|-------|----|--------------------------------|---|--------|--------|------------------|
| 40 | 7 | 16,8919 | 0,0154 | 0,5650 | 0,9951 | y=3.8451x+0.0592 |
| 25 | 2 | 21,0970 | 0,0437 | 0,3145 | 0,9794 | y=1.085x+0.0474 |
| 25 | 3 | 13,9860 | 0,0446 | 0,3094 | 0,9617 | y=1.6016x+0.0715 |
| 25 | 4 | 10,7181 | 0,3028 | 0,3072 | 0,9668 | y=2.0685x+0.0933 |
| 25 | 7 | 11,3895 | 0,1321 | 0,3978 | 0,9890 | y=2.8994x+0.0878 |
| 25 | 10 | 5,1256 | 0,0061 | 0,1315 | 0,8843 | y=1.4764x+0.1951 |



Şekil 4. 40 °C sıcaklıkta silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltisi adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi



Şekil 5. Çeşitli pH'lar da silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi (25 °C).

Tablo 2. Çeşitli pH' larda silika jel üzerinde alizarin red S'in özeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

| T(°C) | pH | kf (dm ³ g ⁻¹) | n | R ² | Denklem |
|-------|----|---------------------------------------|--------|----------------|------------------|
| 40 | 7 | 0,2487 | 1,0995 | 0,9874 | y=0,9095x-1,3914 |
| 25 | 2 | 0,3831 | 0,9232 | 0,9733 | y=1,0832x-0,9594 |
| 25 | 3 | 0,5910 | 1,3127 | 0,9869 | y=0,7618x-0,3695 |
| 25 | 4 | 0,5815 | 1,3826 | 0,9869 | y=0,7233x-0,5421 |
| 25 | 7 | 0,4119 | 1,2880 | 0,9935 | y=0,7764x-0,8869 |
| 25 | 10 | 0,3437 | 1,2517 | 0,9921 | y=0,7989x-1,0679 |

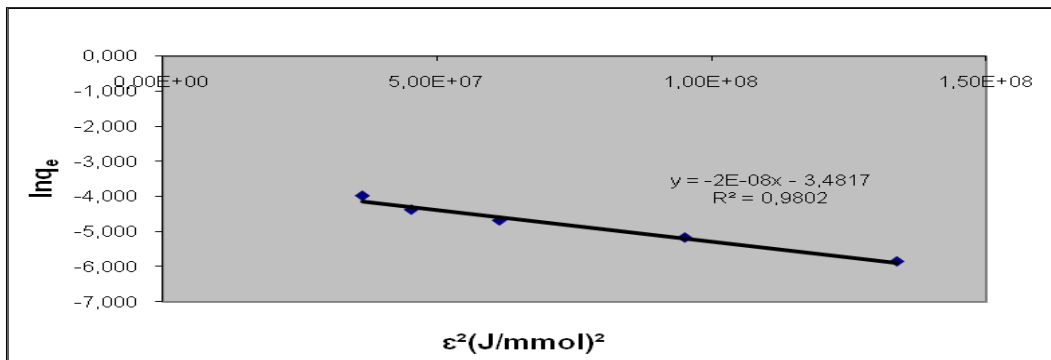
Tablo 2 incelendiğinde korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinin 0,973-0,993 aralığında yanı 1^e yakın değerlerde değiştiği görülmektedir. Yüksek R^2 değerleri ve n sabitinin değerlerinin 0-1 arasında çıkması olayın Freundlich izotermine uyumlu olduğunu göstermektedir [34,35,40]. Adsorpsiyon kapasitesi (kf) en yüksek değeri pH 10'da çıkmıştır.

3.1.3. Dubinin-Kagener-Radushkevich (DKR) İzotermi

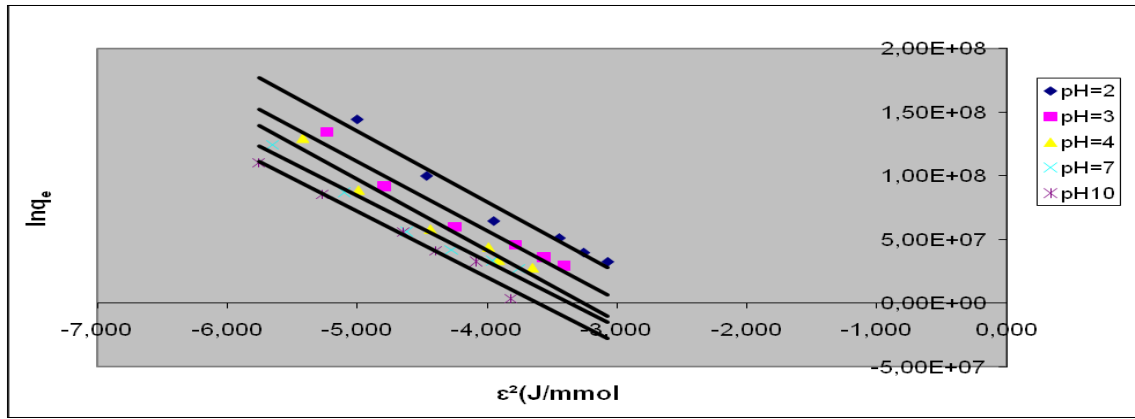
$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ ifade edilen DKR [36] denkleminde yararlanarak $\ln q_e - \varepsilon^2$ grafikleri çizilmiştir. Bu

grafiklerin eğim ve kaymalarından β ve q_m sabitleri hesaplanmıştır. $E=1/(2\beta)^{1/2}$ formülünden de E değerleri bulunmuştur. ε değeri ise $\varepsilon=RT \ln(1/C_e)$ formülünden belirlenmiştir. E: ortalama serbest enerjisini (kJ/mol), q_e : dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarını (mol/g)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesini (mol/g), β : adsorbantın bir molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi sabitini (mol²/J²), C_e : adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonunu (mol/L), R: gaz sabitini, T: sıcaklığı (K) ifade etmektedir.



Şekil 6. 40 °C sıcaklıkta silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.



Şekil 7. Çeşitli pH' larda silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi (25 °C).

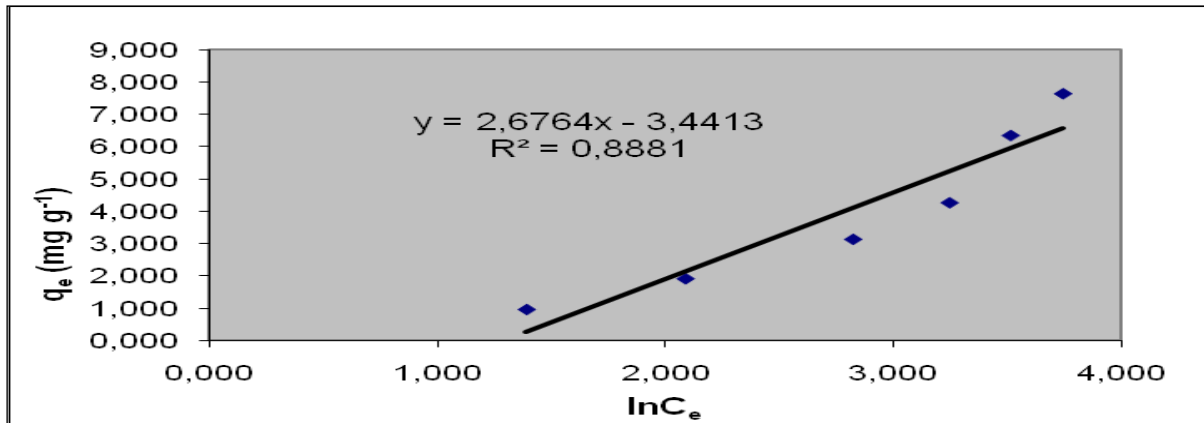
Tablo 3. Çeşitli pH' larda silika jel üzerinde alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

| T(°C) | pH | $q_m(\text{mmol g}^{-1})$ | $\beta(\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$ | E(kJ mol ⁻¹) | R ² | Denklem |
|-------|----|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------|-----------------------------------|
| 40 | 7 | 0,0308 | $1,80 \cdot 10^{-8}$ | 5,271 | 0,9802 | $y = -1,80 \cdot 10^{-8}x - 3,48$ |
| 25 | 2 | 0,0732 | $1,74 \cdot 10^{-8}$ | 5,360 | 0,9678 | $y = -1,74 \cdot 10^{-8}x - 2,62$ |
| 25 | 3 | 0,0498 | $1,77 \cdot 10^{-8}$ | 5,314 | 0,9600 | $y = -1,77 \cdot 10^{-8}x - 2,99$ |
| 25 | 4 | 0,0370 | $1,74 \cdot 10^{-8}$ | 5,360 | 0,9660 | $y = -1,74 \cdot 10^{-8}x - 3,30$ |
| 25 | 7 | 0,0334 | $1,89 \cdot 10^{-8}$ | 5,143 | 0,9716 | $y = -1,89 \cdot 10^{-8}x - 3,40$ |
| 25 | 10 | 0,0267 | $1,90 \cdot 10^{-8}$ | 5,129 | 0,9827 | $y = -1,90 \cdot 10^{-8}x - 3,62$ |

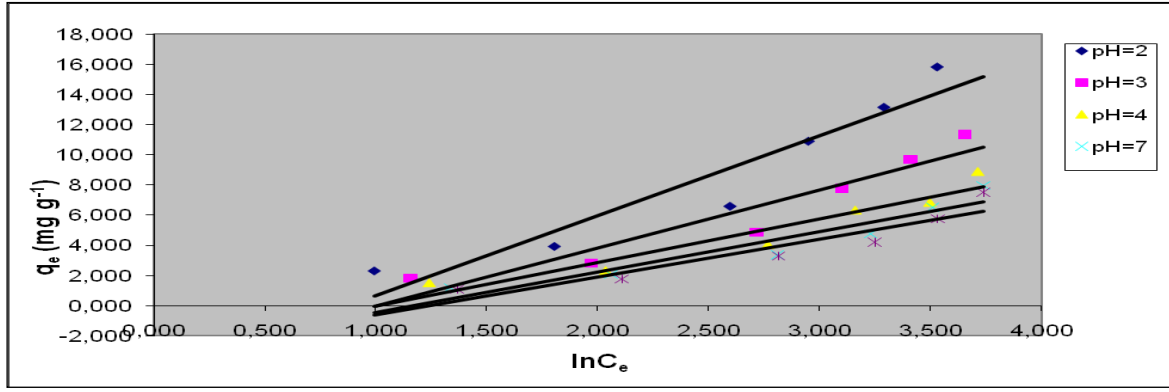
Tablo 3'teki korelasyon değerlerinin (0.960-0.980 aralığında) değiştiği görülmektedir. Adsorpsiyon olayının uygunluğunu gösteren bu yüksek korelasyon değerleri adsorpsiyon olayının DKR izotermi ile açıklanabileceğini göstermektedir. q_m (adsorplanan madde miktarı) değeri için en yüksek değer 25 °C ve pH 2'de $0,073 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Ortalama serbest enerji (E) değerleri $5,13-5,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. E değerlerinin 8'den küçük çıkması olayın van der Waals bağlarının etkin olduğu bir fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir [36].

3.1.4. Temkin İzotermi

$q_e = B \ln A + B \ln C_e$ ifadesiyle verilen Temkin [37] denkleminde yararlanılarak $q_e - \ln C_e$ grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kaymasından A ve B sabitlerinin değerleri belirlenmiştir. q_e : adsorplanan madde miktarını (mg/g), C_e : adsorplanmadan çözeltide ortamında kalan madde derişimini (mg/L), A ve B Temkin sabitini göstermektedir.



Şekil 8. 40 °C sıcaklıkta silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Temkin izotermi.



Şekil 9. Çeşitli pH'larda silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili çözeltisi adsorpsiyonunun Temkin izotermi (25 °C).

Tablo 4. Çeşitli pH' larda silika jel üzerinde alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Temkin parametreleri

| T(°C) | pH | A(dm ³ mg ⁻¹) | B | R ² | Denklem |
|-------|----|--------------------------------------|--------|----------------|------------------|
| 40 | 7 | 0,2764 | 2,6764 | 0,8881 | y=2.6764x-3.4413 |
| 25 | 2 | 0,4198 | 5,2854 | 0,9063 | y=5.2854x-4.5873 |
| 25 | 3 | 0,3648 | 3,8532 | 0,9068 | y=3.8532x-3.8861 |
| 25 | 4 | 0,3651 | 2,8947 | 0,9139 | y=2.8947x-2.9163 |
| 25 | 7 | 0,3113 | 2,6752 | 0,8950 | y=2.6752x-3.1222 |
| 25 | 10 | 0,3984 | 2,5033 | 0,8839 | y=2.5033x-3.0831 |

Tablo 4 incelendiğinde R² değerlerinin 0.888-0.913 aralığında değiştiği görülmektedir. Bu değerler adsorpsiyonun Temkin izotermi ile açıklanabileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon ısıyla ilgili değer olan ve RT/b değerine eşit olan B sabitinin 2.50-5.30 aralığında değiştiği görülmektedir. Adsorpsiyon ısısının maksimum olduğu B değerinin de yine 25 °C ve pH2'de olduğu görülmektedir. Bu izotermde adsorpsiyon dengesine bağlı bir sabit olan A değerleri 0.28-0.42 aralığındadır. Maksimum A değeri pH 2 ve 25 °C'de elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta saptanan bu maksimum performans, adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna işaret etmektedir [37,40].

3.1.5. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzotermi

$$\frac{C_e}{[(C_0 - C_e)q_e]} = \frac{1}{kq_m} + \frac{k-1}{kq_m} \cdot \frac{C_e}{C_0}$$

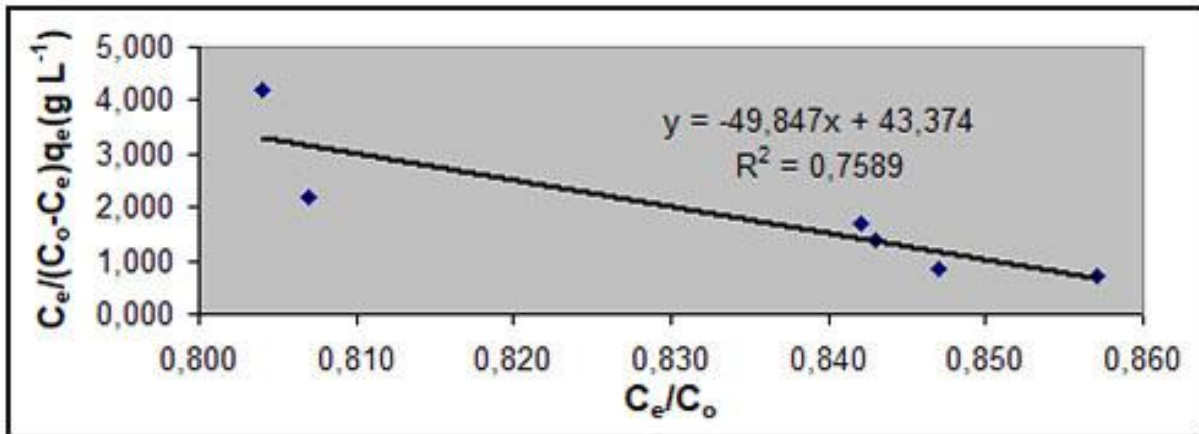
BET

[38] denkleminde yararlanarak $\frac{C_e}{(C_0 - C_e)q_e} - \frac{C_e}{C_0}$

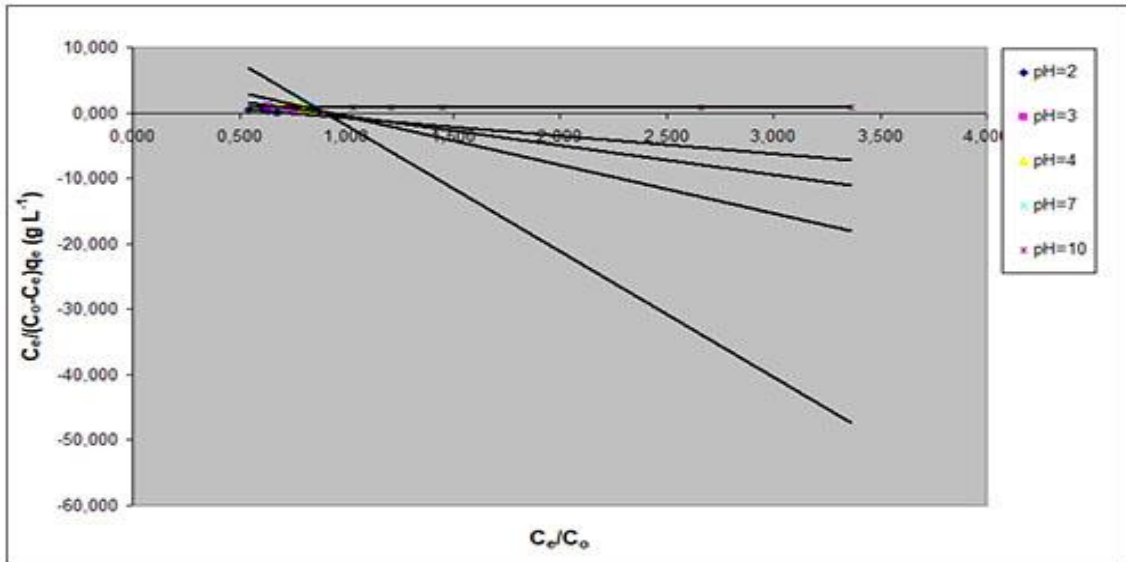
grafığı çizilmiştir. Grafiğin kayması, $\frac{1}{kq_e}$ ye ve eğimi

$\frac{k-1}{kq_e}$ ye eşitlenerek k ve q_e sabitleri hesaplanmıştır.

k: çözelti ve adsorplayıcı yüzeyi arasındaki enerji etkileşimi sabitini, C_e: adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonunu (mol/L), q_m: tek tabaka kapasitesini (mol/g), C₀: çözeltideki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonunu (mol/L), q_e: dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarını (mol/g) ifade etmektedir.



Şekil 10. 40 °C sıcaklıkta silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili BET izotermi.



Şekil 11. Çeşitli pH' larda silika jel üzerine alizarin red S'in çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili BET izotermi (25 °C).

Tablo 5. Çeşitli pH' larda silika jel üzerinde alizarin red S 'nin çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili BET parametreleri

| T(°C) | pH | q _m (mg g ⁻¹) | k (L mg ⁻¹) | R ² | Denklem |
|-------|----|--------------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------|
| 40 | 7 | -0,1532 | -0,1508 | 0,7589 | y=-49.847x+43.374 |
| 25 | 2 | -1,3782 | -0,3580 | 0,9585 | y=-2.7524x+2.0268 |
| 25 | 3 | -1,7780 | -0,1459 | 0,8070 | y=-4.4694x+3.9003 |
| 25 | 4 | -1,6555 | -0,0894 | 0,8316 | y=-7.359x+6.7551 |
| 25 | 7 | 0,0581 | 0,9989 | 0,9544 | y=-19.241x+17.223 |
| 25 | 10 | 1,1432 | 0,9113 | 0,8950 | y=-0.0372x+0.9113 |

Tablo 5'teki korelasyon katsayıları dikkate alındığında 40 °C ve pH=7 deki hariç diğer bütün korelasyon katsayıları silikajel üzerinde alizarin red S çözeltilerinin adsorpsiyonunun BET izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu izotermde tek tabaka halinde adsorbe olan madde miktarını gösteren q_m ve yüzeydeki adsorpsiyon enerjisiyle ilgili olan k sabiti değerleri negatif ve pozitif değerler almakta olduğu görülmektedir. Elde edilen bu negatif değerler için BET izotermi ile sağlıklı değerlendirme yapma olanağını vermemektedir [38].

3.2. Kinetik İncelemeler

3.2.1. Lagergren Yalancı Birinci ve Yalancı İkinci Derece Kinetik Denklemi

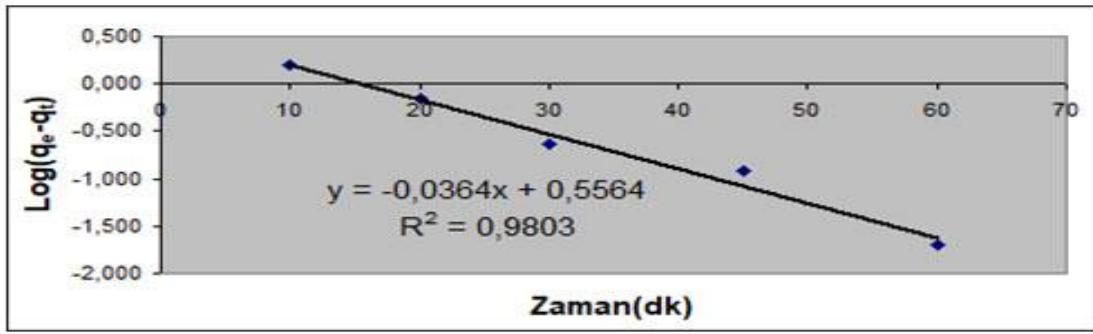
$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \frac{k_1 t}{2,303}$ ile verilen Lagergren yalancı

birinci derece hız denklemi [39,40] dikkate alınarak çizilen $\log(q_e - q_t) - t$ grafiğinin eğim ve kaymasından k₁ ve q_m değerleri hesaplanmıştır.

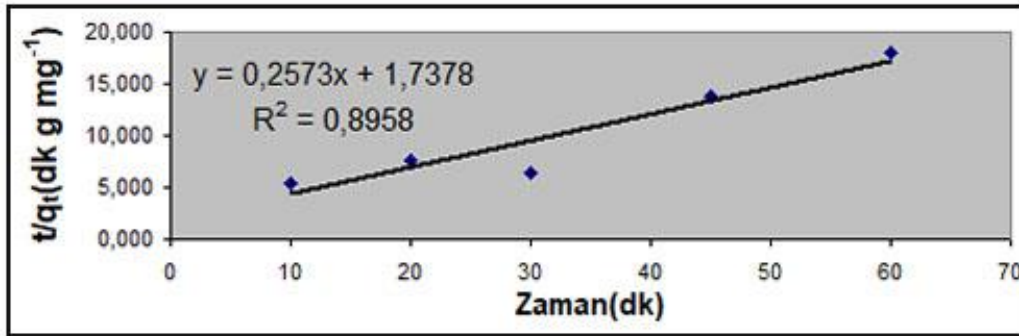
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ ifadesiyle verilen yalancı ikinci dereceden hız denkleminin [40,41] kinetik parametreleri hesaplanırken, öncelikle deneysel verilerin $\frac{t}{q_t}$ ile t

grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kaymalarından q_e ve K₂ belirlenmiştir. q_m: tek tabaka kapasitesini (mol/g), q_e: dengede adsorbe edilen madde miktarını (mg/g), q_t: t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g), t: zamanı (dakika), k₁ ve K₂: Lagergren adsorpsiyon hız sabitini (dak.⁻¹) göstermektedir.

10 ml'lik 20 mg/L alizarin red S çözeltisi denge kurulana kadar 20 mg silika jel üzerinde karıştırılması sonucu oluşan çözeltinin analizlerinden elde edilen adsorpsiyon verilerinin Lagergren yalancı birinci dereceden denkleminin grafiği şekil 12'de, yalancı ikinci dereceden denklemin grafiği ise şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 12. Silika jel üzerinden 20 mg/L alizarin red S çözeltisinin adsorpsiyonuyla ilgili yalancı birinci derece denklemin grafiği (25 °C)



Şekil 13. Silika jel üzerine 20 mg/L alizarin red S çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili yalancı ikinci derece denklemin grafiği (25 °C).

Tablo 6. Silika jel, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ZnCl₂ ile muamele edilmiş ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde 20 ppm Alizarin red S ve Metil red çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Lagergren yalancı birinci ve yalancı ikinci derece denkleminin kinetik parametrelerinin karşılaştırılması (25 °C) [42].

| Lagergren Denklemi | Adsorbat | Adsorbent | q _e (mg g ⁻¹) | k (dk ⁻¹) | R ² | Denklemin |
|----------------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------|-------------------|
| Yalancı birinci derece denklemin | Alizarin red S | Silika jel | 3,6008 | 0,0838 | 0,9803 | y=-0.0364x+0.5564 |
| | | Aktif karbon | 2,4440 | 0,0431 | 0,8715 | y=-0.0191x+0.3907 |
| | | ZnCl ₂ 'li aktif karbon | 11,2047 | 0,0074 | 0,9558 | y=-0.0321x+1.0494 |
| | Metilen red | Silika jel | 2,3334 | 0,1545 | 0,9081 | y=-0.0671x+0.368 |
| | | Aktif karbon | 0,5887 | 0,0875 | 0,7569 | y=-0.038x-0.2301 |
| | | ZnCl ₂ 'li aktif karbon | 6,2628 | 0,0755 | 0,8784 | y=-0.0328x+0.7967 |
| Yalancı ikinci derece denklemin | Alizarin red S | Silika jel | 3,8865 | 0,0381 | 0,9858 | y=0.2573x+1.7378 |
| | | Aktif karbon | 3,5001 | 0,0302 | 0,9741 | y=0.2857x+2.7008 |
| | | ZnCl ₂ 'li aktif karbon | 3,8506 | 0,0118 | 0,7185 | y=0.2597x+5.6989 |
| | Metilen red | Silika jel | 18,4843 | 0,0333 | 1,0000 | y=0.0541x+0.009 |
| | | Aktif karbon | 14,9031 | 0,4502 | 1,0000 | y=0.0671x+0.01 |
| | | ZnCl ₂ 'li aktif karbon | 15,8730 | 0,0246 | 0,9979 | y=0.063x+0.1611 |

Tablo 6 incelendiğinde, yalancı birinci denklemin verilerine göre silika jelin diğer adsorbentlere göre metilen red (MR) ve alizarin red S (ARS) adsorplama yeteneğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca silika jelin hangi adsorbatı daha iyi adsorpladığına baktığımızda, silikanın MR adsorbatına göre ARS adsorbatını daha iyi adsorpladığı da görülmektedir (ARS için q_e, 3.6008, MR için q_e, 2.3334 mg g⁻¹). Yalancı ikinci denkleme bakıldığında silikanın diğer adsorbentlere göre MR ve ARS'yi daha iyi adsorpladığı, fakat MR adsorbatına göre ARS adsorbatını daha az adsorpladığı görülmektedir. (ARS için q_e, 3.8865, MR için q_e, 18.4843 mg g⁻¹). ARS'nin silika üzerinden adsorpsiyonu için yalancı birinci denklemin yalancı ikinci denkleme göre yalancı ikinci denklemin q_e, k, R² değerlerinin daha yüksek olduğu ve adsorpsiyon olayının yalancı ikinci denkleminle açıklanabileceğini

göstermektedir. Ayrıca yalancı ikinci denklemin hız sabiti değerinin daha yüksek olması da adsorpsiyon hızının yalancı ikinci denkleminde daha yüksek olduğunu ifade etmektedir.

3.3. Termodinamik Parametreler

Silika jel üzerinde alizarin red S çözeltilerinin adsorpsiyonuyla ilgili ΔG° , ΔS° ve ΔH° gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bu parametrelerden ΔG° ; $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$ denkleminde hesaplanmıştır. Burada kullanılan K_c değeri $K_c = q_e/C_e$ eşitliğinden belirlenmiştir. İncelemenin yapıldığı her sıcaklık için ΔG° değerleri aşağıdaki formülde yararlanarak hesaplanmıştır.

$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$ bu denklemden $\ln K_c - \frac{1}{T}$ grafiği çizilip, grafiğin kaymasından ΔS° değeri, eğiminden ΔH° değeri hesaplanmıştır. Gibbs (ΔG°) enerjisinin değerleri 25 ve 40 °C'de sırayla -4.4 kJ/mol ve -4.0 kJ/mol, Entalpi (ΔH°) değeri -4.2 kJ/mol, Entropi (ΔS°) değeri de -27.3 J/mol K olarak bulunmuştur.

4. SONUÇ

Sonuç olarak, belli pH, boya konsantrasyonu ve temas süresi gibi etkenlerin alizarin red S boyar maddenin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkileri araştırılmış ve elde edilen verilerin adsorpsiyon izotermi üzerindeki uyumlulukları değerlendirilmiştir. R^2 (korelasyon katsayısı) dikkate alındığında adsorpsiyonun Temkin, Freundlich, BET ve DKR izotermine uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalarda adsorpsiyon olayına uygunluğunun bir ölçütü olan q_e (mg/g) (adsorplanan madde miktarı) değerleri kıyaslandığında olayın yalancı birinci dereceden ($q_e = 3.60$ mg/g) ziyade yalancı ikinci dereceye ($q_e = 3.89$ mg/g) uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri de hesaplanmıştır. ΔG° ile verilen Gibbs enerjisinin değerleri 25 ve 40 °C'de sırayla -4.4 kJ/mol ve -4.0 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerjisi değerlerinin sıfırdan küçük olması adsorpsiyonun kendiliğinden yürümeye meyilli olduğuna işaret etmektedir. Sıcaklık artışıyla azalan değer adsorpsiyon olayının düşük sıcaklığa eğimli olduğunu göstermektedir. Entalpi değerinin (-4.2 kJ/mol) negatif çıkması olayın ekzotermik olduğuna işaret etmektedir. Entropi değerinin (-27.3 J/mol K) negatif olması ise adsorpsiyon prosesinde moleküler düzenliliğinin arttığını ve adsorpsiyonun kendiliğinden yürüyen ekzotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Ayrıca, DKR izoterminden elde edilen adsorpsiyon enerjisi (E) değerlerinin 8'den küçük çıkması olayın fiziksel bir adsorpsiyon olduğuna işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Madrakian T, Afkhami A, Mahmood-Kashani H, Ahmadi M. Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study. *Journal of Iranian Chemical Society* 2013;10(3):481-489.
- [2] Li XG, Ma XL, Sun J, Huang MR. Powerful reactive sorption of silver(I) and mercury(II) onto poly (o-phenylenediamine) microparticles. *Langmuir* 2009;25(3):1675-1684.
- [3] Gu X, Zhou J, Zhang A, Wang P, Xiao M, Liu G. Feasibility study of the treatment of aniline hypersaline wastewater with a combined adsorption/bio-regeneration system, *Desalination* 2008;227(1-3):139-149.
- [4] Jianguo C, Aimin L, Hongyan S, Zhenghao F, Chao L, Quanxing Z. Adsorption characteristics of aniline and 4-methylaniline onto bifunctional polymeric adsorbent modified by sulfonic groups. *Journal of Hazardous Materials* 2005;124(1-3):173-180.

- [5] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* 2004;30(7):953-971.
- [6] Enyoh C, Verla A, Egejuru N. pH variations and chemometric assessment of borehole water in Orji, Owerri Imo State, Nigeria. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2018;5 (2):1-9.
- [7] Huang C-H, Chang K-P, Ou H-D, Chiang Y-C, Wang C-F. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials* 2011;141(1-3):102-109.
- [8] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 2001;77(3):247-255.
- [9] Papić S, Koprivanac N, Božić AL, Metes A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments* 2004;62(3):293-300.
- [10] Kim TH, Park CH, Shin EB, Kim SY. Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. *Desalination* 2004;161(1):49-58.
- [11] Yagub MT, Sen T, Afroze KS, Ang H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014;209:172-184.
- [12] Peng X, Huang D, Odoom-Wubah T, Fu D, Huang J, Qin Q. Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014;430:272-282.
- [13] Chen G, Sun M, Wei Q, Zhang Y, Zhu B, Du B. Ag₃PO₄/graphene-oxide composite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward dyes in water. *Journal of Hazardous Materials* 2013;(244-245):86-93.
- [14] Fatimah I, Wang S, Wulandari D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science* 2011;53(4):553-560.
- [15] Ahmad A, Mohd-Setapar SH, Chuong CS. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances* 2015;5(39):30801-30818.
- [16] Sun J, Lu H, Du L, Lin H. Anodic oxidation of anthraquinone dye Alizarin Red S at Ti/BDD electrodes. *Applied Surface Science* 2011;257(15):6667-6671.
- [17] Sharma P, Das MR. Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2013;58(1):151-158.
- [18] Bhatnagar A, Sillanpää M, Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for

- water purification -a review. *Chemical Engineering Journal* 2015;270:244-271.
- [19] Gautam RK, Mudhoo A, Lofrano G, Chattopadhyaya MC. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014;2(1):239-259.
- [20] Ali I, Asim M., Khan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 2012;113:170-183.
- [21] Dinu MV, Dragan ES. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. *Reactive and Functional Polymers* 2008;68(9):1346-1354.
- [22] Zhao X, Zhang G, Jia Q, Zhao C, Zhou W, Li W. Adsorption of Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cd(II) from aqueous solution by poly(aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups (PEK-L): equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 2011;171(1):152-158.
- [23] Cavus S, Gurdag G, Sozgen K, Gurkaynak MA. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-comethacrylamide) gel and its use in the noncompetitive heavy metal removal. *Polymers for Advanced Technologies* 2009;20:165-172.
- [24] Wu S-H, Mou C-Y, Lin H-P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews* 2013;42(9):3862-3875.
- [25] Reich S-J, Svidrytski A, Höltzel A. Hindered diffusion in ordered mesoporous silicas: insights from pore-scale simulations in physical reconstructions of SBA-15 and KIT-6 silica. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018;122(23):12350-12361.
- [26] Coşkun R, Delibaş A. Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-coitaconic acid) hydrogels. *Polymer Bulletin* 2012;68(7):1889-1903.
- [27] Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 2006;194(1-3):259-267.
- [28] Mohd R, Othman S, Rokiah H, Anees A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials* 2010;177(1-3):70-80.
- [29] Volikov AB, Ponomarenko SA, Konstantinov AI, Hatfield K, Perminova IV. Nature-like solution for removal of direct brown 1 azo dye from aqueous phase using humics-modified silica gel. *Chemosphere* 2016;145:83-88.
- [30] Patra AS, Ghorai S, Sarkar D, Das R, Sarkar S, Pal S. Anionically functionalized guar gum embedded with silica nanoparticles: an efficient nanocomposite adsorbent for rapid adsorptive removal of toxic cationic dyes and metal ions. *Bioresour Technol* 2016;225(76):367-376.
- [31] Khattri SD, Singh M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution by natural adsorbent. *Indian Journal of Chem Technology* 1999;6:112-116.
- [32] Alizarin red S'in şekli [Internet]. [12 Eylül 2021'de alıntılanmıştır]. Şu adresten ulaşılabilir: https://www.wikiwand.com/en/Alizarin_Red_S
- [33] Xiong L, Yang Y, Mai J, Sun W, Zhang C, Wei D, Chen Q, Ni J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 2010;156(2):313-320.
- [34] Freundlich, HMF. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry* 1906;57:385-471.
- [35] Sales RV, Moura HOMA, Câmara ABF, Castellón ER, Silva JAB, Pergher SBC, Campos LMA, Urbina MM, Bicudo TC, Carvalho LS. Assessment of Ag nanoparticles interaction over low-cost mesoporous silica in deep desulfurization of diesel. *Catalysts* 2019;9(8):651.
- [36] Wong YC, Szeto YS, Cheung WH, McKay G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm, analyses. *process biochemistry* 2004;39:693-702.
- [37] Tsai WT, Lai CW, Su TY. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. *J. Hazard Mater.* 2006;134(1-3):169-75.
- [38] Vadivelan V, Kumar Vasanth K. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interf. Sci.* 2005;286(1):90-100.
- [39] Weber WJ, Morris JC. Preliminary appraisal of advanced waste treatment processes. *Water pollut. (Res)* 1963;2:231-24.
- [40] Gollakota ARK, Munagapati VS, Volli V, Gautam S, Wen J-C, Shu C-M. Coal bottom ash derived zeolite (SSZ-13) for the sorption of synthetic anion Alizarin Red S (ARS) dye. *Journal of Hazardous Materials* 2021;416:125925.
- [41] Goscianska J, Pietrzak R. Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. *Catalysis Today* 2015;249:259-264.
- [42] Gözeten İ. Bazı boyar maddelerin (Alizarin red S ve Metil kırmızısı) aktif karbon ve silica jel üzerindeki çözüldüden adsorpsiyonunun ve kinetiğinin incelenmesi. *Van YYÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*; 2011.