

## Bir Nano Adsorbent ile Reaktif Black 39 Boyar Maddesinin Distile Sudan ve Sentetik Atıksudan Giderimi

Behzat BALCI<sup>\*1</sup>, Fatma Elçin ERKURT<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi: 11.01.2017

Kabul tarihi: 14.03.2017

### Öz

Bu çalışmada yüzeyi nano manyetit ile kaplanmış *Eucalyptus camaldulensis* kabukları (NEK), bir tekstil boyar maddesi olan Reaktif Black 39'un (RB39) distile su ve sentetik atıksudan gideriminde düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine temas zamanı, pH, sıcaklık NEK dozu ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar NEK'in adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boyar madde konsantrasyonunun, pH'ın ve sıcaklığın artmasıyla arttığını, NEK dozunun artmasıyla azaldığını göstermiştir. 300 mg/L RB39'un 150 mL distile sudan yaklaşık %94 verimle giderilmesi için 0,2 g NEK yeterli olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan 300 mg/L RB39'un sentetik atıksudan yaklaşık %92 verimle giderilmesi için 0,4 g NEK'in yeterli olduğu bulunmuştur. Freundlich izotermi ( $R^2=0,993$ ) adsorpsiyon sürecini Langmuir izotermine göre daha etkili bir şekilde açıklamıştır. Langmuir izotermi NEK'in maksimum adsorpsiyon kapasitesini 432,12 mg/g olarak tahmin etmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, *Eucalyptus camaldulensis*, Manyetit

### Removal of Reactive Black 39 Dye from Distilled Water and Synthetic Wastewater by a Nano Adsorbent

#### Abstract

In the present study, nano magnetite coated *Eucalyptus camaldulensis* barks (NEC) was used as a low-cost adsorbent for the removal of a textile dye Reactive Black 39 (RB39) from distilled water and synthetic wastewater. The effects of the various parameters, contact time, pH, temperature, NEC dosage and initial dye concentration on the adsorption were investigated. It was found that the adsorption capacity of NEC increases by increasing the RB39 concentration, pH and temperature and by decreasing the dosage of NEC. 0.2 g NEC was found to be sufficient for the removal of 300 mg/L RB39 from 150 mL distilled water with ~94 % removal efficiency. On the other hand 0.4 g NEC was found sufficient for the removal of RB39 from synthetic wastewater with ~92 % removal efficiency. The Freundlich isotherm model described the adsorption process more effectively ( $R^2 = 0.993$ ) than the Langmuir isotherm model. The Langmuir isotherm predicted a 432.12 mg/g maximum adsorption capacity of NEC.

**Keywords:** Adsorption, *Eucalyptus camaldulensis*, Magnetite

\*Sorumlu yazar (Corresponding author): Behzat BALCI, behzatbalci@gmail.com

## 1. GİRİŞ

Boyar madde içeren atıksular, oluşturacağı ekolojik problemlerden dolayı özel önem verilmesi gereken kirleticiler arasına girmektedir. Dünya genelinde 10.000 tip farklı boya ve ortalama 700.000 ton miktarında boya kullanımı mevcuttur. Boyar maddelerin sucul ortamlarda toksik, kanserojenik ve estetik problemlere neden olduğu bilinmektedir [1]. Reaktif boyar maddeler parlak yapıları, hızlı uygulanabilirliği ve düşük maliyetinden dolayı tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyar madde tipidir [2]. Reaktif boyar maddeler suda çok iyi çözünür ve azoik yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dirençlidirler. Geleneksel arıtma süreçleri sonucunda, çıkış sularında reaktif boyar madde kalıntıları mevcut olabilmektedir [3]. Adsorpsiyon süreci, boyar maddeler gibi çözünmüş organik kirleticilerin sudan gideriminde yüksek kaliteli çıkış suyu sağladığından dolayı ön plana çıkmaktadır [4].

Manyetik ayırma teknolojisi, etkili ve hızlı sonuç veren bir teknoloji olmasından dolayı son yıllarda bilim adamlarının önemle dikkatini çekmiştir. Bu teknoloji, ilaç, hücre biyolojisi, analitik kimya, madencilik ve çevre teknolojisi gibi pek çok alanda kullanım göstermektedir [5]. Bu teknolojinin en önemli avantajları; büyük miktarlarda atıksuyu kısa sürelerde arıtabilmesi ve yeni kirletici üretmemesidir [6]. Manyetik ayırma teknolojisinin adsorpsiyon süreci ile birlikte kullanılması çevresel uygulamalarda geniş yer tutmaktadır. Manyetik nano partiküller ( $Fe_3O_4$ ) adsorpsiyon süreçlerinde, adsorbentin yüzey alanını arttırmak için bir yüzey kaplayıcı olarak kullanılabilir. Manyetik ile kaplanmış bu nano adsorbentler, artan yüzey alanlarına ve yüksek derecede aktif adsorpsiyon sitlerine sahip olmasından dolayı adsorpsiyon süreçlerinde son yıllarda ilginin odağı haline gelmiştir [7].

Literatürde boyar maddelerin çeşitli adsorbentler ile giderimi üzerine dayalı olan çalışmalar, genel olarak distile suda boyar madde giderimi üzerine

yoğunlaşmıştır [8-15]. Bu çalışmalarda distile suda, boyar madde haricinde kirleticiler bulunmamaktadır. Böylece adsorpsiyon mekanizmaları sadece boyar madde ile adsorbent arasında gerçekleşmektedir. Hiç şüphesiz; boyar madde ile adsorbent arasındaki özellikli sorpsiyon etkileşimlerini anlamak adına, distile su ortamından boyar madde giderimi önem arz etmektedir. Ancak bunun yanında, boyar maddelerin bulunduğu atıksular boyar maddeler dışında alkalinite, asidite,  $NH_4-N$ ,  $Cl^-$  iyonları, askıda katı maddeler ve yağ gres gibi kirleticiler içermektedir [16,17]. Bu kirleticiler, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon sitlerini işgal ederek, oluşturabileceği rekabetçi adsorpsiyon ile atıksudan boyar madde giderim verimlerini düşürebilmektedir. Bu durumda distile suda boyar madde giderimi ile atıksudan boyar madde giderimi süreçleri arasında, giderim verimleri açısından önemli farklar ortaya çıkabilmektedir.

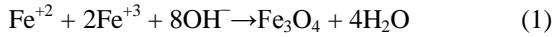
Bu çalışmanın amacı, *Eucalyptus camaldulensis* kabuklarının yüzeyinin manyetik ile kaplanmasıyla elde edilmiş olan düşük maliyetli bir nano adsorbent ile Reaktif Black 39 (RB39) boyar maddesinin distile suda ve sentetik olarak oluşturulmuş tekstil atıksuyundan, değişen parametreler altında, adsorpsiyonla gideriminin araştırılmasıdır. *Eucalyptus camaldulensis* kabukları yenilenebilir, ekonomik ve bol bulunan bir materyal olmasından dolayı nano adsorbent üretiminde tercih edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. NEK Eldesi

*Eucalyptus camaldulensis* kabukları, Çukurova Üniversitesi Balcalı kampüsünden toplanmıştır. Toplanan kabuklar, kir ve tozdan temizlenmek üzere, sıcak su ile yıkanıp  $70^{\circ}C$ 'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar parçalanıp ortalama 0,2 mm dane çapında olacak şekilde elek analizine tabii tutulmuştur. NEK, kimyasal çöktürme metoduna göre elde edilmiştir. 12,5 g kabuk, 1,455 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ve 7,5 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren 1000 mL çözeltiye eklenmiştir. Süspansiyon

karişım 50°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta azot gazı akımı altında 2 saat boyunca kariştirilmiştir. Karişımın pH'ı 10'a gelinceye kadar damla damla NaOH çözeltisi eklenip, 5 saat boyunca 80°C'de sabit tutularak güçlü bir şekilde kariştirilmiştir. İşlem sonunda, NEK oksijensiz distile su ile yıkanıp 80°C'de 24 saat kurutulmuştur. Muhtemel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oluşumu eşitlik 1'de verilmiştir.



## 2.2. Boyar Madde ve Ölçümü

RB39 boyar maddesi, (CAS No: 68259-02-9) Adana'da yerel bir tekstil firmasından temin edilmiştir. Sıvı fazdaki kalıntı boyar madde konsantrasyonunun tespiti, spektrofotometrede (Chebios Opitimum-one) 531 nm dalga boyunda hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi üzerinden numunelerin okutulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

## 2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

RB39'un NEK tarafından adsorpsiyonla giderilmesi süreci üzerine, temas zamanının (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 dk), pH'ın (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10), sıcaklığın (15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C), NEK dozunun (0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 g) ve başlangıç RB39 konsantrasyonunun (75, 100, 150, 200 ve 300 mg/L) etkisi araştırılmıştır. Boyar madde giderimi distile sudan ve sentetik atıksudan olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Boyar maddenin eklendiği sentetik atıksu kompozisyonu 6 mg/L NH<sub>4</sub>-N, 160 mg/L yağ gres ve 18000 mg/L Cl<sup>-</sup> içerecek şekilde hazırlanmıştır [16,17]. Yapılan adsorpsiyon çalışması kesikli süreç olup, 500 mL erlenmayerlerde ve 150 mL hacminde sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Kariştirme işlemi 250 rpm'de, sıcaklık ayarlı çalkalayıcı ile sağlanmıştır. Deneyler üç tekrarlı yapılmış olup, hesaplamalarda ortalama değerler kullanılmıştır.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Temas Zamanının Etkisi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan

çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşmaya kadar devam eder. Dengenin, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta, denge zamanında, çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, katı adsorbent birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir [18].

Denge zamanındaki adsorbent birim ağırlığında (g) adsorbe edilen çözünen miktarı (mg) olan "q<sub>e</sub>" değerini tespit etmek gerekmektedir. Aslında "q<sub>e</sub>" değerinin tam olarak elde edilmesi oldukça zordur. Bunun nedeni, pek çok adsorpsiyon sürecinde, adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimin, ilk hızlı tepkimededen sonra oldukça yavaş cereyan etmesidir. Bu durum, denge zamanına kesin olarak ulaşıp ulaşılmadığını anlamayı zorlaştırır. Bu gibi durumlarda en yaklaşık bir "q<sub>e</sub>" değeri seçilir. Seçilen en yaklaşık "q<sub>e</sub>" değerine ait denge zamanından sonraki zamanlardaki "q<sub>t</sub>" değerleri en yaklaşık q<sub>e</sub> değerine oldukça yakındır [19].

Adsorpsiyon denge zamanı çalışması, distile sudan ve sentetik atıksudan 300 mg/L boyar madde için pH 7'de, 20 °C'de ve 0,1 gram NEK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon denge zamanının distile su ve sentetik atıksu için 40 dk olduğu tespit edilmiştir. Distile su için ve sentetik atıksu için denge zamanında hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 185,25 ve 133,20 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sentetik atıksuda daha düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edilmesinin nedeni, boyar madde dışında sentetik atıksuya eklenmiş olan diğer kirleticilerin NEK'in adsorpsiyon sitlerini belli oranda işgal ederek boyar madde giderimini negatif yönde etkilemesinden olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi (q) Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge grafiği Şekil 1'de verilmiştir.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (2)$$

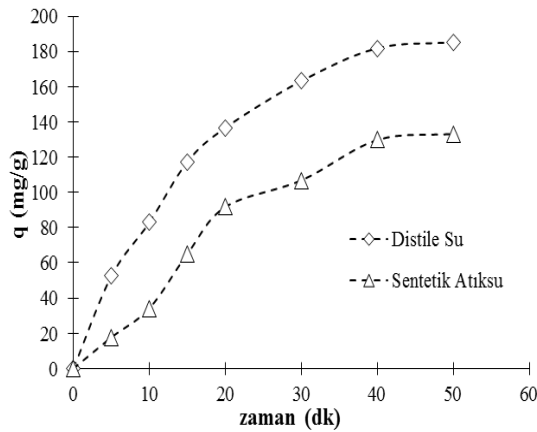
$q$ = Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

$C_0$ = Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, mg/L

$C_e$ = Çıkış boyar madde konsantrasyonu, mg/L

$V$ = Çözelti hacmi, L

$W$ = Adsorbent kütlesi, g

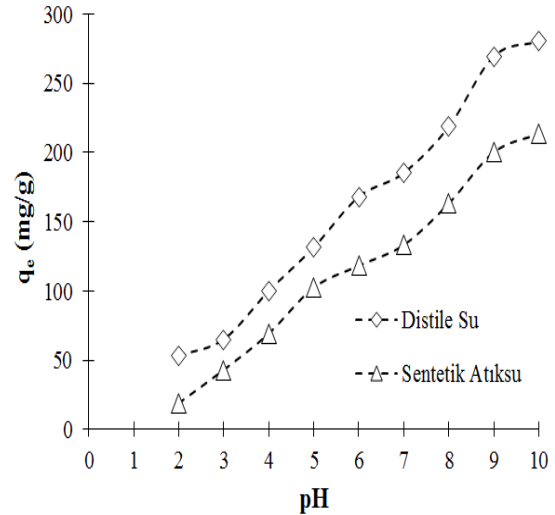


Şekil 1. Adsorpsiyon denge zamanı

### 3.2. pH'in Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

pH'in adsorpsiyon süreci üzerine olan etkisinin araştırılması, 300 mg/L boyar madde için, 20°C'de ve 0,1 gram NEK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreçlerinde, pH değeri adsorpsiyon sürecini etkileyebilecek en önemli parametrelerden biridir. Çözeltinin pH'ı, adsorbent yüzey yük yoğunluğunu ve çözünmüş iyon konsantrasyonunu değiştirebileceğinden, adsorpsiyon kapasitesi üzerine etki eder [20]. NEK'in distile suda ve sentetik atıksudan RB39 gideriminde pH etkisini gösteren grafik, Şekil 2'te verilmiştir. Asidik koşullarda adsorpsiyon kapasitesinin, bazik koşullara göre önemli ölçüde düştüğü görülmüştür. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon kapasitesinin, H<sup>+</sup> iyonlarının adsorbent yüzeyini işgal etmesi ve RB39 tutulumunu azaltmasından olabileceği düşünülmektedir [21]. pH 2'de, distile su ve sentetik atıksu için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 53,25 ve 19,05 mg/g bulunurken, pH 9'da 269,55 ve 200,10 mg/g olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasiteleri pH 10 için tespit

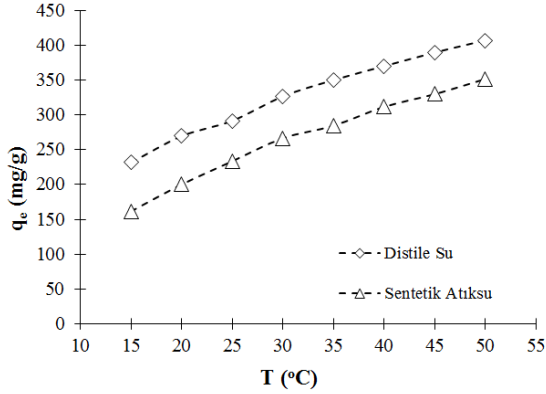
edilirken pH 10 ile 9'daki adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki fark önemli olmadığından optimum pH değeri olarak 9 seçilmiş ve sonraki çalışmalar bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm pH değerlerinde denge zamanının yaklaşık 40 dakika civarı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Adsorpsiyon süreci üzerine pH'in etkisi

### 3.3. Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel süreç, 300 mg/L boyar madde için, pH 9'da ve 0,1 gram NEK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, NEK adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artmasıyla önemli derecede arttığını göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 15°C'de distile su ve sentetik atıksu için sırasıyla 231,60 mg/g ve 161,25 mg/g olarak hesaplanırken, 50°C'de yine distile su ve sentetik atıksu için sırasıyla 407,10 ve 351,60 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesinin, sıcaklık artışıyla RB39 moleküllerinin mobilitesinin ve NEK aktif sitelerinin artmasına dayalı olabileceği düşünülmektedir [22]. Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini gösteren grafik, Şekil 3'te verilmiştir. 50°C optimum sıcaklık olarak seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Adsorpsiyon süreci üzerine sıcaklığın etkisi

### 3.3.1. Termodinamik Parametreler

Standart Gibbs serbest enerji ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) gibi termodinamik parametreler, Eşitlik 3 ve 4 kullanılarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında, farklı sıcaklıklarda distile sudan RB39 giderimi üzerine yapılan deneysel süreçten elde edilen veri kullanılmıştır.

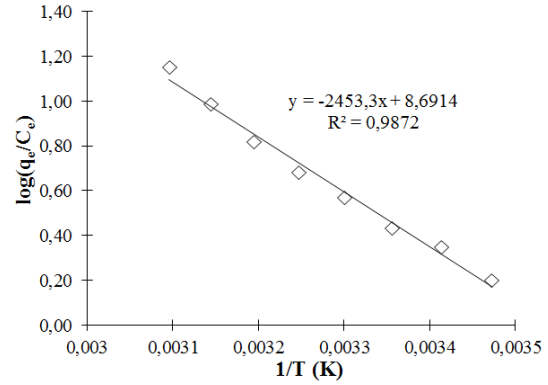
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \quad (3)$$

$$\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} + \frac{-\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (4)$$

$\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$   $\log(q_e/C_e)$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından hesaplanır. Burada  $q_e$  denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $C_e$  denge zamanında sıvı fazdaki kalıntı boyar madde konsantrasyonunu (mg/L),  $T$  sıcaklığı (K) ve  $R$  gaz sabitini (8,314 J/mol.K) ifade eder [23]. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan grafik ve doğru denklemi Şekil 4'de, termodinamik parametreler ise Çizelge 1'de verilmiştir.

Gibbs serbest enerjisi, adsorpsiyon sürecinin spontanite seviyesini ifade eder. Yüksek negatif Gibbs değerleri, enerji açısından daha elverişli bir adsorpsiyon sürecinin olduğunu gösterir [24]. Tüm sıcaklık değerlerinde  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif

çıkması, bu sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecinin spontanitesinin elverişli olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 4.  $\log(q_e/C_e)$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi

### Çizelge 1. Termodinamik parametreler

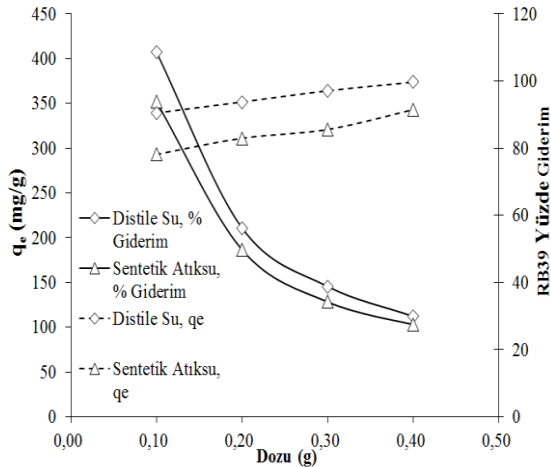
Sıcaklık °C	$\Delta G^\circ$ kJ/mol	$\Delta H^\circ$ kJ/mol	$\Delta S^\circ$ kJ/mol
15	-953,84	46973,68	166,415
20	-1785,915		
25	-2617,99		
30	-3450,065		
35	-4282,14		
40	-5114,215		
45	-5946,29		
50	-6778,365		

Pozitif  $\Delta H^\circ$  değeri RB39'un NEK üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki rastgeleliğin arttığını göstermektedir [25].

### 3.4. Adsorpsiyon Süreci Üzerine NEK Dozunun Etkisi

NEK doz çalışmaları, 300 mg/L RB39 için 50°C'de, pH 9'da gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, NEK dozunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını, boyar madde giderim veriminin ise arttığını göstermiştir. 0,1 gram NEK

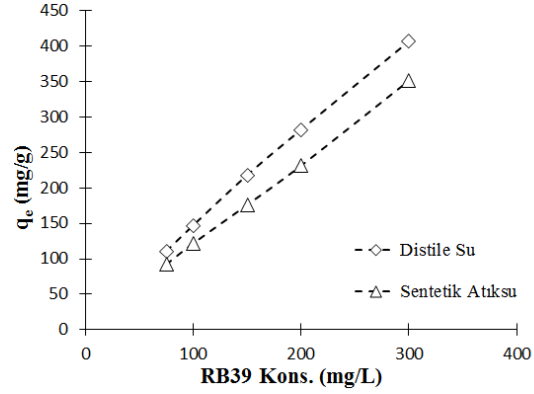
için distile su ve sentetik atıksuda adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 407,10 ve 351,60 mg/g bulunurken, 0,4 gram NEK için sırasıyla 112,08 ve 102,90 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin NEK dozunun artmasıyla azalması; RB39'un NEK yüzeyi ve sıvı çözelti arasındaki konsantrasyon gradyanına bağlı olan bir durumdur [25]. 0,4 gram NEK ile RB39 distile sudan %99,6 verimle giderilirken, sentetik atıksudan %91,4 verimle giderilmiştir. Adsorpsiyon süreci üzerine NEK dozunun etkisini gösteren grafik, Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Adsorpsiyon süreci üzerine NEK dozu etkisi

### 3.5. Adsorpsiyon Süreci Üzerine RB39 Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon süreci üzerine RB39 konsantrasyonunun etkisini görmek için yapılan deneysel çalışma; 50°C'de, pH 9'da ve 0,1 g NEK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon kapasitesinin, RB39 konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ve RB39 konsantrasyonunun azalmasıyla azaldığını göstermiştir. Distile suda adsorpsiyon kapasiteleri 75 ve 300 mg/L boyar madde konsantrasyonları için sırasıyla; 110,92 ve 407,10 mg/g bulunmuştur. Sentetik atıksuda adsorpsiyon kapasiteleri ise 75 ve 300 mg/L boyar madde konsantrasyonları için sırasıyla; 92,25 ve 351,50 mg/g bulunmuştur. RB39 konsantrasyonunun etkisini gösteren grafik, Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Adsorpsiyon süreci üzerine RB39 konsantrasyonunun etkisi

### 3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun denge zamanına ulaştığında, adsorplanan moleküllerin katı ve sıvı faz arasında nasıl bir dağılım sergilediğini gösterir. Adsorpsiyon sürecinden elde edilen veri ile en iyi izoterm modellerinin elde edilmesi, adsorpsiyon süreçlerinin tasarımı için önemli bir adımdır [26]. Distile sudan farklı konsantrasyonlarda boyar madde gideriminin araştırılmasından elde edilen veri Langmuir ve Freundlich izotermi ile test edilmiştir. İzoterm parametreleri non-lineer yöntem ile kalıntı karelerin toplamının minimizasyonu metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

#### 3.6.1. Langmuir İzotermi

Bu izoterm, adsorbent yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğunu farz eder. Her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını kabul ederek oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında bir tabaka olacağını söyler. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur [27]. İzoterm matematiksel ifadesi Eşitlik 5'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

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

$q_e$ : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/gr)  
 $K_L$ : İzoterm sabiti (L/mg),  
 $q_{maks}$ : Adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Langmuir izotermi 0,947 korelasyon katsayısı ile NEK'in RB39 için maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve  $K_L$  değerini sırasıyla 432,12 mg/g ve 107,60 L/mg olarak hesaplamıştır. Modelin tahmin ettiği maksimum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel veri ile uyum içerisinde olsa da elde edilen 0,947 korelasyon katsayısı bu izotermi RB39'un NEK tarafından distile sudan adsorpsiyonla giderim sürecini açıklamada orta derecede başarılı olduğunu göstermektedir.

### 3.6.2. Freundlich İzotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre; bir adsorbentın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. [28]. Freundlich izotermi matematiksel ifadesi Eşitlik 6'da verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$K_F$ : izoterm sabiti (L/mg),  $1/n$ : Adsorpsiyon heterojenitesinin yoğunluğunu gösterir ve 0 ile 1 arasında değerler almaktadır (birimsiz).

Freundlich izotermi 0,993 korelasyon katsayısı ile adsorpsiyon sürecini Langmuir izotermine göre oldukça başarılı bir şekilde açıklamıştır. Freundlich izotermi non-lineer olarak çözümlenmesiyle  $K_F$  ve  $n$  değerleri sırasıyla 117,50 L/mg ve 0,368 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan  $n$  değeri, yüzey heterojenitesinin yoğun olduğunu göstermektedir.

### 3.7. Maliyet Analizi

Bir adsorbentın etkinliğinin araştırılmasında adsorpsiyon kapasitesi en önemli parametrelerden biridir. Ancak adsorpsiyon kapasitesinin yanında adsorbent maliyeti de oldukça önem arz

etmektedir. Düşük maliyetli alternatif adsorbentlerin arıtma performanslarının araştırıldığı çalışmalarda, adsorbentlerin maliyet analizlerine nadiren değinilmektedir. Oysa kullanılan adsorbentın maliyeti, endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmada, kullanılan NEK'in basit bir maliyet analizi yapılmıştır. *Eucalyptus camaldulensis* kabukları dünya genelinde yenilenebilir ve oldukça yaygın bulunan bir karakterdedir. Buna ilaveten *Eucalyptus* türleri kağıt hamuru ve kağıt üretiminde uygun fiber yapısından dolayı sıklıkla hammaddede olarak tercih edilmektedir. Bu endüstrilerde kabuk sıyırma işlemleri sonucu bol miktarda kabuk elde edilmektedir [29]. Bu durumda *Eucalyptus* kabuklarının, düşük maliyetli adsorbent üretimi açısından önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bir ton NEK'in üretimi için kullanılan hammaddede, kimyasal madde ve elektrik enerjisi açısından yaklaşık 200 dolar maliyet hesaplanmıştır. Adsorpsiyon süreçlerinde yaygın bir adsorbent olarak kullanılan aktif karbonun 1 tonunun maliyeti, kalitesine bağlı olarak 700 ile 5000 dolar arasında değişmektedir [30]. Bu durumda NEK düşük maliyetli ve etkili bir adsorbent karakteri sergilemektedir.

## 4. SONUÇ

Bu çalışmada, *Eucalyptus camaldulensis* kabuklarının yüzeyinin nano manyetit ile kaplanmasından elde edilen düşük maliyetli bir adsorbent ile RB39'un distile sudan ve sentetik atıksudan, değişen koşullar altında adsorpsiyonla giderimi araştırılmıştır. Elde edilen bulgular sentetik atıksudaki kirleticilerin, boyar madde giderimi sırasında, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon sitlerini işgal ettiğini ve boyar madde için adsorbentın adsorpsiyon kapasitesini azalttığını göstermiştir. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon süreci üzerine pH'nın, sıcaklığın, adsorbent dozunun ve başlangıç RB39 konsantrasyonunun önemli derecede etki ettiğini göstermiştir. Adsorpsiyon süreci için optimum sıcaklığın ve pH'nın sırasıyla 50°C ve 9 olduğu tespit edilmiştir. 300 mg/L RB39, pH 10'da, 50°C'de ve 0,1 gram NEK ile distile sudan %90,50

verimle giderilirken aynı şartlar altında sentetik atıksudan %78,10 verimle giderilmiştir. Distile su için optimum şartlar altında 300 mg/L RB39 için 0,1 gram NEK kullanılarak 407,10 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Freundlich izotermi adsorpsiyon sürecini 0,993 korelasyon katsayısı ile başarılı bir şekilde açıklamıştır. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin endotermik reaksiyonlar ile gerçekleştiğini göstermiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, NEK'in, RB39'un atıksudan adsorpsiyon ile giderilmesinde başarı ile kullanılabilir bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

## 5. KAYNAKLAR

1. Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan P.R., Subburaam, C.V., 2006. Adsorption of Dissolved Reactive Red Dye from Aqueous Phase onto Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste, *Bioresource Technology*, 97(14), 1618–1622.
2. Ahmad, M.A., Alrozi, R., 2011. Optimization of Rambutan Peel Based Activated Carbon Preparation Conditions for Remazol Brilliant Blue Removal, *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 280–85.
3. Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G., 2009. Reactive Black Dye Adsorption/desorption onto Different Adsorbents: Effect of Salt, Surface Chemistry, Pore Size and Surface Area, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(1), 32–38.
4. Walker, G.M., Weatherley, L.R., 1997. Adsorption of Acid Dyes onto Granular Activated Carbon in Fixed Beds, *Water Research*, 31(8), 2093–101.
5. Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil V., 2005. Magnetic Nano-Microparticles for Metal Removal and Environmental Applications: a Review, *C. R. Chimie*, 8, 963–970.
6. Kaminski, M.D., Nunez, L., 1999. Extractant-Coated Magnetic Particles for Cobalt and Nickel Recovery from Acidic Solution, *J. Mag. Mat.*, 194, 31–36.
7. Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A.B., 2013. Preparation and Characterization of Corn Cob Activated Carbon Coated with Nano-Sized Magnetite Particles for the Removal of Cr (VI), *Bioresource Technology*, 134, 94–100.
8. Malik, P.K., 2003. Use of Activated Carbons Prepared from Saw Dust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments*, 56, 239–249.
9. Nevine, K.A., 2008. Removal of Reactive Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Sugarcane Bagasse Pith, *Desalination*, 223, 152–161.
10. Suhong, C., Jian, Z., Chenglu, Z., Qinyan, Y., Yan, L., Chao, L., 2010. Equilibrium and Kinetic Studies of Methylorange and Methylviolet Adsorption on Activated Carbon Derived from *Phragmitesaustralis*, *Desalination*, 252, 149–156.
11. Taimur, K., Shamsul, R.M.K., Malay, C., 2010. Adsorptive Removal of Reactive Yellow 15 from Aqueous Solution by Coconut Coir Activated Carbon, *Adsorption Science and Technology*, 28 (7), 657–667.
12. Wang, L., 2012. Application of Activated Carbon Derived from 'Waste' Bamboo Culms for the Adsorption of Azo Disperse Dye: Kinetic, Equilibrium and thermodynamic Studies, *Journal of Environmental Management*, 102, 79–82.
13. Mohammad, R.S., Mahdi, H., Gordon, M., 2014. Breakthrough Curve Analysis for Fixed-bed Adsorption of azo Dyes Using Novel Pine Cone-Derived Active Carbon, *Adsorption Science and Technology* 32 (10), 791–806.
14. Kouassi, N.A., Yao, A.Y., Kouassi, B.Y., Droh, L.G., Albert, T., 2015. Investigation of Dye Adsorption onto Activated Carbon from the Shells of Macoré Fruit, *Journal of Environmental Management*, 156, 10–14.
15. Gabriela, G.S., Selene, M.A., Guelli, U.S., Debora, O., Antonio, A.U.S., 2016. The Application of Textile Sludge Adsorbents for the Removal of Reactive Red 2 Dye, *Journal of Environmental Management*, 168, 149–156.
16. Ipek, G., Gulerman, A.S., Filiz, B.D., 2006. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  Ratio in Fenton's Treatment of a Carpet Dyeing Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 763–769.
17. Ilda, V., Yasemin, K.A., Unal, S.E., Zeren, B. G., Coskun, A., 2012. Techno-Economic



- Analysis of Textile Dye Bath Wastewater Treatment by Integrated Membrane Processes under the Zero Liquid Discharge Approach. *Resources, Conservation and Recycling*, 58, 25–35.
18. Aksu, A., Sag, Y., Nourbakhsh, M., Kutsal, T., 1993. Atıksulardaki Bakır, Krom Ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 19, 285-293.
  19. Gupta, S.S, Krishna, G.B., 2011. Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A Review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1–2), 39–58.
  20. Behzad, H., Susana, R.C., Mohammad, A.A., Mohammad, A., Inderjee, T.T., Shilpi, A., Vinod, K. G., 2015. Kinetics and Thermodynamics of Enhanced Adsorption of the Dye AR18 using Activated Carbons Prepared from Walnut and Poplar Woods, *J. Mol. Liq.*, 208, 99-105.
  21. Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V., 2005. Adsorption of Methylene Blue onto Jute Fiber Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies, *J. Coll. Int. Sci.*, 284, 78-82.
  22. Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L., Mello, C.A.D., 2009. Removal of Methylene Blue from Colored Effluents by Adsorption on Montmorillonite Clay, *Journal of Colloid and Int. Sci.*, 332, 46-53.
  23. Arias, F., Sen, T.K., 2009. Removal of Zinc Metal Ion ( $Zn^{2+}$ ) from Its Aqueous Solution by Kaolin Clay Mineral: a Kinetic and Equilibrium Study, *Colloids and Surfaces* 348, 100–108.
  24. Upendra, K., 2011. Thermodynamics of the Adsorption of Cd (II) from Aqueous Solution on NCRH, *International Journal of Environmental Science and Development*, 2, 334–336.
  25. Sara, D., Tushar, K.S., 2012. Removal of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution by Raw Pine and Acid-Treated Pine Cone Powder as Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetics, Mechanism and Process Design, *Water Research*, 46, 1933–1946.
  26. Allen, S.J., Mckay, G., Porter, J.F., 2004. Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary Component Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 322-333.
  27. Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L., 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
  28. Chiou, M.S., Li, H.Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-linked Chitosan Beads, *Journal of Hazardous Materials*, 93(2), 233-24.
  29. Marilia, P., Doahn, F., Vicelina, B.S., 2014. Evaluation on Paper Making Potential of Nine *Eucalyptus* Species Based on Wood Anatomical Features, *Industrial Crops and Products* 54, 327–334.
  30. Saygili, H., Guzel, F., Onal, Y., 2015. Conversion of Grape Industrial Processing Waste to Activated Carbon Sorbent and it's Performance in Cationic and Anionic Dyes Adsorption, *Journal of Cleaner Production*, 93, 84-93.

