

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

**Abdullah KÜNTAŞ<sup>1</sup>, Ercan TUNCAY<sup>2</sup>, Deniz UZUNOĞLU<sup>3</sup>, Ayla ÖZER<sup>4</sup>**

### **ACİD BLUE 324 BOYARMADDESİNİN LEVREK BALIĞI PULUNA ADSORBSİYONU**

#### **ÖZ**

Bu çalışmada, AB 324'ün levrek balığı pulu (LBP)'na adsorbsiyonu kesikli bir sistemde araştırılmış; optimum ortam koşulları; başlangıç pH'sı 2.0, sıcaklık 25 oC, başlangıç AB 324 derişimi 200 mg/L ve adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiştir. Çalışılan balık pulunun izoelektrik pH'sı 7.25 olarak belirlenmiş; izoelektrik pH değerinden daha düşük pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmiştir. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline, kinetik verilerin ise yalancı ikinci mertebe kinetik modeline çok iyi uyduğu saptanmıştır. AB 324'ün levrek balığı pulu (LBP)'na adsorbsiyonunda tanecik içi ve dışı difüzyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Termodinamik çalışmalar AB 324'ün LBP'na adsorbsiyonunun ekzotermik ve istemli olduğunu göstermiştir. LBP'nun adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu FTIR, SEM ve EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Acid Blue 324, Adsorpsiyon, Atık su arıtımı, Balık pulu, Boyarmadde

### **THE ADSORPTION OF ACID BLUE 324 ON EUROPEAN SEABASS FISH SCALES**

#### **ABSTRACT**

In this study, the adsorption of Acid blue 324 (AB 324) on European seabass fish scales (LBP) was investigated in a batch system; the optimum environmental conditions were found as initial pH 2.0, temperature 25 °C, initial AB 324 concentration 200 mg/L and adsorbent concentration 1.0 g/L. The isoelectric point for the studied fish scale was determined as 7.25; the high removal amounts were obtained at lower pH values than the isoelectric pH value. It was observed that the adsorption equilibrium fitted well to the Langmuir isotherm model and the experimental kinetic data were successfully described with the pseudo second order kinetic model. It was concluded that the external diffusion as well as intraparticle diffusion were effective in the actual adsorption process. Thermodynamic studies showed that the adsorption of AB 324 on LBP is exothermic and spontaneous in nature. The characterization of adsorbent before and after adsorption was carried out with FTIR, SEM and EDX analysis methods.

**Keywords:** Acid Blue 324, Adsorption, Wastewater treatment, Fish scale, Dyestuff

---

Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 33160 Mersin

<sup>1</sup>E-posta: abduhahkuntas@gmail.com

<sup>2</sup>E-posta: ercantuncay90@hotmail.com

<sup>3</sup>E-posta: denizuzunoglu4@gmail.com

<sup>4</sup>E-posta: ayozer@mersin.edu.tr

**Geliş:** 30 Eylül 2014 **Düzelme:** 09 Ocak 2015 **Düzelme:** 18 Şubat 2015 **Düzelme:** 18 Mart 2015 **Kabul:** 19 Mart 2015

## 1. GİRİŞ

Çeşitli endüstrilerin atık suları ile alıcı sulara verilen boyar maddeler, alıcı sularda ışık geçirgenliğini ve fotosentez aktivitelerini olumsuz yönde etkilemekte, bazı sucul organizmalarda birikerek toksik ve kanserojenik maddelerin oluşum riskini artırmaktadır. Boyar madde içeren atık suların arıtımında aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi, diğer arıtım yöntemlerine göre verimli bir yöntem olup uygulanması kolaydır. Ancak aktif karbonun pahalı olması nedeni ile aktif karbona alternatif olabilecek adsorbent arayışı çalışmaları sürmektedir. Literatürde çay atığı, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği, talaş, mısır koçanı, uçucu kül ve bataklık kömürü gibi atık maddeler adsorbent olarak çeşitli boyar maddelerin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmıştır (Uzunoğlu, 2014). Literatürde iyi bir adsorbent “ucuz ve bol miktarda olmalı, rejenere edilerek tekrar kullanılabilir, adsorbent kapasitesi yüksek olmalı, bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermeli” şeklinde tanımlanmıştır. Bu çalışmada, balık işleme endüstrisinin önemli bir atığı olan ve herhangi bir endüstriyel alanda değerlendirilemeyen balık pulunun boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. DENEYSEL YÖNTEM

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları, 100 mL çalışma kapasitesinde 250 mL’lik erlenler kullanılarak sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, istenilen derişimde ve başlangıç pH değerinde olan boyar madde çözeltisi ile uygun koşullarda kurutulmuş istenilen miktardaki levrek balığı pulu karıştırılarak sabit hızda ve sıcaklıkta çalışan çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deney sırasında belli zaman aralıklarında (0; 0,5; 2,0; 5,0; 10; 20; 30; 60; 120 min) örnekler alınarak santrifüjlenmiş ve sıvı kısmında ortamda adsorplanmadan kalan boyar madde derişimleri spektrofotometrik yöntem ile 600 nm’de absorbans okunarak tayin edilmiştir. Deneyler, farklı başlangıç pH’sı, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimi değerleri için tekrarlanmıştır. Ayrıca, LBP’nun izoelektrik noktası, katı ekleme metodu ile 7,25 olarak belirlenmiştir. Bu yöntemle göre; 0,1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisinden 45’er mL bir seri çözelti alınarak her bir çözeltinin pH’sı 0,1 M HCl ya da NaOH ile 2,0’den 12’ye kadar ayarlanmıştır. pH değerleri ayarlanan çözeltilerin hacimleri, üzerlerine 0,1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek 50 mL olacak şekilde tamamlanmış ve her bir 50 mL’lik çözeltinin başlangıç pH değeri (pH<sub>i</sub>) kaydedilmiştir. Daha sonra, her bir erlene 1,0 g adsorbent eklenerek ağızları sıkıca kapatılmış ve belli aralıklarla el ile çalkalanmıştır. 48 saat boyunca dengeye gelmeleri beklendikten sonra, üst fazın pH değerleri (pH<sub>f</sub>) kaydedilmiştir. Başlangıç ile son pH değerleri arasındaki farka karşı son pH değerleri grafiğe geçirilmiş; x eksenini kesen nokta adsorbent izoelektrik noktası olarak kaydedilmiştir (Uzunoğlu, 2014). Ayrıca, LBP’nun karakterizasyonu kapsamında; FTIR analizi Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi ile 400-2000 cm<sup>-1</sup> arasında spektrumlar alınarak, SEM ve EDX analizi ise Zeiss/Supra 55 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile platin kaplanarak yapılmıştır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Ortam Koşullarının Adsorpsiyona Etkisi

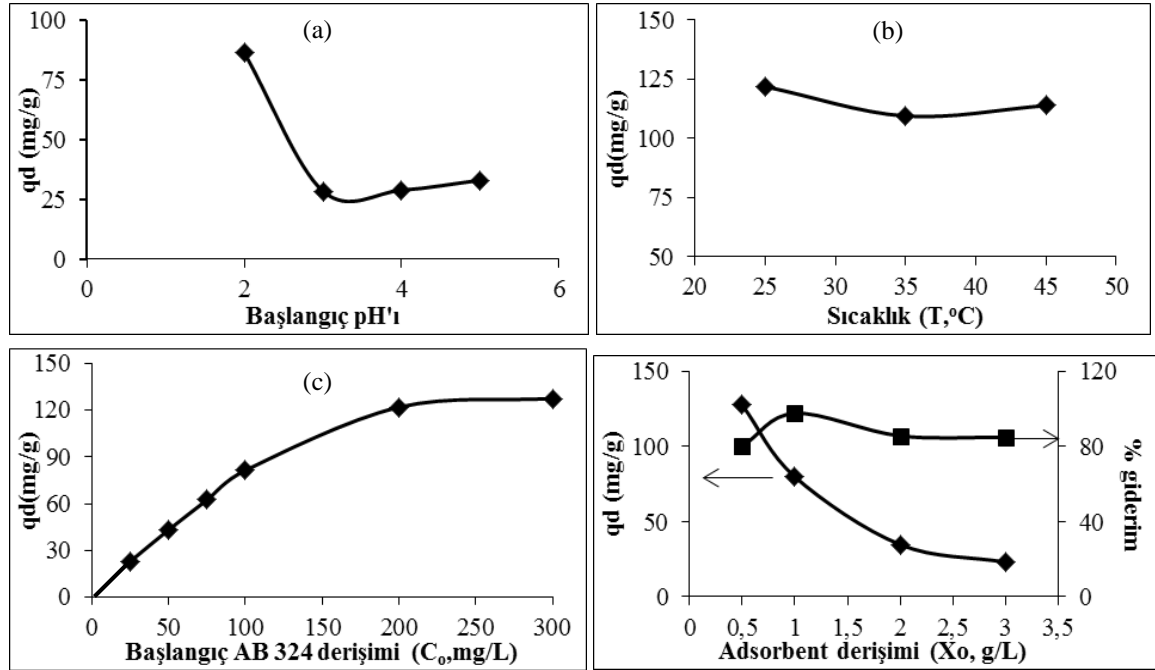
Acid Blue 324 (AB 324) boyar maddesinin Levrek Balığı pulu (LBP)’na adsorpsiyonu başlangıç pH’sı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiş; deneysel sonuçlar Şekil 1’de sunulmuştur. Şekil 1.(a)’ya göre, dengede birim adsorbent kütlesinde adsorblanan AB 324 miktarlarının başlangıç pH’sının artırılması ile azaldığı gözlenmiş; optimum başlangıç pH değeri 2,0 olarak belirlenmiştir. Düşük pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmesi, çalışılan balık pulunun izoelektrik pH değerinin altındaki pH değerlerinde pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile anyonik yapılı boyar maddenin elektrostatik etkileşimi ile açıklanabilir. Başlangıç pH’sının 2,0 değerinde en yüksek giderimin elde edilmesi adsorbent yüzeyi özellikleri yanında çözelti kimyası ile de ilişkilidir. Bu durumda, çözelti içerisinde bulunan yüksek miktardaki [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> iyonu, elektrostatik etkileşim sonucu boyar madde anyonlarını yüksek oranda bağlayabilmektedir. Vieira vd. (2012) ve Moura vd. (2012), yaptıkları çalışmalarda kullandıkları balık pullarının izoelektrik noktalarını

sırasıyla 6,98 ve 7,0 olarak tespit etmişler; adsorbsiyona adsorbentin izoelektrik noktasının ve başlangıç pH'sının benzer etkilerini gözlemlemişlerdir.

Acid Blue 324 (AB 324) boyarmaddesinin Levrek Balığı pulu (LBP)'na adsorbsiyonunda sıcaklığın etkisi Şekil 1.(b)'de sunulmuş; optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorblanan AB 324 miktarlarının azalması adsorbsiyonun fiziksel ve ekzotermik doğası ile ilgilidir.

Şekil 1.(c)'den; başlangıç boyarmadde derişiminin 200 mg/L'ye kadar artışı ile sürücü güç,  $\Delta C$ 'nin artması sonucu adsorblanan AB 324 miktarlarının arttığı; 200 mg/L başlangıç AB 324 derişiminden sonra adsorbent yüzeyinin boyar madde anyonlarınca doymuluğa ulaşması sonucu giderimlerin yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir. Iqbal vd. (2011), balık atıklarından hazırladıkları kitosana Acid Yellow boyar maddesinin adsorbsiyonu çalışmalarında; boyar madde derişiminin artışı ile sürücü gücün artması sonucu adsorbsiyonun arttığını belli bir derişimden sonra yaklaşık sabitlendiğini gözlemlemişlerdir.

AB 324'ün LBP'na adsorbsiyonunda, ortamda bulunan adsorbentin düşük derişimlerinden başlayarak artırılması ile giderim %'si artarken birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan AB 324 miktarlarının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 1.(d)). Adsorbent derişiminin artırılması ile adsorblanan AB 324 derişimi (mg/L) artması sonucu % giderimlerde artış gözlenmektedir. Sabit çözünen derişiminde, adsorbent derişiminin artışı ile % giderimlerdeki artış, birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan miktarın (mg/g) yaklaşık sabitlendiği değere kadar sürmektedir. Yüksek adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan miktarların (mg/g) adsorbent derişimi ile azalması ise, adsorbentin birbiri ile temasının artması ile yığın ve topaklaşmaların oluşması sonucu adsorpsiyon için gerekli aktif yüzey alanının azalması ile açıklanabilir (Uddin et al. 2009).



Şekil 1. AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonuna ortam koşullarının etkisi

### 3.2. Denge Modellenmesi

AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verilerine Langmuir  $[(1/q_d)=(1/Q^\circ \cdot b \cdot C_d)+(1/Q^\circ)]$ , Freundlich  $[(\ln q_d)=\ln K_f+(1/n)(1/C_d)]$  ve Dubinin-Radushkevich  $[\ln(q_d)=\ln(q_m)-E^2]$  izoterm modelleri uygulanmış; modellere ait sabitler ile regresyon katsayıları Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den; farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modelinden elde edilen regresyon katsayılarının ( $R^2>0,99$ ) Freundlich izoterm modeline göre yüksek olması, denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğunu göstermektedir. AB 324'in LBP'na adsorbsiyonunda LBP'nun maksimum tek tabakada adsorblama kapasitesi 25 °C'de 192,3 mg/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu kapasitenin literatür ile karşılaştırılması Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'den görüldüğü üzere, bu çalışmada kullanılan LBP diğer balık pullarına kıyasla oldukça yüksek adsorblama kapasitesine sahiptir.

Tablo 1. İzoterm modellerine ait sabitler ve regresyon katsayıları

T (°C)	Langmuir İzoterm Modeli			Freundlich İzoterm Modeli			Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli		
	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R²	K <sub>F</sub> [(mg/g)(mg/L) <sup>1/n</sup> ]	1/n	R²	q <sub>m</sub> (mg/g)	E (J/mol)	R²
25	192,3	0,098	0,990	21,15	0,511	0,986	152,3	707,1	0,982
35	109,8	0,090	0,991	15,95	0,472	0,930	106,1	500,0	0,983
45	106,3	0,054	0,992	8,40	0,615	0,971	109,1	408,2	0,998

Tablo 2. Çeşitli balık pullarının Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorblama kapasiteleri

Adsorbent	Adsorblanan	Q° (mg/g)	Kaynak
<i>Labeo rohita</i> balığı pulları	Pb(II)	196,80	(Nadeem et al. 2008)
Levrek balığı pulları	Acid Blue 324	192,20	Bu çalışma
<i>Gadus morhua</i> balığı pulları	Pb(II)	80,00	(Basu et al. 2006)
<i>Oreochromis niloticus</i> balığı pulları	Cu(II)	58,00	(Villanueva-Espinosa et al. 2001)
Glutaraldehit ile stabilize edilmiş <i>Micropogonias furnieri</i> balığı pulları	Cr(VI)	39,00	(Moura et al. 2012a)
<i>Labeo rohita</i> balığı pulları	Malachite Green	38,46	(Chowdhury et al. 2012)
Modifiye edilmiş <i>Corvina</i> balığı pulları	Cr(VI)	22,00	(Moura et al. 2012b)
<i>Tilapia nilotica</i> balığı pulları	Se	1,02	(Kongsri et al. 2013)

Adsorbsiyonun fiziksel ve kimyasal olup olmadığı ile ilgili bilgi edinebilmek için denge verilerine Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli uygulanmış; sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. D-R izoterm modeline göre adsorpsiyon enerjisi değeri 8,0-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir; 8,0 kJ/mol'den daha düşük ise, adsorpsiyon mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir; 16 kJ/mol'den daha büyük ise, adsorpsiyon mekanizması kimyasal olarak gerçekleşmektedir (Semerjian, 2010). Tablo 1'den görüldüğü üzere; D-R izoterm modeli ile AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunda, adsorpsiyon enerjileri 8,0 kJ/mol'den daha düşük hesaplanmış; bu nedenle AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Gupta vd. (2014), bazı asidik boyaların mavi-yeşil alge adsorbsiyonu enerjilerini 8,0 kJ/mol'den düşük bulmuşlar; çalıştıkları adsorpsiyon proseslerinin fiziksel adsorpsiyon prensiplerine göre yürüdüğünü belirtmişlerdir.

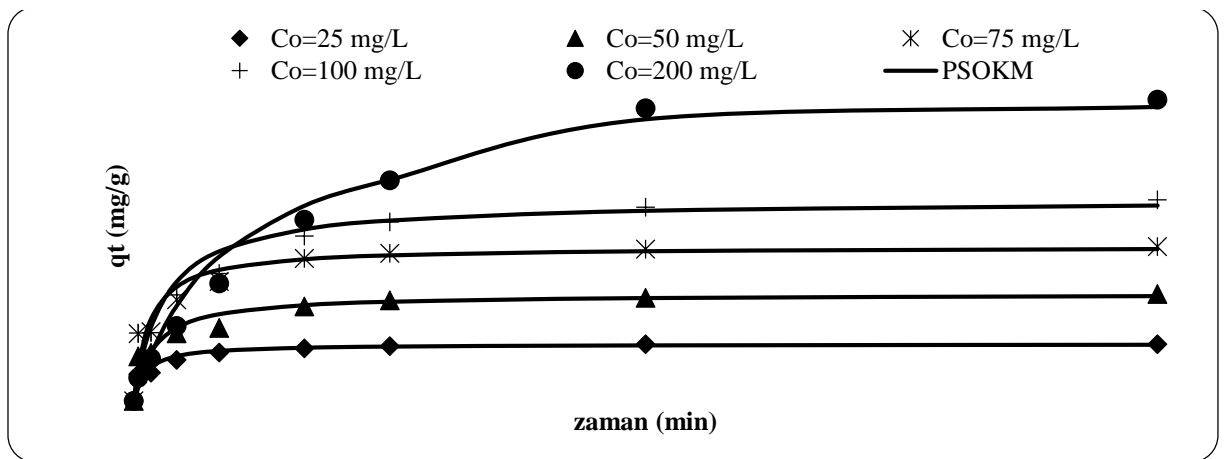
### 3.3. Kinetik Modelleme ve Kütle Aktarımının Etkisi

AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunda elde edilen deneysel verilere yalancı birinci  $[\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 t / 2,303]$  ve yalancı ikinci  $[(t/q_t) = (1/q_d \cdot k_2) + (t/q_d)]$  mertebeye kinetik modelleri uygulanmış; bu modellerden elde edilen hız sabitleri, deneysel ve teorik adsorblanan miktarlar ile regresyon katsayıları Tablo 3'de sunulmuş, deneysel ve hesaplanan birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi ise Şekil 2'de verilmiştir. İdeal şartlarda deneysel olarak bulunan  $q_{d,den}$  değerlerinin, kinetik modellerden hesaplanan  $q_{d,hes}$  değerlerine eşit olması beklenir (Moura et al. 2012a). Tablo 3'den, yalancı ikinci mertebeye kinetik modelden hesaplanan değerlerin deneysel değerlere yaklaşık eşit olması ve regresyon katsayılarının yalancı birinci mertebeye kinetik modeline göre daha yüksek olması ( $R^2 > 0,99$ ) nedenleri ile AB 324'nin LBP'na adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebeden hız ifadesine uyduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde farklı adsorbent-adsorblanan çiftleri ile yapılan çalışmaların bazılarında adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline uyduğu kaydedilmiştir (Öztürk and Malkoc, 2014; Mahmoodi et al. 2011; Alok et al. 2013; Kaur et al. 2014).

Ayrıca, Şekil 2'den farklı başlangıç AB 324 derişimlerinde temas süresinin artırılması ile adsorblanan miktarların arttığı, adsorbent yüzeyinin 60. dakikadan sonra ortamda bulunan boyar madde anyonlarınca doygunluğa ulaşması sonucu zamanla giderimlerin yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir. Adsorbent yüzeyinin boyar madde anyonlarınca dengeye ulaştığı 60 dakikalık bu süre denge süresi olarak belirlenmiştir.

Tablo 3. Yalancı birinci ve ikinci mertebeye kinetik modellerinden hesaplanan hız sabitleri, dengede deneysel ve hesaplanan adsorblanan miktarlar ile regresyon katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_{d,hes1}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg.min)	$q_{d,hes2}$ (mg/g)	$R^2$
25	23,01	0,0039	0,9921	22,91	0,0322	23,02	0,999
50	43,28	0,0214	0,8914	42,46	0,0099	43,20	0,998
75	62,43	0,0266	0,9168	60,53	0,0091	61,64	0,999
100	81,37	0,0216	0,9740	79,11	0,0035	80,42	0,997
200	121,90	0,0173	0,9990	111,79	0,0007	121,80	0,990



Şekil 2. Deneysel ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modelinden hesaplanan birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan AB 324 miktarlarının zamanla değişimleri (PSOKM: yalancı ikinci mertebeye kinetik model)

AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonuna tanecik içi ve film difüzyonunun etkisi Weber-Morris modeli [ $q_t=K_i.t^{0.5}+I$ ] kullanılarak incelenmiş, modelden elde edilen doğruların eğimi ve kayma değerleri Tablo 4'de sunulmuştur. Tablo 4'den görüldüğü üzere, Weber-Morris modeli grafikleri ile farklı başlangıç boyarmadde derişimleri için kayması olan doğrular elde edilmiştir. Ayrıca, başlangıç AB 324 derişiminin artışı ile tanecik içi difüzyon katsayısı ve kayma değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, sürücü güç artışı ile AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunda iç ve dış kütle aktarım dirençlerinin azaldığının bir göstergesidir. Sonuç olarak, AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonu mekanizmasında hem iç hem de dış kütle aktarım dirençleri etkilidir. Konu ile ilgili literatürde verilen bazı çalışmalarda adsorpsiyon ile giderimde tanecik içi ve dışı difüzyonun etkili olduğu kaydedilmiştir (Manjot and Jin, 2012; Hameed et al. 2007; Boparai et al. 2011; Hu et al 2011; Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2007).

Tablo 4. Weber-Morris modeli sabitleri ve regresyon katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$K_i$ (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	Kayma (I)	$R^2$
25	1,1265	16,1170	0,9942
50	4,4464	16,9080	0,9636
75	9,3870	17,2870	0,9615
100	9,4536	22,1530	0,9854

### 3.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

AB 324'ün LBP'na adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler yardımı ile denge sabiti,  $K_c=q_d/C_d$ , ve Gibbs serbest enerji değişimi,  $\Delta G=-RT\ln(K_c)$ , değerleri verilen eşitliklerden hesaplanmış; Van't Hoff eşitliğine göre ( $\ln(K_c)=(\Delta S/R)-(\Delta H/RT)$ )  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K_c$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından entalpi ve entropi değişimi değerleri belirlenmiş; elde edilen termodinamik parametreler Tablo 5'de sunulmuştur. AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunda entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) değerlerinin negatif olarak belirlendiği Tablo 5'den görülmektedir. Parametrelerin negatif değerlerine göre; AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunun ekzotermik ( $\Delta H<0$ ), istemli ( $\Delta G<0$ ) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil ( $\Delta S<0$ ) sistemler olduğu sonucuna varılmıştır (Zhang et al. 2011). Termodinamik analizler ile literatürde verilen bazı adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik ve istemli olduğu belirlenmiştir (Dong et al. 2014; Peng et al. 2014; Senthil et al. 2014; Zhang et al. 2014; El-Bindary et al. 2014).

Tablo 5. AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonuna ait termodinamik parametreler

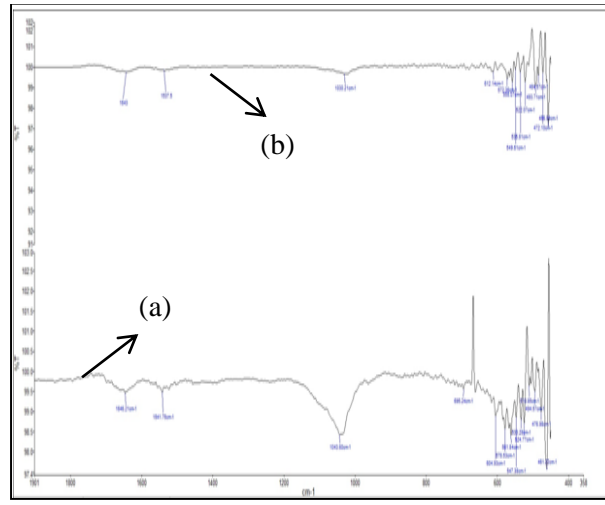
T (°C)	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
298	-7491,93	-55540,00	-161,91
303	-5272,17		
313	-4253,77		

### 3.5. Adsorbentın Karakterizasyonu Çalışmaları

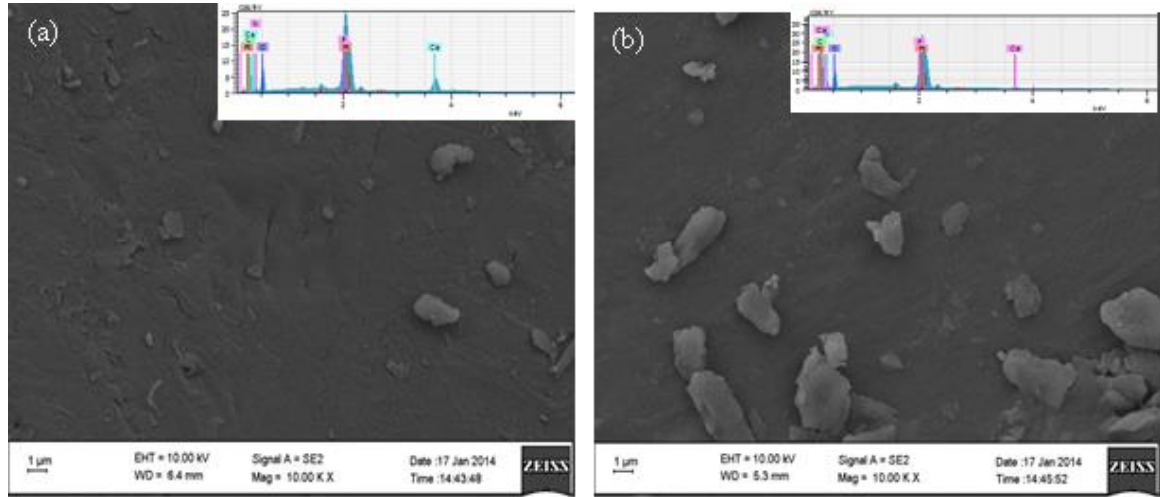
AB 324'ün adsorbsiyonunda kullanılan LBP'nun karakterizasyon çalışmaları FT-IR, SEM ve EDX analizleri ile yapılmış; adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki LBP'na ait FT-IR spektrumları Şekil 3'de, FT-IR piklerinin detaylı gösterimi Tablo 6'da, SEM görüntüleri ile EDX spektrumları ise Şekil 4'de verilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre; LBP'nun, -NH ve C=O bağlarına ve  $PO_4^{3-}$  fonksiyonel grubuna ait pikleri içerdiği gözlenmiştir (Du et al. 2012). Ayrıca, LBP'nun EDX analiz sonuçlarına göre % 35 C, % 28 Ca, % 28 O, % 8,5 N ve % 1,23 P bileşiminde bazı elementleri içerdiği belirlenmiş; EDX analizinin FTIR sonuçlarını doğruladığı sonucuna varılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarına göre; adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumlarında herhangi bir pik oluşumu veya kayboluşu gözlenmemiştir. Ayrıca, adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntülerinde herhangi bir farklılık gözlenmemiş; bu nedenle AB 324'nin LBP'na adsorbsiyonunun fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum, Dubinin-Radushkevich izoterm modeli sonuçlarını da doğrular niteliktedir.

Tablo 6. FT-IR piklerinin detaylı gösterimi

Frekans (cm <sup>-1</sup> )			Sorumlu Grup
Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	Fark	
1646,21	1643,00	3,21	C=O
1541,75	1537,50	4,25	N-H
1043,60	1030,21	13,39	Fosfat
695,24	612,14	83,10	
604,93	572,36	32,57	
561,84	549,61	12,23	



Şekil 3. Adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) LBP'na ait FT-IR spektrumları



Şekil 4: Adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) LBP'na ait SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

#### 4. SONUÇLAR

AB 324'ün LBP'na adsorbsiyonu çalışmalarında optimum ortam koşulları belirlenmiş, deneysel denge verilerine izoterm modelleri uygulanmış, deneysel verilerin kinetik ve kütle modellerine uygunluğu araştırılmış; ayrıca, adsorbent karakterizasyonu ve mekanizma aydınlatma çalışmaları yapılmış, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- i) Başlangıç pH'sının 2,0; sıcaklığın 25 °C; başlangıç AB 324 derişiminin 200 mg/L ve adsorbent derişiminin 1,0 g/L olduğu koşullar en iyi çevresel koşullar olarak belirlenmiştir.
- ii) Deneysel denge verileri Langmuir izoterm modeline daha iyi uymuş; LPB'nun AB 324'ni maksimum tek tabaka adsorblama kapasitesi 192,3 mg/g olarak belirlenmiştir.
- iii) Deneysel denge verilerine Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli uygulanmış; çalışılan sistem için adsorpsiyon enerjisi 8,0 kJ/mol'den düşük bulunmuş, AB 324'nin LPB'na adsorbsiyonu prosesinin fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır.
- iv) Deneysel adsorpsiyon kinetiği verileri yalancı ikinci mertebeden kinetik modeline daha iyi uymuş; ayrıca çalışılan adsorpsiyon sürecinde iç ve dış kütle aktarımının etkili olduğu sonucuna varılmıştır.
- v) Termodinamik parametreler; AB 324'nin LPB'na adsorbsiyonunun ekzotermik ( $\Delta H < 0$ ), istemli ( $\Delta G < 0$ ) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüten stabil ( $\Delta S < 0$ ) bir sistem olduğunu göstermiştir.
- vi) Karakterizasyon ve mekanizma aydınlatma çalışmaları sonucunda; EDX analizi ile LPB'nun % 35 C, % 28 Ca, % 28 O, % 8,5 N ve % 1,23 P bileşiminde bazı elementleri içerdiği saptanmış; ayrıca, adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında yapılan FT-IR ve SEM analizleri ile AB 324'nin LPB'na adsorbsiyonunun fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır.
- vii) Bu çalışma ile gıda işleme endüstrisi atığı olan balık pulunun adsorbent olarak kullanılabilceği, boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında etkin olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

#### SİMGELER VE KISALTMALAR

$Q_d$	: Denge de adsorbent birim kütle de adsorblanan boyar madde miktarı (mg/g),
$Q_{d,den}$	: Deneysel birim kütle de adsorblanan boyar madde miktarı (mg/g),
$Q_{d,hes1}$	: Yalancı birinci derece kinetik modeli kullanılarak hesaplanan birim kütle de adsorblanan boyar madde miktarı (mg/g),
$Q_{d,hes2}$	: Yalancı ikinci derece kinetik modeli kullanılarak hesaplanan birim kütle de adsorblanan boyar madde miktarı (mg/g),
$C_d$	: Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L),
$C_o$	: Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L),
$Q^o$	: Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbent birim kütle de adsorblanan boyarmadde miktarı (mg/g),
$K_F$	: Adsorbent adsorblama kapasitesi (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ,
$q_m$	: Adsorbent maksimum adsorblama kapasitesi (mg/g),
$E$	: Adsorpsiyon enerjisi (J/mol),
$t$	: Zaman (min),
$K_i$	: Tanecik içi difüzyon sabiti (mg/g.min <sup>0.5</sup> ),
$I$	: Kayma değeri, dış kütle aktarımı ile ilgili sabit,
$k_1$	: Yalancı birinci derece hız sabiti (1/min),
$k_2$	: Yalancı ikinci derece hız sabiti (g/mg.min),
$R$	: İdeal gaz sabiti (J/mol.K),
$R^2$	: Regresyon katsayısı,
$T$	: Sıcaklık (K, °C),
$K_c$	: Adsorpsiyon denge sabiti,
$\Delta G$	: Serbest Gibbs enerji değışimi (J/mol),
$\Delta H$	: Entalpi değışimi (J/mol),
$\Delta S$	: Entropi değışimi (J/mol),
$X_o$	: Adsorbent derişimi (g/L).



## KAYNAKLAR

- Alok, M., Jhare, D. and Mittal, J. (2013). Adsorption of Hazardous Dye Eosin Yellow from Aqueous Solution onto Waste Material De-oiled Soya: Isotherm, Kinetics and Bulk Removal *Journal of Molecular Liquids* 179, 133-140.
- Basu, A., Mustafiz, S., Islam, M.R., Bjorndalen, N., Rahaman, M.S. and Chaalal, O. (2006). A Comprehensive Approach for Modeling Sorption of Lead and Cobalt ions Through Fish Scales as an Adsorbent *Chemical Engineering Communications* 193.5, 580-605.
- Boparai, H.K., Joseph, M. and O'Carroll, D.M. (2011). Kinetics and Thermodynamics of Cadmium ion Removal by Adsorption onto Nano Zerovalent Iron Particles *Journal of Hazardous Materials* 186.1, 458-465.
- Chowdhury, S., Das Saha, P. and Ghosh, U. (2012). Fish (*Labeo rohita*) Scales as Potential Low-Cost Biosorbent for Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions, *Bioremediation Journal* 16, 235-242.
- Dong, Z., Wang, D., Liu, X., Pei, X., Chen, L. and Jin, J. (2014). Bio-inspired Surface-Functionalization of Graphene Oxide for The Adsorption Of Organic Dyes and Heavy Metal Ions with a Superhigh Capacity *Journal of Materials Chemistry A* 2.14, 5034-5040.
- Du, L.N., Wang, B., Li, G., Wang, S., Crowley, D.E. and Zhao, Y.H. (2012). Biosorption of the Metal-complex Dye Acid Black 172 by Live and Heat-Treated Biomass of *Pseudomonas* Strain DY1: Kinetics and Sorption Mechanisms *Journal of Hazardous Materials* 205, 47-54.
- El-Bindary, A.A., El-Sonbati, A.Z., Al-Sarawy, A.A., Mohamed, K.S. and Farid, M.A. (2014). Adsorption and Thermodynamic Studies of Hazardous Azocoumarin Dye from an Aqueous Solution onto Low Cost Rice Straw Based Carbons *Journal of Molecular Liquids* 199, 71-78.
- Gupta, V.K., Bhushan, R., Nayak, A., Singh, P. and Bhushan, B. (2014). Biosorption and Reuse Potential of a Blue Green Alga for the Removal of Hazardous Reactive Dyes from Aqueous Solutions *Bioremediation Journal* 18.3, 179-191.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A. and Aziz, N. (2007). Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Acid Dye Adsorption on Activated Palm Ash *Chemical Engineering Journal* 133.1, 195-203.
- Hu, X.J., Wang, J.S., Liu, Y.G., Li, X., Zeng, G.M., Bao, Z.L. and Long, F. (2011). Adsorption of Chromium (VI) by Ethylenediamine-Modified Cross-Linked Magnetic Chitosan Resin: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics *Journal of Hazardous Materials* 185.1, 306-314.
- Iqbal, J., Wattoo, F.H., Wattoo, M.H.S., Malik, R., Tirmizi, S.A., Imran, M. and Ghangro, A.B. (2011). Adsorption of acid Yellow Dye on Flakes of Chitosan Prepared from Fishery Wastes *Arabian Journal of Chemistry* 4.4, 389-395.
- Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R.K., Asif, M. and Gupta, V.K. (2014). Synthesis and Adsorption Properties of Mesoporous Material for the Removal of Dye Safranin: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Kongsri, S., Janpradit, K., Buapa, K., Techawongstien, S. and Chanthai, S. (2013). Nanocrystalline Hydroxyapatite from Fish Scale Waste: Preparation, Characterization and Application for Selenium Adsorption in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal* 215, 522-532.
- Lorenc-Grabowska, E. and Gryglewicz, G. (2007). Adsorption Characteristics of Congo Red on Coal-Based Mesoporous Activated Carbon *Dyes and Pigments* 74.1, 34-40.

- Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M. and Lan, C. (2011). Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Desalination* 268.1, 117-125.
- Manjot, T. and Jin, B. (2012). Adsorption Characteristics, Isotherm, Kinetics, and Diffusion of Modified Natural Bentonite for Removing Diazo Dye. *Chemical Engineering Journal* 187, 79-88.
- Moura, K.O., Vieira, E.F.S. and Cestari, A.R. (2012). The use of Solution microcalorimetry to Evaluate Chemically Modified Fish Scales as a Viable Adsorbent for Heavy Metals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107.3, 999-1005.
- Moura, K.O., Vieira, E.F.S. and Cestari, A.R. (2012). Poly (Glutaraldehyde)-Stabilized Fish Scale Fibrillar Collagen-Some Features of a New Material for Heavy Metal Sorption. *Journal of Applied Polymer Science* 124.4, 3208-3221.
- Nadeem, R., Ansari, T.M. and Khalid, A.M. (2008). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization and Optimization of Pb (II) biosorption by Fish (*Labeo rohita*) Scales. *Journal of Hazardous Materials* 156.1, 64-73.
- Öztürk, A. and Malkoc, E. (2014). Adsorptive Potential of Cationic Basic Yellow 2 (BY2) Dye onto Natural Untreated Clay (NUC) from Aqueous Phase: Mass Transfer Analysis, Kinetic and Equilibrium Profile. *Applied Surface Science* 299, 105-115.
- Peng, X., Huang, D., Odoom-Wubah, T., Fu, D., Huang, J. and Qin, Q. (2014). Adsorption of Anionic and Cationic Dyes on Ferromagnetic Ordered Mesoporous Carbon from Aqueous Solution: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* 430, 272-282.
- Semerjian, L. (2010). Equilibrium and Kinetics of Cadmium Adsorption from Aqueous Solutions using Untreated *Pinushalepensis* Sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 173.1, 236-242.
- Senthil, K.P., Sivaranjane, R., Vinothini, U., Raghavi, M., Rajasekar, K. and Ramakrishnan, K. (2014). Adsorption of Dye Onto Raw and Surface Modified Tamarind Seeds: Isotherms, Process Design, Kinetics and Mechanism. *Desalination and Water Treatment* 52.13-15, 2620-2633.
- Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S. and Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste. *Journal of Hazardous Materials* 164.1, 53-60.
- Uzunoğlu, D. (2014). Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit ile Acid Blue 121 Boyarmaddesinin Adsorbsiyonu. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Vieira, E.F., Cestari, A.R., Carvalho, W.A., Oliveira, C.D.S. and Chagas, R.A. (2012). The use of Freshwater Fish Scale of the Species *Leporinus elongatus* as Adsorbent for Anionic Dyes *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109.3, 1407-1412.
- Villanueva-Espinosa, J.F., Hernandez-Esparza, M. and Ruiz-Trevino, F.A. (2001). Adsorptive Properties of Fish Scales of *Oreochromis Niloticus* (*Mojarra Tilapia*) for Metallic Ion Removal from Waste Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40.16, 3563-3569.
- Zhang, R., Zhang, J., Zhang, X., Dou, C. and Han, R. (2014). Adsorption of Congo Red from Aqueous Solutions using Cationic Surfactant Modified Wheat Straw in Batch Mode: Kinetic and Equilibrium Study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45.5, 2578-2583.
- Zhang, Z., Moghaddam, L., O'Hara, I.M. and Doherty, W.O. (2011). Congo Red Adsorption by Ball-Milled Sugarcane Bagasse. *Chemical Engineering Journal* 178, 122-128.