

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Deniz UZUNOĞLU^{1*}, Ayla ÖZER¹, Zeynep ÖZDEMİR²

BASIC RED 46 BOYAR MADDESİNİN MONTMORİLLONİTLİ KİREÇ TAŞINA ADSORBSİYONU

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, doğada bol bulunabilen kil minerallerinden montmorillonitli kireç taşı (MKT)'nin adsorbent olarak kullanımı ile tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık sular ile alıcı sulara verilen Basic Red 46 boyar maddesi (BR 46)'nin giderimini araştırmaktır. BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda optimum ortam koşulları başlangıç pH'sı 8.0, sıcaklık 25 °C ve adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiş; çalışılan başlangıç BR 46 derişimi aralığında, adsorplanan miktarların derişim ile doğrusal olarak arttığı ($q_d=0.8 \cdot C_0$; $R^2=0.9965$) gözlenmiştir. Deneysel denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. MKT'nin BR 46'ni maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi 169.5 mg/g olarak belirlenmiştir. Deneysel kinetik veriler yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyum göstermiş; çalışılan adsorpsiyon prosesinde tanecik içi ve dışı difüzyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametrelere göre çalışılan adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ve istemli olduğu belirlenmiştir. MKT'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR, SEM ve EDX analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Basic Red 46, Montmorillonitli kireç taşı

THE ADSORPTION OF BASIC RED 46 ON THE NATURAL MINERAL LIMESTONE WITH MONTMORILLONITE

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the applicability of the natural mineral limestone with montmorillonite as an adsorbent, and the removal of Basic Red 46 (BR 46) which is used textile industry and given to receiving waters with wastewaters. The optimum environmental conditions in the adsorption of BR 46 on MKT were determined as initial pH 8.0, temperature 25 °C and adsorbent concentration 1.0 g/L; it was observed that the adsorbed amounts increased linearly with concentration ($q_d=0.8 \cdot C_0$; $R^2=0.9965$) in the studied initial concentration range. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich isotherm models were applied to equilibrium data and it was concluded that the equilibrium data fitted better to Langmuir isotherm model. The maximum BR 46 adsorption capacity of MKT was determined as 169.5 mg/g. Experimental kinetic data fitted to the pseudo second order reaction kinetic, it was concluded that the intraparticle and external diffusion was effective in the studied adsorption process.

According to the thermodynamic parameters, such as free Gibbs energy, enthalpy, entropy changes, it was determined that the adsorption of BR 46 on MKT was exothermic and spontaneous in nature. The characterization studies of MKT before and after adsorption were carried out with FTIR, SEM and XRD analyses.

Keywords: Adsorption, Basic Red 46, Limestone with montmorillonite

¹ Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 33160 Mersin

*E-posta: denizuzunoglu4@gmail.com , E-posta: ayozer@mersin.edu.tr

² Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 33160 Mersin

E-posta: zozdemir@mersin.edu.tr

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

1. GİRİŞ

Endüstriyel atık sularında bulunan boyar madde derişiminin alıcı sulara verilmeden önce istenilen düzeye indirilmesi için atık su arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerini de azaltacak en uygun arıtım yönteminin belirlenmesi gerekmektedir. Boyar madde gideriminde flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, ters osmoz, filtrasyon, kimyasal oksidasyon ve aerobik/anaerobik arıtım gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılabilir. Özellikle atık sular içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip boyar maddelerin olması, bu tür atık suların koagülasyon ve aktif çamur gibi konvansiyonel yöntemler ile arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Boyar madde içeren atık suların arıtılmasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı yöntemlerin arasında adsorpsiyon; derişim değişikliklerinden daha az etkilenme, zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme, tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik, organik maddelerin uzaklaştırılma verimlerinin yüksek olması, düşük maliyet, kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması, başlangıç maliyeti açısından uygunluk ve adsorbentten yeniden kullanılabilmesi gibi avantajlara sahip bir denge ayırma prosesidir ve su arıtım uygulamaları için etkili bir yöntemdir. Bu proseste endüstride değişik amaçlarla kullanılan adsorbentler, yapay ve doğal adsorbentler olarak ayrılmaktadır. Killer gibi doğal adsorbentler doğada bol bulunmaları ve ucuz olmaları nedeniyle adsorpsiyon proseslerinde aktif karbon gibi yapay adsorbentlere göre daha fazla tercih edilirler (Uzunoğlu, 2014). Bu çalışmada kullanılan montmorillonitli kireç taşı içeriğindeki montmorillonit, bentonit mineralinin ana bileşeni olup volkanik küllerin hava ile temasında kimyasal ayrışma ile oluşan bir kil mineralidir. Su ile temasında genişleyebilen bir yapıya sahip olduğundan iyi bir adsorbent özelliği göstermektedir. Bu çalışma, katyonik yapılı boyar maddelerden Basic Red 46 boyar maddesi (BR 46)'nin doğada bol ve ucuz bulunabilen montmorillonitli kireç taşı (MKT)'na adsorpsiyonunda optimum ortam koşullarının belirlenmesi, denge ve kinetik modelleme, iç ve dış difüzyon etkilerinin belirlenmesi, termodinamik parametrelerin belirlenmesi ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentten karakterizasyonu çalışmaları içermektedir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ve ticari ismi Astrazone Rot FBL olan Basic Red 46 boyar maddesi (BR 46), (Molekül kütlesi [MW]: 403,32; molekül formülü [MF]: $C_{18}H_{21}BrN_6$; λ_{max} :530 nm), ticari saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma uygulanmadan doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Stok boyar madde çözeltisi (1000 mg/L), 1,0 g BR 46 tartılıp 1,0 L'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. İstenilen derişimdeki deneysel boyar madde çözeltileri, hazırlanan stok çözeltisinden gereken miktarlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Her bir boyar madde çözeltisinin başlangıç pH değeri derişik ya da seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Mettler Toledo marka dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

2.2. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Deneyleri

Deneyler sabit sıcaklıkta ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle istenilen miktarda MKT hassas terazide tartılmış daha sonra seyreltik/derişik HCl/NaOH çözeltileri ile başlangıç pH değeri ayarlanan belli derişim değerindeki 100 mL boyar madde çözeltisi ile karıştırılmıştır. Bu karışım, sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda 180 dakika süre ile çalkalanmıştır. Deney sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0; 0,5; 2,0; 5,0; 10; 20; 30; 60; 120; 180 min) örnekler alınarak 4000 rpm'de santrifüjlenerek (Rotofix 32 marka) katı kısım sıvı kısımdan ayrıştırılmıştır. Sıvı kısımda adsorplanmadan kalan boyar madde derişimleri Chebios marka spektrofotometre ile 530 nm'de absorbans okunarak belirlenmiştir. Deneyler, iki tekrarlı gerçekleştirilmiş; farklı parametrelerin etkilerini araştırmak amacı ile tekrarlanmıştır. Deneysel verilerin sonuçları % giderim ($\% \text{ giderim} = 1 - (C_d/C_o) * 100$) ve birim adsorbent kütlesinde adsorplanan BR 46 miktarları [$q_d(\text{mg/g}) = (C_o - C_d)/X_o$] olarak verilmiştir. Ayrıca, adsorbentten karakterizasyonu; FTIR analizi Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi ile 400-2000 cm^{-1} arasında spektrumlar alınarak, 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

3.1.1. Başlangıç pH'sının etkisi

BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi, başlangıç BR 46 derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1,0 g/L) ve temas süresi (180 min) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 6,0-10,0 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunda 180 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BR 46 miktarlarının (q_d , mg/g) başlangıç pH değerleri ile derişimi Şekil 1.(a)'da verilmiş; başlangıç pH'sının artışı ile giderimlerin yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. Başlangıç pH'sının 6,0-10,0 aralığındaki değerlerde adsorplanan BR 46 miktarlarının yaklaşık aynı olması, BR 46 içeren bir endüstriyel atık suyun arıtımında MKT'nın kullanılması, pH ayarlamada kullanılacak maddeye ihtiyaç duyulmaması nedeni ile proses ekonomisi açısından önemli bir avantajdır. Ayrıca, tekstil endüstrisi atık sularının çıkış pH'larının 7,0 ile 11 aralığında değiştiği göz önüne alındığında, MKT'nın bazik boyar maddelerin gideriminde pH ayarlamasız etkin bir giderim sağlayacağı da açıktır (25687 sayılı Resmi Gazete, 2004). BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunun yüksek pH değerlerinde gerçekleşmesi adsorbent'in izoelektrik noktası ile açıklanabilir: MKT'nın izoelektrik pH değeri 3,0 olduğundan, pH'nın 3,0'dan yüksek değerlerinde MKT yüzeyi negatif yüklü olup katyonik yapı BR 46 arasındaki elektrostatik etkileşimler sonucu adsorpsiyon gerçekleştiğinden daha düşük başlangıç pH değerlerinde çalışılmamıştır.

3.1.2. Başlangıç boyar madde derişiminin etkisi

BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi, başlangıç pH'sı (8,0), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1,0 g/L) ve temas süresi (180 min) sabit tutulup; atık sular ile alıcı sulara verilen boyar madde derişimleri de göz önüne alınarak, başlangıç BR 46 derişimi 25-200 mg/L arasında değiştirilerek araştırılmıştır. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunda 180 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BR 46 miktarlarının (q_d , mg/g) başlangıç boyar madde derişimi ile derişimi Şekil 1.(b)'de verilmiş; başlangıç BR 46 derişiminin artışı ile sürücü güç, ΔC 'nin artması sonucu çalışılan BR 46 derişim aralığında birim MKT kütlelerinde adsorplanan BR 46 miktarlarının başlangıç BR 46 derişimi ile doğrusal olarak ($q_d=0,8 \cdot C_0$; $R^2=0,9965$) arttığı gözlenmiştir.

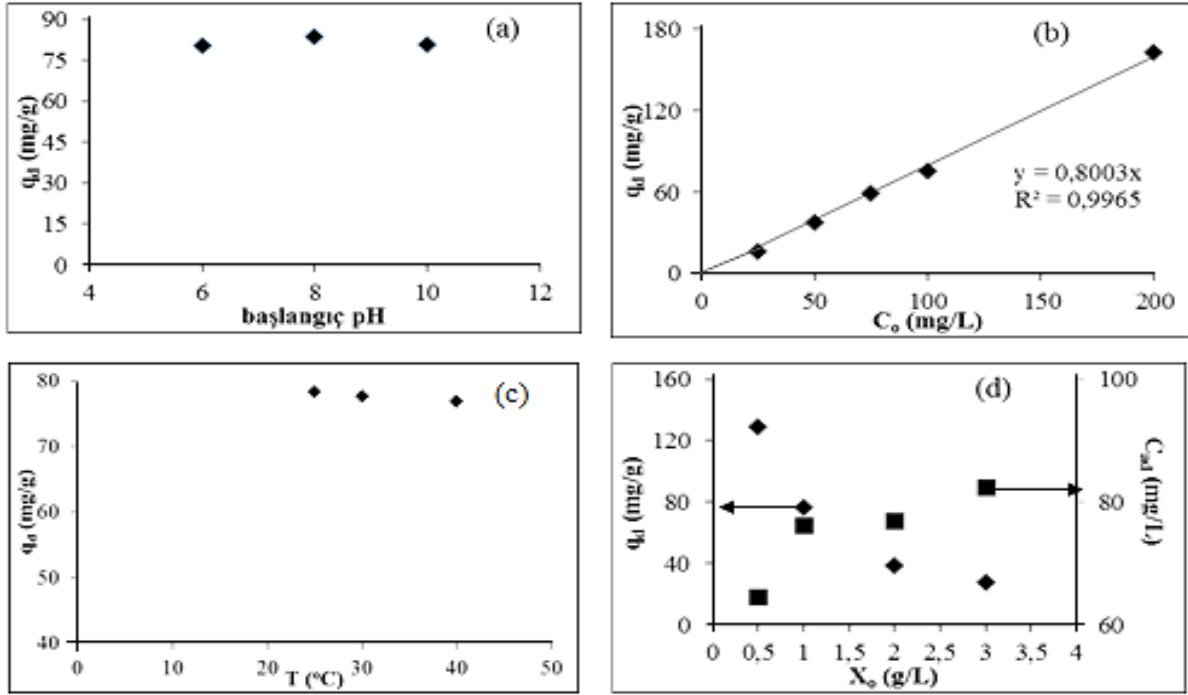
3.1.3. Sıcaklığın etkisi

BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, başlangıç pH'sı (8,0), başlangıç BR 46 derişimi (100 mg/L), adsorbent derişimi (1,0 g/L) ve temas süresi (180 min) sabit tutulup; sıcaklıklar 25-40 °C arasında değiştirilerek araştırılmış; sonuçlar Şekil 1.(c)'de sunulmuştur. Şekil 1.c'den, sıcaklığın 25, 30 ve 40 °C değerleri için giderimler sırasıyla 78,3; 77,6 ve 76,8 mg/g olarak belirlenmiş; optimum sıcaklık 25 °C olarak alınmıştır. Bu durum; atık suyun çıkış sıcaklığı da göz önüne alınarak özellikle çok miktardaki boyar madde içeren endüstriyel atık suyun arıtımında, çalışmada kullanılan adsorbent ile boyar madde giderimi için geniş bir sıcaklık aralığında çalışma imkânı sağlamaktadır.

3.1.4. Adsorbent derişiminin etkisi

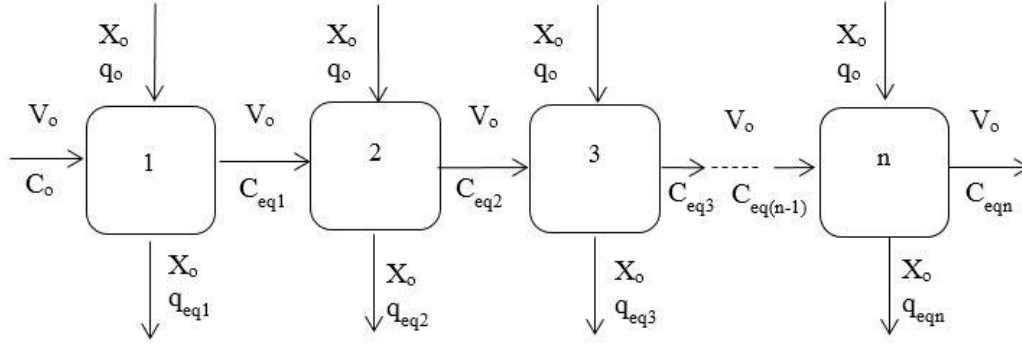
BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunda 180 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BR 46 miktarlarının (mg/g) ve adsorplanan BR 46 derişiminin (mg/L) adsorbent derişimi ile derişimi Şekil 1.(d)'de verilmiştir. Şekil 1.(d)'den, ortamda bulunan adsorbent derişiminin artışı ile yüzey alanının artması sonucu adsorplanan BR 46 derişiminin arttığı, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BR 46 miktarlarının (mg/g) ise azaldığı görülmektedir. Adsorbent derişiminin adsorpsiyona etkisi adsorplanan boyar madde derişimi (literatürde sıvı derişimi (mg/L) de denilmektedir) ve birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı (literatürde katı derişimi (mg/g) de denilmektedir) göz önüne alınarak değerlendirilebilir. Bu çalışmada, iki yaklaşım birlikte verilerek değerlendirme yapılmıştır. Ortamdaki adsorbent derişiminin artışı ile yüzey alanının artması

sonucu adsorplanan boyar madde derişimi (mg/L) veya % giderim miktarları artmaktadır. Sabit çözünen derişiminde, adsorbent derişiminin artışı ile adsorplanan çözünen derişimi sürekli artış göstermektedir. Bu artış, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarının sabitlendiği değere kadar sürmektedir. Adsorbent derişiminin artışı ile adsorplanan (mg boyar/g adsorbent) miktarlarda azalma gözlenmiş olması; boyar madde yapısına göre aynı yapıdaki adsorbent taneciklerinin bir araya gelmesi sonucu yığın ve topaklaşmaların oluşması ile adsorpsiyon için kullanılacak aktif yüzey alanının azalması ile açıklanmaktadır. Ma vd. (2013), metil oranjin aktifleştirilmiş kile adsorpsiyonu çalışmalarında adsorbent derişimi artışı ile birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarların (q_d , mg/g) azaldığını, başlangıç çözünen derişimi artışı ile birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarların arttığını belirlemiştir.



Şekil 1. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonuna a) başlangıç pH'sı, b) Başlangıç BR 46 derişimi, c) Sıcaklık, d) Adsorbent derişiminin etkisi

Adsorbentin etkin kullanımı ile birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları, adsorbentin düşük derişimlerinde sağlanırken yeterli arıtım sağlanamamışsa birden fazla seri halinde bağlanmış kesikli sistemde çalışılabilir. V_0 hacmindeki boyar madde içeren atık suyun n-kademedeki oluşmuş bir arıtım prosesi Şekil 2'de sunulmuş; 1. kademe arıtım için çözünenin kütle denkliği Eşitlik 1 ile verilmiştir:



Şekil 2. Kademeli kaplarda adsorpsiyon

$$V_o C_o + X_o q_o = X_o q_{d1} + C_{d1} V_o \quad (1)$$

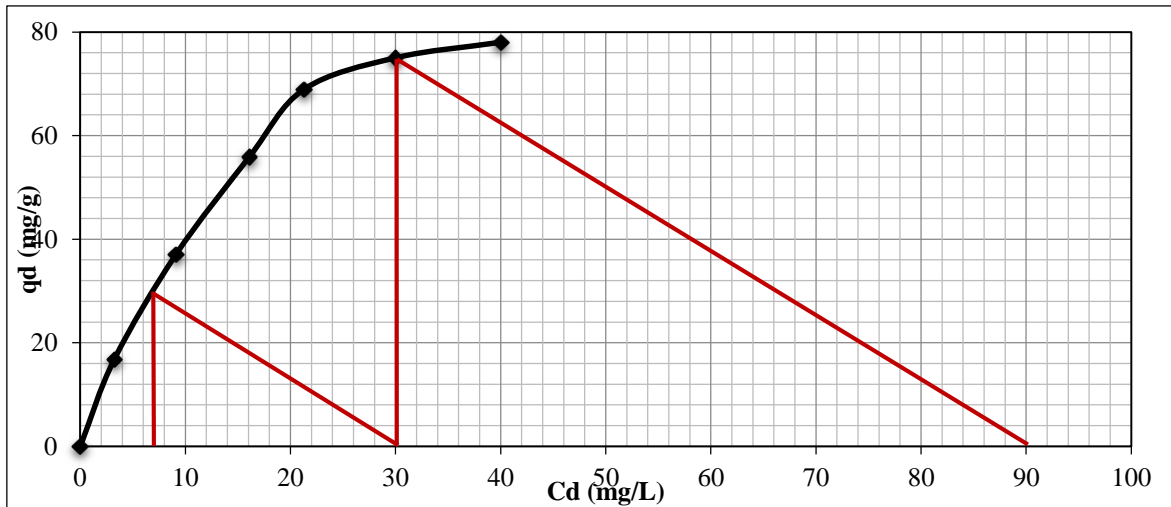
Eşitlik 1'in düzenlenmesi ile;

$$-(V_o/X_o) = (q_{d1}-q_o)/(C_{d1}-C_o) \quad (2)$$

eşitliği elde edilmiştir. n. kademe için benzer kütle denkliği ve düzenlenmesi ile;

$$-(V_o/X_{(n-1)}) = (q_{d,n}-q_o)/(C_{d,n}-C_{d(n-1)}) \quad (3)$$

elde edilmiştir. Sabit sıcaklıkta çalışılan bir adsorbent-adsorplanan sistemi için q_d 'nin C_d ile değişimi denge izoterm eğrisi olarak bilinir. Denge eğrisi ile işletme doğruları (Eşitlik 2 vd), adsorpsiyonda istenilen arıtımın kaç kademede sağlanacağı ya da her bir kademe sonunda adsorplanan derişim veya miktarların belirlenmesi amacı ile kullanılabilir. Eşitlik 2'ye göre; (C_o, q_o) ve (C_{d1}, q_{d1}) noktalarından geçen ve eğimi $-V_o/X_o$ olan doğru, 1. kademe için işletme doğrusu olarak bilinir. Her bir kademede kullanılan adsorbent miktarı eşit ise, her bir kademeye ait işletme doğrusu birbirine paraleldir. BR46'nın MKT'na adsorbsiyonunda elde edilen deneysel denge değerleri (C_d, q_d) kullanılarak çizilen denge eğrisi ile iki kademeli arıtım için eğimi $-(V_o/X_o) = -[1,0 \text{ L} / (1,0 \text{ g})] = 1,0$ olan işletme doğruları Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'e göre; 90 mg/L başlangıç BR 46 derişimi içeren çözültiden iki kademeli arıtımında birinci kademe sonunda adsorplanmadan kalan BR 46 derişimi 30 mg/L, ikinci kademe sonunda adsorplanmadan kalan BR 46 derişimi ise 7,0 mg/L olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak; BR 46'nın MKT'na adsorbsiyonunda tek bir kademede T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (25687 sayılı Resmi Gazete, 2004) verilen deşarj standardına göre istenilen arıtım sağlanamamış olup ikinci bir arıtım kademesi sonunda çalışılan boyar madde derişiminin sınır değerler altına azaltılabileceği gözlenmiştir.

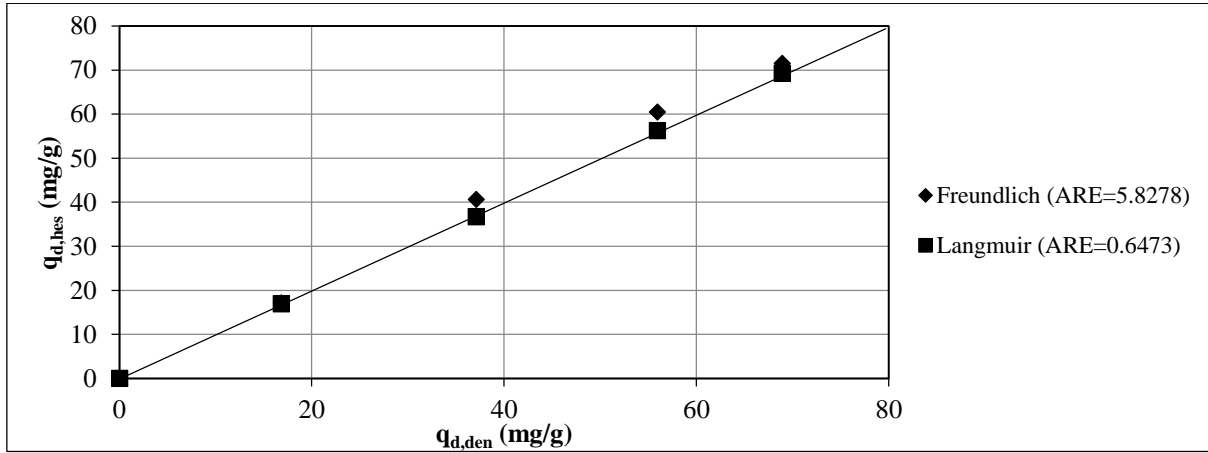


Şekil 3. BR46'nın MKT'na adsorbsiyonunda denge eğrisi ve işletme doğruları

3.2. Denge Modellemesi

BR 46'nin MKT'na farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verilerine Langmuir $[(1/q_d)=(1/Q^\circ \cdot b \cdot C_d)+(1/Q^\circ)]$, Freundlich $[(\ln q_d)=\ln K_f+(1/n)(1/C_d)]$, Temkin $[q_d=B \cdot \ln K_t+B \cdot \ln C_d]$ ve Dubinin-Radushkevich (D-R) $[\ln(q_d) = \ln(q_m) - \beta \cdot \varepsilon^2]$ izoterm modelleri uygulanmış; izoterm sabitleri ile regresyon katsayıları Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1'de verilen R^2 değerlerine göre BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonu denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait hata değerleri $(ARE=|(q_{d,hes}-q_{d,den})/q_{d,den}|)$ ile deneysel ve hesaplanan denge değerlerinin değişimi Şekil 4'de sunulmuştur. Şekil 4'de verilen Langmuir modeli için hesaplanan ARE değerinin Freundlich modeli için hesaplanan değerden düşük olması, denge verilerinin Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğunu diğer bir göstergesidir.

BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda Langmuir izoterm modelinden hesaplanan MKT'nın maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'de 169,5 mg/g olarak belirlenmiştir (Tablo 1). MKT'nın BR 46'ni adsorplama kapasitesi literatürde verilen bazı minerallerin boyar madde adsorplama kapasiteleri ile karşılaştırılmış ve Tablo 2'de sunulmuştur. Tablo 2'den, doğada bol ve ucuz bulunabilen MKT'nın boyar madde adsorbsiyonunda kullanılan ve literatürde verilen minerallere göre daha iyi adsorplama kapasiteli bir adsorbent olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Langmuir ve Freundlich izoterm modeline ait hata değerleri ile deneysel ve hesaplanan q_d değerlerinin karşılaştırılması

Dubinin-Radushkevich izoterm modeline göre; adsorbsiyonun serbest enerji değeri 8,0 kJ/mol'den küçük değerleri için adsorpsiyon fiziksel, 16 kJ/mol'den büyük değerleri için adsorpsiyon kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Tablo 1'den, BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda adsorpsiyon serbest enerji değerleri <8,0 kJ/mol olarak belirlenmiş; BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular literatürde verilen çeşitli adsorbent-adsorplanan prosesi sonuçları ile uyumludur (Kurup, 2012; Koyuncu et al. 2011; Albadarin et al. 2012; Tahir and Rauf, 2006).

BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda deneysel denge verilerinin Temkin izoterm modeline de uyduğu ($R^2 > 0,98$) belirlenmiş; çalışılan adsorpsiyon sisteminde adsorbent yüzeyinin boyar madde ile kaplandığı, kaplanma arttıkça adsorpsiyon ısısının azaldığı sonucuna varılmıştır (Wahab et al. 2010).

Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri ile regresyon katsayıları

T (°C)	Langmuir			Freundlich			D-R			Temkin		
	Q ^o	b	R ²	K _f	1/n	R ²	q _m	E	R ²	K _t	B	R ²
25	169,5	0,0289	0,991	6,497	0,734	0,989	79,46	0,382	0,980	0,189	45,28	0,989
30	165,7	0,0290	0,997	6,463	0,728	0,996	78,94	0,358	0,978	0,184	43,34	0,986
40	160,9	0,0294	0,996	6,422	0,722	0,991	78,10	0,341	0,979	0,182	42,95	0,988

[Q^o(mg/g) ; b(L/mg); K_f(mg/g)(L/mg)^{1/n}); q_m(mg/g); E (kJ/mol); K_t(L/g); B (J/mol)]

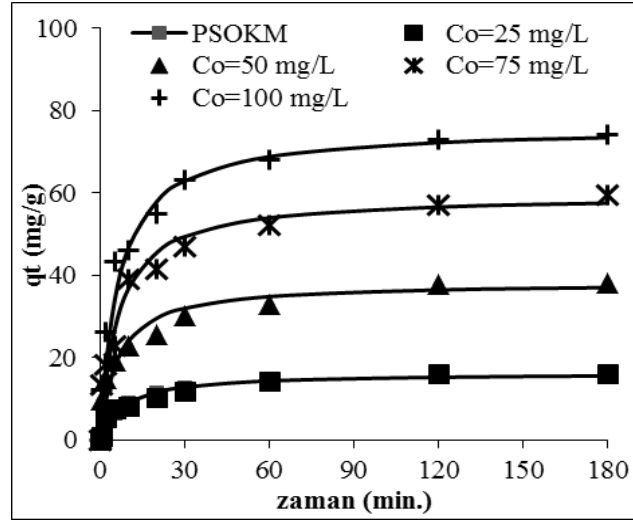
Tablo 2. Bazı boyar maddelerin farklı minerallere adsorbsiyonunda Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum tek tabaka adsorplama kapasiteleri

Adsorbent	Adsorplanan	Q ^o (mg/g)	Kaynak
Montmorillonitli kireç taşı	Basic Red 46	169,50	Bu çalışma
Bentonit	Congo Red	168,70	(Bulut et al. 2008)
Bentonit	Methylene Blue	160,00	(Gürses et al. 2006)
Profilit	Procion Crimson H-EXL	71,43	(Gücek et al. 2005)
Profilit	Methylene Blue	70,42	
Fas kili	Basic Red 46	54,00	(Karim et al. 2009)
Zeolit	Methylene Blue	36,10	(Han et al. 2009)
Kil	Reactive Red 120	29,94	(Errais et al. 2011)
Asit ile aktive edilmiş sepiyolit	Remazol Red B	7,72	(Uğurlu, 2009)
Bentonit	Malachite Green	7,71	(Tahir et al. 2006)
Ceram kaolin	Congo Red	7,27	(Vimonses et al. 2009)

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

3.3.1. Yalancı birinci (PFOKM) ve yalancı ikinci (PSOKM) merteye kinetik modelleri

BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda farklı başlangıç BR 46 derişimlerinde giderilen BR 46 miktarlarının zamanla değişimleri Şekil 5'de verilmiştir. Farklı başlangıç BR 46 derişimlerinde temas süresinin artırılması ile adsorplanan miktarların arttığı, 120. dakikadan sonra ortamda bulunan adsorbent yüzeyinin boyar madde anyonlarınca doyunluğa ulaşması sonucu zamanla giderimlerin yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir (Şekil 5). Adsorbentin boyar madde anyonlarınca dengeye ulaştığı bu süre denge süresi olarak belirlenerek; çalışma kapsamındaki deneyler 180 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda kinetik verilere yalancı birinci [$\log(q_d - q_t) = -k_1 t / 2,303$] ve yalancı ikinci [$(t/q_t) = (1/q_d^2 \cdot k_2) + (t/q_d)$] merteye kinetik modelleri uygulanmış; BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik modeline çok iyi uyduğu gözlenmiştir. Farklı başlangıç BR 46 derişimlerinde elde edilen deneysel ve yalancı ikinci merteye kinetik modelinden elde edilen t, q_t eğrileri Şekil 5'de, PSOKM hız sabitleri ile regresyon katsayıları ise Tablo 3'de sunulmuştur. Yalancı ikinci merteye kinetik modelinden hesaplanan q_t değerlerinin deneysel q_t değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiş (Şekil 5); PSOKM ile yüksek regresyon katsayıları elde edilmiştir (Tablo 3). Literatürde Barreca vd. (2014) yaptıkları bir çalışmada poliklorobifenilin montmorillonite adsorbsiyonunda denge verilerinin Langmuir izoterm modeline, kinetik verilerin ise yalancı ikinci merteye kinetik modeline çok iyi uyduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 5. Deneyel ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modelinden hesaplanan birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan BR 46 miktarlarının zamanla değışimleri

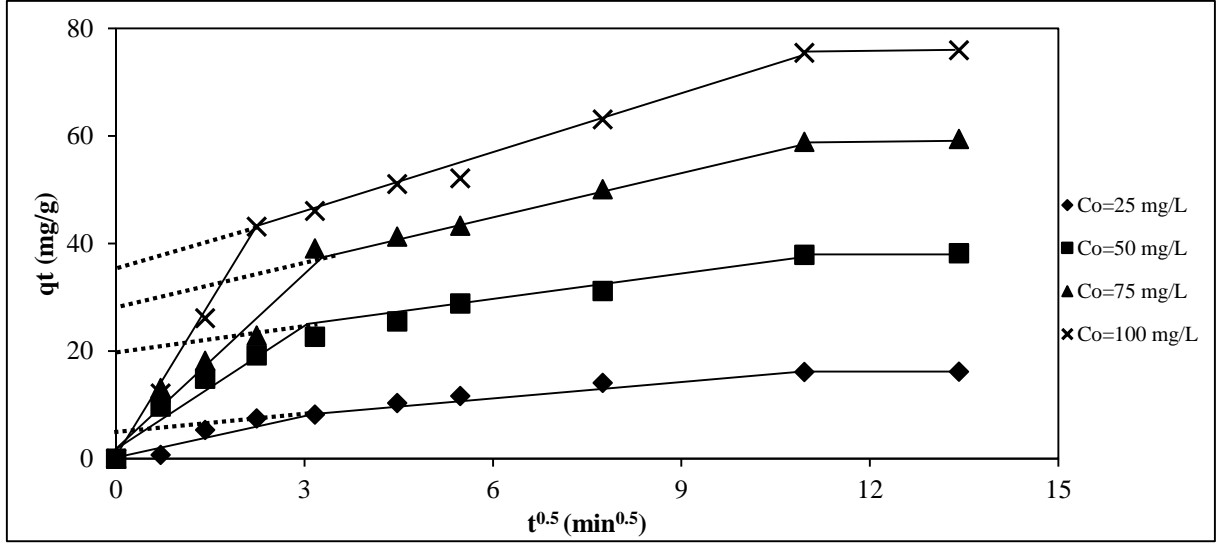
Tablo 3. BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda yalancı ikinci mertebeye kinetik modelinden elde edilen hız sabiti değeri ve regresyon katsayıları

C _o (mg/L)	k ₂ (g/mg.min.)	R ²
25	0,007641	0,995
50	0,004480	0,994
75	0,002745	0,995
100	0,002112	0,993

3.3.2. Tanecik içi difüzyon etkileri: Weber-Morris modeli

BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda kütle aktarım dirençlerinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla deneyel verilere tanecik içi difüzyon, Weber-Morris [$q_t = K_i \cdot t^{0.5} + I$], modeli uygulanmış; farklı başlangıç boyar madde derişimlili için $t^{0.5}$ değeriyle karşı birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan BR 46 miktarlarının (q_t) grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafikler Şekil 6'da sunulmuştur. Şekil 6'dan görüldüğü üzere, Weber-Morris modeli grafikleri üç ayrı doğrusal kısımdan oluşmaktadır; bu doğrusal kısımlar sırasıyla film (dış) difüzyonu, tanecik içi difüzyonunu ve adsorpsiyon dengesini temsil etmektedir.

Farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde Şekil 6'da verilen grafiklerden hesaplanan tanecik içi difüzyon katsayıları, kayma ve regresyon katsayıları Tablo 4'de sunulmuştur. Tablo 4'den, başlangıç BR 46 derişiminin artışı ile tanecik içi difüzyon katsayısı ve kayma değeri arttığı görülmektedir. Başlangıç boyar madde derişiminin artırılması ile tanecik içi difüzyon katsayısı ve kayma değeri artması, BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda iç ve dış kütle aktarım dirençlerinin azaldığının bir göstergesidir. BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda başlangıç BR 46 derişiminin artışı ile iç ve dış difüzyon etkilerinin azalması sonucu adsorblanan miktarlar artmış olsa da adsorpsiyona iç ve dış difüzyon etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır. Auda ve Hameed (2013), metilen mavisinin asitle aktifleştirilmiş kil mineraline adsorbsiyonu çalışmalarında giderim mekanizmasında iç ve dış difüzyonun etkili olduğunu, kinetik verilerin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Toor ve Jin (2012), congo red boyar maddesinin modifiye edilmiş bentonite adsorbsiyonu çalışmalarında kinetik verilerin en iyi yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline uyduğunu ayrıca adsorpsiyon ile giderim prosesinde iç ve dış difüzyonun da etkili olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 6. Farklı başlangıç BR46 derişimlerinde Weber-Morris grafikleri

Tablo 4. Kütle aktarım modelinden elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları

C_0 (mg/L)	K_i (mg/g.min ^{0.5})	I (Kayma)	R^2
25	1,494	3,531	0,996
50	2,855	13,13	0,990
75	2,439	30,76	0,998
100	2,917	36,93	0,996

3.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler, Van't Hoff eşitliği [$\ln K_c = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) = -(\Delta G)/RT$] kullanılarak çizilen grafikten hesaplanmış; değerleri Tablo 5'de sunulmuştur. Tablo 5'den; BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda entalpi değişimi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi değerlerinin (ΔS) negatif işaretili olması, BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonu prosesinin ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil ($\Delta S < 0$) bir sistem olduğunu göstermektedir (Kluczka et al. 2013).

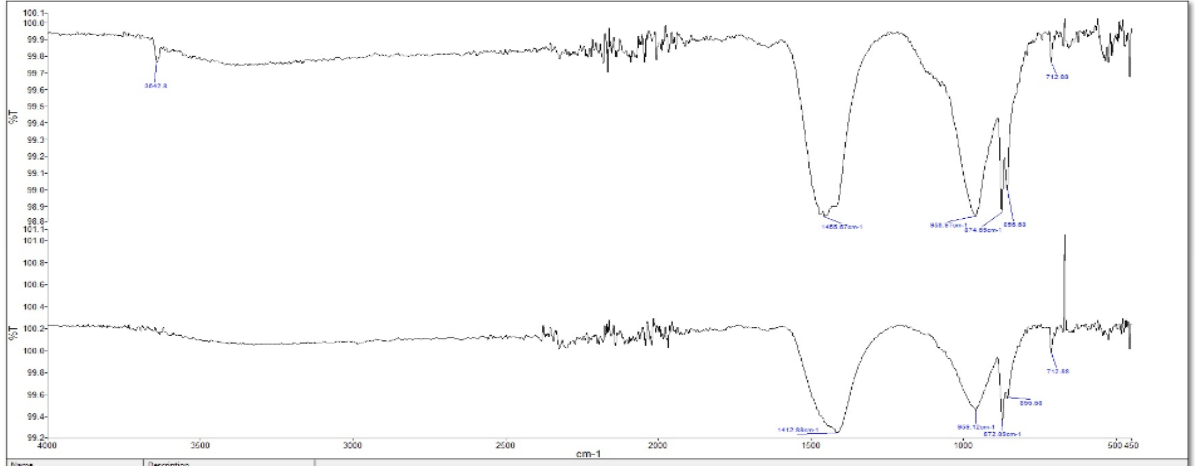
Tablo 5. BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
298	-4176,2	-9088,8	-16,49
303	-4081,7		
313	-3926,6		

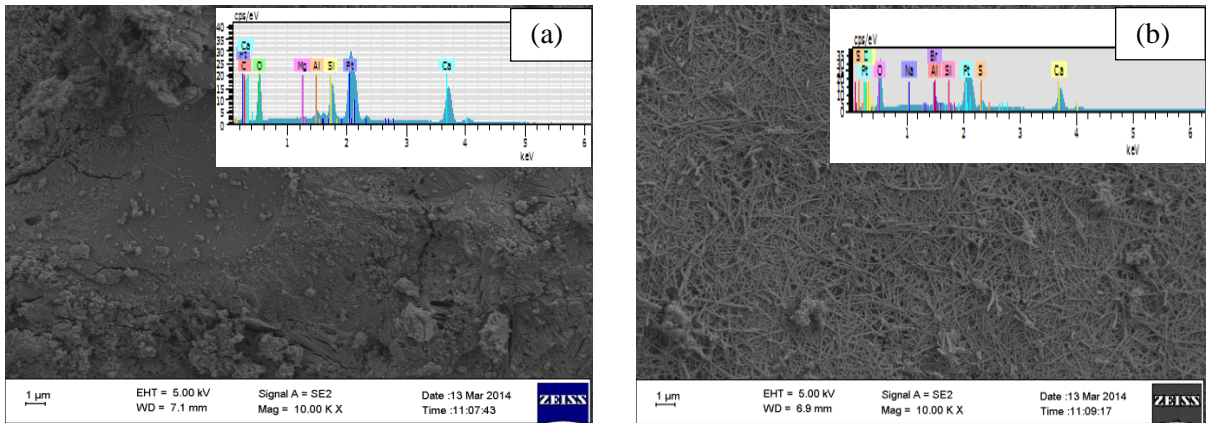
Literatürde, çeşitli kil mineralleri ile yapılan adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik ve istemli olduğunu gösteren birçok çalışma bulunmaktadır (Eloussaief et al. 2009; Hameed, 2007; Sarı et al. 2007a; Sarı et al. 2007b).

3.5. Adsorbent Karakterizasyonu

BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda kullanılan MKT'nın karakterizasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR; yüzey analizleri için SEM, adsorbentın elementel bileşimi için EDX analizleri yapılmıştır. FT-IR spektrumları Şekil 7'de, SEM görüntüleri EDX spektrumlarıyla birlikte Şekil 8'de verilmiştir. Ayrıca, adsorbentın adsorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen FT-IR pikleri ve adsorpsiyondan sorumlu gruplar detaylı olarak Tablo 6'da sunulmuştur. Şekil 7 ve Tablo 6'ya göre; MKT'nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumlarında herhangi bir pik oluşumu veya kayboluşu (-OH piki hariç) gözlenmemiş ve piklerin bir miktar sağa kaymış olması BR 46'nin MKT ile gideriminin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğinin göstergesidir. Bu durum, D-R izoterm modeli sonuçlarını da doğrular niteliktedir. EDX analiz sonuçlarına göre; çalışılan MKT'nın, kütlece %45 Ca, %36 O, %11 Si, %5 C, %1,52 Al ve % 0,13 Mg içerdiği saptanmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri ile MKT'nın adsorpsiyon öncesi amorf bir yapıya, adsorpsiyon sonrası MKT'nın su ile teması sonucu -OH pikinin kaybolmasına bağlı olarak lifli ve dallı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7. MKT 'nin FT-IR spektrumları (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası



Şekil 8. MKT'nın SEM ve EDX analizleri (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası

Tablo 6. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT-IR piklerinin ve adsorpsiyondan sorumlu grupların detaylı gösterimi

Frekans (cm ⁻¹)		Sorumlu Grup
Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	
3642,50	-	OH ⁻
1455,67	1412,88	CO ₃ ²⁻
958,97	959,12	Si-O
874,65	872,89	CO ₃ ²⁻
856,68	854,69	
713,05	710,80	Si-O

4. SONUÇLAR

BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunda, başlangıç pH'sı 8,0; 25 °C sıcaklık, 1,0 g/L adsorbent derişimi ve 180 dakika temas süresi optimum koşullar olarak belirlenmiş; çalışılan başlangıç BR 46 derişiminin artışı ile adsorplanan miktarların doğrusal olarak arttığı ($q_d=0,8 \cdot C_o$; $R^2=0,9965$) saptanmıştır. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonu sistemine ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modeline göre; MKT'nın 25 °C sıcaklıkta maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 169,5 mg BR 46/g MKT olarak belirlenmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeline göre farklı sıcaklıklarda BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonuna ait serbest adsorpsiyon enerjilerinin 8,0 kJ/mol'den daha düşük olması, çalışılan adsorpsiyon sisteminde giderimin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Kinetik çalışmalar ile BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Tanecik içi kütle aktarım modeli (Weber-Morris) ile BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunda iç ve dış difüzyonun her ikisinin de etkili olduğu belirlenmiştir. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunda ΔH , ΔS , ΔG termodinamik parametreleri negatif bulunmuş; çalışılan adsorpsiyon sisteminin istemli, ekzotermik ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmadan gerçekleşen bir proses olduğu sonucuna varılmıştır. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında SEM, EDX ve FT-IR analizleri yapılarak adsorbent yapısının ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarına göre; adsorbentlerin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT - IR spektrumlarında herhangi bir pik oluşumu veya kayboluşu gözlenmemiş olması ile BR 46'nin MKT'na bağlanmasının fiziksel adsorpsiyon ile olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak; doğada bol bulunabilen kil minerallerinden montmorillonitli kireç taşının, BR 46 boyar maddesini içeren tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında etkin olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

SİMGELER VE KISALTMALAR

- q_d : Denge de adsorbent birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),
 $q_{d,den}$: Deneysel birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),
 $q_{d,hes1}$: Yalancı birinci mertebe kinetik modeli kullanılarak hesaplanan birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),
 $q_{d,hes2}$: Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli kullanılarak hesaplanan birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),
 C_d : Denge de çözeltilde 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 kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),
 K_F : Adsorbent adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg)^{1/n},
 q_m : Adsorbent maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g),
 E : Adsorpsiyon enerjisi (J/mol),
 t : Zaman (min),
 K_i : Tanecik içi difüzyon sabiti (mg/g.min^{0.5}),

I	: Kayma değeri, dış kütle aktarımı ile ilgili sabit,
k_1	: Yalancı birinci mertebe hız sabiti (1/min),
k_2	: Yalancı ikinci mertebe 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,
ΔG	: Serbest Gibbs enerji değişimi (J/mol),
ΔH	: Entalpi değişimi (J/mol),
ΔS	: Entropi değişimi (J/mol),
X_o	: Adsorbent derişimi (g/L).

KAYNAKLAR

- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N. (2012). Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent, *Chemical Engineering Journal* 179, 193-202.
- Auta, M., and Hameed, B.H. (2013). Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19.4, 1153-1161.
- Barreca, S., Orecchio, S., and Pace, A. (2014). The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies, *Applied Clay Science* 99, 220-228.
- Bulut, E., Özacar, M., and Şengil, İ.A. (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 154.1, 613-622.
- Eloussaief, M., Jarraya, I., and Benzina, M. (2009). Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects, *Applied Clay Science* 46.4, 409-413.
- Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., and Morvan, G. (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination* 275.1, 74-81.
- Gücek, A., Şener, S., Bilgen, S., and Mazmancı, M.A. (2005). Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 286.1, 53-60.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., and Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials* 131.1, 217-228.
- Hameed, B.H. (2007). Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 307.1, 45-52.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., and Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal* 145.3, 496-504.

- Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., and Yaacoubi, A. (2009). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay, *Journal of Hazardous Materials* 168.1, 304-309.
- Kluczka, J., Korolewicz, T., Zołotajkin, M., Simka, W., and Raczek, M. (2013). A New Adsorbent for Boron Removal from Aqueous Solutions, *Environmental Technology* 34, 1369-1376.
- Koyuncu, H., Yıldız, N., Salgın, U., Köroğlu, F., and Çalimli, A. (2011). Adsorption of o-, m- and p-Nitrophenols onto Organically Modified Bentonites, *Journal of Hazardous Materials* 185.2, 1332-1339.
- Kurup, L. (2012). Evaluation of the Adsorption Capacity of Alkali - Treated Waste Materials for The Adsorption of Sulphamethoxazole, *Water Science and Technology* 65, 1531 - 1539.
- Ma, Q., Shen, F., Lu, X., Bao, W., and Ma, H. (2013). Studies on The Adsorption Behavior of Methyl Orange from Dye Wastewater onto Activated Clay, *Desalination and Water Treatment* 51.19-21, 3700-3709.
- Sarı, A., Tuzen, M., and Soylak, M. (2007). Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from Aqueous Solution on Celtek Clay, *Journal of Hazardous Materials* 144.1, 41-46.
- Sarı, A., Tuzen, M., Citak, D., and Soylak, M. (2007). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Pb (II) from Aqueous Solution Onto Turkish Kaolinite Clay, *Journal of Hazardous Materials* 149.2, 283-291.
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı: 25687.
- Tahir, S.S., and Rauf, N. (2006). Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay, *Chemosphere* 63.11, 1842-1848.
- Toor, M., and Jin, B. (2012). Adsorption Characteristics, Isotherm, Kinetics, and Diffusion of Modified Natural Bentonite for Removing Diazo Dye, *Chemical Engineering Journal* 187, 79-88.
- Uğurlu, M. (2009). Adsorption of A Textile Dye onto Activated Sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 119.1, 276-283.
- 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.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W., and Saint, C. (2009). Adsorption of Congo Red by Three Australian Kaolins, *Applied Clay Science* 43.3, 465-472.
- Wahab, M.A., Jellali, S., and Jedidi, N. (2010). Ammonium Biosorption onto Sawdust: FTIR Analysis, Kinetics and Adsorption Isotherms Modeling, *Bioresource Technology*, 101, 5070-5075.

