

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Nurdan BAHAR^{1*}, Tülay ARASAN¹, H. Soner ALTUNDOĞAN², Fikret TÜMEN³

FORMALDEHİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ŞEKER PANCARI KÜSPESİ KULLANILARAK KESİKLİ SİSTEMDE SULU ÇÖZELTİDEN BAZİK KIRMIZI 46'NİN GİDERİMİ

ÖZ

Bu çalışmada, şeker pancarı küspesi (ŞPK), ilk olarak, sodyum hidroksit çözeltisi ile işleme tabi tutuldu ve ikinci olarak, birinci kademeden elde edilen saponifiye şeker pancarı küspesi, formaldehit ile modifiye edildi. Şeker pancarı küspesinden formaldehit ile modifiye edilmiş ürün (ŞPKF), sulu çözeltiden bazik kırmızı 46 (BK46)'nın giderimi için kullanıldı. Giderim için etkin doz, 2 g/L olarak belirlendi. 25°C'de, 0.5 mM derişimdeki 100 mL BK46 çözeltisi, 2 g/L dozundaki ŞPKF ile kesikli kaplarda 360 dakika çalkalandı ve bu koşullar altında BK46'nın % 80.8'inin giderildiği belirlendi. Ayrıca, BK46 giderimi üzerine pH ve sorbent dozunun etkileri incelendi. Zamana karşı elde edilen sorpsiyon kapasitesi değerleri, yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich, gözenek difüzyonu, modifiye Freundlich ve Banghman kinetik modellerine uygulandı ve BR46 giderimi için en iyi model, yalancı ikinci derece kinetik model olarak tespit edildi. 0.10-2.50 mmol/L arası başlangıç konsantrasyonlarındaki BR46 çözeltileri, 2 g/L dozundaki sorbentler ile temas ettirildi ve çeşitli denge verileri elde edildi. Bu denge verileri, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Frumkin, Temkin ve Elovich izotermeleri kullanılarak analiz edildi ve verilerin en iyi uyum sağladığı izotermelerin Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermeleri olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Şeker pancarı küspesi, Modifikasyon, Sorpsiyon, Bazik kırmızı 46 Formaldehit.

REMOVAL OF BASIC RED 46 FROM THE AQUEOUS SOLUTION BY USING MODIFIED SUGAR BEET BAGASSE WITH FORMALDEHYDE IN BATCH SYSTEM

ABSTRACT

In this study, firstly, sugar beet bagasse (ŞPK) was treated with sodium hydroxide solution and secondly, saponified sugar beet bagasse obtained from first stage was modified with formaldehyde. The modified product from sugar beet bagasse with formaldehyde (ŞPKF) was used for removal of basic red 46 (BK46) from aqueous solution. The effective dose for removal was found to be 2 g/L. At 25 °C, 100 mL of 0.5 mM concentration solution of BK46 with 2 g/L of ŞPKF was contacted in batch containers for 360 minutes and it was determined that 80.8% of BK46 was removed under these conditions.

¹ Tunceli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye.

*E-posta: nbahar@tunceli.edu.tr

² Fırat Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Elazığ, Türkiye.

³ Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye.

Geliş: 30 Eylül 2014 **Düzeltilme:** 15 Aralık 2014 **Düzeltilme:** 02 Şubat 2015 **Düzeltilme:** 05 Şubat 2015 **Kabul:** 06 Şubat 2015

Furthermore, the effects of pH and sorbent dose on removal of BK46 were investigated. The sorption capacities data that obtained against time were applied pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, intra-particle diffusion, modified Freundlich ve Banghman kinetic models and the best kinetic model for BK46 removal was determined to be the pseudo second order kinetic model. The BK46 solutions that a range from 0.10 mmol/L to 2.50 mmol/L of initial concentration were contacted with 2 g/L dose of sorbent and equilibrium data were obtained. These equilibrium data were analyzed by using Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Frumkin, Temkin ve Elovich isotherms and it was determined that best-fit models for data are Langmuir and Dubinin-Radushkevich isotherms.

Keywords: Sugar beet bagasse, Modification, Sorption, Basic red 46, Formaldehyde.

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin yaklaşık % 15'i boyama prosesi sırasında atıksulara karışmaktadır (Özkan et al. 2004). Bu boyar maddelerin çoğu ışık, su ve çeşitli kimyasallar varlığında dahi rengini koruma özelliğine sahiptir (Poots et al. 1978). Bu nedenle, evsel atıksuların arıtıldığı biyolojik arıtım prosesleri, boyar madde içeren atıksuların arıtımında etkisiz kalmaktadır (Moran et al. 1997). Atıksulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kimyasal ve biyolojik bir çok yöntem kullanılmakla beraber sorpsiyon ve iyon değişimi proseslerinin kullanılması, gelecekte de uygulamaya yönünden ümit verici olarak görülmektedir. Ekserisi selüloz ve lignin içeren tarımsal atık veya atıkların sorpsiyonla bağlama özelliğine ilave olarak, içerdikleri asidik-bazik gruplar nedeniyle iyon değiştirme yoluyla da iyonik maddeleri tutmaya uygun oldukları belirtilmektedir. Birçok tarımsal atık veya artık oldukları gibi veya çeşitli yöntemlerle modifiye edilerek boyar maddelerinin gideriminde kullanılmıştır. Sarımsak kabuğu (Hameed ve Ahmad 2009), çimen (Hameed 2009), ananas yaprağı (Weng et al. 2009), çay artığı (Uddin et al. 2009) modifiye edilmeden; soya fasulyesi kabuğu (Marshall et al. 1999), soya fasulyesi ve şeker pancarı küspesi (Wafwoyo et al. 1999), pirinç samanı (Gong et al. 2008), zeytin ezmesi (Banat et al. 2007) ise çeşitli kimyasal maddeler ile modifiye edildikten sonra çeşitli boyar maddelerin sulu ortamdan giderimi için kullanılmıştır.

Bu çalışmada, şeker pancarı küspesi (ŞPK), iki aşamalı olarak sodyum hidroksit ve formaldehit ile modifiye edilmiştir. Şeker pancarı küspesinden formaldehit ile modifiye edilmiş ürün (ŞKPF) ile sulu çözeltiden bazik kırmızı 46 (BK46)'nın giderim etkinliğinin incelendiği bu çalışmada, etkin doz, pH, başlangıç derişimi gibi sorpsiyon parametreleri yanında, sorpsiyon prosesinin kinetik ve izoterm analizleri de yapılmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Sorbent literatürdeki yöntemler kullanılarak hazırlanmıştır (Marshall et al. 1999; Wafwoyo et al. 1999). ŞPK kurutulup -16+30 mesh fraksiyonuna öğütüldükten sonra içindeki ufak partüküllerin uzaklaştırılması için yıkanıp kurutuldu. Saponifikasyon işlemi için 100 g şeker pancarı küspesi, 5 litrelik polietilen tereftalat kavanozlarda 0.1 N konsantrasyonunda 2 L NaOH çözeltisiyle mekanik karıştırıcı yardımıyla 200 dev/dk hızla 1 saat süreyle karıştırıldı. Bu işlemde sonra şeker pancarı küspesi ile sıvı kısım 50 mesh'lik elekten süzülerek birbirinden ayrıldı. Sıvı kısım atıldı ve katı kısım üzerinden bir miktar destile su geçirildi. Ortamdaki fazla sodyum hidroksiti yıkayarak uzaklaştırmak için katı bakiyeye 2 L destile su ilave edilerek 30 dk boyunca 200 dev/dk hızla bir mekanik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Bu yıkama işlemine, yıkama süzütüsünün pH'sı 8 oluncaya kadar devam edildi. Yıkanmış ürün, bir üflecine önüne yayılarak hava üflenmek suretiyle kaba nemi giderildi. Daha sonra 50 °C'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

Formaldehit ile modifikasyon için 25 g saponifiye edilmiş örnekten alınarak 1 L hacmindeki şilifli bir erlenin içinde bulunan 50 °C'deki 500 mL 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi ile karıştırıldı. Karışımın üzerine 36 mL derişik formaldehit ilave edildi ve süspansiyon 50 °C'de geri soğutucu altında 4 saat süreyle karıştırıldı. Süre sonunda, süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve 50 mesh'lik elekten süzülerek katısı sıvısından ayrıldı. Katı kısım 1.5 L'lik bir behere konuldu ve üzerine 1 L destile su ilave edilerek 200 dev/dk hızla mekanik olarak karıştırıldı. 30 dk sonunda sıvı kısım elekten süzülerek uzaklaştırıldı. Bu işleme, süzütü pH'sı ~ 4 oluncaya kadar devam edildi. En son yıkamadan elde edilen katı ürün, bir

üflecin önüne yayılarak hava üflenmek suretiyle kaba nemi giderildi. Daha sonra 50 °C’ deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

ŞPK ve ŞPKF’nün sulu ortamdaki pH’larını belirlendi. Bu amaçla, bir erlende bulunan 100 mL distile suya 1 g sorbent ilave edildi ve bir çalkayıcı içinde (Selecta, Rotabit) 100 rpm’de 24 saat çalkalandı. Süre sonunda süspansiyonun pH’sı ölçüldü. Daha sonra, süspansiyon süzüldü ve katı kısım 50 °C’de kurutuldu. Bu şekilde suda çözünen madde miktarı tayin edilmiş oldu. Asitte çözünen madde miktarı ise suda çözünen madde miktarı tayini için uygulanan prosedürde distile su yerine 0.1 N HCl asit kullanılarak gerçekleştirildi. Sorbentlerin mekanik nemi, sorbentler 105 °C’de sabit tartıma getirdikten sonra, başlangıç ve sabit tartım kütleleri kullanılarak hesaplandı. Kül içeriğini belirlemek için, sorbentler 600 °C’de 4 saat yakıldı. Başlangıçtaki ve son kütle değerlerinden kül içeriği hesaplandı. Yığın yoğunluk, sıkıştırma yöntemi uygulanarak gerçekleştirildi (Kuniak ve Marchessault, 1972). Sorbentler için bakır sorpsiyon kapasiteleri belirlendi. Bu amaçla 1 g sorbent, 50 mL tampon ortamında (0.07 mol/L sodyum asetat ve 0.03 mol/L asetik asit) hazırlanmış 10 mmol/L derişimindeki bakır çözeltilisine ilave edildi ve süspansiyon 24 saat 150 rpm’de çalkalandı. Süre sonunda süspansiyon süzüldü ve sıvı kısım atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde (Perkin Elmer AA400) analiz edildi. Sorbentlerin şişme kapasiteleri belirlendi. Silindir şeklindeki bir tüpe sorbent konulduktan sonra üzerine aşırı miktarda 0.1 M NaNO₃ ilave edildi. Bir gece bu şekilde bekleyen sorbentin hacim değişimi, silindirdeki sorbentin başlangıçtaki ve işlem sonundaki hacimleri ölçülerek belirlendi. Sorbentlerin su tutma kapasitelerini belirlemek için, sorbentlerin üzerine 0.1 M NaNO₃ ilave edildi ve örnekler 24 saat bekletildi. Süre sonunda süspansiyonlar 5000 rpm’de santrifüjlendi. Katı kısımların ilk ve son kütlelerinden su tutma kapasiteleri tespit edildi.

Bu çalışmada ŞPKF kullanılarak kesikli sistemde BK46’nın giderim etkinliği incelenmiştir. BK46’nın bazı özellikleri Tablo 1’de görülmektedir. Tablo 1’den görüleceği gibi BK46 boyar maddesinin analizi için maksimum dalga boyu 531 nm’dir. Bu nedenle BK46 içeren çözeltilerin analizi bu dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılmak üzere 1.0 mmol/L derişimde BK46 stok çözelti hazırlandı ve deneysel çalışma sırasında, bu stok çözeltiliden seyreltmeler yapılarak elde edilen çözeltiler kullanıldı.

Tablo 1. BK46’nın bazı özellikleri

Özellik	BR46
C.I. No	C.I. 110825
CAS No	12221-69-1
Tür	Katyonik
Karşıt İyon	Br ⁻
Sınıfı	Monoazo
Formül	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₆
λ_{max} , nm	531
M _A , g/gmol	401.31

BK46’nın ŞPKF ile sorpsiyonu üzerine pH ve sorbent dozunun etkileri kesikli sistemde incelendi. Bunun için 2-10 pH arasındaki farklı pH'lara sahip 100 mL’lik 0.5 mM derişimdeki BK46 çözeltileri üzerlerine katı/sıvı oranı 0.5-10 g/L arasında olacak şekilde farklı dozlarda ŞPKF ilave edildi. Örnekler, 25 °C’de 720 dk süreyle 200 dev/dk hızla bir orbital çalkalayıcı çalkalandı ve öngörülen süre sonunda elde edilen süzüntülerde boyar madde analizi UV-spektrofotometre (Shimadzu UV-1201) gerçekleştirildi. ŞPKF ile BK46 sorpsiyonu için denge verileri elde etmek amacıyla pH’sı 7 olan 0.10-2.5 mmol/L arası başlangıç konsantrasyonundaki BK46 çözeltileri, 2.0 g/L ŞPKF dozu kullanılarak, 25-55 °C arası sıcaklıklarda 720 dk süre ile 200 dev/dk hızda çalkalandı. Kinetik veriler için ise yine pH’sı 7 olan 0.10-2.5 mmol/L arası başlangıç konsantrasyonundaki BK46 çözeltileri, 2.0 g/L ŞPKF dozu kullanılarak, 25-55 °C arası sıcaklıklarda 5-720 dk arası sürelerde 200 dev/dk hızla çalkalandı. Denge ve kinetik çalışmadan elde edilen tüm süzüntülerin son pH’sı ~ 7’e ayarlanarak spektrofotometrede BK46 analizi gerçekleştirildi.

Bütün deneyler iki kere tekrar edilmiş ve ortalama değer hesaplanarak alınmıştır. Sorplanan boyar madde miktarı (mmol/g) Eş.1'den hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{V(C_o - C_t)}{W} \quad (1)$$

Burada, C_o ve C_t (mmol/L) sırasıyla BK46 boyar maddesinin başlangıçtaki ve sondaki derişimi; V (L), BK46 çözeltisinin hacmi ve W (g) ise sorbent kütlesidir. Giderilen % BK46 Eş. 2'den hesaplanmıştır. Burada R , giderilen BK46 yüzdesini temsil etmektedir.

$$R = \frac{(C_o - C_t)100}{C_o} \quad (2)$$

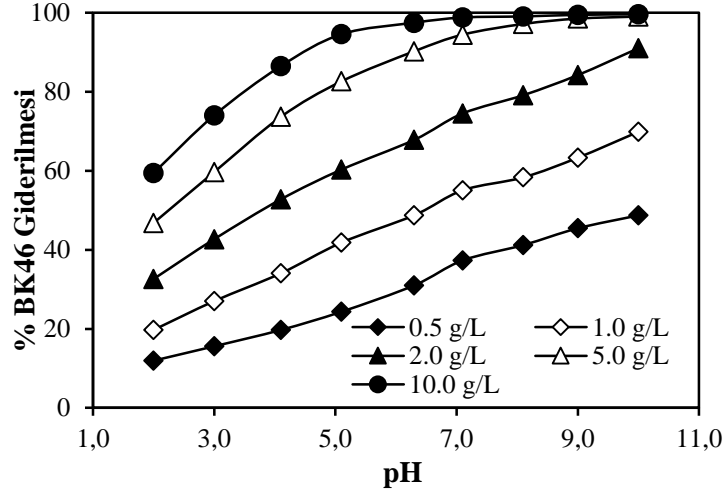
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, BK46'nın sulu çözeltilerden ŞPKF ile giderim etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle, ŞPK ve ŞPKF'nün su tutma, şişme, bakır tutma gibi bazı karakteristik özellikleri belirlenmiş ve bu özellikler Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde, ŞPKF'nün ŞPK'ne göre şişme kapasitesi, su tutma kapasitesi, su ve asitte çözünen madde miktarı gibi özelliklerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Örneğin, ŞPK'nin su tutma kapasitesi 7.75 (g su)/(g ŞPK) iken ŞPKF için bu değer 2.25 (g su)/(g ŞPKF)'dir. Buna göre ŞPKF'nün ŞPK'ne göre sulu ortamda daha kararlı olduğu söylenebilir.

Tablo 2. ŞPK ve ŞPKF'nün bazı karakteristik özellikleri

Özellik	ŞPK	ŞPKF
Yığın yoğunluğu (g/mL)	0.301	0.348
pH	5.23	3.70
Suda çözünme (%)	4.42	0.73
Asitte çözünme (%)	7.99	1.96
Kül (%)	3.65	5.05
Nem	6.12	6.63
Su tutma kapasitesi (g/g)	7.75	2.25
Şişme kapasitesi (mL/g)	6.55	1.91
Bakır sorpsiyonu (meş/g)	0.71	0.94

BK46 sorpsiyonuna pH ve ŞPKF dozunun etkisi Şekil 1'de görülmektedir. Şekil 1, pH artıçça BK46 giderim yüzdesinin artığı şekilde yorumlanabilir. pH ile BK46 çözeltisinin rengi arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla pH'sı 2-10 olacak şekilde 0.25 mmol/L derişiminde BK46 çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerin 531 nm'de absorbans değeri tesbit edildi. Buna göre, pH 8'in üstündeki pH'larda BK46 çözeltilerinin renginin kendiliğinden gittiğı ve pH'nin tekrar 8'in altına düşürülmesi durumunda rengin bir kısmının geri geldiğı fakat eski absorbans değerine ulaşmadığı tespit edildi. BK46 çözelti renginin pH'nın 8'in üzerine çıkarılmasından sonra kaybolması ve pH'nın 8'in altına getirilmesi ile rengin bir kısmının tekrar geri gelmesi, bir su arıtma işleminden ziyade, bir renk giderme olayı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 1 incelendiğinde, 8'in üzerindeki pH'larda rengin kaybolması, tamamen adsorpsiyon değil; kısmen adsorpsiyon, kısmen de dekolorizasyondur. sorpsiyon ile giderim için pH 8, sınır bir pH değeri olduğı için bu çalışmada en uygun pH, 7 olarak alınmıştır. pH 7'de, 2.0 g/L doz kullanılması durumunda BK46'nın % 80.8'inin giderildiğı görülmektedir. 1.0 g/L ve 5.0 g/L için bu değerler sırasıyla % 55.1 ve % 96.0'dır. Dozun 1.0 g/L'den 2.0 g/L'ye 2 kat artması ile BK46 giderim verimi % 25.7, 2.0 g/L'den 5.0 g/L'ye 2.5 kat artması ile giderim yüzdesi % 15.2 artmıştır. Söz konusu değerler göz önüne alındığında bu çalışma için en uygun dozun 2.0 g/L olduğu söylenebilir.



Şekil 1. BK46 sorpsiyonuna pH ve ŞPKF dozunun etkisi

Bu çalışmada 25-55 °C arası sıcaklıklarda ve 5-720 dakika arası sürelerde yapılan kinetik çalışmadan elde edilen veriler, yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich, gözenek difüzyonu, modifiye Freundlich, ve Banghman kinetik modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Kinetik eşitlikler Tablo 3'te ve kinetik modellerden elde edilen model sabitleri ve regresyon katsayıları Tablo 4'de sunulmaktadır. Tablo 4'deki veriler incelendiğinde, sıcaklığın artması ile beraber dengede sorplanan BK46 miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca, BK46'nın ŞPKF ile giderim prosesi için regresyon katsayıları analiz edildiğinde, en uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece kinetik model olduğunu söylenebilir. Sorpsiyon proseslerinin izahı için yalancı ikinci merteye kinetik modelin kullanıldığı proseslerde, hız sınırlayıcı basamak sorbent yüzeyine tutunma basamağıdır (Crini vd., 2008; Hameed, 2009). Bu nedenle BK46'nın ŞPKF ile sorpsiyonunu sorbent yüzeyindeki olayların belirlediği söylenebilir.

Tablo 3. Kinetik model eşitlikleri

Kinetik model	Lineer form	Lineer grafik	Kaynak
Yalancı 1.mertebe	$\ln[q_e - q] = \ln[q_e] - k_1 \cdot t$ (3)	$t - \ln(q_e - q)$	Barrett et al. 1951
Yalancı 2.mertebe	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (4)	$t - t/q$	Ho and McKay, 1998
Gözenek difüzyonu	$q = k_{int} \cdot t^{1/2} + C$ (5)	$t^{1/2} - q$	Weber and Morris, 1963
Modifiye Freundlich	$\ln[q] = \ln[k \cdot C_o] + \frac{1}{m} \ln[t]$ (6)	$\ln(t) - \ln(q)$	Kuo and Lotse, 1973
Elovich	$q = \frac{1}{\beta} \ln[\alpha \cdot \beta] + \frac{1}{\beta} \ln[t]$ (7)	$\ln(t) - q$	Cheung et al. 2000
Banghman	$\log \left[\log \left(\frac{C_o}{C_o - q \cdot m} \right) \right] = \log \left(\frac{k_o \cdot m}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log(t)$ (8)	$\log[t] - \log \left[\log \left(\frac{C_o}{C_o - q \cdot m} \right) \right]$	Aharoni and Ungarish, 1977

Tablo 4. Kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları

Kinetik model	Sabit	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	Kinetik model	Sabit	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Yalancı 1. mertebe	R ²	0.990	0.985	0.983	0.983	Gözenek difüzyonu	R ²	0.896	0.897	0.874	0.841
	k ₁ , L/dk	0.026	0.017	0.016	0.014		k _{int} , mmol/g.dk ^{1/2}	0.013	0.013	0.013	0.013
	q _e , mmol/g	0.187	0.146	0.131	0.116		C	0.020	0.029	0.038	0.046
Yalancı 2. mertebe	R ²	0.995	0.998	0.999	0.999	Elovich	R ²	0.954	0.974	0.986	0.992
	k ₂ , g/mmol.dk	0.139	0.159	0.192	0.227		α, mmol/g.dk	0.013	0.020	0.033	0.060
	q _e , mmol/g	0.217	0.227	0.233	0.233		β, g/mmol	20.8	22.1	24.2	27.1
Modifiye Freundlich	R ²	0.900	0.914	0.945	0.967	Banghman	R ²	0.911	0.929	0.957	0.975
	k, L/g.dk	0.046	0.069	0.099	0.130		k _o , mL/(g/L)	20.93	32.22	47.62	64.06
	m	2.43	2.93	3.61	4.39		α, mmol/g.dk	0.473	0.401	0.334	0.280
	q _{e(Deney)} , mmol/g	0.187	0.202	0.213	0.218						

Denge verileri Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Frumkin, Temkin ve Elovich sorpsiyon modelleri kullanılarak analiz edildi. İzoterm eşitlikleri Tablo 5’de ve izoterm sabit ve katsayıları ise Tablo 6’da görülmektedir. İzoterm doğrularından elde edilen regresyon sayılarına bakılarak BK46 sorpsiyon verilerinin Dubinin-Radushkevich ve Langmuir izotermine önemli derecede uyum sağladığı söylenebilir. Buna göre, 25 °C’de BK46’nın ŞPKF ile sorpsiyonu için Langmuir izoterminden maksimum sorpsiyon kapasitesi 0.346 mmol/g (138.85 mg/g) olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri, metilen mavisinin sarımsak kabuğu ile sorpsiyonu için 82.06 mg/g (Hammed ve Ahmad, 2009), fosforik asit ile esterleştirilmiş soya fasulyesi kabuğunun malahit yeşili sorpsiyonu için 120.5 mg/g (Gong et al. 2006) olarak bulunmuştur. Buna göre, ŞPKF’nün literatürle karşılaştırıldığında iyi denilebilecek bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 5. İzoterm eşitlikleri

İzoterm	İzoterm denklemi ve diğer eşitlikleri	Grafik	Kaynak
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$ (9)	C _e -C _e /q _e	Langmuir, 1916
	$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_e}$ (10)		
Freundlich	$\ln[q_e] = \ln[k_F] + \frac{1}{n_F} \ln[C_e]$ (11)	ln[C _e]-ln[q _e]	Freundlich, 1906
Dubinin-Radushkevich	$\ln[q_e] = \ln[q_{DR_m}] - \beta \cdot \varepsilon^2$ (12)	ε ² -ln[q _e]	Dubinin and Radushkevich, 1947
	$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{1}{C_e} + 1 \right]$ (13)		
	$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$ (14)		
Temkin	$q_e = K_T \cdot \ln[a_T] + K_T \cdot \ln[C_e]$ (15)	ln[C _e]-q _e	Temkin and Pyzhev, 1940
Frumkin	$q_e = A + B \cdot \ln \left[\frac{C_e}{q_e} \right]$ (16)	ln [C _e /q _e]-q _e	O’Hanlon and Forster, 2000
Elovich	$\ln \left[\frac{q_e}{C_e} \right] = \ln[q_{Em} \cdot k_E] - \frac{q_e}{q_{Em}}$ (17)	q _e -ln[q _e /C _e]	Elovich and Larinov, 1962

Langmuir izoterminden yola çıkılarak farklı sıcaklıklar için çizilen 1/C_e’ye karşı 1/q_e grafiğinin eğiminden b (L/mmol) Langmuir sabitleri hesaplanabilir. Lagmuir izotermine göre sorpsiyon prosesinin elverişli olup olmadığını belirlemek amacıyla Eş. 10’da verilen R_L denge parametresinden yararlanılır (Hall at al. 1966). Buna göre R_L> 1 ise sorpsiyon elverişsiz, R_L= 1 ise linear, 0<R_L<1 ise elverişli ve R_L= 0 ise tersinmezdir. Tablo 6’dan R_L değerlerinin 0<R_L<1 olduğu görülmektedir. Buna göre BK46’nın ŞPKF ile sorpsiyonu elverişli bir sorpsiyon prosesidir.

Tablo 6. İzoterm sabitleri ve regresyon katsayıları

İzoterm	Sabit	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	İzoterm	Sabit	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir	R ²	0.99	0.99	0.99	0.999	Dubinin-Radushkevich	R ²	0.98	0.98	0.98	0.989
	q _m , mmol/g	0.34	0.36	0.37	0.380		β, (mmol/J) ²	0.00	0.00	0.00	0.007
	b, L/mmol	25.2	24.3	23.1	22.14		q _{DRm} , mmol/g	0.32	0.33	0.33	0.341
	R _L	0.01	0.01	0.01	0.018		E, kJ/mol	7.45	7.71	8.00	8.333
Freundlich	R ²	0.93	0.94	0.94	0.943	Elovich	R ²	0.95	0.97	0.98	0.984
	n _F , g/L	3.30	3.27	3.27	3.298		q _{Em} , mmol/g	0.07	0.07	0.07	0.073
	k _F , mmol/g	0.35	0.36	0.37	0.383		k _E , L/mmol	547.	549.	575.	630.2
Temkin	R ²	0.97	0.98	0.98	0.983	Frumkin	R ²	0.95	0.97	0.98	0.984
	K _T	0.04	0.05	0.05	0.051		B	0.06	0.07	0.07	0.072
	a _T , L/g	908.	887.	916.	985.4		A	0.25	0.26	0.27	0.278

4. SONUÇLAR

Bazık kırmızı 46'nın (BK46) şeker pancarı küspesinden formaldehit ile modifiye edilmiş ürünü (ŞPKF) ile sorpsiyonunun araştırıldığı bu çalışmada, BK46, ŞPKF ile etkili bir şekilde sulu çözeltiden uzaklaştırılmıştır. ŞPKF, elde edilmesi kolay bir sorbenttir. Yapılan karakterizasyon çalışması, ŞPK'nün şeker pancarı küspesine göre hidrasyon özelliklerinin daha iyi olduğunu göstermiştir. ŞPKF ile gerçekleştirilen BK46 sorpsiyon için en elverişli dozun 2 g/L ve en elverişli pH'nin ise 7 olduğu belirlenmiştir. Kinetik verilerin değerlendirilmesi sonucunda BK46 uzaklaştırma prosesinin yalancı ikinci mertebeye kinetik model ile izah edilebileceği tespit edilmiştir. Denge verileri altı farklı izoterm kullanılarak analiz edilmiş ve sorpsiyonun Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyduğu belirlenmiştir. 25 °C'de BK46'nın ŞPKF ile sorpsiyonu için Langmuir izoterminden maksimum sorpsiyon kapasitesi 0.346 mmol/g (138.85 mg/g) olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak ŞPKF ile BK46'nın sulu çözeltiden giderimi mümkün ve etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.

Sembol

A: Frumkin sabiti

a_T: Temkin sabiti, L/g

B: Frumkin sabiti

C_o: Başlangıçtaki derişim, mmol/L

C_e: Dengedeki derişim, mmol/L

E: Dubinin-Radushkevich enerji sabiti, kJ/mol

k: Modifiye Freundlich hız sabiti, L/g.dk

k_o: Bangham hız sabiti, mL/(g/L)

k₁: Yalancı birinci mertebeye hız sabiti, 1/dk

k₂: Yalancı ikinci mertebeye hız sabiti, g/mmol.dk

k_E: Elovich sabiti, L/mmol

k_{int}: Gözenek difüzyonu hız sabiti, mmol/g.dk^{1/2}

M_A : Mol kütlesi, g/mol
 m : Sorbent kütlesi, g
 n_F : Freundlich sabiti, g/L
 q : Herhangi bir andaki sorpsiyon kapasitesi, mmol/g
 q_{DRm} : Dubinin-Radushkevich sorpsiyon sabiti, mmol/g
 q_e : Dengedeki sorpsiyon kapasitesi, mmol/g
 q_m : Langmuir sorpsiyon kapasitesi, mmol/g
 R : İdeal gaz sabiti, J/mol.K
 R_L , Langmuir sabiti
 K_T , Temkin sabiti
 q_{Em} : Elovich sorpsiyon kapasitesi, mmol/g
 T : Mutlak sıcaklık, K
 t : Zaman, dk
 α : Banghman sabiti, mmol/g.dk
 α , Elovich sabiti, mmol/g.dk
 β : Elovich sabiti, g/mmol
 V : Çözelti hacmi, L

KAYNAKLAR

- Aharoni, C. (1977) Ungarish M., Kinetics of Activated Chemisorption. Part (II) Teorical Methods, *Journal of Chemical Society Faraday Transactio*, 1:456-464.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. and Bni-Khalid, F., (2007) Bench-Scale and Packed Bed Sorption of Methylene Blue using Treated Olive Pomace and Charcoal, *Bioresource Technology*, 98: 3017-3025.
- Barrett, P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances I, Computation from Nitrogen Isotherm, *Journal of American Chemical Society*, 73-373.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. and McKAY, G. (2000) Sorption Kinetics for The Removal of Copper and Zinc from Effluents using Bone Char, *Separation and Purification Technology*, 19: 55-64.
- Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., De Giorgi, F. ve Badot, P.M., (2008) The Removal of Basic Blue 3 from Aqueous Solutions By Chitosan-Based Adsorbent: Batch Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 96-106.
- Dubinin M.M. and Radushkevich, L.V. (1947) Equation of The Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect., USSR* 55: 331-333.
- Elovich, S.Y. and Larinov, O.G. (1962) Theory of Sorption from Solutions of Non-Electrolytes on Solid (I) Equation Sorption from Solutions and The Analyses of Its Simplest Form (II) Verification of The Equation of Sorption Isotherm from Solutions, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2: 209-216.
- Freundlich, H.M.F., (1906) Over The Sorption in Solution, *Journal of Physics and Chemistry* 57: 385-470.

- Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J. and Liu, Z., (2006), Enhanced Malachite Green Removal from Aqueous Solution By Citric Acid Modified Rice Straw, *Journal of Hazardous Materials*, B137: 865-870.
- Gong, R., Jin, Y., Sun, J. and Zhong, K., (2008) Preparation and Utilization of Rice Straw Bearing Carboxyl Groups for Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution, *Dyes and Pigments* 76: 519-524.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., (1966) Pore- and Solid Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5: 212-223.
- Hameed, B.H., (2009) Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution using Jackfruit peel as Non-Conventional Low-Cost Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 162:344-350.
- Hameed, B.H. and Ahmad, A.A., (2009) Batch Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution By Garlic Peel, an Agricultural Waste Biomass, *Journal of Hazardous Materials* 164: 870-875.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1998) Sorption of Dye from Aqueous Solution By Peat, *Chemical Engineering Journal*, 70: 115-124.
- Kuniak L, Marchessault RH. (1972) Study of Cross-Linking Reaction between Epichlorohydrin and Starch. *Starch/Särke*, 4: 110-116
- Kuo, S. and Lotse, E.G. (1973) Kinetics of Phosphate Sorption By Calcium and Ca-Kaolinite, *Soil Science Society Proceeding.*, 36: 725-729.
- Langmuir, I. (1916) The Constitutions and Fundamental Properties of Solids and Liquids, *Journal of American Chemical Society*, 38: 2221-2295.
- O'Hanlon, D. and Forster, R.J. (2000) Intermolecular Hydrogen Bonding: Two-Component Anthraquinone Monolayers, *Langmuir*, 16: 702-707.
- Özkan, A., Özkan, M.H., Gürkan, R., Akçay M. and Sökmen, M. (2004) Photocatalytic Degradation of A Textile Azo Dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ Particles in The Absence and Presence of UV Irradiation: The Effects of some Inorganic anions on The Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163: 29-35.
- Poots, V.J.P., McKay, G. and Healy, J.J. (1978) Removal of Basic Dye from Effluent using Wood as an Sorbent, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 50: 926-935.
- Marshall, W.E., Wartelle, L.H., Boler, D.E., Johns, M.M. and Toles, C.A. (1999) Enhanced Metal Sorption By Soybean Hulls Modified with Citric Acid, *Bioresource Technology*, 69: 263-26.
- Moran, C., Hall, M.E. and Howell, R.C. (1997) Effects of Sewage Treatment on Textile Effluent, *Journal of Society Dyers and Colourists*, 113: 272-274.
- Temkin, M.J. and Pyzhev, V. (1940) Recent Modifications to LANGMUIR Isotherms, *Acta Physicochim., USSR*, 12: 217-222.

- Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, M.S. and Rukanuzzaman, M., (2009) Adsorptive Removal of Methylene Blue By Tea Waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 53-60.
- Wafwoyo, W., Seo, C.W. and Marshall, W.E. (1999) Utilization of Peanut Shells as Sorbents for Selected Metals, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74: 1117-1121.
- Weber, W.J. and Morris J.C. (1963) Kinetics of Sorption of Carbon from Solution, *Journal of Sanitary Engineering Division Proceeding American Society of Civil Engineers* 89: 31-59.
- Weng, C.H., Lin, Y.T. and Tzeng, T.W., (2009) Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution By Adsorption onto Pineapple Leaf Powder, *Journal of Hazardous Materials* 170: 417-424.