



## Kaolin Üzerine Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Dengesi ve Kinetik İncelemeleri

Salih Alkan<sup>1</sup> , Burcu Adıyaman<sup>2</sup> , Hasan İlhan<sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Ordu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ordu

<sup>2</sup>Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ordu

<sup>3</sup>Ankara Üniversitesi, Biyoteknoloji Enstitüsü, Biyoteknoloji Bölümü, Ankara

Geliş Tarihi / Received Date: 14.05.2024

Kabul Tarihi / Accepted Date: 02.07.2024

### Öz

Bu çalışmada RB-5 boya maddesinin karakterize edilmesi ve kaolin üzerindeki adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Adsorban, ASTM standart elekler (400 mesh) kullanılarak işlendi ve kontrollü bir laboratuvar ortamında üretildi. Prosedürün ilerlemesini ve 597 nm dalga boyunda boya absorbansını ölçmek için spektrofotometri kullandık. İncelenen ek faktörler arasında adsorban dozajı, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi yer almaktadır. FTIR ve SEM analizleri, RB-5 ile adsorbe edilen kaolini tanımladı. Sonuçlar, adsorban dozajının ve alıkonma süresinin artırılmasının, boya giderim verimliliğini önemli ölçüde arttırdığını gösterdi. Freundlich ve kısmen Langmuir izoterm modelleri, başlangıç boya konsantrasyonu için adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanıldı. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında modellerin kinetik çizgileri R<sup>2</sup> değerleriyle birlikte incelendiğinde reaksiyonun ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Doğal kilin RB-5 adsorpsiyonu için  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  gibi değişkenleri bulundu. Bulgular endotermik ve kendiliğinden bir adsorpsiyon sürecine işaret etti.

**Anahtar Kelimeler:** adsorpsiyon, kaolin, kinetik denge, termodinamik, reaktif siyah 5

## Adsorption Equilibrium and Kinetic Investigations of Reactive Black 5 Dye on Kaolinite

### Abstract

The RB 5 dyestuff was characterized and its adsorption characteristics on kaolin were examined in this work. The adsorbent was processed using ASTM standard sieves (400 mesh) and manufactured in a controlled laboratory environment. We used spectrophotometry to measure the procedure progress and the dye absorbance at 597 nm wavelength. Additional factors that were examined included adsorbent dosage, pH, starting dye concentration, and contact time. The FTIR and SEM analyses defined the kaolin adsorbed with RB 5. The results showed that increasing the adsorbent dosage and retention duration considerably improved the dye removal efficiency. Freundlich and partly Langmuir isotherm models were used to describe the adsorption process for the initial dye concentration. It is stated that the reaction is second order when the kinetic lines of the models are examined in adsorption kinetics studies together with their R<sup>2</sup> values. For the RB-5 adsorption of kaolin, thermodynamic variables including  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$ , and  $\Delta S^0$  were established. The findings pointed to an endothermic, spontaneous adsorption process.

**Keywords:** adsorption, kaolinite, kinetics equilibrium, thermodynamic, reactive black 5

## Giriş

Kaolin, doğada bulunan bir kil mineralidir ve birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ana minerali kaolin olan kaolinitin kimyasal formülü  $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$ 'dir. Bu mineral, genellikle alüminyum oktahedron tabakalarının birleşmesiyle oluşur. Bu yapı, kaolinit grubu kil minerallerine TO veya 1:1 tip de denir. Kaolin, kâğıt ve seramik endüstrilerinde en yaygın kullanım alanlarından biridir. Ayrıca çimento, boya, lastik, plastik, ilaç, parfümeri ve katalizör yatağı üretiminde de kullanılır. Kaolinitin bu çeşitli kullanım alanları, özellikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Kaolin oluşumu, genellikle feldispat içeren granitik veya volkanik kayaların alterasyonu sonucu meydana gelir. Bu kayalar, çeşitli jeolojik süreçler sonucu erozyona uğrar ve kimyasal değişikliklere uğrarlar. Bu süreçte feldispat mineralleri kaolinit minerallerine dönüşebilir, böylece kaolin oluşur. Bu oluşum süreci, jeolojik zaman ölçeğinde gerçekleşir ve genellikle uzun bir süreyi kapsar. Kaolinit gibi kil mineralleri, yüzeylerinde negatif yüklü bölgelere sahip olabilir. Bu negatif yükler genellikle izomorf yer değişimlerinden kaynaklanır ve genellikle kenar bölgelerinden daha azdır. Bu kalıcı negatif yükler, dış küre kompleksleri oluşturmak için katyonların adsorpsiyonuyla nötralize edilebilir. Adsorpsiyon, kirleticileri suyun içinden uzaklaştırmak için etkili bir tekniktir. RB5 gibi tekstil azo boya, çevre için önemli olan toksisiteyi nedeniyle su kirliliğine yol açabilir ve insan sağlığına ve su ekosistemlerine zarar verebilir. Bu tür boyalar, birçok endüstrinin atık sularında bu ucuz adsorbanların kullanılması, atık sulardan boyaların giderilmesi için cazip bir seçenek olabilir. Bu tür adsorbanlar arasında doğal mineraller, özellikle kil mineralleri, çeşitli araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu çalışmanın amacı, atık sulardan boyaların giderimi için ucuz ve etkili bir adsorban olarak doğal minerallerin kullanımını araştırmaktır. Bu tür çalışmalar hem çevresel koruma hem de endüstriyel atık yönetimi açısından önemli bir adımdır. Bu çalışmada, adsorpsiyon tekniği kullanılarak denge verileri belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Bu modeller, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimleri açıklamak için kullanılan matematiksel denklemlerdir. Ayrıca, kinetik özelliklerin belirlenmesi için pseudo first, pseudo second ve intra partikül modelleri kullanılmıştır. Bu modeller, adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanma hızını ve adsorpsiyon sürecinin hızını tanımlamak için kullanılır. Bununla birlikte, adsorpsiyon sürecinin termodinamik özellikleri de incelenmiştir. Bu kapsamda,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler, adsorpsiyon sürecinin termodinamik olarak nasıl gerçekleştiğini anlamak için kullanılır. Bu tür çalışmalar, adsorpsiyon süreçlerinin daha iyi anlaşılmasına ve optimize edilmesine yardımcı olur. Ayrıca, çevresel koruma ve endüstriyel uygulamalarda adsorpsiyonun etkinliğini artırmak için stratejiler geliştirmeye de katkı sağlar.

## Materyal ve Yöntem

Kaolin kili KS-1 (Ukrayna), Eczacıbaşı A.Ş.'den alınmıştır. Kil numunesi toz haline getirilerek kurutulmuştur. Daha sonra deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

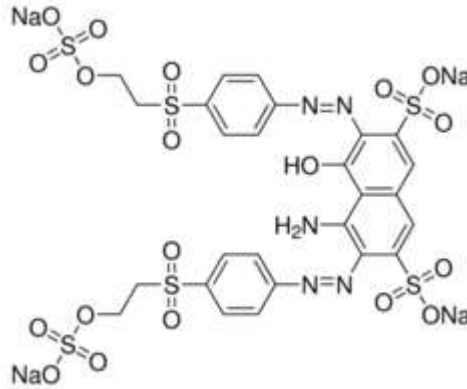
### Çözelti hazırlama

Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması için öncelikle 500-1000 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonunda çözeltileri oluşturulmuştur. Bununla birlikte 70, 50, 40, 20 ve 10 mg L<sup>-1</sup>'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bunların pH'ları 0.1 M sodyum hidroksit ve 0.1 M hidroklorik asit ile ayarlanmıştır.

### Reaktif Siyah 5

Reaktif Siyah 5 (RB-5), azo grubu boyalar sınıfına dâhil edilen bir boyadır. Azo boyalar, azo bağları içeren organik bileşiklerdir ve genellikle tekstil, boya, kozmetik ve diğer endüstrilerde renklendirme amaçlarıyla kullanılırlar. RB-5'in yapısal özelliği, substrat ile bir kovalent bağ oluşturabilen fonksiyonel bir gruba sahip olmasıdır. Bu, boyanın substrat yüzeyine sıkıca bağlanmasını sağlar ve daha dayanıklı ve kalıcı bir renk sağlar. Kovalent bağ oluşturma, boyanın substrat üzerinde güçlü bir şekilde tutunmasını sağlar ve bu da renklendirme işleminin daha kalıcı olmasını sağlar. Bu özellik, RB-5 gibi

reaktif boyaların tekstil ve diğer malzemelerin renklendirilmesinde tercih edilmesini sağlar. Reaktif Siyah 5, azo gurubu boyaları sınıfına dahildir.



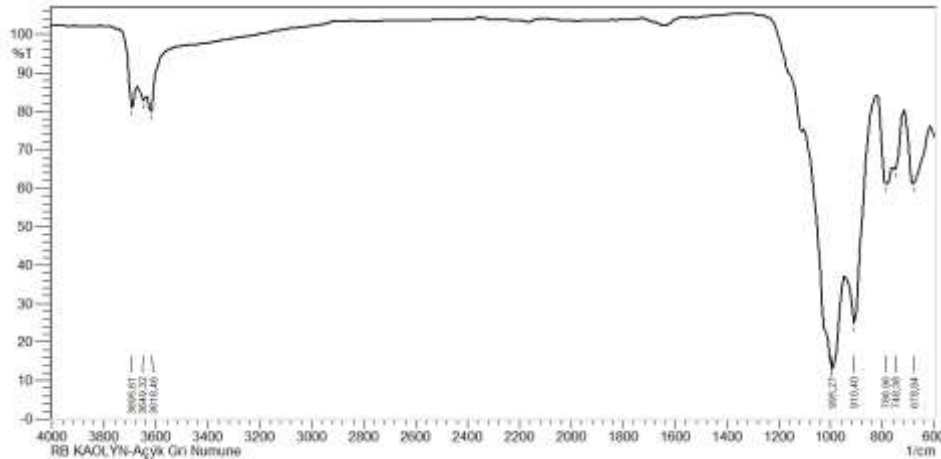
**Şekil 1.** Reaktif Siyah 5

Boya adı: Reaktif siyah 5; mol ağırlığı,  $g\ mol^{-1}$ : 991,82; dalga boyu(nm): 597; molekül formülü:  $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$

## Bulgular ve Tartışma

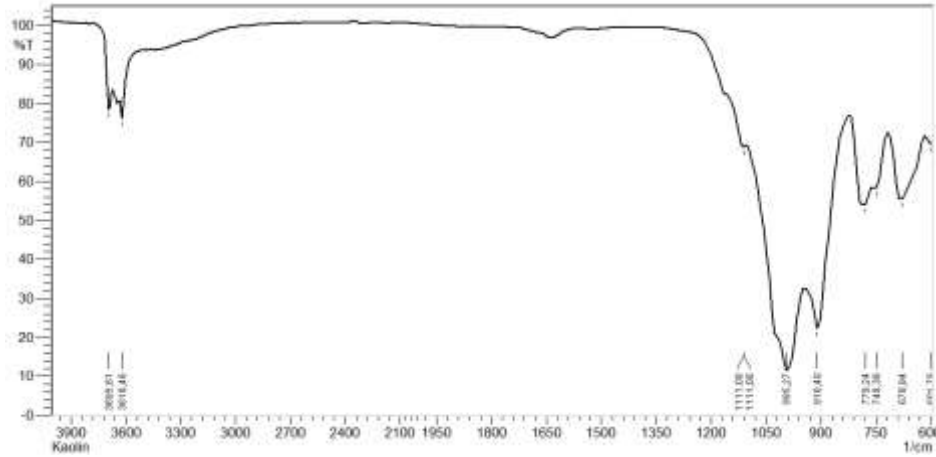
### FT-IR Spektrometresi

Saf kil ve reaktif siyah 5 için  $400-4000\ cm^{-1}$  bant aralığında FT-IR analizleri yapılmıştır.



**Şekil 2.** Reaktif Siyah-5 ile Kaolinin FT-IR Analizleri

Reaktif siyah 5 ile saf kilin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde  $3695\ cm^{-1}$ ,  $3649\ cm^{-1}$ ,  $3618\ cm^{-1}$  OH gerilme bandı, bu bantlar kilin yapısında bulunan OH<sup>-</sup> gruplarının gerilme titreşimlerine işaret eder. Bu tür bantlar genellikle kil minerallerinde ve su içeren silikatlarda görülür.  $1111-995\ cm^{-1}$  Si-O-Si gerilme titreşimleri bu frekans aralığı silikat yapısının karakteristiğidir.  $786\ cm^{-1}$ ,  $779\ cm^{-1}$ ,  $748\ cm^{-1}$  Al veya Si-O-Si eğilme titreşim frekansını,  $678-601\ cm^{-1}$  Si-O veya Al-O bantları silikon-oksijen veya alüminyum-oksijen bağlarının titreşimine karşılık gelir ve kil minerallerinin yapısında bulunur.  $910\ cm^{-1}$  Al-OH titreşimi, bu genellikle kaolinit gibi alüminyum içeren kil minerallerinde görülür.



**Şekil 3.** Saf Kaoline ait FT-IR Spektrumu

Saf kilin FT-IR analizlerinde  $3695\text{cm}^{-1}$ ,  $3616\text{cm}^{-1}$ ,  $1650\text{cm}^{-1}$ ,  $1111\text{cm}^{-1}$ ,  $995\text{cm}^{-1}$ ,  $779\text{cm}^{-1}$ ,  $748\text{cm}^{-1}$ ,  $678\text{cm}^{-1}$  ve  $601\text{cm}^{-1}$  de titreşim bandını vermektedir.  $3695\text{cm}^{-1}$  ve  $3616\text{cm}^{-1}$  de saf kilin yapısındaki Si-OH gruplarının varlığını gösterir ve bu frekanslar, bu grupların karakteristik OH gerilme titreşimlerini temsil eder. (Kul ve Çalışkan, 2010).  $779$  ve  $748\text{cm}^{-1}$  de Si-O-Al gerilme titreşimi görülür.  $995\text{cm}^{-1}$  de Si-O gerilme titreşimi ve  $910\text{cm}^{-1}$  Al-OH ortaya çıkar.

Kil örneği KS 1 (Ukrayna), Eczacıbaşı A.Ş. den alınmıştır. Saf kilin kimyasal bileşenleri, Tablo 1'deki veriler, XRF yöntemleriyle bulunmuş bileşenleri veya elementleri göstermektedir.

**Tablo 1.** Saf Kilin Kimyasal Bileşimi

Bileşen	% Bileşim
SiO <sub>2</sub>	48.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43
TiO <sub>2</sub>	0.58
CaO	0.24
MgO	0.09
Na <sub>2</sub> O	0.03
K <sub>2</sub> O	1.74
LOI <sup>a</sup>	12.39
Diğerleri	0.12

*CuO ve SnO<sub>2</sub>, SrO, BaO, ZnO, PbO, ZrO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Chaisena vd., 2004).*

### SEM Analizi

**Tablo 2.** Saf Kilin EDX Analiz Tablosu

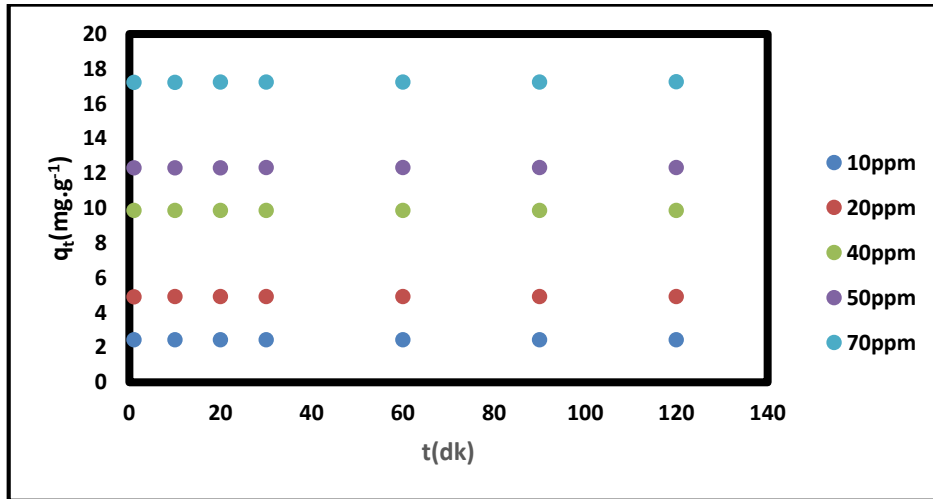
Element	Tür	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
C	K serisi	23.27	0.32	32.89
O	K serisi	45.13	0.22	47.87
Na	K serisi	0.11	0.03	0.08
Ca	K serisi	0.10	0.03	0.04
Si	K serisi	20.23	0.11	12.23
Al	K serisi	10.51	0.07	6.61
K	K serisi	0.64	0.03	0.28
Toplam		100.00		100.00

**Tablo 3.** Saf Kil ve Reaktif Siyah 5'in EDX Analiz Tablosu

Element	Tür	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
C	K serisi	26.45	0.20	36.89
O	K serisi	43.39	0.16	45.43
Ti	K serisi	1.10	0.04	0.39
Fe	K serisi	1.02	0.07	0.30
Ca	K serisi	0.07	0.03	0.03
Na	K serisi	0.14	0.03	0.10
Si	K serisi	17.01	0.07	10.15
Al	K serisi	10.82	0.05	6.72
Toplam		100.00		100.00

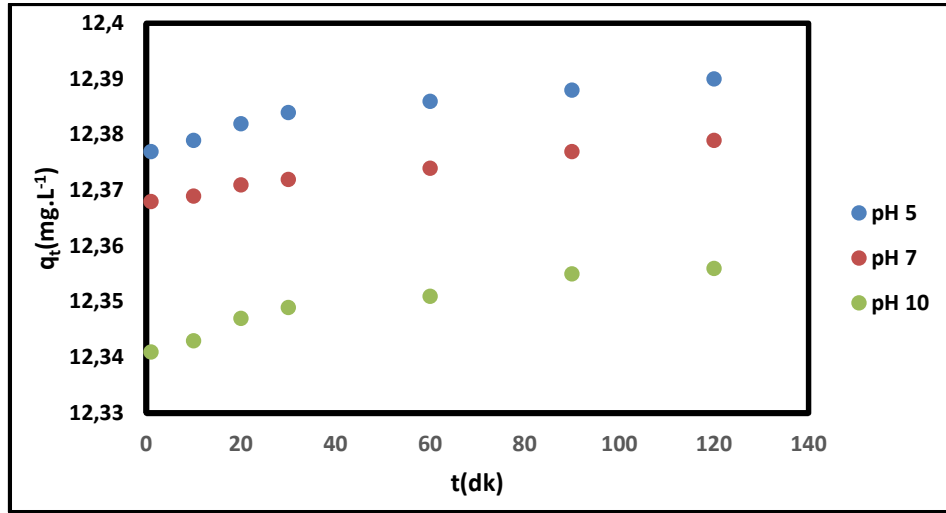
### Reaktif Siyah 5 Konsantrasyonu

Çeşitli başlangıç boya konsantrasyonlarında zamanla adsorpsiyonun incelendiği bir deney yapılmıştır. Dengeye ulaşma süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Reaktif siyah 5 adsorpsiyonu 10, 20, 40, 50 ve 70 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonlarındaki 25 °C ve 60 dakikada 9,222; 19,722; 39,513; 49,340; ve 69,005 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon miktarının da arttığı görülmektedir. Ayrıca, yüksek başlangıç konsantrasyonlarında daha yüksek adsorpsiyon miktarları elde edilmiştir. Dolayısıyla, Reaktif siyah 5'in adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde, başlangıç konsantrasyonunun ve sürenin adsorpsiyon miktarı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir.

**Şekil 4.** Reaktif Siyah 5 Konsantrasyonu

### Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

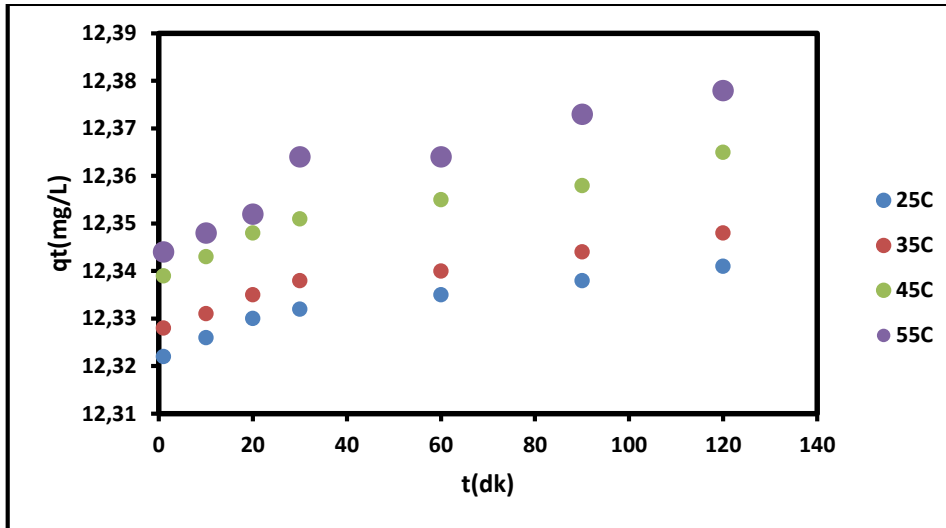
Reaktif Siyah 5 ve saf kilin pH'ları, adsorbe olan veya olmayan maddelerin özelliklerinde farklılıklara sebep olmaktadır. Reaktif Siyah 5 gibi anyonik maddeler, çözeltide negatif yüklü olduklarından, pozitif yüklü katı yüzeylere adsorbe olabilirler. Örneğin, pH 5 gibi asidik bir ortamda, çözeltideki H<sup>+</sup> iyonlarının yüzey yükü artar. Bu durum, pozitif yüklü katı yüzeylerin daha fazla Reaktif Siyah 5 molekülü tarafından tutulmasına neden olabilir. Saf kil, doğal bir adsorban olarak bilinir ve genellikle yüzeyinde negatif yüklü yer değiştirilebilir gruplara sahiptir. Bu negatif yükler, pozitif yüklü iyonları veya anyonik molekülleri çekerek adsorpsiyon sürecine katkıda bulunabilir. Bu şekilde, pH değerleri, yüzey yüklerinin değişimine ve dolayısıyla adsorpsiyon özelliklerindeki farklılıklara neden olabilir. Araştırmalar, pH'nın adsorpsiyon sürecindeki rolünü anlamak ve optimize etmek için önemlidir, çünkü pH değeri, çözeltideki iyonlar ve yüzey yükleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Rachida ve Nouredine, 2011).



Şekil 5. Kaolinin Reaktif Siyah 5 pH Etkisi

### Adsorpsiyona Sıcaklık Etkisi

RB5 in kaolin adsorpsiyonunda 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda deneysel çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç derişimi 50 mg L<sup>-1</sup> seçilerek dört ayrı sıcaklık için değışimi verilmektedir. 50 mg L<sup>-1</sup> için 90 dakikada 25°C de 12.33; 35°C de 12.34; 45°C de 12.35 ve 55°C de 12.37 mg.g<sup>-1</sup> elde edilmiştir.



Şekil 6. Saf Kaolinin Reaktif Siyah 5 Sıcaklık Etkisi

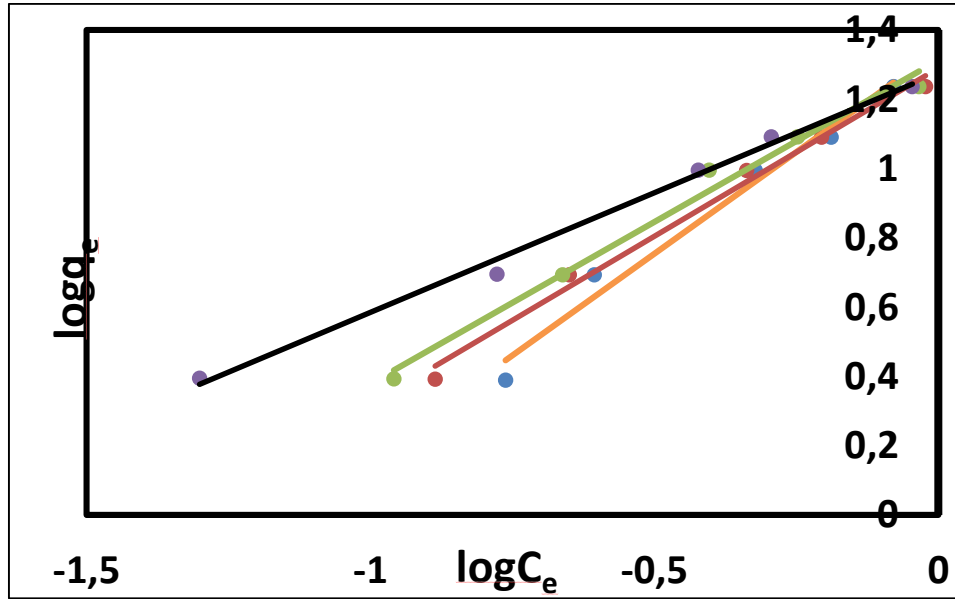
### Adsorpsiyon İzotermleri

#### Freundlich İzotermi

Dört ayrı sıcaklık için reaktif siyah 5 in bulunan Freundlich sabitleri  $K_F$  ve  $n$  için bulunan  $R^2$  değerleri.

Tablo 4. Dört Ayrı Sıcaklık için Reaktif Siyah 5 Freundlich Sabitleri

T(K)	298	308	318	328
$K_F$	21.92	19.48	20.53	18.84
$n$	0.851	1.030	1.072	1.449
$R^2$	0.98	0.9898	0.9865	0.9938



Şekil 7. Saf kilin Reaktif Siyah 5 Freundlich İzotermi

$n > 1$  için saf kilin reaktif siyahı adsorplaması uygunluğunun belirtisidir. Bulunan  $R^2$  sayıları reaktif siyahın saf kilin yüksek değerlerinin büyüklüğü nedeniyle Freundlich izotermine uyduğunu söyleyebiliriz (Çalışkan vd., 2011).

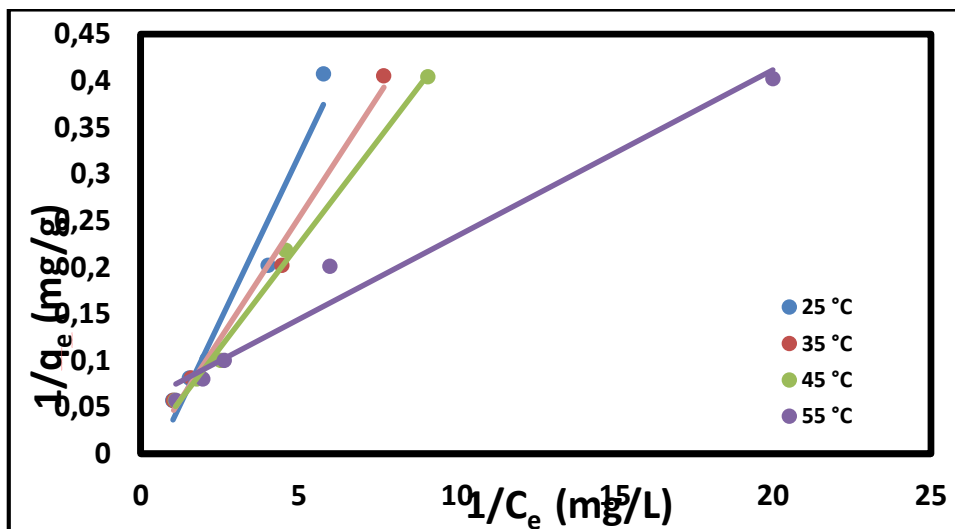
#### Langmuir izotermi

Dört ayrı sıcaklık için reaktif siyah 5 Langmuir sabitleri  $q_m$  ve  $b$  için  $R^2$  değeri

Tablo 5. Dört Ayrı Sıcaklık için Langmuir Sabitleri

T(K)	298	308	318	328
b	2.003	7.326	15.31	0.3190
$q_m$	14.10	19.23	25.52	56.17
$R^2$	0.9514	0.9897	0.9954	0.9744

Adsorpsiyon enerjisi olarak b'nin reaktif siyah 5 için 25°C de 2.003 ; 35°C de 7.236 ; 45°C de 15.31 ve 55°C de 0.319 L mg<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.



Şekil 8. Saf Kilin Reaktif Siyah Langmuir İzotermi

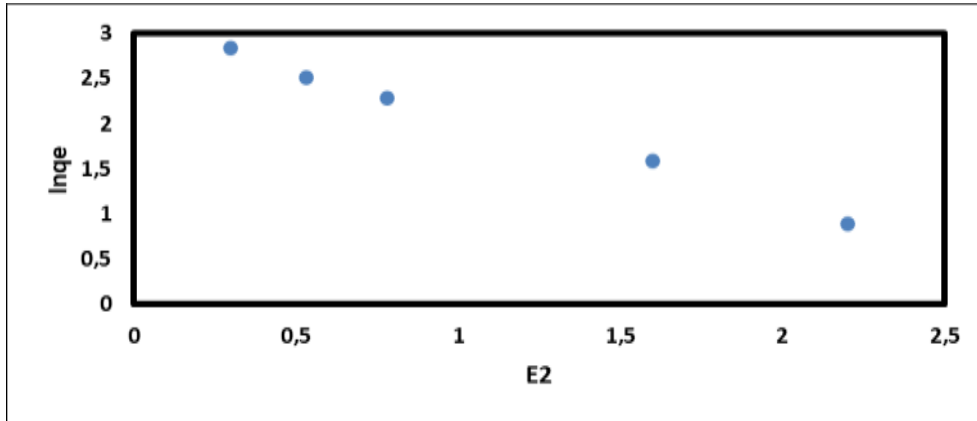
Reaktif Siyah 5 için farklı sıcaklıklardaki korelasyon değerlerine bakıldığında, adsorpsiyonun kısmen Langmuir izotermine uyduğu söylenebilir. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde tek katman adsorpsiyonunu ve adsorbat moleküllerinin birbirleriyle etkileşimini varsayar. Bu durum, Reaktif Siyah 5'in adsorpsiyon davranışının belirli bir düzenliliğe sahip olduğunu ve Langmuir izotermine uygun olduğunu gösterir. Ayrıca,  $q_m$  değerinin yüksek çıkması, saf kilin Reaktif Siyah 5 için uygun bir adsorban olduğunu gösterir.  $q_m$  değeri, Langmuir izotermi tarafından tanımlanan maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil eder. Yüksek  $q_m$  değeri, saf kilin Reaktif Siyah 5'i etkili bir şekilde adsorplama kapasitesine sahip olduğunu ve bu nedenle uygun bir adsorbent olduğunu gösterir. Bu Reaktif Siyah 5'in saf kil üzerindeki adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermiyle kısmen uyumlu olduğunu ve saf kilin etkili bir adsorbent olduğunu göstermektedir. Bu tür bulgular, adsorpsiyon süreçlerinin daha iyi anlaşılmasına ve uygun adsorbanların seçilmesine katkıda bulunur.

### DRK Adsorpsiyon İzotermi

DRK izotermi, biyokütlenin özelliklerini ve adsorpsiyon enerjisini açıklamak amacıyla kullanıldı. İzoterm doğrusal eğrisinin korelasyon sayıları 0.974-0.994 olarak elde edilmiştir. Belirlenen modelin sorpsiyonu uygun şekilde tanımlayabildiği anlamına gelir.

**Tablo 6.** DRK İzoterm Verileri

Konsantrasyon	10	20	40	50	70
$\ln q_e$	0,8988	1,59	2,29	2,51	2,84
$E^2$	$2,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	$0,78 \cdot 10^6$	$0,53 \cdot 10^6$	$0,30 \cdot 10^6$



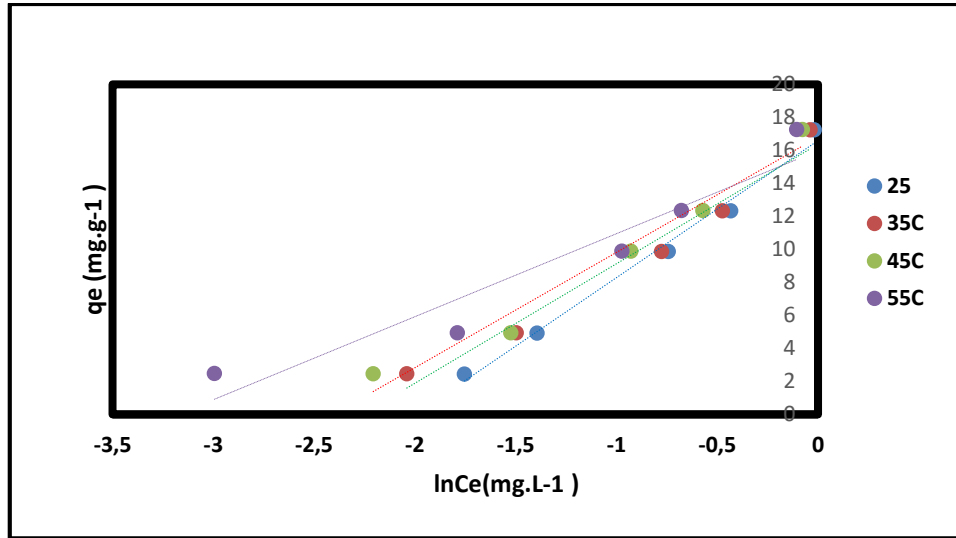
**Şekil 9.** Saf Kilin Reaktif Siyah DRK İzotermi

DRK izotermimin adsorpsiyon enerjisi 25°C için  $1.39 \text{ kJ.mol}^{-1}$  belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisinin 1.39-0.74 olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisinin  $8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ den düşüklüğü adsorpsiyonun fiziksel etkileşimlerle olmasının belirtisidir (Chekwube ve Dominic, 2017).

### Temkin İzoterm Modeli

Saf kilin reaktif siyah 5 adsorpsiyon grafiği şekilde görülmektedir.





**Şekil 10.** Saf Kilin Reaktif Siyah Temkin İzotermi

Reaktif siyah 5 için temkin denge sabiti  $A_T$  ve  $b_T$  ile  $R^2$  değerleri çizelgede sunulmuştur.

**Tablo 7.** Saf Kilin Reaktif Siyah Temkin İzoterm Ssabıtları

Sıcaklık (K)	298	308	318	328
$A_T$	0.690	0.813	0.874	1.155
$B_T$	299	353	377	542
$R^2$	0.9886	0.9742	0.9707	0.9182

Korelasyon değerleri dikkate alındığında Temkine uyumlu olduğunu söyleyebiliriz (Hoseinzadeh vd., 2012).

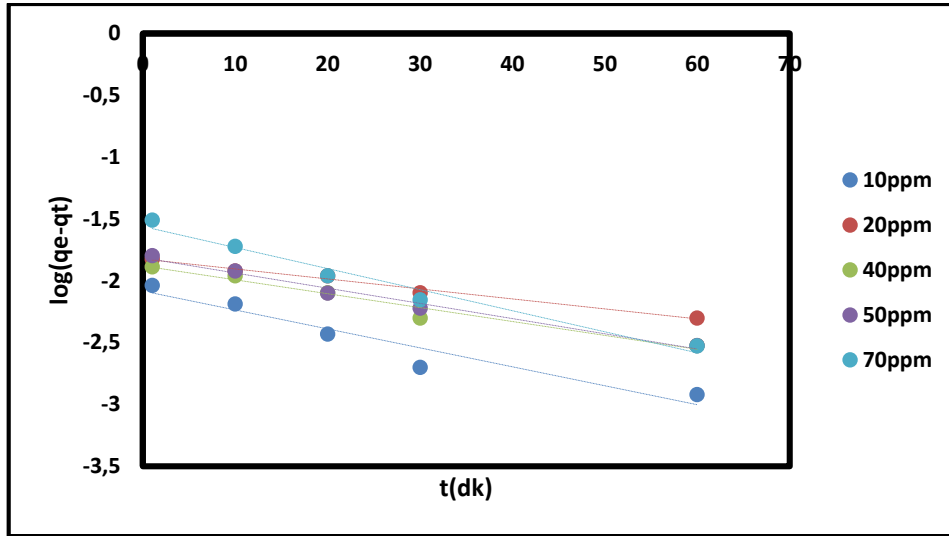
## Kinetik İncelemeler

### *Pseudo-First Kinetik Model*

Saf kilin reaktif siyah adsorpsiyon kinetiğinin birinci, ikinci ve partikül içi difüzyon modelleri belirlendi. Reaktif siyah 5 in pH:8.29 da ve 25°C de 10, 20, 40, 50 ve 70mg.L<sup>-1</sup>lik boya konsantrasyonu kullanıldı.

**Tablo 8.** Pseudo-First Kinetik Parametreleri

Konsantrasyon(mg L <sup>-1</sup> )	10	20	40	50	70
$k_1$	0.035	0.018	0.025	0.027	0.038
$q_e$ deneysel	2.456	4.938	9.881	12.338	17.254
Hesaplanan	0.082	0.014	0.012	0.015	0.027
$R^2$	0.9256	0.9854	0.9654	0.9846	0.9697



Şekil 11. Pseudo-First Kinetik Doğrusu

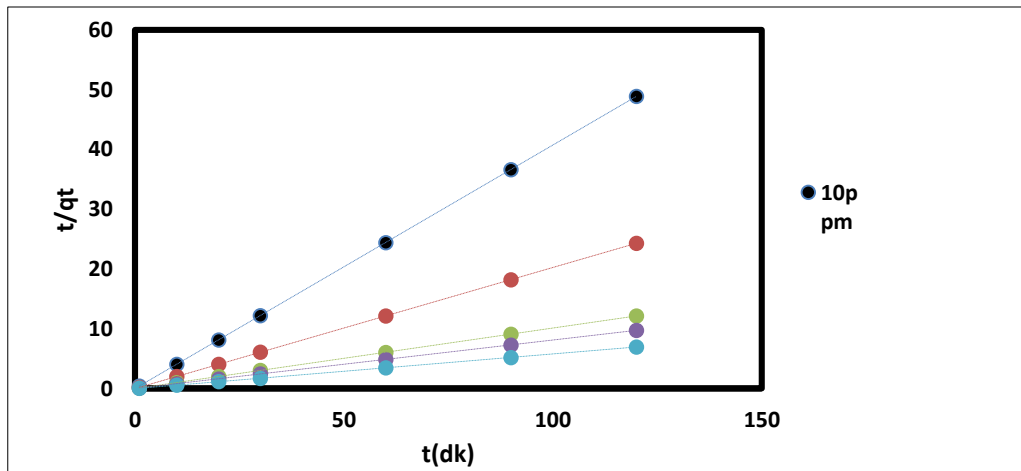
Korelasyon değerlerinin yüksek çıkması, genellikle bir modelin deneysel verilere ne kadar iyi uyduğunu gösterir. Ancak, doğru, bir modelin korelasyon değerlerinin yüksek olması, o modelin deneysel verilere mükemmel uyduğu anlamına gelmez. Korelasyon değerlerinin yüksek çıktığı görülmüştür. Fakat bu adsorpsiyonun birinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirtmez. Modele uygunluk deneysel  $q_e$  ile hesaplanan  $q_e$  değerinin yakın olması gerekir (Elkady vd., 2011).

### Pseudo-Second Adsorpsiyon Kinetiği

Reaktif siyah 5 için kinetik parametreler tabloda verilmiştir.

Tablo 9. Pseudo Second Kinetik Parametreleri

Konsantrasyon(mg L <sup>-1</sup> )	10	20	40	50	70
$k_2$	0.018	0.136	0.025	0.043	0.525
$q_e$ deneysel	2.45	4.93	9.88	12.33	17.25
$q_e$ hesaplanan	2.45	4.94	9.88	12.34	17.24
$R^2$	1	1	1	1	1

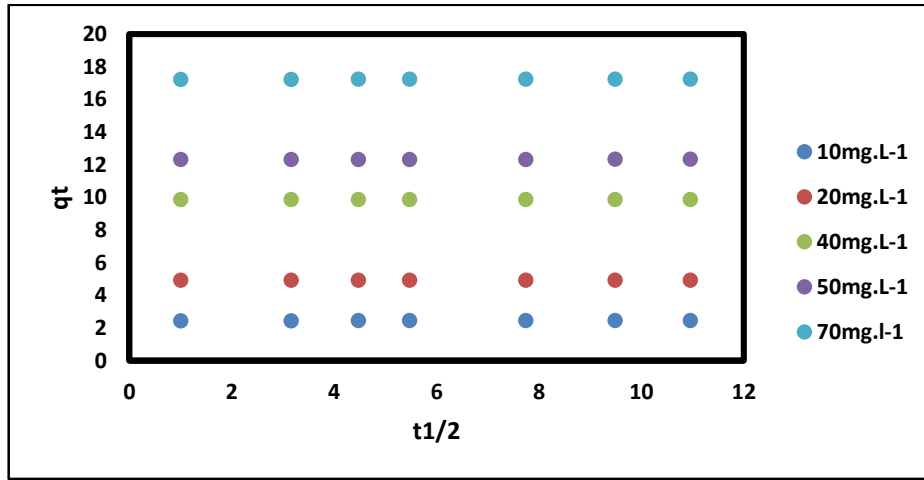


Şekil 12. Pseudo-second Kinetik Doğrusu

Bulunan  $q_e$  nin hesaplanan  $q_e$  değerlerinin birbirine hemen hemen aynı olması pseudo-second modeline uyduğunu gösterir (Isiuki vd., 2019).

### Intrapartikül Model

Intrapartikül model" terimi, genellikle bir adsorpsiyon veya reaksiyon sürecinde partiküllerin iç yapılarını ve bu yapılar arasındaki kütle transferin dinamiğini açıklamak için kullanılır. Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için önerilen bir model olarak, bu model, partikül yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin daha ayrıntılı bir anlayışını sağlamayı amaçlar. Bu tür bir modelin temel hedeflerinden biri, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak ve adsorpsiyonun hızını kontrol eden faktörleri belirlemektir. Bu, partikül yüzeyindeki etkileşimlerin doğasını, adsorban moleküllerinin partikül yüzeyine bağlanma veya difüzyonu gibi süreçleri ve bu süreçlerin hızını etkileyen faktörleri anlamayı içerir. Bu model, deneysel verilere dayanarak veya teorik olarak türetilmiş bir dizi denklem veya matematiksel formülasyon olabilir. Bu denklemler, adsorpsiyon sürecinin kritik adımlarını, bu adımlar arasındaki ilişkileri ve sürecin hızını belirleyen faktörleri tanımlayabilir. Bu şekilde, adsorpsiyon sürecinin optimize edilmesi veya kontrol edilmesi için bilgi sağlayabilirler.



Şekil 13. Saf Kilin Reaktif Siyah 5 İnapartikül İçi Grafiği

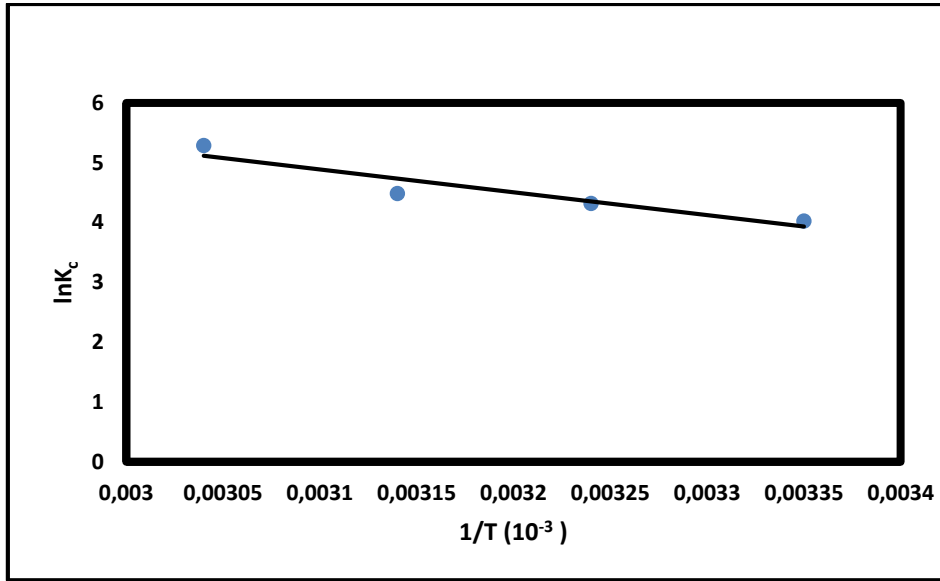
Bütün konsantrasyonlarda grafik lineer değildir. Bunun sonucunda partikül içi difüzyonun sınırlı olduğu son bir dengeden oluşur.

Tablo 10. Saf Kilin Reaktif Siyah 5 Partikül İçi Kinetiği (298 K)

Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	k <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>
10	0.001	0.9204
20	0.0017	0.9789
40	0.0018	0.9841
50	0.0019	0.9888
70	0.0032	0.9135

### Termodinamik Parametreler

Saf kil ve reaktif siyah 5 adsorpsiyonu için belirlenen termodinamik nicelikler 10 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonunda ve dört farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir.



**Şekil 14.** Reaktif Siyah 5' in Clasius-Clapeyron Grafiği

**Tablo 11.** Orijinal Kaolin Üzerine Reaktif Siyah 5 Adsorpsiyonunun Termodinamik Verileri

Sıcaklık	K <sub>c</sub>	ΔG <sup>0</sup>	ΔH <sup>0</sup>	ΔS <sup>0</sup>
25	4.03	-10		
35	4.32	-11		
45	4.49	-11.8	31.324	138.96
55	5.29	-14.4		

Reaktif siyah-5 saf kil adsorpsiyonunda  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  verileri  $10\text{mg.L}^{-1}$  konsantrasyonda, doğal pH da ve dört farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Çizelge incelendiğinde,  $\Delta H^0$  değerlerinin başlangıç derişimlerine bağlı olarak  $31.324\text{ kJ mol}^{-1}$  bulunmuştur. Artı değerlerin olması endotermik,  $40\text{ kJ mol}^{-1}$  den küçük ise olayın fiziksel gerçekleştiğini gösterir.  $\Delta S^0$  in artı değerleri adsorpsiyonun rasgele olmasını, eksi  $\Delta G^0$  değerleri ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

### Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, reaktif siyah-5 in saf kaolin ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Reaktif siyah-5 in konsantrasyon, zaman, pH ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Saf kilin reaktif siyah-5'in adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, DRK ve Temkin izoterm modellerine uygulandı. Bunun sonucu olarak, Freundlich ve Langmuir izotermine tam olarak uyduğu gözlenmiştir.  $Q_m$  için  $328\text{K}$ 'de  $56,17\text{ mg g}^{-1}$  maksimum değer olduğu saptanmıştır. DR adsorpsiyonunda  $E=1.39-0.74$  aralığında değiştiği görülmektedir. Temkin için  $A_T$  ve  $b_T$  değerleri sırasıyla  $328\text{K}$ 'de  $1,155$  ve  $542$  bulunmuştur. Diğer taraftan  $R_L$  için  $0-1$  aralığında değer olmalıdır. Bunun sonucu olarak  $R_L$  nin dört sıcaklıkta da uyumlu olduğu görülmüştür. Partikül içi difüzyon modelinde, boya konsantrasyonunun orijinden geçmediği görülür. Deneysel veriler kinetik modellere uygulandığında, reaktif siyahın saf kil ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden mekanizma ile açıklanabileceği bulunmuştur.  $\Delta G^0$  Gibbs serbest enerjisinin negatif değerler gösterdiği belirlenmiştir. Bunun yanında  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  nin değerleri pozitifdir. Sonuç olarak mevcut araştırma, reaktif siyah-5 in saf kil ile adsorpsiyonunda uygun bir adsorban olduğu saptanmıştır. Devam eden süreçte, bu çalışmada elde edilen bilgiler ışığında farklı killer ve boyar maddelerle de adsorpsiyon çalışmalarının sürdürülmesi planlanmaktadır.

### Destek ve Teşekkür

Bu çalışma, Salih Alkan danışmanlığında Burcu Adıyaman tarafından tamamlanan "Kaolin üzerine Reactive black 5 adsorpsiyonunun araştırılması" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir (Tez No. 827602).

### Yazar Katkısı

*Salih Alkan*, uygulamaları ve analizleri yaptı ve denemeyi yürüttü. *Burcu Adıyaman*, uygulamaların yapılması ile verilerin istatistiksel analizleri gerçekleştirdi. *Hasan İlhan*, grafik çizimlerinin yapılmasını takip etti.

### Etik

Bu makalenin yayınlanmasıyla ilgili herhangi bir etik sorun bulunmamaktadır.

### Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını belirtmektedir.

### ORCID

*Salih Alkan*  <https://orcid.org/0000-0003-0552-085X>

*Burcu Adıyaman*  <https://orcid.org/0000-0002-5149-5758>

*Hasan İlhan*  <https://orcid.org/0000-0002-4475-1629>

### Kaynaklar

- Alkan, S., Çalışkan, M., İrende, I. ve Kul, A. R. (2018). Adsorption equilibrium and thermodynamics of diatomite (Çaldıran/Van) on some textile dyes. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 40(3). <https://jcsp.org.pk/issueDetail.aspx?aid=014d8502-1439-4acd-9434-31b1e1b18b33>
- Chaisena, A. ve Rangriwatananon, K., (2004). Effects of thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of lampang diatomite. *Suranaree Sci.*, 11, 289-299. <https://ird.sut.ac.th/journal/sist/#/los/manuscript/1832>
- Chekwube, N. ve Dominic, O. O. (2017). Crystal violet adsorption onto kolanut pod husk activated carbon; isotherm, kinetic, and thermodynamics studies. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 35(3), 411-426. <https://dergipark.org.tr/en/pub/sigma/issue/65516/1017944>
- Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Sogut, E. G. ve Alcabey, I. (2011). Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*, 193, 27-36. <https://dergipark.org.tr/en/pub/sigma/issue/65516/1017944>
- Dabrowski, A., (2001). Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Elkady, M. F., Ibrahim, A. M. ve Abd El-Latif, M. M. (2011). Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 278(1-3), 412-423. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.063>
- Freundlich, H. (1926). Colloidal and capillary chemistry. Methuen and Co., Ltd
- Grim, R.E., (1968). Clay mineralogy. *Science*, 135(3507), 890-898. <https://doi.org/10.1126/science.135.3507.890>
- Gu, X. ve Evans, L. J. (2008). Gu, X., & Evans, L. J. (2008). Surface complexation modelling of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) adsorption onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 267-276. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.032>
- Hameed, B.H. (2009). Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non - conventional low-cost adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 162, 344-350. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.045>

- Ho, Y.S., (1995). Adsorption of heavy metal from waste streams by peat. [PhD thesis, University of Birmingham]
- Hoseinzadeh, E., Rahmanie, A. R., Asgari, G., McKay, G. ve Dehghanian, A. R. (2012). Adsorption of acid black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires: Kinetic and equilibrium studies. *71(10)*, 682-689. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/14846>
- Isiuku, B. O., Iwu, J. C., Emeagwara, D. C. ve Ibe, F. C. (2019). Adsorption performance of acid-activated carbon derived from gmelina arborea in batch removal of methyl violet from aqueous solution. *Journal of chemical society of Nigeria*, *44(1)*. <https://journals.chemsociety.org.ng/index.php/jcsn/article/view/255>
- Itodo A.U., Abdulrahman F.W., Hassan L.G., Maigandi S.A., (2010). Intraparticle diffusion and intraparticulate diffusivities of herbicide on derived activated carbon. *Researcher*, *2(2)*, 74-86 [https://www.sciencepub.net/researcher/research0202/09\\_2341\\_Itodo\\_research0202\\_74\\_86.pdf](https://www.sciencepub.net/researcher/research0202/09_2341_Itodo_research0202_74_86.pdf)
- Kul.A.R. ve Çalışkan. N., (2009). Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Zn(II) ions onto Natural and Activated Kaolinites. *Adsorption Science & Technology*, *27(1)*, 85-105. <https://doi.org/10.1260/026361709788921632>
- Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, *40(9)*, 1361-1403. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>
- Novakovic, T. Rozic, L. Petrovic, S. ve Rosic, A. (2008). Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments, *Chem. Eng. J.*, *137(2)* 436–442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.003>
- Rachida Mendil ve Nouredine Nasrallah (2021). Effect of the synthesis pH, the nature of the divalent cations and the metal salt concentration on the formation of layered double hydroxides for removal of cochineal red a dye from aqueous solutions. *Journal of Chemical Research January*. *46(1)*, 1-9. <https://doi.org/10.1177/17475198211060533>
- Sankaya, Y., Ulusoy, H. ve Bozdoğan, İ., (1987). Magnezit ve dolomitli bir kilin adsorplama özellikleri üzerine ısı aktivasyonunun etkisi. III. *Ulusal Kil Sempozyumu, Bildirileri Kitabı*, 161-167. ODTÜ, Ankara.
- Stathi, P. Litina, K. Gournis, D. Giannopoulos, T.S. ve Deligiannakis, Y. (2007). Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation, *J. Colloid Interface Sci.* *316 (2)* 298–309. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.078>
- Temkin, M. J. ve Pyzhev, V., (1940). Recent modifications to langmuir isotherms. *Acta Physiol. Chem. USSR*, *12*, 217-222. <https://sid.ir/paper/608793/en>
- Wise, D., (1994). Wise, D. (1994). Remediation of hazardous waste contaminated soils (1st ed.). Routledge. <https://doi.org/10.1201/9780203740880>
- Yavuz, Ö. ve Aslan, H. (2002). Removal of cadmium from aqueous solution by natural and thermally activated kaolinite. *Fresen. Environ. Bull.*, *11(4)*, 194-197. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20023068133>