

Metil Kırmızısının Silikajel Üzerindeki Çözeltilen Adsorpsiyonu: Denge İzotermi Ve Kinetik İncelemeler

İbrahim GÖZETEN¹, Ali SAVRAN¹

¹Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye
✉: ibrahim6349@hotmail.com

Geliş (Received): 07.11.2018

Düzenleme (Revision):19.11.2018

Kabul (Accepted): 20.11.2018

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltilen metilen kırmızısının uzaklaştırılmasıdır. Bu çalışmada adsorban olarak silikajel kullanılmıştır. Farklı pH'larda (2, 3, 4, 7, 10) 20 mg adsorban ile çalışmalar yapılmıştır. Deneysel veriler, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DKR), Temkin ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemleri kullanılarak analiz edilmiş ve bu denklemlerin sabitleri belirlenmiştir. 20 mg/L'lik boya çözeltilerinin Langergren yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız denklemlerine uygunluğu denenmiştir. Termodinamik parametrelerden adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0), Gibbs serbest entalpisi (ΔG^0) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS^0) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, elde edilen veriler adsorpsiyonun fiziksel, ekzotermik ve kendiliğinden yürüyen bir olay olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Boyar Madde, Metilen Kırmızısı, İzoterm, Kinetik, Silika jel.

Adsorption of Methylene Red in Solution on Silica Gel: Equilibrium Isotherm and Kinetic Studies

ABSTRACT

The aim of this study was to remove methylene red from the aqueous solution. In this study, silicagel was used as adsorbent. The experiments were made with 20 mg adsorbents at different pH (2, 3, 4, 7, 10). The experimental data were analyzed using Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DKR), Temkin ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) isotherm equations and the constants of these equations were determined. The suitability of 20 mg/L dye solution to Langergren pseudo-first order and pseudo-second order rate equations were tested. Thermodynamic parameter such as change of free energy, enthalpy and entropy of adsorption were calculated. As a result, the data obtained indicated that adsorption is a physical, exothermic and spontaneous.

Keywords: Dyestuff, Methyl Red, Isotherm, Kinetic, Silica gel

GİRİŞ

Metil kırmızısı, su, eter etanol ve silika jel asetik asitte çözülen mono-azo anyonik boyadır. Bu boya genellikle tekstil ve diğer endüstrilerde kullanılmaktadır. Metil kırmızı gözlere, deriye ve sindirim sistemine zarar vermektedir [1]. Boya uzaklaştırmada oksidasyon [2], elektrokoagülasyon/elektrodiyaliz [3], fotokataliz [4], ters ozmoz/nano filtrasyon [5] gibi birçok yöntem kullanılabilir. Ancak, bu yöntemler oldukça pahalı olduğu için kullanım alanı oldukça sınırlıdır. Sulu ortamlardan boya uzaklaştırmak için adsorpsiyon çok kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemin yaygın olarak kullanılma sebepleri; deneysel işlemin kolay yapılabilmesi, verimlilik, düşük maliyet ve gerektiğinde adsorplayıcı maddenin yeniden kullanılabilmesidir [6]. Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [7].

Silika gel, silikanın gözenekli ve amorf halidir. Silisyum ve oksijenin gözeneklerde düzensiz bir şekilde üç boyutlu hareketi söz konusudur. Bu materyal; termal ve kimyasal stabiliteye sahip, düşük maliyetli, tekrar kullanılabilir özellikli, şişme direnci ve seçicilik özelliği olan bir maddedir [8]. Silika jel yüzeyindeki –

OH grupları katyonik boya adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Sulu çözeltilen metil kırmızısını uzaklaştırmak için birçok materyal kullanılabilir. Bu çalışmada yüksek yüzey alanı ve ucuz materyal olması dikkate alınarak silika jel üzerinde adsorpsiyon incelenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada 0.038 mm tanecik boyutunda silikajel adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen adsorban deneylerden önce desikatörde muhafaza edilmiştir. Adsorbat olarak kullanılan metil kırmızı (Sigma) öncelikle 1000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çözeltiler stok çözeltilen seyreltilerek hazırlanmıştır. Adsorpsiyon izotermelerini tespit çalışmaları 10-50 mg/L derişim aralığında oda sıcaklığında, 2, 3, 4, 7 ve 10 pH değerleri kullanılarak yapılmıştır. Kinetik çalışmalarda ise 20 mg/L'lik çözeltiler kullanılmıştır. Her bir adsorpsiyon işlemi her derişimden 10'ar ml çözelti alınıp uygun zamana kadar 20 mg adsorban madde ile karıştırılarak yapılmıştır. Santrifüjle ayrılan çözeltilerde adsorlanmadan kalan madde miktarı UV-Vis

spetrometresi (Hitachi model) kullanılarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon olayının sıcaklıkla değişimini saptamak için 25 °C ve 40 °C'ler de denemeler yapılmıştır. Adsorpsiyon olayı sonucu dengedeki adsorplanan madde miktarı, q_e , aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

Bu denklemde, C_0 ve C_e (mg/L) sırasıyla boyanın çözeltideki başlangıç ve denge derişimidir. V çözeltinin hacmi (L), W ise kullanılan adsorbentın kütlesidir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon denemelerinde elde edilen deneysel verilerin hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu önemlidir. Adsorpsiyon izoterm denklemleri adsorpsiyon olayı hakkında fikir verdiği için bu tür çalışmalar yapılmaktadır [9]. Bu incelemede 25 °C ve 40 °C sıcaklıkta adsorpsiyon izotermiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon izoterm denklemlerinden Langmuir izotermi; adsorbent yüzeyinin tamamen aynı olduğunu, adsorpsiyonun adsorbent üzerinde tek tabaka halinde tutulduğunu ve adsorbent yüzeyindeki enerji dağılımında homojen olduğunu kabul etmektedir. Bu izoterm dengedeki katı ve sıvı fazdaki madde derişimleri arasındaki ilişkiyi açıklamakta önemli oranda kullanılan bir denklemdir [10]. Freundlich izotermi çok tabakalı tersinir heterojen adsorpsiyonu açıklar. Heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ısı ve afiniteninde eşdeğer olmadığını belirtir [11]. Dubinin-Kagener-Radushkevich (DKR) izotermi adsorbentteki gözeneklerin dolma mekanizmasını aydınlatır ve adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olup olmadığı hakkında fikir verir [12]. Temkin izotermi adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon artışıyla moleküllerin ısısındaki azalışı açıklamaktadır.

Maksimum bağlanma enerjisi olacak şekilde bağlanma enerjisinin uniform olarak dağıldığını belirtmektedir [13]. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi çok tabakalı adsorpsiyon için geliştirilen bir denklemdir.

Langmuir İzotermi

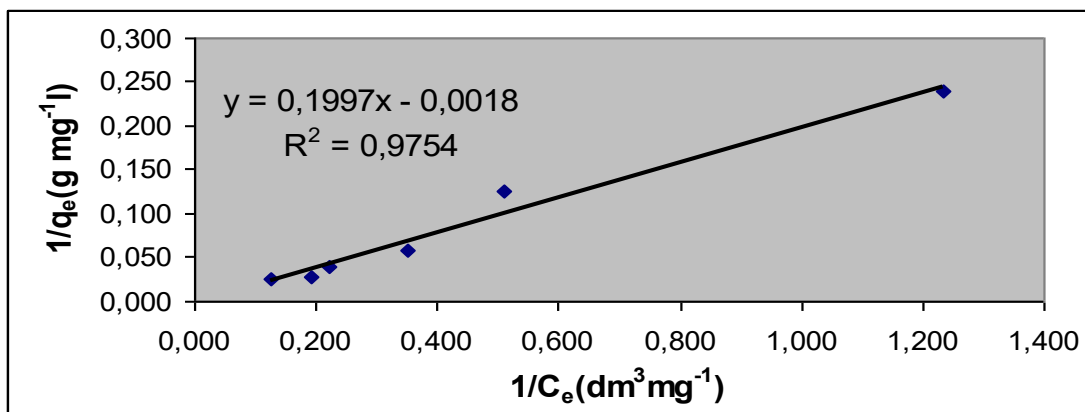
Langmuir izotermi Adsorpsiyon dengesiyle ilgili olayları açıklamak için kullanılan bir denklemdir. Bu izoterm çözeltiden adsorpsiyonla ilgili lineer denklemi aşağıdaki gibi verilmektedir [14]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

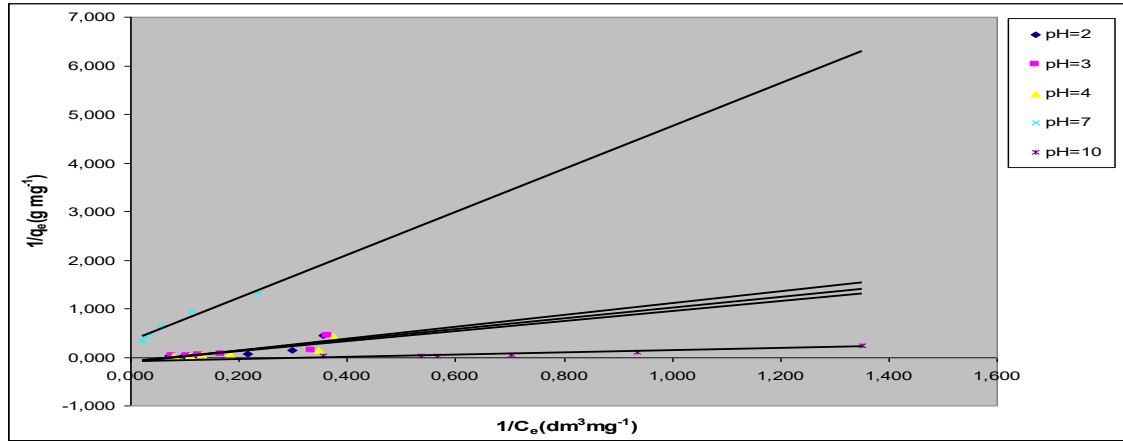
Bu denklemde, q_e dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini, C_e dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünür derişimini (mg/L), K_L ise Adsorpsiyon ısısıyla ilgili bir değeri göstermektedir. Bu izotermle adsorpsiyonu değerlendirmek için Webber ve Chakravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma sabiti olarak R_L kullanılır. Matematiksel ifadesi denklem 3'deki gibi olan bu faktörün değeri 0-1 arasında olursa olayın bu izoterm uydugu kabul edilmektedir. Sıfırdan küçük değerler ise izoterm uyum olmadığını göstermektedir [15].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

25 °C'de çeşitli pH'da ve 40 °C'de pH 7'de Langmuir izotermiyle ilgili veriler şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Adsorpsiyon izoterminin sabitleriyle ilgili veriler ise tablo 1'de verilmektedir. Tablo 1'de verilen doğru denklemleri incelendiğinde kaymalarının negatif olduğu gözlenmektedir. Bu veriler, bazı pH'da uydun ilgileşim (R^2) değerleri elde edilse bile makul olabilecek Langmuir izoterm sabitlerini belirleme imkânını vermemektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon olayının Langmuir izotermiyle açıklaması yapılamamaktadır.



Şekil 1. 40 °C sıcaklıkta silikajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir izotermi (pH=7).



Şekil 2. Çeşitli pH’da silicajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir izotermi (25 °C).

Tablo 1. Çeşitli pH’larda silicajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir izoterm parametreleri

T(°C)	pH	qm(mg g ⁻¹)	KL(dm ³ mg ⁻¹)	RL	R ²	DENKLEM
40	7	-55.5556	-0.0090	1.8182	0.9754	y=0.1997x-0.018
25	2	-9.6154	-0.0854	-0.3058	0.7264	y=1.2179x-0.104
25	3	-11.4811	-0.0795	-0.3361	0.7136	y=1.096x-0.0871
25	4	-11.7371	-0.0831	-0.3170	0.7008	y=1.0257x-0.0852
25	7	-14.6413	-0.3152	-0.0678	0.9563	y=0.2167x-0.0683
25	10	-11.4548	-0.3858	-0.0547	0.9516	y=0.2263x-0.0873

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermine doğrusal ifadesi aşağıdaki şekilde verilmektedir [16]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

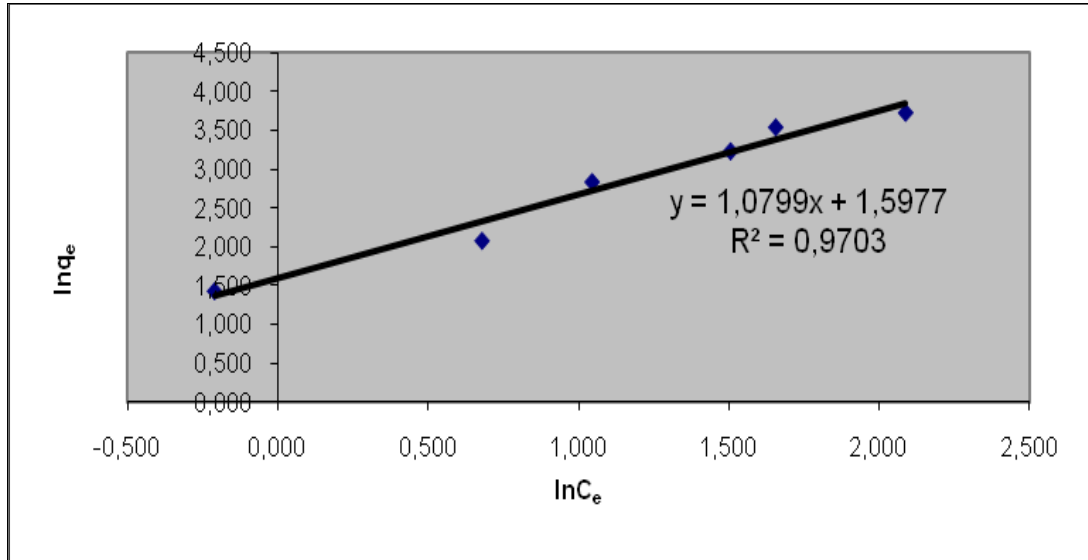
Bu denklemde, K_F adsorbent adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili bir sabit (L/g), C_e dengede adsorplanmadan çözeltilde kalan çözünmüş derişimi (mg/L), q_e dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), n ise adsorpsiyon şiddetiyle ilgili bir sabittir. n değerinin 1’den büyük olması adsorpsiyonun bu izoterm uyuğunun göstergesi olarak kabul

edilebilir [17]. 0-1 arasındaki n değerleri de genellikle bu izoterm için uygun değer olarak kabul edilebilir. Freundlich izotermine grafikleri şekil 3 ve 4’de verilmiştir. Bu izotermine sabitleriyle ilgili veriler ise tablo 2’de verilmiştir.

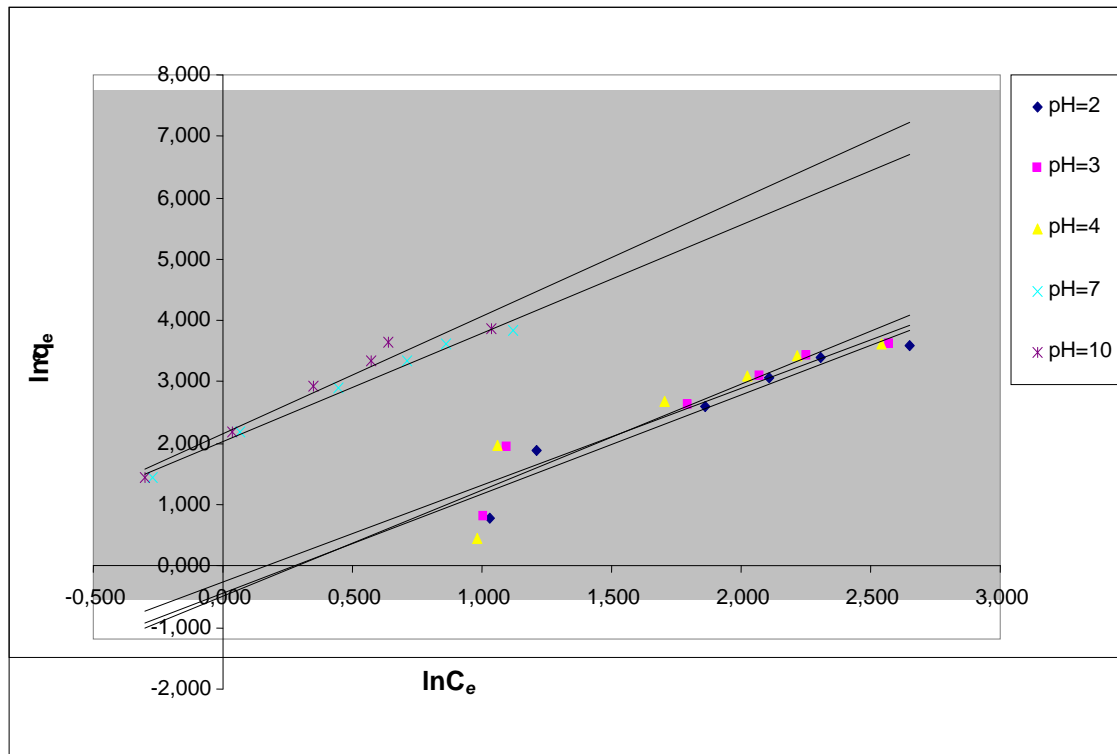
Tablo 2’deki veriler incelendiğinde en yüksek korelasyon katsayısı (R^2) değerinin (0.9873) 25 °C, pH 7’de verilen değer olduğu görülmektedir. Freundlich izotermine sabitlerinden n ’nin 0-1 arası değerleri de adsorpsiyonun bu izotermle izah edilebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili sabit olan adsorpsiyon kapasitesi (K_F) maksimum değeri pH 10’da vermektedir.

Tablo2. Çeşitli pH’larda silicajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Freundlich izoterm parametreleri

T(°C)	pH	K _F (dm ³ g ⁻¹)	n	R ²	DENKLEM
40	7	4.9416	0.9260	0.9703	y=1.0799x+1.5977
25	2	0.6417	0.6202	0.9232	y=1.6125x-0.4436
25	3	0.7745	0.6333	0.8994	y=1.5789x-0.2551
25	4	0.6179	0.5806	0.8412	y=1.7224x-0.4814
25	7	7.6255	0.5667	0.9873	y=1.7645x+2.0315
25	10	8.6486	0.5235	0.9555	y=1.9110x+2.1574



Şekil 3. 40⁰C sıcaklıkta silikajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Freundlich izotermi.



Şekil 4. Çeşitli pH' larda silikajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Freundlich izotermi(25 ⁰C).

Dubinin-Kagener-Radushkevich (DKR) İzotermi

Dubinin-Kagener-Radushkevich (DKR) izotermi çözeltilerden adsorpsiyonla ilgili lineer ifadesi aşağıdaki gibi verilmektedir [18]:

$$q_e = q_m \exp(-K_{DKR} \varepsilon^2) \quad (5)$$

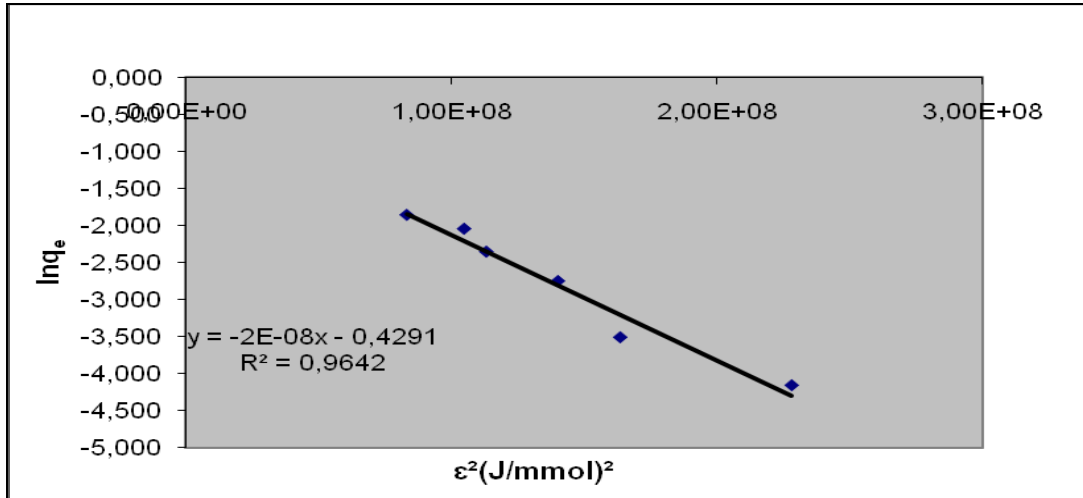
Bu denklemde, q_e dengede birim adsorptörün başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_m dengede

adsorbentün birim kütlesi başına maksimum adsorplanan madde miktarı (mmol g^{-1}), K_{DKR} Dubinin-Kagener-Radushkevich adsorpsiyon kapasitesi ($\text{mmol}^2 \text{kJ}^{-2}$), E ise adsorpsiyon enerjisini (kJ mol^{-1}) ifade etmektedir. Bu izoterm denkleminde yararlanarak Adsorpsiyon enerjisi aşağıdaki ifadeden hesaplanabilir. Bu denklemle hesaplanacak olan adsorpsiyon enerjisi (E) değerlerinin 8'den küçük olması fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir [19].

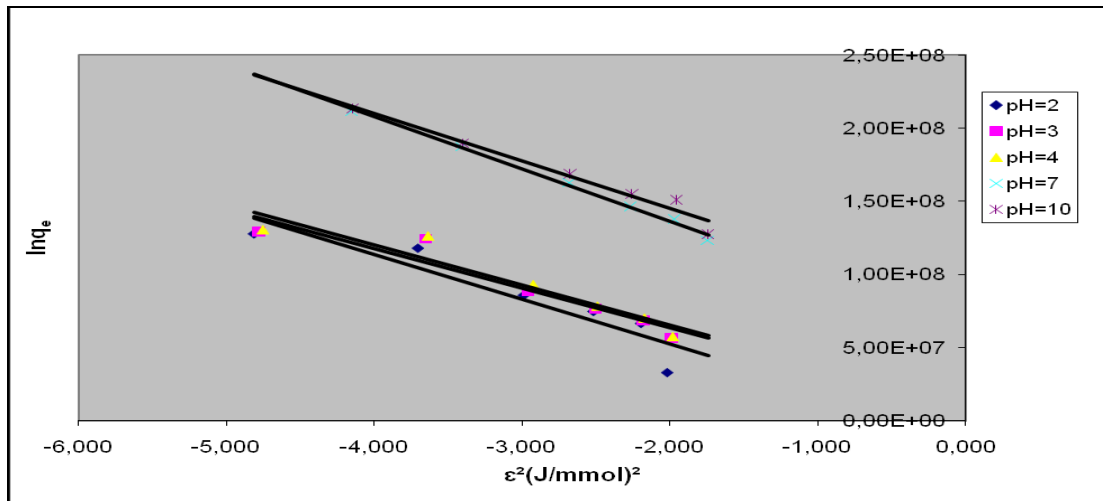
$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DKR}}} \quad (6)$$

Bu denklemde ε değeri ise $\varepsilon = RT \ln(1/C_e)$ formülünden belirlenmiştir.

Metilen kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili hesaplamalar ise tablo 3'te verilmiştir. izoterm grafikleri şekil 5 ve 6'da; sabitlerle ilgili



Şekil 5. 40 °C sıcaklıkta silikalajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Dubinin- Kagener Radushkevich (DKR) izotermi.



Şekil 6. Çeşitli pH' lardasilikalajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Dubinin- Kagener-Radushkevich (DKR) izotermi (25 °C).

Tablo 3 incelendiğinde 3.857-5.439 kJ/mol aralığında değişen adsorpsiyon enerjisi (E) değerleri adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısı (R^2) değerleri de (0,8657-0,9684) izoterm modelinin geçerliliğini göstermektedir.

Tablo 3. Çeşitli pH' lardasilikalajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Dubinin- Kagener-Radushkevich (DKR) parametreleri

T(°C)	pH	q _m (mmol g ⁻¹)	K _{DKR} (mmol ² kJ ⁻²)	E(kJ mol ⁻¹)	R ²	DENKLEM
40	7	0.6511	1.69.10 ⁻⁸	5.439	0.9642	y=-1.69.10 ⁻⁸ x-0,42
25	2	0.5162	2.82.10 ⁻⁸	4.210	0.8657	y=-2.82.10 ⁻⁸ x-0.66
25	3	1.0324	3.36.10 ⁻⁸	3.857	0.9108	y=-3.36.10 ⁻⁸ x+0.03
25	4	1.0728	3.30.10 ⁻⁸	3.892	0.9063	y=-3.30.10 ⁻⁸ x+0.07
25	7	5.9793	2.78.10 ⁻⁸	4.240	0.9939	y=-2.78.10 ⁻⁸ x+1.78
25	10	10.0412	2.99.10 ⁻⁸	4.089	0.9684	y=-2.99.10 ⁻⁸ x+2,31

Temkin İzotermi

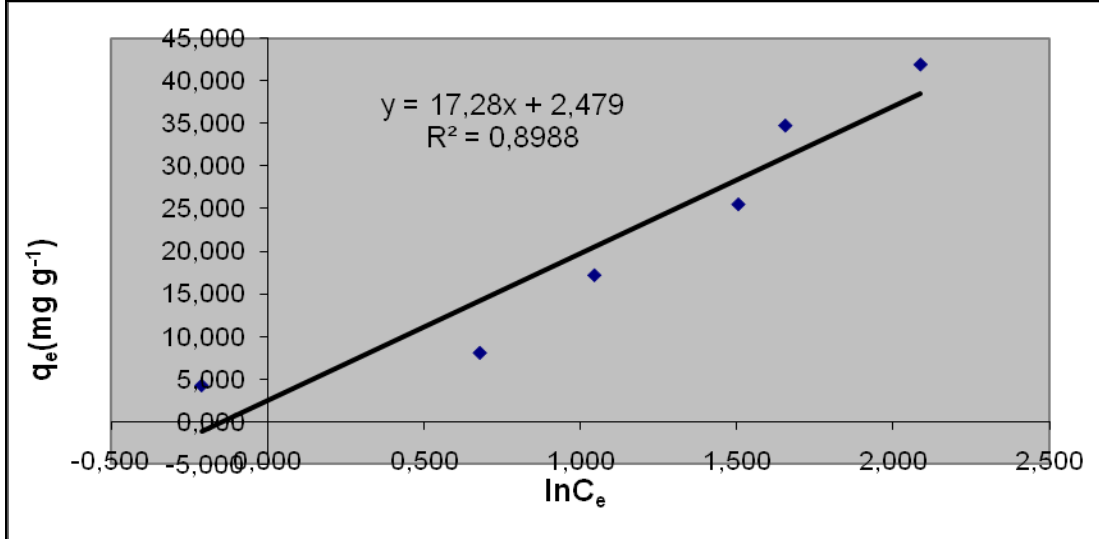
Temkin izotermının çözümlenmiş adsorpsiyonla ilgili doğrusal ifadesi denklem 7’de verilmektedir(20):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (7)$$

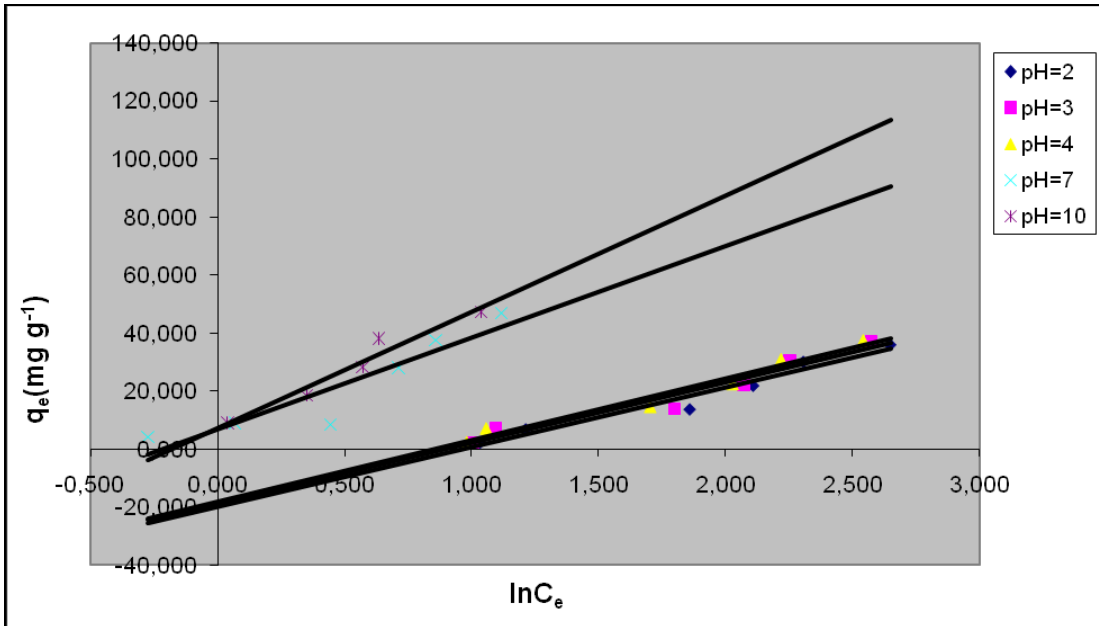
Bu denklemde, q_e dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e dengede adsorplanmadan çözümlenmiş kalan çözümlenmiş derişimi (mg/L), b_T adsorpsiyon ısılarıyla ilgili bir sabiti (kJ/mol), A_T ise adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili bir sabiti (L/g) göstermektedir. Temkin izotermiyle ilgili veriler tablo 4’te, izoterm grafikleri ise şekil 7 ve 8’de verilmiştir.

Tablo 4. Çeşitli pH’larda silikajel üzerinde metil kırmızısı çözümlerinin adsorpsiyonu ile ilgili Temkin parametreleri

T(°C)	pH	A_T (L/g)	b_T (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
40	7	1.1543	150.595	0.8988	$y=17.280x+2.479$
25	2	0.3798	120.763	0.9586	$y=20.516x-19.864$
25	3	0.4079	119.148	0.9494	$y=20.794x-18.64$
25	4	0.4257	116.850	0.9652	$y=21.203x-18.11$
25	7	1.2456	78.424	0.8536	$y=31.592x+6.9364$
25	10	1.1911	61.607	0.9541	$y=40.216x+7.034$



Şekil 7. 40 °C sıcaklıkta silikajel üzerinde metil kırmızı çözümlerinin adsorpsiyonu ile ilgili Temkin izotermi.



Şekil 8. Çeşitli pH’larda silikajel üzerinde metil kırmızısı çözümlerinin adsorpsiyonu ile ilgili Temkin izotermi (25°C).

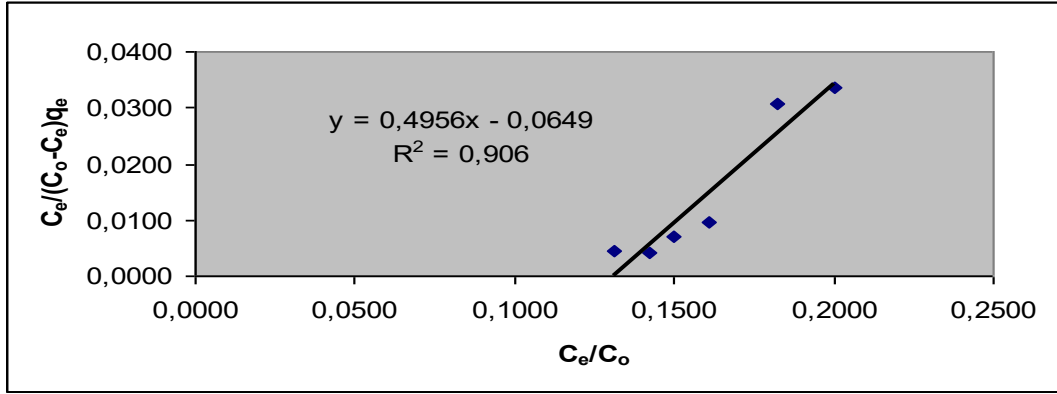
Tablo 4'te gözlenen en büyük adsorpsiyon ısı kapasitesi (b_T) değeri 40 °C olup bu veri sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun ısısının arttığını göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan adsorpsiyon kapasitesinin (A_T) en büyük değeri 25 °C 'de (pH 7) elde edilmiştir. Bu verilerin adsorpsiyonun ekzotermik olduğuyla ilgili destek bilgileri kuvvetlendirmektedir.

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzotermi

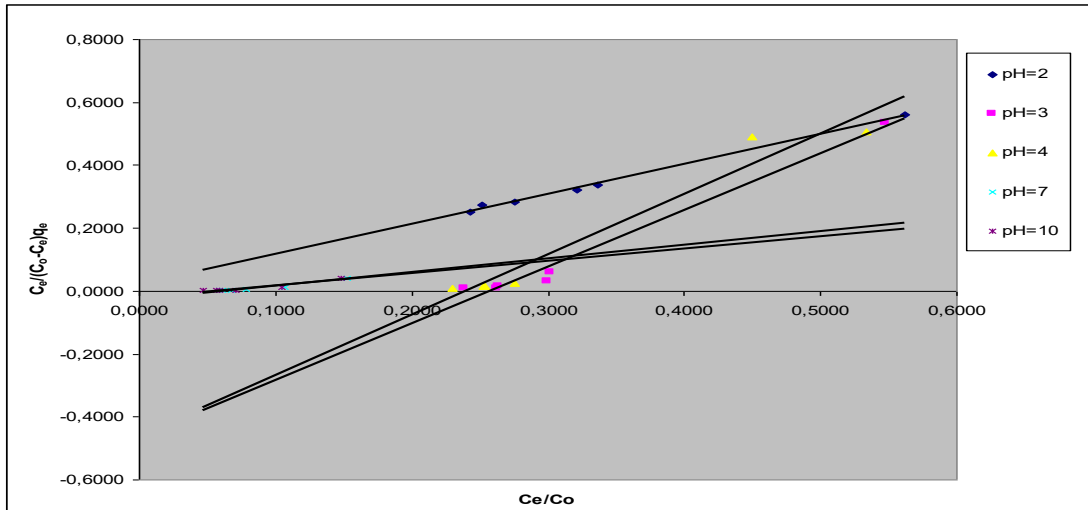
Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izoterminden adsorpsiyonla ilgili lineer matematiksel denklem ve izoterm şekli 9 ve 10' da verilmiştir [21].

$$\frac{C_e}{[(C_0 - C_e)q_e]} = \frac{1}{kq_m} + \frac{k-1}{kq_m} \cdot \frac{C_e}{C_0} \quad (8)$$

Bu denklemde k; yüzeyle etkileşim enerjisini açıklayan bir sabiti (L/mg), C_0 adsorbanın tek tabakasının doygunluk derişimini (mg/L) ve q_m teorik doyma kapasitesini (mg/g) göstermektedir. Tablo5 incelendiğinde korelasyon katsayılarının (R^2) değerleri adsorpsiyonu BET izotermi ile açıklanabilirliği büyüklükte olmasına karşın elde edilen negatif değerler bu izoterm verileriyle sağlıklı bir değerlendirme yapma imkanını ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 9. 40 °C sıcaklıkta silikajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi.



Şekil 10. Çeşitli pH' da silikajel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi (25 °C).

Tablo 5. Çeşitli pH' lar da silika jel üzerinde metil kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyonu ile ilgili Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi parametreleri

T(°C)	pH	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	$k (\text{L mg}^{-1})$	R^2	DENKLEM
40	7	2.3218	-6.6364	0.9060	$y=0.4956x-0.0649$
25	2	48.3092	0.9798	0.9953	$y=-0.9564x+0.0211$
25	3	7.4683	-2.8837	0.9796	$y=1.8032x-0.4643$
25	4	0.6849	-3.1605	0.9549	$y=1.9188x-0.4612$
25	7	-2.4728	15.1461	0.9491	$y=-0.4311x-0.0267$
25	10	2.7012	-17.4623	0.9332	$y=0.3914x-0.0212$

Kinetik İncelemeler

Kinetik çalışmalar çözültiden adsorbent yüzeyine göç eden adsorplanan maddenin adsorpsiyon dengeye gelene kadar ki süreçteki mekanizmayı anlamamızı sağlamaktadır.

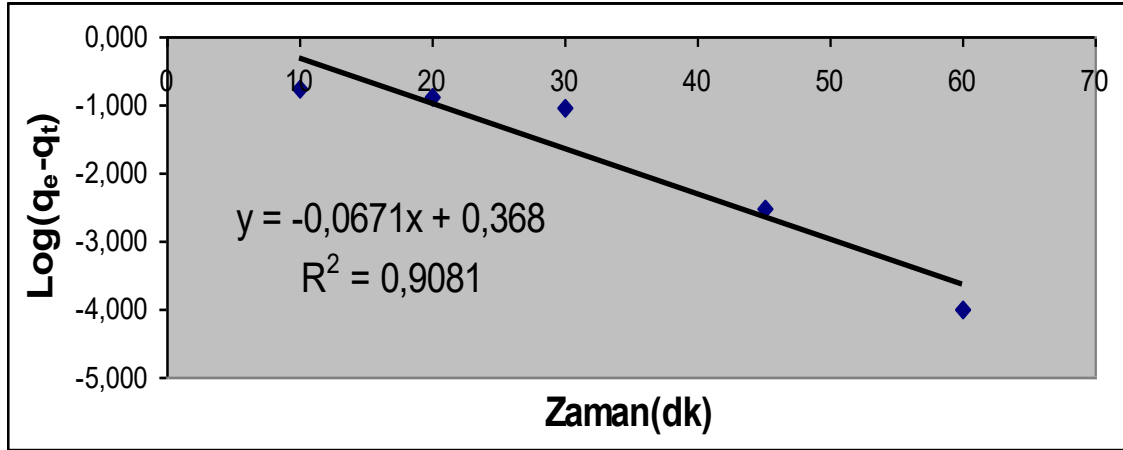
Lagergren Yalancı Birinci Derece Kinetik Denklemi

20 mg/L metil kırmızısı çözültisinden 10 ml alınarak denge zamanı kurulana kadar 20 mg silikajel üzerinde karıştırılmasıyla ve denge zamanına kadar belli sürelerde alınan numunelerin analizleri yapılarak elde

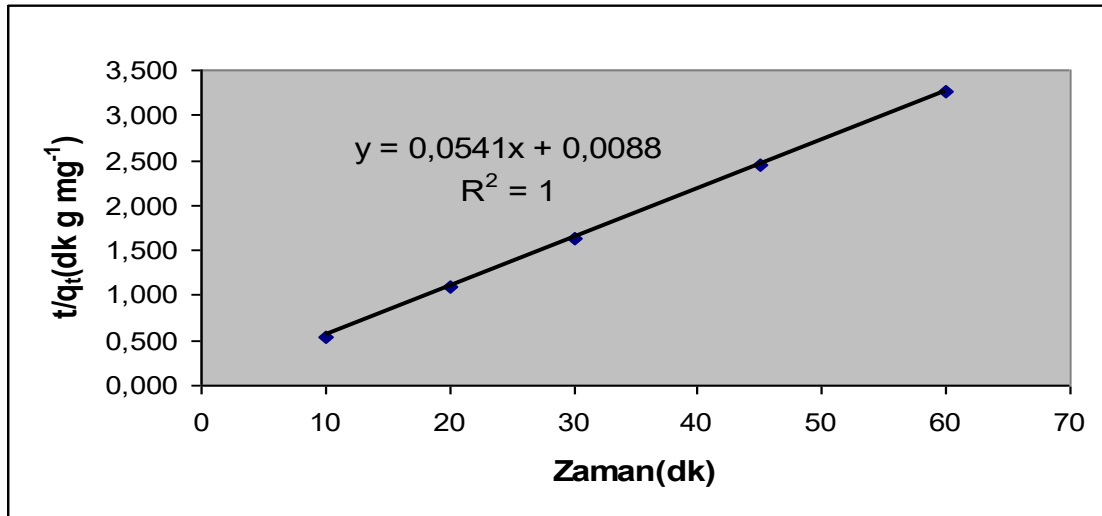
edilen adsorpsiyon verilerinin Lagergren denklemine göre veriler hesaplanıp değerlendirilmesiyle oluşturulan grafik aşağıda verilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (9)$$

Yukarıda verilen Lagergren [22] denkleminin sabitleri incelendiğinde $q_m = 2,3334$ mg/g, k_1 ise $0,1545$ (dk^{-1}) olarak belirlenmiştir. Doğru denklemi ve korelasyon katsayısı (R^2) şekil 11 ve 12’de verilmiştir.



Şekil 11. Silikajel üzerinde 20 mg/L metil kırmızısı çözültisinin adsorpsiyonu ile ilgili Lagergren yalancı birinci derece denkleminin grafiği (25 °C)



Şekil 12. Silikajel üzerinde 20 mg/L metil kırmızısı çözültülerinin adsorpsiyonu ile ilgili yalancı ikinci derece denkleminin grafiği (25 °C).

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Denklemi

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (10)$$

Denklemlerle verilen yalancı ikinci dereceden hız ifadesi [23] ilgili kinetik parametreler saptanırken uygun doğrusal grafik çizilip kinetik denklemin sabitleri belirlenmiştir. Korelasyon katsayısının 1 çıktığı bu incelemeden belirlenen hız sabiti (k_2) $0,0333$ $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$ incelenen derişimde dengede adsorplanan maksimum miktarı gösteren (q_e) $18,4843$ mg/g olarak

hesaplanmıştır. Kinetik hız verilerinin yalancı II. derece denkleme uyduğu korelasyon verilerinden görülmektedir.



SONUÇ

Bu çalışmamızda, ΔG° ile gösterilen Gibbs serbest enerjisinin değerleri $25^\circ C$ 'de $-6,4271$ kJ/mol, $40^\circ C$ 'de ise $-4,4561$ kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Gibbs serbest enerjisindeki negatif değerler adsorpsiyonun kendiliğinden olmaya eğimli olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışıyla azalan değer düşük sıcaklığa eğimli

olduğunu göstermektedir. -34.65 kJ/mol olarak belirlenen entalpi (ΔH^0) değeri ekzotermik olayın olduğunu göstermektedir. -95.7523 J/molK olarak hesaplanan entropinin (ΔS^0) negatif değeri Adsorpsiyon esnasında moleküllerin düzenliliğinin arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak belli başlangıç pH' ları, sıcaklık uygun temas sürelerinde silka jel üzerinde metil kırmızı maddesinin adsorpsiyonuyla ilgili veriler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izotermiyle yapılan hesaplamalarla en uygun adsorpsiyonun olduğu pH'lardaki korelasyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında adsorpsiyon olayının en iyi Freundlich ve DKR izotermi ile izah edileceği belirlenmiştir. Kinetik veriler yalnızca II. derece hız denkleminde uymaktadır. Termodinamik veriler incelendiğinde kendiliğinden yürüyen ekzotermik bir adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir. DKR denkleminde hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E) değerleri de olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

ORCID

İbrahim GÖZETEN  <https://orcid.org/0000-0003-0346-9958>
Ali SAVRAN  <https://orcid.org/0000-0003-2099-727>

KAYNAKÇA

- [1] Badr Y., El-Wahed M.A., Mahmoud M. Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles. 154 245-253, 2008.
- [2] Ercan Ö., Deniz S., Yetimoğlu E.K., Aydın A. Degradation of reactive dyes using advanced oxidation method. Clean: Soil, Air, Water, 43 1031-1036, 2015.
- [3] Sindelar F.W., Silva L.F., Machado V.R., Santos L.C., Stuelp S. Treatment of effluent from the agate Dyeing industry using photo degradation and electro dialysis processes. Sep. Sci. Technol, 50 142-147, 2015.
- [4] Duta A., Visa M. Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash TiO₂ composite. 306 21-30, 2015.
- [5] Nataraj S., Hosamani K., Aminabhavi T. Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. Desalination. 249 12-17, 2009.
- [6] Khan T.A., Dahiya S., Khan E.A. Removal of direct red 81 from aqueous solution by adsorption onto magnesium oxide-coated kaolinite: isotherm, dynamics and thermodynamic studies. Environ. Prog. Sustain. Energy. 36 45-58, 2017.
- [7] Saygı S. Kil Katkılı Poli (Hipe) Adsorban Üzerinde Metil Moru Boyar Maddenin Bilimleri Adsorpsiyonu: Kinetik, İzoterm ve Termodinamik İncelemeler, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [8] Donia M.M., Atia A.A., Al-amrani W.A., El-Nahas A. M. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. 161 1544-1550, 2009.
- [9] Vasanth K.K., Sivanesan S. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. B129 147-150, 2006.
- [10] Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed, Wiley- Interscience, New York, 1997.
- [11] Dabrowski A. Adsorption-from theory to practice. Adv. Colloid Interface (Sci). 93 135-224, 2001.
- [12] Sheha R.R., Metwally E. Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials. 143 354-361, 2007.
- [13] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. 38 2221-2295, 1916.
- [14] Khattri S.D., Singh M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution by natural adsorbent. 6 112-116, 1999.
- [15] Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution. 57 385-471, 1906.
- [16] Mishra G., Tripathy M.A. Critical Review of The Treatment For Decolorization of Dye Wastewater. Biotechnol. (Adv). 9 613-622, 1993.
- [17] Perez M., Torrades F., Domenech X., Peral J.F. Oxidation of Textile Effluents, Water Research. 36 2703-2710, 2002.
- [18] Prado A.G.S., Torres J.D., Faria E.A., Dias S.C.L. Comparative Adsorption Studies Of Indigo Carmine Dye on Chitin And Chitosan, Journal of Colloid and Interface Science. 277 43-47, 2004.
- [19] Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H., Mc Kay G. Adsorption Of Acid Dyes On Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses, Process Biochemistry, 39 693-702, 2004.
- [20] Sulak M.T., Demirbas E., Kobya M. Removal of astrazon yellow 7GL from Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses, Process Biochemistry. 39 693-702, 2006.
- [21] Tsai T., Lai C.W., Su T.Y. Adsorption of Bisphenol-A from Aqueous Solution onto Minerals and Carbon Adsorbats, 2005.
- [22] Vadivelan V., Kumar K.V. Equilibrium, Kinetics, Mechanism and Process Design for The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. J. Colloid Interf. (Sci). 286 90-100, 2005.
- [23] Weber W.J., Morris J.C. Preliminary Appraisal of Advanced Waste Treatment Processes. Water Pollut. (Res). 2 231-24, 1963.