

Sulu Çözeltiden Remazol Brilliant Blue R Gideriminde Kaolin Destekli Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir Kullanımı

Müslün Sara TUNÇ¹

ÖZET: Bu çalışmada, kaolin destekli nano boyutlu sıfır değerlikli demir (K-nZVI) partikülleri kaolin varlığında borhidrür indirgeme metodu ile sentezlenmiş ve sulu çözeltiden Remazol Brilliant Blue R (RBBR) gideriminde kullanılmıştır. RBBR gideriminde çözelti başlangıç pH'ı, K-nZVI dozajı, temas süresi ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi değerlendirilmiştir. Giderim veriminin pH'a bağlı olduğu tespit edilmiş ve RBBR'nin maksimum giderim verimi pH 3'te gerçekleşmiştir. 0.3-1.0 g L⁻¹ dozaj aralığında K-nZVI dozajının artışı ile RBBR giderim verimi artmıştır. 60 dakikalık temas süresinde dengeye ulaşılmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artışı ile giderim verimi azalmıştır. Çalışmada, deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellere uygunluğu da araştırılmış ve bu modellere ait parametreler hesaplanmıştır. K-nZVI ile RBBR adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izoterme uygun olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 200 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, boyar madde giderimi, K-nZVI, izoterm, RBBR

Use of Kaolin-supported Nano-scale Zero-valent Iron for Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution

ABSTRACT: In this study, kaolin supported nano-sized zero-valent iron (K-nZVI) particles were synthesized by borohydride reduction method in presence of kaolin and used for removal of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) from aqueous solution. The effects of solution initial pH, K-nZVI dosage, contact time and initial dye concentration for removal of RBBR were evaluated. The removal efficiency was determined to be pH dependent and the maximum removal efficiency of RBBR was obtained at pH 3. RBBR removal efficiency increased with increasing K-nZVI dosage in the dosage range of 0.3 and 1.0 g L⁻¹. The equilibrium was reached at the contact time of 60 minutes. The removal efficiency decreased with the increase of the initial dye concentration. In this study, the suitability of experimental data to Langmuir and Freundlich isotherm models was also investigated and the parameters of these models were calculated. It was found that RBBR adsorption by K-nZVI was suitable for both Langmuir and Freundlich isotherm. The maximum adsorption capacity was determined as 200 mg g⁻¹.

Keywords: Adsorption, dye removal, K-nZVI, isotherm, RBBR

¹ Müslün Sara TUNÇ (Orcid ID: 0000-0001-9907-0428), Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Müslün Sara TUNÇ, e-mail: saratunc@firat.edu.tr

GİRİŞ

100 000'in üzerinde boya ticari olarak mevcut olup farklı endüstrilerde kapsamlı bir şekilde kullanılmakta ve dünyada yılda 700 000 tondan fazla sentetik boya üretilmektedir (Li ve ark., 2015). Boyalar tekstil, baskı, deri, kağıt, kozmetik ve plastik gibi birçok endüstride yaygın şekilde kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2015). Tekstil endüstrileri fazla miktarda su kullanan ve sonuç olarak fazla miktarda atıksu üreten en büyük endüstri gruplarından biridir (Ghanbari ve ark., 2014). Boyama prosesinde, boyar maddenin yaklaşık % 15'i endüstriyel çıkış suları ile deşarj edilmektedir (Li ve ark., 2015). Dünyada her yıl 70 000 tondan fazla renkli atıksu deşarj edilmektedir (Han ve ark., 2015). Arıtılmamış renkli atıksuları deşarj etmek şüphesiz ki ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Boyar madde içeren atıksular, güneş ışığının suyun derinliklerine ulaşmasını engellemekte ve sucul organizmaların gelişimini olumsuz etkilemektedir (Lin ve ark., 2008; Wang ve ark., 2015). Potansiyel toksisite, karsinogenik ve teratojenik etkilerinden dolayı su ortamlarında boyar maddelerin birikimi insanlar ve diğer canlılar için tehlikeli olmaktadır. Bu nedenle çevreye deşarj edilmeden önce atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi temel olarak gerekli olmaktadır (Wang ve ark., 2015). Ancak, kompleks molekül yapılarından dolayı tekstil endüstrilerden salınan boyar maddelerin arıtılması kolay değildir. Boyar madde giderim verimleri, boyar maddelerin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine ve ayrıca seçilen arıtma teknolojilerine bağlıdır (Abbassi ve ark., 2013).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin yaygın sınıflarından biri reaktif boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler renk tonu çeşitliliğinden, yüksek yaş haslık profillerinden, kolay uygulanabilirliğinden ve parlak renklerinden dolayı tekstil endüstrisinde ağırlıklı olarak pamuk liflerinin yanı sıra yün ve poliamid liflerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan tüm reaktif boyar maddelerin yaklaşık % 60'i azo boyar maddeler olmasına rağmen antrakinin boyar maddeler ve ftalosiyanın boyar maddeler gibi başka reaktif boyar maddeler de kullanılmaktadır. Tekstil atıksularından renk gideriminde çoğu çalışmalar azo boyar maddeler ile yürütülmüştür. Nispeten birkaç çalışma antrakinin boyar maddeler üzerine yürütülmüştür. Bu nedenle, reaktif antrakinin boyar maddeler için etkili ve verimli renk giderim proseslerinin geliştirilmesine gereksinim duyulmaktadır (Epiloto ve ark., 2008).

Literatürde, adsorpsiyon (Dursun ve ark., 2013), koagülasyon-flokülasyon (Riera-Torres ve ark., 2010), membrane filtrasyonu (Capar ve ark., 2006; Liu ve ark., 2011), biyolojik arıtma (Sahinkaya ve ark., 2013) ve oksidasyon (Panizza ve Cerisola, 2009) gibi çeşitli arıtma teknolojileri atıksulardan boyar maddenin gideriminde kullanılmıştır. Son yıllarda, boyar madde içeren atıksuların arıtımında yeni bir teknoloji olan nano boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI) teknolojisine ilgi gittikçe artmaktadır (Wang ve ark., 2015). Yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek reaktivite ve nispeten düşük maliyetinden dolayı, nZVI; klorlu organik bileşikler (Liu ve ark., 2005), antibiyotik (Fang ve ark., 2011; Chen ve ark., 2012; Hanay ve Türk, 2015), ağır metal (Karabelli ve ark., 2008), boyar madde (Fan ve ark., 2009) ve fosfat (Almeelbi ve Bezbaruah, 2012) gibi çeşitli kirleticilerin gideriminde kullanılmıştır. Bununla birlikte, nZVI partikülleri bir araya toplanma eğilimindedir. Bu durum nanopartiküllerin etkili yüzey alanını önemli ölçüde azaltabilmekte ve böylece önemli ölçüde azalan reaktiviteye neden olmaktadır (Sun ve ark., 2013). nZVI partiküllerini dağıtmak için rektorit (Luo ve ark., 2013), bentonit (Xi ve ark., 2011), kaolin (Zhang ve ark., 2010), zeolit (Lee ve ark., 2007), paligorskit (Frost ve ark., 2010), reçine (Ponder ve ark., 2000) ve diğerleri gibi çeşitli materyallerin kullanımı önerilmiştir. Kaolin kimyasal olarak stabil, ucuz ve nZVI için uygun bir destek malzemesidir (Zhang ve ark., 2010).

Bu çalışmada, kaolin destekli nano boyutlu sıfır değerlikli demir (K-nZVI) ile sulu çözeltiden Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyar madde giderimi araştırılmıştır. Çalışmada K-nZVI ile RBBR giderimi üzerinde başlangıç pH'ı, K-nZVI dozajı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

K-nZVI Partiküllerinin Sentezi

K-nZVI sentezinde kaolin destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezde kaolin kullanılmadan önce 200 mesh bir elekten elenmiş, elekten geçen kısım 100 °C'de 12 saat etüvde kurutulmuş ve kullanımdan önce desikatörde muhafaza edilmiştir. K-nZVI partikülleri kaolin varlığında sodyum borhidrür indirgeme metodu ile sentezlenmiştir. Kaolin ve nZVI'nin ağırlık oranı 1:1'dir. Oksitlenmeyi önlenmek için işlemin başlangıcından sonuna kadar çözeltiye azot gazı uygulanmıştır. K-nZVI, Shi ve ark.'nın (2011) metoduna göre hazırlanmıştır. K-nZVI partiküllerin sentezi 4 boyunlu bir balonda azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. 9.66 g demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dört boyunlu balonda 50 mL'lik etanol/su (4/1, v/v) karışımında çözdürüldükten sonra 2 gr kaolin ilave edilmiş ve azotlu ortam altında 10 dakika sürekli olarak karıştırılmıştır. Daha sonra, azot gazı altında sürekli ve şiddetli bir şekilde karıştırılan bu karışıma sodyum borhidrür çözeltisi ($3.54 \text{ g NaBH}_4 / 100 \text{ mL}^{-1}$) saniyede 1-2 damla ilave edilmiştir. Karışımın rengi kırmızı kahveden açık sarıya ve daha sonra siyaha dönmüştür. NaBH_4 çözeltisinin tamamı ilave edildikten sonra karışım 20 dakika boyunca azotlu ortam altında karıştırılmıştır. Üretilen K-nZVI partiküllerini toplamak için demir partikülleri vakum filtrasyonu kullanılarak hızlı bir şekilde 0.45 µm filtreden geçirilmiş ve K-nZVI partikülleri hızlı bir şekilde 3 kez etanol ile yıkanmıştır (Shi ve ark., 2011). Üretilen K-nZVI partikülleri 50 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kullanımdan önce azot gazı altında muhafaza edilmiştir.

Kesikli Deneyler

Deneylerde boyar madde çözeltisinin gerekli konsantrasyonları, 1000 mg L^{-1} olarak hazırlanan stok RBBR çözeltisi seyreltilerek hazırlanmıştır. Kesikli deneyler sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcıda (Gallenkamp) 150 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Deneyler, 250 mL'lik cam erlenlerde 100 mL'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Erlenlerden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerden K-nZVI'ı ayırmak için numuneler santrifüj cihazında (Nüve NF 800R) 4000 rpm hızında 5 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst kısımdan numune alınıp absorbans değeri UV-Vis Spektrofotometrede (Perkin Elmer Lambda 365) 592 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ı pH metre (Thermo Scientific Orion Star A111) kullanılarak seyreltik sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltilerinin ilavesi ile ayarlanmıştır.

Analitik Metot

Bilinen konsantrasyonlara sahip standart boyar madde çözeltisi kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Deneylerde çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonunu belirlemek için UV-Vis Spektrofotometre kullanılarak 592 nm dalga boyunda çözeltinin absorbans değeri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak boyar madde konsantrasyonu belirlenmiştir.

Denge süresinde K-nZVI birim ağırlığı başına adsorblanan RBBR miktarı Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Burada C_0 (mg L^{-1}) başlangıç RBBR konsantrasyonu, C_e (mg L^{-1}) denge süresinde RBBR konsantrasyonu, V (L) çözelti hacmi ve m (g) ise K-nZVI miktarıdır.

RBBR giderim verimi Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Giderim verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Burada C_t (mg L^{-1}) herhangi bir t süresindeki RBBR konsantrasyonudur.

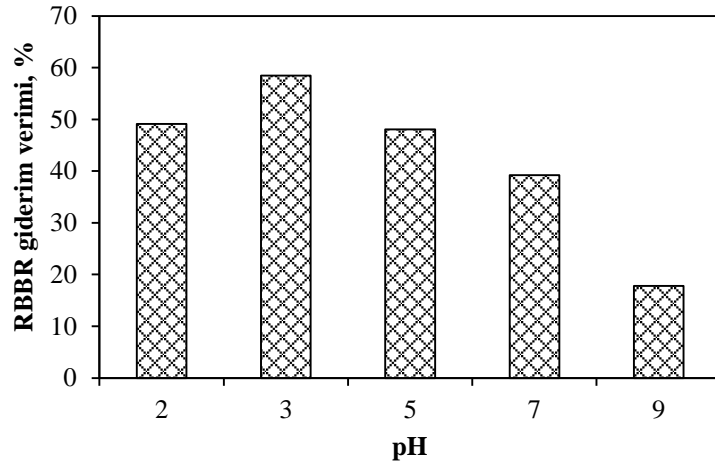
BULGULAR VE TARTIŞMA

Başlangıç pH'nın Etkisi

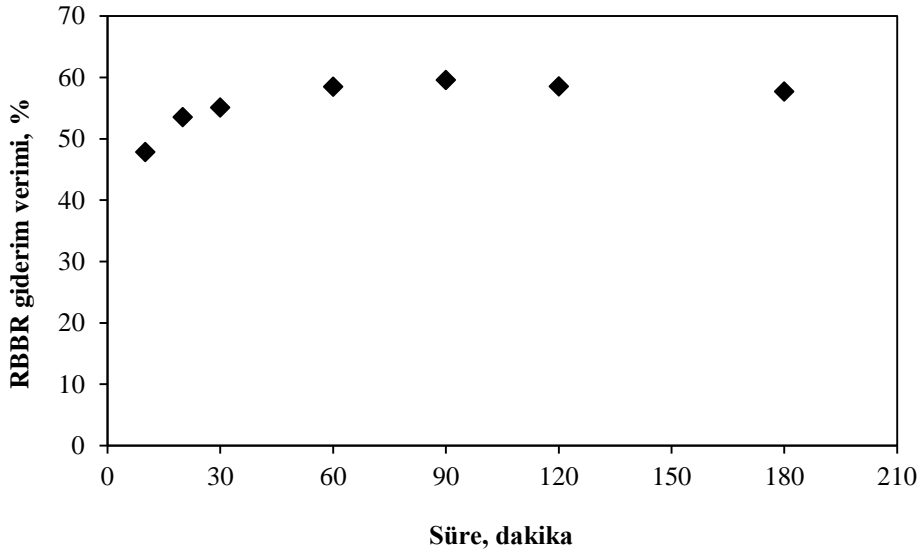
Çözelti pH'ı boyar maddelerin giderim sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Materyalin yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve molekülleri veya demir türleşmesini etkileyerek süreci etkilemektedir (Chen ve ark., 2013). RBBR giderim verimi üzerinde çözelti pH'ının etkisi 2'den 9'a kadar değişen farklı pH değerlerinde araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü üzere pH değeri 3'den 9'a kadar arttırıldığında RBBR giderim verimi % 58.5'den % 18.0'a kadar düşmüştür. Sonuçlardan açıktır ki alkali şartlar, K-nZVI partikülleri ile RBBR giderimi için uygun değildir. Hidroksil iyonu, reaktif bölgeleri işgal eden demir hidroksit oluşumunu önemli derecede arttırdığı için alkali pH aralığında giderim engellenmiştir (Bokare ve ark., 2008; Chen ve ark., 2013). pH 2'de gözlenen giderim veriminin azalması nZVI'nin çözelti içinde çözünmesine ve sonuç olarak boyar madde giderimi için yüzey alanının yetersiz olmasına bağlanabilir (Shu ve ark., 2010). En yüksek giderim verimi pH 3'te elde edilmiştir. Bunun olası nedeni hidrojen iyonunun nZVI'nin korozyonuna katkıda bulunmasıdır (Chen ve ark., 2013). Ayrıca, pH_{ZPC} değeri de esas alınarak K-nZVI ile RBBR giderim verimi üzerinde pH'ın etkisi açıklanabilir. Çözeltinin pH'ı pH_{ZPC}'nin altında ise adsorbent yüzeyi pozitif yüklü olduğu için adsorbent yüzeyi çözeltiden anyonları çekebilmektedir. Ancak çözeltinin pH'ı pH_{ZPC}'nin üzerinde ise adsorbent yüzeyi negatif yüklü olduğu için adsorbent yüzeyi çözeltiden katyonları çekebilmektedir (Çakmak ve ark., 2017). K-nZVI'nin pH_{ZPC} değeri 6.6 olarak bulunmuştur. Çözeltinin pH değeri 6.6'dan düşük olduğunda, K-nZVI'nin yüzeyi pozitif olarak yüklenmekte, bu da K-nZVI yüzeyini anyonik bir boya olan RBBR adsorpsiyonuna uygun hale getirebilmektedir.

Temas Süresinin Etkisi

K-nZVI ile RBBR giderim verimi üzerinde temas süresinin etkisi Şekil 2'de gösterilmiştir. K-nZVI ile RBBR giderimi, temas süresinin ilk 10 dakikasında hızlıca ve daha sonra dengeye ulaşana kadar yavaşça gerçekleşmiştir. RBBR ile K-nZVI yüzeyinin doymasından sonra, giderim verimi sabit kalmıştır. 60 dakikalık sürede dengeye ulaşılmıştır. Adsorbent yüzeyinde çok sayıda boş alan bulunmasından dolayı temas süresinin ilk kademelerinde giderim hızlıca meydana gelmekte, ancak zaman geçtikçe bu alanlar boya molekülleri tarafından işgal edilmekte ve dengeden sonra giderim verimi sabit kalmaktadır (Baghapour ve ark., 2014).



Şekil 1. RBBR giderim verimi üzerinde pH'nın etkisi ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $K\text{-nZVI}=0.5 \text{ g L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, Süre=60 dakika)



Şekil 2. K-nZVI ile RBBR gideriminde temas süresinin etkisi ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $K\text{-nZVI}=0.5 \text{ g L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

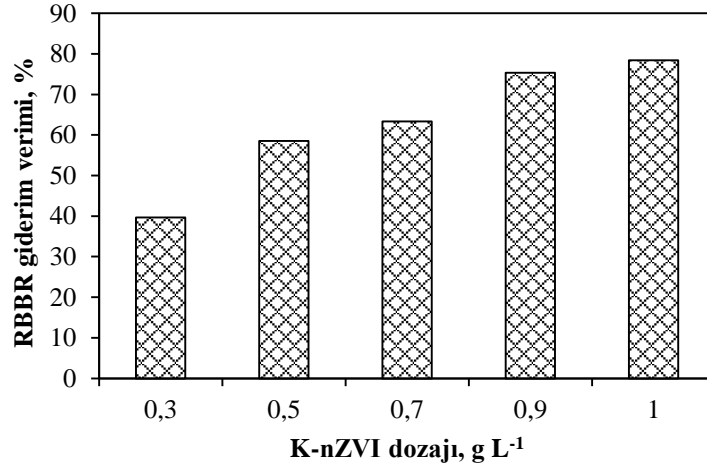
K-nZVI Dozajının Etkisi

RBBR giderim verimi üzerinde K-nZVI dozajının etkisi, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık, 60 dakikalık temas süresi ve pH 3'te 100 mg L^{-1} RBBR boyar madde konsantrasyonuna çeşitli dozajlarda K-nZVI ($0.3\text{-}1.0 \text{ g L}^{-1}$) ilave edilerek araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü üzere 0.3 g L^{-1} 'den 1.0 g L^{-1} 'e kadar K-nZVI dozajı arttırıldığında RBBR giderim verimi % 39.7'den % 78.4'e kadar artmıştır. Bu artış, daha yüksek adsorbent dozu ile sağlanan daha fazla yüzey alanına, dolayısıyla aktif adsorpsiyon bölgelerinin sayısının artmasına bağlanabilir (Çakmak ve ark., 2017).

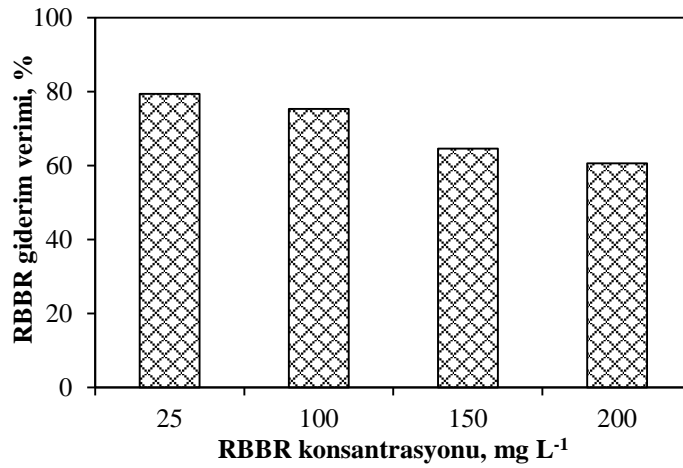
Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Bilindiği üzere başlangıç konsantrasyonu, sulu faz ve katı faz arasında boyar maddenin kütle taşınım dirençlerinin üstesinden gelecek önemli bir sürücü kuvvet sağlamaktadır (Tunc ve ark., 2009). Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 0.9 g L^{-1} K-nZVI dozaj şartında çeşitli konsantrasyonlarda boyar madde çözeltileri kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla RBBR giderim verimi azalmıştır. Yüksek boyar madde konsantrasyonlarında, adsorbentin yüzey aktif bölgelerinin

neredeysse tamamının kaplanmasından dolayı artan boyar madde konsantrasyonu ile boyar madde giderim verimi azalmıştır (Tunc ve ark., 2009).



Şekil 3. RBBR giderim verimi üzerinde K-nZVI dozajının etkisi ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, Süre=60 dakika)



Şekil 4. RBBR giderim verimi üzerinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($\text{pH}=3$, $\text{K-nZVI}=0,9 \text{ g L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, Süre=60 dakika)

Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için yıllar boyunca farklı izoterm modelleri geliştirilmiştir. Mevcut adsorpsiyon izoterm modelleri arasında Langmuir ve Freundlich izotermeleri yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, K-nZVI üzerinde RBBR adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için yaygın şekilde kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri test edilmiştir.

Langmuir model adsorpsiyon bölgelerinin belirli sayısını içeren yüzeyin homojen olduğu ve adsorpsiyonun adsorplanmış moleküller arasında etkileşimler olmaksızın adsorbatın tek tabaka oluşumu yoluyla meydana geldiği varsayımlarına dayanmaktadır (Marković ve ark., 2015). Langmuir izotermin lineer formu Eşitlik 3 ile gösterilmektedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (3)$$

Burada q_e (mg g^{-1}) adsorbent birim ağırlığı başına adsorblanan boyar madde miktarı, K_L (L mg^{-1}) Langmuir sabiti ve q_{max} (mg g^{-1}) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. K_L ve q_{max} değerleri, C_e değerlerine karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek kesim noktası ve eğimden belirlenmiştir.

Langmuir denkleminin bir başka analizi, boyutsuz bir denge parametresi (R_L) temelinde yapılabilmektedir (Demiral ve ark., 2010). Langmuir parametreleri, adsorpsiyon prosesinin uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılabilir. Bunu tanımlamak için Langmuir izoterm için önemli bir parametre olan R_L değeri belirlenmelidir. R_L , Eşitlik (4) ile hesaplanabilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

R_L değeri adsorpsiyon prosesinin karakteristiğini aşağıdaki şekilde ifade etmektedir (Cengiz ve ark., 2012):

- $R_L > 1$ ise uygun değil
- $R_L = 1$ ise lineer
- $0 < R_L < 1$ ise uygun
- $R_L = 0$ ise tersinmez

Langmuir izotermin aksine, Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon bölgelerinin heterojen olduğuna dayanmakta ve adsorplanan moleküller arasında etkileşimlerin varlığını kabul etmektedir (Marković ve ark., 2015). Freundlich izotermin lineerleştirilmiş formu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

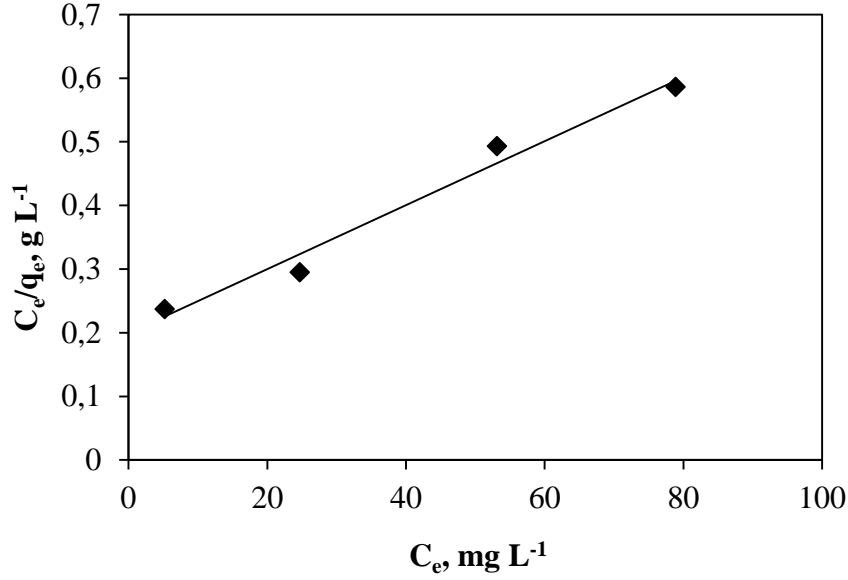
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Burada K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabitleridir. K_F ve n değerleri, $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirilerek doğrunun kesim noktası ve eğiminden belirlenmiştir.

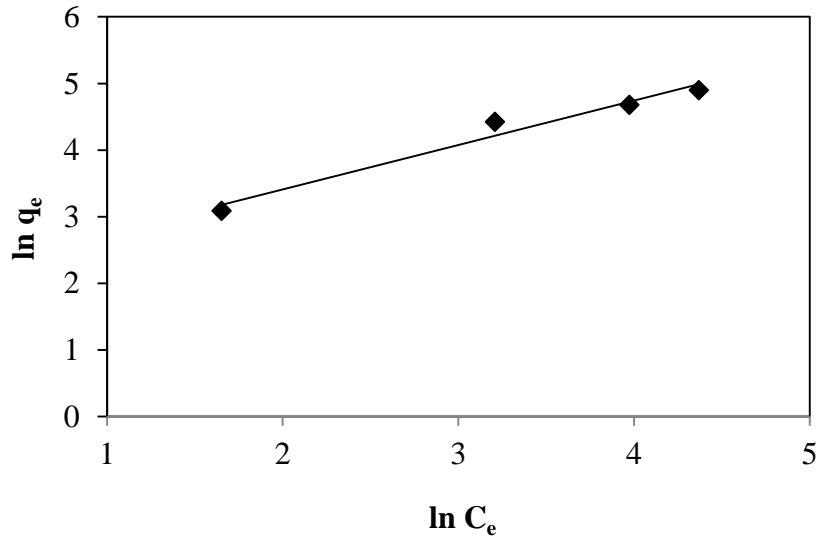
Lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiş ve bu izotermi parametreleri ve regresyon katsayıları ise Çizelge 1'de sunulmuştur. Langmuir izoterm modelinden, K-nZVI ile RBBR adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 200 mg g^{-1} , K_L değeri 0.0251 L g^{-1} ve regresyon katsayısı (R^2) 0.9782 olarak belirlenmiştir. Yüksek q_{max} değeri, RBBR gideriminde K-nZVI etkililiğinin kuvvetli olduğunu göstermektedir. Başlangıç RBBR konsantrasyonlarına göre hesaplanan R_L değerleri 0.166 ve 0.614 arasında değişmiştir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması K-nZVI ile RBBR gideriminde adsorpsiyon prosesinin uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1'de görüldüğü üzere Langmuir ve Freundlich model için regresyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0.9782 ve 0.9686 olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich modeli için belirlenen regresyon katsayılarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu regresyon katsayıları, K-nZVI ile RBBR adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich modellere uyum sağladığını göstermektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon sürecinin adsorbent yüzeyi üzerine adsorbatın tek tabaka oluşum ile homojenli bir yüzey üzerine spesifik lokalize olmuş bölgelerde ve adsorpsiyon bölgelerinde farklı adsorpsiyon enerjilerinden ibaret olan tersinir heterojenli bir yüzeyde meydana gelmiş olduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2013). Benzer bir sonuç K-nZVI ile Kristal Violet boyar madde

giderimini çalışmış olan Chen ve ark. (2013) tarafından elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modele uyum sağlamıştır.



Şekil 5. Lineerleştirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 6. Lineerleştirilmiş Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 1. İzoterm parametreleri ve regresyon katsayıları

İzoterm model	İzoterm parametreleri	Parametre değerleri
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	200
	K_L (L mg ⁻¹)	0.0251
	R^2	0.9782
Freundlich	K_F	7.96
	n	1.50
	R^2	0.9686

SONUÇ

Bu çalışma sulu çözeltiden RBBR'nin K-nZVI ile giderilebildiğini ve giderim veriminin başlangıç pH'ı, K-nZVI dozajı ve boyar madde konsantrasyonu gibi faktörler tarafından etkilenebildiğini göstermiştir. RBBR giderim verimi K-nZVI dozajının artışı ile artarken, çözelti pH'ı ve boyar madde konsantrasyonunun artışı ile azalmıştır. K-nZVI asidik pH'da daha iyi giderim verimi sergilemiştir. K-nZVI sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan kaolin ucuz olduğu ve kolay temin edilebildiği ve K-nZVI laboratuvar ortamında kolaylıkla sentezlenebildiği için boyar madde içeren atıksuların arıtımı için bir alternatif olabilir.

KAYNAKLAR

- Abbassi R, Yadav AK, Kumar N, Huang S, Jaffe PR, 2013. Modeling and Optimization of Dye Removal Using “Green” Clay Supported Iron Nano-Particles. *Ecological Engineering*, 61 (PART A): 366–370.
- Almeelbi T, Bezbaruah A, 2012. Aqueous Phosphate Removal Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Journal of Nanoparticle Research*, 4: 900.
- Baghapour MA, Pourfadakari S, Mahvi AH, 2014. Investigation of Reactive Red Dye 198 Removal Using Multiwall Carbon Nanotubes in Aqueous Solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5): 2921–2926.
- Bokare AD, Chikate RC, Rode CV, Paknikar KM, 2008. Iron-Nickel Bimetallic Nanoparticles for Reductive Degradation of Azo Dye Orange G in Aqueous Solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(3): 270–278.
- Çakmak M, Taşar Ş, Selen V, Özer D, Özer A, 2017. Removal of Astrazon Golden Yellow 7GL from Colored Wastewater Using Chemically Modified Clay. *Journal of Central South University*, 24(4): 743–753.
- Capar G, Yetis U, Yilmaz L, 2006. Membrane Based Strategies for the Pre-Treatment of Acid Dye Bath Wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3): 423–430.
- Cengiz S, Tanrikulu F, Aksu S, 2012. An Alternative Source of Adsorbent for the Removal of Dyes from Textile Waters: *Posidonia Oceanica* (L.). *Chemical Engineering Journal*, 189–190: 32–40.
- Chen J, Qiu X, Fang Z, Yang M, Pokeung T, Gu F, Cheng W, Lan B, 2012. Removal Mechanism of Antibiotic Metronidazole from Aquatic Solutions by Using Nanoscale Zero-Valent Iron Particles. *Chemical Engineering Journal*, 181–182: 113–119.
- Chen Z, Wang T, Jin X, Chen Z, Megharaj M, Naidu, R, 2013. Multifunctional Kaolinite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron Used for the Adsorption and Degradation of Crystal Violet in Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 398: 59–66.
- Demiral H, Gündüzoğlu G, 2010. Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Sugar Beet Bagasse. *Bioresource Technology*, 101(6): 1675–1680.
- Dursun AY, Tepe O., Uslu G., Dursun G., Saatci Y., 2013. Kinetics of Remazol Black B Adsorption onto Carbon Prepared from Sugar Beet Pulp. *Environmental Science and Pollution Research* 20(4): 2472–2483.
- Epolito WJ, Yang H, Bottomley LA, Pavlostathis SG, 2008. Kinetics of Zero-Valent Iron Reductive Transformation of the Anthraquinone Dye Reactive Blue 4. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 594–600.
- Fan J, Guo Y, Wang J, Fan M, 2009. Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3): 904–910.
- Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu, L, 2011. Effective Removal of Antibiotic Metronidazole from Water by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles. *Desalination*, 268(1-3): 60–67.
- Frost RL, Xi Y, He H, 2010. Synthesis, Characterization of Palygorskite Supported Zero-Valent Iron and Its Application for Methylene Blue Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1): 153–161.
- Ghanbari F, Moradi M, Manshouri M, 2014. Textile Wastewater Decolorization by Zero Valent Iron Activated Peroxymonosulfate: Compared with Zero Valent Copper. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3): 1846–1851.
- Han L, Xue S, Zhao S, Yan J, Qian L, Chen M, 2015. Biochar Supported Nanoscale Iron Particles for the Efficient Removal of Methyl Orange Dye in Aqueous Solutions. *PLOS ONE*, 1-15.
- Hanay Ö, Türk H, 2015. Comprehensive Evaluation of Adsorption and Degradation of Tetracycline and Oxytetracycline by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Desalination and Water Treatment*, 53(7): 1986–1994.

- Karabelli D, Üzüm Ç, Shahwan T, Eroğlu AE, Scott TB, Hallam KR, Lieberwirth I, 2008. Batch Removal of Aqueous Cu^{2+} Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(14): 4758–4764.
- Lee S, Lee K, Rhee S, Park J, 2007. Development of a New Zero-Valent Iron Zeolite Material to Reduce Nitrate without Ammonium Release, *Journal of Environmental Engineering*, 133(1): 6–12.
- Li P, Song Y, Wang S, Tao Z, Yu S, Liu Y, 2015. Enhanced Decolorization of Methyl Orange Using Zero-Valent Copper Nanoparticles under Assistance of Hydrodynamic Cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22: 132–138.
- Lin Y-T, Weng C-H, Chen F-Y, 2008. Effective Removal of AB24 Dye by Nano/Micro-Size Zero-Valent Iron. *Separation and Purification Technology*, 64(1): 26–30.
- Liu M, Lü Z, Chen Z, Yu S, Gao C, 2011. Comparison of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes in the Treatment of Biologically Treated Textile Effluent for Water Reuse. *Desalination*, 281: 372–378.
- Liu Y, Majetich SA, Tilton RD, Sholl DS, Lowry GV, 2005. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environmental Science and Technology*, 39(5): 1338–1345.
- Luo S, Qin P, Shao J, Peng L, Zeng Q, Gu J-D, 2013. Synthesis of Reactive Nanoscale Zero Valent Iron Using Rectorite Supports and Its Application for Orange II Removal. *Chemical Engineering Journal*, 223: 1–7.
- Marković S, Stanković A, Lopičić Z, Lazarević S, Stojanović M, Uskoković D, 2015. Application of Raw Peach Shell Particles for Removal of Methylene Blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 716–724.
- Panizza M, Cerisola G, 2009. Electro-Fenton Degradation of Synthetic Dyes, *Water Research*, 43(2): 339–344.
- Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE, 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 34(12): 2564–2569.
- Riera-Torres M, Gutiérrez-Bouzán M, Crespi C, 2010. Combination of Coagulation–Flocculation and Nanofiltration Techniques for Dye Removal and Water Reuse in Textile Effluents. *Desalination*, 252(1-3): 53–59.
- Sahinkaya E, Uzal N, Yetis U, Dilek FB, 2008. Biological Treatment and Nanofiltration of Denim Textile Wastewater for Reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3): 1142–1148.
- Shi L-n, Lin Y-M, Zhang X, Chen Z-l, 2011. Synthesis, Characterization and Kinetics of Bentonite Supported NZVI for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 171(2): 612–617.
- Shu H-Y, Chang M-C, Chen C-C, Chen P-E, 2010. Using Resin Supported Nano Zero-Valent Iron Particles for Decoloration of Acid Blue 113 Azo Dye Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3): 499–505.
- Sun Z, Zheng S, Ayoko GA, Frost RL, Xi Y, 2013. Degradation of Simazine From Aqueous Solutions by Diatomite-Supported Nanosized Zero-Valent Iron Composite Materials. *Journal of Hazardous Materials*, 263(Part 2): 768–777.
- Tunc O, Tanacı H, Aksu Z, 2009. Potential Use of Cotton Plant Wastes for the Removal of Remazol Black B Reactive Dye. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1): 187–198.
- Wang X, Wang P, Ma J, Liu H, Ning P, 2015. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Cellulose Modified Nano Zero-Valent Iron for Dye Discoloration. *Applied Surface Science*, 345: 57–66.
- Xi Y, Megharaj M, Naidu R, 2011. Dispersion of Zerovalent Iron Nanoparticles onto Bentonites and Use of These Catalysts for Orange II Decolourisation. *Applied Clay Science*, 53(4): 716–722.
- Zhang X, Lin S, Lu X-Q, Chen Z-l, 2010. Removal of Pb(II) from Water Using Synthesized Kaolin Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemical Engineering Journal*, 163(3): 243–248.