

## ALİZARİN KIRMIZI BOYASININ HİDROKSİAPATİT KULLANILARAK ADSORPSİYON PROSESİ İLE GİDERİMİ

**Deniz İzlen ÇİFÇİ (ORCID: 0000-0001-7527-6130)\***

*Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye*

*Geliş / Received: 23.05.2017  
Kabul / Accepted: 11.10.2017*

### ÖZ

Bu çalışmada, hidroksiapatit ile alizarin kırmızı boyasının adsorpsiyon süreciyle giderimi araştırılmıştır. Çalışmada çalkalama hızının, çözelti pH değerinin, hidroksiapatit miktarının ve başlangıç boya konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisi ortaya konmuştur. Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit ile adsorpsiyonu yalnızca ikinci dereceden kinetik modele ve Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 7’de, 1 g/L hidroksiapatit ile 150 dakika adsorpsiyon sonucunda 144,9 mg/g olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, hidroksiapatitin alizarin kırmızı boyası gibi anyonik boyaların gideriminde alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, alizarin kırmızı boyası, anyonik boya, hidroksiapatit, renk giderimi

## REMOVAL OF ALIZARIN RED DYE USING HYDROXYAPATITE BY ADSORPTION PROCESS

### ABSTRACT

In this study, the removal of alizarin red dye by hydroxyapatite was investigated with the adsorption process. The effects of shaking speed, pH, hydroxyapatite dose and the initial dye concentration were studied on the removal of dye. The adsorption of alizarin red dye using hydroxyapatite was found to be more appropriate to the pseudo second order kinetic model and the Freundlich isotherm model. The maximum adsorption capacity was obtained as 144.9 mg/g at pH 7 and 1 g/L hydroxyapatite after 150 minutes adsorption. As a result, it is thought that hydroxyapatite can be used as an alternative adsorbent to remove the anionic dyes such as alizarin red dye.

**Keywords:** Adsorption, alizarin red S dye, anionic dye, hydroxyapatite, dye removal

### 1. GİRİŞ

Başta tekstil ve boya endüstrileri olmak üzere, gıda renklendirme, kozmetik ve halı gibi çeşitli endüstrilerde de yoğun bir şekilde kullanılan boyalar, endüstriyel atıksuların arıtımında önemli bir problem oluşturmaktadır [1]. Renk içeren atıksuların alıcı ortama deşarj edilmesi, hem renk maddelerinin canlılar için toksik olması hem de alıcı ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltmasından dolayı büyük bir tehlike oluşturmaktadır [2]. Ayrıca renk giderimi klasik aktif çamur prosesi gibi biyolojik arıtma ile mümkün olamamaktadır ve bu yüzden ilave arıtma yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır [1]. Renk giderimi için flokülasyon-koagülasyon, ters osmoz, membran filtrasyonu gibi birçok yöntem kullanılabilmesine rağmen, ikinci bir çamur oluşumu, işletme maliyetlerinin yüksek olması gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır [3]. Adsorpsiyon prosesi renk giderimi için kullanılan prosesler içerisinde işletme maliyeti en düşük ve işletilmesi en kolay olan proses olup, adsorpsiyon prosesi ile

\*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 282 250 23 83; e-mail / e-posta: dicifci@nku.edu.tr

*ALİZARİN KIRMIZI BOYASININ HİDROKSİAPATİT KULLANILARAK ADSORPSİYON PROSESİ İLE GİDERİMİ*

renk giderimi çalışmaları yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [4]. Ancak, adsorpsiyon prosesinde adsorbent maddenin maliyeti ve toksik olmaması önem teşkil etmektedir [5].

Hidroksiapatit [ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ], magmatik ve metaformik kayalar, sediment ve toprakta bulunan bir mineral olup, ayrıca kemik ve dişlerin en önemli inorganik bileşenidir [6]. Hidroksiapatit toksik olmaması, düşük çözünürlüğü ve stabil olması gibi özelliklerinde dolayı metal ve renk adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [6, 7]. Yapılan çalışmalarda, hidroksiapatit veya katkılı hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile renk gideriminde olumlu sonuçlar alınmıştır [6-10].

Alizarin Kırmızı Boyası yaygın olarak tekstil endüstrisinde kullanılan bir antrakinon boyadır [11]. Antrakinon boya aromatik halkaların kompleks yapılarından dolayı doğal olarak bozunmazlar ve biyota ve sucul ortam için toksiktir [12]. Alizarin kırmızı boyası, insanlar üzerinde cilt ve gözleri tahriş, şiddetli baş ağrısı ve akciğerlerin düzensiz çalışması gibi toksik etkilere sahiptir [12, 13].

Bu çalışmanın amacı sulu çözelti içerisinde Alizarin Kırmızı boyasının hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile giderilmesidir. Çalışmada, çalkalama hızı, çözelti pH değeri, hidroksiapatit miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkisi araştırılmış olup, Alizarin kırmızı boyasının adsorpsiyon ile giderimde kinetik ve adsorpsiyon izoterm modelleri belirlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

$(NH_4)_2HPO_4$  (Katalog No: 101207),  $CaCl_2$  (Katalog No: 102378),  $NH_3$  (25%, Katalog No: 1.05422),  $HNO_3$  ( $\geq 65\%$ , Katalog No: 100456), NaOH (Katalog No: 106462) Merck Millipore (Massachusetts, Amerika Birleşik Devletleri) firmasından temin edilmiştir. Alizarin Kırmızı boyası Alizarin Kırmızı S tek sodyum tuzundan ( $C_{14}H_7NaO_7S$ , CAS: 130-22-3) hazırlanmış olup, Merck Millipore firmasından alınmıştır. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

### 2.2. Hidroksiapatit Sentezi

$(NH_4)_2HPO_4$ ,  $CaCl_2$  çözeltisi içerisinde Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde yavaş yavaş eklenerek oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözelti pH'ı 10 olacak şekilde  $NH_3$  ilave edilmiştir. Çözelti 10 dakika ultrasonikasyon (Mrc AC-200H model, Pekin, Çin, Güç: 40 KHz, Frekans: 200W) sonrasında  $70^\circ C$ 'de 1 saat karıştırılmıştır. Hidroksiapatitin ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) tam çökmesi sağlanması için, çözelti oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. 24 saat sonunda hidroksiapatit çökeltisi 3-4 kez distile su ile yıkanarak NaCl'nin hidroksiapatitten uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra hidroksiapatit  $105^\circ C$ 'de 24 saat kurutulmuştur.

### 2.3. Deneysel Çalışma

Adsorpsiyon deneyleri, 250 mL erlen (aktif hacim: 100 mL) içerisinde, 150 (d/dk) hıza sahip çalkalayıcı (Nüve SL350) ile yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri  $HNO_3$  ve NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır. Boya giderimine çalkalama hızının etkisi çalışmalarında, 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu seçilerek ve çözelti pH değeri 7'ye ayarlanarak yapılmış olup, 5 farklı çalkalama hızı (50, 100, 150, 200, 250 d/dk) ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Hidroksiapatit miktarının boya giderimine etkisi çalışmalarında, 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu seçilerek ve çözelti pH değeri 7'ye ayarlanarak yapılmış olup, 150 d/dk çalkalama hızında 6 farklı (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 ve 1,25 g) hidroksiapatit miktarı ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH değerinin boya giderimine etkisi çalışmalarında ise, 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 0,5 g hidroksiapatit miktarında ve 150 d/dk çalkalama hızında, 5 farklı pH değeri (6-10) ile adsorpsiyon yapılarak, 2,5 saat sonunda alınan numuneler ile boya giderimi belirlenmiştir. Alizarin Kırmızı boya konsantrasyonunun boya giderimine etkisini belirlemek amacıyla, 150 d/dk çalkalama hızı, 0,5 g hidroksiapatit miktarı ve pH 7 değerinde, 6 farklı başlangıç boya konsantrasyonu (25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L) ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalkalama hızının, adsorbent miktarının, pH'ın ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi çalışmalarında, boya giderimi 2,5 saatlik adsorpsiyon deneyi sonrası alınan numuneler ile belirlenmiş olup, numuneler alındıktan sonra 3000 d/dk hızda 5 dk santrifüj edildikten sonra UV-Vis cihazında (Shimadzu UV-2401) okutulmuştur. Alizarin kırmızı boya giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır [3]:

D.İ. ÇİFÇİ

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (2)$$

Burada; R boya giderimi (%),  $C_0$  başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L),  $C_t$  t zamanındaki boya konsantrasyonu (mg/L), q adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), V çözelti hacmi (L), m adsorpsiyon miktarı (g) olarak verilmektedir.

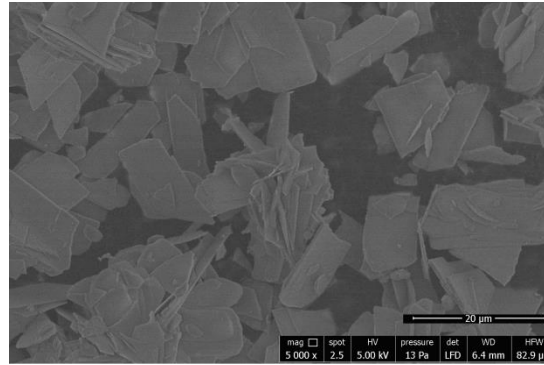
## 2.4. Analizler

Çözeltilerin pH'ı WTW pH315i cihazı ile ayarlanmıştır. Sentezlenen hidroksiapatit karakterizasyonu için FEI-QUANTA FEG 250 marka SEM-EDX cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen hidroksiapatitin FTIR analizi Bruker VERTEX 70 ATR Cihazı ile yapılmıştır. Alizarin Kırmızı boya konsantrasyonu ( $\lambda_{max}=520$  nm) [14, 15] UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-2401) ile ölçülmüştür.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Hidroksiapatit Karakterizasyonu

Hidroksiapatitin SEM görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü hidroksiapatit farklı boyutlarda olduğundan heterojen bir yapıya sahiptir. Hidroksiapatit genel olarak oksijen, kalsiyum ve fosfordan oluşmakla birlikte, sentezlenen hidroksiapatit de ağırlıkça %69,1 oksijen, %15,8 fosfor, %0,6 klorür ve %14,4 kalsiyum bulunmaktadır [7].



Şekil 1. Hidroksiapatitin SEM analizi

### 3.2. Boya Gideriminde Çalkalama Hızının Etkisi

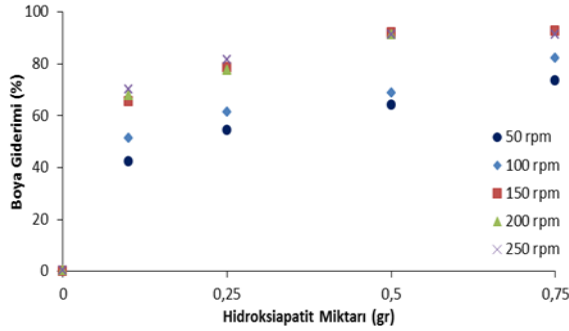
Alizarin kırmızı boyasının gideriminde çalkalama hızının giderim verimine etkisi araştırıldığında; 150 d/dk çalkalama hızına kadar giderim veriminin arttığı ancak 150 d/dk çalkalama hızından sonraki 200 ve 250 d/dk çalkalama hızlarında ise giderim veriminin değişmediği görülmüştür (Şekil 3). Alizarin kırmızı boyası için, 0,5 g hidroksiapatit ile 50, 100 ve 150 d/dk çalkalama hızlarında sırasıyla %64,0, %68,6 ve %91,9 giderim verimi gözlenirken, 200 ve 250 d/dk çalkalama hızlarında ise %90,9 ve %91,1 giderim verimi elde edilmiştir. Benzer şekilde 0,75 g hidroksiapatit ile 50, 100 ve 150 d/dk çalkalama hızlarında sırasıyla %73,4, %82,0 ve %92,6 giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde 150 d/dk çalkalama hızının Alizarin Kırmızı boya gideriminde optimum değer olduğu belirlenmiştir.

### 3.3. Boya Gideriminde Hidroksiapatit Miktarının Etkisi

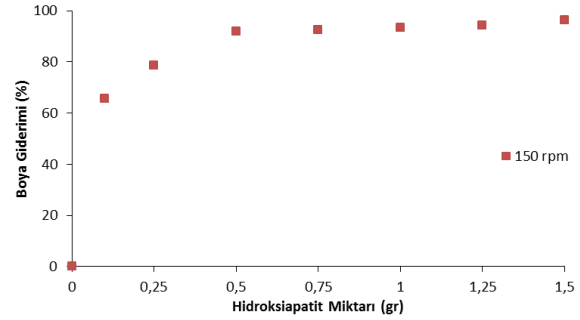
Hidroksiapatit miktarının Alizarin Kırmızı boya giderimine etkisinin araştırılması amacıyla 100 mg/L giriş boya konsantrasyonu, pH 7 ve 150 d/dk çalkalama hızında yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, hidroksiapatit miktarı arttıkça etki eden yüzey alanı

*ALİZARİN KIRMIZI BOYASININ HİDROKSİAPATİT KULLANILARAK ADSORPSİYON PROSESİ İLE GİDERİMİ*

arttığından boya giderimi artmakta ancak 0,5 g hidroksiapatit miktarı üzerindeki uygulamalarda ise boya gideriminde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Çalışmada 0,10, 0,25, 0,5 ve 0,75 g hidroksiapatit uygulamalarında boya giderimi sırasıyla %65,7, %78,6, %91,6 ve %92,6 olarak elde edilmiş ve en uygun hidroksiapatit miktarının 0,5 g olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 2.** Boya gideriminde çalkalama hızının etkisi (giriş boya konsantrasyonu: 100 mg/L, pH: 7, adsorpsiyon süresi: 2,5 saat)



**Şekil 3.** Boya gideriminde hidroksiapatit miktarının etkisi (giriş boya konsantrasyonu: 100 mg/L, pH: 7, çalkalama hızı: 150 d/dk, adsorpsiyon süresi: 2,5 saat)

### 3.4. Boya Gideriminde Çözelti pH'nın Etkisi

Çözelti pH değeri, boya ve adsorbent maddelerin yüzey yüklerini etkilemesinden dolayı adsorpsiyon sürecinde önemlidir. Alizarin kırmızı boyası anyonik bir boya olup, pH<5,2 değerinde sarı renk verirken, pH>12,1 değerinde ise mor renge dönüşür ve pH 6,8-10,1 aralığında ise tek değerlikli anyon olup, kırmızı renk verir [16, 17]. Çalışmada sadece kırmızı renk kullanılmış olup, pH 6-10 aralığında pH değerinin adsorpsiyon süreci ile boya giderimine etkisi araştırılmıştır. Farklı pH değerlerinde elde edilen boya giderimleri Şekil 4'te verilmiştir. pH değeri 6-8 aralığında 0,5 g hidroksiapatit için boya giderimi birbirine yakın olup, en yüksek giderim verimi pH 7 değerinde %91,9 olarak elde edilmiştir. Ancak pH 9'da boya giderimi düşmeye başlamıştır. Hidroksiapatitin  $pH_{pzc}$  değerinin 7,6 olduğundan  $pH < pH_{pzc}$  değerinde hidroksiapatitin yüzeyi pozitif yüklenmekte ve  $pH = pH_{pzc}$  değerinde ise nötrdür [7]. Alizarin kırmızı boyası da anyonik özellikte bir boya olup, bu pH değerlerinde yüzeyi negatif yüklendiğinden, pH 6-8 değerlerinde boya giderimi yüksektir. Ancak  $pH > pH_{pzc}$  olduğunda hidroksiapatitin yüzeyi de negatif yüklendiğinden yüksek pH değerlerinde boya giderimi azalmaktadır. Benzer eğilim anyonik boya olan kongo kırmızısı ve dispers mavi boyalarının sırasıyla hidroksiapatit/kitosan ve hidroksiapatit ile giderimlerinde de gözlenmiş olup, bu çalışmalarda da pH 4-8 aralığında birbirine yakın giderimler elde edilirken, pH 8'den boyaların giderim verimleri düşmüştür [18, 19].

### 3.5. Boya Gideriminde Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç Alizarin Kırmızı boya konsantrasyonunun boya giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla, 3 farklı hidroksiapatit miktarında (0,10, 0,25 ve 0,50) 10-250 mg/L boya konsantrasyon aralığında boya giderimi araştırılmıştır (Şekil 5). Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça boya giderimi azalmaktadır. Ancak en yüksek hidroksiapatit miktarında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi oldukça azdır. 0,50 g hidroksiapatit miktarında 10 mg/L boya konsantrasyonunda %93,08 boya giderimi elde edilirken, 250 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda %83,63 boya giderimi gözlenmiştir. En düşük hidroksiapatit miktarında (0,10 g) ise başlangıç boya konsantrasyonunun 10 mg/L'den 250 mg/L'ye artması ile boya giderimi %86,17'den %49,49'a düştüğü görülmektedir.

### 3.6. Boya Adsorpsiyonunda Kinetik Değerlendirme

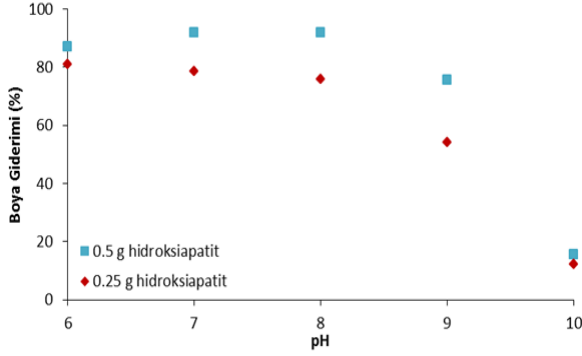
Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi çalışmalarında, giriş boya konsantrasyonu 100 mg/L, çözelti pH'ı 7, çalkalama hızı 150 d/dk ve adsorpsiyon süresi 2,5 saat seçilerek yapılmıştır. 2 farklı hidroksiapatit miktarı (0,10 ve 0,25 g) kullanılarak kinetik sabitlerin değişimi araştırılmıştır (Şekil 6). Kinetik çalışmaları yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetikler ile yapılmış olup, kullanılan formüller aşağıda verilmiştir [20]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

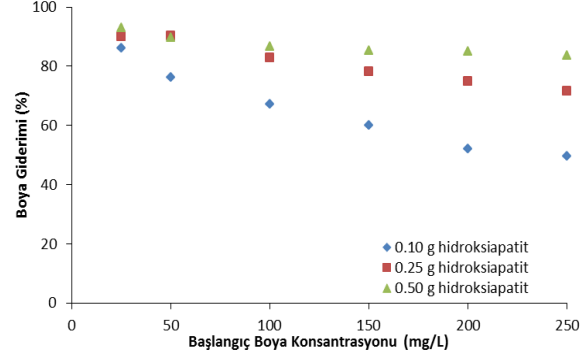
D.İ. ÇİFÇİ

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

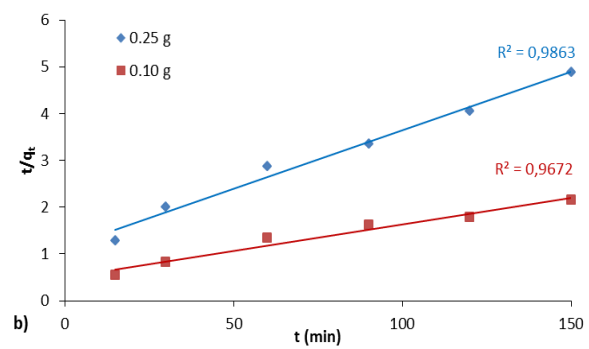
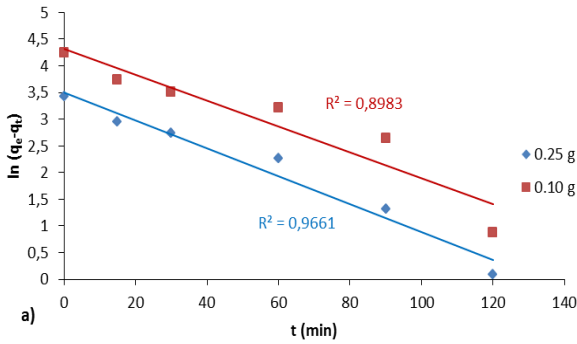
Burada,  $q_e$  denge zamanında  $q_t$  ise  $t$  zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $t$  adsorpsiyon süresini (dk),  $k_1$  pseudo birinci dereceden kinetik sabitini ( $dk^{-1}$ ) ve  $k_2$  ise ikinci dereceden kinetik sabitini ( $g/mg \cdot dk$ ) ifade etmektedir.



Şekil 4. Boya gideriminde çözelti pH değerinin etkisi (giriş boya konsantrasyonu: 100 mg/L, çalkalama hızı: 150 d/dk, adsorpsiyon süresi: 2,5 saat)



Şekil 5. Boya gideriminde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (pH: 7, hidroksiapatit miktarı: 0,5 g, çalkalama hızı: 150 d/dk, adsorpsiyon süresi: 2,5 saat)



Şekil 6. Alizarin kırmızı boya gideriminde a) yalancı birinci dereceden kinetik ve b) yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri (giriş boya konsantrasyonu: 100 mg/L, pH: 7, çalkalama hızı: 150 d/dk, adsorpsiyon süresi: 2,5 saat)

İki farklı hidroksiapatit miktarı ile yapılan kinetik çalışmalarda yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetikler karşılaştırıldığından Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit ile giderimi,  $R^2$  değerinin daha yüksek çıkmasından dolayı, yalancı ikinci dereceden kinetiğe daha uygun olduğu görülmektedir (Şekil 6). Kinetik değerler, her iki hidroksiapatit ile karşılaştırıldığında ise hidroksiapatit miktarı 0,10 g'dan 0,25 g'a arttırıldığında giderim hızı artarken, adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür (Tablo 1). Farklı adsorbentler ile alizarin kırmızı boya adsorpsiyonu çalışmalarında da boya gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline daha uygun olduğu görülmüştür [1, 2, 4, 20]:

Tablo 1. Alizarin kırmızı boya gideriminde elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik ve ikinci dereceden kinetik sabitleri

Hidroksiapatit Miktarı (g)	Yalancı birinci dereceden kinetik			Yalancı ikinci dereceden kinetik		
	$k_1$ ( $dk^{-1}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $g/mg \cdot dk$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
0,10 g	0,0243	74,716	0,8983	0,00026	88,49558	0,9672
0,25 g	0,0262	33,361	0,9661	0,00056	39,84064	0,9863

### 3.7. Boya Adsorpsiyonunda İzoterm Değerlendirmesi

Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit ile adsorpsiyonu çalışmalarında izoterm çalışmaları çözelti pH'ı 7, çalkalama hızı 150 d/dk ve adsorpsiyon süresi 2,5 saat seçilerek yapılmıştır. İzoterm çalışmalarında 6 farklı başlangıç boya konsantrasyonu (25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L) kullanılmıştır. 3 farklı hidroksiapatit (0,10, 0,25 ve 0,5 g) kullanılarak da izoterm sabitlerinin değişimi izlenmiştir. İzoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmış olup, formülleri aşağıda verilmiştir [13]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

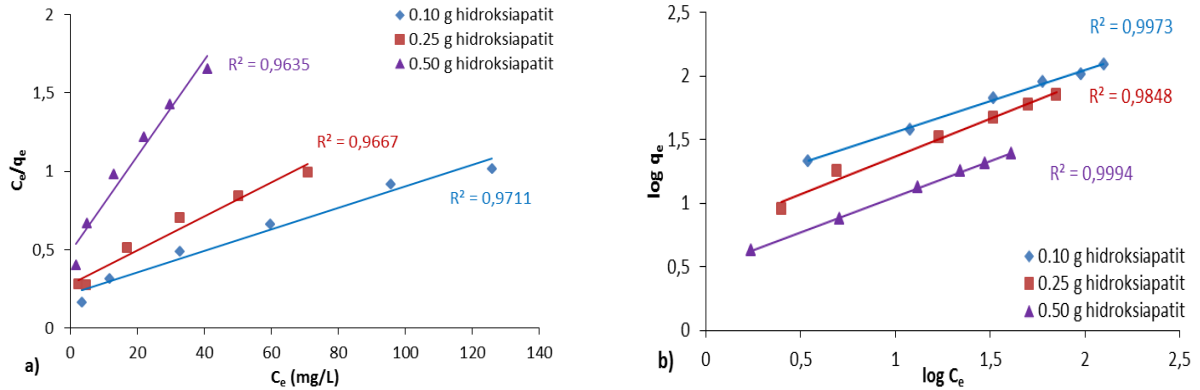
Burada,  $q_e$  ve  $q_m$  sırasıyla denge zamanında ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g),  $C_e$  denge zamanında çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu (mg/L),  $k_L$  enerjiyle ilişkili bir sabit (L/mg),  $K_F$  ve  $n$  Freundlich sabitleridir.

Ayrıca, izoterm modelleri boyutsuz bir sabit ( $R_L$ ) ile de kontrol edilmektedir [21].

$$R_L = \frac{1}{1+k_1 C_0} \quad (7)$$

Burada,  $0 < R_L < 1$  için 0 ile 1 arasındaki bir değer adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade eder.  $1 < R_L$  ise adsorpsiyon prosesinin elverişli olmadığını,  $R_L =$  proses sürecinin doğrusal olduğunu,  $R_L = 0$  ise adsorpsiyon prosesinin geri dönüşsüz olduğunu ifade eder.

Üç farklı hidroksiapatit miktarı ile elde edilen izoterm modelleri Şekil 7'de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich İzoterm grafikleri karşılaştırıldığında, Freundlich İzoterm modeli grafiğinde  $R^2$  değerleri daha yüksek olduğundan dolayı, Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit ile adsorpsiyonu Freundlich İzoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Bu da hidroksiapatit yüzeyinde adsorpsiyon tabakasının heterojen olduğunu ve farklı adsorpsiyon tabakalarının olduğunu göstermektedir. Ayrıca,  $n > 1$  elde edildiğinden dolayı, alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit ile adsorpsiyonu uygundur [2]. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi en düşük hidroksiapatit miktarı olan 0,10 g ile elde edilmiştir (Tablo 2). Tüm hidroksiapatit miktarlarında  $R_L$  değeri 0 ile 1 aralığında elde edildiğinden, adsorpsiyon prosesinin Alizarin kırmızı boyasının giderimi için elverişli olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda da, alizarin kırmızı boyasının hardal kabuğu ve hindistan cevizi kabuğu gibi farklı adsorbentler ile giderimi de Freundlich İzoterm modeline uygun elde edilmiştir [4, 22].



Şekil 7. Alizarin kırmızı boya gideriminde a) Langmuir ve b) Freundlich İzotermi modelleri (pH: 7, çalkalama hızı: 150 d/dk, adsorpsiyon süresi: 2,5 saat)

Hidroksiapatit kullanılarak alizarin kırmızı boyası gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 144,9 mg/g olarak elde edilmiş olup diğer adsorbentler ile adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırması Tablo 3'de verilmiştir. Tabloda da görüleceği üzere, hidroksiapatit ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi aktif karbon ve kitosan gibi maliyeti yüksek olan adsorbentlerden oldukça yüksek çıkmıştır. Bu da, hidroksiapatitin boya giderimi için oldukça uygun ve elverişli bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

**Tablo 2.** Alizarin kırmızı boya gideriminde elde edilen Langmuir ve Freundlich İzoterm modeli sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli			
	0,10 g	0,25 g	0,50 g
$q_{max}$	144,9	92,6	32,7
$k_L$	0,032	0,039	0,063
$R_L$	0,239	0,205	0,136
Freundlich İzoterm Modeli			
	0,10 g	0,25 g	0,50 g
n	2,05	1,70	1,79
$K_F$	11,73	6,04	3,14

**Tablo 3.** Farklı adsorbentler ile elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent Türü	Adsorpsiyon Koşulları	$q_{max}$ (mg/g)	Kaynaklar
Hidroksiapatit	pH: 7, m: 1 g/L, t: 150 dk.	144,9	Bu çalışma
$Mn_3O_4$	pH: 6, m: 2 g/L, t: 5 dk.	28,72	[23]
Aktif Karbon	pH: 2, m: 15 g/L, t: 60 dk.	24,51	[24]
Aktif Karbon (Koton tekstil atığı)	pH: 2, m: 0,5 g/L, t: 1440 dk.	73,75	[25]
Aktif karbon/ $\gamma$ - $Fe_2O_3$ nanokompozit	pH: 2, m: 1 g/L, t: 60 dk.	108,69	[2]
Manyetik Kitosan	pH: 3, m: 5 g/L, t: 50 dk.	40,12	[1]
Amberlit polimerik adsorbent	pH: 6,5, m: 3,3 g/L, t: 7-9 saat	12,5-45,5	[20]
Aktif Karbon (Hindistan cevizi kabuğu)	pH: 8, m: 4 g/L, t: 120 dk	19,6	[22]
Karpuz kabuğu	pH: 4, m: 6 g/L, t: 40 dk	79,6	[13]
Bromür ile modifiye edilmiş $TiO_2$ nanopartikül	pH:6, m: 4 g/L, t: 200 dk.	146,99	[26]
Polipirol kaplı manyetik nanopartikül	pH: 4, m: 1 g/L, t: 50 dk	116,3	[3]

m = adsorbent miktarı, t = adsorpsiyon süresi

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan çalışma sonucunda, hidroksiapatit kullanılarak alizarin kırmızı boyasının adsorpsiyon prosesi ile gideriminin mümkün olduğu görülmektedir. Çalışmada en yüksek boya giderimi 150 d/dk çalkalama hızında elde edilirken daha hızlı çalkalamaların giderim verimine bir etkisi olmadığı görülmüştür. Hidroksiapatit miktarı 0,5 g'a kadar artırıldığında boya giderimi artmış ancak daha fazla hidroksiapatit miktarlarında boya giderimi önemli derece değişmemiştir. Çözelti pH değeri 6-8 arasında yüksek boya giderimi elde edilirken, pH 8 değerinin üzerinde boya giderim verimi düşmeye başlamıştır. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit ile adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçların Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygun olduğu görülmüş olup, en yüksek  $R^2$  değerleri Freundlich izoterm modelinde elde edilmiştir. Sonuç olarak yapılan çalışma sonucunda, hidroksiapatitin alizarin kırmızı boya gideriminde kullanılması uygun bir adsorbent olduğu görülmüştür. Ayrıca, aktif karbon ve kitosan gibi maliyeti yüksek adsorbentler ile karşılaştırıldığında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmekte ve bu adsorbentlere alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Namık Kemal Üniversitesi BAP (Proje No: NKUBAP.00.17.AR.14.01) tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] FAN, L., ZHANG, Y., LI, X., LUO, C., LU, F., QIU, H., “Removal of Alizarin Red from Water Environment Using Magnetic Chitosan with Alizarin Red as Imprinted Molecules”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 91, 250-257, 2012.
- [2] FAYAZI, M., GHANEI-MOTLAGH, M., TAHER, M.A., “The Adsorption of Basic Dye (Alizarin Red S) from Aqueous Solution onto Activated Carbon/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Composite: Kinetic and Equilibrium Studies”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 35-43, 2015.
- [3] GHOLIVAND, M.B., YAMINI, Y., DAYENI, M., SEIDI, S., TAHMASEBI, E., “Adsorptive Removal of Alizarin Red-S and Alizarin Yellow GG from Aqueous Solutions Using Polypyrrole-Coated Magnetic Nanoparticles”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 529-540, 2015.
- [4] GAUTAM, R.K., MUDHOO, A., CHATTOPADHYAYA, M.C., “Kinetic, Equilibrium, Thermodynamic Studies and Spectroscopic Analysis of Alizarin Red S Removal by Mustard Husk”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1283-1291, 2013.
- [5] SRILAKSHMI, C., SARAF, R., “Ag-Doped Hydroxyapatite as Efficient Adsorbent for Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution: Synthesis, Kinetic and Equilibrium Adsorption Isotherm Analysis”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 134-144, 2016.
- [6] SMIČIKLAS, I.D., MILONJIĆ, S.K., PFENDT, P., RAIČEVIĆ, S., “The Point of Zero Charge and Sorption of Cadmium (II) and Strontium (II) Ions on Synthetic Hydroxyapatite”, *Separation and Purification Technology*, 18, 185-194, 2000.
- [7] ÇİFÇİ, D.I., “Enhancement of Methylene Blue Dye Adsorption by Fe-Hydroxyapatite Composite”, *Advances in Environmental Research*, 5(4), 225-235, 2016.
- [8] VALIZADEH, S., RASOULIFARD, M.H., DORRAJI, M.S.S., “Adsorption and Photocatalytic Degradation of Organic Dyes onto Crystalline and Amorphous Hydroxyapatite: Optimization, Kinetic and Isotherm Studies”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 481-489, 2016.
- [9] NGUYEN, V.C., PHO, Q.H., “Preparation of Chitosan Coated Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles and Application for Adsorption of Reactive Blue 19 and Ni<sup>2+</sup> Ions”, *The Scientific World Journal*, ID 273082, 1-9, 2014.
- [10] MAHMUD, K., ISLAM, M.A., MITSIONIS, A., ALBANIS, T., VAIMAKIS, T., “Adsorption of Direct Yellow 27 from Water by Poorly Crystalline Hydroxyapatite Prepared Via Precipitation Method”, *Desalination and Water Treatment*, 41(1-3), 170-178, 2012.
- [11] REHMAN, R., MAHMUD, T., ANWAR, J., SALMAN, M., SHAFIQUE, U., ZAMAN, W.U., ALI, F., “Removal of Alizarin Red S (Dye) from Aqueous Media by Using Alumina as an Adsorbent”, *Journal Chemical Society of Pakistan*, 33(2), 228-232, 2011.
- [12] SUJITHA, R.K., RAVINDHRANTH, K., “Extraction of Anionic Dye, Alizarin Red S, from Industrial Waste Waters Using Active Carbon Derived from the Stems of *Achyranthes Aspera* Plant as Bio-Adsorbent”, *Der Pharma Chemica*, 8(9), 63-73, 2016.
- [13] REHMAN, R., MAHMUD, T., “Sorption Elimination of Alizarin Red-S Dye from Water Using *Citrullus lanatus* Peels in Environmentally Benign Way Along with Equilibrium Data Modeling”, *Asian Journal of Chemistry*, 25(10), 5351-5356, 2013.
- [14] LACHHEB, H., PUZENAT, E., HOUAS, A., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J.-M., “Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV-Irradiated Titania”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90, 2002.
- [15] IVANOV, V.M., ADAMOVA, E.M., FIGUROVSKAYA, V.N., “Acid-Base, Spectrophotometric, and Colorimetric Properties of 1,2-Dihydroxyantraquinone-3-Sulfoacid (Alizarin Red S)”, *Journal of Analytical Chemistry*, 65(5), 473-481, 2010.
- [16] EPSTEIN, M., YARIV, S., “Visible-Spectroscopy Study of the Adsorption of Alizarinate by Al-Montmorillonite in Aqueous Suspensions and in Solid State”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 377-385, 2003.
- [17] POLUBESOVA, T., EPSTEIN, M., YARIV, S., LAPIDES, I., NIR, S., “Adsorption of Alizarinate–Micelle Complexes on Na-Montmorillonite”, *Applied Clay Science*, 24(3-4), 177-183, 2004.
- [18] HOU, H., ZHOU, R., WU, P., WU, L., “Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution with Hydroxyapatite/Chitosan Composite”, *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 336-342, 2012.
- [19] BARKA, N., QOURZAL, S., ASSABBANE, A., NOUNAH, A., ICHOU, Y.A., “Adsorption of Disperse Blue SBL Dye by Synthesized Poorly Crystalline Hydroxyapatite”, *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1268-1272, 2008.



*D.İ. ÇİFÇİ*

- [20] ABDULLAH, M.A., CHIANG, L., NADEEM, M., “Comparative Evaluation of Adsorption Kinetics and Isotherms of a Natural Product Removal by Amberlite Polymeric Adsorbents”, *Chemical Engineering Journal*, 146, 370-376, 2009.
- [21] LI, D. LIU, Q., MA, S., CHANG, Z., ZHANG, L., “Adsorption of Alizarin Red S onto Nano-Sized Silica Modified with  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane”, *Adsorption Science and Technology*, 29(3), 289-300, 2011.
- [22] WAGH, P.B., SHRIVASTAVA, V.S., “Removal of Alizarin Red-S Dye from Aqueous Solution by Sorption on Coconut Shell Activated Carbon”, *Journal of Scientific Research and Reports*, 3(16), 2197-2215, 2014.
- [23] YANG, M., LI, D., ZHAO, T., MA, J., “Synthesis of Monodispersed Nanospheres of  $Mn_3O_4$  and Its Adsorption Behavior for Alizarin Red”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31(4), 563-566, 2010.
- [24] GHAEDI, M., NAJIBI, A., HOSSAINIAN, H., SHOKROLLAHI, A., SOYLAK, M., “Kinetic and Equilibrium Study of Alizarin Red S Removal by Activated Carbon”, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 94(1), 40-48, 2012.
- [25] WANASSI, B., HARIZ, I.B., GHIMBEU, C.M., VAULOT, C., HASSEN, M.B., JEGUIRIM, M., “Carbonaceous Adsorbents Derived from Textile Cotton Waste for the Removal of Alizarin S Dye from Aqueous Effluent: Kinetic and Equilibrium Studies”, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 10041-10051, 2017.
- [26] ZOLGHARNEIN, J., BAGTASH, M., ASANJARANI, N., “Hybrid Central Composite Design Approach for Simultaneous Optimization of Removal of Alizarin Red S and Indigo Carmine Dyes Using Cetyltrimethylammonium Bromide-Modified  $TiO_2$  Nanoparticles”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 988-1000, 2014.