

REAKTİF MAVİ 221'İN POMZA İLE ADSORPSİYONU VE KİNETİĞİ

Aybüke Aksu^{*}, Atilla Murathan^{*}, Hasan Koçyiğit^{},**

^{*}Gazi Ün. Fen Bilimleri Enst.Kimya Müh. ABD - Ankara

^{**}Aksaray Ün. Müh.Fak.Çevre Müh. Bölümü- Aksaray

murathan@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 01.11.2010; Kabul/Accepted: 15.08.2011)

ÖZET

Bu çalışmada tekstil boyası olan Reaktif Mavi 221'in pomza taşı ile kesikli adsorpsiyonu incelenmiştir. pH, karıştırma süresi, adsorbent partikül büyüklüğü ve miktarı sabit tutulurken sıcaklık ve boya derişimi değişken parametreler olarak seçilmiştir. 7,0 pH değerinde, 0,59 mm partikül büyüklüğünde, 2,00 g adsorbent miktarında ve yaklaşık 1,5 saatlik karıştırma süresinde tespit edilen adsorplama kapasiteleri 8×10^{-4} M boya derişimi için 293 K, 318 K ve 333 K sıcaklıklarda sırasıyla 36,60 mg/g ve 47,90 mg/g ve 54,20 mg/g 'dır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterminde daha fazla uyum gösterdiği ve termodinamik parametre sonuçlarında adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğu tespit edilmiştir. Sorpsiyon kinetik verilerinin sahte ikinci dereceden kinetiğe uyum gösterdiği sonucuna varılırken çevre dostu, kolay bulunabilen ve ucuz adsorbent kullanılarak ekonomik bir proses elde etmenin yanısıra boyada büyük ölçüde renk giderimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Pomza, Reaktif Boya, İzoterm, Kinetik

ADSORPTION OF REACTIVE BLUE 221 ON PUMICE STONE AND KINETIC STUDY

ABSTRACT

In this study, it was investigated batch adsorption of Reactive Blue 221 which is a textile dye with pumice stone. pH, shaking time, shaking rate, adsorbent particle size and amount were selected as constant parameters but solution temperatures and dye concentrations were selected as variables. Adsorption capacities were determined as 36.60 mg/g ve 47.90 mg/g ve 54.20 mg/g for pumice stone at 293 K, 318 K and 333 K temperatures respectively, in the 7.0 pH, 0.59 mm particle size, 2.00 g adsorbent amount and approximately 1.5 hours shaking time for 8×10^{-4} M dye concentration. Adsorption data were good agreement with Langmuir isotherm and adsorption was an endothermic and spontaneous process in the results of thermodynamic parameters. The kinetic data of the sorption showed that the pseudo second- order equation was the more appropriate and it was not only obtained an economic process with using of environmentally friendly, easily finded and low cost adsorbent and but also high color removal was obtained in dye.

Keywords: Adsorption, Pumice Stone, Reactive Dye, Isotherms, Kinetic

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sentetik boyaların kompleks kimyasal yapısı ve molekül ağırlığı sebebiyle alışlagelmiş biyolojik proseslerde indirgenebilirliğinin diğer giderme yöntemlerine göre daha az etkin olduğu bilinmektedir. Bir çalışmada 18 çeşit azo boyanın biyolojik proseslerde giderimi araştırılmış ve sadece üçünün biyolojik olarak indirgenebildiği tespit edilmiştir [1].

Suda çözünürlüklerinin yüksek olmasından dolayı, boyama işlemleri sonrasında reaktif boyaların %10-20'si atık suda kalmaktadır [2]. Renkli atıkların estetik yönden olumsuzluğu yanısıra suda yaşayan canlılar için ışık geçişini engellemesi ve ilave olarak su yapısındaki biyolojik döngüyü bozması su kirliliğini oluşturan önemli parametreler olmaktadır. Aynı zamanda, boyalar bazı

organizmalar için toksik ve aquatik hayvanlara zararlı kimyasallardır.

Adsorpsiyonun sulardan kirleticileri uzaklaştırmada etkin bir giderme yöntemi olmasının yanısıra kullanılan adsorbent çevre dostu, ucuz ve kolay bulunabilir olması da ekonomikliğini ortaya koymaktadır[3-4].

Reaktif Mavi 114 (RB114), Reaktif Sarı 64 (RY64) ve Reaktif Kırmızı 124 (RR124) 'ün kalsine edilmiş alunit ile adsorpsiyonu çalışmasında kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, adsorbent partikül büyüklüğü, pH, karıştırma süresi ve boya derişiminin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri RB114, RY64 ve RR124 için sırasıyla 170,7, 236 and 153 mg/g olarak tespit edilmiştir[5].

Sepiyolit üzerinde reaktif boya adsorpsiyonu bir seri kesikli adsorpsiyon deneyiyle çalışılmış ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyum gösterdiği, ayrıca yüzey düzenlemesi yapılmış sepiyolit için Sarı, Siyah ve Kırmızı reaktif boyalarda adsorplama kapasitelerinin sırasıyla 169, 120 ve 108 mg/g olduğu tespit edilmiştir [6].

Kitosan ve sodyumtripolifosfat karışımı kullanılarak nanodispersiyonun oluşturulduğu bir çalışmada pH 4-5 aralığında en fazla boya giderimi sağlanmış; adsorplama kapasitesinin çözülmüş kitosandan daha yüksek olduğu ve Langmuir izoterm modelinde çalışıldığı tespit edilmiştir [7].

Turuncu 16 ve Siyah 5 reaktif boyalarının gideriminde adsorpsiyon ve koagülasyon proseslerinin birlikte kullanımı çalışılmıştır. Adsorbent olarak hindistan cevizinden aktifleştirilmiş karbon üretilmiş ve koagulant olarak alüminyum hidroksit seçilmiştir. Adsorpsiyon sonrası koagülasyon kullanımıyla daha etkin boya ve renk giderimi sağlandığı gibi, koagulant ve adsorbent miktarında azalma ile daha az çamur üretilmiştir [8].

38-44 nm. Partikül boyutunda MgO kullanılarak Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Kırmızı 198 azo ve antrakinon boyalarının kesikli gideriminde 0,2 g adsorbent miktarı, pH 8'de ve 5 dakikalık değme süresinde, 50-300 mg/L boya derişiminde olacak şekilde % 98'den daha yüksek verim sağlanmıştır[9].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL)

Adsorbent olarak kullanılan pomza taşı partikül büyüklüğü elek analizi ile 0,59 mm olacak şekilde ayarlandı ve 105 °C 'de yaklaşık bir saat kurutma yapıldıktan sonra deneylerde kullanıldı. Kullanılan pomza taşı Ankara yöresine ait olup kimyasal analizi Tablo 1'de verildi. Azot ortamında Quantochrome Nova 220 E Sorptometresi ile yüzey alanı 8,47 m²/g olarak tespit edildi.

Tablo 1- Pomza Taşının Kimyasal Analizi (Chemical analysis of pumice stone)[10]

Parametre	m/m, %
SiO ₂	88,51
Al ₂ O ₃	1,70
Fe ₂ O ₃	1,60
CaO	2,42
MgO	0,37
K. Kaybı	4,40

Eksoy Kimya/ İST. Firmasından temin edilen Reaktif Mavi 221 (Blue KBR -C.I. 221) son işlemlerden geçirilmiş boya heterobifonksiyonel yapıda olup triazin ve vinilsülfon reaktif grupları içermektedir, molekül ağırlığı 1125,4 g/mol, maksimum absorblama dalga boyu 604 nm.'dir. Spektrofotometrik ölçümler T80 UV (PG Inst. Ltd.) ile yapılmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerden faydalanarak 1x10⁻⁴ M, 4x10⁻⁴ M, 6x10⁻⁴ M ve 8x10⁻⁴ M olacak şekilde boya derişimlerinde kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve adsorpsiyon sonrası giderme verimi hesaplanmıştır. Deneylerde kullanılan çözelti miktarı 10 mL olup pH değeri 7'de tutulmuş, adsorbent partikül büyüklüğü 0,59 mm. ve miktarı 2,00 g.'da çalışılırken, 45 dev/dakika'lık karıştırma hızında olacak şekilde karıştırma süresi 1,5 saat seçilerek deney setlerinde sabit tutulmuştur. Bu parametreler daha önceki çalışma sonuçlarından elde edilmiştir. Karıştırmadan sonra deney setlerinde belli bir süre ortamın dengeye gelmesi beklendikten sonra üstteki berrak fazdan numune alınarak spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır. Kesikli yapılan çalışmada termostatlı su banyosu kullanılarak 293 K, 318 K, ve 333 K olmak üzere üç farklı sıcaklık seçilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Adsorplama kapasiteleri eşitlik 1 yardımıyla hesaplandı,

$$q_0 = ((C_0 - C_e) \times V \times M) / W \quad (1)$$

293 K, 318 K, ve 333 K için hesaplanan maksimum adsorplama Tablo 2 'de verildi.

3.1. Sorpsiyon izotermi (Sorption isotherms)

Langmuir ve Freundlich sorpsiyon parametreleri eşitlik 2 ve 3'de verildiği şekilde doğrusallaştırma yapılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Langmuir izotermi: } 1/q = (1/q_0) + (1/K_L \cdot q_0)(1/C) \quad (2)$$

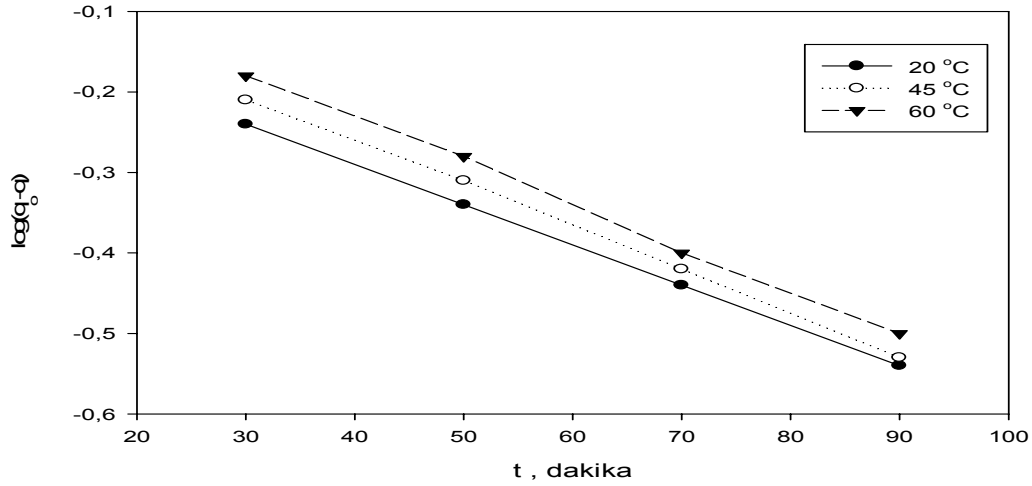
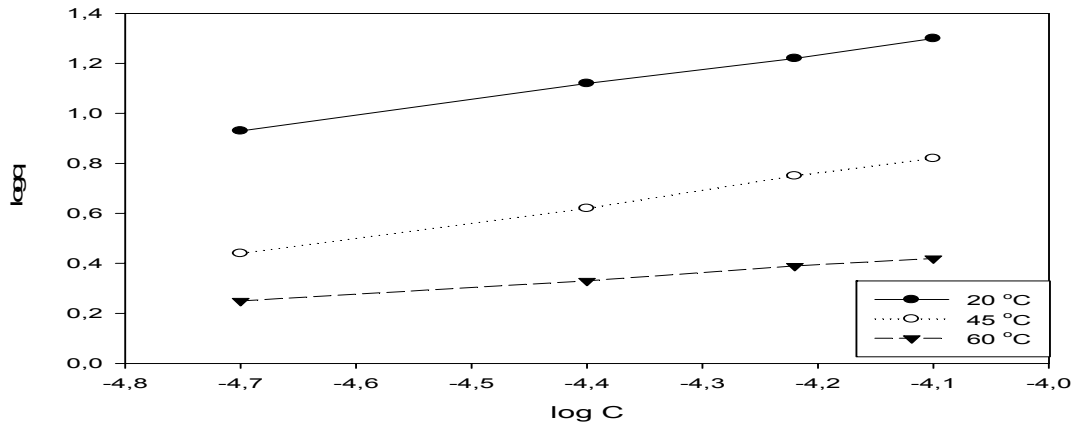
$$\text{Freundlich izotermi : } \ln q = \ln K_F + (1/n) \ln C \quad (3)$$

İzotermi üç farklı çözelti sıcaklığı esas alınarak çizildi. Şekil 1'de Langmuir izotermi ve Şekil 2'de ise Freundlich izotermi yer almaktadır.

Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri eşitliklere paralel sonuç alındığı ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun artı gösterdiği görülebilir, bu sonuç adsorpsiyonun kimyasal olabileceği hakkında bilgi verebilir. Tablo 3'de sorpsiyon izoterm verileri ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 2. Maksimum adsorplama (The maximum adsorption)

$C_0 \cdot 10^4$ M	293 K		318 K		333 K	
	q_0 (mg boya/ g ads)	$C_0 \cdot 10^4$ M	q_0 (mg boya/ g ads)	$C_0 \cdot 10^4$ M	q_0 (mg boya/ g ads)	$C_0 \cdot 10^4$ M
1,0	4,52	1,0	6,32	1,0	8,44	1,0
4,0	16,23	4,0	18,30	4,0	24,69	4,0
6,0	21,90	6,0	31,80	6,0	37,17	6,0
8,0	36,60	8,0	47,90	8,0	54,20	8,0

**Şekil 1.** Langmuir İzotermleri (Langmuir Isotherms)**Şekil 2.** Freundlich İzotermleri (Freundlich Isotherms)**Tablo 3 –** Pomza taşı üzerinde reaktif boya sorpsiyonu izoterm verileri (Sorption isotherm data of reactive dye on pumice stone), ($C_0 = 8 \cdot 10^{-4}$ mg/L; $K_F: (mg/g)(L/mg)^{1/n}$)

T, K	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	K_L , L/g	q_0 , mg/g	R^2	K_F , (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
293	9999	36,60	0,9944	70	6,12	0,9856
318	10501	47,90	0,9974	100	4,05	0,9922
333	11000	54,20	0,9984	120	2,22	0,9958

Tablo 3'den görüleceği üzere minimum adsorpsiyon kapasitesi q_0 293 K'de elde edilirken Langmuir

izotermde daha yüksek korelasyon tespit edildi. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonda artış görülürken bu durum gözenekli yapıdaki pomza taşının başlangıçta reaktif boya moleküllerini düşük oranda adsorplaması ve devam eden süre ve sıcaklıkta ortamın sürekliliğini sağlaması ve bu tür reaktif boyaların daha yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğünün artmasıyla açıklanabilir[11,12]. Diğer taraftan n değerinin 2- 10 dolayında olması adsorpsiyonun yüksek oranda gerçekleştiğini gösterirken Freundlich İzotermde n değerinde sayısal değer olarak bir miktar düşüş görülmektedir, bu nedenle Langmuir İzotermde daha yüksek K_L sabiti bulunmaktadır[12, 13]. Ayrıca literatürde elde edilen sonuçlara bakıldığında biraz daha yüksek adsorplama görülmesinin sebebi kullanılan adsorbentte aktivasyon gibi yüzey alanını artırıcı çalışmaların bulunmasıdır,

bu çalışmada ise özellikle doğal, herhangi bir işlemde geçirilmemiş adsorbent kullanımı amaçlanmıştır[5, 6, 9].

3.3. Termodinamik Parametreler (Thermodynamic parameters)

Langmuir sabiti, K_L nin hesaplanmasıyla entalpi (ΔH , kJ/mol), serbest enerji (ΔG , kJ/mol) ve entropi (ΔS , J/mol.K) değişimleri hesaplanmış ve pomza taşı üzerinde reaktif boyanın adsorplanması mekanizması açıklanabilmiştir. Tablo 4'de sonuçlar verilmiştir. Eşitlik 4, 5 ve 6'de R ideal gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır.

$$\ln K_L = -(\Delta H / R.T) + \text{sabit sayı} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (5)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (6)$$

Tablo 4. Termodinamik parametreler (Thermodynamic parameters) ($C_0=8*10^{-4}$ ppm)

T, K	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/molK
293	-22,40	1,71	82,40
318	-24,48	1,71	82,37
333	-26,28	1,71	82,26

Pozitif entalpi değişimi endotermik adsorpsiyon işaret etmektedir. ΔG 'nin negatif olması adsorpsiyonun ilerleyen sıcaklıklarda kendiliğinden geliştiğini; entropi etkisinin de sürükleyici kuvvet olarak yer aldığı ve entropi etkin bir adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir [11,12].

3.2. Kinetik çalışma (Kinetic study)

Pomza taşı üzerinde reaktif boya sorpsiyonu kinetiği iki farklı model kullanılarak çalışıldı. Bunlar sahte

birinci derece kinetiği ve sahte ikinci derece kinetiğidir. Sahte birinci derece Lagergren modeli eşitlik 7'de verildiği şekilde ifade edilmektedir. Burada k_1 (L/ dakika) Lagergren hız sabiti olup Şekil 3 yardımıyla hesaplandı.

$$\log(q_0 - q) = \log q_0 - k_1 \cdot t \quad (7)$$

Sahte ikinci derece kinetik modeli eşitlik 8'de verildi. Burada k_2 ikinci derece hız sabiti (g/mg. dakika), $k_2 \cdot q_0^2 = h$ başlangıç sorpsiyon hızı (mg/ g.dakika) 'dır.

$$t / q = 1 / (k_2 \cdot q_0^2) + t / q_0 \quad (8)$$

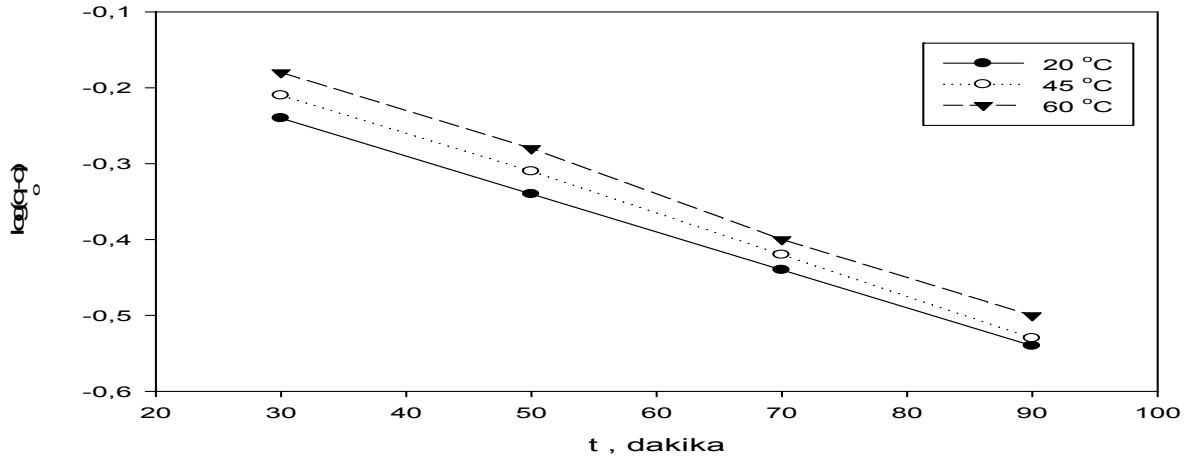
Hesaplanan kinetik veriler Tablo 5' de verildi.

Tablo 5. Pomza taşı üzerinde reaktif boya sorpsiyonu kinetik parametreleri (Kinetic parameters of reactive dye sorption on pumice stone) ($C_0= 8*10^{-4}$ ppm)

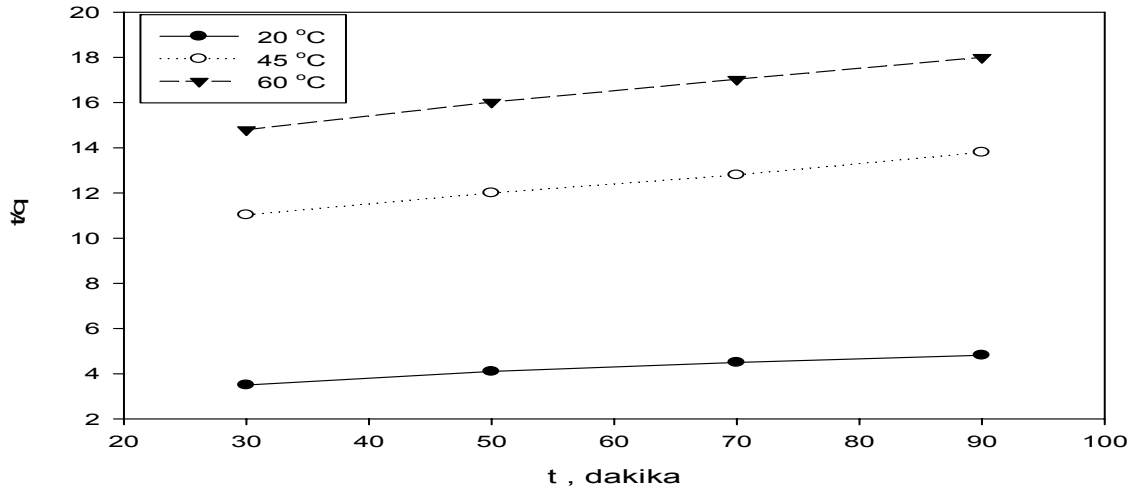
t, dakika	Sahte birinci derece		Sahte ikinci derece		
	k_1 , 1/ dakika	R^2	k_2 , g/(mg)(dakika)	h, mg/(g)(dakika)	R^2
10	$6,00*10^{-3}$	0,9715	7,51	$1,92*10^{-3}$	0,9956
50	$4,50*10^{-3}$	0,9823	3,25	$8,97*10^{-4}$	0,9975
90	$5,00*10^{-3}$	0,9855	3,10	$4,83*10^{-4}$	0,9983

Tablo 5'ten görüldüğü gibi sahte ikinci derece kinetik modeli daha yüksek korelasyon sağlamıştır. Bu sonuç sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun artış göstermesi yanısıra birinci derece reaksiyon hız sabiti olan k_1 ve ikinci derece reaksiyon hız sabiti olan k_2 'de hafif

düşüş tespiti ile boya çözünürlüğünün artmasıyla kimyasal sorpsiyon olabileceğini göstermiştir [11]. Şekil 3 ve Şekil 4'te sırasıyla birinci derece ve ikinci derece reaksiyon grafikleri verilmektedir



Şekil 3. Pomza taşı üzerinde reaktif boya sorpsiyonu birinci derece kinetiği (First-degree kinetics of reactive dye sorption on pumice stone)



Şekil 4. Pomza taşı üzerinde reaktif boya sorpsiyonu ikinci derece kinetiği (Second-degree kinetics of reactive dye sorption on pumice stone)

Şekil 3'ten görüleceği üzere birinci derece reaksiyon eşitlikleri paralelinde sonuç alınmış olup sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun artış gösterdiği, Şekil 3'ten görüleceği üzere aynı zamanda ikinci derece reaksiyon eşitlikleri paralelinde de benzer sonuç alındığı görülmektedir. Ayrıca kullanılan heterobifonksiyonel reaktif boyanın molekül ağırlığının oldukça yüksek olması ve tekstil atık sularında bulunabileceğinden dolayı insan ve çevre sağlığı yönünden tehlike arz etmektedir. Ülkemizde bol miktarda bulunan doğal kaynakların kullanımıyla çevre dostu, kolay bulunabilir ve ucuz adsorbent temini yanısıra; tekstil boya ve pigmentlerinden kaynaklanabilecek su ve çevre kirliliğinde adsorpsiyon yönteminin başarılı olabileceği sonucuna varılabilir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Adsorpsiyon veriminin daha da artırılabilmesi için adsorplama süresinin azaltılmasıyla, karıştırma hızı ve pH değerinde daha geniş bir bant aralığında ayrıca daha küçük adsorbent partikül boyutunda çalışılabilir.

İlave olarak adsorbent yüzey alanını artırıcı aktivasyon yapılabilir ve giderme maliyeti konularında çalışılarak katma değer sağlayıcı sonuçlar elde edilebilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma 2001K120590 no.lu DPT Projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostal, K.A., Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process, **Chemosphere**, 22:107-119, 1991.
2. Steankenrichter I and Kermer W.D., Decolourising textile effluents, **J. Soc. of Dyers and Colourists**, 108:182-186, 1992.
3. Gürü, M., Venedik D., Murathan Selek A., Removal of Trivalent Chromium From Water Using Low Cost natural Diatomite, **J. of Hazardous Materials**, 160, 318-323, 2008.

4. Namasivayam C., Radhika R. and Suba S., Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith, **Waste Management**, 21(4): 381-387, 2001.
5. Özacar, M. and Şengil, A., Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, **J. of Hazardous Materials**, 98(1-3):211-224, 2003.
6. Armagan, B., Ozdemir, O., Turan, M. and Çelik M.S. Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite, **J.Envir. Eng.**, 129: 709-715, 2003.
7. Momenzadeh, H., Tehrani-Bagha, A.R., Khosravi, A., Gharanjig, K., Holmberg, K., Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion, **Desalination**, 271 (1-3), 225-230, 2011.
8. Lee, J.W., Seung-Phil, C., Thiruvenkatachari, R., Wang-Geun, S., Moon, S., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes **Dyes and Pigments**, 69(3): 196-203, 2006.
9. Moussavi, G., Mahmoudi, M., Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles **Journal of Hazardous Materials**, Volume 168(2-3): 806-812, 2009
10. Gündüz L. (ed.), 1998, Pomza Teknolojisi Cilt I, S.35, Isparta.
11. Suteu, D., Bilba, D. Equilibrium and kinetic study of reactive dye Brilliant Red HE-3B adsorption by activated charcoal, **Acta Chimica Slovenica**, 52 (1): 73-79, 2005.
12. Al-Ghouti M. A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. ve Ahmad, M.N., The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, **J. of Env. Man.**, 69 (3), 229-238, 2006.
13. Alkan, M., Çelikçapa, Demirbaş, O. and Dogan, M., Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, **Dyes and Pigments** 65 (3), 251-259, 2005.
14. Naseem R. ve Tahir S., Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, **Water Research**, 35: 3982-3986, 2001