



KİL'2009

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Kıl Bilimleri Türk Milli Komitesi



14. Ulusal Kıl Sempozyumu Bildiriler Kitabı

Proceedings of 14th National Clay Symposium

KTÜ / TRABZON, 2009



METİLEN MAVİSİNİN DOĞAL TİREBOLU BENTONİTİ ÜZERİNE ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİİN İNCELENMESİ

*Evaluation of Adsorption Characteristics of Methylene Blue onto Natural
Tirebolu Bentonite*

Celal DURAN¹, Duygu ÖZDEŞ¹, Hasan Basri ŞENTÜRK¹,
İbrahim ALP²

¹*Karadeniz Teknik Üniversitesi, FEF, Kimya Böl., 61080, Trabzon*

²*Karadeniz Teknik Üniversitesi, MMF, Maden Müh. Böl., 61080, Trabzon*

e-posta: cduran@ktu.edu.tr, duyguozdes@hotmail.com, senturk@ktu.edu.tr, ialp@ktu.edu.tr

ÖZET: Bu çalışmanın amacı; endüstride yaygın olarak kullanılan katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisiñin sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesinde doğal Tirebolu bentonitinin adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bentonitin karakterizasyonu Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi ile gerçekleştirılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli (batch) sistemle yürütülmüş olup pH, denge süresi, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli analitiksel parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalar sonucu; adsorpsiyonun pH'ya bağlı olduğu görülmüş ve optimum pH 7.0 olarak belirlenmiştir. Denge süresi; 200 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu için 60 dakika, 400, 600 ve 800 mg/L için 3.0 saat olarak belirlenmiş olup adsorpsiyon hızının 200-800 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyon aralığında ikinci mertebeden hız ifadesine uyduğu tespit edilmiştir. Doğal bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 250 mg/g olarak bulunmuştur. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun 200 mg/L'den 1200 mg/L'ye artırılmasıyla, adsorpsiyon verimi 100.0 mg/g'dan 249.0 mg/g'a artmıştır. Ayrıca bentonit konsantrasyonu 1.0 g/L'dan 10.0 g/L'ye artırıldığında, dengedeki metilen mavisi adsorpsiyonu 224 mg/g'dan 76 mg/g'a azalırken, adsorpsiyon verimi %29.2'den % 99.5'e yükselmiştir. Sıcaklığın 0°C'den 40°C'ye yükseltilmesiyle metilen mavisi adsorpsiyonunun 147.0 mg/g'dan 176.0 mg/g'a yükselmesi, adsorpsiyonun endotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

Bu sonuçlar, metilen mavisiñin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında doğal Tirebolu bentonitinin etkili bir adsorban olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon, bentonit, boyarmadde, metilen mavisi, UV-Vis spektrofotometre

ABSTRACT: The aim of present study was to evaluate the potential usage of natural Tirebolu bentonite as an adsorbent in removal of a cationic dyestuff, methylene blue, which is commonly used in industrial applications, from waters and wastewaters. The characterization of bentonite was carried out by Fourier Transform Infrared (FTIR)

spectroscopy. The adsorption experiments were carried out by batch technique and the influences of several analytical parameters including pH, contact time, initial methylene blue concentration, amount of adsorbent and temperature on the adsorption process were evaluated. From the results adsorption process was dependent on solution pH and optimum pH was specified as 7.0. The equilibrium was attained within the contact time of 60 minutes for initial dye concentration of 200 mg/L, and the contact time of 3.0 hours for initial dye concentrations of 400, 600 and 800 mg/L. The kinetics of adsorption followed by pseudo-second-order kinetic model for initial dye concentrations in the range of 200-800 mg/L. The maximum adsorption capacity of bentonite was found to be 250.0 mg/g. The adsorption of methylene blue at equilibrium increased from 100.0 to 249.0 mg/g with increasing the initial methylene blue concentration from 200 to 1200 mg/L. On the other hand, by increasing the bentonite concentration from 1.0 to 10.0 g/L, the equilibrium concentration of methylene blue decreased from 224.0 to 76 mg/g, whereas adsorption percentage increased from 29.2 to 99.5%. The adsorption of methylene blue increased from 147 to 176 mg/g when the temperature was increased from 0 to 40°C, indicating that adsorption process was endothermic.

The results of present study demonstrated that natural Tirebolu bentonite can be used as an effective adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions.

Key Words: adsorption, bentonite, dyestuff, methylene blue, UV-Vis spectrometer

GİRİŞ

Sentetik boyarmaddeler tekstil, kağıt, deri ve kozmetik endüstrilerinde elde edilen ürünlerin boyanması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulardaki boyarmaddelerin veya parçalanma ürünlerinin; toksik, mutajenik ve kanserojenik etkileri olduğu bilinmektedir (Hameeda & El-Khaiary, 2008). Bu etkilere sahip olmayan boyarmadde parçalanma ürünleri ve diğer organik kökenli kirleticiler de sudaki oksijeni tükettiği için önemli çevresel problemlerdendir. Bu nedenle özellikle endüstriyel atık sulardaki boyarmaddeler alıcı ortama verilmeden önce sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla koagülasyon, flokülasyon, ters ozmoz, adsorpsiyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Uygun bir adsorban kullanımıyla uygulanan adsorpsiyon tekniği; düşük maliyeti, yüksek seçiciliği ve kolay uygulanabilirliği açısından etkili ve verimli yöntemlerden biri olarak görülmektedir (King vd., 2007). Adsorpsiyon işleminde genellikle adsorban olarak aktif karbon kullanılmakta fakat aktif karbonun yüksek maliyeti ve geri kazanımındaki zorluklar onun adsorban olarak kullanımını sınırlamaktadır. Kullanılacak olan adsorbanlar seçilirken kolay bulunabilen ve ekonomik yoldan maliyet getirmeyen adsorbanlar tercih edilmelidir. Bu adsorban türlerinden biri olan killar, ülkemizde fazla miktarda bulunmakta ve kolaylıkla temin edilebilmektedir. Dolayısıyla ekonomik açıdan oldukça ucuzdur. Ayrıca kil mineralleri geniş yüzey

alanına sahip olmaları ve kimyasal ve mekanik kararlılıklarından dolayı adsorpsiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan adsorbanlar arasında yer almaktadır (Bhattacharyya & Gupta, 2008).

Bu çalışmada; Tirebolu (Giresun) yöresine ait bentonit türü kıl minerali metilen mavisi sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Bentonit, simektit grubu kıl mineralerinin oluşturduğu bir kildir. Esas yapısı montmorillonit olup, kılın %60-95'ini bu mineral oluşturur (Lopez vd., 2005). Bentonit mineraleri, yapısal iskeletlerinde sürekli bir negatif yük taşırlar. Dolayısıyla metilen mavisi (Şekil 1) gibi pozitif yüklü katyonlarla arasında kuvvetli bir elektrostatik etkileşim meydana gelir. Metilen mavisinin bentonit yüzeyine adsorpsiyonu bu şekilde açıklanabilir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bentonit, hiçbir fiziksel veya kimyasal işleme tabi tutulmadan, doğal olarak kullanılmıştır. Bentonitin doğal olarak kullanılması, adsorpsiyon prosesinin maliyetini daha da azalttığından, yapılan çalışma ayrıca bu açıdan önemlidir.

MATERIAL ve YÖNTEM

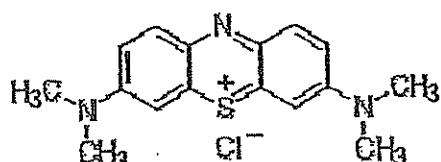
Adsorbanın Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan Tirebolu bentoniti, 0.15 mm tanecik büyüklüğünde kadar öğütüldükten sonra 105°C etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuş ve

kullanılincaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir.

Adsorbant: Metilen mavisi

Meten mavisi kimyasal formülü; $C_{16}H_{18}N_3ClS$, mol kütlesi; 319.85 g/mol, maksimum absorbans değeri (λ_{maks}); 668 nm olan suda çözünebilir (%3.55 (a/v)) katyonik bir boyarmaddedir.



Şekil 1. Metilen mavisinin molekül yapısı

Karakterizasyon

Doğal bentonitin FTIR spektrumu daha önce yapılan bir çalışmada belirlenmiş (Şentürk vd., 2009) ayrıca adsorpsiyondan sonra kimyasal yapıda meydana gelebilecek değişimlerin gözlemebilmesi için metilen mavisi adsorplamış bentonite ait FTIR spektrumları alınmıştır (Perkin Elmer 1600 FTIR spektrometri). Langmuir izoterm çalışmaları sonucunda bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur.

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bütün kimyasallar Merck (Darmstadt, Germany) ve Fluka (Buchs, Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. Analitik safluktaki metilen mavisinden uygun miktarda tartım alınarak 5000 mg/L'lik stok çözeltisi

hazırlanmış ve bu stok çözelti uygun oranlarda seyreltilerek test ve standart çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli (batch) sistemle yürütülmüş olup deneyler için; 10 mL hacminde, 200–1200 mg/L konsantrasyon aralığında bir seri metilen mavisi çözeltisi, pH değerleri 0.1 M NaOH veya HCl çözeltileriyle 7.0'ye ayarlandıktan sonra, 1-10 g/L derişim aralığındaki bentonit ile mekanik çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH) 400 rpm hızda dengeye ulaşıncaya kadar çalkalanmıştır. Daha sonra süspansiyon haldeki karışım su vakumu yardımıyla 0.45 µm gözenek boyutlu nitroselüloz membrandan (Millipore Corp.) süzülmüş ve filtrattaki metilen mavisi konsantrasyonu,

UV spektrofotometresiyle (Unicam), 668 nm dalga boyunda analiz edilerek belirlenmiştir. Her test 3 kez tekrarlanmıştır ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Bentonitin adsorpladığı metilen mavisi konsantrasyonu aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m_s}$$

q_e (mg/g); gram bentonit başına adsorplanan metilen mavisi miktarı, C_o (mg/L); metilen mavisi çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, C_e (mg/L); dengede sulu çözeltide kalan metilen mavisi konsantrasyonu, V (L); çözeltinin hacmi, m_s (g); bentonit miktarıdır.

BULGULAR ve TARTIŞMA Karakterizasyon

Doğal bentonit ve metilen mavisi adsorplamış bentonite ait FTIR spektrumları Şekil 2(a) ve (b)'de verilmiştir. Adsorpsiyondan sonra doğal bentonitin yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların yapısı kayda değer ölçüde değişmemekle beraber absorpsiyon geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür. 3400 ve 3600 cm⁻¹ civarında görülen pikler, silanol (Si-OH) grupları ve silika yüzeylerinde adsorplanan sudan (HO-H) kaynaklanan O-H gerilim pikleri, 1000 cm⁻¹ civarında görülen pikler ise Si-O gruplarından kaynaklanan gerilim pikleri olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 1640 cm⁻¹'de H-O-H bükülme pikleri görülmektedir (Şentürk vd., 2009).

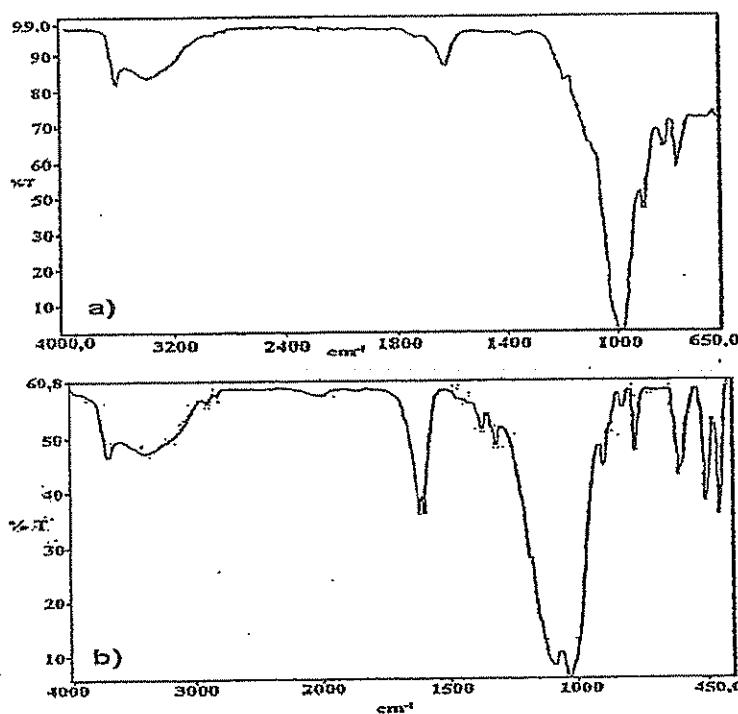
Doğal bentonitin yüzey alanı daha önce yapılan bir çalışmada 32.6 m²/g olarak, katyon değişim kapasitesi ise (KDK) 33.0 meq/100g olarak bulunmuştur (Şentürk vd., 2009). Langmuir izoterm çalışmaları sonucunda bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 250 mg/g olarak bulunmuştur.

Başlangıç pH'ının Etkisi

Meten mavisi çözeltilerinin pH değerleri hem bentonitin hem de metilen mavisinin kimyasını etkileyebileceğinden adsorpsiyon veriminde değişimlere neden olabilir. Bu nedenle adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Sulu çözeltinin

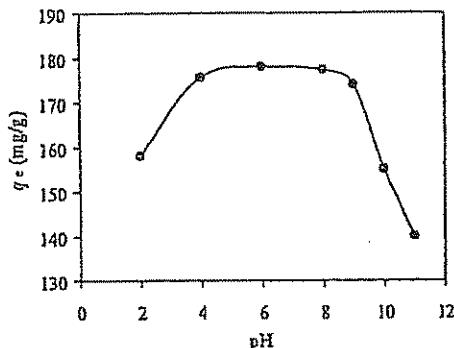
pH'sı değişikçe ortamın iyonik yükü ve adsorbanın yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda ($\text{pH}=2$) bentonitin yüzeyi H_3O^+ iyonları derişimi bakımından daha yoğundur. Bu nedenle H_3O^+ iyonları ile aynı yüke sahip olan metilen mavisi katyonları arasındaki elektrostatik itme adsorpsiyon verimini azaltmaktadır. Ortamın pH'ının artırılmasıyla ($\text{pH} 4-8$) yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken, OH^- iyonlarından dolayı negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Dolayısıyla metilen mavisi katyonları

ile bentonit yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı metilen mavisi yüzeye tutunma olasılığı artmaktadır. pH 8'den sonra adsorpsiyon verimindeki azalma; kuvvetli bazik ortamlarda metilen mavisi kimyasal yapısında meydana gelen değişimlerden ve ayrıca bentonit yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin deformasyonundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Sonraki çalışmalar için optimum pH 7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. a)Doğal bentonite b)Metenin mavisi adsorplamış bentonite ait FTIR spektrumları (başlangıç metilen mavisi kons.: 200 mg/L, bentonit kons.: 1 g/L, pH: 7.0)

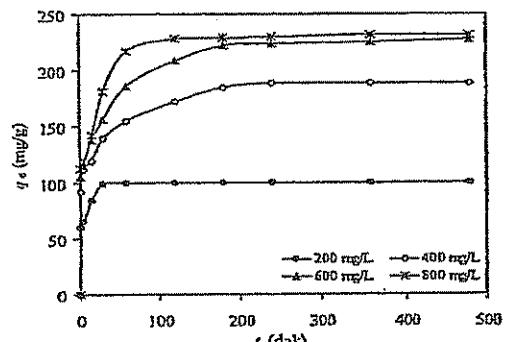
Boyarmadde adsorpsiyonu



Şekil 3. Adsorpsiyon üzerine başlangıç pH'sının etkisi (Başlangıç metilen mavisi kons.: 200 mg/L, bentonit kons.: 1.0 g/L).

Denge Süresinin Optimizasyonu ve Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Etkisi
Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun denge süresi üzerinde etkisini incelemek için; başlangıç konsantrasyonları 200, 400, 600 ve 800 mg/L olan bir seri metilen mavisi çözeltisi (pH 7), 2.0 g/L konsantrasyondaki bentonit süspansiyonlarıyla, 1 dakikadan 480 dakikaya kadar farklı denge sürelerinde muamele edilmiştir. Bentonit yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin açık olması nedeniyle metilen mavisi adsorpsiyonu, 200 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu için ilk 30 dakikada, 400, 600 ve 800 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonları için ilk 60 dakikada oldukça hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Daha sonra adsorpsiyon yüzeylerinin doygunluğa ulaşması sonucu adsorpsiyon hızı yavaşlamış

Duran ve diğ.



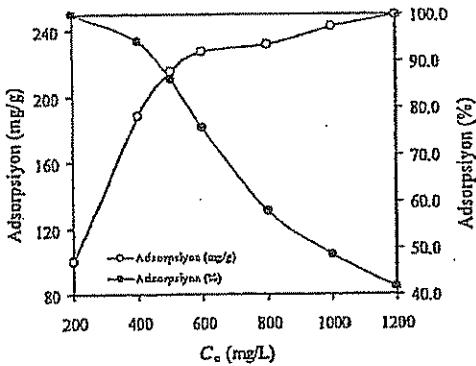
Şekil 4. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin etkisi (bentonit kons.: 2.0 g/L, baş.pH:7.0).

olup bir süre sonra adsorpsiyon veriminde kayda değer bir değişme gözlenmemiştir (Şekil 4). Denge süresi; 200 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu için 1 saat, 400, 600 ve 800 mg/L için 3.0 saat olarak belirlenmiştir.

Sabit adsorban konsantrasyonunda başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun 200 mg/L'den 1200 mg/L'ye artırılması, gram adsorban başına daha fazla metilen mavisi adsorplanmasına neden olacağından, adsorpsiyon verimi 100.0 mg/g'dan 249.0 mg/g'a artarken, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin yüksek metilen mavisi konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa ulaşmasından dolayı adsorpsiyon yüzdesi %99.9'dan %41.6'ya azalmıştır (Şekil 5).

Adsorpsiyon Kinetiği

Meten mavisinin bentonit üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması ve adsorpsiyon prosesinin



Şekil 5. Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi (bentonit kon.:2.0 g/L, pH: 7.0, çalkalama süresi:3 saat).

hızının belirlenmesi için birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Lagergren, 1898);

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

q_e (mg/g) ve q_t (mg/g); sırasıyla dengede ve herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarı, k_1 (dak $^{-1}$); birinci mertebeden hız sabitidir.

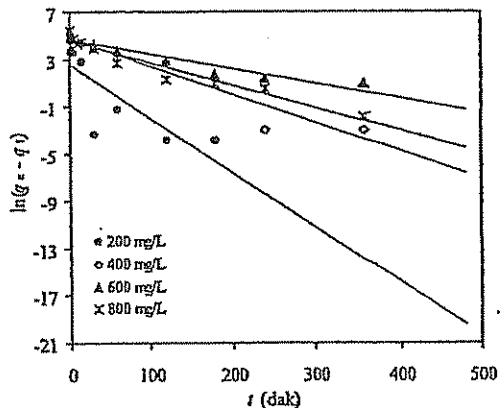
İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Ho & McKay, 1998);

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

k_2 (g mg $^{-1}$ dak $^{-1}$); ikinci mertebeden hız sabitidir.

Parçacık içi difüzyon modeli ise (Weber & Morris, 1963);

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c$$

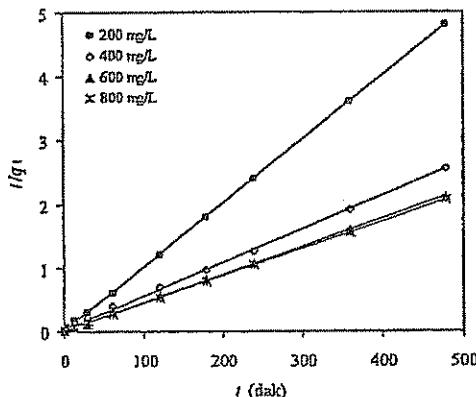


Şekil 6. Birinci mertebeden kinetik model

şeklinde ifade edilmektedir.

k_{id} (mg g $^{-1}$ dak $^{-1/2}$) parçacık içi difüzyon modelinin hız sabitidir.

İncelenen bütün başlangıç metilen mavisi konsantrasyonları için birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabitleri (k_1) ve dengede adsorplanan metilen mavisi ($q_{e\text{ hes}}$) miktarlarının tespit edilebilmesi için $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafiği çizilmiş (Şekil 6) ve çizilen grafiklerin eğiminden k_1 değerleri ve ordinat ekseni kesim noktasından $q_{e\text{ hes}}$ değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 1). Grafiklerden elde edilen $q_{e\text{ hes}}$ değerleri ile deneyel olara bulunan q_e den değerleri birbirlerinden oldukça farklı olup, korelasyon katsayıları 0.657 ile 0.944 aralığındadır. İkinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabitleri (k_2) ve dengede adsorplanan metilen mavisi ($q_{e\text{ hes}}$) miktarları, t/q_t 'ye karşılık t grafikleri çizilerek (Şekil 7), sırasıyla, grafiklerin eğiminden ve ordinat ekseni kesim noktasından



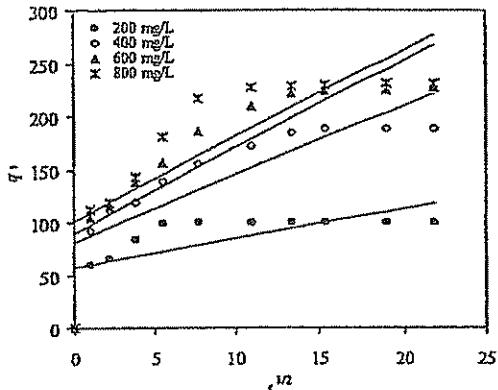
Şekil 7. İkinci mertebeden kinetik model.

tespit edilmiştir. (Çizelge 1). Korelasyon katsayıları oldukça yüksek olup ($R^2 > 0.99$), grafiklerden elde edilen q_e hes değerleri, deneysel olarak hesaplanan q_e den değerleriyle uyum halin-dedir. Ayrıca parçacık içi difüzyon modeli hız sabitleri (k_{id}) ve C sabitlerinin tespit edilebilmesi için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 8). Grafiklerin eğiminden k_{id} değerleri ve ordinat eksenini kesim noktasından C değerleri hesaplanmış ve sonuçlar ilgili korelasyon katsayısı değerleriyle Çizelge 1'de verilmiştir.

Kinetik çalışma sonuçlarına göre; çalışılan bütün başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarında, adsorpsiyon kinetiğinin oldukça yüksek korelasyon katsayılarıyla ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmüştür (Hameed, 2009).

Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorban konsantrasyonu 1 g/L'den 10 g/L'ye artırıldığında, aktif adsorp-



Şekil 8. Parçacık içi difüzyon modeli.

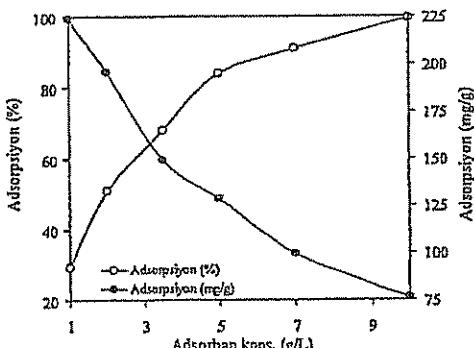
syon bölgelerinin artması sonucu adsorpsiyon yüzdesi %29.2'den %99.5'e yükselirken; sabit metilen mavisi konsantrasyonunda, adsorban konsantrasyonunun artması doymamış adsorpsiyon yüzeylerinin oluşmasına neden olacağundan gram adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı 224 mg/g'dan 76.4 mg/g'a azalmıştır (Şekil 9).

Sıcaklığın Etkisi

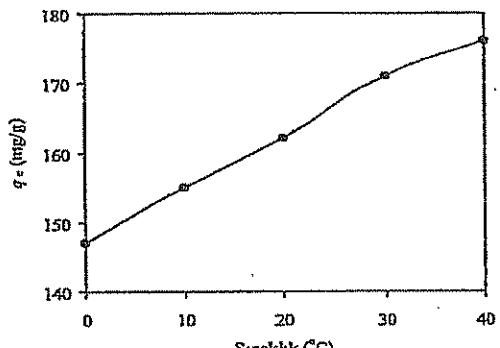
Sıcaklıkta meydana gelen değişimler, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların yapısını etkileyebileceğinden adsorpsiyon veriminin değişmesine neden olabilir. Bu nedenle metilen mavisinin bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri 0-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirılmıştır. Deneylerde kullanılan metilen mavisi çözeltilerinin sıcaklığı kreostat ile kontrol edilmiştir. Sıcaklık 0 °C'den 40 °C'ye artırıldığında, metilen mavisi katyonlarının mobilitesi ve aynı

Boyarmadde adsorpsiyonu

Duran ve diğ.



Şekil 9. Adsorban konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç metilen mavisi kons.: 768 mg/L, pH: 7, çalkalama süresi: 3 saat).



Şekil 10. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi (Başlangıç metilen mavisi kons.: 192 mg/L, pH: 7.0, bentonit konsantrasyonu: 1.0 g/L, çalkalama süresi: 1 saat).

zamanda bentonit yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması sonucu adsorpsiyon verimi 147 mg/g'dan 176 mg/g'a artmıştır (Şekil 10). Bu durum adsorpsiyon prosesinin endotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

SONUÇLAR

Endüstride yaygın olarak kullanılan toksik boyarmaddelerden biri olan metilen mavisinin sulardan ve atık sularдан adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında, adsorban olarak doğal Tirebolu bentonitinin kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada; bentonitin karakterizasyonu çeşitli yöntemlerle gerçekleştirildi, deneysel şartların adsorpsiyon prosesi üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum pH 7 ve denge süresi; 200 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu için 60 dakika, 400, 600 ve 800 mg/L için 3.0 saat olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda; 200-800 mg/L

başlangıç metilen mavisi konsantrasyon aralığında, adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebeden kinetik modelle uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi bentonit konsantrasyonunun artmasıyla azalmasına rağmen başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon veriminin artması, adsorpsiyon prosesinin endotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için doğal Tirebolu bentonitinin uygun bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Ülkemizde oldukça fazla miktarda bulunan dolayısıyla ekonomik açıdan son derece ucuz olan kil minerallerinin, metilen mavisi gibi toksik maddelerin uzaklaştırılması

amacıyla kullanılması büyük ekonomik avantaj sağlamaktadır. Ayrıca bentonitin hiçbir fiziksel veya kimyasal işleme tabi tutulmadan doğal

olarak kullanılması adsorpsiyon prosesinin maliyetini daha da azaltmıştır.

Çizelge 1. Kinetik parametreler.

C_0 (mg/L)	Birinci mertebeden kinetik model				İkinci mertebeden kinetik model				Parçacık içi difüzyon modeli		
	$q_{e\ den}$ (mg/g)	$q_{e\ hrs}$ (mg/g)	k_1 (dak $^{-1}$)	R^2	$q_{e\ hrs}$ (mg/g)	k_2 (g mg $^{-1}$ dak $^{-1}$)	R^2	k_{d3} (mg g $^{-1}$ dak $^{1/2}$)	C	R^2	
200	99.9	13.86	-0.046	0.657	100	9.9×10^{-3}	1	2.79	56.88	0.453	
400	188.45	118.77	-0.024	0.919	192.31	7.7×10^{-4}	0.999	6.42	80.94	0.693	
600	227.5	110.29	-0.012	0.924	227.27	1.5×10^{-3}	0.999	8.12	89.72	0.733	
800	231.6	99.19	-0.019	0.944	232.56	9.6×10^{-4}	0.999	8.08	100.53	0.658	

KAYNAKLAR

- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid Interface Science*, 140, 114–131.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 601–609.
- Hameed, B.H., 2009. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 162, 344–350.
- King, P., Rakesh, N., Beenalohari, S., Kumar, Y. P., Prasad, V.S.R.K., 2007. Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Material*, 142, 340–347.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kung Sven. Veten. Hand*, 24, 1–39.
- Lopez, G.D., Mitre, G.I., Fernandez, J.F., Merine, J.C., Pastor, J.M., 2005. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*, 46, 2758–2765.
- Sari, A., Tuzen, M., Soylak, M., 2007. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Material*, 144, 41–46.
- Şentürk, H. B., Özdeş, D., Gündoğdu, A., Duran, C., Soylak, M., 2009. Sulu Çözeltilerden Fenolün Organobentonit Üzerinde Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması. 14. Ulusal Kil Sempozyumu,

- Karadeniz Teknik Üniversitesi,
Trabzon (baskıda).
- W.J. Weber Jr., J.C. Morris, 1963.
Kinetics of adsorption on carbon
from solution. Journal of
Environmental Engineering Division,
American Society of Civil
Engineers, 89, 31–60.
- Y.S. Ho, G. McKay, 1998. Kinetic
models for the sorption of dye
from aqueous solution by wood.
Journal of Toxicology and
Environmental Health Part B,
Process Safety and Environmental
Protection, 76 (B2), 183–191.