

Araştırma Makalesi / Research Article

Reactive RED 120 Boyarmaddesinin Silika Esaslı Gözenekli Malzeme Üzerine Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi

Adsorption Conditions Investigation of Reactive RED 120 Dyes on the Silica-Based Porous Material

Veli Şimşek¹, Zerrin Pat², Kırallı Murtezaoğlu³

Geliş / Received: 07/08/2019

Revize / Revised: 24/08/2019

Kabul / Accepted: 24/08/2019

Öz- Gerçekleştirilen bu çalışmanın temel amacı: Reactive RED 120(RR120) boyarmaddesinin silika esaslı malzeme üzerine adsorpsiyon koşullarının incelenmesidir. Endüstriyel atık sular içerisindeki kimyasal boyarmaddeler nedeniyle insan ve çevre sağlığını ciddi ölçüde tehdit etmektedirler. Bu proje kapsamında doğaya deşarj edilen tekstil atık suları içerisinde bulunan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Tekstil üretiminde kullanılan bu tür boyalar çevre üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu boyaların adsorpsiyonunda kullanılacak silika esaslı malzemeler; yüksek termal kararlılık, düzenli gözenek dağılımları ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, sorpsiyon, katalizör vb. gibi alanlarda endüstriyel olarak kullanılan maddelerdir. Bu kapsamda ilk olarak silika esaslı malzemelerin(MCM-41, SBA-15) sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra malzemelerin kalsinasyonları literatüre göre belirlenen 500-600°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Sentezlenen ve kalsinasyon işlemleri tamamlanan malzemelerin yüzey yükü, gözenek dağılımı, gibi bazı fiziksel özellikleri BET, ZETA, XRD ve SEM analiz yöntemleriyle incelenmiş ve RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, süre ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en iyi sonuçlar, MCM-41 malzemesiyle elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Silika, Hidrotermal Yöntem, Adsorpsiyon, Reactive RED120

Abstract- The main aim of this project is the investigation of adsorption conditions of Reactive RED 120 dye on the silica-based material. Chemical dyes in the industrial waste waters threaten significantly the environment and human health. In this study, it was investigated that RR120 dye in the textile waste water removed by adsorption method and reduced to harmful effects of discharged wastewater to the environment. These dyes used in the textile products which have the negative impact on the habitat. Silicate structured mesoporous materials are used to adsorption of dyes due to its larger surface areas, narrow pore size distributions and high thermal stability. In addition, they have industrial applications such as catalyst, sorption etc.,. In this context firstly, study synthesis of silica-based materials(MCM-41, SBA-15) were carried out by hydrothermal. Then, calcination of materials were carried out between 500-600°C determined according to literature. Surface charge, pore size distribution etc. physical properties of the synthesized and calcined materials were determined by BET, ZETA, XRD and SEM analysis methods and they optimization studies were conducted by adsorption of RR120 dye. For this purpose, in the batch system, pH, amount of adsorbent, effect of the time and start concentration of dye were investigated. According to the analysis results, the best results were obtained by the MCM-41 material.

KeyWords-Silica, Hydrothermal Method, Adsorption, Reactive RED 120

¹*Sorumlu yazar iletişim: veli.simsek@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0002-3518-1572>)
Department of ChemicalEngineering, Bilecik Şeyh Edebali University, 11230 Bilecik, Turkey

² İletişim: zerrin.pat@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0001-9317-8657>)
Department of Chemistry, Bilecik Şeyh Edebali University, 11230 Bilecik, Turkey

³İletişim: kiralli@gazi.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0002-0810-2816>)
Department of ChemicalEngineering, Gazi University, Maltepe, 06570 Ankara /Turkey

I. GİRİŞ

Günümüzde gözenekli malzemelerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Literatür araştırmalarında gözenekli katalizörlerin sentezinde emdirmeye ve çöktürme/birlikte çöktürme yöntemlerinin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Emdirme yöntemi katalizör hazırlamada kolay uygulanabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir[1,2]. Özellikle yüksek metal oranına sahip katalizörlerde kararlılık, nano-büyükölçekte metal kristallerin elde edilmesi ve ürünün homojenliği bakımından, katalizör sentezleme yöntemlerinden birlikte çöktürme yönteminin daha uygun olduğu söylenebilir[1,2]. Diğer yöntemlerden bazıları ise; sol-gel, iyon değişimi, ısı füzüyon, katı-sıvı özütleme ve ıslak emdirme. Fakat söz konusu bu yöntemlerin uygulama alanları diğer yöntemlere kıyasla daha sınırlıdır[1]. Son zamanlarda termal dayanım ve sentez sonrası elde edilen malzeme miktarına bağlı olarak hidrotermal yöntemle malzeme sentezleri gerçekleştirilmektedir. Bilim insanlarının kullanım amaçlarına yönelik hidrotermal yöntemle malzemelerin sentezi diğer bazı yöntemlerde olduğu gibi yüksek madde kullanımı olmadan gerçekleştirilmektedir. Örneğin: Simsek ve arkadaşları tarafından hidrotermal yöntemle silika esaslı katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve düşük yüklenme oranlarına bağlı olarak katalizörlerin yüksek termal kararlılığa ve katalitik aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir[2,3]. Tekstil üretiminin sonucu oluşan atık sular içerisindeki boyalar; alıcı ortamdaki suyu ve su içerisindeki yaşamı olumsuz etkiler. Alıcı ortamdaki boyaların su içerisindeki organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin oluşmasına neden olur [4]. Atık su içerisindeki boyaların zararlı etkileri bazı yöntemler kullanılarak azaltılır. Bu yöntemlerden birisi de adsorpsiyon yöntemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması adsorpsiyon olarak tanımlanır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir[5]. Adsorpsiyon yöntemiyle boyaların su ortamından uzaklaştırılması için bazı optimal koşulların sağlanması gerekir. Adsorpsiyon yöntemi, kullanılan malzemenin türünden, ortamın sıcaklığından ve çözelti pH'ı gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenmektedir[6]. Sulu çözeltiden adsorpsiyonda katı ve sıvı fazların teması söz konusudur. Adsorplayıcı katı, hem çözüneni hem de çözücüye adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denir. Bazı durumlarda adsorplayıcı katı çözücüye de adsorplayabilir. Bu durumda çözeltinin derişimi artar. Bu olay negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır[7,8]. Reaktif boyarmaddeler ise tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden bu elyaf sınıflarında kullanılır. Reaktif grup molekülünün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif ve bir de moleküle çözümlülük sağlayan grup içermesidir[9].

Gerçekleştirilen bu projenin temel amacı: RR120 boyarmaddesinin silika esaslı malzemelerin adsorpsiyon koşullarının incelenmesidir. Endüstriyel atık sular içerisindeki kimyasal boyarmaddeler nedeniyle insan ve çevre sağlığını ciddi ölçüde tehdit etmektedirler. Tekstil endüstrisinde 10,000'den fazla boyarmadde kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler tekstil endüstrisinde bir yılda yaklaşık olarak 280,000 ton boyalı atık suyun oluşmasına neden olmaktadır[10]. Bu çalışma kapsamında doğaya deşarj edilen tekstil atık sularında bulunan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Tekstil üretiminde kullanılan bu tür boyalar çevre üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu boyaların adsorpsiyonunda kullanılacak silika esaslı malzemeler; yüksek termal kararlılık, düzenli gözenek dağılımları ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, sorpsiyon, katalizör vb. gibi alanlarda endüstriyel olarak kullanılan maddelerdir. Ayrıca gerçekleştirilen bu çalışmada silika esaslı malzemelerle adsorpsiyon sonrası ikincil atıkların azaltılması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda ilk olarak, yüksek termal kararlılığa, yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek yapısına sahip silika esaslı malzemelerin hidrotermal yöntemle sentezleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra silika esaslı malzemelerin kalsinasyonları literatüre göre belirlenen 500-600°C[2,3] sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Sentezlenen ve kalsinasyon işlemleri tamamlanan silika esaslı malzemelerin yüzey yükü, gözenek dağılımı gibi bazı fiziksel özellikleri BET, ZETA, XRD ve SEM vb. gibi analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının adsorpsiyona etkisi de araştırılmıştır. Bunun için belirtilen boyarmadde adsorpsiyonunda kalsine edilmiş ve edilmemiş silika esaslı adsorbanın her ikisi de kullanılacak ve adsorpsiyona kalsinasyon sıcaklığının etkisinin olup olmadığı belirlenmiştir. Bu malzemeler üzerinde adsorpsiyon işlemi optimizasyonu tamamlandıktan sonra, SEM gibi bazı fiziksel ve kimyasal analizler yapılarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen bu çalışmanın son aşamalarında silika esaslı gözenekli malzemelerle RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, süre ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi araştırılmıştır. RR120 boyarmaddesi adsorpsiyon sonuçları silika esaslı gözenekli malzemelerin sonuçları karşılaştırılarak incelenmiştir.

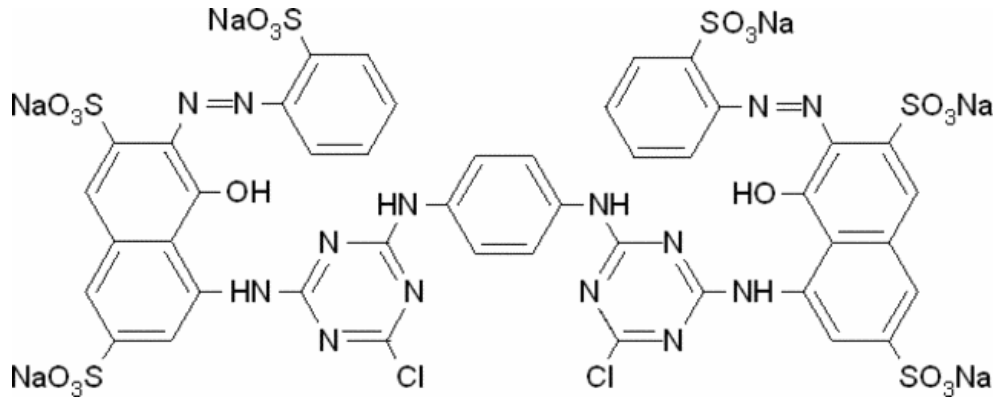
II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Direk-Hidrotermal Yöntemiyle MCM-41 Silika-Esaslı Destek Malzemesinin Sentezi

Endüstriyel atık su içerisinde (özellikle tekstil üretiminde) bulunan ve alıcı ortamdaki suyu ve su içerisindeki yaşamı olumsuz etkileyen boyalardan biri olan RR120 boyarmaddesinin özellikleri ve yapısal gösterimi sırasıyla Tablo 2.1 ve Şekil 2.1.'de verilmiştir..

Tablo 2.1. RR120 boyarmaddesinin fiziksel özellikleri[11].

| | |
|--------------------|---------------------------------------|
| Kimyasal formülü | $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$ |
| Moleküler ağırlığı | 1469.98 g/mol |



Şekil 2.1. RR120 boyarmaddesinin yapısal gösterimi[11].

MCM-41 sentezinde yer alan bileşenler yapı belirleyici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör (asit ya da baz) olmak üzere 4 adettir[12,13]. Kullanılan bileşenler[12,13]:

- Yüzey aktif madde; setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr:Merck)
- Silika kaynağı; sodyum silikat çözeltisi (Kütlece %27 SiO₃:Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- Sentez çözeltisinin pH'ı ayarlamak için H₂SO₄(Merck)

Diğer bir destek maddesi olan MCM-41'in sentezinde uygulanan yöntemin temeli Güçbilmez(2005) Şener, Doğu ve Doğu(2006) tarafından yapılan iki ayrı çalışmadan yararlanılarak oluşturulmuştur[14,15]. Destek maddelerinin sentezinde uygulanan reçete söz konusu çalışmalardan yararlanılarak yapılan modifikasyonlar sonucunda belirlenmiştir.

Sentez Aşamaları:

1. Yüzey aktif maddesi saf suda çözüldü.

2. Elde edilen çözelti sıcaklığı 30°C'de sabit tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı. Berrak çözelti oluştuktan sonra karışma işlemi ile beraber çözeltiye silika kaynağı olarak kullanılan sodyum silikat damla damla ilave edildi. Bu işlemler sonunda elde edilen çözeltinin pH değeri 11'e ayarlanır. pH değeri ayarlanan çözelti yaklaşık 1 saat daha karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava aktarılan çözelti 96 saat boyunca 120°C'de etüvde bekletildi. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Jel numune filtrelenerek katı içerik elde edildi. Elde edilen katı sentez numunesi pH değeri 7'ye yakın bir değerde sabitleninceye kadar vakumlu filtrasyonla üzerinden saf su geçirilerek yıkandı.

3. İstenen pH değerine ulaşıldıktan sonra elde edilen katı ürün oda koşullarında kurutuldu.

Sentezlenen katı ürün içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 550°C'de 6 saat boyunca kalsine edildi (tüpün çapı-boyu; 1,5 cm -100cm). kalsinasyon işlemi cam tüpün tüp fırınında yatay konumda yerleştirilmesiyle yapılır. Kalsinasyon sırasında ısıtma oda sıcaklığından başlayarak 1°C/dak. ısıtma hızıyla 550°C'ye kadar sürdürüldü[13].

B. Direk-Hidrotermal Yöntemiyle SBA-15 Silika-Esaslı Malzemesinin Sentezi

SBA-15 gözenekli malzemelerin sentezinde kullanılan ana bileşenler aşağıda sıralanmıştır[13];

- Yüzeysel aktif madde; pluronic p123(Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraethylorthosilicate(TEOS:Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- pH'ı ayarlamak için; HCl asit(Merck)

Sentez Aşamaları:

1. İlk olarak yüzeysel aktif madde çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti 4 saat boyunca 40°C'de karıştırıldı. Sentezde silika kaynağı olarak kullanılan tetraetilortosilikat (TEOS) çözeltiye TEOS/Pluronic p123 oranı "2" olacak şekilde eklenir ve 2 saat süresince karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava yerleştirilerek 48 saat boyunca 100°C'de etüvde bekletildi. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Numuneyi jel halinden ayırmak için karışım deiyonize su ile yıkılarak filtreledi.

2. Yukarıdaki işlemler sonucunda elde edilen katı ürün 12 saat süresince 80°C'de kurutuldu.

3. Sentezlenen katı ürün, içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 540°C'de 5 saat boyunca kalsine edildi. Bu amaçla, 1,5 cm çapında 100cm boyundaki cam tüp yatay konumda tüp fırına yerleştirilir. Isıtma işlemi kuru hava akışı altında oda sıcaklığından başlatılarak 1°C /dk. ısıtma hızıyla belirlenen kalsinasyon sıcaklığına getirildi[13].

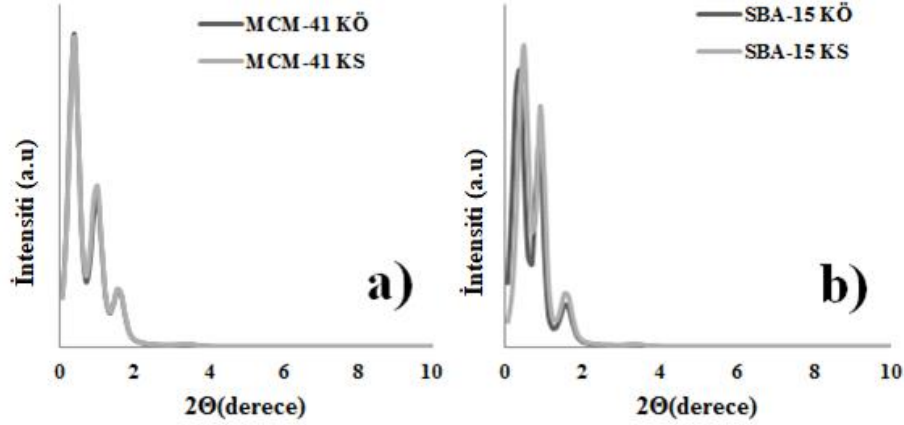
C. Sentezlenen Silika Esaslı Malzemelerle RR120 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu İncelenmesi

Gerçekleştirilen bu projenin son aşamasında, sentezleri tamamlanan MCM-41 ve SBA-15 maddelerinin, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi için adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyona kalsinasyon sıcaklığının etkisinin olup olmadığı, bu çalışma kapsamında parametrelerden birisi olarak incelenmiştir. Bu amaçla sentezlenen ve kalsinasyon işlemleri yapılan MCM-41 ve SBA15 maddelerinden 0.05'er gram alınarak, 25mL pH'ı ayarlanmış (asidik-nötral ve bazik pH'larda) 100 ppm RR120 boyarmaddesi içeren çözeltilerle 1 saat süreyle muamele edilmiştir. Daha sonra boya çözeltisi ve adsorbantı ayırmak için 4000 rpm'de (1 dakikada 4000 devir karıştırma hızında) 4 dakika süreyle santrifüjleme işlemi yapılmıştır. Santrifüjleme sonrasında adsorbandan ayrılan boyarmaddelerin derişimleri UV(Ultra visible) spektrofotometre kullanılarak 522nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçlarına göre kalsinasyon sonrası MCM-41 maddesinin ait sonuçların, kalsinasyon öncesi ve sonrası SBA-15 maddesine ait sonuçlardan çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. Derişimin, sıcaklığın ve adsorbent miktarının RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimine etkisi, kalsinasyon sonrası MCM-41 silika esaslı malzemesiyle incelenmiştir. Ayrıca, MCM-41 silika esaslı malzemelerle RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi, belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

III. ANALİZ VE SONUÇLAR

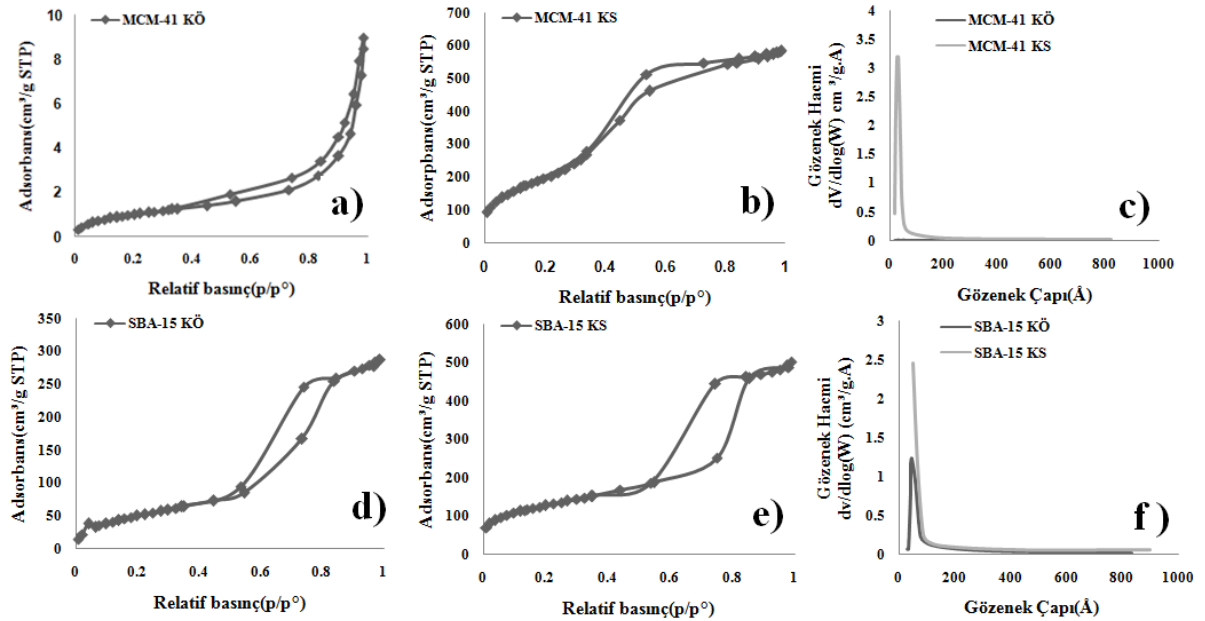
Bu çalışma kapsamında sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin kalsinasyon öncesi-sonrası fiziksel özellikleri XRD, SEM ve BET analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. MCM-41, SBA-15 kalsinasyon öncesi örneklerle silika esaslı malzemelerin (MCM-41 ve SBA-15) yüzeysel yükleri ZETA analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının silika esaslı gözenekli malzeme üzerindeki etkisi XRD, BET ve SEM analizleriyle incelenmiştir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen silika esaslı malzemelerin moleküler faz yapılarını için kullanılan XRD analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki PANALYTICAL EMPYREAN HT-XRD cihazı ile $2\theta=0^{\circ}$ - 70° aralığında yapılmıştır. Sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelere ait geniş ve düşük açı XRD analiz sonuçları Şekil 3.1,2’de verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre, sentezlenen silika bazlı gözenekli malzemelerin sentezinde hidrotermal yönteminin başarıyla uygulandığı gözlenmiştir. Yani literatüre uygun olarak temel Bragg piklerinin elde edildiği belirlenmiştir[2,3].



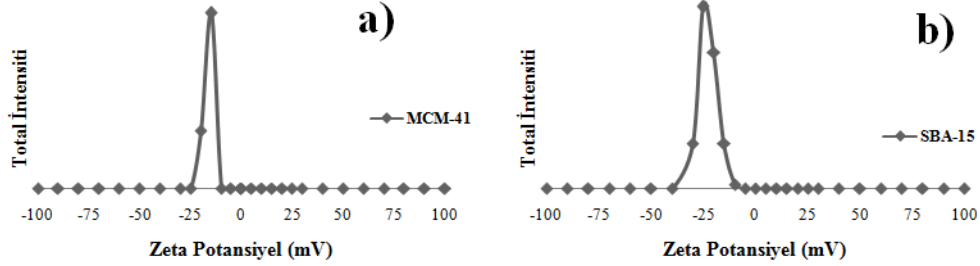
Şekil 3.1. (a)Kalsinasyon öncesi-sonrası(KÖ-KS) silika esaslı gözenekli MCM-41 ve SBA-15 malzemelerine ait XRD kırınım diyagramları(a) MCM-41 "Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s", (b) SBA-15 "Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s".

Çalışma kapsamında sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin(MCM-41, SBA-15) yüzey alanları, adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi için BET ve BJH metodları kullanılmış ve analizler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan ASAP2020 Micromeritics cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Kalsinasyon öncesi MCM-41 ve SBA-15 gözenekli malzemelerine ait adsorpsiyon/desorpsiyon N_2 izoterm eğrileri Şekil 3.2’de verilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre, kalsinasyon öncesi ve sonrasında "SBA-15" ve kalsinasyon sonrası "MCM-41" silika esaslı gözenekli destek malzemelerine ait izoterm eğrileri literatüre uygun olarak elde edildiği belirlenmiştir(IV. Tip, Şekil 3.2(d,e).



Şekil 3.2.Kalsinasyon öncesi - sonrası silika esaslı gözenekli MCM-41, SBA-15 malzemelerine ait N_2 (MCM-41 (a, b)), (SBA-15 (d, e))ve karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı (MCM-41 (c)), (SBA-15 (f)).

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında sentezlenen silika esaslı MCM-41, SBA-15 gözenekli malzemelerin yüzey yükleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan MALVERN NANO-ZS cihazıyla gerçekleştirilmiştir. MCM-41 ve SBA-15 malzemelerine ait ZETA analiz sonuçları Şekil 3.3'de verilmiştir. Silika esaslı malzemelere ait yüzey yükleri sırasıyla -16,9, -21,8 ve mV olarak belirlenmiştir.



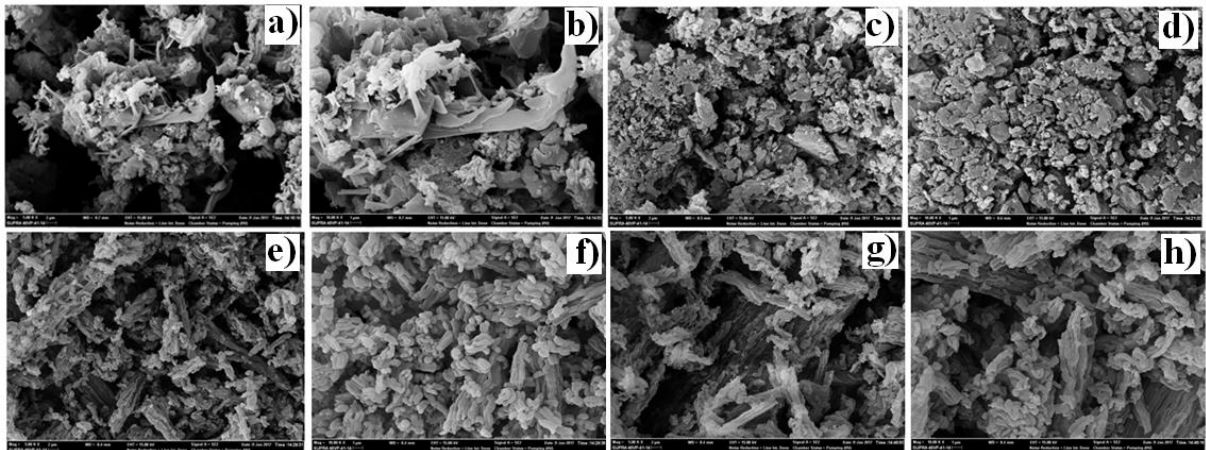
Şekil 3.3. Kalsinasyon öncesi MCM-41(a) ve SBA-15(b) malzemelerine ait ZETA analizleri

Tablo 3.1. Sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin yapısal ve fiziksel özellikleri.

| Malzeme | BET yüzey alanı | Gözenek hacmi (cm ³ /g) | Gözenek çapı |
|---------|-----------------|------------------------------------|--------------|
| MCM-41 | 3.54 | 0.014 | 16190.1 |
| MCM-41* | 732.67 | 0.94 | 77.8 |
| SBA-15 | 179.7 | 0.4389 | 317.97 |
| SBA-15* | 440.85 | 0.747 | 136.1 |

* Kalsinasyon sonrası

Sentezlenen silika esaslı MCM-41, SBA-15 malzemelerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 3.4'de verilmiştir. Elde edilen SEM analizi sonuçlarına göre, MCM-41[13] ve SBA-15(hekzagonal yapıya sahip oldukları)[2] malzemelerine ait yapısal özelliklerin literatüre uygun olarak elde edildiği gözlenmiştir. Kalsinasyon sonrasında silika esaslı malzemelerin yapılarında önemli değişimler gözlenmemiştir(Şekil 3.4).



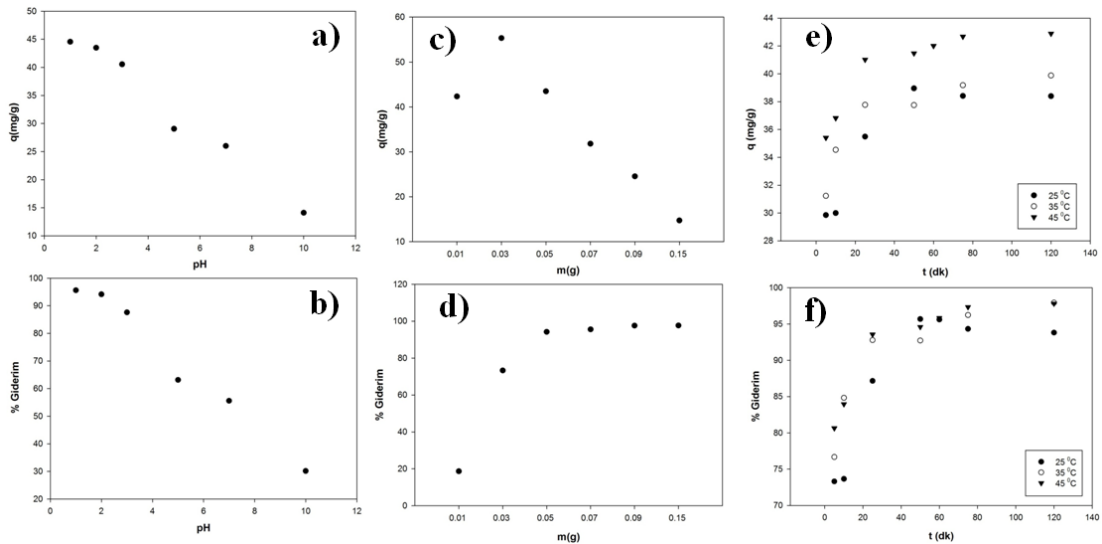
Şekil 3.4. Kalsinasyon öncesi-sonrası MCM-41, SBA-15 malzemelerine ait SEM görüntüleri(MCM-41 kalsinasyon öncesi (a,b):5-10 kx, kalsinasyon sonrası (c,d):5-10 kx), (SBA-15 kalsinasyon öncesi (e,f):5-10 kx, kalsinasyon sonrası (g,h):5-10 kx).

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleriyle kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. XRD sonuçlarına göre kalsinasyon işleminin katalizörlerin sahip olduğu faz yapılarındaki değişimler sınırlı olmasına

rağmen BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinde büyük değişimler gözlenmiştir (Tablo 3.1). Özellikle MCM-41 maddesi SBA-15 maddesine göre yüzey alanı ve gözenek hacim değerindeki artışın çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen silika esaslı malzemelerin kalsinasyon öncesi yüzey alanları ve gözenek hacim değerleri sırasıyla: MCM-41, SBA-15; 3.5447 m²/g, 0.01403 cm³/g- 179.6372 m²/g, 0.448458 cm³/g olarak elde edilmiştir. Kalsinasyon sonrası ise bu değerler, 732.6629 m²/g, 0.942611 cm³/g- 438.9320 m²/g, 0.746753 cm³/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen malzemelerin mezogözenekli yapıya sahip oldukları hem SEM hem de XRD ve BET analiz sonuçlarıyla desteklenmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen MCM-41 ve SBA-15 silika esaslı malzemelerle, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderim işlemleri, kalsinasyon öncesi ve sonrası MCM-41 ve SBA-15 malzemeleri üzerinde yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, kütlece 0.05 gram adsorbent, 25mL (pH'ı ayarlanmış, asidik-nötral ve bazik pH'larda) 100 ppm RR120 boyarmaddesi içeren çözelti varlığında 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen karışımdan boya çözeltisi ve adsorban, 4000 rpm'de 4 dakika süreyle santrifüj yöntemiyle birbirlerinden ayırma işlemi yapılmıştır. Santrifüj işlemi sonrasında adsorbandan ayrılan boyarmaddelerin derişimleri, UV spektrofotometre cihazı kullanılarak 522nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Sentezlenen malzemelerle, kalsinasyon öncesi-sonrası ve farklı pH değerlerinde (pH: 1, 7.14, 10) gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir. Tablo 3.2'deki sonuçlara göre, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminin de, MCM-41 maddesinin daha etkili bir adsorban olabileceği öngörülmüştür. Analiz sonuçları, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi, sentez sonrası kalsinasyon işleminin önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kalsinasyon işlemi sonrasında her iki maddenin de adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum, kalsinasyon sonrası artan yüzey alanı ve gözenek hacmindeki değişimle ilişkilendirilmektedir. Dahası, MCM-41'in RR120 boyarmaddesinin gideriminin de, SBA-15'den çok daha etkili bir adsorban olabileceği görülmüştür. Yani, RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonla gideriminin işleminde kalsinasyon sonrası MCM-41 malzemesinin SBA-15 malzemesinden daha etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir. MCM-41 maddesi için optimizasyon işlemleri yapılarak sonraki deneyler MCM-41 malzemesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, RR120 boyarmaddesinin 1000 ppm'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltisinden hazırlanan 100ppm RR120 boyarmaddesi içeren çözeltilerle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

RR120 boyarmaddesinin MCM-41 destek maddesiyle giderimin için ilk olarak pH optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla pH'ı 1,2,3,5,7 ve 10 'a ayarlanmış, 25 mL RR120 boyarmaddesinin çözeltileri 50mL'lik beherlere konulmuş ve 0.05'er gram MCM-41 maddesiyle 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra adsorban ve boya çözeltileri 4000 rpm'de 4 dakika boyunca santrifüj işlemiyle birbirlerinden ayrılmış ve adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri 522nm'de UV spektrofotometre kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5'te verilmiştir.

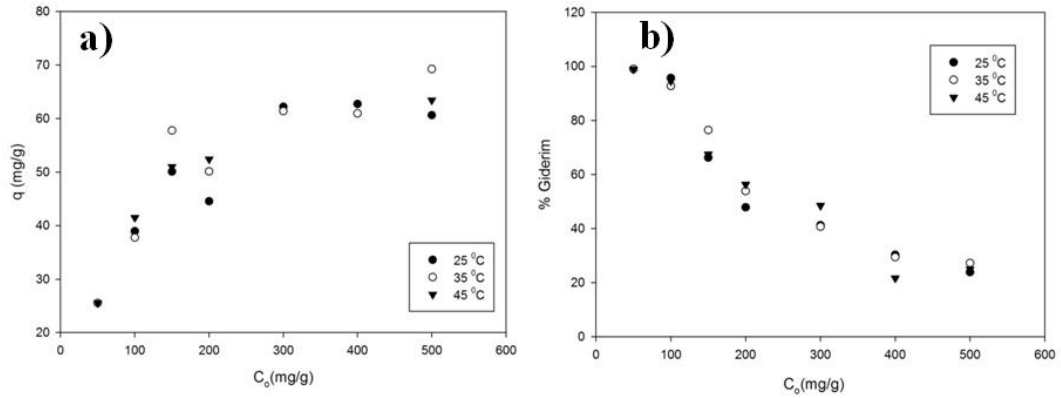


Şekil 3.5. (a) RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyon kapasitesinin pH'a bağlı değişimi, (b) RR120 boyarmaddesinin pH'a bağlı % giderimi, (c) Adsorpsiyon kapasitesinin adsorban miktarına bağlı değişimi, (d) RR120 boyarmaddesinin adsorban miktarına bağlı % giderimi, (e) Adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisinin sıcaklıkla değişimi, (f) Temas süresi etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyona etkisini belirlemek için deneyler, önce optimizasyonu yapılan uygun çözelti pH'ında, adsorban miktarında ve optimum temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi de temas süresinde olduğu gibi yine üç farklı sıcaklık da (25, 35 ve 45 °C'de) yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi başlangıç boyarmadde derişimine bağlı olarak bir miktar artış göstermiştir. Ancak, belirli bir boyarmadde derişimden sonra adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği ve adsorpsiyonun dengeye geldiği gözlenmiştir. Bu sonuçların yanında sıcaklık değişiminin de adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok büyük etkiye neden olmadığı belirlenmiştir(Şekil 3.6).

Tablo 3.2. MCM-41 ve SBA-15'in RR120 adsorpsiyonunda pH ve kalsinasyon etkisi

| | Kalsinasyon Öncesi | | Kalsinasyon Sonrası | | |
|--------|--------------------|---------|---------------------|---------|--|
| | pH=1 | | pH=1 | | |
| | q(mg/g) | % | q(mg/g) | % | |
| MCM-41 | 16.6 | 35.49 | 45.05 | 96.31 | |
| SBA-15 | 7.96 | 17.01 | 15.77 | 33.72 | |
| | | pH=7.14 | | pH=7.14 | |
| | q(mg/g) | % | q(mg/g) | % | |
| MCM-41 | 0 | 0 | 26.00 | 55.58 | |
| SBA-15 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | pH=10 | | pH=10 | |
| | q(mg/g) | % | q(mg/g) | % | |
| MCM-41 | 0 | 0 | 14.10 | 30.14 | |
| SBA-15 | 0 | 0 | 0 | 0 | |



Şekil 3.6. (a) Adsorpsiyon kapasitesinde başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi, **(b)** Başlangıç boyarmadde derişimi etkisi.

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında MCM-41 adsorbantıylaRR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderimi için deneyler; 100 ppm RR120, pH=2, 25 mL boya çözeltisi, 0.05g adsorban varlığında ve 50dk. boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre en iyi sonuç kalsinasyon sonrası MCM-41 malzemesinin RR120 boyarmaddesinin giderimi %94.73 olarak elde edilmiştir(q(mg/g)=47.36).

Elde edilen deneysel çalışmalar sonucunda, sentezlenen silika esaslı malzemelerden MCM-41 maddesinin diğer maddelere göre çok daha iyi sonuçlar elde ettiği belirlenmiştir. Sonuç olarak MCM-41 silika esaslı adsorbanın atıksulardan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabilirliği öngörülmektedir.

IV. TARTIŞMA VE YORUM

Günümüzde bilim insanlarının ilgisi " endüstride kullanılacak malzemelerin", termal dayanıma ve gerçekleştirilen işlemler sonrası geri kazanımları ve hatta tekrar kullanımları kolay olan malzemelerin elde edilmesine yönelmektedir. Bu amaçla, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderimi için adsorban olarak kullanılacak silika bazlı MCM-41 ve SBA-15 malzemelerin sentezi, direk hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada, sentezlenen silika esaslı malzemelerin (kalsinasyon öncesi ve sonrası MCM-41 ve SBA15) fiziksel özellikleri "RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderim işlemleri öncesi " XRD, BET, SEM, ve ZETA analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Silika esaslı mezogözenekli malzemeler üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon işlemlerinin sonuçlarına göre, kalsinasyon işleminin malzemelerin yüzey alanları, gözenek boyut dağılımları ve gözenek hacim değişimlerinde çok önemli etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası BET analiz sonuçları, (Tablo 3.1). Kalsinasyon öncesi ve sonrası sentezlenen maddelere ait BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri sırasıyla, 3.54 m²/g, 732.66 m²/g, 0.014cm³/g, 0.94cm³/g(MCM-41), 179.6 m²/g, 438.85 m²/g, 0.448cm³/g, 0.747cm³/g(SBA-15) olarak edilmiştir.

Yapılan bu çalışmanın ikinci aşamasında, MCM-41 ve SBA-15 silika esaslı malzemelerle, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderim işlemleri, kalsinasyon öncesi ve sonrası MCM-41 ve SBA-15 malzemeleri üzerinde yapılmıştır. RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonla giderimin de kalsinasyon sonrası MCM-41 malzemesinin SBA-15 malzemesinden daha etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir. MCM-41 maddesi için optimizasyon işlemleri yapılarak sonraki deneyler MCM-41 malzemesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, pH optimizasyon deneyleri yapılmış, pH: 1, 2 değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerlerinin maksimum olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine, boya ile adsorbanın temas süresi ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri belirlemek için deneyler pH:2 değerinde gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre 50. dakika sonrası adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği, boyarmadde miktarına bağlı olarak bir miktar artışın gözlenmesine rağmen belirli bir boyarmadde miktarı sonrasında değişmeyerek dengeye geldiği belirlenmiştir. Ayrıca, deney sıcaklıklarının (özellikle 25,35 ve 45°C) adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok büyük etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışmanın son aşamasında MCM-41 adsorbanı, SBA-15 adsorbanıylaRR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderimi kıyaslanmıştır. Deney sonuçlarına göre sentezlenen MCM-41 malzemesinin çok daha fazla etkili olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, MCM-41 silika esaslı mezogözenekli maddesinin SBA-15 malzemesine göre çok daha iyi sonuçlara sahip olduğu gözlenmiştir. MCM-41 silika esaslı adsorbanın atık sulardan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabilceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Mali desteklerinden dolayı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi BAP'a teşekkür ederiz. Proje Numarası: 2016-01-BŞEÜ.03-06.

KAYNAKLAR

- [1] Campanati, M.,Fornasari, G., Vaccari, A., (2003)“ Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts”, *CatalysisToday*, 77,299-314.
- [2] Şimşek, V., Değirmenci, L., Mürtezoğlu, K. (2015),”Synthesis of silicotungstic acid SBA-15 catalyst for selective monoglyceride production”. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 17-11.
- [3] Şimşek, V., Mürtezoğlu, K. (2019), "Investigation of Lauric Acid Conversion with the STA Incorporated Heterogeneous Catalysts in the Liquid Phase Reaction". *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1),91-103.
- [4] Kocaer, F., O., Alkan, U, (2002)., “Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- [5] Burcu UÇAR, (2007)Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı *Yüksek Lisans Tezi*.
- [6] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A., B., Duman-Cansaran, D., Aras, S., (2012) “Biosorption, adsorption, phytoremediation methods and applications” *TurkHij Den BiyolDerg*: 69(4): 235 – 253.
- [7] Kipling, I. I. (1965),Adsorption from solutions of Non – *Electdytes*, *Academic Pres*, N. Y., London.
- [8] Gülbahar Akkaya,(2012), Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*.
- [9] Başer İ, İnancı YB .(1991), Boyarmadde Kimyası. *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil EğitimiBölümü Yayını*, İstanbul.

- [10] Mass, R., Chaudhari, S. (2005) Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red-2 in semi continuous anaerobic reactors. *Process Biochem.* 40, 699–705.
- [11] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r0378?lang=en®ion=TR>
(Ziyaret Tarihi:17/10/2017).
- [12] Zhao, O., Zhou, X., Li, Y., Li, M., Jiang, T., Yin, H., Li, C. (2009), Effect of the thermal and hydrothermal treatment on textural properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Applied Surface Science*, 255, 6397-6403.
- [13] Şimşek, V. (2015), 'Asidik katalizör sentezi, karakterizasyonu, katalitik aktivitesinin gliserol esterleşme reaksiyonunda incelenmesi'. *Doktora Tezi*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [14] Güçbilmez, Y. (2005), Vanadium and molybdenium incorporated MCM-41 catalysis for selective oxidation. *Doktora Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 27-33.
- [15] Sener, C., Dogu, T., Dogu, G. (2006), Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nano composite catalytic materials with high Pd/Si ratios. *Microporous and mesoporous materials*, 94, 89–98.