

Manyetik ve Fotokatalitik Özelliği Olan Poli- Fonksiyonel Mikrokürelere Sentetik Reaktif Mavi 221 (RB221) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu ve Fizikokimyasal Parametrelerin İncelenmesi

Sahin Ozel¹, Ali Kara¹

Özet: Reaktif azo boyar maddelerin giderilmesi amacıyla manyetik poli(Divinil benzen-vinil piridin [m-poli(DVB-VP)] mikroküreleri Fe_3O_4 ve TiO_2 nanopartikülleri varlığında süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlendi. m-poli(DVB-VP) mikroküreleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi. Elde edilen mikrokürelere boyarmadde gideriminde kullanılabilirliğini araştırmak için farklı parametreler incelendi. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine etki eden parametrelerden pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve zaman etkisi denemeleri yapıldı. Boyarmadde için maksimum adsorpsiyon pH=3,0'de olduğu gözlemlendi. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 277 K'den 338 K'ye çıkarılmasıyla adsorpsiyonun da arttığı gözlemlendi. Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde adsorpsiyonun Freundlich izoterm eğrisine uygun olduğu belirlendi. Freundlich izoterm eğrisi, adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyonun uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek amacıyla yalancı 1. derece, yalancı 2. derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanıldı. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu gözlemlendi. Bu durum adsorbanın gözenekli yapısı nedeniyle adsorbatın gözeneklerden içeri girerek polimer yapıya tutunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif mavi 221, Adsorpsiyon, Kinetik model

Adsorption of Synthetic Reactive Blue 221 (RB221) Dyestuff to Poly Functional Microspheres with Magnetic and Photocatalytic Properties and Investigation of Physicochemical Parameters

Abstract: In order to remove reactive azo dyes from water Reactive Blue 221 (RB221), which is made of, magnetic poly (divinyl benzene–vinyl pyridine) [m-poly (DVB-VP)] microspheres which were synthesized by suspension polymerization in the presence of Fe_3O_4 and TiO_2 nanoparticles. m-poly (DVB-VP) microspheres were characterized scanning electron microscopy (SEM). Different parameters were investigated in order to investigate the usability of the microspheres in the removal of dyes. pH, initial dye concentration, temperature and time effect experiments were performed on parameters affecting adsorption capacity. Maximum adsorption of the dye was observed to be at pH = 3.0. When the effect of temperature on adsorption was examined, it was observed that as the temperature increased from 277 K to 338 K adsorption increased directly proportional. Adsorption isotherms were investigated and adsorption was determined to be in accordance with Freundlich isotherm curve. Freundlich isotherm curve, gives information about adsorption capacity and density. Kinetic models of adsorption, pseudo-1st degree, pseudo-2nd degree and intra-particle diffusion models were determined. Adsorption kinetics were observed to be compatible with the pseudo-second kinetic model. This demonstrates that the adsorbate has penetrated into the polymer structure due to the porous structure of the adsorbent.

Keywords: Reactive Blue 221, adsorption, kinetic models

¹ Uludag University, Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry, Bursa, Turkey

*Correspondence: sahinzel@uludag.edu.tr , akara@uludag.edu.tr

Giriş

Tekstil endüstrisinde doğaya salınan atık suların çoğunluğunda azo boyarmaddeler bulunur. Azo boyarmaddeler aerobik degradasyona karşı dirençlidir ve degradasyon ürünleri toksik ve kanserojeniktir. Klasik arıtma yöntemleri, boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında yetersiz kalmakta veya bu boyarmaddeleri bir fazdan ikinci bir faza taşıyarak daha tehlikeli yan ürünler oluşturmaktadır [1].

Reaktif azo boyarmaddelerin % 10-50'si tekstil ürünlerin boyanması sırasında tekstil lifleriyle reaksiyona giremez ve doğrudan hidroliz olup atık sulara karışarak doğaya salınır [2]. Nehir ve göl sularına karışan boyarmaddeler doğrudan veya dolaylı olarak ekosistemi etkilemektedir. Organik kirleticiler çevreyi estetik yönden kirletmelerinin yanı sıra suda yaşayan canlılar için gerekli olan ışık geçişini engeller ve sudaki biyolojik döngüyü bozarlar.

Oldukça toksik yapıya sahip organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunsalar bile dayanıklı yapılarından dolayı, kolaylıkla dekolorize edilemezler [3]. Adsorpsiyon yöntemleri haricindeki ayırma işlemleri hem pahalıdır hem de düşük konsantrasyonlarda verim göstermezler. Geleneksel arıtma yöntemleri ise boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında yetersiz kalmaktadır [4].

Adsorpsiyon prosesleriyle yapılan ayırma işlemleri basit ve kolay uygulanabilen yöntemlerdir. Adsorpsiyon verimi; kullanılan adsorbanın adsorplama kapasitesinden ileri gelmektedir. Bu nedenle doğal adsorbanlar ucuz ve kolay elde edilebilmelerine rağmen günümüzde polimer adsorbanlar daha çok tercih edilmektedir.

Çünkü polimerik adsorbanlar;

- Uzaklaştırılması istenen adsorbata özgü tasarlanabilir.

- Fiziksel ve kimyasal olarak daha karardır.
- Mekanik dayanıklılığı yksektir ve tekrar tekrar kullanılabilirler.
- Gzenek boyutu ayarlanabilmekte ve yksekte miktarda organik moleklü adsorbe edebilmektedir.
- Adsorbanın çözeltili ortamından uzaklaştırılması zaman alıcıdır. Polimerik adsorbanlara manyetik özellik kazandırılarak uygun bir manyetik alanla bu işlem kısa bir sürede tamamlanabilmektedir.

Bunun için iyi bir adsorban tasarlamak çok önemlidir.

Boyarmaddelerin yapısına uyumlu olan adsorbanlar kullanıldığında adsorpsiyon verimi artırılabilir. Bu yüzden diğer yöntemler arasında polimerik adsorbanlarla boyarmadde gidermek son yıllarda sıkça tercih edilmektedir [5]. Ayrıca artan nüfus artışı ve suya duyulan ihtiyaç nedeniyle suların arıtılarak tekrar kullanıma kazandırılması hem çevre açısından hem de ekonomik bakımdan son derece önemlidir [6]. Bu çalışmamızda adsorbata özgü fonksiyonel polimer mikroküreler sentezleyerek sulu ortamdan boyarmadde giderimi amaçlanmıştır. Manyetik polimer mikroküreler, özellikle koordine metal-ligand yapısında olan boyarmaddeleri hızlı bir şekilde dekolorize edebilmektedir. Ayrıca manyetik mikrokürelere uygun bir manyetik alan uygulandığında adsorbanın çözeltili ortamından hızlı ve kolay bir şekilde ayrılması sağlanabilmektedir [7]. Günümüzde polimer mikroküreler, boyarmadde giderimini hızlı ve etkili bir şekilde gerçekleştirdiğinden tekstil atık suların arıtılmasında çok fazla tercih edilmektedir.

Deneysel Çalışmalar

Malzemeler

Nitrik asit	Merck
Sodyum hidroksit	Merck
Divinil Benzen (DVB)	Merck

Poli (vinil alkol) (PVA; MA:72.000, %98 hidrolize edilmiş)	Merck
Manyetit(Fe ₃ O ₄ ,20-30nmçapında) Sigma-Aldrich	
Toluen	Merck
Etil Alkol	Merck
UV-vis.(Hach Lange Dr 5000) spektrofotometresi. SEM (Carl Zeiss Evo 40, Cambridge, İngiltere)	
Vinil Piridin (VP)	Merck
Benzoil peroksit (BPO)	Merck
TiO ₂ P25 (Degussa)	Merck

Metotlar

m-poli(DVB-VP) Polimer Mikrokürelerin Sentezi

Silindirik pyrex camdan yapılmış polimerizasyon reaktöründe (Electromantle Ceketli Isıtıcı, İngiltere) manyetik karıştırıcı yardımıyla sistem karıştırılarak sırasıyla dispersiyon fazı, 0,5 g manyetit ve 0,5 g TiO₂ organik faza eklenerek karıştırılmıştır. Polimerizasyon, 65°C sıcaklıkta 4 saat inkübe edildikten sonra, 75°C sıcaklıkta 800 rpm karıştırma hızında 20 saat uygulandı. Belirtilen süre sonrasında dispersiyon fazı dekante edildi. Elde edilen polimer mikroküreler, su ve etil alkol karışımında iki gün bekletildi. Sıvı karışım dekante edildi. Tepkimeye girmeyen monomer veya çözücünün uzaklaştırılması için polimer mikroküreler su ve etil alkolle yıkandı. Yıkama işleminden sonra da polimer mikroküreler süzülüp vakum etüvünde 70°C sıcaklıkta 48 saat süre ile kurutuldu. Poli(DVB-VP) mikroküreleri; divinil benzen (DVB), Vinil piridin (VP), başlatıcı benzoil peroksit ve stabilizör poli(vinil alkol) (PVA) kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. m-poli(DVB-VP) mikrokürelerinin yüzey yapısı, yüksek büyütme sağlaması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Evo 40, Cambridge, İngiltere) ile incelendi. Mikroküreler öncelikle, iletken bir yapıştırıcı yardımıyla SEM plakası üzerine yerleştirildi. Daha sonra, mikrokürelerin yüzeyi vakum

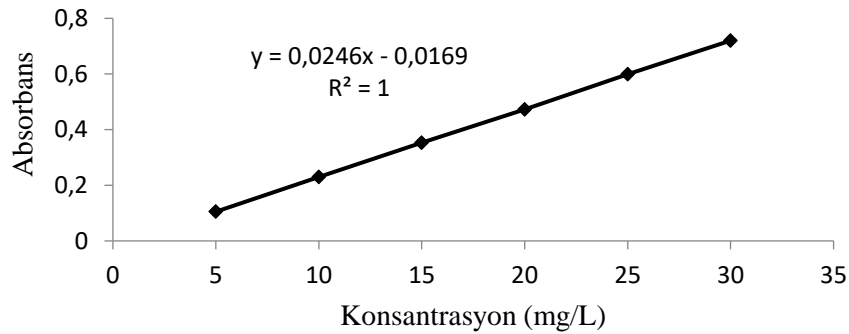
altında 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak iletken hale gelmesi sağlandı ve numune SEM cihazının örnek yuvasına yerleştirilerek fotoğrafları alındı.

Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyde kullanılan Reaktif mavi 221 boyarmaddesi için öncelikle 50 ppm'lik stok çözelti hazırlandı. Optimum pH'nin belirlenmesi için farklı pH'larda çözeltiler hazırlandı ve optimum pH=3 olarak belirlendi. UV-vis spektrofotometresi ile 200-800 nm aralığında dalgaboyu taraması yapılarak absorpsiyon maksimumu, $\lambda_{max} = 617$ nm olarak ölçülmüştür. Bütün spektroskopik çalışmalar bu dalga boyunda yapılmıştır. Stok çözeltilerden seyreltmeler yapılarak (10-15-20-25-30-40-50 ppm) konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanıp kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve regresyon değeri hesaplandı. Seyreltmeler her çözeltinin kendi pH'sındaki çözücüyle yapıldı.

RB221 boyarmaddesinin kalibrasyonu

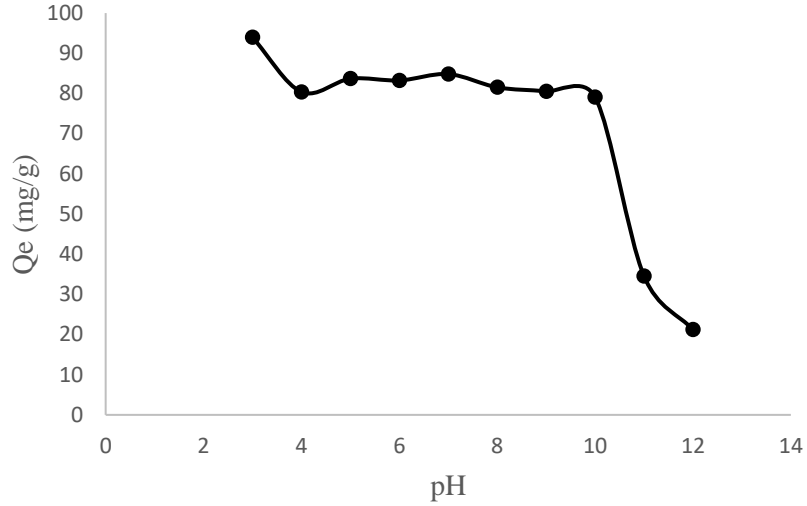
pH 3-12'de her bir pH için ölçüm yapılarak boyarmaddenin çalışılabilecek optimum pH ve konsantrasyon aralığı belirlendi. pH=3'te $R^2=1$ olduğundan çalışmalar bu aralıkta gerçekleştirildi.



Şekil 1. RB 221 boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği

RB221 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH Etkisi

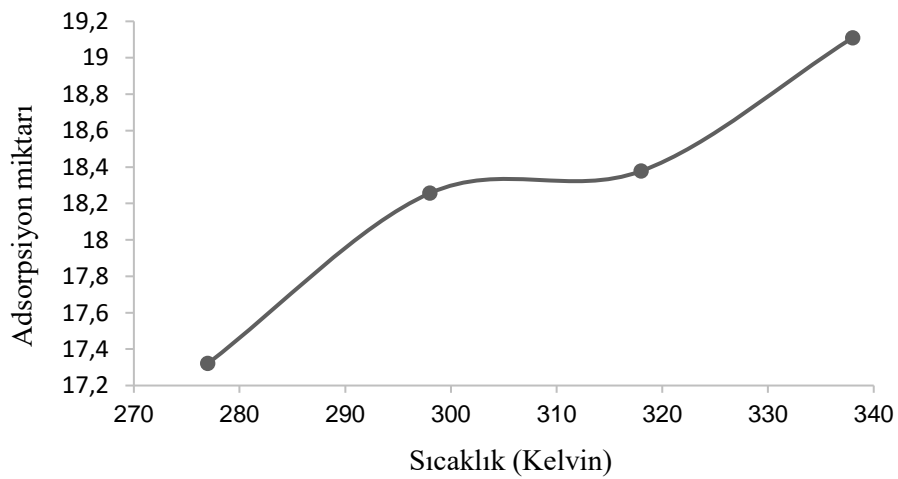
pH haricinde diğ er tüm parametreler (sıcaklık, zaman, polimer miktarı vb) sabit tutularak farklı pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırıldı. pH=3'te maksimum adsorpsiyon olduğu gözlemlendi.



Şekil 2. Adsorpsiyona pH etkisi

RB221 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyonun sıcaklıkla ilişkisini incelediğimizde sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyonun da arttığı gözlemlendi.

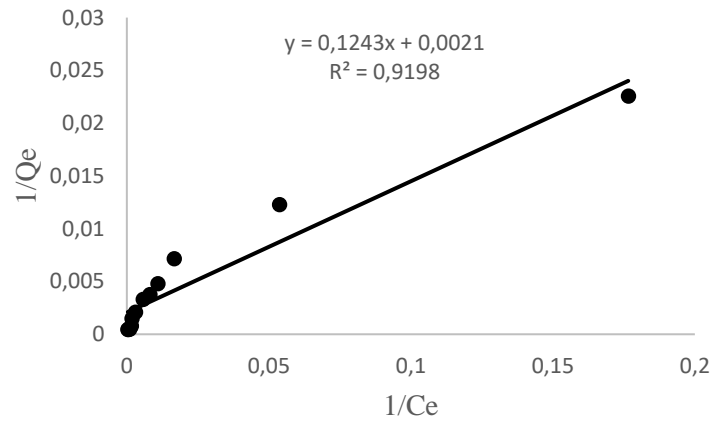


Şekil 3. Sıcaklık faktörünün adsorpsiyona etkisi

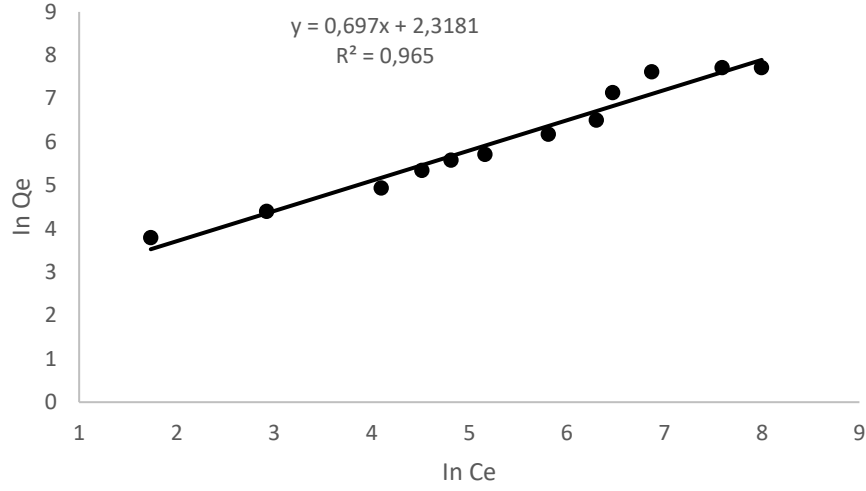
Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyonda artış görülmesi adsorbanın gözenekli yapıda olmasından kaynaklanır. Başlangıçta düşük oranda adsorplanan boyarmadde molekülleri sıcaklık artışıyla gözenekler içine daha fazla girmeye başlar. Ayrıca bu tür reaktif boyarmaddeler yüksek sıcaklıklarda daha fazla çözüldüğünden adsorpsiyon miktarını artırabilir [8].

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Bu bağıntı adsorbanın tutabildiği madde miktarı ile çözelti ortamında kalan miktar arasındaki ilişkiyi gösterir. RB221 boyarmaddesinin adsorpsiyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermelerinin lineer formlarına dönüştürülerek regresyon katsayıları hesaplanmış ve uygun olan adsorpsiyon modeli belirlenmiştir.



Şekil 4. Langmuir izotermi

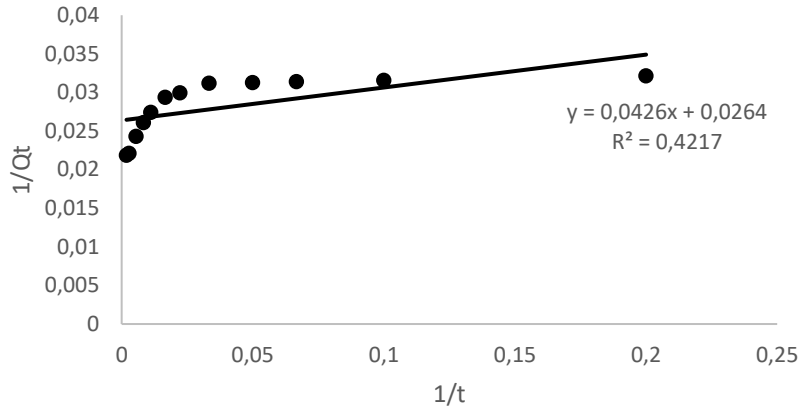


Şekil 5. Freundlich izotermi

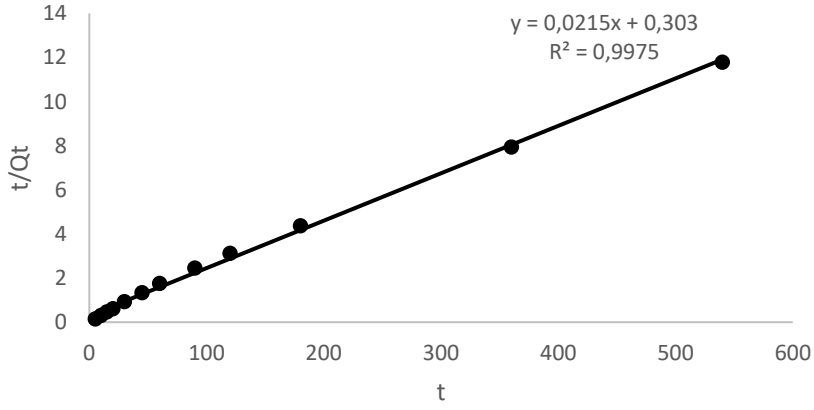
Freundlich izoterm modeline uygun olması tersinir adsorpsiyonun olduğunu gösterir. Freundlich izoterm eğrisinin R^2 değeri Langmuir izotermine göre yüksek olması adsorpsiyonun fizikselle beraber kimyasal olarak da gerçekleştiğini göstermektedir. Polimer kürelerin bazik bölgede boyarmaddeyi desorbe etmesi bu durumun bir sonucudur. Freundlich izoterm modeli daha çok adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir.

Kinetik parametreler

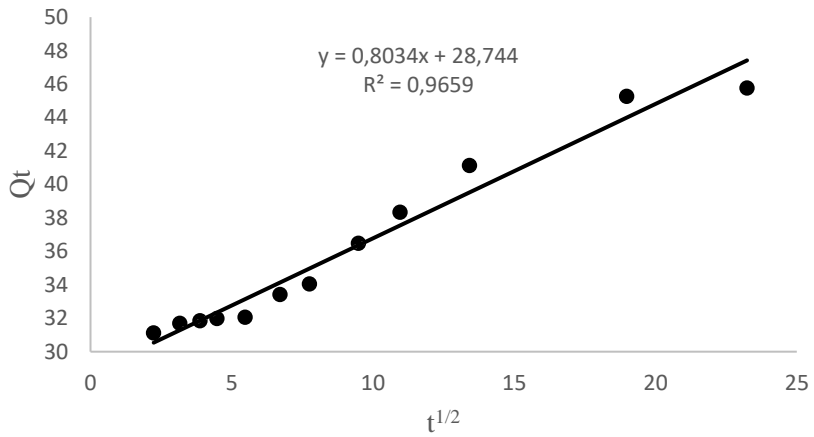
Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için, yalancı birinci dereceden hız denklemi, yalancı ikinci dereceden hız denklemi ve parçacık içi difüzyon modeli kullanıldı. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasıyla etkin adsorbat-adsorban temas süresi bulunur. Bu durum adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir.



Şekil 6. Yalancı birinci dereceden hız denklemi



Şekil 7. Yalancı ikinci dereceden hız denklemi



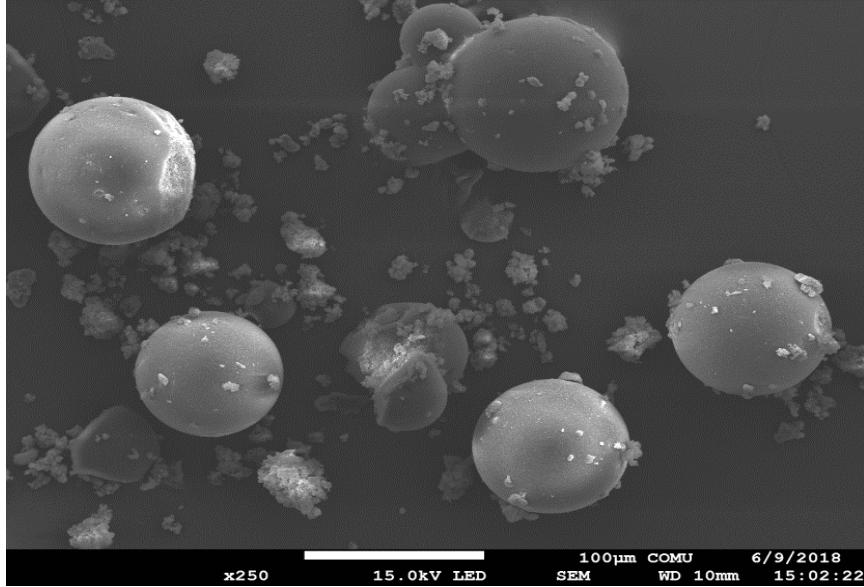
Şekil 8. Partikül içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyması, adsorpsiyonun iki aşamada meydana geldiğini göstermektedir. Polimer mikrokürenin yüzeyine tutunan adsorbat molekülleri daha sonra mikro gözeneklerden içeri girerek yeniden adsorbe olmasıyla ilişkilidir[9].

m-poli(DVB-VP) polimer mikrokürelerin Karakterizasyonu

1- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

Fotokatalitik özelliği olan m-poli(DVB-VP) polimer mikrokürelerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülendi. Sentezlenen bu mikrokürelerden elde edilmiş olan SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



Tablo 1: Poli(DVB-VP) mikrokürelerinin SEM görüntüsü

Sonuçlar

Maksimum adsorpsiyon miktarı pH 3-12 arası yapılan çalışmada pH 3'te olduğu görüldü.

Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun da arttığı gözlemlendi. Reaksiyon hızının yalancı ikinci

dereceden kinetik modele uygun olması adsorpsiyonun iki basamakta gerçekleştiğini göstermektedir. Freundlich-Langmuir izoterm eğrilerinin korelasyon değerleri 0,9'un üzerinde olması, adsorpsiyonun fizikselle beraber kimyasal olarak da gerçekleştiğini göstermektedir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L iken adsorpsiyon miktarı pH 3'de 31,75 mg/g olarak gözlemlendi. Adsorpsiyon ise dengeye 80 dakikada gelmiştir. Bu sayede artılamayan kirleticilerin adsorpsiyon prosesiyle giderimi mümkün olmaktadır [10].

Kısaltmalar

Divinilbenzen (DVB),
Poli (vinil alkol) (PVA),
Manyetit (Fe_3O_4),
Titanyum dioksit TiO_2 ,
Vinil piridin (VP),

Geliş Tarihi: 03.11.2018

Kabul Tarihi: 14.12.2018

Kaynaklar

1. Muruganandham, M. and M. Swaminathan, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO_2 -UV process. *Dyes and pigments*, 2006. 68(2-3): p. 133-142.
2. Al-Degs, Y., et al., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 2000. 34(3): p. 927-935.
3. Verschuere, K., *Handbook of environmental data on organic chemicals: Vol. 1*. 2001: John Wiley and Sons, Inc.
4. Boudrahem, F., F. Aissani-Benissad, and A. Soualah, Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto reed as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 2015. 54(6): p. 1727-1734.
5. Özel, Ş. and A. Kara, Manyetik özelliğe sahip fonksiyonel polimerlerle Sentetik Asit Red 114 boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ve fizikokimyasal parametrelerin incelenmesi, in 4. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu. 2018: Bursa. Türkiye.
6. Mills, A. and S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 1997. 108(1): p. 1-35.
7. Mousavi SJ, Parvini M, Ghorbani M, Experimental design data for the zinc ions adsorption based on mesoporous modified chitosan using central composite design method. *Carbohydr Polym* 188:197–212
8. 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.

9. 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.
10. Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S. (2008) Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation, *J Hazard Mater*, 150:790-794.