

Kestane kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden boyar madde gideriminin izoterm, kinetik ve termodinamik analizi

Isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of dye removal from aqueous solutions using chestnut shell

Betül Tuba GEMİCİ^{*1,a}, Aybüke ÖZDEN^{2,b}

¹Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 74100, Bartın

²Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Lisans Öğrencisi (Mezun), 74100, Bartın

• Geliş tarihi / Received: 15.08.2021

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 09.09.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 29.09.2022

Öz

Bu çalışmada, kestane kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden kristal viyole boyar maddesinin giderimi incelenmiştir. Bu amaçla, başlangıç boyar madde derişimi, adsorbent dozajı, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, artan sıcaklık ve adsorbent dozajı ile giderim verimi artmıştır. Başlangıç boyar madde derişimi arttığında ise giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Denge adsorpsiyon verileri kullanılarak yapılan izoterm çalışmalarında en iyi sonuç Langmuir izoterminde elde edilmiş ve optimize edilmiş koşullarda maksimum boyar madde adsorpsiyon kapasitesi 48.78 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmış ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu tespit edilmiştir ($R^2 > 0.99$). Termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) adsorpsiyon işleminin uygulanabilir, kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik olduğunu göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyon öncesi ve sonrası için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar, sulu çözeltilerden kristal viyolenin uzaklaştırılması için alternatif ve düşük maliyetli bir malzeme olarak kestane kabuğunun kullanılabilirliğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, İzoterm, Kestane kabuğu, Kinetik, Kristal viyole, Termodinamik

Abstract

In this study, the removal of crystal violet dyes from aqueous solutions using chestnut shell was investigated. For this purpose, the effects of parameters such as initial dye concentration, adsorbent dosage, contact time, pH and temperature on adsorption performance were investigated. According to the results obtained, the removal efficiency increased with increasing temperature and adsorbent dosage. It was observed that the removal efficiency decreased when the initial dye concentration increased. In the isotherm studies using equilibrium adsorption data, the best results were obtained in the Langmuir isotherm and the maximum dye adsorption capacity under optimized conditions was calculated as 48.78 mg/g. Kinetic studies were carried out using pseudo-first and pseudo-second-order kinetic models and it was determined that the pseudo-second-order kinetic model was the most appropriate ($R^2 > 0.99$). Thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) showed that the adsorption process was feasible, spontaneous and endothermic. In addition, FTIR analyzes were performed before and after adsorption. These results showed that chestnut shell can be used as an alternative and low-cost material for the removal of crystal violet from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Isotherm, Chestnut Shell, Kinetics, Crystal Violet, Thermodynamics

*a Betül Tuba GEMİCİ; btakcay@bartin.edu.tr, Tel: (0378) 501 10 00, orcid.org/0000-0003-1731-536X

^b orcid.org/0000-0002-1035-4342

1. Giriş

1. Introduction

Endüstriyel faaliyetler önemli çevresel sorunlara yol açmakta ve bu sorunların başında su kirliliği gelmektedir. Özellikle tekstil, deri, kağıt, gıda teknolojisi gibi endüstri alanlarında kullanılan boyar maddeler önemli problemlere sebep olmaktadır (Yagub vd., 2014). Bu endüstrilerden oluşan atık sular deniz, göl, akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynaklar arasındadır. Boyar maddelerin arıtım işlemine tabi tutulmadan alıcı ortama verilmesi, güneş ışınlarının suya nüfuz etmesine engel olarak fotosentez olayını engellemekte ve besin zinciri transferi sonucunda çevre sağlığını önemli ölçüde tehdit etmektedir (Ozudogru & Merdivan, 2017). Ayrıca sucul ortamların boyar maddeler ile kirlenmesi insanlar üzerinde toksik ve kanserojenik etkiler oluşturmaktadır (Akinola & Umar, 2015).

Çeşitli boyar madde türlerinden biri olan arasında kristal viyole (KV) endüstride yaygın olarak kullanılan toksik bir maddedir. En çok pamuk, yün, ipek gibi malzemelerin boyanmasında, tıbbi uygulamalarda ve baskı işlemlerinde kullanılmaktadır. KV boyar maddesinin göz ve cilt tahrişine, böbrek ve solunum yetmezliğine neden olduğu bildirilmiştir (Bertolini vd., 2013). Bu nedenle bu tür boyar maddelerin alıcı ortama deşarj edilmeden önce uygun bir arıtma yöntemi ile arıtılması gerekmektedir.

Atık sulardan boyar maddelerin giderilmesi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemlerden en etkin olanları ozon (Kausar vb., 2018), membran filtrasyon (Alventosa-deLara vd., 2012), ileri oksidasyon (Asghar vd., 2015), koagülasyon/flokülasyon (Sadri Moghaddam vd., 2010), iyon değişimi (Kausar vb., 2018) ve adsorpsiyondur (Deniz ve Kepekci, 2017; Larini vd., 2017; Gemici vd., 2019). Ancak boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerin birçoğu maliyetlidir ve her boyar madde için etkin özellik göstermemektedirler. Bu yöntemler arasında en ekonomik, çevre dostu, kolay uygulanabilir ve verimli olan yöntem adsorpsiyon prosesidir (Fabryanty vd., 2017).

Adsorpsiyon uygulamalarında adsorbent olarak kullanılacak materyallerin ucuz ve kolaylıkla elde edilebilmesi oldukça önemlidir. Son zamanlarda çok sayıda araştırmacı adsorbent olarak, doğal malzemeler, orman, tarım ve sanayi atık malzemeleri gibi daha ekonomik, yüksek verim sağlayan, kolay bulunabilir malzemelerin kullanımının önemini vurgulamıştır (Alshabanat

vd., 2013). Yapılan çalışmalar incelendiğinde, KV boyar maddesinin giderimi için farklı orman atıklarının ve tarımsal ürünlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmalar arasında, çam kozalağı (Sen vd., 2011), kavak yaprağı (Han vd., 2012), meşe yaprakları (Sulyman vd., 2014), okaliptüs yaprakları (Ghosh et al., 2021), sedir kozalağı (Zamouche vd., 2020), ananas yaprağı (Chakraborty vd., 2012), patates kabuğu (Larini vd., 2017), pirinç kabuğu (Chakraborty vd., 2011), zencefil atığı (Kumar & Ahmad, 2011), kakao kabuğu (Chinniagounder vd., 2011), karaçam (Gemici vd., 2019) ve ceviz kabuğu (Pang vd., 2019) gibi malzemeler yer almaktadır.

Bu çalışmada kestane kabuğu kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltide bulunan KV boyar maddesinin giderimi incelenmiştir. Çalışmada başlangıç boyar madde derişimi, pH, adsorbent derişimi, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller kullanılarak kinetik veri analizleri yapılmıştır. Ayrıca aktivasyon enerjisi ve ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreler hesaplanarak, adsorpsiyon işleminin mekanizması tespit edilmiştir. Son olarak kestane kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve metot

2. Material and method

2.1. Adsorbentin hazırlanması

2.1. Preparation of the adsorbent

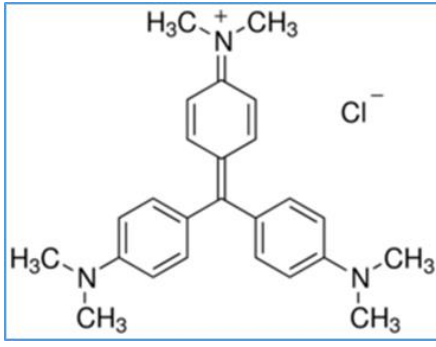
Adsorbent olarak kullanılacak kestane kabukları Bartın İlinden toplanmıştır. Kestane kabukları distile su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 80 °C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından 0.5-1 mm partikül boyutunda öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

2.2. Kimyasallar

2.2. Chemicals

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Deneysel çalışma öncesinde 1000 mg/L'lik KV stok çözeltisi hazırlanmış ve çeşitli derişimlerdeki KV çözeltileri, hazırlanan stok çözeltiliden destile su ile gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir. KV boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 1' de gösterilmektedir.

Çözeltilerin pH değeri ise 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır.



Şekil 1. KV boyar maddesinin kimyasal yapısı
Figure 1. Chemical structure of KV dye

2.3. Deneysel çalışmalar

2.3. Experimental studies

Kestane kabukları kullanılarak KV boyar maddesinin giderilmesi çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda pH (3.1-10), başlangıç KV derişimi (60-220 mg/L), adsorbent dozajı (1-10 g/L), sıcaklık (15-45 °C) ve temas süresi gibi adsorpsiyon prosesi üzerinde etkili parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda boyar madde çözeltileri 100 mL hacminde hazırlanmış ve her bir deney için 250 mL'lik erlenmayerler kullanılmıştır. 100 mg/L çalışma çözeltilerine (pH=6.8) 5 g/L adsorbent eklendikten sonra istenilen sıcaklığa ayarlanabilen orbital çalkalayıcı (Jeio Tech IST-4075R) kullanılarak çözeltiler denge süresi boyunca (240 dakika) sabit karıştırma hızında (150 rpm) 25 °C sıcaklık değerinde karıştırılmıştır. Sürenin sonunda santrifüj cihazı (Nüve NF200) ile santrifüj edilen belirli miktardaki örneklerde, boyar madde derişimleri 586 nm dalgaboyunda UV-VIS spektrofotometresi (Hach Lange DR6000) kullanılarak tayin edilmiştir. Son olarak izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kestane kabukları üzerinde KV'nin tutunma mekanizmalarını aydınlatmak üzere adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizleri (Shimadzu IRAffinity-1) yapılmıştır.

2.4. Eşitlikler

2.4. Equals

Elde edilen veriler sonrasında giderim verimi (%) ve adsorbent adsorpsiyon kapasitesi (q_e , mg/g) sırasıyla aşağıdaki eşitlikler yardımıyla belirlenmiştir.

Giderim verimi (GV, %):

$$GV(\%) = \left(1 - \frac{C_e}{C_o}\right) \times 100 \quad (1)$$

C_o : Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)

C_e : Adsorplanan maddenin adsorplanmadan kalan derişimi (mg/L)

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

q_e : Adsorbent adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorbent ağırlığı (g).

Adsorpsiyon izotermi adsorbat ile adsorbent arasındaki denge ilişkisini belirlemek için kullanılır. Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermi deneysel verilere uygulanarak denklemler belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi lineer formleri sırasıyla aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

q_m = adsorbent maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti

K_f = Freundlich sabiti

n = sabit

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik (5) ve Eşitlik (6)'da belirtilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dakika)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

Eşitlik (5) denkleminde t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirilirse, doğrunun eğiminden k_1 ve kesim noktasından q_e belirlenir. Eşitlik (6)

denkleminde ise t' 'ye karşı t/q_t grafiğe geçirildiğinde eğimden q_e ve kesim noktasından k_2 belirlenir. Başlangıç sorpsiyon hızı (h , mg/g.dakika) ise Eşitlik 7'de belirtilmiştir.

$$h = k_2(q_e)^2 \quad (7)$$

Arrhenius eşitliğine göre belirlenen aktivasyon enerjisi Eşitlik 8'de belirtilmektedir.

$$\ln k = \left(\frac{-E_a}{RT} \right) + \ln A \quad (8)$$

E_a : Aktivasyon enerjisi

T: Sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

A: Sabit (Frekans faktörü)

Denklemden $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği çizildiğinde eğim değeri E_a değerini vermektedir.

Termodinamik parametrelerden Standart Gibbs serbest enerji (ΔG°), standart entalpi (ΔH°) and standart entropi (ΔS°) değerlerinin hesaplanması Eşitlik 9-11'de belirtilmektedir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

K_d : Dağılım katsayısı

T: Sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol. K)

Yukarıda denklemden $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiğinin eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ΔS° değerleri hesaplanmaktadır.

3. Bulgular ve tartışma

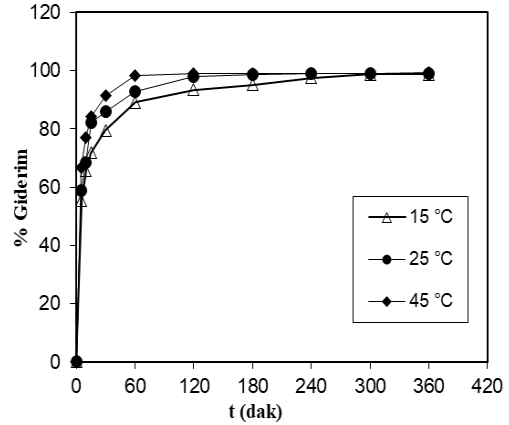
3. Results and discussion

3.1. Sıcaklık ve temas süresinin etkisi

3.1. Effect of temperature and contact time

Bu çalışmada, kestane kabuğu kullanılarak KV boyar maddesinin gideriminde sıcaklığın etkisi (15-45 °C) incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2 'de sunulmuştur. Elde edilen verilere göre, sıcaklık 15 °C' den 45 °C 'ye arttığında giderim veriminin de arttığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda genellikle artan yüzey aktivitesi ve çözünenin kinetik enerjisi nedeniyle adsorpsiyon performansı artmaktadır (Farooq vd., 2011). Yüzey aktivitesindeki artış, boyar madde iyonları ile adsorbent arasındaki adsorpsiyonun endotermik

olduğunu göstermektedir. Kestane kabuğu ile yapılan çalışmalarda dengeye gelme süresi 240 dakika olarak belirlenmiştir.



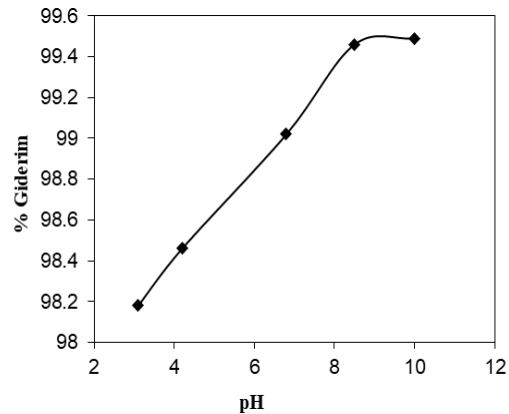
Şekil 2. Kestane kabuğu ile KV gideriminde sıcaklık ve temas süresinin etkisi

Figure 2. Effect of temperature and contact time on KV removal with chestnut shell

3.2. Başlangıç pH değişiminin etkisi

3.2. Effect of initial pH change

Kestane kabukları kullanılarak KV boyar maddesinin adsorpsiyonunda başlangıç pH değeri 3.1 ve 10 arasında değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH değişiminin KV giderim verimini çok etkilemediği gözlemlenmiştir. pH 3.1 değerinde giderim verimi %98.12 bulunurken pH 10 değerinde ise giderim verimi %99.49 olarak elde edilmiştir. Sonuçlara göre KV çözeltisinin kendi pH değeri olan 6.8 ile sonraki çalışmalara devam edilmiştir.



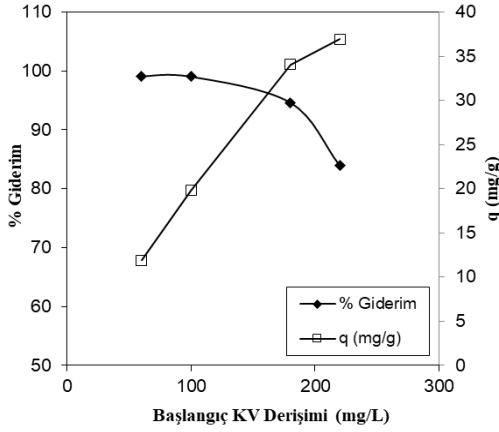
Şekil 3. Kestane kabuğu ile KV gideriminde başlangıç pH değişiminin etkisi

Figure 3. Effect of initial pH change on KV removal with chestnut shell

3.3. Başlangıç KV derişiminin etkisi

3.3. Effect of initial KV concentration

Kestane kabukları kullanılarak başlangıç boyar madde derişimlerinin (60-220 mg/L) adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4' de gösterilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda başlangıç KV derişimi arttıkça giderim veriminin azaldığı ancak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Boyar madde derişimi arttığında itici güç arttığından adsorpsiyon kapasitesi değerleri artmıştır. Düşük boyar madde derişimlerinde ise adsorbent yüzeyinde yeterli aktif bölgelerin bulunması nedeniyle giderim verimi artmıştır. Daha yüksek derişimlerde, boyar madde, adsorbentlerin aktif bağlanma bölgeleri için rekabet halinde olduğundan ve boyar madde moleküllerinin adsorbent yüzeyine bağlanacağı yeterli serbest alanın bulunmamasından dolayı giderim veriminin düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4. Kestane kabuğu ile KV gideriminde başlangıç KV derişiminin etkisi

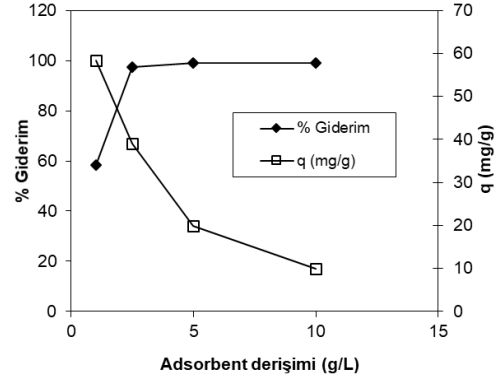
Figure 4. Effect of initial KV concentration on KV removal with chestnut shell

3.4. Adsorbent derişiminin etkisi

3.4. Effect of adsorbent concentration

KV boyar maddesinin giderilmesinde adsorbent derişimi 1 ve 10 g/L arasında değiştirilerek, bu derişimin adsorpsiyon performansına etkisi incelenmiştir. Şekil 5 incelendiğinde adsorbent derişimi arttıkça, boyar madde giderim veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum boyar maddenin adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyonu için uygun aktif bölgelerin artmasından kaynaklanmaktadır. Ancak deneysel çalışmalardan görüldüğü üzere adsorbent çok fazla artması verimi daha da artırmamıştır. Şekil 5' te adsorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde ise kestane kabuğu dozajı arttığında bağlanma yüzeylerinin doyunluğa ulaşmamasından dolayı

adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Adsorbent dozajının artması ile çözeltide bulunan iyon derişimi daha fazla azalmakta ve adsorpsiyon işlemi daha düşük q değerinde dengeye gelmektedir. Bu durum adsorpsiyon bölgelerinin doyunluğa ulaşmadığını göstermektedir (Amarasinghe ve Williams, 2007; Aslan vd., 2021). Elde edilen sonuçlara göre 5 g/L adsorbent derişiminden sonra adsorpsiyon veriminin değişmediği belirlenmiş ve çalışmalara bu değer ile devam edilmiştir.



Şekil 5. Kestane kabuğu ile KV gideriminde adsorbent derişiminin etkisi

Figure 5. Effect of adsorbent concentration on KV removal with chestnut shell

3.5. Adsorpsiyon izotermeleri

3.5. Adsorption isotherms

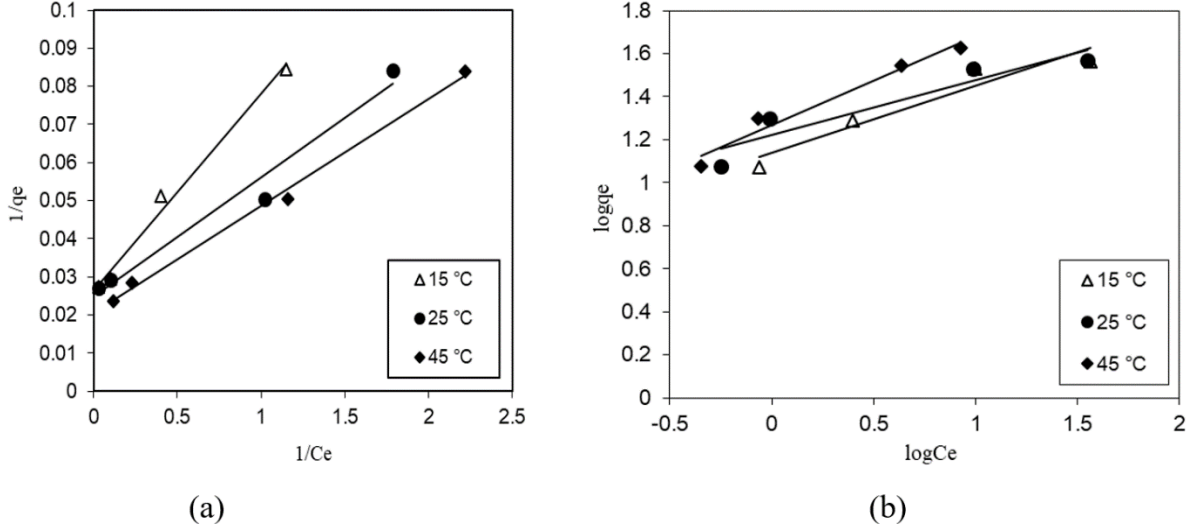
Bu çalışmada, sulu çözeltilerden KV gideriminde farklı sıcaklık değerlerinden elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermeleri kullanılarak değerlendirilmiş ve adsorpsiyon izotermeleri Tablo 1' de ve Şekil 6' da gösterilmiştir. Langmuir Modeli, adsorpsiyonun adsorbent yüzeyinde lokal spesifik bağlanma bölgelerinde meydana geldiği ve adsorbent dış yüzeyi üzerinde adsorbent tek tabaka ile kaplandığında maksimum adsorpsiyonun oluştuğu kabulüne dayanmaktadır (Aslan vd., 2021). Kısaca Langmuir izotermi, homojen yüzey üzerinde tek tabakalı bir adsorpsiyon anlamına gelmektedir. Freundlich denklemi ise adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ve aktif bölgelerin farklı enerjilere sahip olduğunu belirten ampirik bir modeldir (Pavan vd., 2014). Langmuir ve Freundlich izotermeleri için R^2 değerleri karşılaştırıldığında, her sıcaklık değeri için en iyi verilerin Langmuir izotermine elde edildiği belirlenmiştir. Langmuir izoterm modelinde 45 °C' deki maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 48.78 mg/g olarak bulunmuştur. Tablo 1 incelendiğinde Freundlich izoterm modelinde 15 °C ve 45 °C' de R^2 değerlerinin de kayda değer biçimde yüksek

olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu sıcaklık değerleri için adsorpsiyon işleminin aynı zamanda Freundlich izoterm modeline de uyduğu

söylenbilir. Literatürde KV giderimi için kullanılan bazı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 2'de listelenmiştir.

Tablo 1. Kestane kabuğu ile KV gideriminde Langmuir and Freundlich izoterm parametreleri
Table 1. Langmuir and Freundlich isotherm parameters on KV removal with chestnut shell

	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K_f	n	R^2	$q_{max}, mg/g$	$K_L, L/mg$	R^2
15°C	13.77	3.21	0.92	37.74	0.51	0.99
25 °C	16.71	3.93	0.88	40.32	0.79	0.97
45 °C	18.51	2.42	0.97	48.78	0.73	0.99



Şekil 6. Adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir izotermi ve (b) Freundlich izotermi
Figure 6. Adsorption isotherms (a) Langmuir isotherm and (b) Freundlich isotherm

Tablo 2. KV için bazı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri
Table 2. Adsorption capacities of some adsorbents for KV

Adsorbent türleri	$q_{max} (mg/g)$	Referans
Pirinç Kabuğu	44.87	Chakraborty vd., 2011
Buğday Kepeği	80.37	Wang vd., 2008
Sedir Kozalağı	13.65	Zamouche vd., 2020
İğne Yapraklı Çam Kabuğu	32.78	Ahmad, 2009
Meşe Yaprakları	41.15	Sulyman vd., 2014
Ham Okaliptüs Yaprakları	88.81	Ghosh et al., 2021
Karaçam	12.36	Gemici vd., 2019
Kestane Kabuğu	48.78	Bu çalışma

3.6. Adsorpsiyon kinetikleri

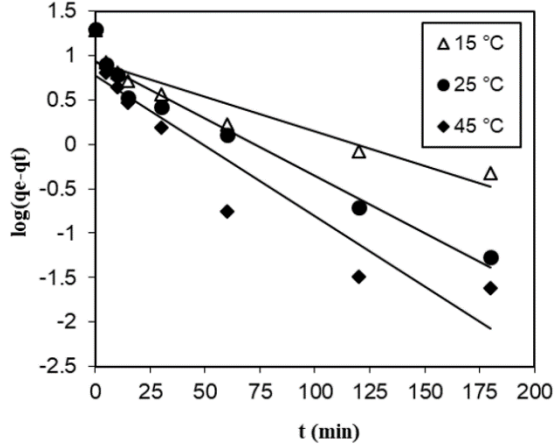
3.6. Adsorption kinetics

Kinetik çalışmalar yalancı birinci dereceden denklem ve yalancı ikinci dereceden denklem kullanılarak incelenmiştir. Çalışma 15 °C, 25 °C, 45 °C değerlerinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar, Tablo 3 ve Şekil 7' de gösterilmiştir. Yalancı ikinci

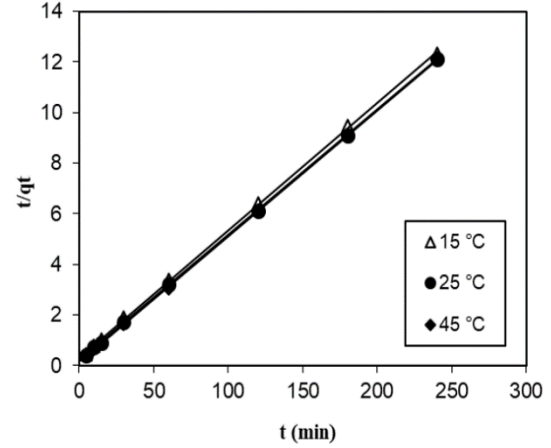
dereceden kinetik modelde, R^2 değerinin yalancı birinci dereceden kinetik modelden daha yüksek olduğu bulunmuştur ($R^2 > 0.99$). Ayrıca q_{cal} ve q_{exp} değerleri, yalancı ikinci dereceden kinetik modelde birbirine daha yakındır. Sonuç olarak yalancı ikinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyon çalışmalarında daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3. Kestane kabuğu ile KV gideriminde kinetik parametreler**Table 3.** Kinetic parameters on KV removal with chestnut shell

T (°C)	Yalancı birinci dereceden				Yalancı ikinci dereceden			
	q_e exp	k_1 (1/min)	q_e ,cal. (mg/g)	R^2	q_e ,cal. (mg/g)	k_2 (g/mgmin)	h	R^2
15	19.50	0.02	8.34	0.88	19.80	0.01	3.34	0.99
25	19.80	0.03	8.64	0.96	20.20	0.01	4.67	0.99
45	19.82	0.04	5.96	0.88	20.08	0.02	8.03	0.99



(a)



(b)

Şekil 7. Kinetik çalışmalar (a) Birinci dereceden kinetik model (b) İkinci dereceden kinetik model**Figure 7.** Kinetic studies (a) First-order kinetic model (b) Second-order kinetic model

3.7. Termodinamik çalışmalar ve aktivasyon enerjisi

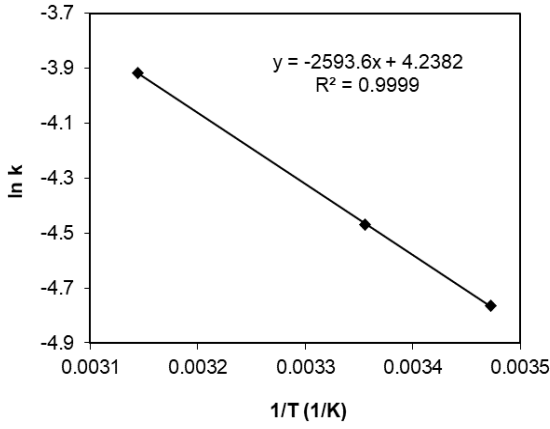
3.7. Thermodynamic studies and activation energy

Termodinamik parametrelerden Standart Gibbs serbest enerji (ΔG°), standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri Tablo 4' te gösterilmiştir. Bu çalışmada, incelenen tüm sıcaklıklar için ΔG° ' nin negatif değeri, adsorpsiyon sürecinin uygun ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Pozitif ΔH° değeri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu belirtmektedir. Ayrıca ΔS° pozitif değeri ise kestane kabuğu ile çözelti ara yüzündeki rastlantısallığı göstermiştir.

Tablo 4. Kestane kabuğu ile KV gideriminde termodinamik parametreler**Table 4.** Thermodynamic parameters on KV removal with chestnut shell

ΔH° (kJ/Kmol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (kJ/mol)		
		15	25	45
24.91	163.53	-22.02	-24.10	-26.93

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyon olayının fiziksel ya da kimyasal durumu ile ilgili bilgi vermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir. Çünkü adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıftır. Bu nedenle adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle 4.2 kJ/mol' den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir. Bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (8.4 kJ/mol'den daha büyüktür). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Aksakal & Uçun, 2010). Yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (E_a) ve korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 21.56 kJ/mol ve 0.99 olarak bulunmuştur (Şekil. 8). Bulunan aktivasyon enerjisi (E_a) 8.4 kJ/mol'den daha büyüktür. Bu sonuçlar çalışmanın kimyasal bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

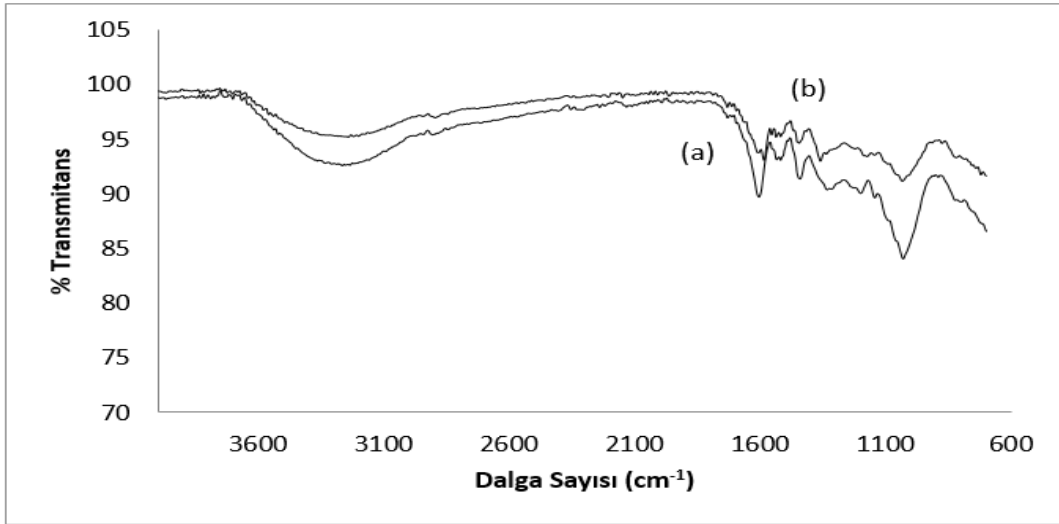


Şekil 8. KV adsorpsiyonu aktivasyon enerjisi
Figure 8. KV adsorption activation energy

3.8. Adsorpsiyon karakterizasyonu

3.8. Adsorption characterization

Adsorbent üzerinde bulunan fonksiyonel grupları belirlemek için 700–4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kestane kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası durumları için gerçekleştirilen FTIR analizleri Şekil 9’da gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde 1604 cm^{-1} ’de bulunan pikin aromatik C=C halka gerilmesi, 1022 cm^{-1} ’de alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi, 3240 cm^{-1} ’de ise –OH gerilmesi gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen sonuçlara göre, FTIR spektrumundaki farklılıkların çok fazla olmadığı ve benzer eğilimi takip ettiği belirlenmiştir. Bu sonuç adsorpsiyonun kestane kabuğunun yapısını değiştirmediğini göstermektedir (Döşemen, 2009).



Şekil 9. Kestane kabuğunun FTIR analizi a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası
Figure 9. FTIR analysis of chestnut shell a) Before adsorption b) After adsorption

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Bu çalışmada, kesikli sistemde sulu çözeltilerden KV boyar maddesini uzaklaştırmak için organik ürün olan kestane kabuğunun adsorpsiyon potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla çözelti pH’ı, başlangıç KV derişimi, adsorbent dozajı, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon etkinliğinin adsorbent dozajı ve sıcaklığın artmasıyla arttığı, başlangıç KV derişimi arttıkça adsorpsiyon etkinliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denge verilerine uygulanarak değerlendirilmiş ve Langmuir izoterminin denge verileriyle daha iyi eşleştiği bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48.78 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerden elde edilen denge adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu belirlenmiştir ($R^2 > 0.99$). Termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) sorpsiyon işleminin uygulanabilir, kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, kestane kabuğu kullanılarak yapılan çalışmalarda KV boyar maddesinin sulu çözeltilerden verimli bir şekilde uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.

Teşekkür

Acknowledgement

Bu çalışma, numarası 1919B011904047 olan 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı ile maddi olarak

desteklenmiştir. Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakemlere teşekkür ederiz.

Yazar katkısı

Author contribution

Gerçekleştirilen çalışmada Betül Tuba Gemici çalışmanın planlanması, literatür taraması, deneysel çalışmaların yapılması, sonuçların incelenmesi, yazım denetimi ve makalenin kontrolü bölümlerinde; Aybüke Özden deneysel çalışmaların yapılması ve deneylerde kullanılan malzemelerin temin edilmesi bölümlerinde katkı sunmuştur.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Ahmad, R. (2009). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 767–773. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.060>
- Akınola, L. K., & Umar, A. M. (2015). Adsorption of crystal violet onto adsorbents derived from agricultural wastes: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 19(2), 279–288. <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v19i2.15>
- Aksakal, O., & Uzun, H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 666–672. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.064>
- Alshabanat, M., Alsenani, G., & Almufarrij, R. (2013). Removal of crystal violet dye from aqueous solutions onto date palm fiber by adsorption technique. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, 6. <https://doi.org/10.1155/2013/210239>

- Alventosa-deLara, E., Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., & Iborra-Clar, M. I. (2012). Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.065>
- Asghar, A., Abdul Raman, A. A., & Wan Daud, W. M. A. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*, 87, 826–838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>
- Aslan, Ş., Sayıter, Y., & Öztürk, M. (2020). Sentetik atıksulardan atık çay sorbentine Cu+2 biyosorpsiyonu: Kinetikler, eşitlikler ve termodinamik. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(3), 359–367. <http://dx.doi.org/10.5505/pajes.2020.27374>
- Bertolini, C. R., Izidoro, J. C., & Fungaro, C. P. (2013). Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 5(3), 179–191.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., & Saha, P. D. (2011). Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1533–1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>
- Chinniagounder, T., Shanker, M., & Nageswaran, S. (2011). Adsorptive removal of crystal violet dye using agricultural waste cocoa (theobroma cacao) shell. *Research Journal of Chemical Sciences*, 1(7), 38–45.
- Deniz, F., & Kepekci, R. A., (2017). Bioremoval of malachite green from water sample by forestry waste mixture as potential biosorbent. *Microchemical Journal*, 132, 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.015>
- Döşemen, Y. (2009). Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Çakmak, R. (2018). Akıllı şebekelerde fotovoltaik güç üretim sistemine sahip konutlar için akıllı talep yönetim sistemi [Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Santoso, S. P., Kurniawan, A., Ju, Y. H., & Ismadji, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5677–5687. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057>

- Farooq, U., Khan, M. A., Athar, M., & Kozinski, J. A. (2011). Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 171, 400–410.
- Gemici, B. T., Uzun Ozel, H., & Ozel, H. B. (2019). Adsorption behaviors of crystal violet from aqueous solution using Anatolian black pine (*Pinus nigra* Arnold.): Kinetic and equilibrium studies. *Separation Science and Technology*, 55(3), 406-414. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577268>
- Ghosh, K., Bar, N., Biawas, A. B., & Das, S. K. (2021). Elimination of crystal violet from synthetic medium by adsorption using unmodified and acid-modified eucalyptus leaves with MPR and GA application. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 19, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100370>
- Han, R., Han, P., Cai, Z., Zhenhui, Z. & Mingsheng, T. (2008). Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1035–1041. doi:10.1016/S1001-0742(08)62146-4
- Han, X., Niu, X., & Ma, X., (2012). Adsorption characteristics of methylene blue on poplar leaf in batchmode: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 494–502.
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z.i.H., Bhatti, H.N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- Kumar, R., & Ahmad, R. (2011). Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, 265, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.040>
- Larini, S., El Mahtal, K., Miyah, Y., Tanji, K., Guissi, S., Boumchita, S., & Zerrouq, F. (2017). The adsorption of crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*solanum tuberosum*): Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(9), 3252- 3261.
- Ozudogru, Y., & Merdivan, M. (2017). Metilen mavisinin modifiye edilmiş cystoseira barbata (stackhouse) c. agardh kullanılarak biyosorpsiyonu. *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 18(2).
- Pang, X., Sellaoui, L., Franco, D., Dotto, G.L., Georgin, J., Bajahzar, A., Belmabrouk, H., Ben Lamine, A., Bonilla-Petriciolet, A., & Li, Z. (2019). Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. *Chemical Engineering Journal*, 378(122101). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122101>
- Pavan, F.A., Camacho, E.S., Lima, E.C., Dotto, G.L., Branco, V.T., & Dias, S.L. (2014). Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.017>
- Sadri Moghaddam, S., Alavi Moghaddam, M. R., & Arami, M. (2010). Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 651–657. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.058>
- Sen, T. K., Afroze S., & Ang, H. (2011). Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water Air and Soil Pollution*, 218, 499–515. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0663-y>
- Sulyman, M., Namiesnik, J., & Gierak, A. (2014). Utilization of new activated carbon derived from oak leaves for removal of crystal violet from aqueous solution, *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(6), 2223-2232. <https://doi.org/10.15244/pjoes/26764>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172– 184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Wang, X. S., Liu, X., Wen, L., Zhou, Y., Jiang, Y., & Li, Z. (2008). Comparison of basic dye crystal violet removal from aqueous solution by low-cost biosorbents. *Separation Science and Technology*, 43(14), 3712–3731.
- Zamouche, M., Habib, A., Saaidia, K., & Lehocine, M. B. (2020). Batch mode for adsorption of crystal violet by cedar cone forest waste. *SN Applied Sciences*, 2(198). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1976-0>