

Araştırma / Research

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUKLARI İLE SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNA PARTİKÜL BOYUTUNUN ETKİSİ

Osman Önder NAMAL¹ (ORCID: 0000-0002-3182-4788)*

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye

Geliş / Received: 14.02.2018
Kabul / Accepted: 05.04.2018

ÖZ

Partikül boyutu; sıcaklık, pH, temas süresi gibi adsorpsiyon sürecini etkileyebilen parametreler arasında önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada farklı partikül boyutlarına sahip kayısı çekirdeği kabukları kullanılarak sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda partikül boyutunun etkisi araştırılmıştır. 1500 µm ortalama partikül boyutu için kesikli adsorpsiyon deneyinde elde edilen metilen mavisi giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla %38.47 ve 7.69 mg/g olarak belirlenmiştir. Ortalama partikül boyutunun 106.5 µm değerine düşürülmesiyle giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 92.64 ve 18.53 mg/g değerine yükselmiştir. Partikül boyutunun azalması metilen mavisi molekülleri ile adsorbant madde arasındaki temas yüzeyinin önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Temas yüzeyinin artması dengeye ulaşmak için daha kısa bir zaman periyodu ile birlikte daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmesini sağlar. Sonuç olarak partikül boyutu ve temas yüzeyinin adsorpsiyon sürecinde oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, kayısı çekirdeği kabuğu, metilen mavisi, partikül boyutu

THE EFFECT OF MEAN PARTICLE SIZE ON THE METHYLENE BLUE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH APRICOT KERNEL SHELLS

ABSTRACT

Particle size has an important role among parameters that can be effect the adsorption process such as temperature, pH and contact time. In this study, effect of the particle size on the adsorption of methylene blue from aqueous solution was investigated using apricot kernel shells with different particle sizes. In the batch adsorption experiments made by using materials with an average particle size of 1500 µm, For an average particle size of 1500 µm, obtained removal efficiency and adsorption capacity of methylene blue in the batch adsorption experiment were determined as 38.47% and 7.69 mg/g, respectively. By reducing the average particle size to 106.5 µm, removal efficiency and adsorption capacity increased to 92.64% and 18.53 mg/g, respectively. Reduction of the particle size causes a significant increase in the contact surface between the methylene blue molecules and the adsorbent material. The increase of the contact surface ensures that a higher adsorption capacity together with a shorter time period to reach equilibrium. As a result, it has been concluded that the particle size and contact surface have a considerable effect on the adsorption process.

Keywords: Adsorption, apricot kernel shells, methylene blue, particle size.

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 384 228 10 00; e-mail / e-posta: osmannamal@nevsehir.edu.tr

1. GİRİŞ

Biyolojik arıtma ve koagülasyon-flokülasyon gibi konvansiyonel arıtma metotları boyar madde içeren atıksuların arıtımında genellikle yetersizdir. Boyalı atıksuların konvansiyonel metotlarla arıtımı oldukça zordur. Adsorpsiyon yöntemi basit tasarımı ve ucuz işletme maliyetleri sebebiyle en etkili arıtma tekniklerinden bir tanesidir [1,2]. Tarımsal atıklar üzerinde adsorpsiyonla organik renk giderimi son zamanlarda önemli bir konu haline gelmiştir [3] ve adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorban maddelerden biri aktif karbon olarak bilinir. Aktif karbonun yaygın olarak kullanılmasının sebebi çok miktarda mikro ve makro porlara ve buna bağlı olarak yüksek bir yüzey alanına sahip olmasıdır [4]. Ancak aktif karbonun pahalı olması adsorpsiyon yönteminin kullanımını sınırlandırmaktadır [5]. Tarımsal atıklar ucuzdur ve bol miktarda mevcuttur. Büyük oranda selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan tarımsal atıklar, hidroksil, karboksil, fenoller ve metoksi gibi kirletici bağlayan fonksiyonel gruplar sayesinde birçok kirleticinin gideriminde etkili olarak kullanılabilir [6]. Geniş bir aralıktaki organik ürünler aktif karbon üretimi için uygun hammaddelerdir. Boyalar için bu hammaddelerin modifikasyonu ile yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilebilmektedir [7]. Kayısı çekirdeği kabukları aktif karbon üretiminde ve çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonunda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [8]. Parçacık boyutu akış özelliklerini, filtrelenebilirliği, adsorpsiyon kinetiğini vs. etkilediği için önemlidir. Aktif karbonun adsorpsiyon hızı parçacık boyutu ile ters ilişkilidir. Küçük parçacıklar daha yüksek bir adsorpsiyon hızına sahiptir [9]. Bununla birlikte adsorpsiyon kolonlarında kullanılan karbonun kırılabilirliği, partiküllerin boyutundaki küçülme oranını kontrol ederek, kısa devrelere (yüksek yük kaybı) ve geri yıkama sırasında kayıplara neden olur ve bu durum performans düşüşü ile sonuçlanır. Parçacık boyutu ayrıca aktif karbon yatağı boyunca yük kaybını da etkiler. Çok küçük parçacıklar kullanılıyorsa, daha yüksek yük kaybı ve aktif karbon yatağında çatlama meydana gelebilmektedir. Aktif karbon için tipik partikül çapları 0.6 ila 2.36 mm (8 x 30 U.S. mesh) ve 0.425 ila 1.70 mm'dir (12 x 40 U.S. mesh) [8]. Bununla birlikte; hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon özelliklerini test etmek için metilen mavisi adsorbat olarak kullanılır [10]. Dolayısıyla bu çalışmada adsorban malzeme olarak farklı partikül boyutuna sahip olan ham kayısı çekirdeği kabukları ile adsorpsiyon özelliklerini değerlendirmek ve test etmek üzere metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOTLAR

2.1. Adsorban Malzemelerin Hazırlanması

Malatya ilinden temin edilen ham kayısı çekirdeği kabukları saf su (Minipure, Destup) ile yıkandıktan sonra etüvde (JSR, JSOF-100) 105 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan malzemeler çekiçli bir değirmen aracılığı ile öğütüldükten sonra elekler (Retsch) yardımı ile elenerek farklı boyutlarda malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen bu malzemeler doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Kullanılan eleklerin boyut aralıkları ve adsorban malzemelerin ortalama partikül boyutları Tablo 1'de sunulduğu gibidir.

Tablo 1. Adsorbanların hazırlanmasında kullanılan eleklerin boyut aralıkları ve ortalama partikül boyutları

Partikül Boyut Aralığı (mikron)	Ortalama Partikül Boyutu (mikron)
63-150	106.5
150-200	175
200-400	300
250-400	325
500-1000	750
1000-2000	1500

2.2. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyonun daha geniş bir aralıkta gözlenebilmesi ve kapsamının daha net bir şekilde belirlenebilmesi için başlangıçta 100 mg/L metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözeltilere farklı partikül boyutlarına sahip olan her adsorban numunesinden 5 g/L dozda ilave edilerek karıştırıcılı inkübatör (JSR, JSSI-300C) aracılığıyla 25

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUKLARI İLE SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNA PARTİKÜL BOYUTUNUN ETKİSİ

°C'de 24 saat süreyle 250 d/dakika hızda karıştırma uygulanmıştır. Çözeltilerin başlangıçtaki doğal pH değeri yaklaşık 8.5 olarak ölçülmüştür. Ardından numuneler 0.45 µm gözenekli membran filtre kağıtları (Millipore Corp., Bedford, Mass.) ve bir vakum pompası (Rocker, 600) kullanılarak süzildikten sonra spektrofotometrede (Thermo, Aquamete plus) 663 nm dalga boyunda absorbans değerleri okutularak kalibrasyon eğrisi yardımıyla çıkış konsantrasyonları belirlenmiştir ve aşağıdaki formül yardımıyla yüzde giderim verimleri hesaplanmıştır [11]:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada, R (%) yüzde giderim, C_0 ve C_e (mg/L) sırasıyla başlangıçta ve denge durumunda boyanın sıvı-faz konsantrasyonlarıdır. Çıkış konsantrasyonları esas alınarak gram adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q, mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır [12] :

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

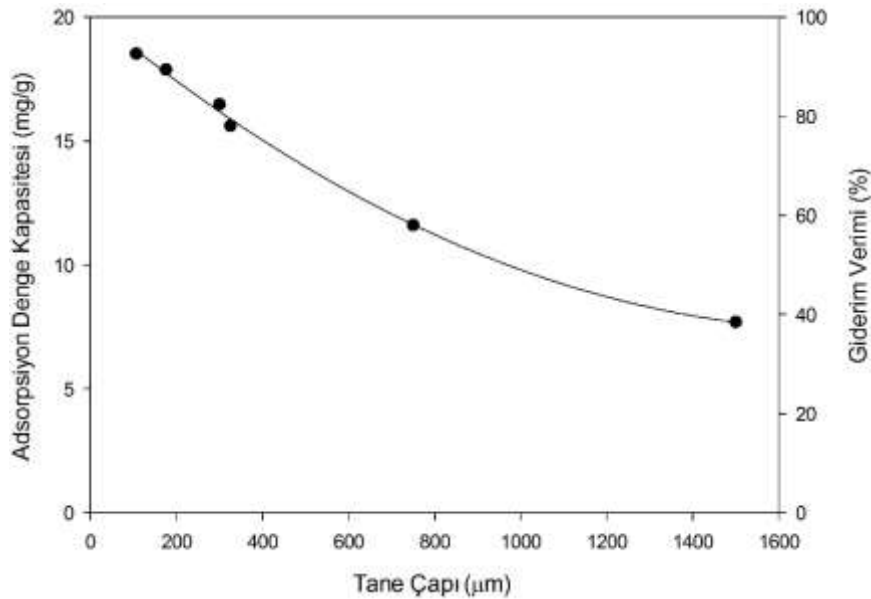
Burada V (L) çözelti hacmi ve W (g) kullanılan adsorbanın kütlesidir. Gram adsorban başına adsorbat molekülleri tarafından tutulan alan (S_c , m²/g) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [13]:

$$S_c = 6.02 \times 10^{23} \times A_m \times \frac{q}{M_w \times 1000} \quad (3)$$

Burada A_m bir metilen mavisi molekülünün tahmini alanı (0.244 nm²) ve M_w ise metilen mavisinin molekül ağırlığı (284.3 g/mol) olarak tanımlanır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

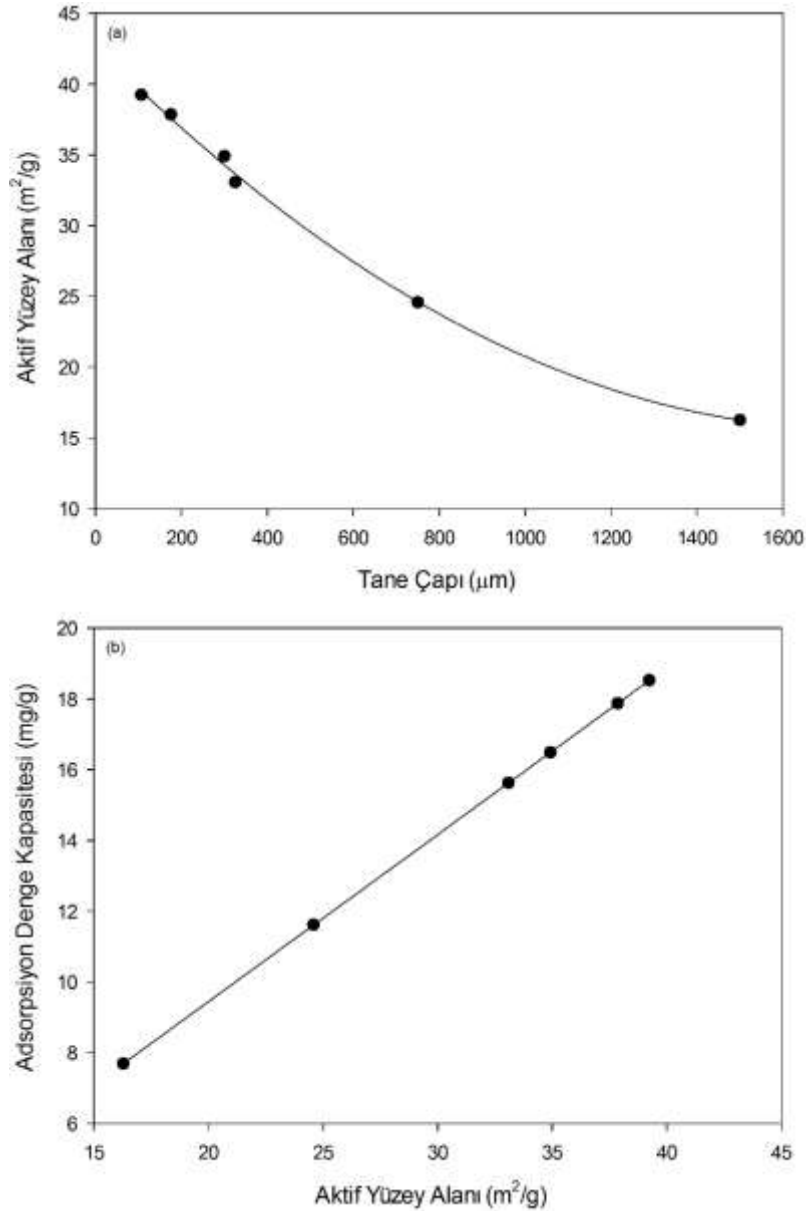
Bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik, partikül tipi, partikül boyutu ve su içeriği gibi fiziksel yapısal parametrelere bağlıdır [14]. Partikül boyutu boyaların adsorpsiyon kapasitesinde oldukça önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi ve partikül boyutu arasındaki ilişki iki kritere bağlıdır: (i) boya molekülünün kimyasal yapısı (iyonik yükü) ve kimyası, (ii) adsorbanın temel özellikleri (polimerik zincirlerin kristallliği, porozitesi ve sertliği) [15]. Farklı boyutlardaki adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri Şekil 1'de gösterilmiştir. En düşük ortalama partikül boyutuna sahip olan numunelerle yapılan kesikli deneylerde elde edilen adsorpsiyon denge kapasitesi ve giderim verimi sırasıyla 18.53 mg/g ve % 92.64 olarak gözlenmiştir. Ortalama partikül boyutunun 106.5 µm değerinden 1500 µm değerine kademeli olarak artırılmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesi ve giderim verimi azalarak sırasıyla 7.69 mg/g ve % 38.47 değerlerine düşmüştür. Aljboree vd. (2017) tarafından da bildirildiği gibi, partikül boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış, boyanın tercihen adsorbanın dış yüzeyinde adsorbe edildiğini ve büyük boya moleküllerinin sterik engeli nedeniyle parçacığa tam olarak nüfuz etmediğini göstermektedir [15].



Şekil 1. Ortalama partikül boyutunun adsorpsiyon denge kapasitesine ve giderim verimine olan etkisi

O. O. NAMAL

Şekil 2 (a)'da ortalama tane çapı ile metilen mavisi moleküllerinin tutulduğu yüzey alanı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil 2 (b)'de ise adsorpsiyon denge kapasitesi ile aktif yüzey alanı arasındaki lineer ilişki gösterilmiştir. Buna göre 1500 μm partikül boyutu için aktif yüzey alanı 16.28 m^2/g ($q = 7.69 \text{ mg/g}$) değerindeyken partikül boyutunun 106.5 μm değerine düşürülmesiyle aktif yüzey alanı 39.24 m^2/g ($q = 18.53 \text{ mg/g}$) değerine yükselmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun bir yüzey olayı olması ve Weber (1972) tarafından da bildirildiği gibi daha küçük adsorban boyutlarının nispeten daha büyük yüzey alanları ve dolayısıyla dengede daha yüksek bir giderim sunması ile açıklanabilir [16, 17]. Üstelik partikül boyutu arttıkça, adsorbataın iç gözeneklere nüfuzu için gerekli süre de artar ve bu durum dengeye ulaşmak için daha uzun bir zaman ve daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanabilir [18]. Bununla birlikte, küçük partikül boyutları büyük ölçekli uygulamalar için uygun olmayabilmektedir. Örneğin, sabit yataklı kolonlarda küçük partiküller yük kayıplarına ve kolon tıkanmalarına neden olabilmekte beraber ciddi hidrodinamik kısıtlamalara sebebiyet verebilmektedir [14, 19].



Şekil 2. Aktif yüzey alanı ile (a) tane çapı (b) adsorpsiyon denge kapasitesi arasındaki ilişki

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUKLARI İLE SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNA PARTİKÜL BOYUTUNUN ETKİSİ

4. SONUÇLAR

Farklı partikül boyutlarına sahip kayısı çekirdeği kabukları kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonunun araştırıldığı bu çalışmada, partikül boyutunun adsorpsiyon kapasitesine ve giderim verimine önemli ölçüde etkisinin bulunduğu gözlenmiştir. Partikül boyutunun azalmasıyla hem adsorbanın dışındaki aktif yüzeylerin miktarı hem de adsorbanın iç gözeneklerine boya moleküllerinin nüfusu artış göstermiştir ve bu duruma paralel olarak adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminde önemli ölçüde artış meydana gelmiştir. Kayısı çekirdeği kabukları kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonunun araştırıldığı bazı literatür çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki Tablo 2’de verildiği gibidir. Literatürde çeşitli ön işlemlerin uygulandığı çalışmalardan elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında, kullanılan adsorbanın sadece boyutlarını küçültmek suretiyle adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde artış sağlamak mümkündür. Bununla birlikte oldukça düşük partikül boyutuna sahip malzemelerin tam ölçekli uygulamalarda tıkanmalara ve aşırı yük kayıplarına neden olabileceği göz önüne alındığında, tarımsal atıklara bazı modifikasyon işlemleri uygulamak suretiyle adsorpsiyon kapasitelerini artırmak ve sonrasında işletim açısından optimum tane boyutunu belirlemek daha akılcı bir seçenektir.

Tablo 2. Kayısı çekirdeği kabuklarıyla metilen mavisi adsorpsiyonunun araştırıldığı çalışmalara ilişkin sonuçlar

Ön işlem/modifikasyon	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Tane boyutu (µm)	Referans
Konvansiyonel aktivasyon	4.11	1125	[20]
Ön işlem/modifikasyon yok	18.53	106.5	Bu çalışma
Konvansiyonel aktivasyon	19.79	175	[21]
Konvansiyonel aktivasyon	79.30	Bilinmiyor	[22]
Konvansiyonel aktivasyon	102.04	Bilinmiyor	[3]

TEŞEKKÜR

Bu makalenin yazarı, sunmuş oldukları imkânlardan dolayı vermiş oldukları destek sebebiyle Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Rektörlüğü’ne, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanlığı’na ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı’na teşekkürü bir borç bilir.

KAYNAKLAR

- [1] KARAÇETİN, G., SİVRİKAYA, S., İMAMOĞLU, M., “Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Hazelnut Husk Using Zinc Chloride”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 110, 270-276, 2014.
- [2] YANG, L., SUN, Q., “The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle”, Water Research, 37, 1535-1544, 2003.
- [3] ÖNAL, Y., “Kinetics of Adsorption of Dyes from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from Waste Apricot”, Journal of Hazardous Materials, 137, 1719-1728, 2006.
- [4] FU, F., WANG, Q., “Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review”, Journal of Environmental Management, 92, 407-418, 2011.
- [5] KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y., LO, W. H., BABEL, S., “Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals”, Chemical Engineering Journal, 118, 83-98, 2006.
- [6] RANGABHASHIYAM, S., ANU, N., SELVARAJU, N., “Sequestration of Dye from Textile Industry Wastewater Using Agricultural Waste Products as Adsorbents”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 629-641, 2013.
- [7] AHMED, M.J., “Application of Agricultural Based Activated Carbons by Microwave and Conventional Activations for Basic Dye Adsorption: Review”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 89-99, 2016.
- [8] CRITTENDEN, J.C., TRUSSELL, R.R., HAND, D.W., Water Treatment: Principles and Design, John Wiley & Sons, Hoboken, US, 2012.
- [9] MARSH, H., REINOSO, F.R., Activated Carbon, Elsevier, London, UK, 2006.

O. O. NAMAL

- [10] ZHOU, Y., ZHANG, L., CHENG, Z., “Removal of Organic Pollutants from Aqueous Solution Using Agricultural Wastes: A Review”, *Journal of Molecular Liquids*, 212, 739-762, 2015.
- [11] AMUDA, O.S., GIWA, A.A., BELLO, I.A., “Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewater Using Modified Activated Coconut Shell Carbon”, *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174-181, 2007.
- [12] MOHAN, D., SINGH, K., SINGH, V., “Trivalent Chromium Removal from Wastewater Using Low Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Waste Material and Activated Carbon Fabric Cloth”, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 280-295, 2006.
- [13] WU, F.C., TSENG, R.L., “High Adsorption Capacity NaOH-Activated Carbon for Dye Removal from Aqueous Solution”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1256-1267, 2008.
- [14] CRINI, G., BADOT, P.M., “Application of Chitosan, A Natural Amino Polysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature”, *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447, 2008.
- [15] ALJEBOREE, A. M., ALSHIRIFI, A.N., ALKAIM, A.F., “Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3381-3393, 2017.
- [16] BHARGAVA, D.S., SHELDALKAR, S.B., “Effects of Adsorbent Dose and Size on Phosphate-Removal from Wastewaters”, *Environmental Pollution*, 76, 51-60 1992.
- [17] WEBER, W. J. JR, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Hoboken, US, 1972.
- [18] SRIMURALI, M., PRAGATHI, A., KARTHIKEYAN, J., “A Study on Removal of Fluorides From Drinking Water by Adsorption onto Low-Cost Materials”, *Environmental Pollution*, 99, 285-289, 1998.
- [19] GUIBAL, E, MILOT, C, TOBIN, J.M., “Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 1454–1463, 1998.
- [20] AYGÜN, A., YENİSOY-KARAKAŞ, S., DUMAN, I., “Production of Granular Activated Carbon from Fruit Stones and Nutshells and Evaluation of Their Physical, Chemical and Adsorption Properties”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189–195, 2003.
- [21] DJILANI, J., ZAGHDOUDI, R., DJAZI, F., BOUCHEKIMA, B., LALLAM, A., MODARESSI, A., ROGALSKI, M., “Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Apricot Stones and Commercial Activated Carbon”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 112-121, 2015.
- [22] BAŞAR, C.A., “Applicability of the Various Adsorption Models of Three Dyes Adsorption onto Activated Carbon Prepared Waste Apricot”, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 232–241, 2006.