

Buğday Kepeği Kullanılarak Crystal Violet (CV) Boyar Maddesinin Giderimi: Kinetik Çalışmalar

Neşe ERTUGAY

Erzincan Binalı Yıldırım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzincan

Geliş / Received: 20/03/2018, Kabul / Accepted: 13/09/2018

Öz

Boyar maddelerin yaygın kullanımından kaynaklanan boyalı atık suların arıtılması önemli bir çevre sorunudur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Günümüzde büyük hacimli atık sulardaki boyar maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için alternatif yöntemlere gereksinim vardır. Bu çalışmada tekstil atık sularında yaygın olarak bulunan Crystal Violet (CV)'in buğday kepeği üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Kepeğin CV boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerinde etkilerini belirlemek için; farklı başlangıç boya konsantrasyonları, pH değerleri, adsorbent konsantrasyonları ile sıcaklık parametreleri denenmiş ve optimum koşullar sağlanmıştır. En yüksek giderimin doğal pH (6.24)'da olduğu gözlemlenmiştir. Adsorbent miktarı belli bir değere kadar arttıkça boyar madde giderimi de artmıştır. Ayrıca, adsorpsiyonun 120. dakikada dengeye geldiği ve boyar madde konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin düştüğü görülmüştür. Bunun yanında deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izotermiler ile yalnızca birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Bu modellere ait parametreler ile adsorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında buğday kepeği için adsorpsiyon öncesi ve sonrası Fourier Transform Infrared (FTIR) ve Scanning Electron Microscopy (SEM) analizi yapılarak biyosorpsiyon mekanizmasındaki fonksiyonel gruplar incelenmiş ve biyosorpsiyon sonrası oluşan yapısal değişikliklerin varlığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boya, İzoterm, Kinetik, Tekstil Atık Suları

The Removal of Crystal Violet (CV) Dyestuff by Wheat Bran: Kinetic Studies

Abstract

Treatment of waste water containing dye from widespread use of dyestuff is an important environmental issue. For this reason, color removal processes from waste water of the textile industry containing dyestuffs gaining importance in terms of ecological. Nowadays, alternative methods are needed in order to efficiently and economically remove the dyestuffs in large volume wastewater. In the study, the adsorption of Crystal Violet (CV) which is common in textile waste waters on the wheat bran was investigated. The different initial dye concentrations, pH values, adsorbent concentrations and temperature parameters were tested in order to determine the effects of adsorption on the CV dyestuff and optimum conditions were provided. The highest removal was obtained at the natural pH (6.24). As the amount of adsorbent increased up to certain value, the removal of dyestuff increased. Besides, it was observed that the adsorption reached a balance at 120 minutes and the removal efficiency decreased as the dyestuff concentration increased. However, increasing the temperature from 25°C to 45°C increased the removal of the dyestuff. The suitability of experimental data with Langmuir and Freundlich isotherms and pseudo-first and pseudo-second order kinetic models has been investigated. The parameters of these models and the thermodynamic parameters of the adsorption process were calculated. As part of characterization studies, the functional groups in the biosorption mechanism were examined and structural changes after biosorption were observed by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes were performed for the wheat bran before and after the adsorption studies.

Keywords: Adsorption, Dye, Isotherm, Kinetics, Textile Waste Waters

1. Giriş

Dünyadaki nüfus artışı ile beraber endüstrinin sürekli ve hızlı gelişmesi çevre kirliliği başta olmak üzere birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Günümüzde çevre kirliliğine sebep olan spesifik kirleticilerden biri de sentetik boyar maddelerdir. Boyar maddeler, başta tekstil sektörü olmak üzere çeşitli endüstri kuruluşlarında yaygın olarak kullanılmakta ve düşük miktarlarda kullanımı bile renkli atık su oluşturmaktadır (İmecik ve Dığrak, 2014). Tekstil ve boya üretim endüstrilerinden gelen atık sular, arıtılması zor olan atık su grubu arasında yer almaktadır. Bunun sebebi boyaların genellikle sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olmaları ve bu yapıların boyaları daha kararlı ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli hale getirmesidir. Dünya çapında yüz binin üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yıllık olarak yaklaşık yedi yüz bin ton üretim yapıldığı tahmin edilmektedir. Bu boyaların yaklaşık %10-15'inin endüstriyel atık sularla atıldığı rapor edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda bile alıcı ortama deşarj edildiklerinde istenmeyen estetik problemlere yol açmaktadırlar (Deniz ve Şengül, 2015). Renk, alıcı ortamda ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi negatif olarak etkileyerek ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu azaltmaktadır. Endüstriyel atık sulardan renk gideriminde kullanılan geleneksel uygulamalar; iyon değişimi, adsorpsiyon, membran teknolojileri, filtrasyon, çöktürme, koagülasyon, oksidasyon olarak sıralanabilir (Zıba vd., 2016). Bu yöntemler arasında yüksek verimlilik, tasarımın sadeliği, kullanım kolaylığı ve çeşitli boyalar için uygunluğu nedeniyle atık suların içerdiği tehlikeli inorganik / organik kirleticileri azaltmak için kullanılan ileri atık su arıtımının en etkin metotlarından biri adsorpsiyondur (Köklü and Ozer, 2018). Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten

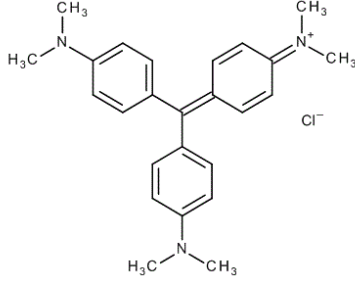
dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi ekonomik bir yöntem olup, yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan adsorbent aktif karbondur. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorpsiyon tekniğinin etkinliğini belirleyen en önemli unsurlardan birinin kullanılan adsorbent olduğu bilinmektedir. Bu nedenle düşük maliyetli ve etkin adsorbenti belirleyebilmek amacıyla doğal malzemelerle çok sayıda çalışma yapılmıştır (Kocaer ve Alkan, 2002; Köklü and Ozer, 2018). Örneğin; kozalak (Dawood and Kanti Sen, 2012), ayçekirdeği kabuğu (Oguntimein, 2015), odun talaşı (Salazar-Rabago et al., 2017), kil (Bentahar et al., 2017) ile birlikte aktif karbon bazlı (Lawal et al., 2017) adsorbanlar da çeşitli boyar maddelerin giderimi için kullanılmıştır. Bu çalışmada, CV boyar maddesinin düşük maliyetli bir adsorbent olan buğday kepeği ile adsorpsiyon şartları başlangıç boya madde konsantrasyonu, pH, karıştırma süresi ve adsorbent dozuna bağlı olarak incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Bunun yanında deneysel verilerin izoterm ve kinetik modellere uygunluğu araştırılmış ve bu modellere ait parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olan termodinamik hesaplamalar yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Materyal ve Kimyasal Maddeler

Adsorbent olarak kullanılan buğday kepeği, Erzincan ilindeki bir un fabrikasından temin edilerek 50 °C'de 48 saat kurutulmuştur. Adsorbat olarak kullanılan reaktif tekstil boyar maddesi Crystal Violet (CV), Merck firmasından temin edilerek adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV (katyonik boya) boyasının kimyasal formülü;

C₂₅ H₃₀ ClN₃, mol kütlesi; 407.99 g/mol maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu 593 nm olup çözünebilen bir boyar maddedir. Boyar maddenin molekül yapısı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Crystal Violet boyar maddesinin molekül yapısı.

2.2. Deneysel Çalışma ve Analiz Yöntemi

Adsorpsiyon çalışmaları, 200 ml çalışma hacmindeki 250 ml'lik erlenlerde, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlı Heidolph MR Hei-Standard marka manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Kesikli yapılan adsorpsiyon çalışmaları 150 rpm'de 120 dakikalık bir sürede gerçekleştirilmiştir. Adsorbentın boyar madde çözeltisine eklendiği an t=0 anı olarak kabul edilmiş ve belirli aralıklarda örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, Smart R17 marka santrifüjde 4000 rpm'de 20 dakika bekletildikten sonra, adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi spektrofotometrik yöntem yardımıyla (593 nm dalga boyunda) tayin edilmiştir. Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak sırası ile % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi q_e(mg/g) değerleri hesaplanmıştır (Oguntimein, 2015).

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (1)$$

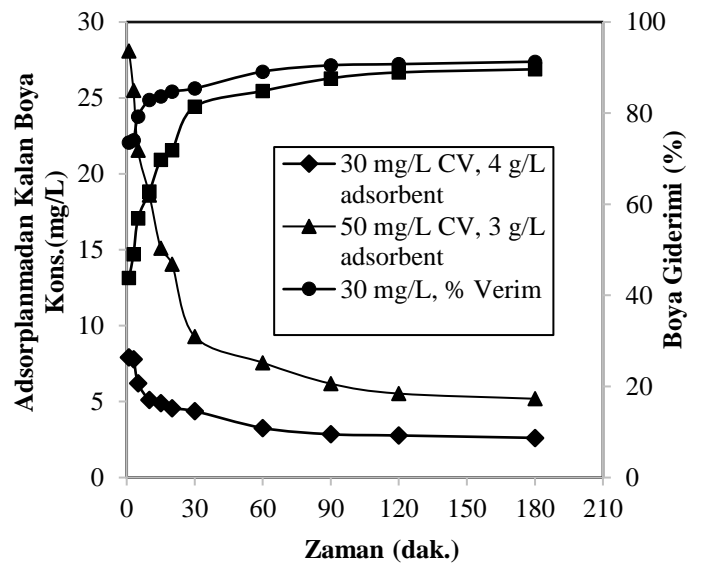
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

C₀; başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu (mg/L), C_e; t anındaki boya konsantrasyonu (mg/L), V; çalışma hacmi (L), m; adsorbent miktarı (g).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

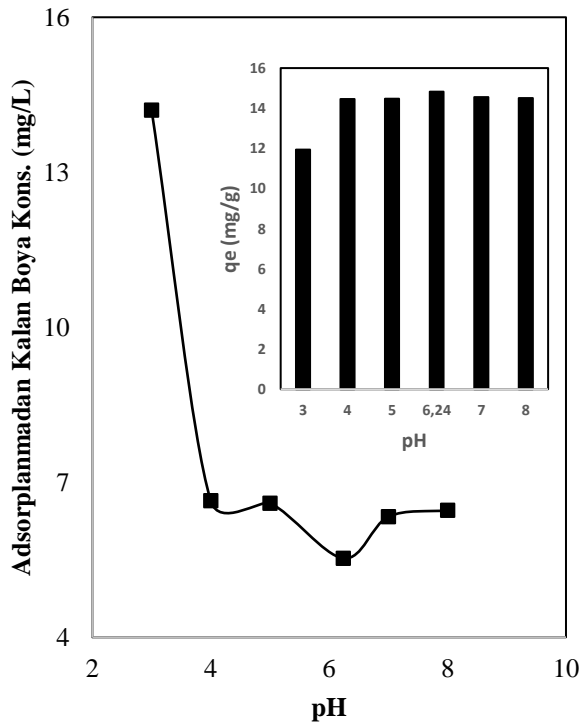
Atık su arıtım sistemleri için ekonomik açıdan etkili bir temas süresi çok önemlidir. CV boyar maddesinin temas süresini incelemek üzere 30 ve 50 mg/L boya konsantrasyonu farklı adsorbent miktarlarıyla denenmiştir. Bu denemeler sırasında farklı zamanlarda numuneler alınarak sistemin denge süresi gözlemlenmiştir. Şekil 2'den görüldüğü gibi 3 saatlik yapılan çalışmada adsorpsiyon ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde ilerleyerek lineer bir artış göstermiştir. Bu süreden sonra giderim oldukça yavaş gerçekleşmiştir. 120 dakikadan sonra neredeyse giderim oranında değişiklik olmadığından temas süresi 120 dakika olarak alınmıştır. Bu durum başlangıçta adsorpsiyon için kullanılan adsorbentın bağlandığı aktif bölgelerin çok olması ve aktif bölgelerin zamanla azalarak adsorpsiyon hızının yavaşlaması ile açıklanabilir (Wang et al., 2018). Yaklaşık % 90 renk giderme veriminin elde edildiği 50 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 3 g/L adsorbent miktarı optimum değerler olarak seçilmiştir.



Şekil 2: Temas süresinin renk giderimine etkisi (Sıcaklık:25°C, pH: doğal(6.24), Karıştırma hızı:150 rpm).

3.2. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Ortam pH'sı adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerdendir. Çünkü adsorbent yüzey yükü ve fonksiyonel grupların iyonizasyon derecesini etkileyebildiği gibi aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmasını da etkilemektedir (Elmoubarki et al., 2015). Buğday kepeği ile boyar madde giderimine ortam pH değerinin etkisi incelenirken; pH değeri 3.0, 4.0, 5.0, 6.24 (doğal pH) ve 7.0 olarak değiştirilerek (3 g/L adsorbent miktarı, 50 mg/L boyar madde konsantrasyonu, oda sıcaklığı) denemeler yapılmıştır. Şekil 2'de de görüldüğü gibi en yüksek giderim doğal pH (6.24)'da yaklaşık %90 olarak elde edilmiştir.

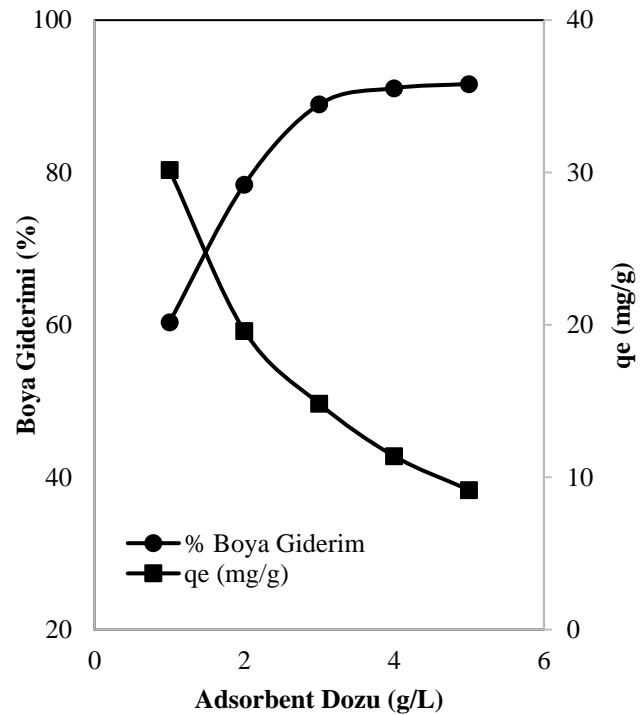


Şekil 3: Boyar madde giderimine başlangıç pH'sının etkisi (Boyar konsantrasyonu: 50 mg/L, Adsorbent miktarı: 3 g/L, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 150 rpm).

Boyar gideriminde genelde nötre yakın ve alkalın şartlar asidik şartlardan daha etkilidir. Çünkü H^+ , katyonik boyayı elektrostatik olarak çekebilen adsorbent üzerindeki negatif yüklerin miktarını azaltmaktadır (Liu et al., 2018).

3.3. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorbent dozu sabit bir boyar konsantrasyonunda biyosorbent sorpsiyon kapasitesini gösterdiğinden dolayı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktör olarak dikkate alınmaktadır (Oguntimein, 2015). Adsorbent dozunun boyar madde giderimine etkisi araştırılırken, adsorbent konsantrasyonu 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ve 5.0 g/L'ye kadar değiştirilerek incelenmiştir. Deneysel 50 mg/L boyar madde konsantrasyonunda ve doğal pH'da yapılmıştır. Şekil 4'te görüldüğü gibi, adsorbent miktarının artması boyar madde giderimini artırmıştır.



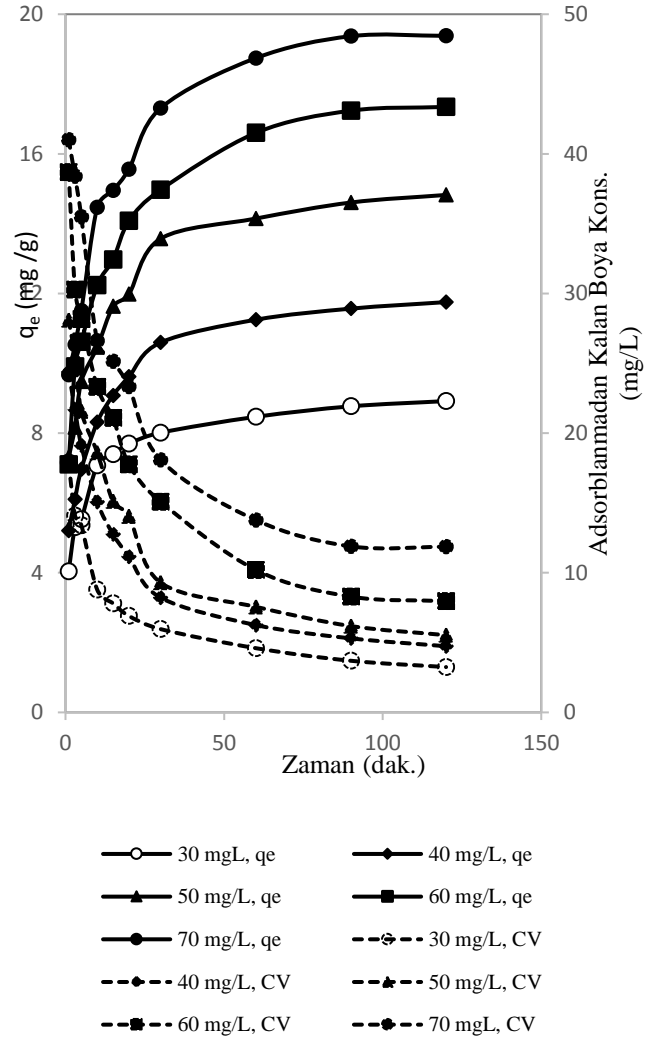
Şekil 4: Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi (Boyar konsantrasyonu: 50 mg/L, pH: doğal pH (6.24), Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 150 rpm).

1.0 g/L adsorbent ile CV boyar maddesi %60 civarında giderilirken 5.0 g/L adsorbent ile %92 civarında giderilmektedir. Artan başlangıç biyosorbent konsantrasyonu ile % giderim miktarı artarken birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarı q_e mg/g değeri azalmaktadır (Şekil 4). Biyosorbent konsantrasyonu ile giderim

oranının artması adsorbent miktarındaki artışla birlikte adsorpsiyon için gerekli olan aktif bölgelerin sayısının artması ile açıklanırken, adsorpsiyon yoğunluğunun adsorbent konsantrasyonu ile birlikte azalması adsorpsiyon prosesi sırasında doyumunla ulaşamayan aktif bölgelerin miktarı ile açıklanabilir (Wang et al., 2018). 1.0 g/L adsorbent kullanıldığında, adsorbent gramı başına adsorplanan boya miktarı yaklaşık 30 mgboya/g iken adsorbent konsantrasyonu 5.0 g/L olduğunda bu değer 9 mg boya/g değerine düşmektedir. Adsorbent miktarı arttıkça, mevcut adsorpsiyon bölgelerindeki artış, adsorpsiyon yüzdesinin yüksek olmasına neden olmuştur. Adsorbent yüzey üzerindeki aktif alanların sayısı dozaj artırılarak yükseltilmiştir (Khamparia and Jaspal, 2016). Adsorbent miktarı arttıkça, adsorpsiyonun meydana gelebileceği bölgeler yani daha fazla bağlanma alanları ve dolayısıyla yüzey alanı da artmaktadır (Oguntimein, 2015).

3.4. Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Buğday kepeği ile boyar madde giderimine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi incelenirken; boyar madde konsantrasyonları 30, 40, 50, 60 ve 70 mg/L alınarak denemeler yapılmıştır. 30 mg/L boyar madde gideriminde verim yaklaşık olarak %89 civarında iken 70 mg/L boyar madde %83 verimle giderilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde boyar madde miktarının artması ile giderim verimi azalırken gram adsorbent başına adsorbe edilen boya miktarının arttığı gözlenmiştir. 30 mg/L boyar madde varlığında, adsorbent gramı başına adsorplanan boya miktarı 9 mg boya/g ads. iken 70 mg/L boyar madde varlığında ise bu değer 19 mg boya/g ads. değerine yükselmektedir.



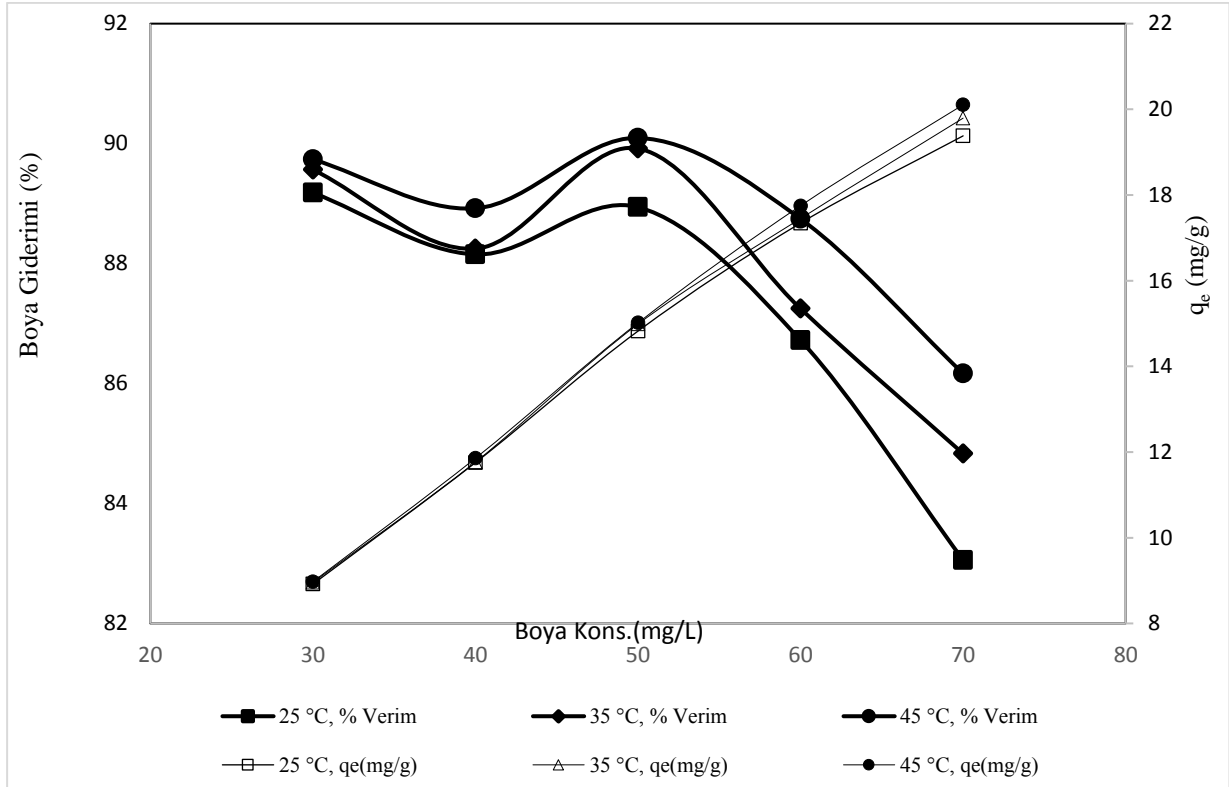
Şekil 5: Boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi (Adsorbent miktarı: 3 g/L, pH: doğal pH (6.24), Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 150 rpm).

Boyaların yüksek konsantrasyonlarda daha yüksek, düşük konsantrasyonlarda ise düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, çözeltinin hacmi ile adsorbe edici yüzey arasında, adsorbatların sulu ve katı fazlar arasındaki kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için itici güç olarak işlev gören bir konsantrasyon gradyanının olmasıdır. Ayrıca ortamdaki boya miktarındaki artışın adsorbent partikülleri ile çarpışma olasılığının artmasından da kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Lawal et al., 2017). Ancak adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin zaman içerisinde doyumunla ulaşması adsorpsiyonda azalmaya neden olabilmektedir.

3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesini ve moleküllerin difüzyon oranını etkileyerek adsorpsiyon dengesinin süresini değiştiren bir diğer faktör de sıcaklıktır (Liu et al., 2018). Sıcaklığın etkisi incelenirken 25 °C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık ve her üç sıcaklıkta da 30, 40, 50, 60 ve 70 mg/L boyar madde konsantrasyonları denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten de görüldüğü gibi, sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye artırılması ile buğday kepeği ile boyar madde gideriminde adsorpsiyon

veriminin bir miktar arttığı görülmüştür. 25°C'de 70 mg/L boyar madde gideriminde; birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı yaklaşık 19 mg boya/g ads. iken, 45°C'de bu miktar artarak 20 mg boya/g ads. değerine yükselmiştir. Aynı zamanda 25°C'de 70 mg/L boyar madde %83 oranında giderilirken 45°C'de ise %86 oranında giderilmiştir. Yaklaşık %90 verimin elde edildiği 25 °C, doğal pH (6.24), 50 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 3 g/L adsorbent miktarı optimum değerler olarak kabul edilmiştir.



Şekil 6: Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi (Adsorbent miktarı: 3 g/L, pH: doğal pH (6.24), Karıştırma hızı: 150 rpm).

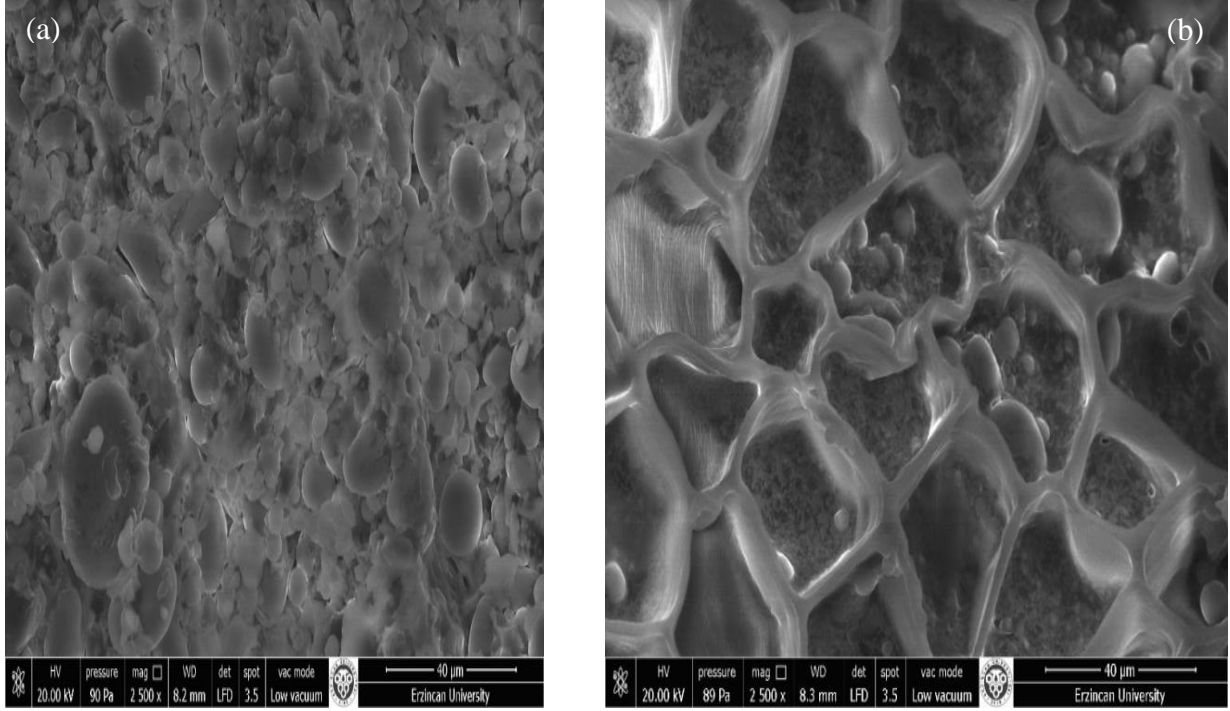
Bunun nedeni, artan sıcaklıkla adsorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının artması ve daha çok bölgenin aktif hale gelmesidir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artması endotermik bir mekanizmanın olduğunu göstermektedir (Yang and Hong, 2018).

3.6. Adsorbent Karakterizasyonu

3.6.1. SEM Analizi

Buğday kepeğine CV boyar maddesinin adsorpsiyonundan sonra yapısını gözlemlemek üzere taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüsü alınmıştır (Şekil 7). Resimler, adsorpsiyondan sonra çok sayıda boya taneciğinin adsorbentün gözeneklerinin içinde beklendiği kadar derinde değil yüzeyinde biriktiğini göstermektedir. Adsorpsiyondan önce ve

sonraki görüntülerden boyar maddenin görülmektedir. buğday kepeği tanelerine bağlandığı açıkça



Şekil 7. Buğday kepeğinin boya adsorpsiyonundan önce (a) ve sonraki (b) SEM görüntüsü.

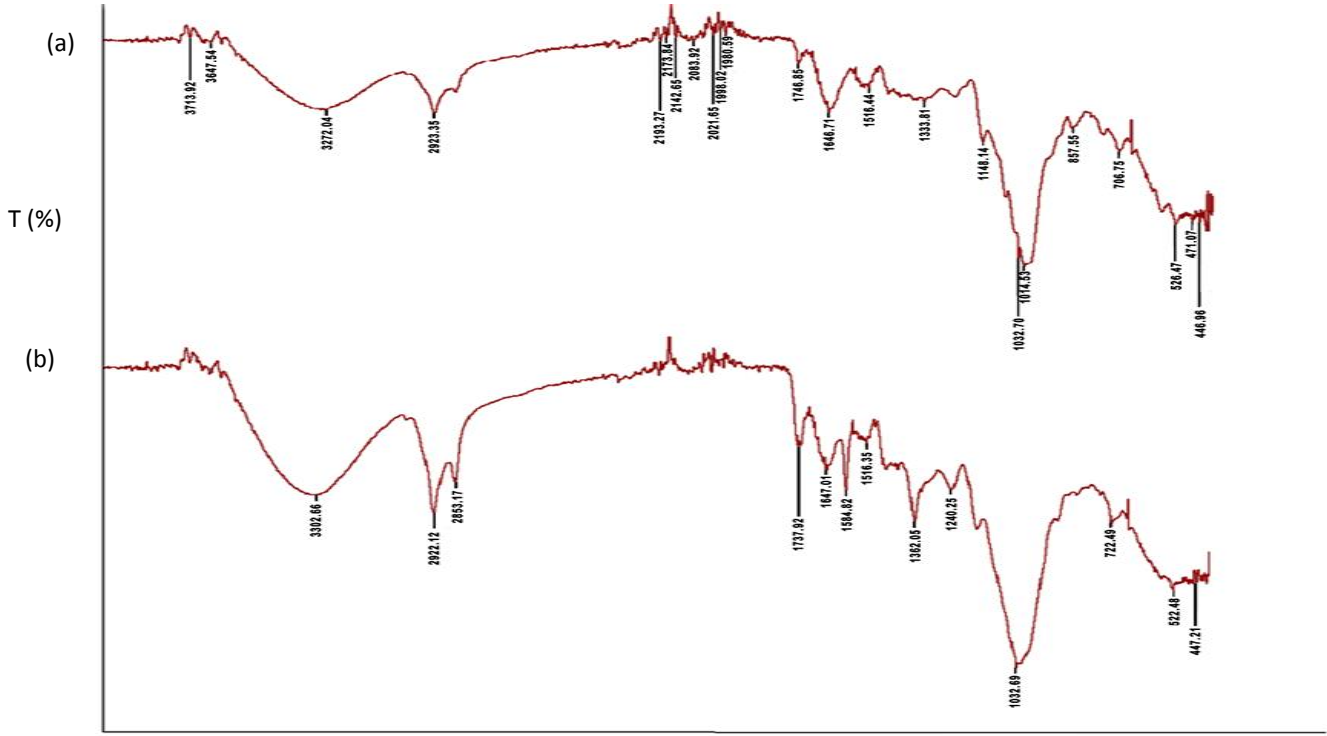
3.6.2. FTIR Analizi

Tablo 1. Buğday kepeğinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrum özellikler.

Adsorpsiyon bantları (1/cm)		Fonksiyonel gruplar
Adsorpsiyondan önce	Adsorpsiyondan sonra	
3272	3302	OH veya N-H
2923	2922	C-H
1746	1737	C-H veya C=O
1646	1647	C=O veya C=C
1338	1240	C-N veya C=O
706	722	C-N veya C-H
526	522	C-H
446	441	Amin grupları

FTIR adsorbentin fonksiyonel grupları hakkında bilgi sahibi olmak ve kimyasal yapısını anlamak için CV'in buğday kepeği üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyondan önce ve sonrasında Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR GX 2000,

(Perkin-Elmer) ile 400-4000 1/cm arasında analiz yapılmıştır. CV adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR sonuçları Şekil 8, a ve b'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara karşılık gelen adsorpsiyon öncesi ve sonrası oluşan bant aralıkları Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 8. Buğday kepeği ile CV adsorpsiyonunun FTIR analizi: (a) adsorpsiyondan önce (b) adsorpsiyondan sonra.

3.7. Adsorpsiyon Eşitlikleri

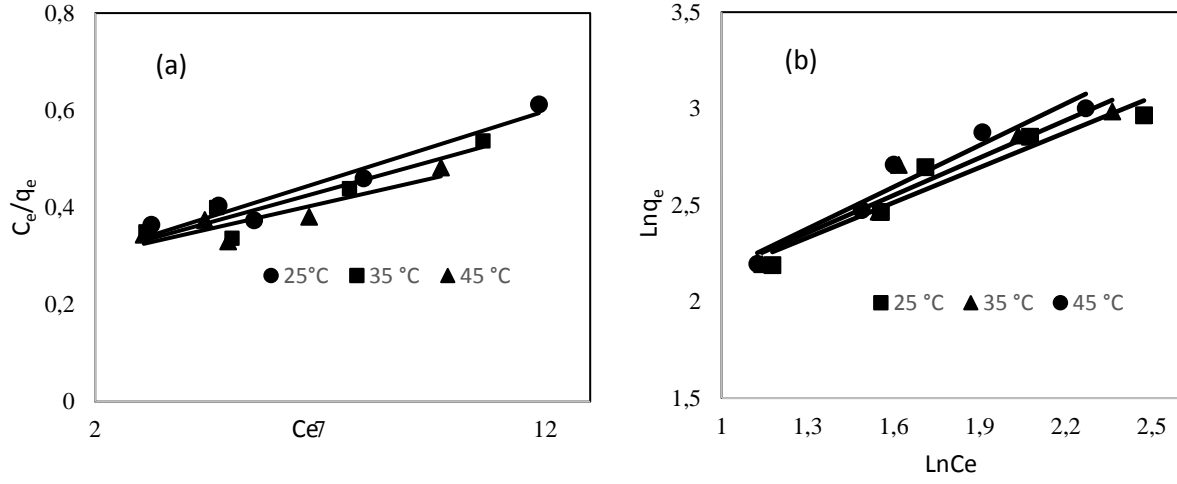
Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini değerlendirmek için kullanılan temel fizikokimyasal verileri sağlar. Her bir izoterm modeli, adsorbent yüzey özellikleri, boya moleküllerine karşı adsorbent afiniteleri, mekanizmaları ve biyosorbentin alım kapasitesi hakkında önemli bilgiler sağlayan belirli sabitlerle karakterize edilir (Rangabhashiyam et al., 2017). Bu çalışmada CV ve buğday kepeği arasındaki etkileşimin doğasını anlamak için Langmuir (Eşitlik 3) ve Freundlich (Eşitlik 4) (Omer et al., 2017) izoterm modelleri kullanılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{k_L \cdot Q_0} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (4)$$

Eşitlik 3’de C_e (mg/L); kalan boya denge konsantrasyonu, q_e (mg/g); adsorpsiyon

kapasitesi, Q_0 (mg/g) ve k_L (L/g) sırası ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon oranı ile ilgili Langmuir sabitleridir. Eşitlik 4’de k_f (L/g); adsorpsiyon kapasitesi, n ; adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitleridir. Freundlich sabitleri, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğuna bağlanırken, Langmuir sabitleri, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyonun bağlanma enerjisi ile ilişkilidir. (Mustafa et al., 2017). Adsorpsiyon izotermi için yapılan çalışmalarda, başlangıç boya konsantrasyonları 30-70 mg/L, adsorbent konsantrasyonu 3 g/L’de sabit tutulurken, sıcaklıklar 25, 35 ve 45 °C olarak seçilmiştir. Uygulanan Langmuir ve Freundlich İzoterm eğrileri Şekil 9’da verilmiştir. İzotermelerin deneysel verilere uygunluğu araştırılarak elde edilen regresyon katsayıları ve izoterm sabitleri Tablo 2’de gösterilmiştir.



Şekil 9. CV boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda buğday kepeğine adsorpsiyonunda (a) Langmuir, (b) Freundlich izotermi.

Langmuir modeli, adsorpsiyonun homojen tek tabaka yüzey üzerinde oluştuğu ve yüzeyde bulunan bölgelerin enerjisel olarak eşdeğer olduğu esasına dayanmaktadır. Freundlich modeli ise adsorpsiyonun heterojen yüzey üzerinde oluştuğu ve yüzey üzerindeki enerji dağılımının eşit olmadığı esasına dayanmaktadır (Da Fontoura et al., 2017). Regresyon katsayıları R^2 değerlerinden, CV'in adsorpsiyonda deneysel

verilerin Freundlich İzoterm modeline daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Freundlich izoterm modeli, çok katmanlı biyosorpsiyonu ifade etmektedir (Rangabhashiyam et al., 2017). Freundlich izoterminden elde edilen $1/n$ değerlerinin düşük (sıfıra yakın) olması buğday kepeği yüzeyinin daha heterojen olduğunun göstergesidir (Albadarin et al., 2017).

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda buğday kepeği ile CV adsorpsiyonunda izoterm sabitleri.

İzoterm	25°C	35°C	45°C
Langmuir			
Q_0 (mg/g)	34.246	39.062	47.619
k_L (L/g)	0.120	0.101	0.080
R^2	0.932	0.8735	0.8083
Freundlich			
k_F (L/g)	4.682	4.548	4.234
n	1.650	1.544	1.390
R^2	0.929	0.9213	0.9341

3.8. Adsorpsiyon Kinetiği

CV boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek için yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri partiküller arası difüzyonu araştırmak üzere deneysel verilere uygulanmıştır. Eşitliklerden elde edilen sabitler Tablo 3'te verilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik eşitliğinin lineer hali Eşitlik 6'da verilmiştir.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (6)$$

Eşitlik 6'da q_e (mg/g); eşitlikte gram başına adsorplanan boyar madde miktarı, q_t (mg/g); t anında gram başına adsorplanan boyar madde miktarı, t 'ye karşı çizilen $\text{Log}(q_e - q_t)$ (Şekil 10) grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanan k_1 (1/min); birinci derece hız sabiti, q_e (mg/g); eşitlikteki adsorpsiyon kapasitesidir. Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğinin lineer hali Eşitlik 7'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (7)$$

Eşitlik 7'den t' 'ye karşı çizilen t/q_t grafiğinden (Şekil 11) elde edilen eğim ve kesim noktaları ile hesaplanan q_e (mg/g); eşitlikteki adsorpsiyon kapasitesi, q_t (mg/g); t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, k_2 (1/ min); ikinci derece hız sabiti.

Eşitlik 8'de k_2 ; yalancı ikinci derece hız sabiti, q_e ; yalancı ikinci derece kinetikle hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, h ; adsorpsiyon oranı. (Ceylan et al., 2017).

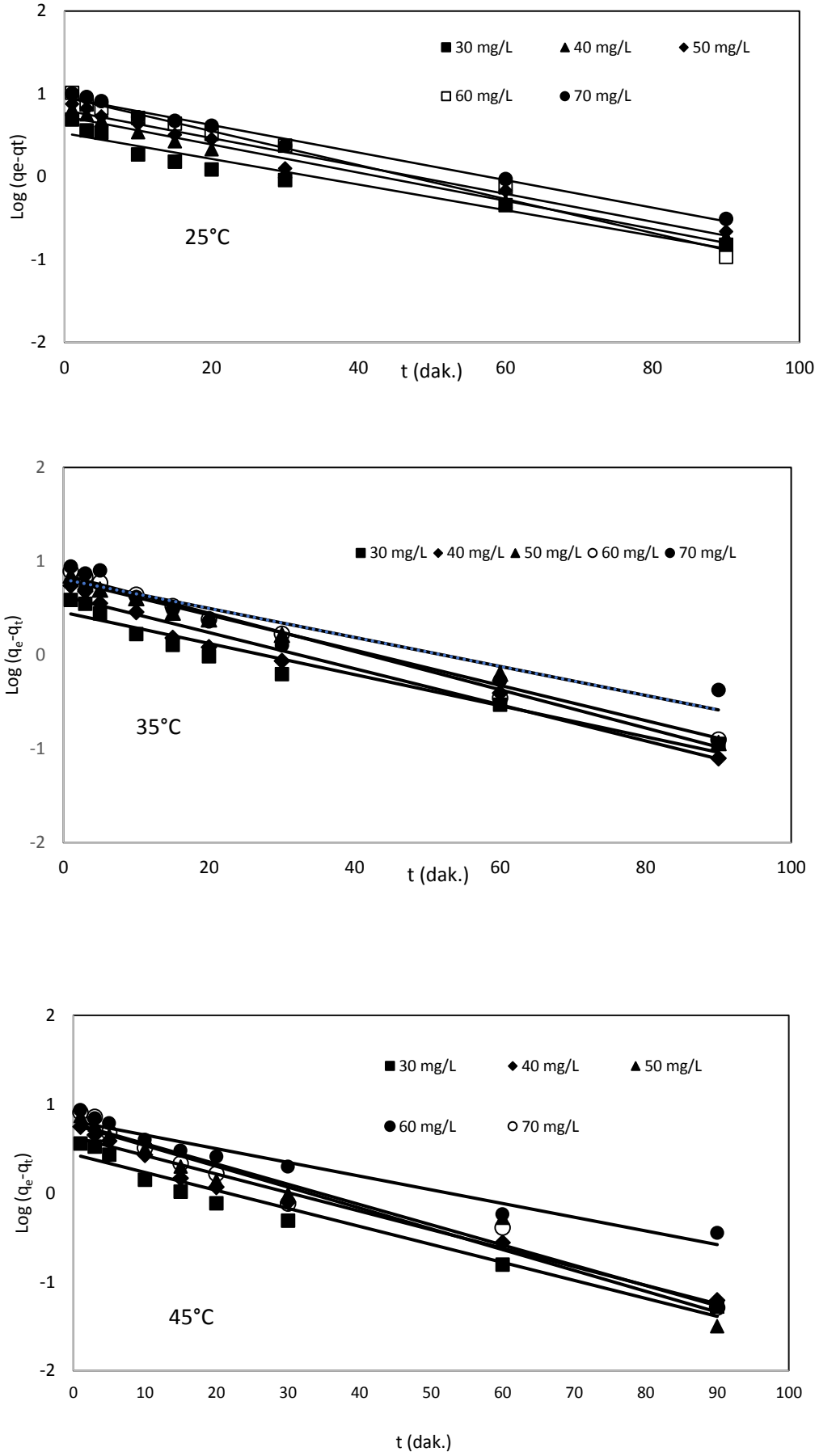
$$h = k_2 q_e^2$$

Tablo 3.Farklı başlangıç CV konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda CV boyar maddesinin buğday kepeği ile adsorpsiyonunda kinetik parametreler.

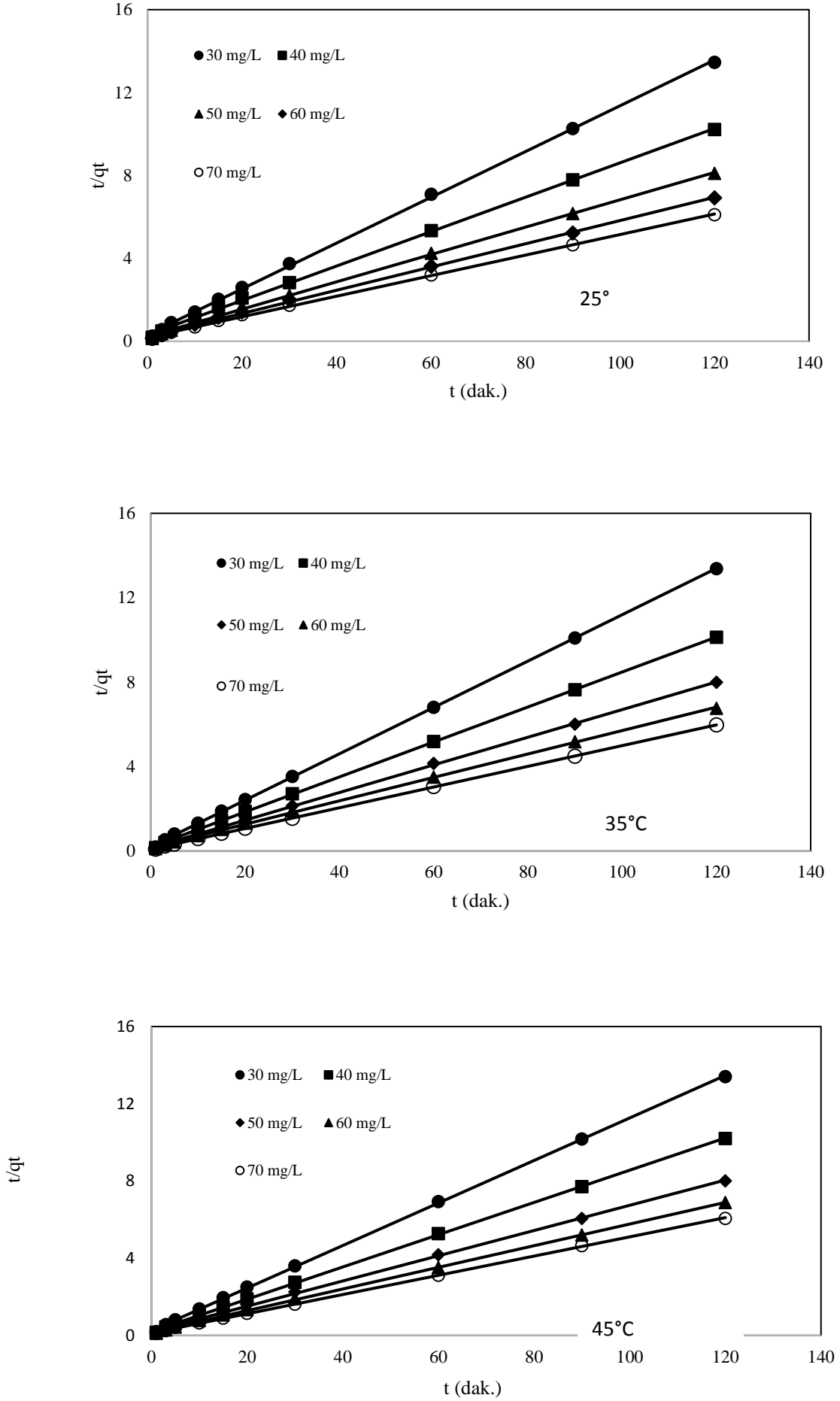
CV kons. (mg/L)	Yalancı 1. Derece Kinetik				Yalancı 2. Derece Kinetik			h (mg/gdak)
	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (kinetik) (mg/g)	k_1 (L/dak)	R^2	q_e (kinetik) (mg/g)	k_2 (g/mgdak)	R^2	
25°C								
30	8.918	3.344	0.0356	0.9451	9.057	0.0378	0.9995	3.100
40	11.753	5.353	0.0391	0.9751	12.048	0.0221	0.9993	3.207
50	14.823	6.354	0.0386	0.9720	15.151	0.0189	0.9991	4.338
60	17.344	9.134	0.0472	0.9875	17.857	0.0140	0.9988	6.026
70	19.680	9.044	0.0382	0.9889	20.161	0.0127	0.9988	5.162
35°C								
30	8.956	2.851	0.0382	0.9454	9.074	0.0486	0.9998	4.001
40	11.766	4.221	0.0444	0.9616	11.961	0.0345	0.9997	4.935
50	14.986	6.354	0.0432	0.9882	15.290	0.0209	0.9992	4.886
60	17.449	7.151	0.0469	0.9918	17.825	0.0195	0.9994	6.195
70	19.794	6.412	0.0356	0.8403	20.080	0.0198	0.9995	7.983
45°C								
30	8.973	2.722	0.0467	0.9597	9.132	0.0575	0.9999	4.795
40	11.856	4.273	0.0481	0.9721	12.062	0.0359	0.9998	5.223
50	15.015	5.878	0.0538	0.9478	15.267	0.0288	0.9998	6.712
60	17.479	6.420	0.0354	0.9536	18.018	0.0196	0.9994	6.363
70	20.105	6.070	0.0525	0.961	20.366	0.0289	0.9999	11.986

Tablo 3'ten görüldüğü gibi yalancı birinci dereceden eşitlikte hesaplanan R^2 değerleri düşük ve eşitlikte hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{e,deneysel}$), ile kinetikle hesaplanan ($q_{e,kinetik}$) adsorpsiyon kapasiteleri birbirleriyle uyuşmamaktadır. Bu durum CV boyar maddesinin buğday kepeği ile adsorpsiyonunda birinci derece eşitliğe uymadığını göstermektedir. İkinci derece kinetik modeli için hesaplanan $q_{e,kinetik}$ değerleri ile $q_{e,deneysel}$ değerleri birbirlerine çok yakın bulunmuştur (Tablo 3). R^2 değerleri birinci derece kinetiğe göre daha yüksek hesaplanmıştır ($R^2=0.99$). Aynı zamanda CV adsorpsiyonunda ikinci derece hız sabiti (k_2) sıcaklık artışı ile artış

göstermiştir. k_2 değerleri çözelti sıcaklığı 25°C'den 45°C'ye çıkması ile 50 mg/L CV konsantrasyonu için 0.0189'dan 0.0288 (g/mgdak)'a yükselmiştir (Tablo 3) (Akar et al., 2008). Yalancı ikinci derece kinetik modeli, adsorbent ve çözelti arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimi yoluyla değerlik kuvvetlerini içeren kimyasal bir sorpsiyon olabileceği varsayımına dayanmaktadır (Ertugay, 2016). Başlangıç adsorpsiyon oranlarını ifade eden h değerleri de boya konsantrasyonunun artması ile artış göstermiştir (Tablo 3).



Şekil 10. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda CV boyar maddesinin buğday kepeği ile adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model.



Şekil 11. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda CV boyar maddesinin buğday kepeği ile adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model.

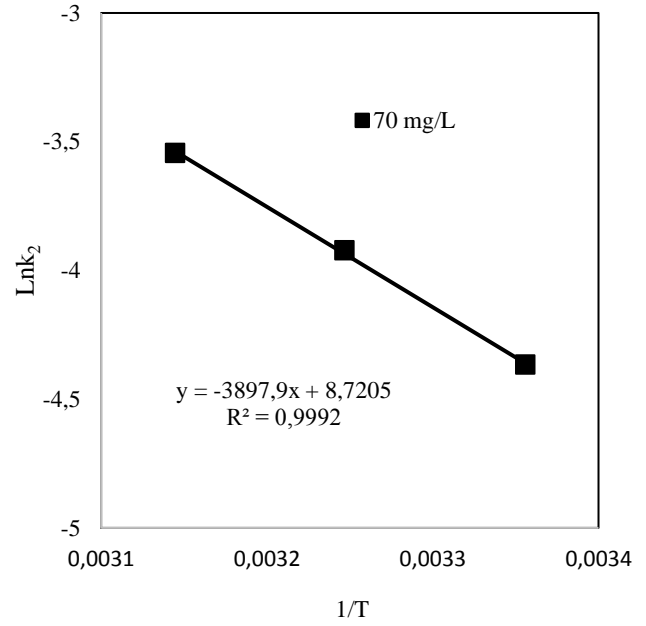
Tablo 3'ten görüldüğü gibi, bütün sıcaklıklarda konsantrasyon artışı ile ikinci derece hız sabitlerinde düşüş gözlemlenmiş, sıcaklık artışı ile bu değer yükselmiştir. Kinetik sabitler, genellikle konsantrasyondaki artışla azalma eğilimlidir. Bununla birlikte, CV moleküllerinin içindeki aktif bölgeleri değerlendirmek için alan sınırlamalarını ele alırsak daha yüksek konsantrasyonlarda, daha yüksek bir direncin olması beklenir ve daha düşük kinetik sabitler elde edilir (Santos and Boaventura, 2016).

3.9. Aktivasyon Enerjisi ve Termodinamik Parametreler

Buğday kepeği ile CV boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmasında Aktivasyon enerjisi Eşitlik 9 'da verilen Arrhenius eşitliği ile hesaplanmıştır (Mondal et al., 2017).

$$\text{Ln}k_2 = \text{Ln}A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Eşitlik 9'da E_a ; aktivasyon enerjisi (kJ/mol), A ; Arrhenius faktörü, R ; gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T ; sıcaklık (K). $1/T$ 'ye karşılık çizilen $\text{Ln}k_2$ grafiğinin eğim ve kesim noktalarından E_a ve A değerleri hesaplanmıştır (Şekil 12). Genellikle düşük aktivasyon enerjileri (5–40 kJ/mol) fiziksel adsorpsiyon olarak, yüksek aktivasyon enerjileri ise (40–800 kJ/mol) kimyasal adsorpsiyon olarak karakterize edilir (Tang et al., 2012). Buğday kepeği ile CV boyar maddesinin adsorpsiyonunda farklı konsantrasyonlardaki aktivasyon enerjileri 13,38-32,40 kJ/mol arasında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar çalışmanın fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu gösterdiği düşünülmektedir.



Şekil 12. 70 mg/L CV konsantrasyonunda $1/T$ 'ye karşı çizilen $\text{Ln}k_2$ grafiği (Aktivasyon enerjisi)

Termodinamik değerlendirmeler adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için gereklidir. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri, adsorpsiyon davranışını belirlemek üzere üç farklı adsorpsiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG° , kJ/mol), entalpi değişimi (ΔH° , kJ/mol) ve entropi değişimi (ΔS° , kJ/mol). Bu parametreler 10, 11 ve 12nolu eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Guerrero-Coronilla et al., 2015; Mondal et al., 2017).

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln}K_c \quad (10)$$

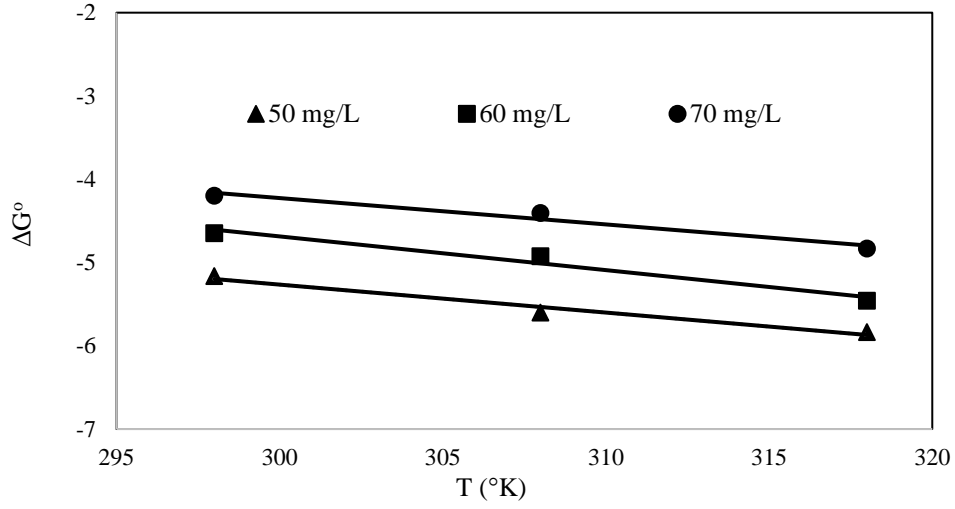
$$K_c = \frac{\text{Tutulan boyar madde miktarı (mg/L)}}{\text{Çözeltide kalan boyar madde miktarı (mg/L)}} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

R ; gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T ; çözelti sıcaklığı (K). Eşitlik 12'den T 'ye karşı çizilen ΔG° grafiğinin (Şekil 13) eğim ve kesim noktalarından ΔS° ve ΔH° değerleri hesap edilmiştir. CV boyar maddesinin adsorpsiyonunda Gibbs serbest enerji ΔG° değerleri (Tablo 4) bütün sıcaklıklarda negatif olarak hesaplanmıştır. Bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini,

pozitif bulunan ΔH° değerleri ise adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir (Ofomaja and Ho, 2008). Pozitif bulunan ΔS° değerleri, adsorpsiyon sırasında katı/sıvı ara yüzündeki rastgele bir

artış olduğunu göstermektedir. Tüm bu sonuçlardan, CV adsorpsiyonunun, çözelti sıcaklığındaki değişiklikten daha fazla etkilendiği sonucuna varılabilir. (Elmoubarki et al., 2015)



Şekil 13. CV adsorpsiyonunda T'ye karşı çizilen ΔG° grafiği.

Tablo 4. Buğday kepeği ile farklı konsantrasyonlarda CV boyar maddesinin adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

CV kons.(mg/L)	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
	298 K	308 K	318 K		
50	-5,164	-5,603	-5,836	4,814	0,033
60	-4,649	-4,924	-5,459	7,463	0,040
70	-4,199	-4,408	-4,832	5,268	0,031

4. Sonuç

Bu çalışmada etkili ve doğal bir adsorbent olan buğday kepeği, CV boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Çalışma temas süresi, pH etkisi, adsorbent miktarı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Boyar madde adsorpsiyonu ilk dakikalarda hızlı bir şekilde ilerlemiş ancak 120. dakikada dengeye gelmiştir. Adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminde artış görülmüştür.

Boyar madde konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde azalma gözlemlenirken adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Yaklaşık % 90 verimin elde edildiği 25 °C, doğal pH (6.24), 50 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 3 g/L adsorbent miktarı optimum değerler olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyondan elde edilen sonuçların Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci derece eşitliğine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik analizler buğday kepeği ile CV adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden geliştiğini göstermiştir. Sonuçlar sulu solüsyonlardan CV boyar

madde giderimi için buğday kepeğinin iyi bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

5. Kaynaklar

- Akar, T., Ozcan, A.S., Tunali, S., Ozcan, A. 2008. Biosorption of a Textile Dye (Acid Blue 40) by Cone Biomass of *Thuja Orientalis*: Estimation of Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Parameters. *Bioresource Technology*, 99(8), 3057–3065.
- Albadarin, A.B., Solomon, S., Kurniawan, T.A., Mangwandi, C., Walker, G. 2017. Single, Simultaneous and Consecutive Biosorption of Cr(VI) and Orange II onto Chemically Modified Masau Stones. *Journal of Environmental Management*, 204, 365–74.
- Bentahar, S., Dbik, A., El Khomri, M., El Messaoudi, N., Lacherai, A. 2017. Adsorption of Methylene Blue, Crystal Violet and Congo Red from Binary and Ternary Systems with Natural Clay: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5921–5932.
- Ceylan, Z., Mustafaoglu, D., Malkoc, E. 2017. Adsorption of Phenol by MMT-CTAB and WPT-CTAB: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study. *Particulate Science and Technology*, 35(2), 1–11.
- Dawood, S., Kanti Sen, T. 2012. Removal of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution by Raw Pine and Acid-Treated Pine Cone Powder as Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetics, Mechanism and Process Design. *Water Research*, 46(6), 1933–1946.
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A., Barka, N. 2015. Adsorption of Textile Dyes on Raw and Decanted Moroccan Clays: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 9, 16–29.
- Ertugay, N. 2016. Basic Violet 10 (BV10) Removal from Aqueous Solutions Using Sawdust of *Swietenia Mahagoni* (Mahogany Trees): Adsorbent Characterization, Adsorption Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(26), 12335–12349.
- Deniz, F., Şengül, K. 2015. *Pinus Brutia Ten. (Kızılcım) Kozalak ve Yaprak Biyomasının Boya Biyosorpsiyon/Desorpsiyon Potansiyeli*. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 17(3), 19–25.
- Da Fontoura, J.T., Rolim, G.S., Mella, B., Farenzena, M., Gutterres, M. 2017. Defatted Microalgal Biomass as Biosorbent for the Removal of Acid Blue 161 Dye from Tannery Effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 5076–5084.
- Guerrero-Coronilla, I., Morales-Barrera, L., Cristiani-Urbina, E. 2015. Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies of Amaranth Dye Biosorption from Aqueous Solution onto Water Hyacinth Leaves. *Journal of Environmental Management*, 152, 99–108.
- Khamparia, S., Jaspal, D. 2016. Adsorptive Removal of Direct Red 81 Dye from Aqueous Solution onto Argemone Mexicana. *Sustainable Environment Research*, 26(3), 117–123.
- Kocaer, F. O., Alkan, U. 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47–55.
- Lawal, I.A., Chetty, D., Akpotu, S.O., Moodley, B. 2017. Sorption of Congo Red and Reactive Blue on Biomass and Activated Carbon Derived from Biomass Modified by Ionic Liquid. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 8(May), 83–91.
- Liu, J., Wang, Z., Li, H., Hu, C., Raymer, P., Huang, Q. 2018. Effect of Solid State Fermentation of Peanut Shell on Its Dye Adsorption Performance. *Bioresource Technology*, 249 (October 2017), 307–314.

- Mondal, N.K., Samanta, A., Dutta, S., Chattoraj, S. 2017. Optimization of Cr(VI) Biosorption onto *Aspergillus Niger* Using 3-Level Box-Behnken Design: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and Regeneration Studies. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 15(1), 151–160.
- Mustafa, M.M., Jarnal, P., Alkhatip, M.F., Mahmud, S.S., Jimat, D.N., Ilyas, N.N. 2017. *Panus Tigrinus* as a Potential Biomass Source for Reactive Blue Decolorization: Isotherm and Kinetic Study. *Electronic Journal of Biotechnology*, 26, 7–11.
- Ofomaja, A. E., Ho, Y.S. 2008. Effect of Temperatures and pH on Methyl Violet Biosorption by *Mansonia* Wood Sawdust. *Bioresource Technology*, 99(13), 5411–5417.
- Oguntimein, G.B. 2015. *ogunt*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2647–2661.
- Köklü, R., Özer, Ç. 2018. Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Boyar maddesinin Düşük Maliyetli Bir Adsorban Olan Sigara Külü ile Giderimi Removal of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Dyes with a Low Cost Adsorbent , Cigarette Ash. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 174-180.
- Rangabhashiyam, S., Lata, S. Balasubramanian P. 2017. Biosorption Characteristics of Methylene Blue and Malachite Green from Simulated Wastewater onto *Carica Papaya* Wood Biosorbent. *Surfaces and Interfaces* (September), 1–19.
- Omer, O.S., Hussein, M.A., Hussein, B.H. M., Mgaidi, A. 2018. Adsorption Thermodynamics of Cationic Dyes (Methylene Blue and Crystal Violet) to a Natural Clay Mineral from Aqueous Solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 615-623.
- Salazar-Rabago, J.J., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R., Cerino-Cordova, F.J. 2017. Biosorption Mechanism of Methylene Blue from Aqueous Solution onto White Pine (*Pinus Durangensis*) Sawdust: Effect of Operating Conditions. *Sustainable Environment Research*, 27(1), 32–40.
- Santos, S.C.R., Boaventura, R.A.R. 2016. Adsorption of Cationic and Anionic Azo Dyes on Sepiolite Clay: Equilibrium and Kinetic Studies in Batch Mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1473–1483.
- Tang, H., Zhou, W., Zhang, L. 2012. Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Malachite Green on Chitin Hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 218–225.
- Wang, X. S., Liu, X., Wen, L., Zhou, Y., Jiang, Y., Li, Z. 2018. Comparison of Basic Dye Crystal Violet Removal from Aqueous Solution by Low-Cost Biosorbents. *Separation Science and Technology*, 43, 3712–3731.
- Wang, K., Fu, J., Wang, S., Gao, M., Zhu, J., Wang, Z., Xu, Q. 2018. Polydopamine-Coated Magnetic Nanochains as Efficient Dye Adsorbent with Good Recyclability and Magnetic Separability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 516, 263–273.
- Yang, J.X., Hong, G.B. 2018. Adsorption Behavior of Modified *Glossogyne Tenuifolia* Leaves as a Potential Biosorbent for the Removal of Dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 252, 289-295.
- İmecik, Z., Dıġrak, M., Halipçi, H.N. 2014. Safranin ‘in Sulu Ortamdan *Platanus Orientalis* L. Biyoması Kullanılarak Giderimi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2), 139–145.
- Zıba, C.A., Akarsu, S., Arslantaş, M., Dolaz, M. 2016. Tekstil Atık Sularında Renk Gidermede Kullanılan Koagulantlar : Nişasta ve CMPS'nin Floklaşmaya Etkisi. *KSU. Journal of Engineering Sciences*, 19(3), 110-114.