



Kinetic and thermodynamic investigation of removal of different model dyes using hazelnut shells

Musa Büyükkada

Department of Chemical Engineering, Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, 14030, Turkey

Highlights:

- Hazelnut shell was found quite effective on removal of different model textile dyes
- Adsorption process was controlled by both pseudo second order model and intra particular diffusion
- It was determined that adsorption process was of endothermic and spontaneous
- Hazelnut shell may be an eco-friendly solution for the treatment of effluents of industrial plants located in Turkey.

Keywords:

- Reactive dye
- Hazelnut shell
- Kinetic
- Thermodynamic

Graphical/Tabular Abstract

The present study aimed at the utilization of hazelnut shells as a potential adsorbent for the treatment of synthetically prepared model textile dye solutions. Classical conventional adsorption procedure was followed to investigate the effects of initial dye concentration, adsorbent concentration, reaction time, initial pH, and temperature. The results showed that Langmuir isotherm identified the adsorption process of most of dyes better than Freundlich. Subsequently, kinetic calculations demonstrated that pseudo second order reaction model and intra particular diffusion model controlled the adsorption process for all dyes. Consequently, thermodynamic results showed that the adsorption process spontaneously occurred and it was of endothermic.

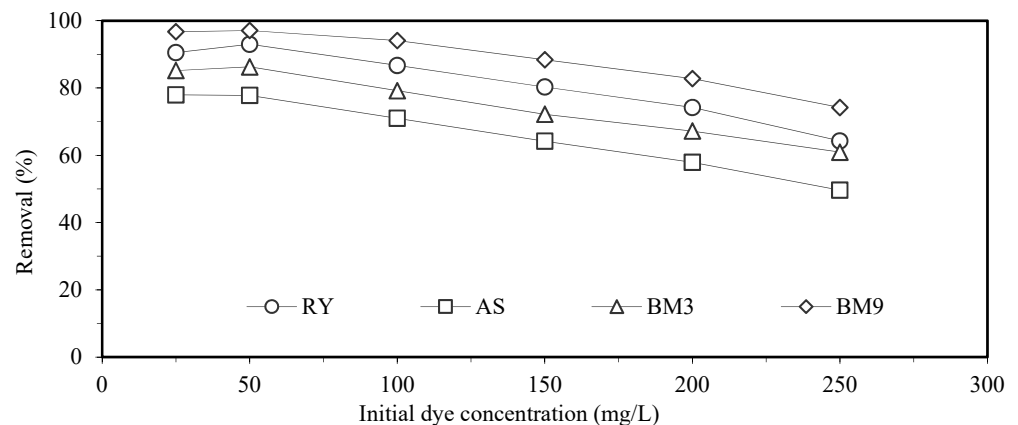


Figure A. Effect of initial dye concentration on removal efficiency (%)

Article Info:

Research Article
Received: 24.04.2018
Accepted: 31.01.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.418184

Acknowledgement:

This study was partially supported by BAIBU-BAP in terms of financial with a grant no: 2019.09.09.1410.

Correspondence:

Author: Musa Büyükkada
e-mail:
musabuyukada@ibu.edu.tr
phone: +90 374 254 1000 / 4938

Purpose: This study aims at the utilization of hazelnut shell for the treatment of industrial effluents to suggest an eco-friendly adsorbent.

Theory and Methods:

Classical batch adsorption process was performed to investigate the effects of initial dye concentration, adsorbent concentration, reaction time, initial pH, and temperature on removal efficiency.

Results:

This part can be divided into three groups as follows: (1) Isotherm studies showed that Langmuir model stated the adsorption process better than Freundlich model; (2) Kinetic studies showed that pseudo second order model and intra particular diffusion controlled the adsorption process; and (3) Thermodynamic studies showed that the adsorption process was of endothermic, spontaneous, and it had an increasing affinity with increasing temperature.

Conclusion:

Hazelnut shell was found quite effective on removal of synthetic model dye solutions. Given that Turkey has abundant sources of hazelnut, those shells can contribute to solution of problem coming from the industrial effluents.



Fındık kabukları ile farklı model boya ların gideriminin kinetik ve termodinamik incelenmesi

Musa Büyükkada*

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bolu, 14030, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Fındık kabuğunun farklı model tekstil boya larının gideriminde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir
- Sözde ikinci mertbe model ve partiküler arası difüzyon adsorpsiyon sürecini kontrol etmiştir
- Sürecin endotermik ve kendiliğinden olduğu belirlenmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 24.04.2018
Kabul: 31.01.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.418184

Anahtar Kelimeler:

Reaktif boya,
fındık kabuğu,
kinetik,
termodinamik

ÖZET

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi atıksularının giderimi için Türkiye'ye katma değer sağlayacak pratik bir yaklaşım hedeflenmiştir. Bu bağlamda, Türkiye'nin dünya üst sıralarında olduğu fındık üreticiliği göz önüne alınarak alternatif bir kullanımı bulunmayan ve zararsız bir atık olan fındık kabuğu (FK), laboratuvar ortamında hazırlanmış sentetik atık suların gideriminde değerlendirilmiştir. FTIR, SEM-EDS ve XRD analizleri ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları, FK'nin organik bağ yapısı, morfolojik yapısı ve elementel içeriğini ortaya koymuştur. Daha sonra farklı tekstil model boya larla hazırlanan çözeltilerin farklı işletme şartlarında FK ile giderimi incelenmiştir. Bu bağlamda; başlangıç pH'ı, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Kinetik analizler, adsorpsiyonun sözde ikinci mertbe model ve partiküler arası difüzyonun kontrolünde gerçekleştiğini göstermiştir. Denge çalışmaları, Langmuir izoterminin süreci daha iyi ifade ettiğini göstermiştir. Termodinamik parametreler ise, sürecin endotermik olduğunu, kendiliğinden gerçekleştiğini ve artan sıcaklıkla artan bir affiniteye sahip olduğunu göstermiştir.

Kinetic and thermodynamic investigation of removal of different model dyes using hazelnut shells

H I G H L I G H T S

- Hazelnut shell was found quite effective on removal of different model textile dyes
- Adsorption process was controlled by both pseudo second order model and intraparticuler diffusion
- It was determined that adsorption process was of endothermic and spontaneous

Article Info

Research Article
Received: 24.04.2018
Accepted: 31.01.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.418184

Keywords:

Reactive dye,
hazelnut shell,
kinetic,
thermodynamic

ABSTRACT

In this study, a practical approach that provided a value-added to Turkey was aimed for the treatment of textile effluents. In this context, hazelnut shell (HS), as a harmless waste and without an alternative usage, was utilized in treatment of synthetically prepared wastewaters in laboratory given the position of Turkey in the world in terms of hazelnut production. FTIR, SEM-EDS, and XRD analyses showed organic bond structure, morphological and elemental properties of HS. Subsequently, removal of various reactive model dyes was investigated under different operating conditions such as initial pH, initial Reactive dye concentration, adsorbent concentration, reaction time, and temperature. Kinetic analyses showed that adsorption process was controlled by both pseudo second order and intra particuler diffusion models. Equilibrium studies showed that Langmuir isotherm stated the process better. Thermodynamic parameters showed that the process was endothermic, spontaneous, and had an affinity that increased by increasing temperature.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünya genelinde artan insan nüfusu artan arz talep dengesini sağlayabilmek için beraberinde hızla gelişen bir teknolojiyi getirmiştir. Bu bağlamda tekstil, ecza, ilaç, sağlık, inşaat pek çok sektörde reaktif model boyalar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Sentetik yapılı bu model boyalar, karmaşık aromatik yapılarından ve yapılarında buldukları değişik fonksiyonel gruplardan dolayı kendiliğinden bozunabilirlikleri oldukça zordur [2]. Günümüzde binlerce farklı ticari boya bulunmakla birlikte dünya çapında yıllık binlerce tonun üzerinde bir üretim gerçekleştirilmektedir [3]. Tekstil boyama işleminde bu model boyaları içeren atık suların %10-20'sinin doğrudan alıcı ortama deşarj edildiği düşünülmektedir [4]. Model boya temelli bu kirlilik insan ve çevre sağlığını tehdit eden ve dolayısı ile üzerinde şiddetle durulması gereken bir durumdur [5]. Sulu çözeltilerden reaktif boya gideriminde kullanılan yöntemler olarak genellikle kimyasal oksidasyon, membran filtrasyonu, koagülasyon, flokülasyon, ve (ters-) ozmos gibi yöntemler öne çıkmaktadır [6-11]. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, model boya atık suların uzaklaştırılmasında kullanılan en bilindik ve etkili metotlardan birisidir [12]. Bu noktada dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi de maliyettir; zira adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan adsorbentlerin üretimi, süreç maliyetini doğrudan etkileyen önemli faktörlerden biridir. Örneğin; farklı biyokütlelere ait küspe ve kepekler, aktif ve/veya kırmızı çamur ve hatta aktif kömür gibi adsorbentlerin reaktif boya gideriminde kullanıldığı pek çok çalışma ilgili literatürde mevcuttur [14-18]. Bu bağlamda FK'nin bir adsorbent olarak kullanılması hem ilgili literature hem de ülkemiz katma değerine büyük bir katkı sunabilir.

Türkiye, Karadeniz Bölgesinde üretilen yıllık fındık miktarı ile dünyanın en büyük üreticileri arasında yer almaktadır. Bu bağlamda, fındık esaslı ürünler müşterilerin beğenisine sunulmadan önce çeşitli süreçlerden geçmektedir. Bu süreçlerin sonunda tonlarca FK zararsız atıklar olarak oluşmaktadır. Kısmen hayvan yemi üretiminde değerlendirilmesi dışında herhangi bir kullanım alanı olmayan tonlarca FK'nin depolanması zor ve maliyetlidir. İlaveten açık sahalarda yığınlar halinde tutulan FK'nin küf vb. çevre ve sağlık sorunlarını da beraberinde getireceği aşikârdır. Dolayısı ile bu çalışmada zararsız bir yan ürün olan FK'nin doğrudan adsorbent olarak değerlendirilmesi ile aynı zamanda FK'nin bertarafı da hedeflenmektedir.

Doğal FK ile toksik model tekstil boya olan Reaktif Sarı 5 (RS), Altın Sarı GL (AS), Bazık Mavi 3 (BM3) ve Bazık Mavi 9 (BM9) boya gideriminde kullanılan sulu çözeltilerden gideriminin araştırıldığı bu çalışmada, başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorbent (FK) konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen veriler sözde I. ve II. mertebe kinetik modellere ve partiküler arası difüzyon

modeline uygulanarak adsorpsiyon sürecinin hız sabitleri hesaplanmış ve kinetik mekanizması ortaya konmuştur. Ayrıca, farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanarak adsorpsiyon sürecine ait bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Adsorbent (Adsorbent)

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan FK, Ordu ilindeki yerel bir fındık işleme tesisinden temin edilmiştir. Safsızlıkların giderilmesi adına yıkanan FK numuneleri 24 saat süreyle 80°C'de bir fırında kurutulmuştur. Asit ya da alkali modifiye edilmiş FK, hem yeşil çevre hassasiyeti hem de maliyet kıstasları göz önünde tutularak mevcut çalışmada kapsam dışı bırakılmıştır. Daha sonra bir bilyalı değirmen yardımı ile öğütülen FK, -20 +50 mesh boyutuna kadar küçültülmüş ve oda sıcaklığında plastik kaplarda saklanmıştır.

2.2. Adsorbent karakterizasyonu (Characterization of adsorbent)

Doğal FK numunelerinin karakterizasyonu üç farklı analiz ile incelenmiştir. Bu analizler şu şekilde sıralanabilir: (1) Fourier transfer kızıl ötesi spektrumu (FTIR, IR Prestige-21, Shimadzu, Japan); (2) taramalı elektron mikroskobu ve elektron dağılım spektroskopisi (SEM-EDS, JEOL, JSM-6390 LV, Japan); ve (3) X-ray taramalı spektrumu (XRD, Cu-Ka (λ) = 1,568 MultiFlex-DD2759N, Rigaku, Japan). FTIR, SEM-EDS ve XRD analizleri ile sırasıyla kimyasal bağlardaki değişimlerin gözlemlenmesi (1), morfoljik özelliklerin incelenmesi ve dağılım enerjisi temelli elementel analizi (2) ve organik madde içeriğini belirlemesi (3) hedeflenmiştir.

2.3. Tekstil boya (Textile dyes)

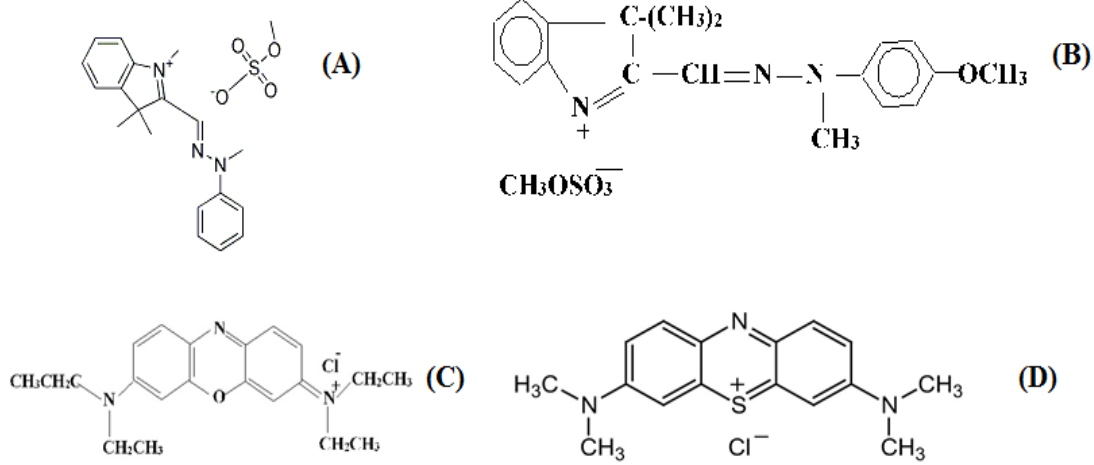
Çalışmada kullanılan model boya Düzce ilindeki yerel bir kot boyama işletmesinin analiz laboratuvarından temin edilmiştir. %99 saflıkta olan bu boya herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan deneylerde kullanılmıştır. Boyaların kimyasal yapıları Şekil 1'de, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları vb. spesifik özellikleri Tablo 1'de sunulmuştur. Yapısında su molekülü içermeyen boya, 1 g/L stok çözelti konsantrasyonunda hazırlanmış ve ilgili deneylerde arzu edilen değerlere seyreltilerek kullanılmıştır. Başlangıç pH'sı ile ilgili ayarlamalar, katı/sıvı oranı göz önünde bulundurularak 0,1 M derişimindeki NaOH ve HCl çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Analitik yöntemler (Analytical methods)

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarına (mg/L) karşı elde edilen absorbans değerlerinin (IU) grafiğe geçirilmesi ile bir kalibrasyon denklemi (Eş. 1) elde edilmiştir. Bu grafik hem

Tablo 1. Reaktif boyaların özellikleri (Properties of reactive dyes)

Özellikler	BM3	RS	AS	BM9
Molekül ağırlığı (g/mol)	359,5	403,5	433,5	319,9
Dalga boyu (nm)	655	425	440	640
Kapalı formül	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₃ O	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₄ S	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Eğim (<i>n</i> , (Eş. 1))	0,0181	0,0241	0,0234	0,0179

**Şekil 1.** a) RS b) AS c) BM3 d) BM9'un kimyasal yapıları (Chemical structure of a) RS b) AS c) BM3 d) BM9)

adsorpsiyon verimini (*AV* (%), Eş. 2) hem de adsorbent kapasitesini (*q_t* (mg/g), Eş. 3) elde etmek için kullanılmıştır. Tüm ölçümler bir UV spektrofotometre (Thermo Fisher Scientific, MA, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$A_i = n \times C_i \quad (1)$$

$$AV (\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \times V \quad (3)$$

Bu denklemlerde *n* kalibrasyon eğrisinin eğimini, *C_o*, *C_i* ve *C_t* başlangıç, ilgili ve herhangi bir *t* anındaki ilgili boya konsantrasyonunu (mg/L), *A_i* ilgili boya konsantrasyonundaki absorbans değerini (IU), *V* çözelti çalışma hacmini (L) ve *m* adsorbentin miktarını (g) göstermektedir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULT AND DISCUSSIONS)

3.1. Karakterizasyon bulguları (Findings of characterization)

3.1.1. FTIR bulguları (Findings of FTIR)

FK numunelerine ait FTIR analizi sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Bu bağlamda, 3363, 2161, 2024, 1737, 1508, 1240 ve 1024 cm⁻¹'de sırası ile N-H amin, C≡C alkinil, C=N amin, C=O ester, C=C aromatik, C-O aromatik ester ve C-N alifatik bağlarının FK'nin yapısında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2). Bu bağlar FK numunelerinin lignoselülozik bir

yapıda olduğuna işaret etmekte olup ilgili literatürle büyük benzerlik göstermektedir [18-20].

3.1.2. SEM-EDS bulguları (Findings of SEM-EDS)

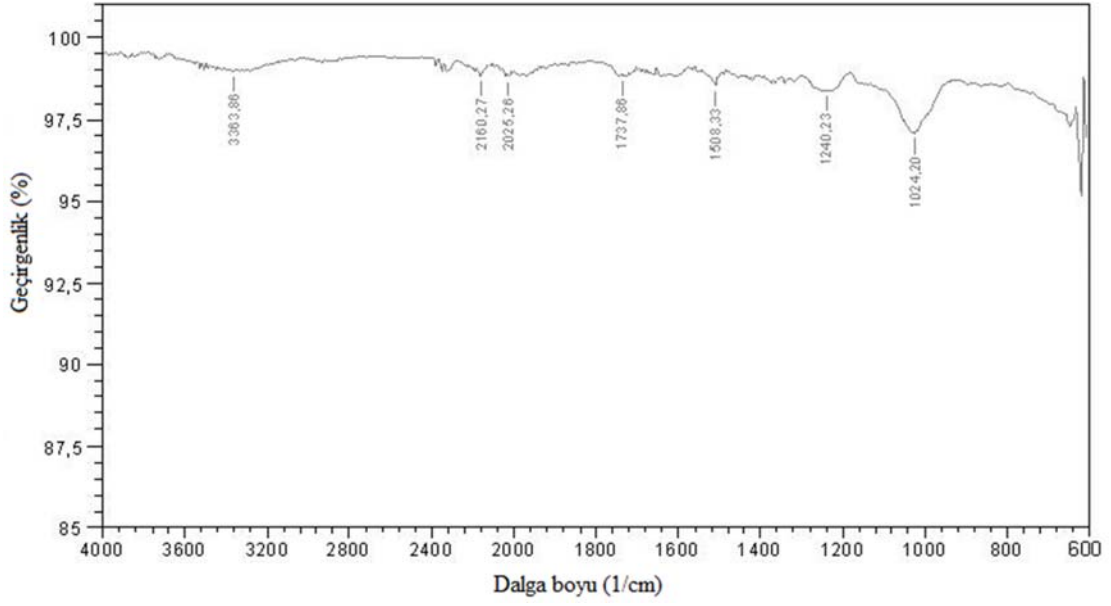
Yüzey morfolojisini incelemek adına farklı büyüklüklerde ve yaklaştırma oranlarında alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te açıkça görüldüğü üzere, FK'nin yüzey yapısı, kabarcıklı burgulu bir yapı halindedir. İlaveten EDS sonuçlarına istinaden elde edilen elementel bulgular, FK'nin yapısında C ve O elementlerine yüksek oranda rastlanıldığını göstermektedir (Şekil 3). Bu durum, FTIR analizi ile ortaya konulan organik bağ yapıları ve FK'nin sahip olduğu lignoselülozik yapıyı desteklerken ilgili literatürle de örtüşmektedir [21, 22].

3.1.3. XRD bulguları (Findings of XRD)

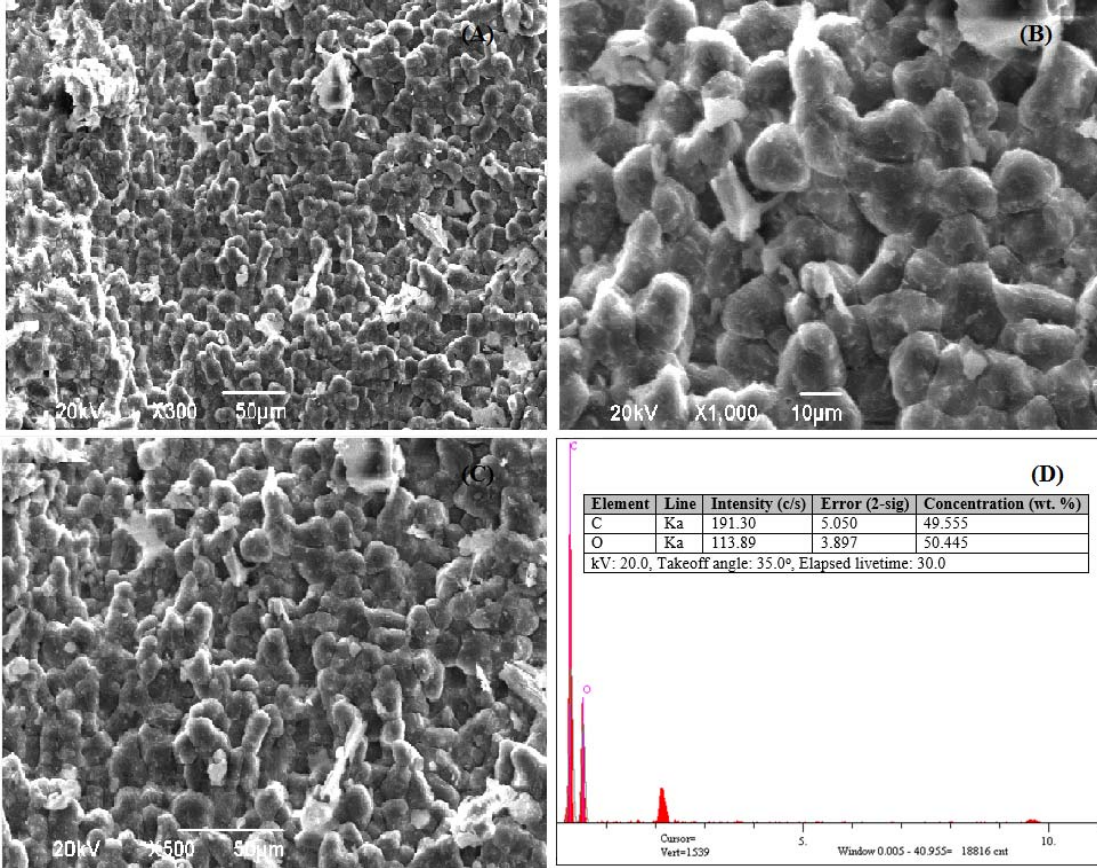
XRD bulguları FK'nin yapısındaki lignin (C=C), selüloz (C=O) ve hemiselüloz (C-O) yapıların varlığına dikkat çekmektedir. 15, 17 ve 22, 34 ve 38 ile 42 ve 43°'de elde edilen pikler bu bulguları desteklemektedir. Tüm bu bulgular Şekil 4'te verilmiştir. FK için elde edilen XRD sonuçlarının ilgili literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [23].

3.2. Başlangıç pH'sının etkisi (Effect of initial pH)

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden



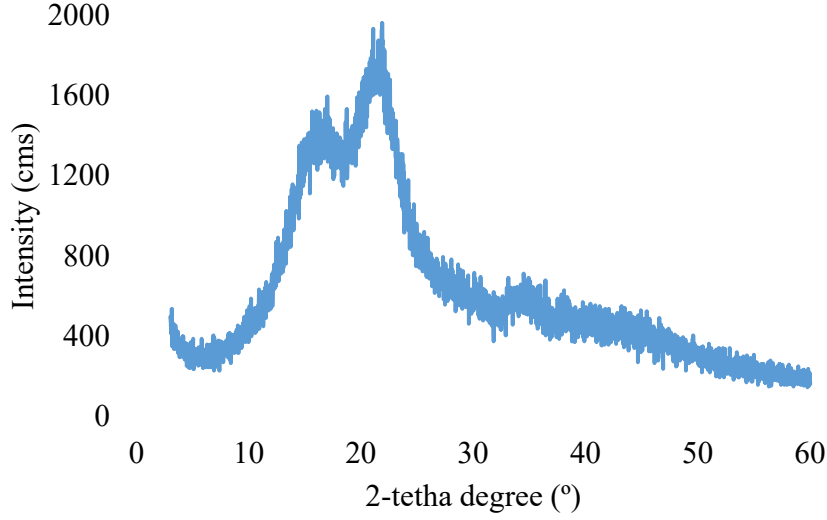
Şekil 2. FK numunelerine ait FTIR sonuçları. (FTIR results of FK samples)



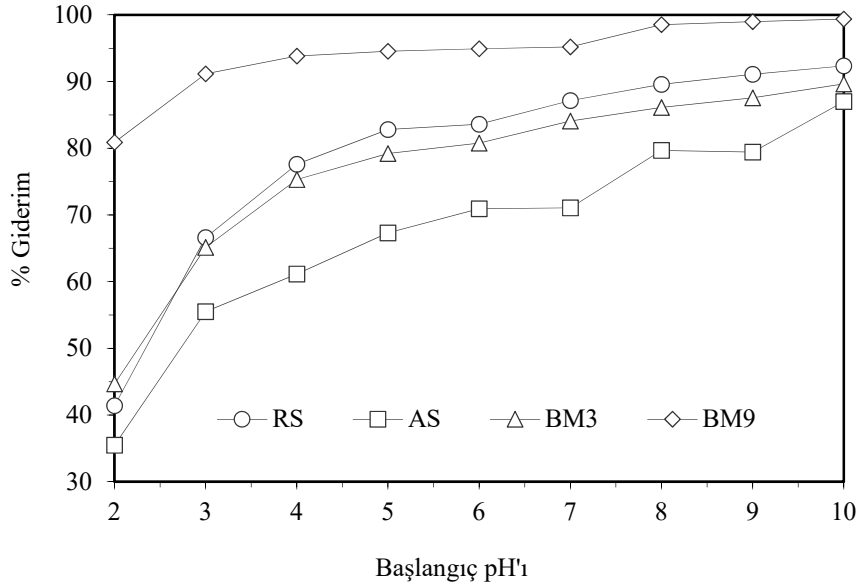
Şekil 3. FK'ye ait SEM-EDS sonuçları. (SEM-EDS results of FK.)

bir tanesi başlangıç pH'ıdır [13]. Bu bağlamda başlangıç pH'ı 2'den 10'a kadar birer birim artırılarak ayarlanmış 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki dört farklı reaktif boya çözeltisi 1 g/L FK ile oda sıcaklığında 4 saat süre ile muamele edilmiştir (Şekil 5).

Deney sonunda her bir reaktif boya için optimum başlangıç pH'ı 7 olarak belirlenmiştir (Şekil 5). İlave olarak optimum pH değerinin belirlenmesinde boya çözeltisinin izoelektrik nokta değeri ve kullanılacak adsorbent zeta potansiyeli de büyük önem ihtiva etmektedir. Bu bağlamda çözelti



Şekil 4. FK'ye ait XRD sonuçları. (XRD results of FK)



Şekil 5. Başlangıç pH'sının etkisi (Effect of initial pH)

ortamının, boyanın izoelektrik nokta değerinden aşağıda ayarlanması adsorbent yüzeyini negative yükleyecektir. Bu durum negatif yüklü reaktif boya anyonları ile bir itme kuvveti oluşturarak giderim veriminde bir düşüğe öncülük edecektir. Çözelti pH'ının adsorbentin zeta potansiyelinden daha yukarıda bir değere ayarlanması ise pozitif yüklerin birbirini itmesi temelli bir önceki durumdan daha kuvvetli bir itme kuvveti ile giderim verimini düşürecektir. Ancak, reaktif boyanın izoelektrik noktasından büyük ve aynı zamanda adsorbentin zeta potansiyelinden küçük bir pH değeri, pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile negative yüklü reaktif boya anyonları arasında bir elektrostatik çekme kuvveti oluşturacak ve bu durum giderim veriminin artışına öncülük edecektir. Bu bağlamda FK'nin zeta potansiyelinin 8,5, reaktif boya çözeltilerinin iso elektrik

nokta değerlerinin ise 6,1 ile 6,7 arasında değiştiği göz önüne alındığında, optimum başlangıç pH değerinin 7 olarak belirlenmesinin tutarlı olduğu görülmektedir. Bu durum aynı zamanda mevcut sonuçların birbirleri ile olan tutarlılığını da göstermektedir. Elde edilen sonuçların ilgili literatüre benzerlik gösterdiği görülmüştür [18-22].

3.3. Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)

1 saat ile 24 saat aralığındaki 100 mg/L başlangıç reaktif boya konsantrasyonu ve 1 g/L FK şartlarında, 20, 30, 40 ve 50°C'de elde edilen giderim verimleri, sıcaklık ile giderim verimi arasında pozitif bir korelasyon olduğunu göstermiştir (Şekil 6). Bu bağlamda 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda 50°C için RS, AS, BM3 ve BM9 için sırası ile %97,5, %85,

%84,8 ve %90 olarak elde edilmiştir. Çalışılan tüm sıcaklık değerlerinde RS, AS, BM3 ve BM9 için elde edilen sonuçlar Şekil 6’te verilmiştir. Sıcaklık etkisi ile elde edilen bulguların, benzer çalışmaların sonuçları ile uyum içerisinde oldukları görülmüştür [19, 20, 24].

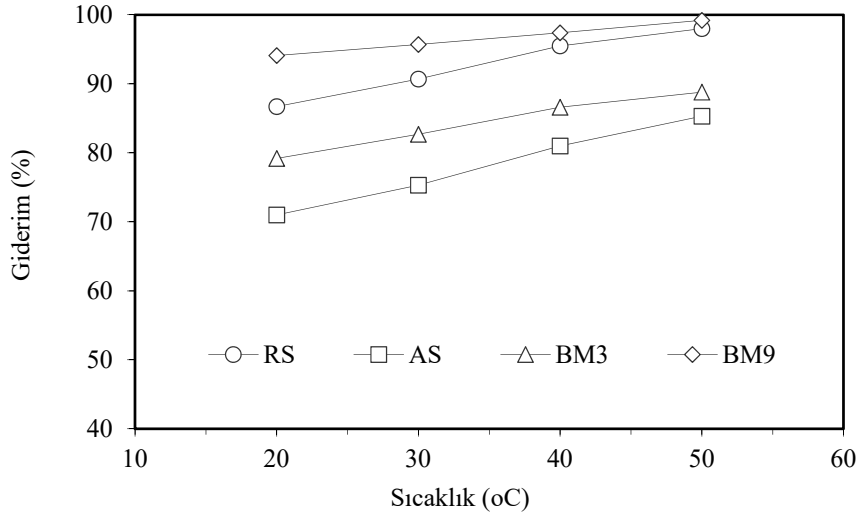
3.4. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (Effect of initial dye concentration)

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sulu ve katı fazlar arasındaki tüm moleküllerin kütle transferi dirençlerini aşması için önemli bir itici güç sağlar [29]. 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki RS, AS,

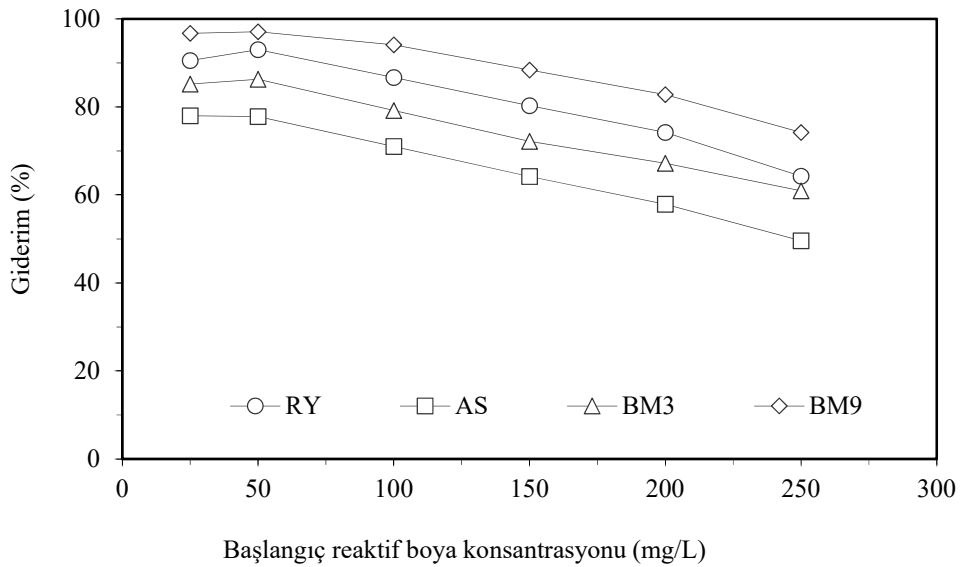
BM3 ve BM9 reaktif boyaları için 1 saat ile 24 saat arasında değişen reaksiyon sürelerinde 1g/L FK ile deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7’te verilmiştir.

Bu bağlamda iki önemli bulgu olan q_t (mg/g) ile C_o (mg/L) arasında pozitif korelasyon; sürücü güç olan konsantrasyon farkının artışı ile, C_o (mg/L) ile AV (%) arasındaki negative korelasyon ise adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğu ile açıklanması mümkündür.

Bu durum adsorbentin yüzeyinde yer alan bölgelerin sınırlayıcı faktör olduğunu göstermektedir [25].



Şekil 6. Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)



Şekil 7. Başlangıç reaktif boya konsantrasyonunun etkisi (Effect of initial Reactive dye concentration)

3.5. Adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Effect of adsorbent concentration)

Artan adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon verimini arttırdığı belirlenmiştir (Şekil 8). Bu bağlamda adsorbent olarak kullanılan FK'nin 1 g/L'den 10 g/L'ye çıkarılması ile RS, AS, BM3 ve BM9 reaktif boyalarına ait giderim verimlerinde sırası ile %84'ten %98'e, %67'den %93'e, %77'den %96'ya ve %91'den %99'a varan bir artış elde edilmiştir (24 saatlik reaksiyon süresi, 20°C ve 100 mg/L başlangıç reaktif boya konsantrasyonu şartlarında). Adsorbent konsantrasyonu ve adsorpsiyon verimi arasındaki pozitif korelasyon, reaktif boya molekülleri ile adsorbent arasındaki artan temas yüzeyi ile açıklanabilir [24, 25].

3.6. Kinetik modeller (Kinetic models)

20, 30, 40, 50°C'de elde edilen deneysel sonuçlara istinaden farklı kinetik modeller olan sözde I. (Eş. 4) ve II. (Eş. 5) mertebe ile partiküler arası difüzyon (Eş. 6) modeline uygulanmıştır.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

$$q = K_i t^{1/2} \quad (6)$$

Burada, k_1 (dk^{-1}) I. mertebe hız sabitini, k_2 (g/mg/dk) II. mertebe hız sabitini, t reaksiyon süresini (dk), q_e ve q_t ise dengedeki ve herhangi bir andaki birim kütle başına adsorplanan reaktif boya miktarını (mg/g) ifade etmektedir. İlave K_i ($\text{mg/g/dk}^{0.5}$) partiküler arası difüzyon hızını göstermektedir. İlgili kinetik parametrelerin hesaplanması ve uygun olan modelin belirlenebilmesi için bu denklemler grafiğe geçirilmiş ve elde edilen sonuçlar tablolaştırılarak sunulmuştur (Tablo 2). Tablo 2'den görüldüğü üzere FK ile RS, AS, BM3 ve BM9 reaktif boyalarının adsorpsiyon süreci

sözde II. mertebe kinetik modele daha uygundur. Artan sıcaklık ile birlikte artan k_2 değerleri bunun bir göstergesidir. Bu durum, sürecin elektron değişimine dayalı kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini de göstermektedir. İlave t ilgili kinetik parametreler ile Arrhenius denklemini (Eş. 7) kullanarak sürecin aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür.

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT} \quad (7)$$

Burada, A (dk^{-1}) Arrhenius sabitini, E_A (J/mol) aktivasyon enerjisini, R (J/mol/K) ideal gaz sabitini ve T (K) ise çözelti sıcaklığını göstermektedir. Bu bağlamda sürece hesaplanan ait aktivasyon enerjisi değerleri her bir konsantrasyon için Tablo 2'de verilmiştir. Sonuçların adsorpsiyon literatürüne oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir [22-25].

3.7. İzotermeler (Isotherms)

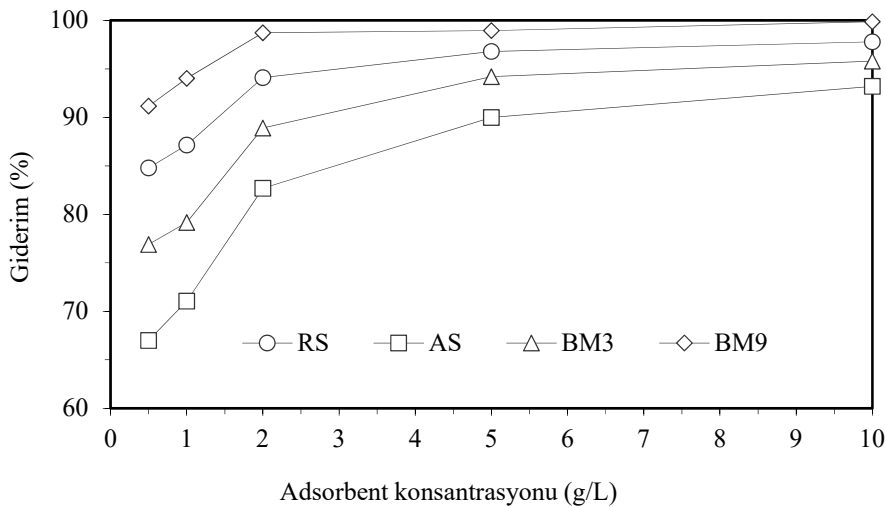
Çalışmanın bu bölümünde elde edilen denge verileri, sırasıyla Eş. 8 ve Eş. 9'da doğrusallaştırılmış haldeki Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermelerine uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenerek sürecin hangi izotermeye daha uygun olduğu araştırılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_a q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_{max}) - \beta \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (10)$$

Burada q_{max} (mg/g) adsorpsiyon kapasitesini, K_a (L/mg) Langmuir sabitini, boyutsuz K_f ve n Freundlich sabitlerini, q_e (mg/g) ve q_{max} (mg/g) adsorbe edilen boyayı ve maksimum



Şekil 8. Adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Effect of adsorbent concentration)

adsorpsiyon kapasitesini, β (mol^2/J^2) adsorpsiyon enerjisine bağlı katsayıyı göstermektedir. Adsorpsiyon sürecinin fiziksel mi ya da kimyasal mı olduğunu belirlemek için Eş. 11’de verilen adsorpsiyon enerjisi kullanılır. Eğer hesaplanan enerji 8 kJ/mol’den küçükse fiziksel, büyükse kimyasaldır.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad 11$$

Burada E (kJ/mol) adsorpsiyon enerjisini, β (mol^2/J^2) ise adsorpsiyon enerjisine bağlı katsayıyı göstermektedir. Elde edilen sonuçlar AS hariç tüm reaktif boyaların Langmuir izotermine daha uygun olduğunu, ancak AS’nin Freundlich izotermine daha uygun olduğunu göstermektedir (Tablo 3) [24, 25]. İlaveten D-R izotermi sonuçları (E) göz önüne alındığında kimyasal adsorpsiyonun tüm reaktif boyalarda gerçekleştiği de görülmektedir (Tablo 3). Langmuir izotermine temelde karakteristiği olan boyutsuz denge

parametresi (R_L) değeri hesaplanarak adsorpsiyon izotermine şeklini ifade edilebilir (Eş. 12) [23-25].

$$R_L = \frac{1}{(1+K_a C_0)} \quad (12)$$

Burada; K_a Langmuir sabitini (L mg^{-1}), C_0 ise adsorplanan boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}) göstermektedir.

Eğer;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon süreci uygun değil,

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon süreci uygun,

$R_L = 1$ ise adsorpsiyon lineer,

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon süreci tersinmezdir [1, 4, 7, 8].

Çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyonlar için hesaplanan R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyon sürecinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir (Tablo 4).

Tablo 2. RS, AS, BM3 ve BM9 reaktif boyaların FK ile adsorpsiyon sürecine ait kinetik parametreler (100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda)
(Kinetic parameters of adsorption of Reactive dyes of RS, AS, BM3 and BM9 using HS (under condition of 100 mg/L initial dye concentration))

Boya	Sıcaklık (°C)	Sözde birinci مرتبه				Sözde ikinci مرتبه				Partiküler arası difüzyon		E_a (kJ/mol)
		$Q_{deneyisel}$ (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	$Q_{hesaplanan}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$Q_{hesaplanan}$ (mg/g)	R^2	K (g/mg/dk ^{0.5})	R^2	Q	
RS	20	86,700	0,0171	44,5881	0,9738	0,0008	90,0901	0,9976	2,4297	0,9870	90,2421	38,04
	30	90,700	0,0336	61,4160	0,9906	0,0008	98,0392	0,9990	4,4541	0,9682	98,1625	
	40	94,500	0,0578	87,8253	0,9887	0,0009	98,0392	0,9966	7,8440	0,9926	98,1524	
	50	97,000	0,0226	42,6614	0,9573	0,0014	96,1538	0,9920	4,6233	0,9455	96,2313	
AS	20	71,000	0,0208	56,8103	0,9740	0,0006	76,3359	0,9985	2,9219	0,9504	76,6156	24,71
	30	74,200	0,0151	24,6169	0,9598	0,0020	75,1880	0,9999	2,5150	0,9031	75,2785	
	40	80,250	0,0284	40,5091	0,9999	0,0014	82,6446	0,9986	4,8757	0,9961	82,7517	
	50	85,000	0,0521	31,9117	0,9791	0,0025	90,0901	0,9996	3,7812	0,8721	90,1391	
BM3	20	79,200	0,0148	39,9742	0,9970	0,0008	82,6446	0,9986	2,7475	0,9343	82,8384	30,54
	30	82,462	0,0232	31,7146	0,9926	0,0016	84,7458	0,9989	2,7328	0,9807	84,8334	
	40	84,800	0,0405	33,5770	0,9967	0,0022	88,4956	0,9994	3,7689	0,9949	88,5547	
	50	88,600	0,0646	38,4576	1,0000	0,0027	93,4579	1,0000	3,4883	0,9217	93,4997	
BM9	20	94,100	0,0213	44,3304	0,9942	0,0010	98,0392	0,9990	2,4446	0,9241	98,1466	50,23
	30	95,200	0,0218	23,2886	0,9915	0,0023	97,0874	0,9998	2,2267	0,9502	97,1333	
	40	96,600	0,0362	22,8460	0,9813	0,0035	98,0392	0,9993	2,5226	0,9948	98,0690	
	50	98,000	0,0286	13,6099	0,9867	0,0062	98,0392	1,0000	2,6787	0,9991	98,0561	

Tablo 3. RS, AS, BM3 ve BM9 reaktif boyaların FK ile adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri
(Isotherm parameters of adsorption of RS, AS, BM3 and BM9 using HS)

Boya	Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich			D-R			
		Q_0 (mg/g)	B (L/mg)	R^2	K_f	$1/n$	R^2	Q_m (mg/g)	β	E	R^2
RS	20	175,4386	0,1481	0,9961	29,8151	0,3950	0,9819	513,7030	0,0040	11,1803	0,9950
	30	178,5714	0,1059	0,9978	35,2516	0,3638	0,9540	495,8963	0,0037	11,6248	0,9766
	40	181,8182	0,1608	0,9958	46,7091	0,3175	0,9041	408,7426	0,0030	12,9099	0,9203
	50	185,1852	2,6471	0,9900	64,6920	0,2490	0,9160	315,4010	0,0021	15,4303	0,9250
AS	20	158,7302	0,0288	0,0288	12,8165	0,4889	0,9735	479,8565	0,0054	9,6225	0,9866
	30	166,6667	0,0339	0,0339	15,2614	0,4715	0,9713	509,2050	0,0052	9,8058	0,9899
	40	169,4915	0,0463	0,0463	19,9606	0,4369	0,9649	511,2446	0,0048	10,2062	0,9865
	50	175,4386	0,0626	0,0626	24,9388	0,4148	0,9529	483,4184	0,0042	10,9109	0,9688
BM3	20	181,8182	0,0404	0,9956	18,6436	0,4606	0,9843	564,4136	0,0050	10,0000	0,9990
	30	185,1852	0,0553	0,9906	25,2674	0,4161	0,9940	483,9985	0,0042	10,9109	0,9972
	40	188,6792	0,0797	0,9917	32,5852	0,3826	0,9903	469,7967	0,0037	11,6248	0,9941
	50	192,3077	0,1247	0,9814	51,1510	0,2877	0,9726	321,6079	0,0024	14,4338	0,9633
BM9	20	200,0000	0,1497	0,9955	45,7618	0,3555	0,9801	511,8581	0,0033	12,3091	0,9934
	30	204,0816	0,2426	0,9961	58,7680	0,3177	0,9752	466,2886	0,0028	13,3631	0,9990
	40	217,3913	0,3067	0,9964	65,7479	0,3238	0,9762	537,8700	0,0028	13,3631	0,9927
	50	222,2222	0,6081	0,9980	84,8403	0,2907	0,8903	545,9393	0,0025	14,1421	0,9182

Tablo 4. Langmuir izotermi için elde edilen R_L değerleri (Obtained R_L values for Langmuir isotherm)

Boya	Sıcaklık (°C)	Başlangıç reaktif boya konsantrasyonu (mg/L)				
		50	100	150	200	250
RS	20	0,1190	0,0633	0,0431	0,0327	0,0263
	30	0,1589	0,0863	0,0592	0,0451	0,0364
	40	0,1106	0,0585	0,0398	0,0302	0,0243
	50	0,0075	0,0038	0,0025	0,0019	0,0015
AS	20	0,4094	0,2574	0,1877	0,1477	0,1218
	30	0,3709	0,2277	0,1643	0,1285	0,1055
	40	0,3014	0,1775	0,1258	0,0974	0,0794
	50	0,2422	0,1378	0,0963	0,0740	0,0601
BM3	20	0,3314	0,1986	0,1418	0,1102	0,0902
	30	0,2655	0,1531	0,1075	0,0829	0,0674
	40	0,2006	0,1115	0,0772	0,0590	0,0478
	50	0,1382	0,0742	0,0507	0,0386	0,0311
BM9	20	0,1179	0,0626	0,0426	0,0323	0,0260
	30	0,0762	0,0396	0,0267	0,0202	0,0162
	40	0,0612	0,0316	0,0213	0,0160	0,0129
	50	0,0318	0,0162	0,0108	0,0082	0,0065

3.8. Termodinamik parametreler (Thermodynamic parameters)

Termodinamik parametreler olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°), adsorpsiyon sürecinin nasıl gerçekleştiğinin ifade edilmesinde büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda sürecin kendiliğinden mi yoksa sürücü bir güç altında mı gerçekleştiğinin belirlenmesi ısı değişiminin incelenmesi ile mümkündür [1, 8, 22]. Denge verisi olan ve Langmuir izotermi ile elde edilen K_a parametresi kullanılarak kullanılarak bu termodinamik parametreler sırası ile Eş. 13, Eş. 14 ve Eş. 15 ile ifade edilebilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (13)$$

$$\ln(K_a) = C - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

Bu denklemlerde K_a (L/mg) Langmuir denge sabiti, ΔG° (kJ/mol) Gibbs serbest enerjisi, R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol/K), T (K) mutlak sıcaklığı, C denklem sabitini, ΔH° (kJ/mol) entalpiyi ve ΔS° (kJ/mol/K) entropiyi ifade etmektedir.

Buna bağlı olarak hesaplanan tüm termodinamik parametreler Tablo 5'te sunulmuştur. Tüm sıcaklık değerlerinde Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) negatif işaretli olması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Tablo 5). Benzer bir biçimde mutlak ΔG° değerlerinin artan sıcaklık ile artması sürecin uygulanabilirliğinin bir göstergesidir [23-25].

Tablo 5. RS, AS, BM3 ve BM9 reaktif boyalarının FK ile adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

(Thermodynamic parameters of adsorption of RS, AS, BM3 and BM9 using HS)

Boya	Sıcaklık (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol/K)
RS	20		-5,8405	0,2579
	30		-5,9618	0,2498
	40	69,7187	-6,2587	0,2427
	50		-7,0639	0,2377
AS	20		-5,4668	0,0891
	30		-5,6963	0,0869
	40	20,6495	-5,9676	0,0850
	50		-6,2384	0,0832
BM3	20		-23,3426	0,1801
	30		-24,9344	0,1794
	40	29,4183	-26,7072	0,1793
	50		-28,7626	0,1801
BM9	20		-5,7910	0,1419
	30		-6,0991	0,1382
	40	35,7851	-6,3540	0,1346
	50		-6,7124	0,1316

RS, AS, BM3 ve BM9 reaktif boyalarının FK ile adsorpsiyonu neticesinde sürece ait ΔH° değerleri sırası ile 69,72, 20,65, 29,42 ve 35,79 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Tablo 5). Hesaplanan ΔH° değerlerinin tüm reaktif boyalar için pozitif olması sürecin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Bu durum, artan sıcaklığın adsorpsiyon veriminin artışına öncülük edeceğini göstermektedir. Bölüm 3.2.2'de elde edilen sonuçlar bu bulguları desteklerken çalışmanın tutarlılığını da ortaya koymaktadır. İlave olarak hesaplanan ΔS° değerleri de Tablo 5'te verilmiştir. Bütün

sıcaklık değerlerinde pozitif hesaplanan ΔS° , reaktif boya anyonlarının FK yüzeyine rastgele adsorplandıkları göstermektedir. Bu bulgu, Bölüm 3.2.1’de belirtilen çözeltinin başlangıç pH’nın ayarlanması ile alakalıdır. Reaktif boyaların izoelektrik nokta değerleri ile FK’nın zeta potansiyel değeri aralığında ayarlanmış pH, artan adsorpsiyon eğilimi olarak kendini göstermektedir [1, 4, 7, 8, 22, 25].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada RS, AS, BM3 ve BM9 model boyalarının FK ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç pH’nın etkisinin incelendiği deneylerde, adsorpsiyon verimine doğrudan etki ettiği görülmüş ve tüm boyalar için optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklık, artan adsorbent konsantrasyonu, artan reaksiyon süresi ve azalan başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon verimini arttırdığı görülmüştür. Kinetik çalışmalar, sözde ikinci mertebe modelin süreci daha iyi tanımladığını göstermiştir. Ayrıca partiküler arası difüzyonunda adsorpsiyon sürecini kontrol ettiği belirlenmiştir. İlaveten reaksiyon hız sabitleri kullanılarak her bir adsorpsiyon süreci için aktivasyon enerjileri de hesaplanmıştır. İzoterm çalışmaları AS’nin Freundlich, RS, BM3 ve BM9’un ise Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. İlaveten D-R izotermi sürecin kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermiştir. Negatif değerli Gibbs serbest enerjisi sürecin kendiliğinden olduğunu gösterirken, pozitif entalpi değerleri tüm süreçlerin endotermik olduğunu göstermiştir. Ayrıca sıcaklıkla artan entropi değerleri artan adsorpsiyon eğilimine dikkat çekmiştir. Sonuçlar, Türkiye’de ki FK kapasitesi göz önüne alındığında, FK’nın endüstriyel atık su arıtımı için çevre dostu ve ekonomik bir adsorbent olabileceğini ortaya koymuştur. İlaveten, ileri ki çalışmalarda; cevap yüzey motodu temelli istatistiksel deney planlama yaklaşımı deneylerin planlanmasında kullanılanabilir ve bu sayede istatistiksel modelleme üzerine yoğunlaşılabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Mevcut çalışmada, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAİBÜ-BAP) birimi tarafından sağlanan 2019.09.09.1410 numaralı proje kapsamında tahsis edilen imkânlarından kısmen yararlanılmıştır. Yazar, mali desteklerinden dolayı BAİBÜ-BAP birimine teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Buyukada M., Removal of yellow f3r, di maria brilliant blue r and reactive brilliant red-3me from aqueous solutions by a rapid and efficient ultrasound-assisted process with a novel biosorbent of cottonseed cake: Statistical modeling, kinetic and thermodynamic studies, Arab. J. Sci. Eng., 40 (8), 2153–2168, 2015.
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, J. Hazard. Mater. 177, 70–80, 2010.
- Srinivasan A., Viraraghavan T., Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review, J. Environ. Manage., 91, 1915–1929, 2010.
- Buyukada M., Evrendilek F., Modeling Efficiency of Dehydrated Sunflower Seed Cake as a Novel Biosorbent to Remove a Toxic Azo Dye, Chem. Eng. Commun., 203 (6), 746–757, 2016.
- Buyukada M., Co-combustion of peanut hull and coal blends: Artificial neural networks, particle swarm optimization and Monte Carlo simulation, Bioresour. Technol., 216, 280–286, 2016.
- Gajic D., Savic-Gajic I., Savic I., Georgieva O., Gennaro S., Modelling of electrical energy consumption in an electric arc furnace using artificial neural networks, Energy, 108 (1), 132–139, 2016.
- Buyukada M., Probabilistic uncertainty analysis based on Monte Carlo simulation of co-combustion of hazelnut hull and coal belnds: Data-driven modeling and response surface optimization, Bioresour. Technol., 225, 106–112, 2017.
- Buyukada M., Modeling of decolorization of synthetic reactive dyestuff solutions with response surface methodology by a rapid and efficient process of ultrasound-assisted ozone oxidation, Des. Wat. Treat., 57 (32), 14973–14985, 2016.
- Kumar K.V., Porkodi K., Modelling the solid-liquid adsorption processes using artificial neural networks rained by pseudo second order kinetics, Chem. Eng. J., 148, 20–25, 2009.
- Yao Y.J., Xu F.F., Chen M., Xu Z.X., Zhu Z.W., Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes, Bioresour. Technol., 101, 3040–3046, 2010.
- Yang G., Wang B., Wang Z., Li X., Jia Q., Zhou Y., Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling, Bioresour. Technol., 102, 828–834, 2011.
- Wang P.F., Cao M.H., Wang C., Ao Y.H., Hou J., Qian J., Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite, Appl. Surf. Sci., 290, 116–124, 2014.
- Khataee A.R., Kasiri M.B., Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis, J. Mol. Catal. A-Chem., 331, 86–100, 2010.
- Mikulandric R., Loncar D., Böhning D., Böhme R., Beckmann M., Artificial neural network modelling approach for a biomass gasification process in fixed bed gasifiers, Energy Convers. Manage, 87, 1210–1223, 2014.
- Vani S., Sukumaran R.K., Savithri S., Prediction of sugar yields during hydrolysis of lignocellulosic biomass using artificial neural network modeling, Bioresour. Technol., 188, 128–135, 2015.
- Chiou M.S., Li H.Y., Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, J. Hazard. Mater., 93, 233–248, 2002.

17. Dutta S., Optimization of Reactive Black 5 removal by adsorption process using Box-Behnken design. *Des. Water Treat.*, 51, 40–42, 2013.
18. Jumasih A., Chuah T.G., Gimbon J., Choong T.S.Y., Azni I., Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination*, 186, 57–64, 2005.
19. Al-Ghouti M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S., Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 287, 6–13, 2005.
20. Gong R.M., Ding Y., Lie M., Yang C., Liu H.J., Sun Y.Z., Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes Pigments*, 64, 187–192, 2005.
21. Arami M., Limae N.Y., Mahmoodi NM. Tabrizi NS., Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by sol meal hull, *J. Hazard. Mater.*, 135, 171–179, 2006.
22. Hashemian S., Misrhami M., Kinetic and thermodynamic of adsorption of 2–picoline by sawdust from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 2010–2015, 2012.
23. Hanafiah M.A.K.M., Ngah W.S.W., Zolkafly S.H., Teong J.C., Majid Z.A.A., Acid Blue 25 adsorption on base treated *Shorea dasyphylla* sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis, *J. Environ. Sci.*, 24 (2), 261–268, 2012.
24. Mittal A., Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers, *J. Hazard. Mater.*, 133, 196–202, 2006.
25. Wu C.H., Yu C.H., Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system, *J. Hazard. Mater.*, 169, 1179–1183, 2009.