

Metil Kırmızısının Ceviz Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Çözeltilen Adsorpsiyonu: Denge İzotermeleri ve Kinetik İncelemeler

İbrahim GÖZETEN^{1*}, Ali SAVRAN¹

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü, Van, Türkiye
e-mail: ibrahim6349@hotmail.com

Geliş tarihi/Received:01/08/2021

Kabul tarihi/Accepted:15/12/2021

Özet

Bu çalışmada, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun boyar maddeyi (metilen kırmızısı) sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorbent derişimi, pH etkisi ve yüzey temas süresi gibi faktörlerin metilen kırmızısı boyar maddenin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Oda sıcaklığında, farklı pH (2, 3, 4, 7, 10) ve 20 mg adsorbansla deneysel çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin doğrusal denklemleri çizilmiştir. Bu doğrusal denklemlere ait korelasyon katsayısı ve parametre sabitleri tespit edilmiştir. Bu korelasyon ve parametre sabitlerinin adsorpsiyon izotermine uyumlulukları araştırılmıştır. 20 mg/L adsorbent çözeltilerle metilen kırmızısı'nın, Lagergren yalancı I. mertebeden ve yalancı II. mertebeden izoterm modellerle adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Bu kinetik verilerden hareketle adsorpsiyon kinetik parametreleri (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0) hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun sıcaklıkla ilişkisini saptamak için sabit pH = 7'de ve 40 °C sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. Sonuçlar, olayın ekzotermik ve kendiliğinden yürüyen fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Ceviz Kabuğu, Metilen Kırmızısı ve Kinetik.

Adsorption of Methyl Red from Solution on Activated Carbon Obtained from Walnut Shell: Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies

Abstract

In this study, the adsorption of the dye (methylene red) of activated carbon obtained from walnut shell from aqueous solution was examined. The effect of factors such as adsorbent concentration, pH effect and surface contact time on the adsorption behavior of methylene red dye was investigated. Experimental studies were carried out at room temperature, with different pH (2, 3, 4, 7, 10) and 20 mg adsorbance. Linear equations of the experimental data obtained were drawn. Correlation coefficient and parameter constants of these linear equations were determined. The compatibility of these correlation and parameter constants with adsorption isotherms was investigated. 20 mg / L adsorbent solutions with methylene red Lagergren false I order and false II. The adsorption kinetics have been investigated with order isotherm models. Based on these kinetic data, adsorption kinetic parameters (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0) were calculated. In order to determine the relationship of adsorption with temperature, experiments were carried out at constant pH = 7 and 40 °C. The results showed that the event is an exothermic and spontaneous physical adsorption.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Walnut Shell, Methylene Red and Kinetic.

Giriş

Boyalar, güzel bir renk sağlamak için substrata (örneğin, elyaf, kağıt, kürk) kimyasal olarak bağlanabilen belirli bir renge sahip esasen sentetik kimyasal bileşiklerdir. Endüstriyel sektörün (tekstil, kağıt, baskı, plastik, deri vb) ve günlük yaşamın (yiyecek, içecek, ilaç, kozmetik, kişisel bakım ürünleri vb) çeşitli alanlarında

uygulanmışlardır (Pang ve ark. 2019; Li ve ark. 2019). Boyalar tipik olarak sulu çözelti (Xiao ve ark. 2016) içinde çözülen kromofor grubunun yüküne göre katyonik boyalar, anyonik boyalar ve iyonik olmayan boyalar (suda çözünmez) olarak sınıflandırılır. Şimdiye kadar, baskı ve boyama endüstrisinde 100.000'den fazla boya çeşidi kullanıldığı ve bu endüstriyel atık suların çoğunun hidrosfere boşaltıldığı bilinmektedir (Mangat ve ark. 2014). Boya içeren atık sular, kompleks ve kararsız bileşik özelliklerini gösterir ve çözülmüş boya molekülü büyük bir oranda atık sularla canlı ekosistemlere deşarj edilir (Yagub ve ark. 2014). Bu atık sular arıtılmadan deşarj edilirse çevreye ciddi zararlar verecektir (Santhosh ve ark. 2016). Özellikle metilen kırmızısı (MR), suda mükemmel çözünürlüğü ve renk kararlılığı nedeniyle pamuk, akrilik, kenevir, ipek, kağıt boyama ve mürekkep yapma gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılan karakteristik bir katyonik boyadır (Fadıllah ve ark. 2019). Bu boyalar dünyanın her yerindeki endüstriyel atık sularda bulunur ve nehirler, göller, denizler ve hatta yeraltı suyu gibi hidrosfere kolayca salınabilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile atık sularda kalan boyaların varlığı, yalnızca belirgin şekilde görünür ve istenmeyen renkler üretmekle kalmaz, aynı zamanda suya deşarj edildiklerinde suda yaşayan organizmaların ve insanların sağlığını da etkileyebilmektedir (Li ve ark. 2016; Dai ve ark. 2019). Şimdiye kadar, adsorpsiyon (Li ve ark. 2016; Mechi ve ark. 2019; Dai ve ark. 2019), solvent ekstraksiyonu (Azha ve ark. 2019), ters ozmoz ve ultrafiltrasyon (Hu ve ark. 2005) dahil olmak üzere boyaları atık sudan çıkarmak için dekontaminasyon teknikleri uygulanmıştır. Son yıllarda yapılan araştırmalar, adsorpsiyon sürecinin, basit çalışması, uygun maliyetli ve geniş adsorban kaynağı nedeniyle boya içeren atık suyu arıtmak için en umut verici teknolojilerden biri olduğunu göstermiştir (Liu ve ark. 2005; Hu ve ark. 2005; Nataraj ve ark. 2009). Biyokütle bazlı aktif karbonlar (AC) nispeten düşük maliyetlidir çünkü biokütlelerden hatta biyokütle atıklarından elde edilirler. Biyokütle bazlı aktif karbonlar, rekabetçi adsorpsiyon özellikleri gösterirler ve boya çıkarma işleminde mükemmel performans sergilerler (Liu ve ark. 2005; Nataraj ve ark. 2009; Ilgin ve ark. 2019; Yazidi ve ark. 2019). Bu nedenle, bu çalışmada sulu çözeltiden MR boyar maddeyi uzaklaştırmak için ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon adsorbans olarak tercih edilmiştir.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Kullanılan kimyasallar

Metilen Red (Sigma), NaOH Çözeltisi (0.1 N), HNO₃ çözeltisi (0.1 N)

Kullanılan adsorban madde

Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon

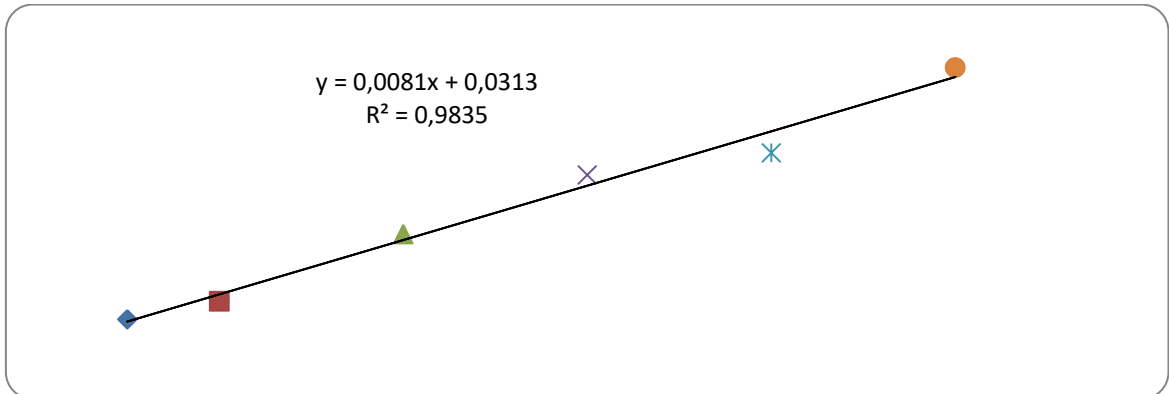
Yöntem

Bu çalışmada adsorbans olarak kullanılan aktif karbon, Van Bahçesaray ilçesinden alınan ceviz kabuğundan elde edildi. Adsorban kaynağı olarak kullanılan ceviz kabuğu hiçbir kimyasal işleme tabii tutulmadan inert ortamda (N₂) 450 °C'de 1 saat ışıltı işleme maruz bırakılarak hazırlanmıştır. Elde edilen adsorban agat havanda öğütülüp 400 mesh (0.038 mm) elekten geçirilmiştir. Elde edilen adsorban (aktif karbon) ve hazırlanan adsorbat (metil kırmızısı, 1000 mg/L stok çözeltisi) deney boyunca uygun şartlarda muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan çözeltiler bu stok (1000 mg/L) çözeltiden seyreltilerek kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları; oda sıcaklığında, 10, 20, 30, 40, 50 mg/L derişim frekansında, 2, 3, 4, 7, 10 pH'larda denenmiştir. Adsorbat olarak hazırlanan bu çözeltilerin pH'ları 2, 3, 4, 7 ve 10 olarak titrasyonla ayarlandı ve her bir konsantrasyondan alınan 10'ar ml'lik numuneler 0.02 g olarak tartılan adsorbanlar üzerine konularak denge kurulana dek karıştırıldı. Tayinler maksimum adsorbans veren dalga boyları dikkate alınarak spektrofotometrede ölçüldü. Kinetiksel çalışmalar ise 20 ppm çözeltilerde çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri için her bir derişimden 10 mL çözelti alınarak, 20 mg adsorban madde üzerine ilave edildikten sonra termal denge kurulana kadar karıştırarak adsorpsiyon olayı gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonucu adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarı UV-vis spektrofotometresi ile tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimini tespit etmek için 40 °C de, sabit pH = 7 de deneyler yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerden doğru denklemin grafikleri çizilerek bu denklemlerin korelasyon katsayısı (R²) ve parametre sabitleri belirlendi. Çözeltide adsorlanmadan çözelti ortamında kalan adsorbent madde miktarının tespiti UV-vis spetrometresi (Hitachi model) ile yapıldı. Adsorpsiyonda adsorplanan metilen kırmızısı miktarını gösteren q_e (mg/g) değeri de eşitlik (1)'den hesaplanmıştır.

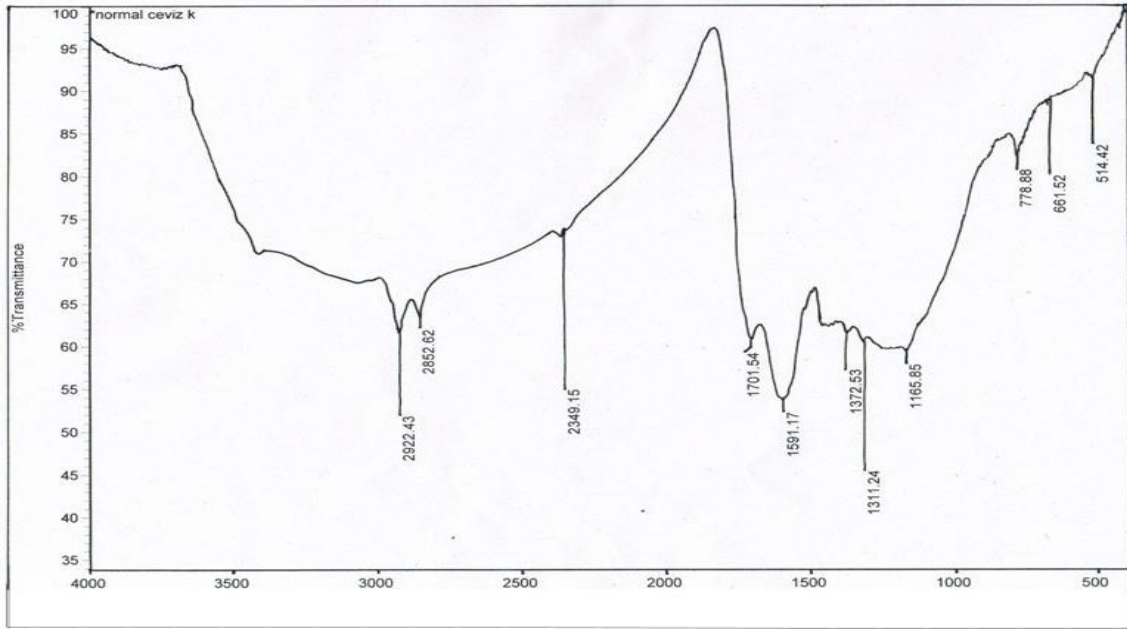
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

C₀ ve C_e (mg/L) sırayla metilen kırmızısı boyar maddenin başlangıç ve denge derişimini, W adsorbatın kütlesini, V çözelti hacmini (L) göstermektedir.

Bulgular ve Tartışma



Şekil 1. Metil kırmızısının standart grafiği.



Şekil 2. Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun FTIR Spektrumu.

Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları incelendiğinde adsorbanın yüzeyinde çeşitli fonksiyonel grupların bulunduğu görülmektedir. 3500 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik adsorbe su veya hidroksil gruplarından ileri gelmektedir. 2922.43 ve 2852.62 cm^{-1} 'deki bandlar metil ve metilen gruplarının C-H gerilme titreşimleriyle ilgilidir. 1701.54 cm^{-1} gözlenen band karbonil gruplarının (C=O) gerilmelerinden kaynaklanır. 1591.17 cm^{-1} 'deki band C=C çift bağının gerilmesinden ileri gelmektedir. 1372.53 cm^{-1} 'deki band O-H bağlarının bükülmesinden (bending) ileri gelmektedir. 1311.24 cm^{-1} 'deki band C-C ve C-O bağlarının gerilmelerine aittir. 1165.85 cm^{-1} 'deki band C-O antisimetrik gerilmelerine aittir. 778.88, 661.52 ve 514.42 cm^{-1} 'deki bandlar C-H ve O-H bağlarının düzlem dışı bükülmelerine ait olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen bandlardan ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun karbonil, ester, alkol ve eter grupları içerdiği düşünülebilir.

İzoterm Modelleri

Langmuir izotermi

$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$ Langmuir izoterminden (Atrous ve ark. 2019) faydalanarak

$\frac{1}{q_e}$ 'ye karşı $\frac{1}{C_e}$ grafikleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerin kaymalarından q_{\max} , eğimlerinden K_L değerleri belirlenmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \text{ denkleminde } R_L \text{ sabitin değeri bulunmuştur.}$$

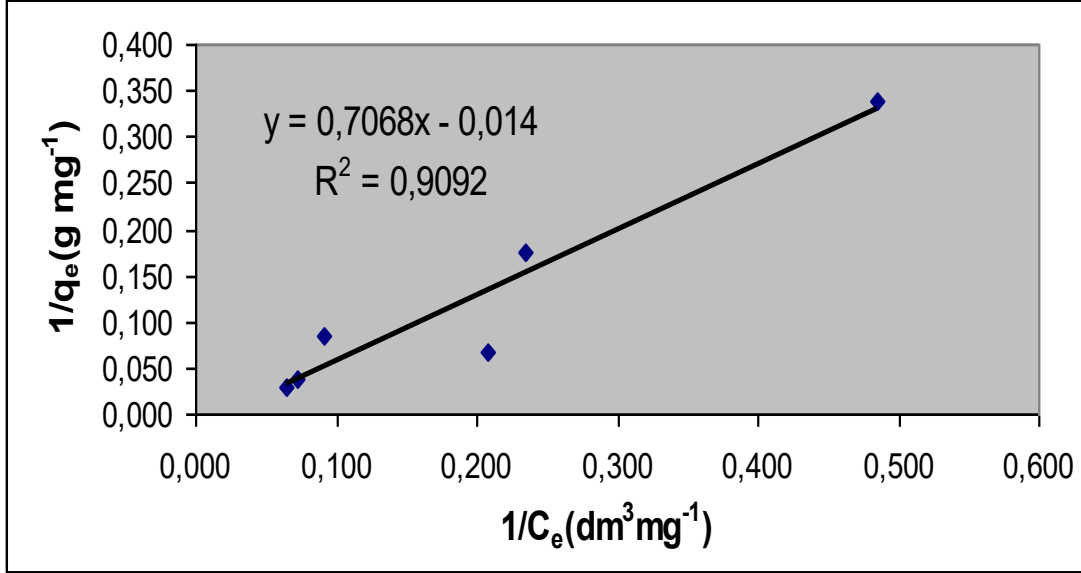
q_e : Dengedeki adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

q_{\max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi

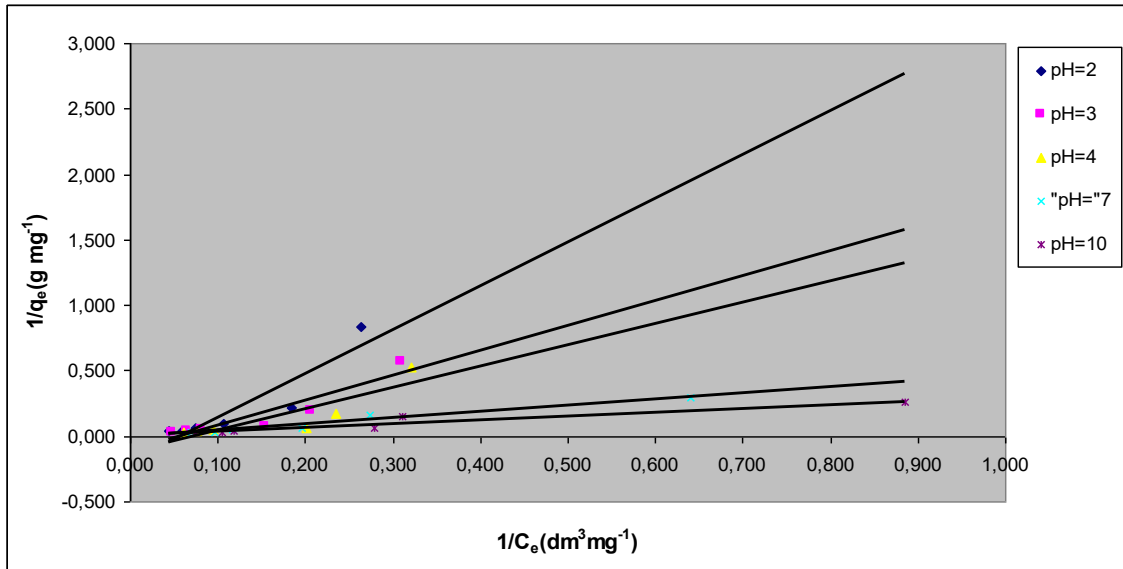
K_L : Adsorpsiyon ısısı

C_e : Adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

R_L : Webber ve Chakkravorti ayırma sabiti olarak ifade edilmektedir.



Şekil 3. 40 °C'de ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinden metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Langmuir izotermi (pH=7).



Şekil 4. Farklı pH'da ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Langmuir izotermi (25 °C).

Tablo 1. Farklı pH'da ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Langmuir izoterm parametreleri

| T(°C) | pH | q_{\max} (mg g ⁻¹) | K_L (dm ³ mg ⁻¹) | R_L | R^2 | Denklem |
|-------|----|----------------------------------|---|---------|--------|------------------|
| 40 | 7 | -71.286 | -0.0198 | 100.00 | 0.9092 | y=0.7068x-0.014 |
| 25 | 2 | -5.1948 | -0.0576 | -0.5319 | 0.8421 | y=3.3417x-0.1925 |
| 25 | 3 | -8.9047 | -0.0589 | -0.0500 | 0.8539 | y=1.9048x-0.1123 |
| 25 | 4 | -8.4602 | -0.0729 | -0.0378 | 0.7840 | y=1.6212x-0.1182 |
| 25 | 7 | -172.4138 | 0.0122 | 0.6211 | 0.9691 | y=0.4744x-0.0058 |
| 25 | 10 | 90.0900 | 0.0388 | 0.3401 | 0.9191 | y=0.2861x+0.0111 |

Adsorpsiyon olayının uygun olup olmağı R_L değerleri belirler. R_L değeri 0-1 arasında ise adsorpsiyon uygundur. R_L değeri 1'den büyük ise adsorpsiyon uygun değildir. R_L değeri 1 eşitse ise adsorpsiyon doğrusaldır. R_L değeri 0 ise, adsorpsiyon geri döndürülemezdir (Baysal ve ark. 2018). Bu çalışma için, tablo 1'deki verilere bakıldığında; negatif R_L değerleri için Langmuir izotermi ile adsorpsiyon olayını açıklama imkanı yoktur. 0-1 arasında çıkan R_L değerlileri için adsorpsiyon olayının Langmuire uygun olduğu göstermektedir. $R_L = 1$ değeri için de adsorpsiyon olayının doğrusal olarak gerçekleştiği söylenilebilir. Ayrıca, R^2 değerlerinin 0.7840-0.9691 aralığında değiştiği görülmektedir. 0.7840 R^2 değeri hariç diğer değerler için olayın Langmuir izotermi ile açıklanabileceğini göstermektedir. Ancak doğru denklemlerin kaymalarının (pH 10'da saptanan pozitif değer hariç) negatif olduğu değerler için bu izotermle ilgili sabitleri hesaplama imkânını ortadan kaldırmıştır. Dolayısıyla metil kırmızısının aktif karbon üzerine adsorpsiyonuyla ilgili verilerin çoğunun açıklanmasında Langmuir modelinin yetersiz kaldığı görülmüştür.

Freundlich izotermi

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Freundlich izotermine ait denklemden (Bhomuck ve ark. 2018) faydalanarak $\ln q_e - \ln C_e$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden n değeri, kaymasından da q_e değeri hesaplanmıştır.

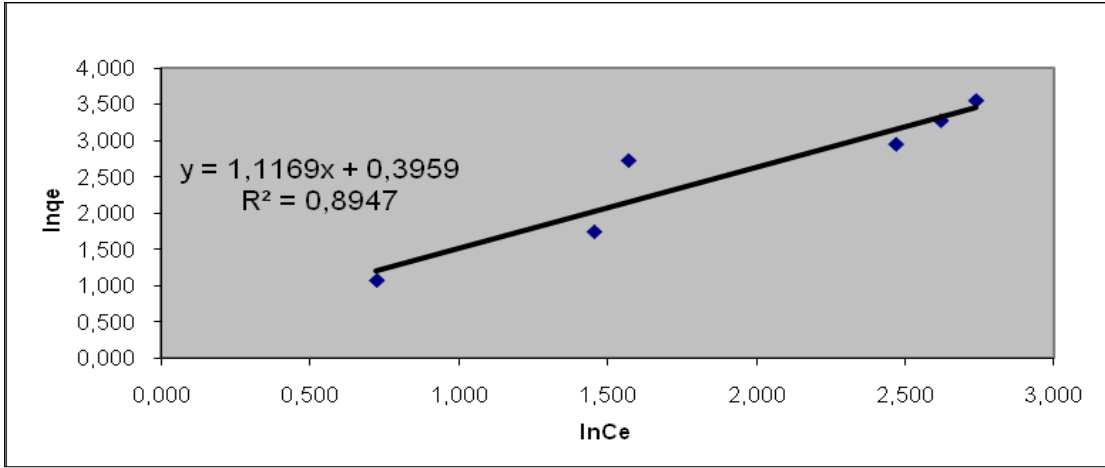
C_e : Adsorpsiyon sonucu adsorplanmadan çözelti ortamında kalan madde miktarı (mg/L)

K_F : Adsorbentin adsorplama kapasitesi sabiti (L/g)

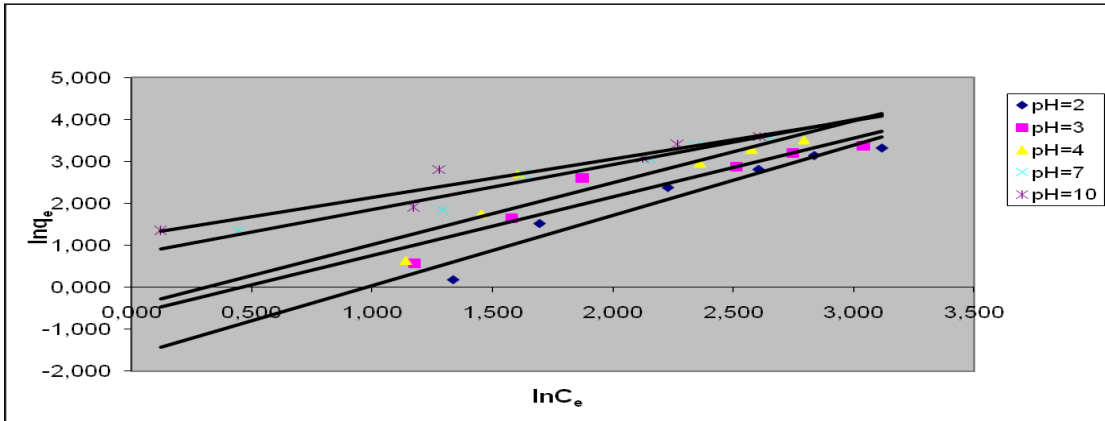
q_e : Dengedeki adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

n : Adsorpsiyonun şiddeti sabittir

n değerinin 0-1 arasında olması adsorpsiyon olayının uygunluğunu göstermektedir (Bhomuck ve ark. 2018).



Şekil 5. 40 °C sıcaklıkta ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinden metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Freundlich izotermi.



Şekil 6. Çeşitli pH'lar da ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Freundlich izotermi (25 °C).

Tablo 2. Çeşitli pH' larda ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Freundlich izoterm parametreleri

| T(°C) | pH | k_f (dm ³ g ⁻¹) | n | R ² | Denklem |
|-------|----|--|--------|----------------|------------------|
| 40 | 7 | 1.4850 | 0.8953 | 0.8947 | y=1.1169x+0.3959 |
| 25 | 2 | 0.1948 | 0.5974 | 0.9384 | y=1.6739x-1.6356 |
| 25 | 3 | 0.5311 | 0.7168 | 0.8882 | y=1.395x-0.6328 |
| 25 | 4 | 0.6398 | 0.6802 | 0.8291 | y=1.4702x-0.4465 |
| 25 | 7 | 2.1745 | 0.9334 | 0.9602 | y=1.0714x+0.7768 |
| 25 | 10 | 3.4038 | 1.0884 | 0.9141 | y=0.9188x+1.2249 |

Tablo 2 verileri korelasyon katsayısı (R²) değerlerinin 0.8291-0.9602 aralığında değiştiğini göstermektedir. Yüksek R² değerleri adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine uyduğunun bir göstergesidir. Adsorpsiyon olayında dağılım katsayısı olarak

adlandırılan ve denge derişimini 1 g dm^{-3} olduğu anda adsorbe olan boya miktarını gösteren k_f değerleri adsorpsiyon kapasitesinin de bir ölçüsüdür. Maksimu k_f değeri 25°C ve pH 10'da elde edilmiştir ($3.4038 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$). 25°C ve pH 10'da saptanan $n=1.0884$ değeri hariç diğer n değerleri 0-1 arasında değişmektedir. $n=1.0884$ değeri hariç, 0-1 arasında çıkan n değerleri için adsorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile açıklanabileceğini göstermektedir (Bhomuck ve ark. 2018).

Dubin-Kagener-Radushkevich (DKR) izotermi

$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ DKR izoterm eşitliğinden (Danish ve Ahmad, 2018) faydalanarak $\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiği çizilmiştir. Bu grafiğin eğiminden ve kaymasından β ile q_m sabitleri bulunmuştur. $E=1/(2\beta)^{1/2}$ eşitliğinden de E değeri hesaplanmıştır. ε değeri de $\varepsilon=RT \ln(1/C_e)$ eşitliğinden bulunmuştur.

E : Ortalama serbest enerji (kJ/mol)

q_e : Denge de adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

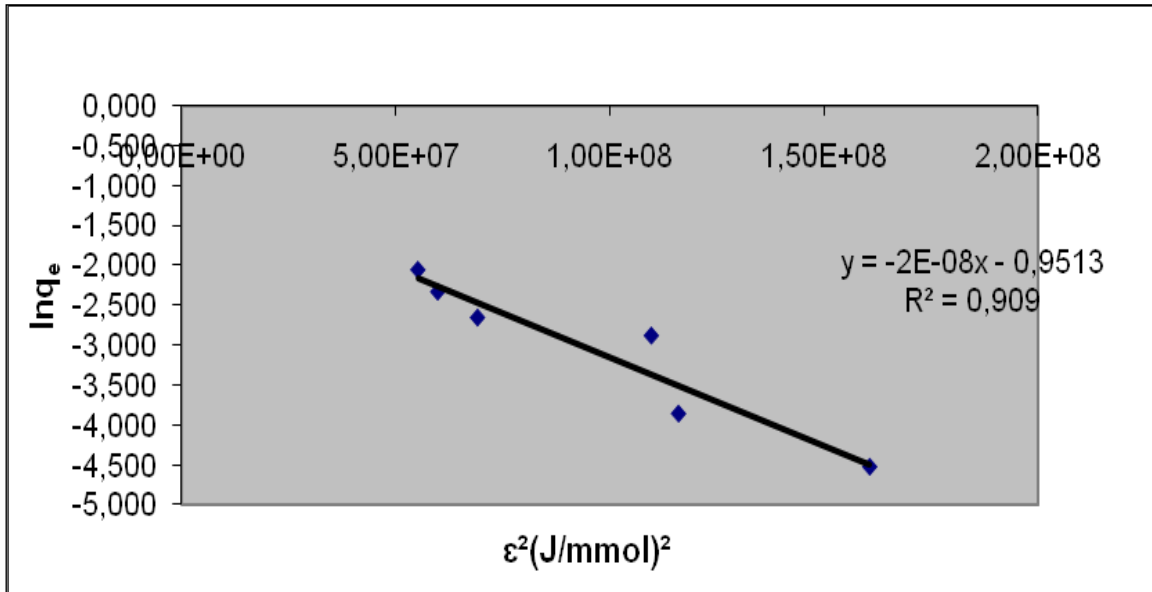
q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

β : Adsorbantın bir molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabit (mol^2/J^2)

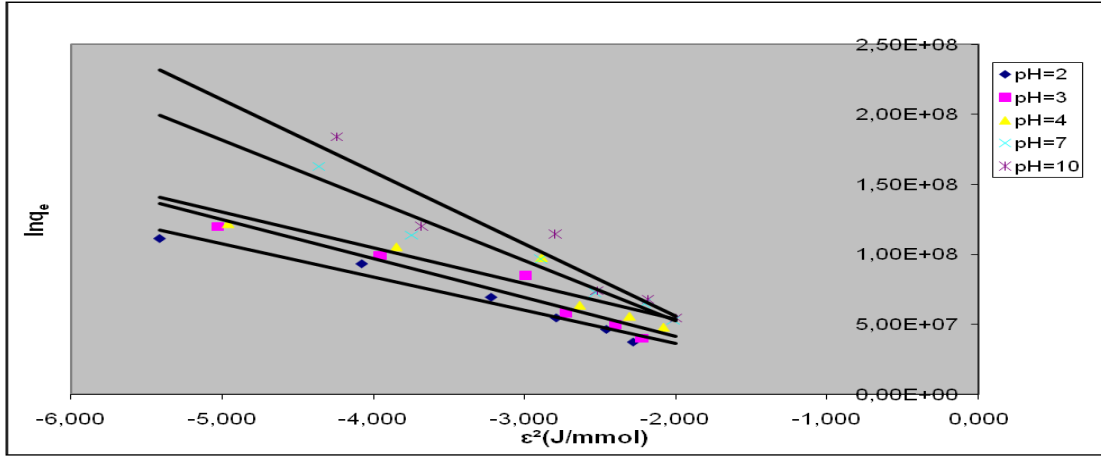
C_e : Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

R : Gaz sabiti

T : Kelvin sıcaklık olarak ifade edilmektedir.



Şekil 7. 40°C sıcaklıkta ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun DKR izotermi.



Şekil 8. Çeşitli pH'larda ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun DKR izotermi (25 °C).

Tablo 3. Farklı pH'da ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun DKR izotermi parametreleri

| T(°C) | pH | q _m (mmol g ⁻¹) | β(mmol ² kJ ⁻²) | E(kJ mol ⁻¹) | R ² | Denklem |
|-------|----|--|--|--------------------------|----------------|----------------------------------|
| 40 | 7 | 0.3862 | 2.20.10 ⁻⁸ | 4.767 | 0.9090 | y=-2.20.10 ⁻⁸ x-0.95 |
| 25 | 2 | 0.5698 | 4.08.10 ⁻⁸ | 3.500 | 0.9648 | y=-4.08.10 ⁻⁸ x-0.56 |
| 25 | 3 | 0.4868 | 3.32.10 ⁻⁸ | 3.880 | 0.9215 | y=-3.32 .10 ⁻⁸ x-0.72 |
| 25 | 4 | 0.6948 | 3.35.10 ⁻⁸ | 3.863 | 0.8553 | y=-3.35.10 ⁻⁸ x-0.36 |
| 25 | 7 | 0.4230 | 2.23.10 ⁻⁸ | 4.735 | 0.9594 | y=-2.23.10 ⁻⁸ x-0.86 |
| 25 | 10 | 0.3335 | 1.76.10 ⁻⁸ | 5.330 | 0.9076 | y=-1.76.10 ⁻⁸ x-1.09 |

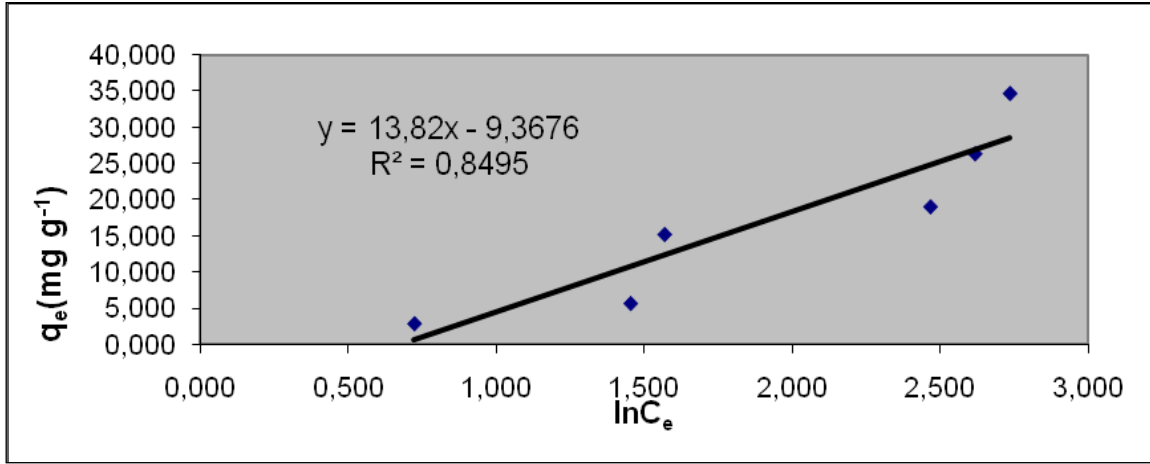
Tablo 3 incelendiğinde korelasyon katsayısı değerlerinin 0.8553-0.9648 aralığında değiştiği ve yüksek olan bu değerler olayın DKR izotermine uyduğunun bir göstergesidir. Adsorbent adsorplama kapasitesini gösteren q_m 'nin en yüksek değeri (0.6948 mmol g⁻¹) 25 °C ve pH 4'te saptanmıştır. Adsorbent başına adsorbe olan maddenin ortalama serbest enerjisiyle ilgili bir sabit olan β değerleri; 1.76x10-8-4.08x10-8 mmol² kJ⁻² aralığında değişmektedir. β sabitinden yararlanarak bulunan E ile simgelenen ortalama serbest enerji değerleri 4.500-5.330 kJ mol⁻¹ aralığında değişmektedir. E değerlerinin 8'den küçük çıkması olayın fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu ve van der Waals bağlarının adsorpsiyonda etkin olduğunu bir göstergesidir (Yazidi ve ark. 2020).

Temkin izotermi

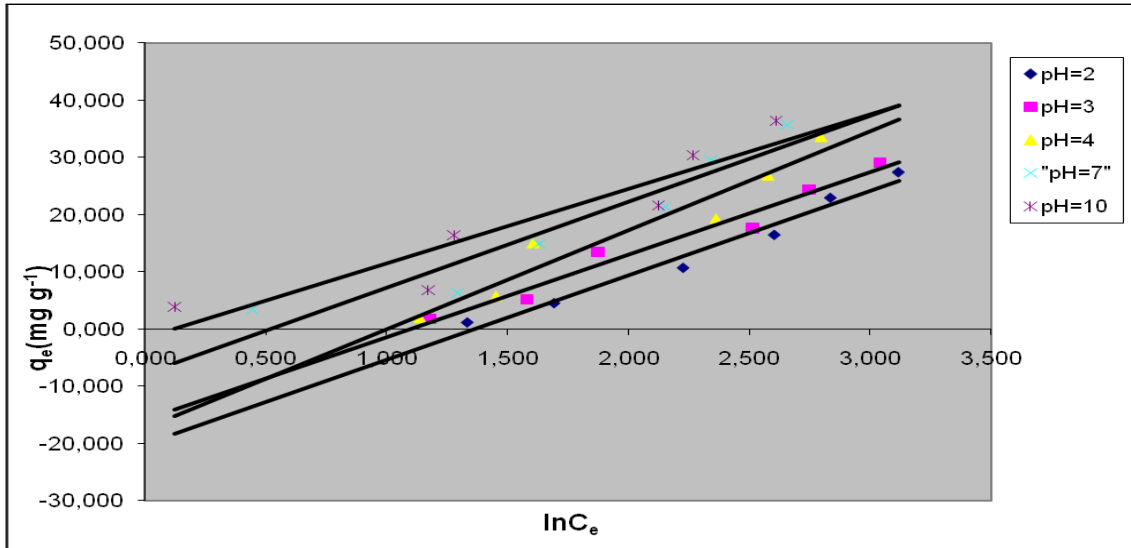
$q_e = B \ln A + B \ln C_e$ Temkin (Wong ve ark. 2004) eşitliğinden faydalanarak $q_e - \ln C_e$ grafiği çizilmiştir. Bu grafiği eğimin ve kaymasından A ile B sabitlerin değerleri bulunmuştur.

C_e: Adsorplanmadan çözeltide kalan madde derişimini (mg/L)

q_e : Adsorplanan madde miktarını (mg/g)
A ve B Temkin sabitini göstermektedir.



Şekil 9. 40 °C sıcaklıkta ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Temkin izotermi.



Şekil 10. Farklı pH'da ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Temkin izotermi (25 °C).

Korelasyon katsayısı değeri 1'e yaklaştıkça adsorpsiyon olayının adsorpsiyon izotermine uygunluğu artar (Wong ve ark. 2004). Tablo 4 verileri R^2 değerlerinin 0.8495-0.9682 aralığında değiştiği ve dolayısıyla adsorpsiyonun Temkin izotermi ile açıklanabileceğini göstermektedir. Bu izotermde adsorpsiyon dengesine bağlı bir sabit olan A değerleri 0.2556-0.8858 aralığındadır. Maksimum A değeri pH 10 ve 25 °C'de elde edilmiştir. Bu şartlar adsorbanın maksimum performans gösterdiği değerlerdir. Adsorpsiyon ısıyla ilgili değer olan ve RT/b değerine eşit olan B sabitinin değerleri; 13.046-17.346 aralığında değiştiği görülmektedir. Adsorpsiyon ısısının maksimum olduğu değerin de yine 25 °C ve pH 4'de olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Çeşitli pH' larda ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun Temkin parametreleri

| T(°C) | pH | A(mg g ⁻¹) | B | R ² | Denklem |
|-------|----|------------------------|--------|----------------|------------------|
| 40 | 7 | 0.5077 | 13.820 | 0.8495 | y=13.82x-9.3676 |
| 25 | 2 | 0.2556 | 14.788 | 0.9736 | y=14.788x-20.176 |
| 25 | 3 | 0.3333 | 14.436 | 0.9682 | y=14.436x-15.86 |
| 25 | 4 | 0.3667 | 17.342 | 0.9320 | y=17.342x-17.395 |
| 25 | 7 | 0.5955 | 15.031 | 0.9014 | y=15.031x-7.7925 |
| 25 | 10 | 0.8858 | 13.046 | 0.8712 | y=13.046x+1.582 |

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi

$$\frac{C_e}{[(C_0 - C_e)q_e]} = \frac{1}{kq_m} + \frac{k-1}{kq_m} \cdot \frac{C_e}{C_0}$$
 BET eşitliğinden (Prado ve ark. 2004; Xiong ve ark. 2010) faydalanarak $\frac{C_e}{(C_0 - C_e)q_e} - \frac{C_e}{C_0}$ grafikleri çizilmiş, grafiğin kayması $\frac{1}{kq_e}$ ye ve eğimi $\frac{k-1}{kq_e}$ ye eşitlenerek k ve q_e sabitleri hesaplanmıştır.

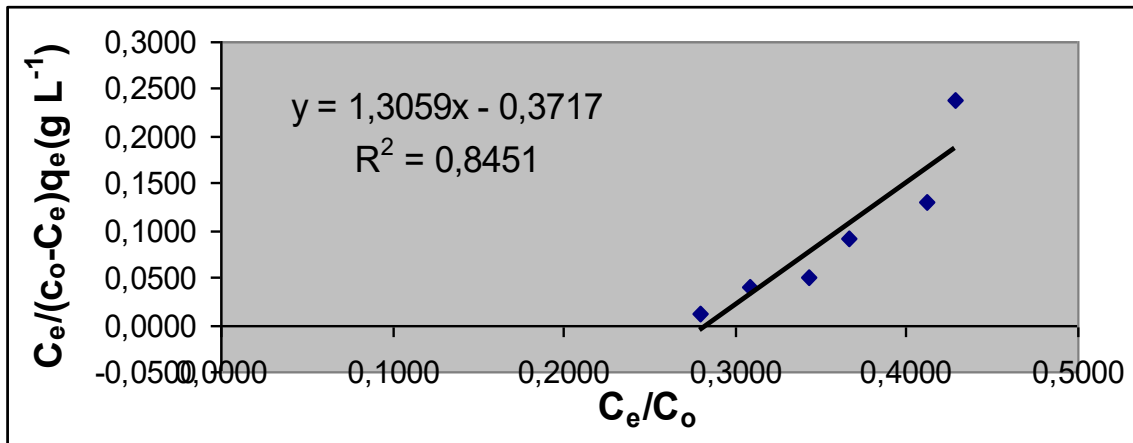
k: Adsorpsiyonda çözelti ve adsorplayıcı madde arasındaki enerji alışverişini ifade eden sabit

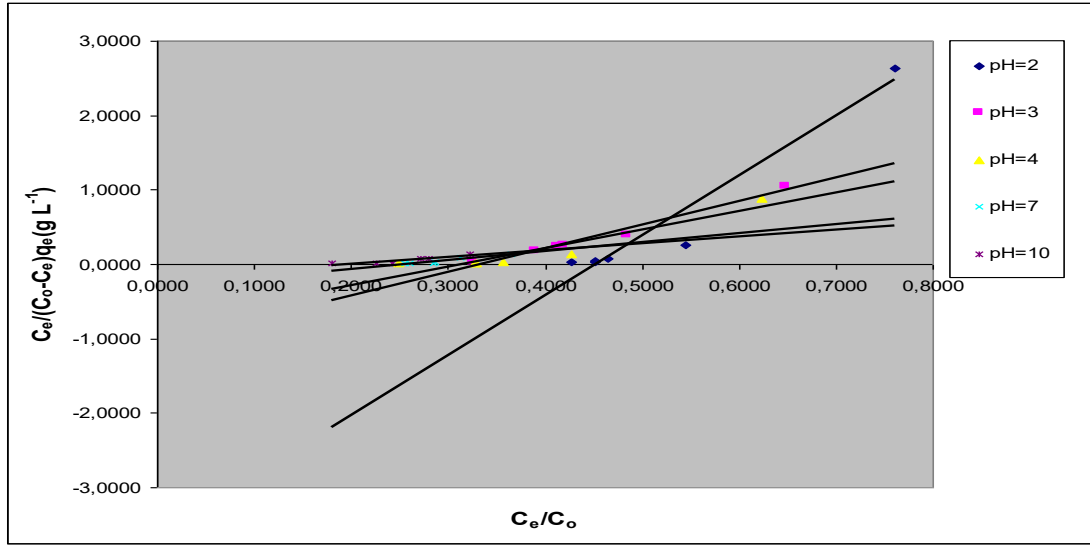
C_e: Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

q_m: Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

C₀: Çözeltideki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)

q_e: Denge de adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g) olarak ifade edilir.

**Şekil 11.** 40 °C sıcaklıkta ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun BET izotermi.



Şekil 12. Çeşitli pH'larda ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon karbon üzerine metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun BET izotermi (25 0C).

Tablo 5. Çeşitli pH'lar da ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon karbon üzerine metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonun BET izoterm parametreleri

| T(°C) | pH | q_m (mg g ⁻¹) | k (L mg ⁻¹) | R ² | Denklem |
|-------|----|-----------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|
| 40 | 7 | 1.0704 | -2.5133 | 0.8451 | $y=1.3059x-0.3717$ |
| 25 | 2 | 0.1350 | -11.5674 | 0.9427 | $y=-8.0494x-3.6405$ |
| 25 | 3 | 0.4733 | -2.0093 | 0.9797 | $y=3.1643x-1.0515$ |
| 25 | 4 | 0.5810 | -2.2059 | 0.8795 | $y=2.4916x-0.7772$ |
| 25 | 7 | 1.1080 | -2.9263 | 0.9122 | $y=1.2109x-0.3084$ |
| 25 | 10 | 1.0848 | -4.0956 | 0.8528 | $y=0.9218x-0.1809$ |

Tablo 5'teki veriler R² değerlerinin 0.8451-0.9797 aralığında olduğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısı için saptanan bu değerler adsorpsiyon işleminin BET izotermine uyduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir. Ancak doğru denklemin kaymasının negatif olduğu 25 °C ve pH=2'deki değer metil kırmızısının aktif karbon üzerine adsorpsiyonu BET modeli ile açıklama imkanı yoktur. Bu izotermde tek tabaka halinde adsorbe olan madde miktarını gösteren q_m değeri için maksimum veri pH 7 ve 25 °C'de elde edilmiştir. Yüzeyle ilgili olan k sabiti değerlerinin hepsinin negatif olduğu görülmektedir. k sabiti değerlerinin negatif olması adsorpsiyon işlemini açıklamak için BET izoterm yetersiz kaldığını göstermektedir (Prado ve ark.2004; Xiong ve ark.2010).

Kinetik İncelemeler

Lagergren yalancı I. mertebeden denklemi

20 mg/L adsorbat çözeltiden 10'ar ml'lik çözeltiler alarak denge zamanına kadar 20 mg ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde karıştırıldı. Denge kurulana kadar belli zaman aralığında alınan numunelerin analizlerinden elde edilen veriler yalancı 1. ve 2. derece Lagergren denkleminin doğru grafikleri belirlendi (şekil 13,14). Bu grafiklerin denge sabitleri hesaplandı (tablo 6, 7),

$$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \frac{k_1 t}{2,303}$$
 yalancı I. mertebeden denklemi (Tsai ve ark.2005;

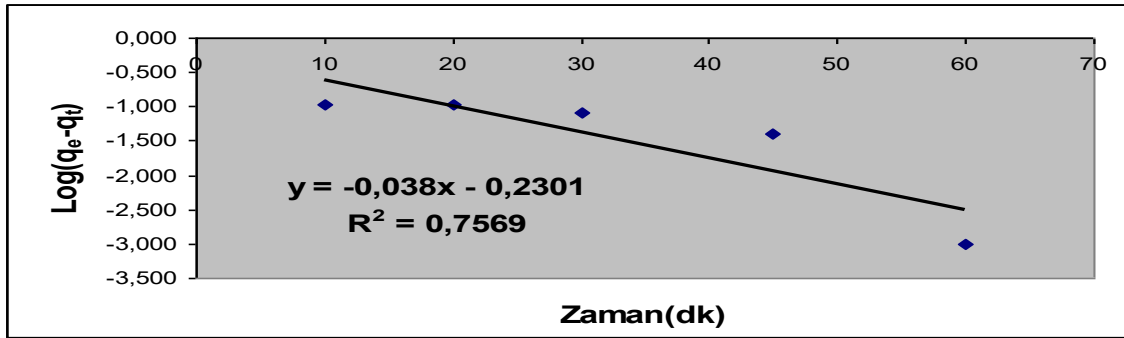
Sulak ve ark.2006) dikkate alınarak çizilen $\log(q_e - q_t) - t$ grafiğinin eğiminin ve kaymasından k_1 ve q_m değerleri hesaplanmıştır.

q_e : Dengedeki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

t : Zaman (dak.)

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹) olarak ifade edilmektedir.



Şekil 13. Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine 20 mg/L metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonunun Lagergren yalancı birinci derece denkleminin grafiği (25 0C).

Tablo 6. Metilen kırmızısı'nın ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinden Lagergren yalancı birinci dereceden hız denkleminin sabitleri

| Kullanılan adsorbans | q_e (mg g ⁻¹) | K_2 (dk ⁻¹) | R^2 | Denklem |
|----------------------|-----------------------------|---------------------------|--------|------------------------|
| Aktif Karbon | 0.5887 | 0.0875 | 0.7569 | $y = -0.038x - 0.2301$ |

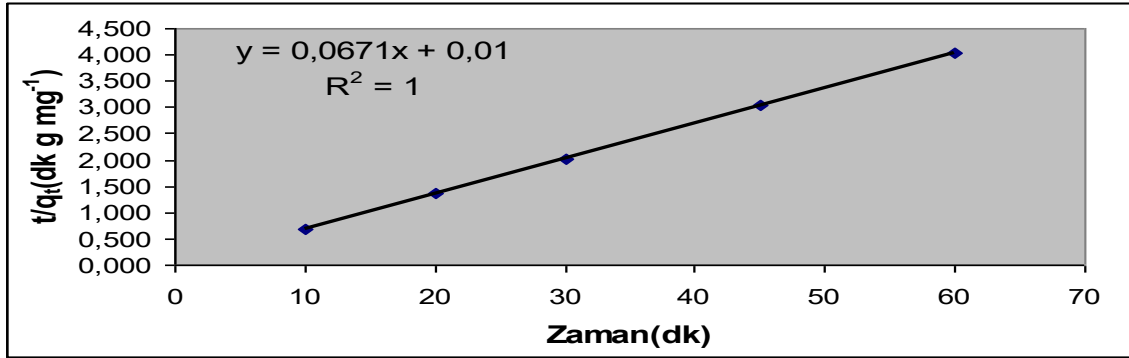
Lagergren yalancı II. mertebeden denklemi

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$
 yalancı II. mertebeden denkleminde (Weber ve Marris, 1963;

Vadivelan ve Kumar, 2005) $\frac{t}{q_t}$ ile t grafiği çizilerek, eğim ve kaymadan q_e ve K_2 sabitleri belirlenmiştir.

K_2 : Hız sabiti

q_e : Adsorplanan madde miktarı



Şekil 14. Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine 20 mg/L metil kırmızısının çözeltiden adsorpsiyonunun Lagergren yalancı ikinci derece denkleminin grafiği (25 °C).

Tablo 7. Metilen kırmızısı'nın ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinden Lagergren yalancı ikinci dereceden hız denkleminin sabitleri

| Kullanılan Adsorbans | q_e (mg g ⁻¹) | K_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | R^2 | Denklem |
|----------------------|-----------------------------|--|--------|------------------|
| Aktif Karbon | 14.9031 | 0.4502 | 1.0000 | $y=0.0671x+0.01$ |

Lagergren yalancı I. ve II. mertebeden denklemlerinin verilerine bakıldığında, yalancı I. mertebeden denklemde; q_e (adsorplanan madde miktarı) değeri 0.5887 mg g⁻¹, R^2 değeri 0.7869 ve K_1 değeri 0.0875 gm g⁻¹ dk⁻¹, yalancı II. mertebeden denklemde ise q_e (adsorplanan madde miktarı) değeri 14.9031 mg g⁻¹, R^2 değeri 1 ve hız sabiti K_2 değeri 0.4501 gm g⁻¹ dk⁻¹ değerleri tespit edilmiştir. Bu veriler adsorpsiyonun yalancı II. mertebeden denklemine uyduğunu göstermektedir.

Termodinamik Parametreler

Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine metil kırmızısı çözeltilerinin termodinamik parametreleri (ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0) hesaplanmıştır. Bu parametrelerden ΔG^0 (Gibbs serbest enerjisi), $\Delta G^0 = -RT \ln K_c$ formülünden hesaplanmıştır. Burada, K_c değeri de $K_c = \frac{q_e}{c_e}$ eşitliğinden hesaplanmıştır. $\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ eşitliğinden yararlanarak $\ln K_c - \frac{1}{T}$ grafiği çizilerek, grafiğin kaymasından ΔS^0 (Entropi) değeri, eğiminden ΔH^0 (Entalpi) değeri hesaplanmıştır. Bu değerler sonuç kısmında verilmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, deneysel çalışmaların termodinamik parametreleri (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) belirlenmiştir. ΔG^0 değerleri; 25 °C'de -2.6498 kJ/mol, 40 °C'de -2.9997 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG^0 değerlerinin negatif olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Sıcaklık artışı ile azalan ΔG^0 değerleri

adsorpsiyonun düşük sıcaklığa istekli olduğunu göstermektedir (Ofomaja ve ark. 2007). ΔH^0 değerinin negatif (-4.296 kJ/mol) olması olayın kendiliğinden gerçekleşen egzotermik olduğunu göstermektedir (Mondal ve ark. 2013). ΔS^0 değerinin negatif (-95.7523 J/Kmol) olması adsorpsiyon prosesinde adsorbans (aktif karbon) ve adsorbat (metilen kırmızısı) arasındaki molekül alışverişlerinin düzenli olduğuna işaret etmektedir (Iqbal ve ark. 2006). 20 ppm'lik metilen kırmızısı çözeltileriyle yapılan kinetik incelemelerinin korelasyon katsayılarına (R^2) bakıldığında adsorpsiyon olayının yalancı II. mertebeden hız denkleminde uyduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin adsorpsiyon izotermine uyumlukları incelenmiş ve izoterm denge sabitleri ve korelasyon katsayıları tespit edilmiştir. Korelasyon ve denge sabitlerine bakıldığında; adsorpsiyon olayını Langmuir izotermi ile açıklanamadığını, BET izotermi ile kısmen, DKR, Temkin ve Freundlich izotermi ile tam açıklanabildiğini göstermiştir. Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen egzotermik bir olay olduğunu göstermektedir. DKR adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi (E) değerlerinin (3.64-5.30 kJ mol⁻¹ aralığında) 8'den küçük çıkması olayın fiziksel bir adsorpsiyon olduğuna işaret etmektedir (Prado ve ark. 2004).

Açıklama

Bu araştırma İbrahim GÖZETEN'in yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Kaynaklar

- Atrous, M., Sellaoui, L., Bouzid, M., Lima, E. C., Thue, P. S., Bonilla-Petriciolet, A., Ben. Lamine, A. (2019). Adsorption of dyes acid red 1 and acid green 25 on grafted clay: modeling and statistical physics interpretation. *J. Mol. Liq.*, 294: 111610. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111610>
- Azha, S. F., Sellaoui, L., Engku Yunus, E. H., Yee, C. J., Bonilla-Petriciolet, A., Ben Lamine, A. Ismail, S. (2019). Iron-modified composite adsorbent coating for azo dye removal and its regeneration by photo-Fenton process: synthesis, characterization and adsorption mechanism interpretation. *Chem. Eng. J.*, 361: 31-40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.050>
- Baysal, M., Bilge, K., Yılmaz, B., Papila, M., Yürüm, Y. (2018). Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: kinetics and equilibrium studies on the dye removal. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6:(2) 1702-1713. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.020>
- Bhomick, P. C., Supong, A., Baruah, M., Pongener, C., Sinha, D. (2018). Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustain. Chem. Pharm.*, 10: 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.09.001>
- Dai, Y., Zhang, N., Xing, C. Cui, Q., Sun, Q. (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review. *Chemosphere*, 223: 12-27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.161>
- Danish, M., Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 87: 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>

- Fadillah, G., Saleh, T. A., Wahyuningsih, S., Ninda Karlina Putri E., Febrianastuti, S. (2019). Electrochemical removal of methylene blue using alginate-modified graphene adsorbents. *Chem. Eng. J.*, 378:122140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122140>
- Hu, H., Yang, M., Dang, J. (2005). Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction," *Sep. Purif. Technol.*, 42: (2) 129-136. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.002>
- Ilgin, P., Ozay, H., Ozay, O. (2019). Selective adsorption of cationic dyes from colored noxious effluent using a novel N-tert-butylmaleamic acid based hydrogels. *React. Funct. Polym.*, 142:189-198. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.018>
- Iqbal, M. J., Ashiq, M. N. (2006). Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Activated Charcoal. *Journal of Hazardous Materials B* 139: 57-66. <https://doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.007>
- Li, Y., Meas, A., Shan, S., Yang, R., Gai, X. (2016). Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol. *Bioresour. Technol.*, 207:379-386. <https://doi: 10.1016 / j.biortech.2016.02.012>
- Li, Z., Sellaoui, L., Dotto, G. L., Lamine, A. B., Bonilla- Petriciolet, A., Hanafy, H., Belmabrouk, H., Netto, M. S., Erto, A. (2019). Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan/polyamide nanofibers via advanced statistical physics model. *Journal of Molecular Liquids*, 285:165-170. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.091>
- Liu, C., Mao, H., Zheng, J., Zhang, S. (2005). Tight ultrafiltration membrane: Preparation and characterization of thermally resistant carboxylated cardo poly (arylene ether ketone)s (PAEK-COOH) tight ultrafiltration membrane for dye removal. *J. Membr. Sci.*, 530: (1-10). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.005>
- Mangat, C. K., Kaur, S. (2014). Efficient removal and separation of anionic dyes from aqueous medium by the application of reverse micelles of cationic surfactants. *Desalin. Water. Treat.*, 52: (19-21) 3555-3563. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803656>
- Mechi, N., Ben Khemis, I., Dotto, G. L., Franco, D., Sellaoui, L., Ben, A. (2019). Lamine, Investigation of the adsorption mechanism of methylene blue (MB) on Cortaderia selloana flower spikes (FSs) and on Cortaderia selloana flower spikes derived carbon fibers (CFs)," *J. Mol. Liq.*, 280: 268-273. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.024>
- Mondal, D. K., Nandi, B. K., Purkait, M. K. (2013). Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering I*: 891-898. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.034>
- Nataraj, S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi, T. M. (2009). Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*, 249: (1) 12-17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.008>
- Ofomaja, A. E., Ho, Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments* 74: 60-66. <https://doi:10.1016/j.dyepig.2006.01.014>

- Pang, X., Sellaoui, L., Franco, D., Dotto, G. L., Georjin, J., Bajahzar, A., Belmabrouk, H., Ben Lamine, A., Bonilla-Petriciolet, A., Li, Z. (2019). Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. *Chemical Engineering Journal*, 378:122101, <https://doi:10.1016/j.cej.2019.122101>
- Prado, A. G. S., Torres, J. D., Faria, E. A., Dias, S. C. L.(2004). Comparative Adsorption Studies Of Indigo Carmine Dye on Chitin And Chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 43-47. <https://doi:10.1016/j.jcis.2004.04.056>
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N., Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem. Eng. J.*, 306;1116-1137. <https://doi:10.1016/j.cej.2016.08.053>
- Sulak, M. T., Demirbas E., Kobya, M. (2006). Removal of astrazon yellow 7gl from chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*. 39: 693-702.
- Tsai, T., Lai, C. W., Su, T. Y. (2005). Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 134:(1-3)169-175. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.055>
- Vadivelan, V., Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, Kinetics, Mechanism and Process Design for The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. *J. Colloid Interf (Sci)*, 286: (1) 90-100. <https://doi:10.1016/j.jcis.2005.01.007>
- Weber, W. J., Morris, J. C. (1963). Preliminary appraisal of advanced waste treatment processes. *Water Pollut. (Res)*. 2: 231-24.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., Mc Kay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39:(6) 693-702. [https://doi:10.1016/S0032-9592\(03\)00152-3](https://doi:10.1016/S0032-9592(03)00152-3)
- Xiao, J., Lv, W., Xie, Z., Tan, Y., Song, Y., Zheng, Q. (2016). Environmentally friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes via π - π interactions. *J. Mater. Chem. A*, 4:12126-12135. <https://doi.org/10.1039/c6ta04119a>
- Xiong, L., Yang, Y., Mai, J., Sun, W., Zhang, C., Wei, C. D., Chen Q., Ni, J. (2010). Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 156:(2) 313-320. <https://doi:10.1016/j.cej.2009.10.023>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid. Interface*, 209:172-184. <https://doi:10.1016/j.jcis.2014.04.002>
- Yazidi, A., Sellaoui, L., Dotto, G. L., Bonilla-Petriciolet, A., Fröhlich, A.C., Lamin, A.B. (2019). Monolayer and multilayer adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: application of advanced statistical physics models. *J. Mol. Liq.*, 283: 276-286. doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.101
- Yazidi, A., Atrous, M., EdiSoetaredjo, F., Sellaoui, L., Ismadji, S., Erto, A., Bonilla-Petriciolet, A., Luiz Dotto, G., Ben Lamine, A. (2020). Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: experimental study and modeling analysis. *Chem. Eng. J.*, 379: 122320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122320>