

Atıf İçin: Aydın Ö, Karabulut A F, 2022. Beyaz Şapkalı Mantardan (*Agaricus Bisporus*) Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon ile Metilen Violet Giderimi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1413- 1425.

To Cite: Aydın Ö, Karabulut A F, 2022. Methylene Violet Removal by Adsorption from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Produced from White Cap Mushroom (*Agaricus Bisporus*). Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1413- 1425.

Beyaz Şapkalı Mantardan (*Agaricus Bisporus*) Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon ile Metilen Violet Giderimi

Özkan AYDIN^{1*}, Ahmet Fırat KARABULUT¹

ÖZET: Bu çalışmada beyaz şapkalı kültür mantarından (*Agaricus bisporus*) üretilen aktif karbonun (AC), atık suların ıslahındaki potansiyelini ortaya koymak amacıyla metilen violet 2B (MV 2B) giderimindeki adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Aktifleştirme prosesi, potasyum hidroksit (KOH) varlığında kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak, tüp fırında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon olayını önemli ölçüde etkileyen pH, sıcaklık, başlangıç MV 2B çözelti konsantrasyonu ve adsorban miktarı parametreleri incelenmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen veriler kullanılarak termodinamik, izoterm ve kinetik analizler yapılmıştır. Elde edilen pozitif entalpi (ΔH^0) ($30.658 \text{ kJ mol}^{-1}$) değerinden işlemin endotermik olduğu ve negatif Gibbs serbestlik enerjisi (ΔG^0) değerlerinden fiziksel bir adsorpsiyon işlemi meydana geldiği anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi izoterm analizlerine göre Langmuir izoterm modeline ($R^2 = 0.98989$) daha uygun olduğu, kinetik analize göre ise yalancı ikinci mertebe reaksiyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Elde edilen AC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin $303.030 \text{ mg g}^{-1}$ ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi ile yüzey alanının $1741.690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, beyaz şapkalı mantar, metilen violet 2B, kinetik analiz izotermi

Methylene Violet Removal by Adsorption from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Produced from White Cap Mushroom (*Agaricus Bisporus*)

ABSTRACT: In this study, the adsorption performance of activated carbon (AC) produced from the white cap mushroom (*Agaricus bisporus*) in methylene violet 2B (MV 2B) removal was investigated in order to reveal its potential in wastewater treatment. The activation process was carried out in a nitrogen atmosphere in a tubular furnace using the chemical activation method in the presence of potassium hydroxide (KOH). The parameters of pH, temperature, initial MV 2B solution concentration and amount of adsorbent, which significantly affect the adsorption process, were investigated. Thermodynamic, isotherm and kinetic analyzes were carried out using the data obtained from the experimental results. It is understood that obtained positive value of entalpy (ΔH^0) ($30.658 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicates that the process is endothermic and the numerical value of Gibbs free energy (ΔG^0) indicates that a physical adsorption process has taken place. It was determined that the adsorption process was more suitable for Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.98989$) according to isotherm analysis, and it was controlled by pseudo-second-order reaction according to kinetic analysis. The maximum adsorption capacity of the obtained AC was determined as $303.030 \text{ mg g}^{-1}$ and the surface area was determined as $1741.690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ by Brunauer–Emmett–Teller (BET) method.

Keywords: Adsorption, activated carbon, white cap mushroom, methylene violet 2B, kinetic analysis isotherms

¹ Özkan AYDIN ([Orcid ID: 0000-0001-8273-4304](https://orcid.org/0000-0001-8273-4304)), Ahmet Fırat KARABULUT ([Orcid ID: 0000-0002-6208-7127](https://orcid.org/0000-0002-6208-7127)), Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özkan AYDIN, e-mail: ozkanaydin@osmaniye.edu.tr

GİRİŞ

Endüstriyel atıklar, arıtma işlemlerine tabi tutulmadan deşarj edilirse çevre açısından geri dönülemez hasarlara sebep olabilmektedir. Krom, arsenik, bakır, kadmiyum, nikel, çinko, kurşun ve civa gibi ağır metaller (Peng et al., 2012) ve rhodamine B, orange G, methylene blue ve methyl violet 2B (MV 2B) gibi tekstil kimyasalları ve boyar maddeler (Abbas et al., 2018; Gunay Gurer et al., 2021; Imam et al., 2021; Liang et al., 2021) bu atıkların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Atıklardaki ağır metaller, insan vücuduna gastrointestinal sistem, deri veya solunum yoluyla girebilmektedir. Bu metaller serbest tiyollere veya diğer fonksiyonel gruplara bağlanarak, amino asit yan zincirlerinin oksidasyonunu katalize ederek, protein katlanmasını bozarak ve/veya proteinlerin yerini alarak doğal proteinlerin fonksiyonlarının bozulmasına neden olabilmektedir (Witkowska et al., 2021). Buna ek olarak tekstil boya deşarj edildikleri sulu ortamda biyokimyasal ve kimyasal oksijen ihtiyacını artırarak, su altı bitkilerinin fotosentez kapasitesini düşürür, büyümesini engeller. Biyolojik yapıların bünyesinde bulunan bu kimyasallar toksisite, mutajenite ve kanserojen etki gösterme potansiyeli taşır ve su kütlelerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini bozar (Al-Tohamy et al., 2022). Bu nedenle bahsi geçen kirleticilerin atık sularından giderilmesi yaşanabilir bir doğa için kaçınılmazdır. Tekstil boya içerisinde MV 2B boyar maddesi önemli bir yer tutmaktadır. Bu boyar madde hem insanlar hem de sudaki mikroorganizmalar için zararlı olan önemli bir kirleticidir (Al-Zaban et al., 2022).

Aktif karbonlar (AC), sahip oldukları gözenekli yapılarından dolayı atık su arıtma işlemlerinde, iyon giderme proseslerinde, havanın saflaştırılmasında ve enerji depolama sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Heidarinejad et al., 2020). Gözenek yapıları ve birim kütle başına yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları, bu materyalleri adsorpsiyon için oldukça elverişli hale getirmektedir.

AC'ler biyo-kütle temelli ürünlerdir ve biyo-kütlelerin çoğunluğunu tarımsal atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklardan AC elde etmek için fiziksel ve kimyasal (Heidarinejad, 2020) olmak üzere farklı aktifleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu işlemler hidrotermal yöntemle ya da direkt inert gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklarda piroliz işlemi ile yapılmaktadır (Hu et al., 2021; Liang, 2021; Meenatchi et al., 2021; Thongpat et al., 2021). Literatürde yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında sıklıkla NaOH, KOH, ZnCl₂, H₃PO₄, K₂CO₃ ve Na₂SO₃ gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Oginni et al., 2019; Heidarinejad, 2020; Alfatah et al., 2021; Desa et al., 2021; Jawad et al., 2021; Liadi et al., 2021). Farklı üretim prosesleri kullanılarak elde edilen AC'lerin gözenek yapıları, çapları ve yapıdaki fonksiyonel grupları da birbirinden oldukça farklıdır. Bu yüzden AC'lerin adsorpsiyon yetenekleri de farklılık göstermektedir. Yapılan bazı çalışmalarda yüzey alanı ve verim açısından KOH ile aktifleştirme, çeşitli uygulamalarda sodyum hidroksitten daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Heidarinejad, 2020).

Kültür mantarı yetiştiriciliğinde popüler olan beyaz şapkalı mantarın dünya genelinde sürekli artan miktarda üretimi söz konusudur. Bu üretim, beraberinde büyük miktarda misel ve sap gibi atıkları da meydana getirmektedir (Lazarotto et al., 2021). Bu atıkların AC gibi faydalı bir ürüne dönüştürülmesi ülke ve dünya ekonomisi açısından oldukça değerlidir.

Bu çalışmada AC elde etmek için biyo-malzeme olarak beyaz şapkalı mantar kullanılmıştır. Aktivasyon işleminden kaynaklanan gözenek yapılarındaki değişiklikler, azot (N₂) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BET cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra alınan SEM görüntüleri ile yüzey karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Gözenek yapıları geliştirilen AC kullanılarak sulu ortamdan MV 2B giderimi çalışılmış ve beyaz şapkalı kültür mantarından üretilen AC'nin adsorpsiyon açısından etkinliği belirlenmiştir.

MATERYAL ve METOT

Materyaller

Kurutulmuş ve öğütülmüş beyaz mantarın tozu ile H₂SO₄ (%98.0'lik, Merck) çözeltisi karıştırılmış ve biyo-karbon elde edilmiştir. Sonrasında ise AC üretiminde hazırlanan biyo karbon (BC) ile KOH (% 99.9 lik, Merck) katısı karıştırılarak AC elde edilmiştir. BC eldesinde, karışımı 24 saat süreyle 200 °C'de tutmak için (Mommert UNB 500) etüv tipi fırın, inert ortamda 800°C sıcaklık ortamı oluşturarak AC elde etmek için boru tipi kül fırını (Protherm) kullanılmıştır. İyi bir KOH ve BC karışımı sağlamak için üç boyutlu, yüksek enerji çarpımlı bir bilyalı değirmen (Optosense 3D Ball Mill) kullanılmıştır. Adsorbat olarak MV 2B (C₂₄H₂₈N₃Cl, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözelti pH'leri 0.01M HCl ve 0.01M NaOH ile ayarlandı ve ayarlamak için WTW 330 i pH metre kullanılmıştır.

Aktif Karbon Hazırlanması

Aktif karbon hazırlanmasında, biyo-kütle olarak beyaz şapkali mantar (*Agaricus bisporus*, AB) kullanılmıştır. Aktifleştirme prosesi, önce BC elde edilmesi ve ardından bu malzemenin KOH ile aktifleştirilmesi olmak üzere iki aşamada yapıldı. Türkiye de Akdeniz bölgesinde yer alan Osmaniye ilinden toplanan AB'ler temizlendi, yıkandı ve kurutuldu. Ardından mekanik öğütücüde öğütüldü ve 125 µm elek ile elendi. Elek altı numuneler AC üretiminde kullanıldı. 4 g AB numunesi ve 60 ml %1'lik (w/w) H₂SO₄ çözeltisi ağzı kapalı yüksek basınca dayanıklı bir kap içerisine konularak 200 °C de 24 saat etüvde bekletildi. Elde edilen BC süzüldü, saf su ile yıkandı ve 105 °C'de 2 saat kurutuldu. Daha sonra BC / KOH oranı, 1/4 olacak şekilde karışım hazırlandı, üç boyutlu bilyalı bir karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı ve borusal bir fırın içerisinde azot atmosferinde 800 °C'de 1 saat bekletildi. Oda sıcaklığına soğutulan malzeme, saf su ile 2 defa yıkandı ve süzülerek tekrar ve 105 °C'de 2 saat kurutuldu. Başlangıçta, 16 g ham AB numunesinden 0.66270 g AC elde edilmiştir. Buna göre %4.15 verim ile AC elde edilmiştir. Literatürde, kullanılan başlangıç materyali ve aktifleştirme ajanlarına ve yöntemlerine göre yaklaşık %8.2 - 80 civarında değişmektedir (Heidarinejad at al. 2020).

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, kesikli sistemde, sabit karıştırma hızında ve 150 dakika deney sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 100 ml'lik konsantrasyonu bilinen MV 2B çözeltisi içine belli bir tartımda AC ilave edilerek zamanla konsantrasyon değişimi takip edilerek uygulanan parametrenin etkisi gözlemlenmiştir. Çözeltilerdeki MV 2B tayini için UV spektrofotometre (T80+, PG instruments) cihazı kullanıldı ve 583 nm dalga boyunda konsantrasyon tayini yapıldı. Bu çalışmalarda, başlangıç çözelti pH'sinin etkisi (pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10), başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi (50, 100, 150 ve 200 ppm), sıcaklığın etkisi (25, 30, 35 ve 40 °C) ve adsorbent miktarının etkisi (0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 g) incelenmiştir. Bu deneysel parametreler kullanılarak izoterm analiz, termodinamik analiz ve kinetik analizler yapılmıştır. Giderim (%) için Eşitlik 1, dengedeki adsorpsiyon kapasitesi için Eşitlik 2 ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

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

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} V \quad (3)$$

Burada q_t ve q_e , sırasıyla herhangi bir zaman ve dengede (mg g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesidir; V , MV 2B sulu çözeltisinin (L) hacmidir; M , adsorban miktarıdır (g); C_0 başlangıç MV 2B konsantrasyonudur (mg L^{-1}); C_t ve C_e , MV 2B' nin herhangi bir zaman ve denge konsantrasyonlarıdır (mg L^{-1}).

Termodinamik, Kinetik ve İzoterm Analizleri

Termodinamik analiz, diğer özellikler sabit tutularak (optimize edilen pH 4'te, başlangıç MV 2B konsantrasyonu 100 ppm ve adsorbent miktarı 0.02g) farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35 ve 40 °C) çalışıldı. Eşitlik 4 kullanılarak ΔG^0 , Eşitlik 5 (Van't Hoff eşitliği) ve 6 kullanılarak, ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri hesaplanmıştır (Al-Zaban, 2022).

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_D \quad (4)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

Burada K_D denge sabiti, T sıcaklıktır (K) ve R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) evrensel gaz sabitidir. ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri Eşitlik 5 kullanılarak, $\ln K_D - 1/T$ grafiğinde elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır.

Literatürde adsorpsiyon kinetiği için birçok kinetik model kullanılmaktadır. Bu çalışmada yalancı birinci dereceden (Eşitlik 7), yalancı ikinci dereceden (Eşitlik 8), Elovich (Eşitlik 9) ve tanecik içi difüzyon (Eşitlik 10) modelleri kullanıldı.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha + \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

$$q_t = K_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (10)$$

Burada k_1 (min^{-1}) ve k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$) sırasıyla yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız sabitleridir. α ($\text{mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$) ve β (g mg^{-1}) Elovich sabitleridir. K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) partikül içi difüzyon hız sabitidir ve C (mg g^{-1}) sınır tabaka kalınlığı ile karakterize edilen bir sabitidir (Karaçetin et al., 2014; Massoudinejad et al., 2015; Kermani et al., 2017).

AC'nin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için Freundlich (Eq. 11), Langmuir (Eq. 12), Temkin (Eq. 13) ve Dubinin ve Radushkevich (D-R) (Eq. 14) izoterm modelleri kullanıldı (Bhowmik et al., 2016; Kenawy et al., 2018).

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \left(\frac{1}{n_F}\right) \log(C_e) \quad (11)$$

$$\left(\frac{1}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{q_{max} \times K_L} \times \frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_{max}}, R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (13)$$

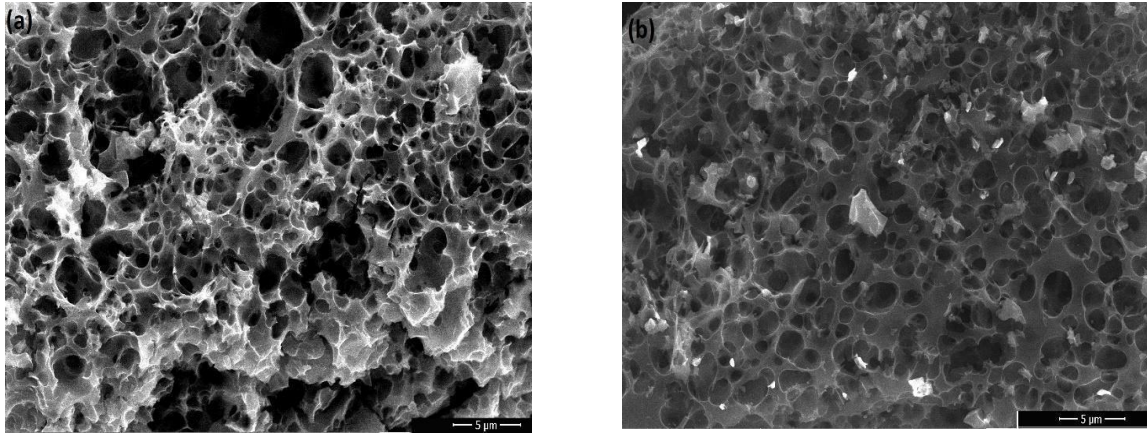
$$\ln q_e = \ln q_M - K_{DR} \varepsilon^2, \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (14)$$

K_F , adsorban kapasitesini gösteren Freundlich sabitidir; n_F , adsorpsiyon yoğunluğunun bir sabitidir; K_L , bağlanma enerjisini ($L \text{ mg}^{-1}$) temsil eden Langmuir izoterm sabitidir; R_L , Langmuir izotermi için adsorpsiyon durumu hakkında bir faktörü belirtir, q_{max} maksimum tek katmanlı kapsama kapasitesidir (mg g^{-1}); A_T , Temkin izotermi ($L \text{ g}^{-1}$) için denge bağlanma sabitidir; b_T Temkin izotermi için sabittir. K_{DR} , Dubinin ve Radushkevich denklemi için izoterm sabitidir, ε , Dubinin ve Radushkevich izoterm sabitidir (Ahmad et al., 2012; Dada et al., 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüzey Karakterizasyonu

AB kullanılarak elde edilen AC'nin yüzey karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopi (SEM) kullanılmıştır. Bunun için AC yüzeyi 10.0 kX büyütme ile adsorpsiyon işleminden önce (Şekil 1a) ve sonra (Şekil 1b) SEM ile görüntülenmiş ve yüzey görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.



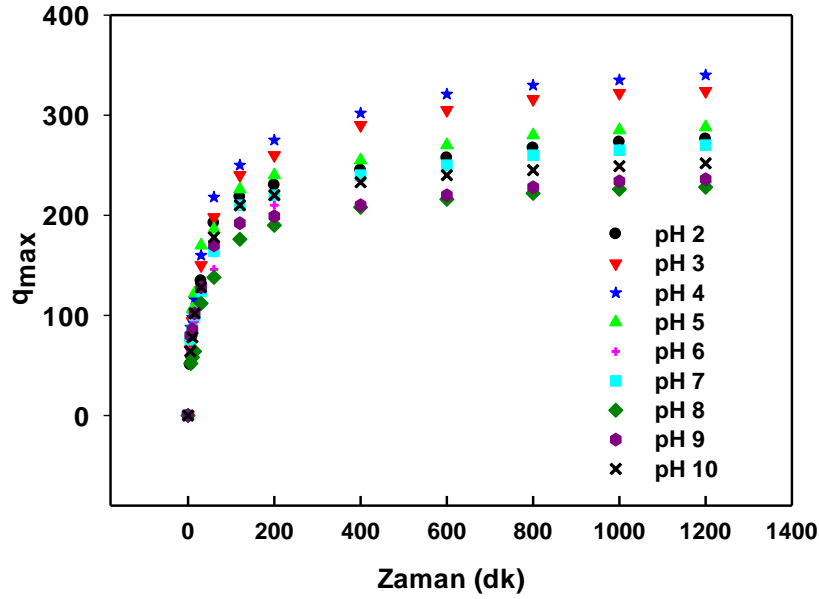
Şekil 1. AB kullanılarak elde edilen AC'nin adsorpsiyondan önce (a) ve sonra (b) 10kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri

Şekil 1a'da porlu ve oldukça geniş bir yüzey alanına sahip bir AC yapısı görülmektedir. Şekil 1b'de ise adsorpsiyondan sonra AC üzerinde adsorbe olmuş MV 2B kristalleri görülmektedir.

Elde edilen AC'nin yüzey alanı, BET cihazında (NOVA touch 4LX), azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yapılarak tespit edildi. Bu analize göre elde edilen AC'nin yüzey alanı $1741.69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlendi.

pH Etkisi

Çözelti pH'si, adsorpsiyon proseslerinde başlıca değişkenlerden biridir. MV 2B'nin AC ile adsorpsiyonunda pH'nin etkisini incelemek amacıyla, farklı başlangıç çözelti pH değerlerinde (pH 2-10) çalışıldı. Bunun için sabit 250 rpm karıştırma hızında, 25 °C çözelti sıcaklığı, 100 ml'lik 100 ppm MV 2B çözelti konsantrasyonu ve 0.02 g AC miktarı alınarak farklı başlangıç pH'lerinin giderime etkisi incelenmiştir. Çözelti pH'leri 0,01M NaOH ve 0,01M HCl kullanılarak ayarlandı. pH'ye bağlı olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi Şekil 2'de verilmektedir.

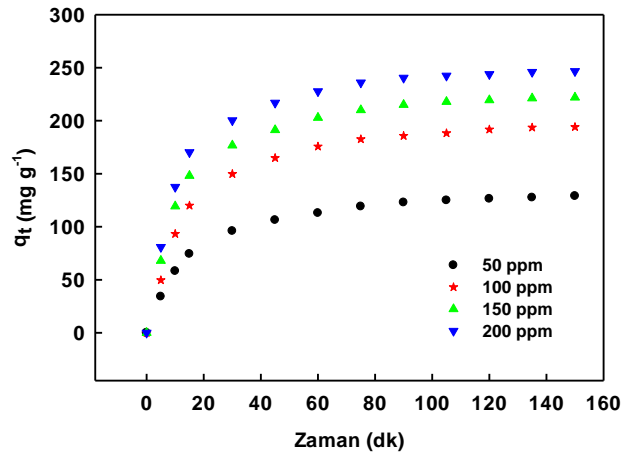


Şekil 2. Başlangıç pH değerinin giderim üzerine etkisi

Şekil 2 incelendiğinde, zamanla maksimum adsorpsiyon kapasitesi değişiminin en iyi performansı pH 4'te elde edilmiş ve diğer deneylerde pH 4 ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde AB'den elde edilen aktif karbon kullanılarak yapılan deneylerde de en iyi adsorpsiyon veriminin pH 4'te elde edildiği bildirilmiştir (Lazarotto et al., 2021).

Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, kütle transferine neden olan konsantrasyon farkının büyümesine neden olacağından dolayı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biridir. Bu etkinin belirlenebilmesi için sabit karıştırma hızında, 25 °C çözelti sıcaklığı, 100 ml MV 2B çözelti hacmi, 0.02 g AC miktarı ve pH 4 ayarlanarak 4 farklı başlangıç konsantrasyonu (50, 100, 150 ve 200 ppm) için adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 3'de verilmiştir.



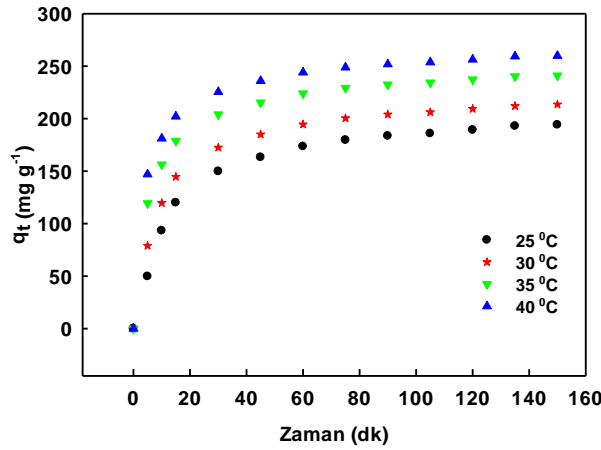
Şekil 3. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 3'de başlangıç konsantrasyon değerleri arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düzenli olarak artmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Bunun nedeni, adsorpsiyon prosesinin kütle transfer mekanizması ile yürüyor olması ve bu transfere sebep olan itici güç olan adsorbat/adsorban konsantrasyon gradyanının artmış olmasıdır (Lazarotto, at al., 2021). Bazı çalışmalarda başlangıç konsantrasyonu artırmaya devam edilmesi halinde giderim veriminin, gözeneklerin tıkanması sebebiyle düştüğü bildirilmiştir (Mehr et al., 2020; Al-Zaban, 2022). Mevcut

çalışmada, çalışma aralığında böyle bir durum tespit edilmemiştir. 100, 150 ve 200 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonlarında giderim performanslarının birbirinin paraleli şeklinde olması nedeniyle 100 ppm başlangıç konsantrasyon değeri ile çalışmalara devam edilmiştir.

Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, adsorpsiyon kinetiğini etkilediğinden dolayı önemli bir parametredir. Bu etkinin belirlenmesi için, sabit karıştırma hızı, toplam çözelti hacmi 100 ml, başlangıç konsantrasyonu 100 ppm, pH 4 ve 0.02g AC alınarak deneyler 4 farklı sıcaklıkta (25, 30, 35 ve 40 °C) yapılmıştır. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi Şekil 4'te verilmiştir.



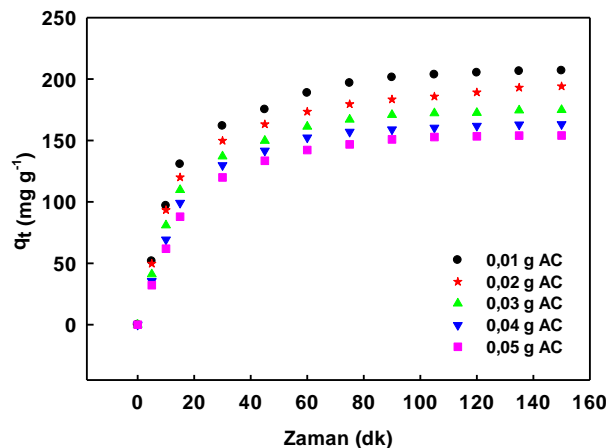
Şekil 4. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 4 incelendiğinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinde de düzgün bir artış olduğu görülmektedir.

MV 2B gideriminin daha yüksek sıcaklıklarla artmasının bu işlemin endotermik doğasını ortaya koyduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Bu fenomen şu şekilde açıklanabilir; artan sıcaklıkla MV 2B moleküllerinin dış sınır tabakasına doğru difüzyonu artar veya yüksek sıcaklıklar adsorbat iyonlarının gözeneklere partikül içi difüzyonunu artırır (Peng et al., 2012).

Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının etkisinin incelenmesinde, sabit karıştırma hızı, 25 °C sıcaklık, 100ml çözelti hacmi ve 100 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonu, pH 4'de farklı adsorbent miktarlarının (0.01, 0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 g) etkisi incelenmiştir. Adsorbent miktarının, adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi Şekil 5'te verilmiştir.

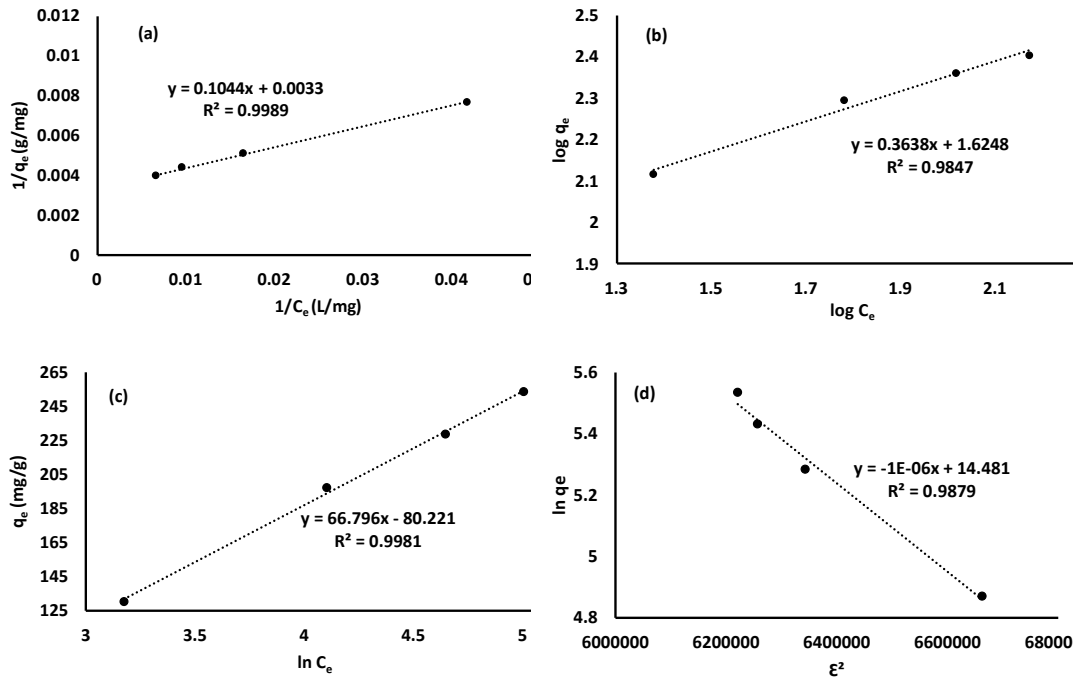


Şekil 5. Adsorbent miktarının, adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Şekil 5'ten görülmektedir ki, adsorbent miktarını artırmak adsorpsiyon hızını artırırken, herhangi bir andaki adsorpsiyon kapasitesini (q_t) azaltmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü q_t hesaplanırken formüldeki M değerindeki artış ve artan adsorbent miktarlarındaki C_t değerlerindeki azalmadan daha fazla etkilemektedir.

İzoterm Analizi

Adsorpsiyon denge izotermi, adsorbentin, adsorpsiyon kapasitesi ile belirli bir sıcaklıkta sulu bir ortamdaki adsorbat konsantrasyonu arasındaki etkileşimi açıklamak için kullanılır. İzoterm analizlerinde Eşitlik 2, 3, 11, 12, 13 ve 14 kullanılarak, Langmuir (6a), Freundlich (6b), Temkin (6c) ve Dubinin-Radushkevich (6d) modelleri Şekil 6'da grafik edilmiştir.



Şekil 6. AB'den elde edilen AC üzerine MV 2B adsorpsiyonu için Langmuir (6a), Freundlich (6b), Temkin (6c), ve Dubinin-Radushkevich (6d) izoterm modelleri

Şekil 6'da verilen kinetik veriler incelendiğinde, Langmuir, Freundlich, Temkin, ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri için katsayılar Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. AB'den elde edilen AC üzerine MV 2B adsorpsiyonu için izoterm analizi

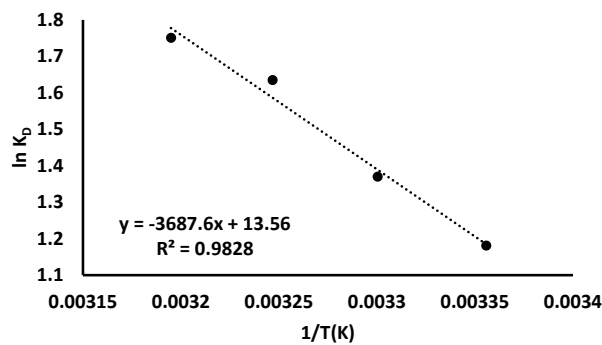
İzoterm modelleri	İzoterm sabitleri			
Langmuir	q_m	K_L	R^2	R_L
	($mg\ g^{-1}$)	($L\ mg^{-1}$)		
	303.0303	0.0316	0.9989	0.2403
Freundlich	K_F	n	R^2	
	($mg\ g^{-1}$) ($L\ mg^{-1}$) ^{1/n}	($g\ L^{-1}$)		
	42.1502	2.7487	0.9847	
Temkin	B_T	A_T	R^2	
	($J\ mol^{-1}$)	($L\ mg^{-1}$)		
	66.7960	0.3008	0.9981	
Dubinin-Radushkevich	q_m	K_{DR}	R^2	E
	($mg\ g^{-1}$)	($mol^2\ j^{-2}$)		($kJ\ mol^{-1}$)
	1945442	0.000001	0.9874	707.1068

Grafiklerde R^2 değeri en yüksek çıkan Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon için en uygun modeldir. Bu modele göre AB'den elde edilen AC üzerine MV 2B adsorpsiyonu, homojen por dağılımına sahip tek tabakalı bir adsorpsiyona işaret eder ve adsorpsiyon için maksimum tek katmanlı

kapsama kapasitesi (q_{max}), 303.03 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Literatürde, *Cystoseira tamariscifolia* (Al-Zaban, 2022) (q_{max} , 10 mg g⁻¹), *Artocarpus odoratissimus* (Kooh et al., 2017) (q_{max} , 263.7 mg g⁻¹), *Nepenthes rafflesiana* (Kooh et al., 2017) (q_{max} , 288.7 mg g⁻¹) ve oak wood (Foroutan et al., 2022) (q_{max} , 37.05 mg g⁻¹) gibi bazı biyo kütleler için MV 2B giderimi çalışılmıştır. Literatürle karşılaştırıldığında oldukça iyi bir sonuç elde edilmiştir.

Termodinamik Analiz

Adsorpsiyonun doğası termodinamik parametrelerin değerlendirilmesi ile belirlenir. Termodinamik olasılık ve sürecin kendiliğinden olup olmaması, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) hesaplanarak belirlenebilir (Sharma et al., 2021). Van't Hoff eşitliği (Eşitlik 5) kullanılarak Şekil 7'de verilen grafik elde edilmiştir.



Şekil 7. Van't Hoff eşitliği kullanılarak elde edilen grafik

Elde edilen doğrunun eğiminden entalpi değişimi, kayma değerinden entropi değişimi hesaplanmıştır. Buna göre elde edilen termodinamik sabitler Tablo 2'de verilmektedir.

Table 2. Termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔH^0 (J mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
298			-8 073.74	
303	30 658.71	112.73	-9 918.74	0.9828
308			-13 137.68	
313			-14 995.41	

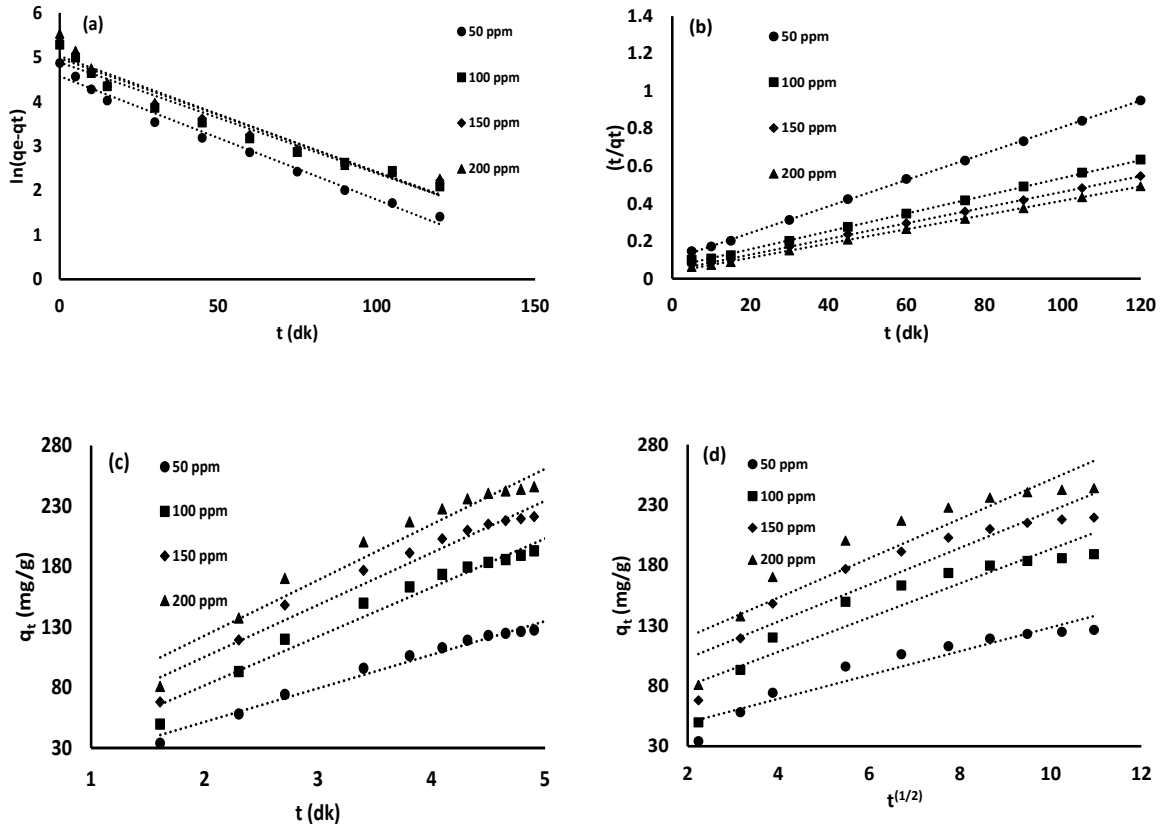
ΔG^0 , 'nin negatif değerleri, MV 2B'nin AC tarafından kendiliğinden adsorpsiyonunu ortaya koymaktadır (Sharma, 2021). ΔH^0 (30.658 kJ mol⁻¹)'in pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir adsorpsiyon süreci gösterdiğini yansıtır (Hou et al., 2012). ΔS^0 (0.113 kJ mol⁻¹) ve ΔH^0 'nin pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun afinitesini yansıtır ve muhtemelen proses entalpi değişikliğinden ziyade bir entropi etkisi ile yönetildiğini göstermektedir (Adeogun et al., 2018). Literatürde adsorpsiyon işleminin ΔG^0 değeri -80 ile -400 kJ mol⁻¹ arasında ise kimyasal adsorpsiyon, -20 ile 0 kJ mol⁻¹ arasında ise fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır (Reffas et al., 2016). Bu çalışmada ΔG^0 değeri -8.073 – -14.995 kJ mol⁻¹ K⁻¹ aralığındadır. Bu değerler, prosesin fiziksel adsorpsiyon ile yürüdüğünü işaret etmektedir.

Kinetik Analiz

Kinetik modeller kullanılarak adsorpsiyon hızı, proses modeli ve adsorban/adsorbat arasındaki etkileşim değerlendirilmektedir. Aynı zamanda kinetik analiz kullanılarak adsorpsiyon işleminin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu analiz edilmektedir. Kinetik çalışma, giderim yapılacak madde (MV 2B) ve adsorban (AC) arasındaki temas süresi ilişkisi kullanılarak yapılmaktadır. Eşitlik 7, 8, 9 ve 10 kullanılarak sırasıyla Yalancı birinci dereceden (Şekil 8(a)), yalancı ikinci dereceden (Şekil 8(b)),

Beyaz Şapkalı Mantardan (*Agaricus Bisporus*) Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon ile Metilen Violet Giderimi

Elovich (Şekil 8(c)) ve tanecik içi difüzyon (Şekil 8(d)) modelleri için kinetik analiz grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 8. Yalancı birinci dereceden (a), yalancı ikinci dereceden (b), Elovich (c) ve tanecik içi difüzyon (d) modelleri için kinetik analiz grafikleri

Şekil 8’de verilen grafikler kullanılarak yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve tanecik içi difüzyon modelleri için denklem sabitleri hesaplandı ve Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3’de verilen modeller arasında R^2 değeri en yüksek olan model yalancı ikinci dereceden modeldir ($R^2 = 0.9998$). MV 2B boyar maddesinin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği izlediğinden, sınır tabakası direncinin hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermektedir (Xiong et al., 2010).

Table 3. Kinetik model sabitleri

Kinetik Modeller	Kinetik sabitler			
Yalancı birinci derece modeli	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1}) (experimental)
50 mg L^{-1}	-0.0278	96.98	0.984	130.42
100 mg L^{-1}	-0.025	132.35	0.9567	197.29
150 mg L^{-1}	-0.0255	144.92	0.953	228.73
200 mg L^{-1}	-0.0261	152.78	0.9421	253.57
Yalancı ikinci derece modeli	$K_2 \cdot 10^4$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1}) (experimental)
100 mg L^{-1}	4.9	140.84	0.9998	130.42
150 mg L^{-1}	3.5	212.76	0.9994	197.29
200 mg L^{-1}	3.9	238.09	0.9997	228.73
250 mg L^{-1}	4.0	263.15	0.9998	253.57
Elovich modeli	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (mg g^{-1})	R^2	
100 mg L^{-1}	21.06	0.040	0.9812	
150 mg L^{-1}	41.34	0.024	0.9658	
200 mg L^{-1}	67.34	0.023	0.9568	
250 mg L^{-1}	90.04	0.021	0.9475	

Table 3. devamı

Tanecik içi difüzyon modeli	K_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R ²
100 mg L ⁻¹	9.8573	29.924	0.9072
150 mg L ⁻¹	14.163	51.667	0.8666
200 mg L ⁻¹	15.234	72.449	0.8616
250 mg L ⁻¹	16.300	87.897	0.8470

SONUÇ

Bu çalışmada, tarımsal bir ürün olan beyaz şapkalı mantar kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile AC elde edildi. Yüze karakterizasyonu SEM cihazı kullanılarak yapıldı. Oldukça porlu ve geniş bir yüzey alanına sahip (1741.69 m² g⁻¹) AC elde edildi. Bu AC'nin, endüstriyel bir atık olan MV 2B adsorpsiyonu için performansı incelendi. Deneysel parametreler kullanılarak izoterm analizi, kinetik analiz ve termodinamik analizler yapıldı. İzoterm analizinde, adsorpsiyon işlemlerinde sıklıkla kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin, ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanıldı ve bu modeller içerisinde adsorpsiyon prosesini en iyi temsil eden model Langmuir izotermi (R²=0.9989) olduğu belirlenmiştir. Termodinamik analizlerde ΔH^0 (30.658 kJ mol⁻¹)'in pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. ΔS^0 (0.113 kJ mol⁻¹) ve ΔH^0 'nin pozitif değeri, MV 2B'nin AC tarafından adsorpsiyonunun afinitesini yansıtır ve muhtemelen proses entalpi değişikliğinden ziyade bir entropi etkisi ile yönetildiğini göstermektedir ve ΔG^0 değeri -8.073 – -14.995 kJ mol⁻¹ K⁻¹ aralığında olması, prosesin fiziksel adsorpsiyon ile yürüdüğünü göstermektedir. Kinetik analizlerde, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanıldı ve bu adsorpsiyon prosesini en iyi tanımlayan kinetik modelin yalancı ikinci dereceden bir model olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi ve Atatürk Üniversitesi'ne laboratuvar ve analiz işlemlerinde verdikleri hizmetten dolayı teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abbas SH, Kamar F ,Hossien Y, 2018. Adsorption of methyl violet 2B dye from aqueous solutions onto waste of Banana peel using fixed-bed column. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 9: 2094.
- Adeogun AI, Ofudje EA, Idowu MA, Kareem SO, Vahidhabanu S ,Babu BR, 2018. Biowaste-derived hydroxyapatite for effective removal of reactive yellow 4 dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *ACS omega*, 3(2): 1991-2000.
- Ahmad M, Lee SS, Dou X, Mohan D, Sung J-K, Yang JE ,Ok YS, 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118: 536-544.
- Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KM, Mahmoud YA-G, Elsamahy T, Jiao H, Fu Y, Sun J, 2022. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231: 113160.

- Al-Zaban MI, Alharbi NK, Albarakaty FM, Alharthi S, Hassan SH, Fawzy MA, 2022. Experimental Modeling Investigations on the Biosorption of Methyl Violet 2B Dye by the Brown Seaweed *Cystoseira tamariscifolia*. *Sustainability*, 14(9): 5285.
- Alfatah T, Mistar EM, Supardan MD, 2021. Porous structure and adsorptive properties of activated carbon derived from *Bambusa vulgaris striata* by two-stage KOH/NaOH mixture activation for Hg²⁺ removal. *Journal of Water Process Engineering*, 43: 102294.
- Bhowmik K, Debnath A, Nath R, Das S, Chattopadhyay K, Saha B, 2016. Synthesis and characterization of mixed phase manganese ferrite and hausmannite magnetic nanoparticle as potential adsorbent for methyl orange from aqueous media: artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 219: 1010-1022.
- Dada A, Olalekan A, Olatunya A, Dada O, 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1): 38-45.
- Desa SS, Ishii T, Nueangnoraj K, 2021. Sulfur-Doped Carbons from Durian Peels, Their Surface Characteristics, and Electrochemical Behaviors. *ACS omega*, 6(38): 24902-24909.
- Foroutan R, Mohammadi R, Ahmadi A, Bikhabar G, Babaei F, Ramavandi B, 2022. Impact of ZnO and Fe₃O₄ magnetic nanoscale on the methyl violet 2B removal efficiency of the activated carbon oak wood. *Chemosphere*, 286: 131632.
- Gunay Gurer A, Aktas K, Ozkaleli Akcetin M, Erdem Unsar A, Asilturk M, 2021. Adsorption isotherms, thermodynamics, and kinetic modeling of methylene blue onto novel carbonaceous adsorbent derived from bitter orange peels. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(4): 1-17.
- Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, Javedan G, Ali I, Sillanpää M, 2020. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2): 393-415.
- Hou H, Zhou R, Wu P, Wu L, 2012. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *Chemical Engineering Journal*, 211: 336-342.
- Hu S-C, Cheng J, Wang W-P, Sun G-T, Hu L-L, Zhu M-Q, Huang X-H, 2021. Structural changes and electrochemical properties of lacquer wood activated carbon prepared by phosphoric acid-chemical activation for supercapacitor applications. *Renewable Energy*, 177: 82-94.
- Imam S, Muhammad AI, Babamale HF, Zango ZU, 2021. Removal of Orange G Dye from Aqueous Solution by Adsorption: A Short Review. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 9(1): 318-327.
- Jawad AH, Abdulhameed AS, Wilson LD, Syed-Hassan SSA, AlOthman ZA, Khan MR, 2021. High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32: 281-290.
- Karaçetin G, Sivrikaya S, Imamoğlu M, 2014. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110: 270-276.
- Kenawy E-R, Ghfar AA, Wabaidur SM, Khan MA, Siddiqui MR, AlOthman ZA, Alqadami AA, Hamid M, 2018. Cetyltrimethylammonium bromide intercalated and branched polyhydroxystyrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes. *Journal of Environmental Management*, 219: 285-293.
- Kermani M, Izanloo H, Kalantary RR, Barzaki HS, Kakavandi B, 2017. Study of the performances of low-cost adsorbents extracted from *Rosa damascena* in aqueous solutions decolorization. *Desalination and Water Treatment*, 80: 357-369.
- Kooh MRR, Dahri MK, Lim LB, 2017. Removal of the methyl violet 2B dye from aqueous solution using sustainable adsorbent *Artocarpus odoratissimus* stem axis. *Applied Water Science*, 7(7): 3573-3581.
- Kooh MRR, Dahri MK, Lim LBL, 2017. Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using *Nepenthes rafflesiana* pitcher and leaves. *Applied Water Science*, 7(7): 3859-3868.

- Lazarotto JS, da Boit Martinello K, Georgin J, Franco DS, Netto MS, Piccilli DG, Silva LF, Lima EC ,Dotto GL, 2021. Preparation of activated carbon from the residues of the mushroom (*Agaricus bisporus*) production chain for the adsorption of the 2, 4-dichlorophenoxyacetic herbicide. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6): 106843.
- Liadi MA, Mu'azu ND, Jarrah N, Zubair M, Alagha O, Al-Harhi MA ,Essa MH, 2021. Comparative performance study of ZnCl₂ and NaOH sludge based activated carbon for simultaneous aqueous uptake of phenolic compounds. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 101(14): 2428-2452.
- Liang Y, Huang G, Zhang Q, Yang Y, Zhou J ,Cai J, 2021. Hierarchical porous carbons from biowaste: Hydrothermal carbonization and high-performance for Rhodamine B adsorptive removal. Journal of Molecular Liquids, 330: 115580.
- Massoudinejad M, Asadi A, Vosoughi M, Gholami M ,Karami MA, 2015. A comprehensive study (kinetic, thermodynamic and equilibrium) of arsenic (V) adsorption using KMnO₄ modified clinoptilolite. Korean journal of chemical engineering, 32(10): 2078-2086.
- Meenatchi T, Priyanka V, Subadevi R, Liu W-R, Huang C-H ,Sivakumar M, 2021. Probe on hard carbon electrode derived from orange peel for energy storage application. Carbon letters, 31(5): 1033-1039.
- Al zaban H, Saffari J, Mohammadi S ,Shojaei S, 2020. The removal of methyl violet 2B dye using palm kernel activated carbon: thermodynamic and kinetics model. International Journal of Environmental Science and Technology, 17(3): 1773-1782.
- Oginni O, Singh K, Oporto G, Dawson-Andoh B, McDonald L ,Sabolsky E, 2019. Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics. Bioresource Technology Reports, 8: 100307.
- Peng L, Qin P, Lei M, Zeng Q, Song H, Yang J, Shao J, Liao B ,Gu J, 2012. Modifying Fe₃O₄ nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. Journal of Hazardous Materials, 209: 193-198.
- Reffas A, Bouguettoucha A, Chebli D ,Amrane A, 2016. Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes, wild carob. Desalination and Water Treatment, 57(21): 9859-9870.
- Sharma K, Sharma S, Sharma V, Mishra PK, Ekielski A, Sharma V ,Kumar V, 2021. Methylene blue dye adsorption from wastewater using hydroxyapatite/gold nanocomposite: Kinetic and thermodynamics studies. Nanomaterials, 11(6): 1403.
- Thongpat W, Taweekun J ,Maliwan K, 2021. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from rubberwood by chemical activation with KOH. Carbon letters, 31(5): 1079-1088.
- Witkowska D, Słowik J ,Chilicka K, 2021. Heavy metals and human health: Possible exposure pathways and the competition for protein binding sites. Molecules, 26(19): 6060.
- Xiong X-J, Meng X-J ,Zheng T-L, 2010. Biosorption of CI Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 175(1-3): 241-246.