

Tarımsal Atığın Boyar Madde Giderimindeki Etkisinin İncelenmesi

Muhammed ONAY^{1*}, Çiğdem SARICI ÖZDEMİR²

¹ Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Malatya, Türkiye

² Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

*¹ muhammed.onay@ozal.edu.tr, ² cigdem.ozdemir@inonu.edu.tr

(Geliş/Received: 03/08/2022;

Kabul/Accepted: 29/11/2022)

Öz: Bu çalışmada, tarımsal atık olarak ülkemizde çok miktarda bulunan fasulye kabuğunun metilen mavisi adsorpsiyonunda etkisi incelenmiştir. Adsorbanın yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacı ile XRD, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında metilen mavisi konsantrasyonunun, adsorban miktarının, sıcaklığın ve temas süresinin etkisi çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi tanımlayabilmek için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Avrami modelleri ile metilen mavisinin fasulye kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu kinetik açıdan değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen verilerin kullanılması ile hazırlanan izoterm grafikleri sonrasında Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisinin fasulye kabuğu ile adsorpsiyonunda kinetik çalışmalar sonrasında ise yalancı- ikinci mertebe kinetik modele uyum sağladığı görülmektedir. Buna göre adsorpsiyonun çok tabakalı ve heterojen bir biçimde gerçekleştiği söylenebilir. Bu sonuç fasulye kabuğunun SEM görüntüsündeki tabakalı yapı ile uyum içerisindedir. Çalışmalar sonucunda fasulye kabuğunun tekstil atık sularında bulunabilen metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Metilen mavisi, tarımsal atık, adsorpsiyon, denge, kinetik.

Investigation of the Effect of Agricultural Waste on Dye Removal

Abstract: In this study, the effect of bean husk, which is abundant in our country as agricultural waste, on methylene blue adsorption was investigated. XRD, SEM and FTIR analyzes were carried out to determine the surface properties of the adsorbent. Within the scope of adsorption studies, the effects of methylene blue concentration, amount of adsorbent, temperature and contact time were studied. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were investigated to define the adsorption isotherm. The pseudo-first-order, pseudo-second-order and Avrami models and the adsorption of methylene blue on the bean husk were evaluated in terms of kinetics. It has been determined that the isotherm graphs prepared by using the data obtained as a result of the experimental studies are more compatible with the Freundlich isotherm models. After kinetic studies in the adsorption of methylene blue with bean husk, it is seen that it conforms to the pseudo-second-order kinetic model. Accordingly, it can be said that the adsorption takes place in a multilayered and heterogeneous manner. This result is in agreement with the layered structure in the SEM image of the bean shell. As a result of the studies, it has been revealed that bean husk can be used as an adsorbent in the removal of methylene blue dyestuff that can be found in textile wastewater.

Key words: Methylene blue, agricultural waste, adsorption, equilibrium, kinetics.

1. Giriş

Son zamanlarda karbon ayak izi, iklim değişikliği ve su kıtlığı gibi önemli terimler giderek daha fazla gündeme gelmektedir. Bu olumsuz durumlara neden olan temel sebeplerden biri de çevre kirliliğidir. Sanayi üretimi çevre kirliliğine neden olan faktörlerden biridir. Ayrıca günümüzde su kaynaklarının önemli ölçüde azaldığı bilinmektedir. Tekstil üretiminin yoğun olduğu ülkemizde ve bölgemizde su ihtiyacı oldukça fazladır. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında kullanılan suyun arıtılarak yeniden kullanılması hem doğaya hem de ekonomiye büyük fayda sağlayacaktır.

Boya gibi kirleticileri atık suların giderebilmek için endüstriyel atık su arıtma, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için bir zorunluluk olmaya devam etmektedir. Boyalar gıda, tekstil kâğıdı, kozmetik vb. farklı endüstrilerde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bu boyaların düşük konsantrasyonlarda bile çevreye atılması büyük problemler yaratmaktadır. Tekstil atık sularından boya giderim yöntemleri; kimyasal oksidasyon,

* Sorumlu yazar: muhammed.onay@ozal.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-4276-0425, ² 0000-0003-2129-3044

köpük yüzdürme, adsorpsiyon, pıhtılaşma, elektrodializ şeklinde sıralanabilir. Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon yönteminin listelenen diğer işlemlerden daha iyi bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyonun düşük maliyeti, tasarımının basitliği, kolay temin edilebilirliği ve boyaları daha konsantre bir biçimde işleyebilmesi nedeniyle diğer tekniklere göre daha üstün olduğu düşünülmektedir [1-5].

Aktif karbon adsorpsiyonunun, boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu geçmiş çalışmalarla kanıtlanmıştır. Ancak, aktif karbon üretim süreçleri nedeniyle hala pahalı olarak kabul edildiği için çalışmaların odak noktası düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesidir. Düşük maliyetli adsorbanlar arasında doğal, tarımsal ve endüstriyel yan ürün atıkları bulunmaktadır. Tarımsal atıkların adsorban olarak kullanılması düşük maliyetleri veya doğada bol olmaları ve sulu çözeltilerden boyaları uzaklaştırımadaki iyi performansları nedeniyle son derece ilgi çekicidir [6,7].

Türkiye’de her yıl milyarlarca ton tarım ürünü yetiştirilmektedir. Bu ürünlerin çekirdek ve kabukları etrafa atıldığı için birtakım çevresel sorunlar doğurmaktadır. Bu atıkları değerlendirmenin bir yolu da adsorpsiyon işlemidir. Adsorpsiyon prosesinde biyolojik kökenli bir adsorban kullanıldığı durumlarda bazen yüzey özelliklerini geliştirmek için modifikasyon (ön işlem) uygulandığı bilinmektedir [8]. Biyosorbentin yapısına göre ön işlem uygulamadan ham haliyle adsorban olarak kullanıldığı durumlarda geçmiş çalışmalardan bilinmektedir. Fasulyede ülkemizde bolca üretilen tarım ürünlerinden birisidir. Kuru fasulye üretiminde bu kabuklar tarımsal atık olarak çevreye bırakılmaktadır. Ülkemizde de son dönemlerde sıklıkla ifade edilen ve birçok projede yer alan ‘sıfır atık’ kapsamında bu kabukların faydalı birer hammaddeye dönüştürülmesi açısından adsorban olarak kullanılması önemli bir değer sağlayacaktır. Daha önceki çalışmalara bakıldığında fasulye kabuğu ön işlem yapılmadan adsorban olarak kullanılmadığı görülmektedir [9].

Bu çalışmada Samsun Bafra yöresine ait fasulye kabukları adsorban olarak kullanılarak, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı ve denge süresinin etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon prosesini kinetik açıdan incelemek için ise yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve Avrami kinetik modelleri deneysel sonuçlara uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyaller

Samsun Bafra ovasından temin edilen fasulyeler temizlenip kabukları ayrılmıştır. Elde edilen kabuklar kurutulup öğütüldükten sonra 0.25 mm tanecek boyutunun altına elenmiştir. Elenen örnekler 105 °C’de etüvde kurutulup saklanmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu için; X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

Boya olarak molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ve molekül ağırlığı $319.85 \text{ g.mol}^{-1}$ olan %99 saflıkta metilen mavisi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere 1000 ppm konsantrasyonda bir stok çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok çözeltilerden seyreltilerek istenilen konsantrasyonlar elde edilmiş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilirken sulu çözeltide kalan metilen mavisi miktarı ve başlangıçta çözeltideki boyar madde konsantrasyonu beş mililitre hacmindeki tek kullanımlık plastik küvetlerle 662 nm dalga boyunda Shimadzu UV/Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Oda sıcaklığından farklı derecelerdeki sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirebilmek için NUVE markalı çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. XRD analizi için Rigaku Geigerflex markasının D/MaxB modeli cihazı, FT-IR analizi için Mattson markasının 1000 FT-IR Spektrofotometre modeli cihazı, SEM analizi için ise LECO markasının CHNS-932 modeli cihazı kullanılmıştır.

2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Metilen mavisi sulu çözeltileri istenilen konsantrasyonlarda distile saf su ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri (0.5-2.5 g) ağırlıklarında tarımsal atık kullanılarak 400 rpm’de çalışan bir termostatik banyoda 25, 40 ve 60°C’de belirlenen konsantrasyonda ($25-150 \text{ mg.L}^{-1}$) 50 mL çözeltiler hazırlanarak çalkalama (batch) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Fasulye kabuğu üzerine adsorbe edilen boya miktarı, q_e (mg.g^{-1}), kütle dengesi ilişkisi ile temsil edilen Denklem 1 [10] ile aşağıda gösterilmektedir.

$$q_e = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

burada C_0 ve C_t , sırasıyla boyanın (mg.L^{-1}) ilk ve son (t zamanında) sıvı faz konsantrasyonlarıdır. V , çözeltinin (L) hacmidir ve m kullanılan fasulye kabuğunun ağırlığıdır (g).

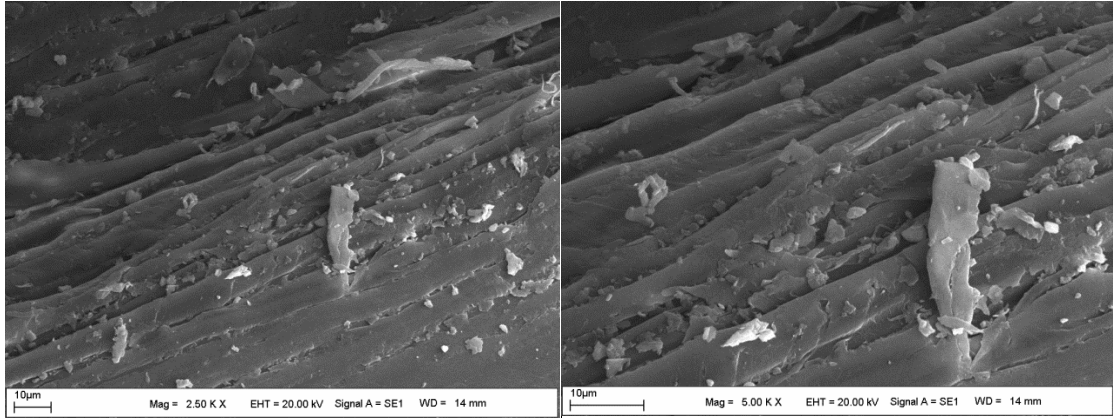
Kinetik çalışmalar için de aynı prosedür izlendi, ancak numuneler mevcut zaman aralıklarında alınmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için 1 g adsorban 50 ml 100 mg.L^{-1} boya çözeltisi ile 5 ila 120 dakika arasında 400 rpm'de ve 25, 40, 60°C sıcaklıklarda kesikli sistemde (batch) karıştırılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1.Fasulye Kabuğunun Karakterizasyonu

Adsorbanların yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan çeşitli enstrümental analiz yöntemleri bulunmaktadır. Fasulye kabuğunun yüzey özelliklerini ve bağ yapılarını belirleyebilmek için XRD, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda genel olarak fasulye kabuğunun adsorban olarak ön işleme gerek duymadan kullanılabilir olduğu söylenebilir.

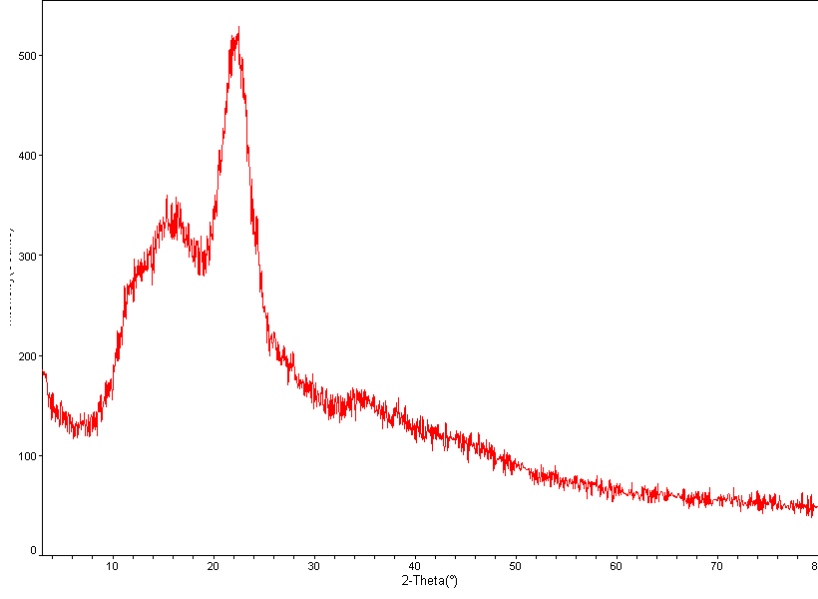
Taramalı elektron mikroskopu (SEM), adsorban karakterizasyonunda önemlidir. Burada gözeneklilik yapısı, ikincil yapılar ve tabakalı yüzeyler belirlenir. Adsorbanın SEM grafiği Şekil 1 ile verilmiştir. Şekil incelendiğinde fasulye kabuğunun katmanlı, geniş ve lifli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Gözenekliliğin fazla olmadığı ve yer yer mezogözeneklere sahip olduğu söylenebilir.



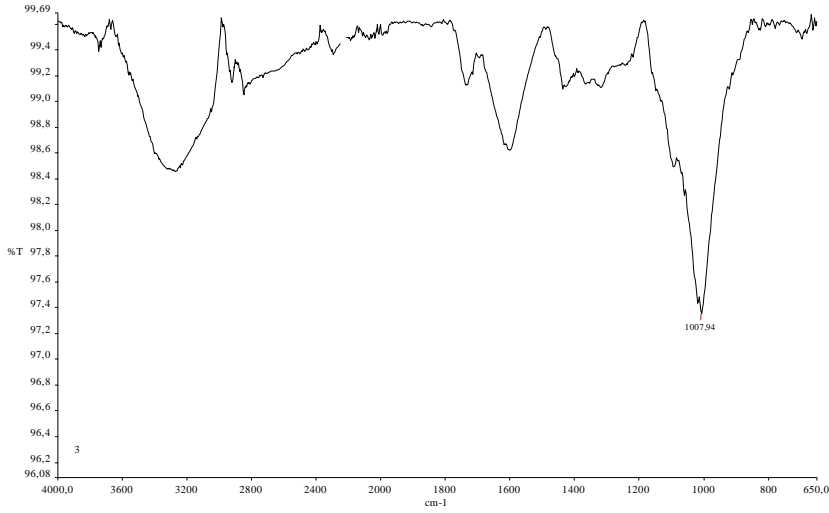
Şekil 1. Fasulye kabuğu yüzeyinin SEM görüntüleri

Fasulye kabuğu için XRD difraktogramları Şekil 2 ile verilmektedir. Şekil incelendiğinde fasulye kabuğu $10-26 \text{ } 2\theta$ arasındaki verdiği pikler dolayısıyla amorf yapıda olduğu düşünülebilir. Adsorbanların amorf yapıda olmaları adsorpsiyon çalışmaları için pozitif bir durumdur. Bu yüzden fasulye kabuğunun boya gideriminde kullanılabilir nitelikte olduğu söylenebilir. Yapı bünyesinde kristal yapıya işaret eden piklere rastlanmamıştır. Kristal yapının oluşması gözenekliliği azalttığı için adsorpsiyon açısından istenmeyen bir durumdur.

Şekil 3 ile fasulye kabuğuna ait FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektruma bakıldığında zaman yaklaşık $950-1100 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar göze çarpmaktadır. Bu değer aralığındaki piklerin varlığı yapı içerisindeki C-O-C ve C-O gruplarının göstergesi olarak düşünülebilir. $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar ise aromatik C-H grubunun yapı içerisindeki varlığını göstermektedir. $1500-1700 \text{ cm}^{-1}$ de görünen pikler yapı içerisindeki karboksilik grupların mevcudiyetini göstermektedir. Fasulye yaprakları, hücre duvarlarında selüloz, hemiselüloz, lignin, rosin ve tanen gibi maddeleri içeren hücrelerden oluşmaktadır. Bu yapılar, fenol, aldehit, keton, alkol, karboksil ve eter gibi farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. FT-IR analizi ile ihtiva eden gruplar belirlenmiştir. Bu gruplar, organik yapıdaki adsorban yüzeyinde aktif bölgeler oluşturmaktadırlar [11]. Aktif bölgelerin sayısı arttıkça adsorpsiyon verimi artmaktadır [12].



Şekil 2. Fasulye kabuğunun XRD difraktogramı



Şekil 3. Fasulye kabuğunun FTIR grafiği

3.2.Adsorpsiyon Verimini Etkileyen Faktörler

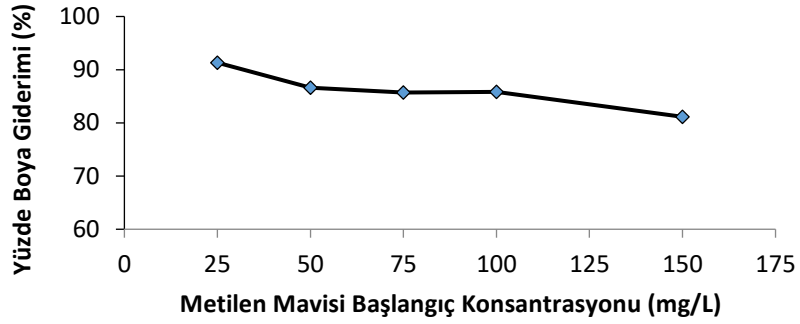
3.2.1.Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun adsorplama verimine etkisi Şekil 4 ile verilmektedir. Şekil incelendiğinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça boya giderim yüzdesi azalmaktadır. Belirli miktarda boya molekülleri gözenekleri dolduracağından belirli bir seviyenin üzerine konsantrasyon arttığında boya molekülleri dolmuş gözeneklere nüfuz edemeyeceği için moleküller adsorplanmadan çözeltide kalacaktır [13]. Böylelikle adsorplama yüzdesi azalmıştır.

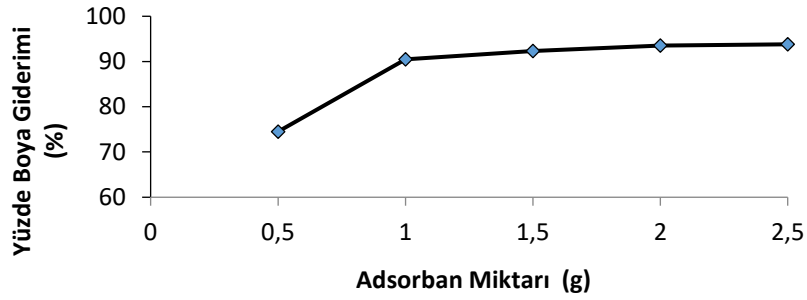
3.2.2. Adsorban miktarının etkisi

Adsorbanın morfolojik özelliklerine, yüzey alanına, gözeneklerin sayısı ve boyutuna bağlı olarak kullanılan miktarlar değişiklik gösterebilir. İdeal çalışma şartlarının belirlenmesi açısından adsorban miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonu belirlenmesi, adsorpsiyon uygulamalarında öncelikli olarak belirlenmektedir.

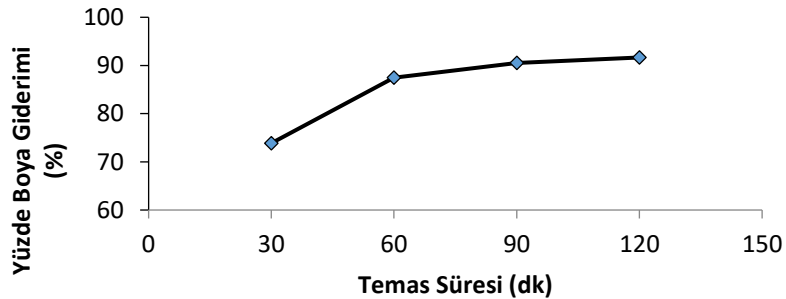
Adsorban miktarının boya giderim hızına etkisini incelemek için deneyler, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve 298 K sıcaklıkta 400 rpm karıştırma hızında 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde fasülye kabuğu miktarı arttıkça boya giderim veriminin arttığı görülmektedir. Bu teknik olarak beklenen bir durumdur. Ancak 1, 1.5, 2 ve 2.5 gramlık numunelerde boya giderim oranları birbirine yakındır. Bu, doygunluk değerine ulaşıldığının bir göstergesidir [14]. Bu sonuçlar doğrultusunda ideal adsorban miktarı 1 gram olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi ($m=1\text{g}$, $t=1\text{sa}$ $T=298\text{ K}$, karıştırma hızı=400 rpm).



Şekil 5. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi ($C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$ $t=1\text{sa}$ $T=298\text{ K}$, karıştırma hızı=400 rpm).



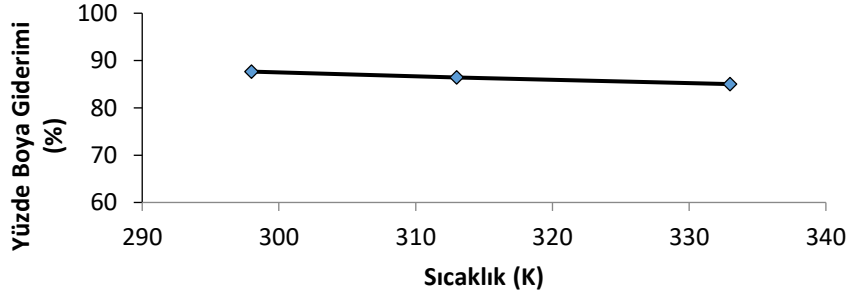
Şekil 6. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi ($m=1\text{g}$, $C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$, $T=298\text{ K}$, karıştırma hızı= 400 rpm).

3.2.3. Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon prosesinde verimi etkileyen parametrelerden birisi temas (denge) süresidir. Dengeye ulaşma süresi ne kadar kısa olursa mevcut adsorpsiyon prosesi de o derece ekonomik olacaktır [15]. Şekil 6 incelendiğinde 30 dakikaya kadar düşük verimde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi 60 dakika ve sonrasında yaklaşık %70 seviyelerinden %90 seviyelerine kadar yükselmiştir. 180 dk. sonrasında elde edilen değişim 60 ile 30 dk. Arasındaki adsorpsiyon miktarı ile kıyaslandığında çok fazla değişim göstermediğinden 60 dk.'lık karıştırma zamanı yeterli bulunmuştur.

3.2.4. Sıcaklığın etkisi

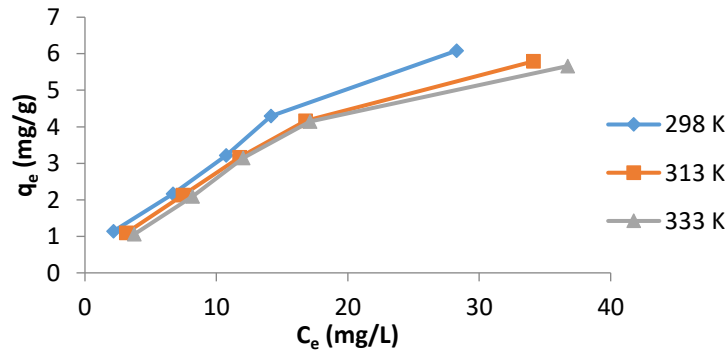
Bilindiği gibi sıcaklık arttıkça genellikle moleküller daha hızlı hareket etmektedir. Sıcaklıkla beraber hızları artan boya molekülleri adsorban yüzeyine daha hızlı ulaşırlar dolayısıyla adsorpsiyon veriminin arttığı akıllara gelebilir. Ancak bu durum her zaman böyle gerçekleşmez. Tarımsal atıkların yüzeyinde genellikle mezo ve makro boyutlarda gözenekler bulunmaktadır. Adsorpsiyon işlemi süresince boya molekülleri bu gözeneklere defalarca girip çıkmaktadır. Sıcaklık bu adsorpsiyon prosesinde moleküllerin gözeneklere girip çıkma hızını arttırmıştır. Ancak denge halinde boya moleküllerinin sayısını arttıramamıştır. Bu yüzden sıcaklık boya giderim verimini önemli ölçüde etkilememiştir diyebiliriz [16].



Şekil 7. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ($m=1g$, $C_0=100 mg.L^{-1}$, $t=1sa$ karıştırma hızı=400 rpm).

3.3. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyon izotermi genellikle denge parametrelerini ve adsorpsiyon özelliklerini incelemek ve adsorban ile adsorbat arasında meydana gelen etkileşimlerin doğası hakkında bir fikir edinmek için kullanılır. Ayrıca optimum adsorban miktarı hakkında bilgi verirler. Adsorpsiyon denge grafiği Şekil 8 ile gösterilmiştir. Literatürde yaygın olarak kullanılan üç adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich ve Temkin) bu çalışmada deneysel verilere uygulanarak kullanılmıştır.



Şekil 8. Adsorpsiyon denge grafiği

Langmuir izoterminin, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin varlığı ve mevcut tüm bölgeler doldurulduğunda ve maksimum adsorpsiyon elde edildiğinde bu bölgelerin doygunluğu hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Langmuir modelinin [17] lineer denklemi, aşağıdaki denklem ile temsil edilmektedir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Denklemden C_e denge konsantrasyonu (mg.L^{-1}), q_e dengede adsorbe edilen miktardır (mg.g^{-1}), Q_0 , adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Langmuir sabitidir (mg.g^{-1}) ve b , Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabitidir (L.mg^{-1}).

Langmuir izoterminden elde edilebilecek diğer önemli parametre ise ayırma faktörü R_L dir. Bu faktör, adsorpsiyonun özellikleri hakkında bir fikir vermektedir [17]. R_L değerleri aşağıdaki denklemden hesaplanabilir. (3):

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (3)$$

denklemden C_0 başlangıçtaki metilen mavisi konsantrasyonudur (mg L^{-1}).

Freundlich izoterm modelini, adsorbanın aktif merkezlerinin tamamen dolmasının ardından adsorpsiyon enerjisinde üstel bir azalma olduğunu varsaymaktadır. Freundlich modelinin [18] lineer formu aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir. (4):

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

denklemden K_f , bağ enerjisiyle ilgili bir sabittir. $1/n$ değeri, yüksek enerjili aktif merkezlerin nispi dağılımını gösterir ve adsorpsiyon işleminin doğasına ve gücüne bağlıdır [18].

Temkin adsorpsiyon modelinde, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimlerin azalması nedeniyle katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının adsorban yüzeyinin kaplanmasıyla doğrusal olarak azaldığı varsayılır. Temkin izotermine [19] lineer hali aşağıdaki denklem ile tanımlanabilir;

$$q_e = \frac{R_T}{b_T} \ln A_T + \frac{R_T}{b_T} \ln C_e \quad (5)$$

A_T , maksimum bağ enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitidir. R , ideal gaz sabiti ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve T adsorpsiyon sıcaklığıdır (K).

Fasülye kabuğu üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm modellerinin sabitleri, izoterm denklemlerinin doğrusal (lineer) formu kullanılarak regresyon yoluyla hesaplanmıştır. Sabit parametreler ve korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo incelendiğinde R^2 değerlerine bakıldığında Langmuir modeline nazaran Freundlich ve Temkin modellerinde korelasyon katsayıları 1 değerine daha yakın olduğu görülmektedir. Bu yüzden adsorpsiyonun çok tabakalı olarak gerçekleştiği ve adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin yapısı ve enerjisi bakımından heterojen yapıda olduğu düşünülebilir. Freundlich izotermine sıcaklık arttıkça K_f değerinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, sıcaklık değişimi ile heterojen çok katmanlı olarak gerçekleşen bir adsorpsiyon prosesinde, adsorpsiyon kapasitesinin değişmesidir.

Tablo 1'de Langmuir modeli incelendiğinde maksimum adsorplama kapasitesi 333 K sıcaklığında 11.05 mg.g^{-1} olarak belirlenmiştir. Belirli ön işlemlerle muhtemelen bu değer daha üst seviyelere çıkabilirdi. Ancak maliyet ve çevre kirliliği açısından ön işlem uygulamaları bu çalışma kapsamında adsorbana uygulanmamıştır. Bu haliyle de adsorban olarak kullanılabilir olduğu adsorplama kapasitesi değerleriyle ortaya konulmuştur.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını belirleyebilmek için çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Adsorpsiyon hızı; adsorbanın gözenekliliği, spesifik yüzey alanı ve adsorbanın parçacık boyutu, gibi yapısal özelliklere bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bu sürecin kimyasal reaksiyon, difüzyon kontrolü ve kütle transferi gibi durumların hangisinin kontrolünde olduğunu belirlemek önem arz etmektedir [20].

Sıvı fazda gerçekleşen adsorpsiyonlarda adsorbat molekülleri adsorbanın etrafında film tabakası oluşturarak etkileşir. Akışkan karıştırıldığında film tabakasının kalınlığı azalmaktadır. Bu durumda adsorpsiyonun bu evresi ihmal edilir. Sonraki evrelerde ise yüzeye tutunan moleküller gözeneklerin içine girmeye başlar ve gözeneklerin yüzeyine tutunur. Tüm bu durumlarda belirleyici basamaklar kinetik açıdan modellerle ortaya çıkarılmaya çalışılmaktadır [21].

Tablo 1. İzoterm sabitleri

İzoterm	298 K	313 K	333 K
Langmuir			
Q_0 (mg /g)	10.74	10.64	11.05
b (L/mg)	0.044	0.036	0.030
R^2	0.899	0.986	0.941
Freundlich			
K_f (L/g)	1.517	1.976	2.329
n	1.488	1.395	1.325
R^2	0.989	0.986	0.966
Temkin			
A_T	1.070	1.128	1.161
b_T	12.725	12.787	13.054
R^2	0.919	0.972	0.983

Bu çalışmada kinetik modeller arasında sıklıkla kullanılan üç model; Yalancı birinci mertebe, Yalancı ikinci mertebe ve Avrami kinetik modelleri kullanılmıştır. Bu modeller aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Yalancı birinci mertebe kinetik model Lagargren [22] tarafından ortaya konulmuş ve adsorpsiyon hız eşitliği Denklem 6 ile aşağıda verilmektedir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

Bu eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse Denklem 7 elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} * t \quad (7)$$

t 'ye karşılık $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde eğimi $(k_1/2.303)$ ve kayması $\log(q_e)$ olan bir doğru elde edilmektedir. Burada; k_1 , Yalancı birinci mertebe hız sabitidir (dk^{-1}). q_e , dengede birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarıdır ($mg.g^{-1}$). q_t , t zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat ($mg.g^{-1}$) miktarıdır.

Yalancı ikinci dereceden hız denklemini Ho ve Mckay [23] tarafından aşağıdaki şekilde verilmektedir;

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ şartlarında integre edilirse ve doğrusal hale getirilirse aşağıdaki halini alır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Bu ifadeye t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti k_2 bulunmaktadır. Burada k_2 Yalancı ikinci derecede hız sabitidir ($g/mg.dk$).

Deneysel veriler kullanılarak yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Avrami modellerine uyum incelenmiş ilgili değerler Tablo 2'de gösterilmektedir. Tablo incelendiğinde korelasyon katsayıları yalancı ikinci mertebe kinetik modelde daha yüksek bulunmuştur. Hesaplanan q_e değerleri deneysel q_e değerlerine yalancı ikinci mertebe kinetik modelde daha fazla uyum göstermektedir. Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda

fasulye kabuğu üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir. Benzer sonuçlar yapılan son çalışmalarda da görülmektedir [24].

Tablo 2. Kinetik sabitler

Sıcaklık (K)	298	313	323
q_e (deneysel) (mg.g^{-1})	4.776	4.744	4.722
Yalancı Birinci Mertebe	298	313	323
q_e (mg.g^{-1})	1.001	1.257	1.272
k_1 (min^{-1})	0.026	0.030	0.027
R^2	0.95	0.966	0.961
Yalancı İkinci Mertebe	298	313	323
q_e (mg.g^{-1})	4.838	4.837	4.814
k_2 (min^{-1})	0.078	0.062	0.057
h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	1.821	1.463	1.339
R^2	0.999	0.999	0.999
Avrami	298	313	323
k	0.585	0.936	0.964
n	0.332	0.361	0.346
R^2	0.986	0.945	0.946

4. Sonuçlar

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan katyonik boyalar grubunda yer alan metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında tarımsal atık olarak değerlendirilebilecek olan fasulye kabuğunun kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada kullanılan fasulye kabuğu herhangi bir kimyasal aktivasyona ve ön işleme uğramadan doğal olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda fasulye kabuğu tarımsal atık olarak sınıflandırıldığı için adsorban olarak kullanılması çevre kirliliği ve doğa için yarar sağlamaktadır. Fasulye kabuğunun SEM görüntülerine bakıldığında yüzeyinde çoğunlukla mezogözenekli yapıların hakim olduğu, XRD difraktogramına bakıldığında ise amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. FT-IR analizi ile adsorban yüzeyinde aktif merkezler oluşturabilecek fonksiyonel grupların varlığı belirlenmiştir. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun, adsorban miktarının, sıcaklığın ve temas süresinin boya giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deney sonuçlarına bağlı olarak adsorban miktarının 1 g, adsorpsiyon temas süresinin 1 saat, sıcaklığın 298 K olduğu durumların optimum değerler olduğu belirlenmiştir. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu arttıkça boya giderim yüzdesi azalmaktadır. Sıcaklığın adsorpsiyon verimine önemli ölçüde etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Metilen mavisinin fasulye kabuğu üzerine adsorpsiyonunda elde edilen verilerin Freundlich izoterm modeli ile uyum sağladığı görülmüş olup, bu durum adsorban yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin heterojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir ve adsorpsiyonun çok tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülebilir. Çalışmada adsorpsiyon prosesi kinetik açıdan incelendiğinde ise yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında boya molekülleri içeren adsorban, desorpsiyon veya fotokatalitik uygulamalarla rejenere edilerek yeniden kullanılabilir. Çalışmalar sonucunda fasulye kabuğunun tekstil atık sularında bulunabilen metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılmasında etkili, ucuz ve çevre dostu bir adsorban olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- [2] Sultana, S., Islam, K., Hasan, M. A., Khan, H. J., Khan, M. A. R., Deb, A., ... & Rahman, M. W. (2022). Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100651.
- [3] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.
- [4] Sarıcı Özdemir, Ç. (2019). Equilibrium, kinetic, diffusion and thermodynamic applications for dye adsorption with pine cone. *Separation Science and Technology*, 54(18), 3046-3054.
- [5] Hamzezadeh, A., Rashtbari, Y., Afshin, S., Morovati, M., & Vosoughi, M. (2022). Application of low-cost material for adsorption of dye from aqueous solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(1), 254-269.
- [6] Ahmed, M. J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 89-99.
- [7] Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Wilson, L. D., Syed-Hassan, S. S. A., ALOthman, Z. A., & Khan, M. R. (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.
- [8] Onay, M., & Ozdemir, C. S. (2021). Applications of dye adsorption in fixed bed column and modeling studies. *Desalination and Water Treatment*, 222, 209-218.
- [9] Gadekar, M. R., & Ahammed, M. M. (2019). Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach. *Journal of environmental management*, 231, 241-248.
- [10] Kearns, J. P., Wellborn, L. S., Summers, R. S., & Knappe, D. R. U. (2014). 2, 4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. *Water research*, 62, 20-28.
- [11] Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., (2011). Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chem. Eng. J.* 175:260-270.
- [12] Peng, L. C., Gao, J., Yao, S., Lan, X. Q., Li, H. P., & Song, H. (2020). Modified ginkgo leaves for adsorption of methyl violet and malachite green dyes in their aqueous system. *Desal. Water Treat.* 206, 358-370.
- [13] Masoudian, N., Rajabi, M., Ghaedi, M., (2019). Titanium oxide nanoparticles loaded onto activated carbon prepared from bio-waste watermelon rind for the efficient ultrasonic-assisted adsorption of Congo red and phenol red dyes from wastewaters. *Polyhedron* 173, 114105.
- [14] Wu, L., Zhang, X., Thorpe, J. A., Li, L., & Si, Y. (2020). Mussel-inspired polydopamine functionalized recyclable coconut shell derived carbon nanocomposites for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of Saudi Chemical Society*, 24(8), 642-649.
- [15] Hijab, M., Saleem, J., Parthasarathy, P., Mackey, H. R., & McKay, G. (2021). Two-stage optimisation for malachite green removal using activated date pits. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(2), 727-740.
- [16] Jabar, J. M., & Odusote, Y. A. (2020). Removal of cibacron blue 3G-A (CB) dye from aqueous solution using chemophysically activated biochar from oil palm empty fruit bunch fiber. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(5), 5417-5429.
- [17] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [18] Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.
- [19] Temkin, M. J.; Pyzhev, V. (1940). Recent Modifications to Langmuir Isotherms. *Acta Phys. Chem.*, 12, 271-279.
- [20] Guo, X., & Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100.
- [21] Munagapati, V. S., Wen, H. Y., Wen, J. C., Gutha, Y., Tian, Z., Reddy, G. M., & Garcia, J. R. (2021). Anionic congo red dye removal from aqueous medium using Turkey tail (*Trametes versicolor*) fungal biomass: adsorption kinetics, isotherms, thermodynamics, reusability, and characterization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42(12), 1785-1798.
- [22] Lagergren S."Zurtheorie dar sogenannten adsorption gelosterstoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens". *Handlinga*, 24, 1-39, 1898.
- [23] Ho YS, McKay G." Sorption of dye from aqueous solution by peat". *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124, 1998.
- [24] Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F., & Lairini, S. (2021). Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031.