

**Atf İçin:** Moral, E. and Göde, F. (2023). İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür ve Demirle Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Metil Mavisinin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması. *İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 1874-1887.

**To Cite:** Moral, E. & Göde, F. (2023). Removal of Methyl Blue from Aqueous Solution by Using Biochar of Silverberry Seeds and Iron Modified Biochar. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3): 1874-1887.

## İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür ve Demirle Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Metil Mavisinin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması

Emel MORAL\*, Fethiye GÖDE

### **Öne Çıkanlar:**

- Elaeagnus angustifoliadan biyokömür elde edildi.
- Biyokömür demirle nanomanyetik hale getirildi.
- Metil mavisini sulu ortamdan manyetik biyokömür ile uzaklaştırıldı.

### **ÖZET:**

Sürekli büyüyen endüstri alanları çevre ve su kirliliğine sebep olmaktadır. Su kirliticilerin sebeplerinden biri de geri kazanılmadan çevreye bırakılan boyar maddelerdir. Bu çalışmada iğde çekirdeklerinden biyokömür ve nanomanyetik biyokömür elde edilmiş, elde edilen biyokömler anyonik bir boya olan metil mavisini sulu ortamdan uzaklaştırmak için kullanılmıştır. pH, başlangıç metil mavisini konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban madde miktarı ve zaman değişiminin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi biyokömür (b-EA) için 55.249 mg/g ve nanomanyetik biyokömür (mb-EA) için 66.225 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde her iki adsorbanında Langmuir adsorpsiyon izotermine (b-EA için  $R^2=0.963$ , mb-EA için  $R^2=0.991$ ) daha uygun olduğu görülmüştür. Kinetik verilere göre her iki adsorban için adsorpsiyon hızı yalancı ikinci derecedendir. Ayrıca negatif  $\Delta G$  değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, pozitif  $\Delta H$  değerleri ise endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

### **Anahtar Kelimeler:**

- Elaeagnus angustifolia
- Biyokömür
- Nanomanyetik
- İzoterm
- Adsorpsiyon

## Removal of Methyl Blue from Aqueous Solution by Using Biochar of Silverberry Seeds and Iron Modified Biochar

### **Highlights:**

- Biochar was obtained from Elaeagnus angustifolia.
- Biochar was made nanomagnetic with iron
- Methyl blue was removed from aqueous medium with magnetic biochar.

### **ABSTRACT:**

Continuously growing industrial areas cause environmental and water pollution. One of the causes of water pollutants is the dyestuffs released into the environment without being recovered. In this study, biochar and nanomagnetic biochar were obtained from silverberry seeds, and the obtained biochars were used to remove methyl blue, an anionic dye, from the aqueous medium. The effects of pH, initial methyl blue concentration, temperature, amount of adsorbent and time change on the adsorption process were investigated. The maximum adsorption capacity was found to be 55.249 mg/g for biochar (b-EA) and 66.225 mg/g for nanomagnetic biochar (mb-EA). When the adsorption isotherms were examined, it was seen that both adsorbents were more suitable for Langmuir adsorption isotherm ( $R^2=0.963$  for b-EA,  $R^2=0.991$  for mb-EA). According to the kinetic data, the adsorption rate for both adsorbents is pseudo-second-order. In addition, negative  $\Delta G$  values indicate that the adsorption process occurs spontaneously and positive  $\Delta H$  values endothermically.

### **Keywords:**

- Elaeagnus angustifolia
- Biochar
- Nanomagnetic
- Isotherm
- Adsorption

Emel MORAL ([Orcid ID: 0000-0002-8158-5797](https://orcid.org/0000-0002-8158-5797)), Fethiye GÖDE ([Orcid ID: 0000-0002-3008-1353](https://orcid.org/0000-0002-3008-1353)) Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Isparta, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emel MORAL, e-mail: emel32moral@gmail.com

Bu çalışma Emel Moral'ın Doktora Tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

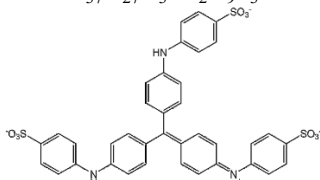
Dünyada nüfusun giderek artması, küresel iklim değişikliği, endüstriyel alanda meydana gelen hızlı değişimler çevre ve su kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Kozmetik, deri, tekstil, ilaç, gıda, kâğıt, baskı, plastik gibi farklı endüstriyel alanlardan kaynaklanan kirleticilerin başında boyar maddeler gelmektedir (Dutta ve ark., 2021). Metil mavisini, pamuk, elyaf ve deriyi boyamak için kullanılan anyonik bir boyadır (Godiya ve ark., 2020). Boyar maddeler başta insanlar, suda yaşayan canlılar ve çevre için tehlike arz etmektedir. Bu nedenle çevreye boşaltılmadan önce endüstriyel atıkların arıtılması gerekir. İyon değişimi, oksidasyon, filtrasyon, koagülasyon ve ters ozmoz gibi çeşitli su arıtma teknikleri vardır. Bunların arasında sıklıkla tercih edilen teknik, adsorpsiyondur (Srivatsav ve ark., 2020). Sulu ortamdan toksik boyaları çıkarmak için çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Çevre dostu ve ekonomik adsorbanlar arasında biyokömürler yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Praveen ve ark., 2022). Biyokömür amorf ve aromatik yapıda, kararlı bir malzemedir. Genellikle sınırlı oksijen koşullarında 350-750 °C sıcaklıklarda termokimyasal dönüşümle elde edilmektedir (Goswami ve ark., 2022). Biyokömürler başta tarımsal atıklar olmak üzere birçok organik atık hammaddeden hazırlanabilmektedir. Karbon içeriğinin yüksek olması, kation değişim kapasitesi ve gözenekli yapıda olması bu malzemeye olan ilgiyi arttırmıştır (Wang ve ark., 2019). Yaygın ismiyle iğde (*elaegnus angustifolia*), Elaeagnaceae familyasına aittir. Gümüş meyve veya yabani zeytin olarak da adlandırılmaktadır. Güney Rusya ve Kazakistan'dan Türkiye ve İran'a kadar uzanan Batı ve Orta Asya'ya özgü bir ağaçtır (Kutluay, 2019). Bu çalışmada, boyar maddeleri sulu ortamdan uzaklaştırmak için kolay uygulanabilir ve yaygın bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Etli kısımları yenildikten sonra atılan iğde (*elaegnus angustifolia*) çekirdekleri modifiye edilerek adsorban olarak kullanılmıştır. Bol bulunduğu ve ekonomik olduğu için bu malzeme seçilmiş, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için biyokömür ve demir bileşikleri ile modifiye edilerek nanomanyetik biyokömür haline getirilmiştir. Hazırlanan adsorbanlar FTIR, BET ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan literatür taramalarında metil mavisini boyar maddesinin adsorpsiyonu ile ilgili çok fazla çalışmaya rastlanmadığı için bu boyar madde tercih edilmiştir. Adsorpsiyon süreci farklı parametreler kullanılarak kinetik, denge ve termodinamik açıdan incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Kullanılan Boyarmaddenin Özellikleri

Metil mavisini Isolab firmasından alınmıştır. Peak Instruments C-7100 marka UV/VIS cihazı kullanılarak dalga boyu taraması yapılmıştır. Metil mavisini için maksimum absorbans değeri 600 nm'de bulunmuştur. Boyarmaddenin özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

### Çizelge 1. Metil Mavisinin Yapısı ve Özellikleri

Adı	Metil mavisini
Molekül Formülü	$C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$
Molekül Yapısı	
Molekül Kütlesi	799.810 g/mol
$\lambda_{maks}$	600 nm
Tipi	Anyonik

### Adsorbanların hazırlanması

İğde Isparta'da yerel bir üreticiden temin edilmiştir. İğdenin kabukları ve meyve kısmı çekirdeğinden ayrılmıştır. Çekirdekler saf su ile yıkanmış ve Nüve FN500 marka etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan çekirdekler Carbolite ELF 11/6B marka kül fırınında 500 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca ısıtılarak az oksijen varlığında biyokömür haline getirilmiştir (Amalina ve ark., 2022). Desikatörde soğutulan biyokömür (b-EA) öğütülerek toz haline getirilmiştir. Biyokömürün bir kısmı demir bileşikleri ile modifiye edilmek için ayrılmıştır. Deneylede kullanılan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Isolab firmasından satın alınmıştır. 4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve 6 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tartılmış 50 mL'lik sulu çözelti hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'sı 0.1 M NaOH kullanılarak 10'a ayarlanmıştır. 5 g biyokömür üç boyunlu bir balon içine alınmış üzerine hazırlanan çözelti ilave edilmiştir. Azot gazı varlığında 70 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzülüş, süzgeç kâğıdında kalan kısım saf suyla birkaç kez yıkanmıştır. Nanomanyetik hale getirilen biyokömür (mb-EA) 24 saat boyunca etüvde 70 °C'de kurutulmuştur (Bayram ve ark., 2022).

### Adsorbanların karakterizasyonları

Hazırlanan b-EA ve mb-EA'nın yüzey fonksiyonel gruplarını analiz etmek için kızılötesi spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile hesaplanmıştır. Yüzey morfolojisini belirlemek için adsorpsiyon sürecinden önce ve sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Adsorbanların yüzey yükünü belirlemek için sıfır yük noktası bulunmuştur.

### Sıfır yük noktası

Biyokömürün toplam yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerine sıfır yük noktası denir. Sıfır yük noktası pH değerleri 2 ile 12 arasında değişen 0.1 M NaCl sulu çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. pH'lar 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. 0.1 g adsorban üzerine her bir çözeltilerden 40 mL ilave edilmiş ve karışımlar 24 saat, 150 rpm hızla çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Karışımlar süzülüş, pH'lar Hanna HI2020-02 edge marka pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Sıfır yük noktası, ilk pH'a karşı  $\Delta\text{pH}$  'nın grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir (Jellali ve ark., 2022).

### FTIR spektroskopisi

Biyokömür ve nanomanyetik biyokömür haline getirilmiş iğde çekirdeklerinin FTIR Spektroskopisi analizleri JASCO FT/IR-4700typeA marka cihazla yapılmıştır. 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında adsorbanların adsorpsiyondan önce ve sonra yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Analize gönderilen numunelerin elde edilme koşulları, b-EA ve mb-EA için 0.1 g adsorban miktarı, 25°C sıcaklık, 60 dakika çalkalama süresi ve 50 mg/L metil mavisini (MM) çözeltisidir.

### BET analizi

Çok Noktalı Gözenek Boyut Dağılımı (BET) Analizi Anadolu Üniversitesi, Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (AÜBİBAM) yapılmıştır. Analizde Micromeritics marka ve TriStar II 3020 model cihaz kullanılmıştır. Adsorbanlar 300 °C sıcaklıkta 24 saat degas işlemine tabi tutulmuştur. 77.350 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine dayalı olarak yüzey alanları ölçülmüştür.

### SEM ve EDS analizi

Biyokömür ve nanomanyetik biyokömür haline getirilmiş iğde çekirdeklerinin yüzey morfolojisini belirleyebilmek için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizleri Quanta- FEG- 250 marka cihazla yapılmıştır. Analize gönderilen numunelerin elde edilme koşulları, b-EA ve mb-EA için

0.1 g adsorban miktarı, 25 °C sıcaklık, 60 dakika çalkalama süresi ve 50 mg/L MM çözeltisidir. Biyokömürün elementel kompozisyonunu anlayabilmek ve demir bileşikleriyle modifiye edilen biyokömürün yapısındaki demiri görebilmek için elementel analiz yapılmıştır.

### Deneilerin Yapılışı

Deneiler, kesikli çalkalamalı adsorpsiyon yöntemiyle sıcaklık, adsorban miktarı, pH, konsantrasyon ve temas süresi gibi parametreler değiştirilerek yapılmıştır. pH deneyleri için 2-9 aralığı, sıcaklık için 25 °C-55 °C aralığı seçilmiştir. 500 ppm stok metil mavisini çözeltisi kullanılarak 10 ppm-100 ppm arasında istenilen konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorban miktarı etkisi için 0.05 g-0.25 g aralığında ve temas süresi etkisi için 15 dk-240 dk aralığında çalışılmıştır. pH ayarlamaları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile yapılmıştır. pH metrenin kalibrasyonu Isolab marka pH tampon çözeltileri ile yapılmıştır.

Denge çalışmalarında b-EA ve mb-EA üzerinde adsorplanan metil mavisini miktarı aşağıdaki Eşitlik 1 kullanılarak kütle denge ilişkisi yoluyla hesaplanmıştır (Ganguly ve ark., 2020).

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

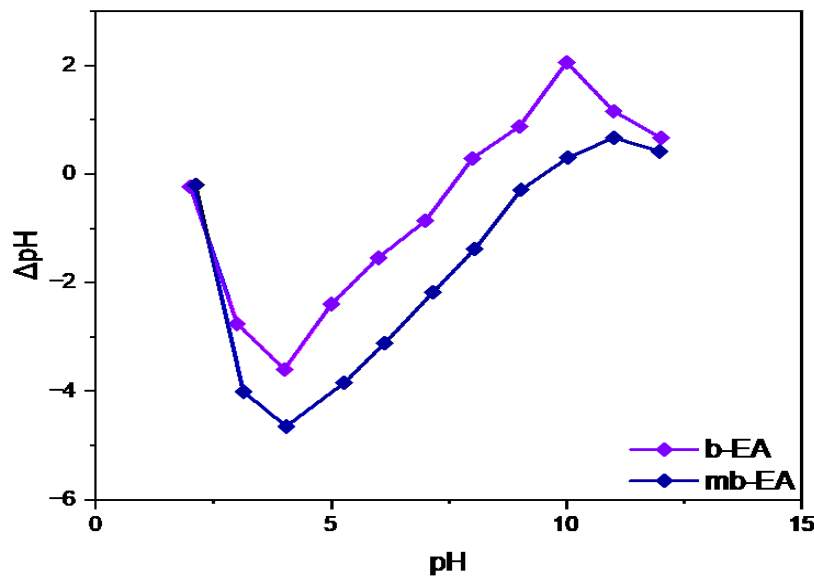
$C_0$  MM nin başlangıç konsantrasyonu,  $C_e$  denge konsantrasyonudur. V (mL) çözeltinin hacmi ve W (g) adsorban olarak kullanılan b-EA ve mb-EA miktarıdır.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüzey karakterizasyonları yapılan adsorbanların metil mavisini giderimi üzerine adsorban miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler denge izotermi, termodinamik ve kinetik hesaplamalarla yorumlanmıştır.

### Sıfır Yük Noktası Sonuçları

Sıfır yük noktası, başlangıç pH'nin bir fonksiyonu olarak  $\Delta pH$ 'ye karşı çizilerek belirlenir. Her iki adsorban için yüzey yükünün sıfır olduğu pH noktası Şekil 1'de gösterilmiştir.

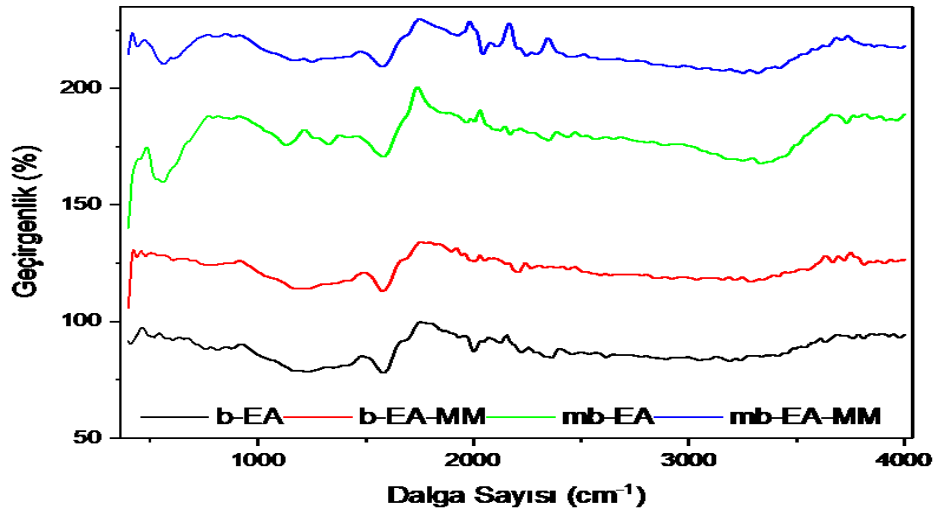


Şekil 1. Biyokömür (b-EA) ve Nanomanyetik Biyokömür (mb-EA) İçin  $pH_{syn}$  Grafiği

b-EA için yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri 7.8 ve mb-EA için yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri 8.3 bulunmuştur. Biyokömür oluşurken yüzeyde karbonil ve karboksil grupları oluşmaktadır. Bu fonksiyonel grupların oluşumu, yüzeyde negatif yüklerin artmasına neden olmaktadır. Biyokütle kaynağına bağlı olarak biyokömürler için sıfır yük noktasındaki pH yükselir. Palmiye yapraklarının saplarından elde edilen biyokömürde sıfır yük noktası 8.25 bulunurken, badem yapraklarından elde edilen biyokömürün sıfır yük noktası 7.8 bulunmuştur (Aichour ve ark.; Jabar ve ark.,2022).

### FTIR spektrum sonuçları

İğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömür, nanomanyetik hale getirilen biyokömür ve adsorbanların metil mavisini temasından sonraki yüzey fonksiyonel grupları FTIR spektrometresi ile belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FTIR Görüntüleri (Biyokömür b-EA, Metil Mavisini ve Biyokömür b-EA MM, Nanomanyetik Biyokömür mb-EA, Metil Mavisini ve Nanomanyetik Biyokömür mb-EA MM)

Biyokömür yüzeyinde -COOH, O-H, C-O gibi çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Shaikh ve ark., 2022). b-EA FTIR spektrumunda  $3445\text{ cm}^{-1}$  de görülen bant -OH gerilme titreşimine ve  $1581\text{ cm}^{-1}$  de görülen bant aromatik halkadaki C-H gerilmesine aittir (Abd-Elhamid ve ark., 2020). b-EA ve mb-EA MM spektrumları kıyaslandığında  $1998\text{ cm}^{-1}$ ,  $2222\text{ cm}^{-1}$  ve  $1581\text{ cm}^{-1}$  de çok keskin bir şekilde gözlenen bantlar adsorbanın metil mavisini ile temasından sonra sırasıyla  $2004\text{ cm}^{-1}$ ,  $2266\text{ cm}^{-1}$  ve  $1576\text{ cm}^{-1}$  bantlarına kaymış ve şiddetini kaybetmiştir. mb-EA yüzeyinde -OH, -COOH ve Fe-O gruplarının bulunması nedeniyle negatif yüklü bir adsorbandır (Prabakaran ve ark., 2022).  $560\text{ cm}^{-1}$  ve  $563\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bantlar Fe-O titreşim bandına karşılık gelmektedir (Liu ve ark., 2021). Spektrumlarında  $3331\text{ cm}^{-1}$  ve  $3323\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bantlar -OH gerilme titreşimine,  $1581\text{ cm}^{-1}$  ve  $1574\text{ cm}^{-1}$  aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimine ve mb-EA için  $1326\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant -CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>3</sub> eğilme titreşimlerine aittir (Zeng ve ark., 2021). mb-EA'nın metil mavisini ile temasından sonra  $1965\text{ cm}^{-1}$ ,  $1581\text{ cm}^{-1}$ ,  $2438\text{ cm}^{-1}$  ve  $2347\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen şiddetli bantlar sırasıyla  $1927\text{ cm}^{-1}$ ,  $1574\text{ cm}^{-1}$ ,  $2467\text{ cm}^{-1}$  ve  $2291\text{ cm}^{-1}$  bantlarına kaymış ve şiddetlerinde azalma olmuştur.

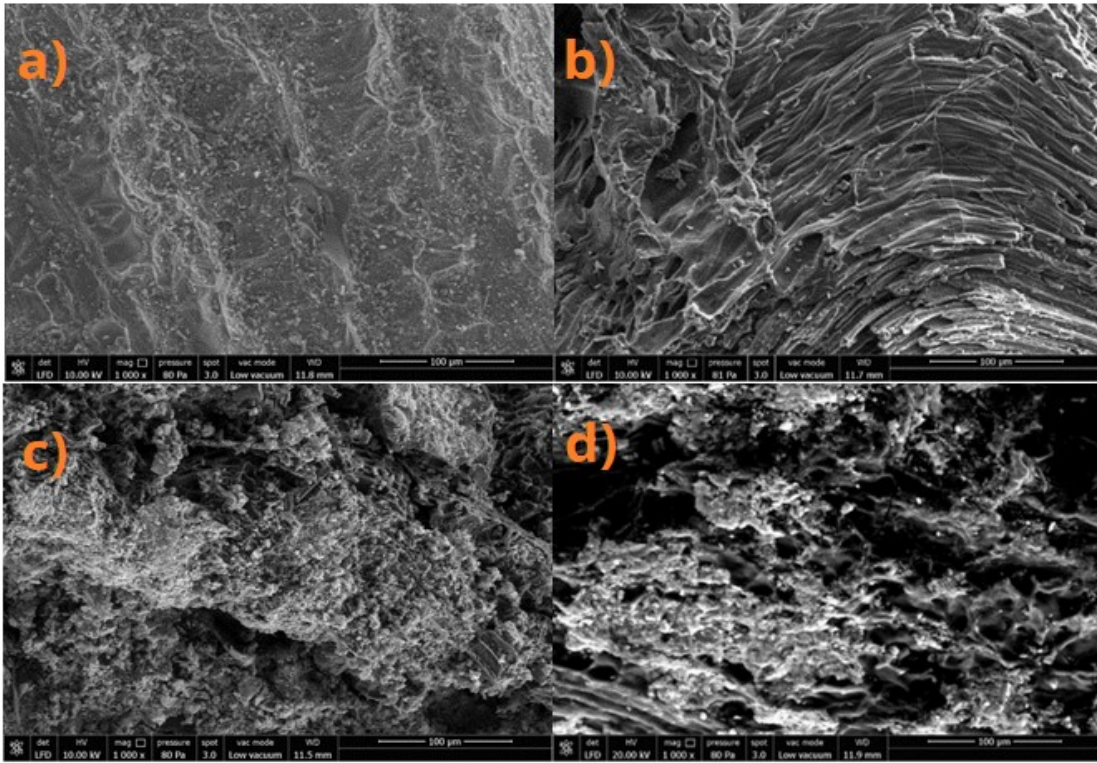
### BET analiz sonuçları

b-EA'nın yüzey alanı  $18.128\text{ m}^2/\text{g}$ , gözenek hacmi  $0.068\text{ cm}^3/\text{g}$ , ortalama gözenek çapı  $31.122\text{ Å}$  ölçülürken mb-ER'nin yüzey alanı  $21.874\text{ m}^2/\text{g}$  ve mikrogözenek hacmi  $0,091\text{ cm}^3/\text{g}$ , ortalama

gözenek çapı  $129.367 \text{ \AA}$  ölçülmüştür. Biyokömürler gözenekli yapıya sahiptir. Modifikasyonun amacı, yüzey alanlarını genişletmek, fonksiyonel grupları değiştirmek, manyetik performansı ve kapasiteyi arttırmaktır (Wang ve Wang 2019). Biyokömüre göre, demir bileşikleriyle nanomanyetik hale getirilen biyokömürün yüzey alanı artmıştır. Bunun sonucunda da adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

### SEM-EDS analiz sonuçları

Yüzey morfolojilerini anlayabilmek için b-EA ve mb-EA'nın metil mavisini adsorpsiyondan önce ve sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Analizi yapılan numunelerin deney koşulları: Adsorban miktarı; 0.1 g, temas süresi; 60 dk, MM çözelti konsantrasyonu; 50 mg/L ve sıcaklık  $25^\circ\text{C}$  dir. Sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.

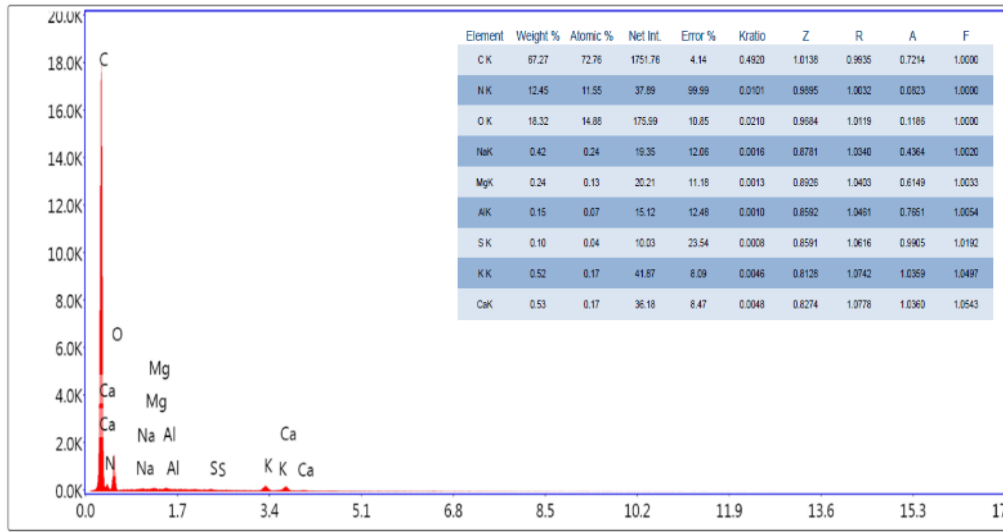


**Şekil 3.** Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası 1000X Büyüklükte SEM Görüntüleri (Biyokömür b-EA(a), Metil Mavisini ve Biyokömür b-EA MM(b), Nanomanyetik Biyokömür mb-EA(c), Metil Mavisini ve Biyokömür mb-EA MM(d))

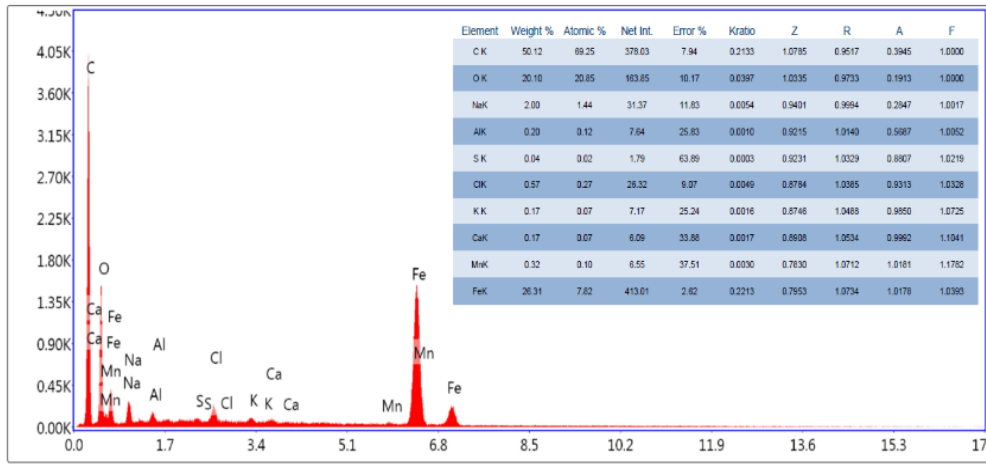
Taramalı elektron mikroskopundan elde edilen görüntüler incelendiğinde iğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömürün yüzeyi düzensiz, gözenekli ve pürüzlü bir yapıya sahiptir. Biyokömür demir bileşikleriyle nanomanyetik hale getirilince yapıda gözenek sayısı artmıştır. Yüzeyde demir iyonlarından olduğu düşünülen yığılmalar görülmüştür. Metil mavisinin biyokömür ve nanomanyetik biyokömür tarafından adsorpsiyonundan sonra elde edilen görüntülerde gözenek sayısı azalmıştır. Yüzeyin metil mavisini ile kaplandığı düşünülebilir.

EDS sonuçları b-EA için Şekil 4'te, mb-EA için Şekil 5'te verilmiştir. Biyokömürün yapısında C, Mg, S, K, Ca gibi elementler görülürken, manyetik biyokömürün yapısında C, O, Na, Ca ve Fe elementleri görülmektedir.

## İğde Çekirdeklerinden Elde Edilen Biyokömür ve Demirle Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Metil Mavisinin Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması



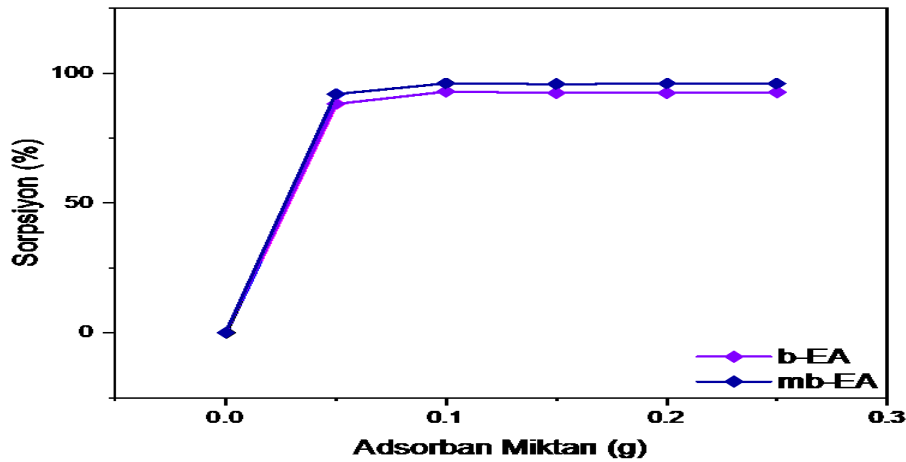
Şekil 4. b-EA için EDS Sonuçları



Şekil 5. mb-EA için EDS Sonuçları

## Adsorban miktarının etkisi

b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde adsorban miktarının sorpsiyon üzerine etkisi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Yüzde Sorpsiyonun Adsorban Miktarı ile Değişimi (Adsorban Miktarı: 0.05 g, 0.10, 0.15 g, 0.20 g ve 0.25 g; MM Çözelti Konsantrasyonu: 50 mg/L; pH; 5.60 Temas Süresi 60 dk.; Sıcaklık: 25 °C)

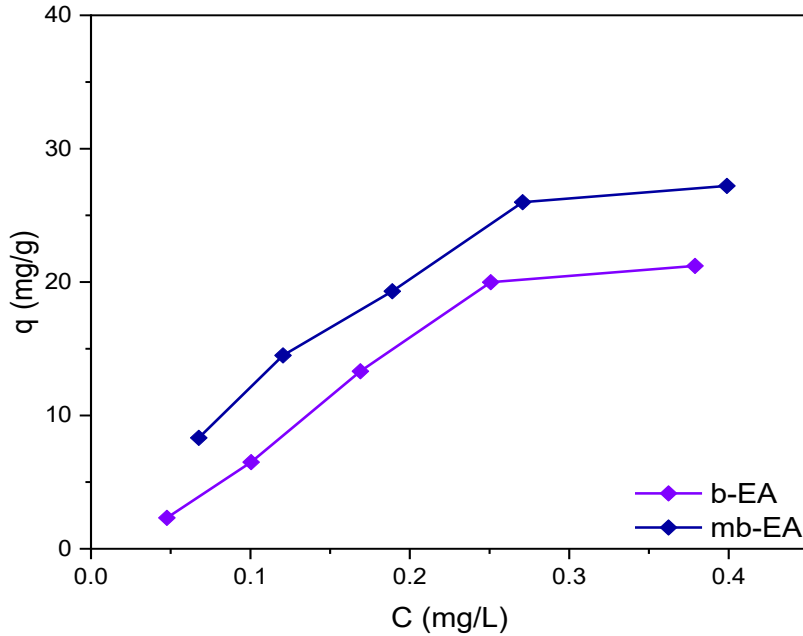
Her bir deney kabına belirlenen miktarlarda b-EA ve mb-EA tartılmış, 50 mg/L metil mavisi çözeltisinden her bir kaba 30 ml eklenmiştir. 25 °C de 300 rpm hızla 60 dk süreyle çalkalayıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karışım mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzülüş, kalan çözelti 50 mL'ye tamamlanmıştır. b-EA ve mb-EA tarafından adsorplanmayan boya miktarını hesaplamak için UV cihazında absorbands ölçümü yapılmıştır.

Adsorban miktarı arttıkça b-EA ve mb-EA yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı artmış bunun sonucunda sorpsiyon yüzdeleri de artmıştır. Belirli bir noktadan sonra yüzey doygunluğa ulaşmış ve sorpsiyon yüzdesindeki artış azalmıştır. Maksimum adsorpsiyon 0.1 g adsorbanla gözlenmiştir. mb-EA'nın yüzey alanı b-EA'ya göre daha geniş ve gözenek hacmi daha fazla olduğu için mb-EA yüzeyinde adsorplanan metil mavisi sorpsiyon yüzdesi artmıştır.

### Konsantrasyon etkisi ve adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon denge çalışması, boyarmaddenin adsorban yüzeyinde dağılımı hakkında bilgi elde etmek ve adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için gereklidir. Adsorbanların sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Scatchard izoterm modelleri kullanılmıştır.

Metil mavisi konsantrasyonları 10 mg/L- 25 mg/L- 50 mg/L- 75 mg/L- 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Her bir deney kabına 0.1 g adsorban konularak üzerlerine belirlenen her bir çözeltiden 30 mL eklenmiştir. 25 °C de 300 rpm hızla 60 dk süreyle çalkalayıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karışım mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzülüş, kalan çözelti 50 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorplanmayan boya miktarını hesaplamak için UV cihazında absorbands ölçümü yapılmıştır. Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Adsorpsiyon Kapasitesinin Denge Konsantrasyonu ile Değişimi (Başlangıç Konsantrasyonu: 10mg/L- 25 mg/L- 50 mg/L- 75 mg/L- 100 mg/L; Adsorban Miktarı 0.1 g; pH; 5.60 Temas Süresi 60 dk.; Sıcaklık: 25 °C)

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça denge konsantrasyonu artmış bununla birlikte b-EA ve mb-EA'nın adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. mb-EA'nın adsorpsiyon kapasitesinin b-EA'dan yüksek olduğu şekilden de görülmektedir. Denge izoterm sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.



Çizelge 2. Denge İzoterm Sonuçları

	Eşitlikler	Eşitlik Nu.	Adsorban	İzoterm parametreleri			
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	(2)	b-EA mb-EA	$q_{max}$ 55.249 66.225	$K_L$ 1.661 2.157	$R^2$ 0.963 0.991	$R_L$ 0.012 0.009
Freundlich	$Log q_e = Log K_f + \frac{1}{n} Log C_e$	(3)	b-EA mb-EA	$K_f$ 55.847 58.023	$1/n$ 0.862 0.688	$R^2$ 0.958 0.958	
Scatchard	$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s - q_e K_s$	(4)	b-EA mb-EA	$Q_s$ 71.765 149.720	$K_s$ 1.287 2.504	$R^2$ 0.682 0.801	
Temkin ve Pyzhev	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	(5)	b-EA mb-EA	$BT$ 11.676 11.332	$K_t$ 18.427 30.617	$R^2$ 0.948 0.945	

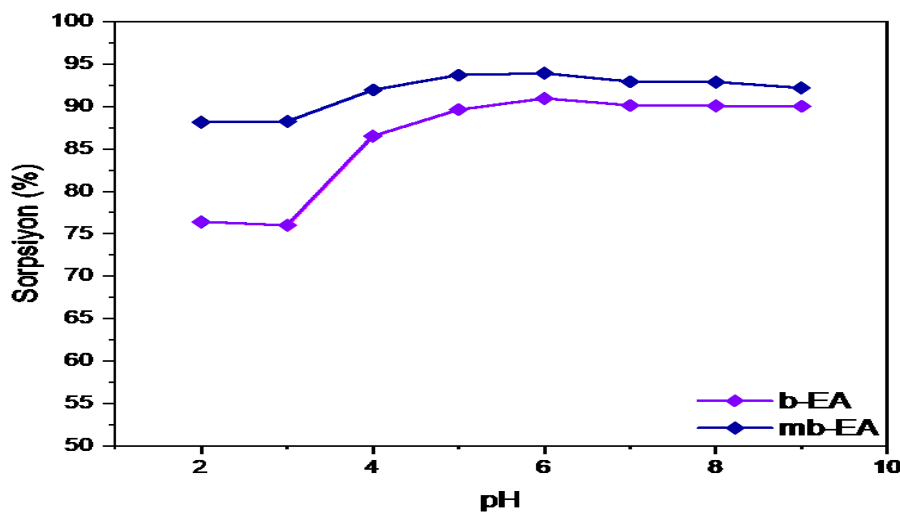
\*Biyokömür b-EA, nanomanyetik biyokömür mb-EA

Denge verilerinden yola çıkılarak adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve  $R^2$  değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlere göre her iki adsorbanın sorpsiyonunun, Langmuir modeline uygun olduğu görülmüştür (b-EA için  $R^2=0.963$ ; mb-EA için  $R^2=0.991$ ). Langmuir izoterm modeline göre adsorban yüzeylerinin homojen ve tek tabakalı olduğu, boya giderimi için yüzeyde eşit olarak dağılmış özdeş bağlanma bölgelerinin olduğu varsayılmaktadır (Kubra ve ark., 2021). Bu durum metil mavisi boyarmaddesinin b-EA ve mb-EA yüzeyinde tek tabaka halinde adsorbe edildiğini göstermektedir.

$R_L$  ayırma faktörüdür. Denge konsantrasyon çalışmalarında kullanılan boyutsuz bir sabittir.  $R_L$  değeri 0 ile 1 arasında ise adsorpsiyon işlemi boya giderimi için uygundur (Moharm ve ark., 2022). Bu çalışmada b-EA için  $R_L=0.012$ ; mb-EA için  $R_L=0.009$  bulunmuştur. Metil mavisi boyasının b-EA ve mb-EA tarafından sorpsiyonunun uygun olduğu sonucu çıkartılabilir.

### pH etkisi

b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde pH değişiminin sorpsiyon üzerinde etkisi Şekil 8'de verilmiştir.



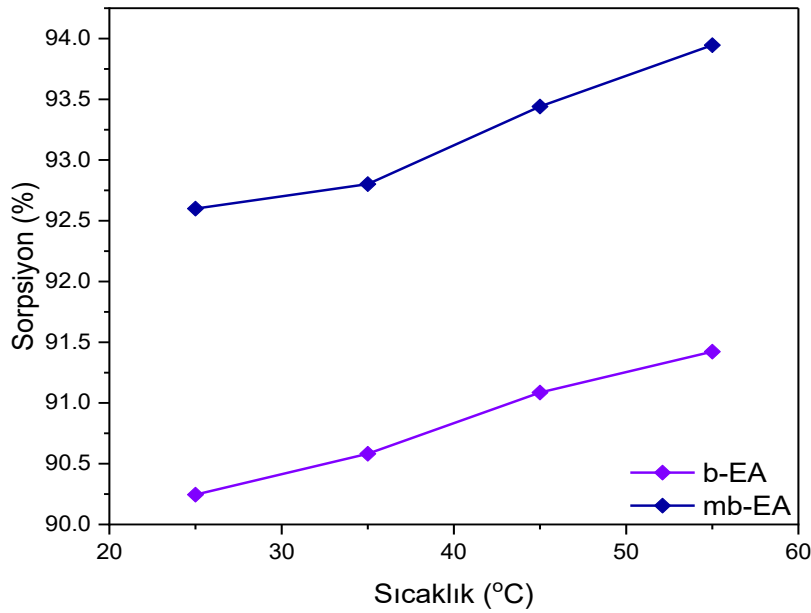
Şekil 8. Yüzde Sorpsiyonun pH ile Değişimi (konsantrasyon: 50 mg/L; Adsorban Miktarı 0.1 g; pH; 2-9, Temas Süresi 60 dk.; Sıcaklık 25 °C)

Adsorpsiyon sürecinde pH önemli bir faktördür. Metil mavisi anyonik bir boyadır. b-EA için maksimum boya adsorpsiyonu 6'da gözlenmiştir. Asidik bölgede negatif yüklü anyonik metil mavisi

ile adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik çekme kuvveti artmaktadır. Bazik bölgede  $\text{OH}^-$  arttıkça boya anyonları ile rekabet ettiği, sorpsiyon yüzdesinin azaldığı düşünülebilir. mb-EA için maksimum adsorpsiyon pH 6'da gözlenmiştir. b-EA için sıfır yük noktası pH'sı 7.8 iken mb-EA için 8.3 bulunmuştur.  $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{syn}}$  olduğu durumda yani yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerlerinden daha düşük değerlerde adsorban yüzeyi pozitif yükü yüklenmektedir (Li ve ark., 2018). Negatif yüklü boya asidik bölgede daha iyi tutulmuştur.

### Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklık etkisi incelenirken 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C değerleri seçilmiş diğer parametreler sabit tutulmuştur. b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde sıcaklık değişiminin sorpsiyon üzerinde etkisi Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Yüzde sorpsiyonun sıcaklık ile değişimi (adsorban miktarı 0,1 g, boya konsantrasyonu 50 mg/L, temas süresi 60 dk ,sıcaklık 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, pH 5.60).

Sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki sıcaklığın etkisini incelemek için termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Termodinamik Parametreler

Adsorbanlar	T(K)	$\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$
b-EA	298.150	-5.515	41.061	6.028
	308.150	-5.799		
	318.150	-6.148		
	328.150	-6.456		
mb-EA	298.150	-6.264	41.061	6.028
	308.150	-6.550		
	318.150	-7.027		
	328.150	-7.481		

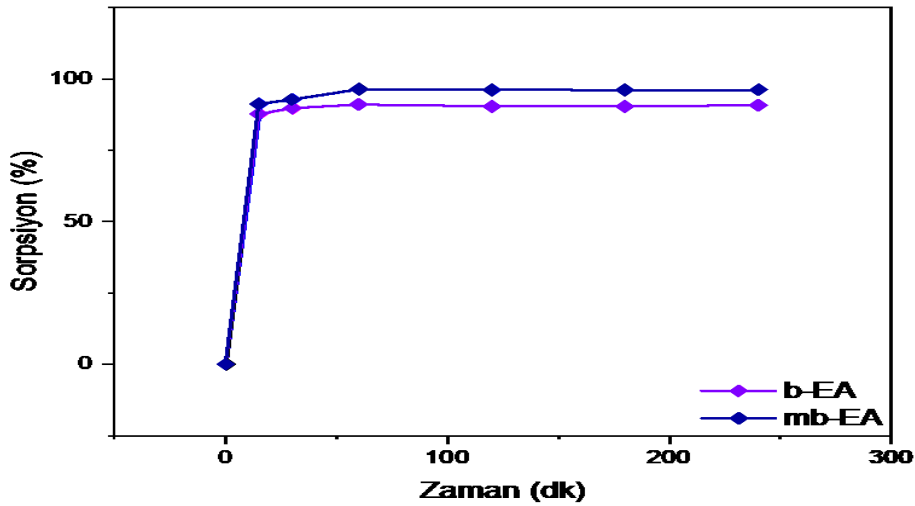
\*Biyokömür b-EA, nanomanyetik biyokömür mb-EA

b-EA ve mb-EA üzerinde metil mavisi boya sorpsiyonunun sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Pozitif entalpi değerleri bu durumu doğrulamaktadır. b-EA için  $\Delta H=3.944$  kJ/mol ve mb-EA için  $\Delta H=6.028$  kJ/mol bulunmuştur. Metil mavisi ile b-EA ve mb-EA arasında fizikokimyasal bir etkileşim olduğu sonucuna varılmıştır (Raj ve ark., 2021). Negatif  $\Delta G$  değerleri b-EA ve mb-EA üzerinde boya adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif  $\Delta S$  değerleri boyasının adsorpsiyonu sırasında adsorban-adsorbat ara yüzeyindeki düzensizliğin ve rastgeleliğin arttığını göstermektedir.

### Temas süresi etkisi ve adsorpsiyon kinetiği

Temas süresi etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuş 15 dk., 30 dk., 60 dk., 120 dk., 180 dk. ve 240 dk. sürelerde çalışılmıştır.

b-EA ve mb-EA ile metil mavisinin gideriminde temas süresinin sorpsiyon üzerinde etkisi Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Yüzde Sorpsiyonun Temas Süresi ile Değişimi (Adsorban Miktarı 0.1 g, Boya Konsantrasyonu 50 mg/L, Temas Süresi 15, 30, 60, 120, 180, 240 dk, Sıcaklık 25 °C, pH 5.60)

Artan temas süresi ile metil mavisi boyasının uzaklaştırılma yüzdesi artmıştır. Başlangıçta yüzeyde boşluklar olduğu için adsorpsiyon işlemi hızlı gerçekleşmiş, 60 dakika içerisinde her iki adsorbanda doygunluğa ulaşmıştır. 60 dakikadan sonra adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini incelemek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir.

### Çizelge 4. Kinetik Parametreler

Adsorbanlar	Derece	$q_e$ -hesaplanan (mg/g)	$k_1$ (1/dk)	$k_2$ (g/mg.dk)	$q_e$ -deneysel(mg/g)	$R^2$
b-EA	Birinci	0.748	$1.08 \times 10^{-5}$	---	14.000	0.514
b-EA	İkinci	13.700	---	$1.05 \times 10^{-1}$	14.000	0.999
mb-EA	Birinci	0.369	$1.04 \times 10^{-5}$	---	14.200	0.676
mb-EA	İkinci	13.800	---	$1.08 \times 10^{-1}$	14.150	0.999

\*Biyokömür b-EA, nanomanyetik biyokömür mb-EA

Sonuçlara göre her iki modelin  $R^2$  değerleri, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırılmış ( $R^2= 0.999$  b-EA-MM ve  $R^2 = 0.999$  mb-EA-MM) her iki adsorban için de adsorpsiyon sürecinin sözde ikinci kinetik modele uyduğu görülmüştür.

Metil mavisini boyarmaddesi ile yapılan literatürdeki bazı çalışmalar ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5'te verilmiştir.

**Çizelge 5.** Metil Mavisini ile İlgili Bazı Çalışmalar

Adsorban Adı	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Deney Koşulları	Referans
Bacillus amyloliquefaciens DT tarafından üretilen biyofilm	228.95	0.1 g-50 mg/L-100 dk-298 K	Zhang ve ark., 2022
Manyetik Mn-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32.210	0.1 g-30 mg/L-298 K	Yang ve ark., 2014
Manyetik kitosan	98.520	0.015 g-200 mg/L-303 K-60 dk	Fan ve ark.,2012
İğde biyokömürü	55.249	0.1 g-50 mg/L-298 K-60 dk	Şimdiki çalışma
Demir yüklü iğde biyokömürü	66.225	0.1 g-50 mg/L-298 K-60 dk	Şimdiki çalışma

Metil mavisini boyarmaddesinin adsorpsiyonu ile ilgili çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır. Her iki adsorban için deneysel verilerden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesine benzer sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir. Bu boyarmadde ile ilgili çalışmalar artırılabilir.

## SONUÇ

Biyokömür, karbon açısından zengin bir malzemedir. Kararlı yapıya ve gözenekli geniş yüzey alanına sahip olması boyar madde giderimi için iyi bir adsorban olma özelliği göstermektedir. İğde çekirdekleri biyokömür haline getirilerek yüzey alanı ve gözenek sayısı artırılmıştır. Biyokömür, yüzey alanını arttırmak için demir bileşikleriyle modifiye edilmiştir. BET ve SEM analiz sonuçları incelendiğinde yüzey alanının ve gözenek hacminin arttığı görülmüştür. Sıcaklık ve başlangıç çözelti konsantrasyonunun artmasıyla b-EA ve mb-EA'nın adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi biyokömür (b-EA) için 55.249 mg/g ve manyetik biyokömür (mb-EA) için 66.225 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir modeliyle açıklanırken (b-EA için  $R^2=0.963$ , mb-EA için  $R^2=0.990$ ) adsorpsiyon süreci yalancı ikinci derece kinetik modelle uyum sağlamıştır. Termodinamik veriler değerlendirildiğinde adsorpsiyon sürecinin, kendiliğinden ve endotermik (b-EA için  $\Delta H=3.944$  kJ/mol ve mb-EA için  $\Delta H=6.086$  kJ/mol) olarak ilerlediği görülmüştür. Sonuç olarak sulu çözeltilerden metil mavisini gideriminde düşük maliyetli, kolaylıkla bulunabilen iğde çekirdekleri modifiye edilerek sulu çözeltilerden metil mavisini boyasını uzaklaştırmak için kullanılabilir özelliktedir. İleriye dönük, kullanılan adsorbanlar farklı kimyasallarla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesini artırma yoluna gidilebilir. Literatüre metil mavisini ile yeni çalışmalar kazandırılabilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Isparta, Türkiye'den FDK-2021-8406 nolu proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler

## Yazar Katkıları

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Abd-Elhamid, A. I., Emran, M., El-Sadek, M. H., El-Shanshory, A. A., Soliman, H., Akl, M. A., & Rashad, M. (2020). Enhanced removal of cationic dye by eco-friendly activated biochar derived from rice straw. *Applied Water Science*, *10*(1), 1-11. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1128-0>
- Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H., Khodja, H. D. (2022). Highly removal of anionic dye from aqueous medium using a promising biochar derived from date palm petioles: Characterization, adsorption properties and reuse studies. *Arabian Journal of Chemistry*, *15*(1), 103542. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103542>
- Amalina, F., Abd Razak, A. S., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability—a review. *Cleaner Materials*, *3*, 100045. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>
- Bayram, O., Köksal, E., Moral, E., Göde, F., & Pehlivan, E. (2022). Efficient decolorization of cationic dye (malachite green) by natural-based biosorbent (nano-magnetic Sophora Japonica fruit seed biochar). *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-12. <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2135522>
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
- Fan, L., Luo, C., Li, X., Lu, F., Qiu, H., & Sun, M. (2012). Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of hazardous materials*, *215*, 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.068>
- Ganguly, P., Sarkhel, R., & Das, P. (2020). Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*, *20*, 100616. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100616>
- Godiya, C. B., Xiao, Y., & Lu, X. (2020). Amine functionalized sodium alginate hydrogel for efficient and rapid removal of methyl blue in water. *International journal of biological macromolecules*, *144*, 671-681. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.139>
- Goswami, L., Kushwaha, A., Kafle, S. R., & Kim, B. S. (2022). Surface modification of biochar for dye removal from wastewater. *Catalysts*, *12*(8), 817. <https://doi.org/10.3390/catal12080817>
- Jabar, J. M., Odusote, Y. A., Ayinde, Y. T., Yılmaz, M. (2022). African almond (*Terminalia catappa* L) leaves biochar prepared through pyrolysis using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. *Results in engineering*, *14*, 100385. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100385>
- Jellali, S., Azzaz, A. A., Al-Harrasi, M., Charabi, Y., Al-Sabahi, J. N., Al-Raeesi, A., ... & Jeguirim, M. (2022). Conversion of industrial sludge into activated biochar for effective cationic dye removal: Characterization and adsorption properties assessment. *Water*, *14*(14), 2206. <https://doi.org/10.3390/w14142206>
- Kubra, K. T., Salman, M. S., & Hasan, M. N. (2021). Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, *328*, 115468. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115468>
- Kutluay, S., Baytar, O., & Şahin, Ö. (2019). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(2), 102947. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102947>

- Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., Xie, S., ... & Shang, X. (2018). Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *Journal of Environmental Sciences*, 73, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.024>
- Liu, X. J., Li, M. F., & Singh, S. K. (2021). Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1434-1445. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.076>
- Moharm, A. E., El Naeem, G. A., Soliman, H. M., Abd-Elhamid, A. I., El-Bardan, A. A., Kassem, T. S., & Bräse, S. (2022). Fabrication and characterization of effective biochar biosorbent derived from agricultural waste to remove cationic dyes from wastewater. *Polymers*, 14(13), 2587. <https://doi.org/10.3390/polym14132587>
- Prabakaran, E., Pillay, K., & Brink, H. (2022). Hydrothermal synthesis of magnetic-biochar nanocomposite derived from avocado peel and its performance as an adsorbent for the removal of methylene blue from wastewater. *Materials Today Sustainability*, 18, 100123. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100123>
- Praveen, S., Jegan, J., Bhagavathi Pushpa, T., Gokulan, R., & Bulgariu, L. (2022). Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar*, 4(1), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00131-8>
- Raj, A., Yadav, A., Rawat, A. P., Singh, A. K., Kumar, S., Pandey, A. K., ... & Pandey, A. (2021). Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101556. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101556>
- Shaikh, W. A., Kumar, A., Chakraborty, S., Islam, R. U., Bhattacharya, T., & Biswas, J. K. (2022). Biochar-based nanocomposite from waste tea leaf for toxic dye removal: From facile fabrication to functional fitness. *Chemosphere*, 291, 132788. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132788>
- Srivatsav, P., Bhargav, B. S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K. P., & Bhatnagar, A. (2020). Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, 12(12), 3561. <https://doi.org/10.3390/w12123561>
- Wang, L., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Alessi, D. S., Rinklebe, J., Wang, H., ... & Hou, D. (2020). New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment. *Soil Use and Management*, 36(3), 358-386. <https://doi.org/10.1111/sum.12592>
- Yang, L., Zhang, Y., Liu, X., Jiang, X., Zhang, Z., Zhang, T., & Zhang, L. (2014). The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic  $MnFe_2O_4$ . *Chemical Engineering Journal*, 246, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.044>
- Zeng, H., Qi, W., Zhai, L., Wang, F., Zhang, J., & Li, D. (2021). Magnetic biochar synthesized with waterworks sludge and sewage sludge and its potential for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105951. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105951>
- Zhang, Y., Hui, C., Wei, R., Jiang, Y., Xu, L., Zhao, Y., & Jiang, H. (2022). Study on anionic and cationic dye adsorption behavior and mechanism of biofilm produced by *Bacillus amyloliquefaciens* DT. *Applied Surface Science*, 573, 151627. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151627>