

Ayçiçeği biyosorbenti kullanılarak Remazol Red RR boyar maddesi içeren tekstil atık sularından biyosorpsiyon yöntemiyle renk gideriminin optimizasyonu ve kinetik modellenmesi

Optimization and kinetic modeling of color removal by biosorption method from textile wastewater containing Remazol Red RR dye using sunflower biosorbent

Fatih Mehmet GÖZÜKIZIL^{1*}, Nurgül ÖZBAY²

¹Tasarım Bölümü, Söğüt Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye.

fatih.gozukizil@bilecik.edu.tr

²Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye.

nurgul.ozbay@bilecik.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 26.04.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 05.10.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.89657

Kabul Tarihi/Accepted: 13.09.2023

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Tekstil endüstrisinde renklendirme işlemi elyaftan, iplikten veya dokuma, örme, dokusuz yüzey yöntemleri ile elde edilen kumaşların boyanması ile yapılmaktadır. Boya işlemleri sonrası oluşan atık sular boyarmadde içermektedir. Atık suların yeniden kullanılamaması ve ekosisteme verdiği zararlar gibi durumlar düşünüldüğünde boyar maddelerin arıtılması gerekmektedir. Atık sulardan boyarmaddelerin arıtımı biyosorpsiyon yöntemiyle farklı biokütlelerden yararlanılarak yapılabilmektedir. Bu çalışma kapsamında Remazol Red RR boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden, ayçiçeği küspesi ile biyosorpsiyon yöntemi kullanılarak renk giderimi incelenmiştir. Farklı deneyler yapılarak çözeltinin pH'ı, başlangıç derişimi, sıcaklığı, biyosorbent ekleme miktarı ve temas süresi gibi parametrelerin optimum değerleri bulunmuş ve elektrolit etkisi incelenmiştir. Optimum pH 2 değeri, 100 ppm başlangıç konsantrasyonu, 0.1 g biyosorbent miktarı, 60 dk çalışma süresi ve oda sıcaklığında renk giderimi %70 olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler ile adsorpsiyon kinetiği için, yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik hesapları yapılmış, adsorpsiyon izotermi için ise Langmuir ve Freundlich modelleri seçilmiştir. Remazol Red RR boyarmaddesinin ayçiçeği küspesiyle biyosorpsiyonun ikinci derece yalancı kinetik modeline, adsorpsiyon izotermi için Langmuir modeline uyumlu olduğu ve termodinamik veriler değerlendirildiğinde negatif Gibbs serbest enerjisi değerleri biyosorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Renk giderimi, Biyosorpsiyon, Remazol Red RR, Tekstil atık suyu.

Abstract

In the textile industry, the coloring process is done by dyeing the fabrics obtained from fiber, yarn or weaving, knitting and nonwoven surface methods. Waste water generated after dyeing processes contains dyestuff. Considering the situations such as the inability to reuse waste water and the damages it causes to the ecosystem; dyes should be treated. The treatment of dyestuffs from wastewater can be done by using different biomass by biosorption method. In this study, color removal from aqueous solutions of reactive group Remazol Red RR dye was investigated by using the biosorption method with sunflower biomass. Optimum values of parameters such as solution pH, amount of biosorbent, initial solution concentration, electrolyte effect, contact time and solution temperature were found by experiments. Color removal was found to be 70% under optimum pH 2 value, 100 ppm initial concentration, 0.1 g biosorbent amount, 60 minutes working time and room temperature conditions. Pseudo-First and Second Order Kinetic models, Langmuir and Freundlich models for adsorption isotherm were applied to experimental data. The biosorption of Remazol Red RR dye on sunflower biomass was compatible with the pseudo-second order kinetic model, Langmuir adsorption isotherm model and thermodynamic data were evaluated, it was determined that the biosorption occurred spontaneously with negative Gibbs free energy values.

Keywords: Color removal, Biosorption, Remazol Red RR, Textile waste water.

1 Giriş

Tekstil endüstrisinde uygulanan boya, baskı işlemlerinde boyarmadde, su ve kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Renklendirme işlemi; elyaftan, ipliğin veya kumaşın boyanması ile yapılmaktadır. Her boyar maddelerin kimyasal yapısının ve uygulanan prosesin içerdiği kimyasalların farklılık göstermesi, oluşan atık suların; karakterizasyonunun karmaşık, analizin zor olmasına neden olmaktadır [1]. Tekstil endüstrisi atık sularının en belirgin özellikleri yoğun renk içeriği, yüksek organik ve inorganik kirliliğidir [2]. Dünyada 10.000'in üzerinde farklı ve ortalama 700.000 ton üzerinde üretimi

yapılan ticari boya mevcuttur [3]. Boyama işlemleri sonrasında bu boyaların yaklaşık %10-15'inin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir [4]. Tekstil atık sularının içerdiği renk, ışık geçirgenliğinin azalmasına, oksijen miktarının azalmasına, ekosistemin bozulmasına [5] ve suyun yeniden kullanım imkanlarının da kısıtlanmasına neden olmaktadır [6]. Atık sulardan renk giderimi üzerine ozonlama [7], elektrokoagülasyon prosesi [8], fenton prosesi [9] ve biyosorpsiyon [10] gibi pek çok arıtım yöntemi bulunmaktadır. Atık sulardan boyar maddenin neden olduğu renk kirliliğini gidermek için; portakal kabuğu [11], ayçiçeği küspesi [12], chia-tohumu [13], Heinsia crinita tohumu [14] gibi farklı biyolojik kütleler kullanılarak uygulanan teknik biyosorpsiyon olarak

*Yazışılan Yazar/Corresponding author

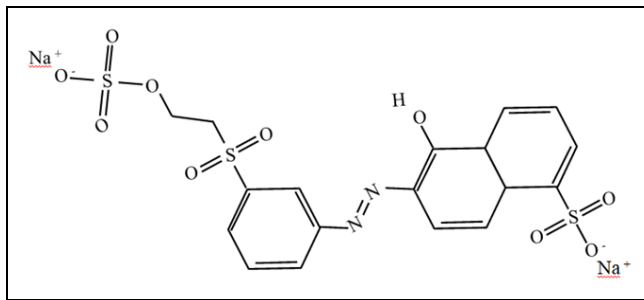
bilinmektedir. Optimal maliyetli biyoteknolojik yöntem olan biyosorpsiyon [15]; ağır metal içeren endüstriyel atık suların düşük konsantrasyonlarda biyolojik kütleler ile arıtılmaları sayesinde [16] yaygın olarak atık su arıtımında kullanılmaktadır.

Remazol Red RR boyar maddesinin biyosorpsiyon yöntemiyle renk giderimi için yapılan daha önceki çalışmalarda, fıstık kabuğu [17], pirinç kabuğu [18], hindistan cevizi kabuğu [19] gibi farklı biokütleler kullanılmıştır. Fıstık kabuğu biyosorbent olarak kullanıldığında en iyi giderimin 20 °C sıcaklıkta pH2 değerinde olduğu, yalancı ikinci derece kinetik modeline ve Freundlich izotermine uygunluğu tespit etmişlerdir. Pirinç kabuğu ile yapılan çalışmada optimum renk gideriminin pH 2'de, 0.1 g biyosorbent miktarı eklendiğinde belirlendiği, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla giderimin azaldığı ve biyosorpsiyonun yalancı ikinci kinetik modele uygunluğunu bulmuşlardır. Hindistan cevizi kabuğu ile yapılan çalışmalarda en iyi giderimin 25 °C sıcaklıkta, pH2'de ve 0.2 g biyosorbent miktarında olduğunu ayrıca biyosorpsiyonun yalancı ikinci kinetik modele ve Langmuir izotermine uygunluğunu belirlemişlerdir. Bu çalışma kapsamında tekstil endüstrisi boyama atık sularından biyosorpsiyon yöntemiyle renk giderimi için ayçiçeği küpsesinin alternatif biyosorbent olarak kullanımının uygunluğu incelenmiştir. Tekstil endüstrisinde kullanılan Remazol Red RR boyarmaddesinin sulu çözeltilerden ayçiçeği küpsesinin biyosorplama kapasitesinin, çözeltinin pH'ı, başlangıç derişimi, sıcaklığı, biyosorbent ekleme miktarı ve temas süresi gibi parametrelere ve elektrolit ilavesine göre değişimi belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği için yalancı birinci ve ikinci mertebeye kinetik, adsorpsiyon izotermi için ise Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır.

2 Malzeme ve deneysel yöntem

2.1 Adsorbat

Dystar firmasından Remazol Red RR boyarmaddesi temin edilmiş ve adsorbat olarak seçilmiştir. Kapalı formülü $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_{10}S_3$ olan Remazol Red RR boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 1'de çizilmiştir.



Şekil 1. Remazol Red RR boyarmaddesinin kimyasal yapısı [20].

Figure 1. Chemical structure of remazol Red RR dyestuff.

Deneysel olarak kullanılmak üzere Remazol Red RR toz boyası ile saf su kullanılarak boya çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda seyreltilmek üzere; 500 mg/L boya içeren ana çözelti oluşturulmuştur. Perkin Elmer Lambda 25 Ultraviyole Visible Spektroskopisi (UV-VIS) ile maksimum dalga boyunda çözelti içerisindeki boyanın son konsantrasyonu ölçülmüştür.

2.2 Biosorbent

Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan Marmara bölgesinden, yağ çıkarma işlemi tamamlandıktan sonra kalan, genellikle yem olarak kullanılan ayçiçeği atığı temin edilmiş, 2 hafta kurumasi için bekletildikten sonra öğütülerek laboratuvar ortamında depolanmıştır. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılacak hammadde kurutulmuş, elenerek 6 farklı parça boyutu elde edilmiştir. Çalışmada eleme işlemi $0.85 < D_p < 0.50$ arasında yapılarak biokütlenin parçacık boyutu ayarlanmıştır. Biokütlenin, C, H, N ve O içeriğini belirlemek için Leco CNH628 S628 cihazı ile elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonucu %52.1 C, %5.2 N, %7.4 H ve %35.3 O olarak belirlenmiştir.

2.3 Biyosorpsiyon deneyleri

Biyosorpsiyon deneyleri için öncelikle 250 ppm boya madde konsantrasyonunda 500 ml stok çözeltisi hazırlanmıştır. Başlangıç boya derişiminin boyarmadde giderimine etkisini incelemek üzere stok çözeltisi 200ppm, 150 ppm, 125 ppm, 100 ppm, 75 ppm, 50 ppm şeklinde seyreltilmiştir. Hazırlanan çözeltinin pH sı; pH2, pH3, pH4, pH5, pH6, pH7, pH8 olarak ayarlanmıştır. Biyosorbent miktarı 0.05 g, 0.1 g, 0.15 g, 0.2 g, 0.25 g ve 0.3 g olarak belirlenmiştir. Çalışılan deney parametreleri ve belirlenen optimum parametreler Tablo 1'de gösterilmiştir. Yapılan deneyler ile belirlenen optimum parametreler olan pH2'de, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda, 0.1 g biyosorbent miktarında 3 farklı süspanسیون hazırlanarak, 20 °C, 30 °C ve 40 °C'de sıcaklıkta ve 20, 40, 60, 80, 100, 120 dk. bekleme sürelerinde denemeler yapılmıştır.

Tablo 1. Deney parametreleri.

Table 1. Experimental parameters.

Parametreler	Çalışılan Değerler	Optimum Değer
pH	2 3 4 5 6 7 8	2
Biyosorbent miktarı (g)	0.05 0.1 0.15 0.2 0.25 0.3	0.1
Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	50 75 100 125 150 200 250	100
Sıcaklık (°c)	20 30 40	20
Bekleme süresi (dk.)	20 40 60 80 100 120	60

$NaNO_3$, NH_4NO_3 , $NaCl$ ve $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ elektrolitleri 0.01-0.2 M arasındaki derişimler de ilave edilerek elektrolit etkisi incelenmiştir.

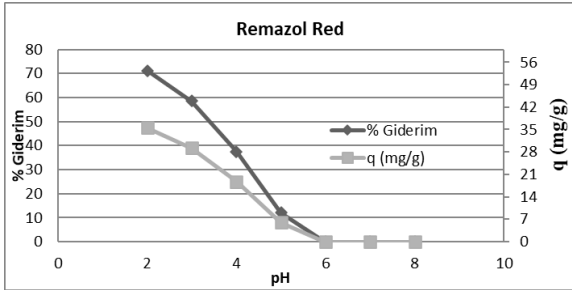
Adsorpsiyon izotermi, adsorbatın adsorban malzemelerle etkileşimini göstermektedir. Boyarmadde gideriminde prosesin tasarımını optimum hale getirebilmek amacıyla, denge verileri uygun şekilde ilişkilendirilebilmelidir [21]. Adsorpsiyonla ilgili olarak Redlich-Peterson, Harkins-Jura, Henderson, Halsey [22], Freundlich [23],[24], Langmuir [25], Dubinin-Radushkevich [26], izotermi gibi ortaya konulan birçok izoterm eşitliği kullanılmaktadır. Çalışmada elde edilen değerler, izoterm eşitliklerinden en sık kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermine göre yorumlanmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

Farklı çözelti pH'ı, başlangıç derişimi, sıcaklık, temas süresi, biyosorbent miktarı deneysel parametrelerinin değişiminin renk giderimine etkileri ile biyosorpsiyonuna elektrolit etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar ile kinetik/izoterm parametreleri ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

3.1 Biyosorpsiyonun pH ile değişimi

Oda sıcaklığında ön denemeler ve araştırmalar ile belirlenen 100 ppm konsantrasyonda hazırlanan Remazol Red RR boya çözeltisinin, ayçiçeği küspesine biyosorpsiyonuna pH etkisini incelemek amaçlanmıştır. pH 2-8 değerleri arasında 7 farklı pH belirlenerek 50 ml ve 100 ppm Remazol Red RR boya çözeltisi içerisine 0.1 g ayçiçeği küspesi ilave edilerek 60 dk. karıştırma işlemi yapılmıştır. Biyosorpsiyona pH'ın etkisi incelendiğinde Remazol Red RR boyarmaddesinin en iyi renk giderimi %70 olarak pH 2'de gerçekteştiği Şekil 2'de görülmektedir. Diğer parametre deneyleri için kullanılacak çözeltinin pH 2 değerine ayarlanması uygun görülmüştür.

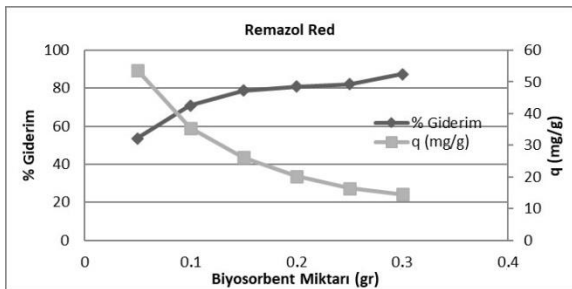


Şekil 2. Biyosorpsiyonun pH ile değişimi.

Figure 2. Change of biosorption with pH.

3.2 Biyosorpsiyonun biyosorbent miktarı ile değişimi

Oda sıcaklığında pH 2'de 50 ml, 100 ppm Remazol Red RR çözeltisine 0.05 g, 0.1 g, 0.15 g, 0.2 g, 0.25 g ve 0.3 g olarak 6 farklı biyosorbent miktarları ayarlanarak ilave edilip 1 sa. boyunca karıştırılmıştır. Boyar madde gideriminin Biyosorbent miktarı ile orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 3'te gösterilen biyosorbent miktarının etkisi incelendiğinde, biyosorbent miktarın 0,1 g iken Remazol Red RR boyarmaddesi için yaklaşık %70 oranında giderimin sağlandığı, miktar 0.3 olduğunda ise giderimin %87 oranına kadar arttığı gözlemlenmiştir. Boyarmadde gideriminin artan biyosorbent miktarı ile de arttığı belirlenmiştir. Biyosorbent miktarı 0.1 g civarındayken giderim artış oranının azalarak devam ettiği gözlemlenmiştir. Biyosorbent miktarı üç kat artırıldığında giderim miktarı bu artışa paralel olarak artmadığından; optimum biyosorbent miktarı 0.1 g olarak belirlenmiştir.

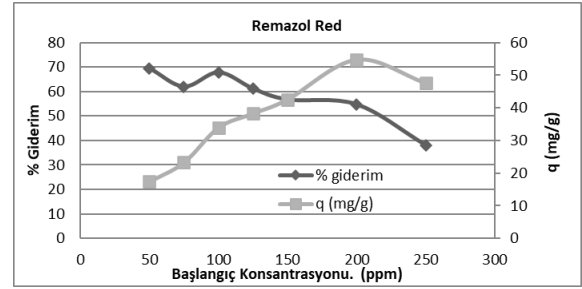


Şekil 3. Biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi.

Figure 3. Effect of biosorbent amount.

3.3 Biyosorpsiyonun başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Başlangıç çözelti konsantrasyonunun boyarmadde giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla; 50-250 ppm aralığında başlangıç boya derişimi için 7 farklı konsantrasyon belirlenerek çalışmalar yapılmıştır. Biyosorpsiyonun Başlangıç konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4'te gösterilmiştir. Başlangıç boya derişimi 100 ppm de boyarmadde giderimi yaklaşık %70 olarak bulunmuştur. Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorplanan madde miktarının azaldığı saptanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 100 ppm'de giderimin maksimum seviyeye çıktığı, konsantrasyon artırıldığında ise giderimin düşüşe geçtiği gözlenmiştir.

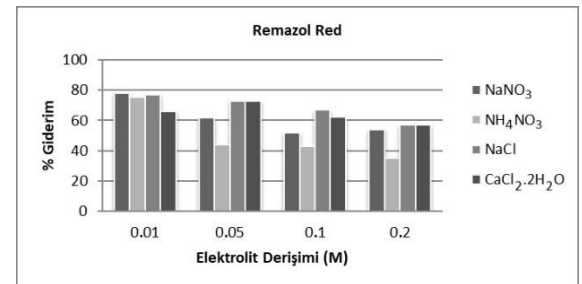


Şekil 4. Biyosorpsiyonun başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

Figure 4. Effect of initial concentration.

3.4 Biyosorpsiyona elektrolit etkisi

Oda sıcaklığında ayçiçeği küspesi üzerine sabit 100 ppm konsantrasyonda Remazol Red RR boya çözeltisinin elektrolit ilavesini biyosorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrolit etkisi için; 50 ml, 100 ppm pH 2'ye ayarlan çözeltiye 0.1 g biyosorbent ve NaNO₃, NH₄NO₃, NaCl, CaCl₂·2H₂O elektrolitleri eklenerek manyetik karıştırıcıda 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Şekil 5'te iyon ilavesiyle biyosorpsiyon değişim sonuçları düzenlenmiştir. Optimum giderim tüm elektrolit ilavesinde 0.01 M'de gözlenmiştir. Elektrolit eklentisi olmadan %70 civarı olan giderimin 0.01 M NH₄NO₃, NaCl ve NaNO₃ elektrolit eklentisi ile arttığı, 0.01 M CaCl₂·2H₂O eklentisinin giderimi değiştirmediği ve biyosorpsiyonun elektrolit derişiminin artmasıyla genel olarak azaldığı gözlenmiştir. Elektrolit etkisi çalışmalarında 0.01 M NaCl, 0.01 M NaNO₃ elektrolitleri eklendiğinde %77 ve 0,01 M NH₄NO₃ elektrolit eklenmesinde %75 en iyi giderim değerleri olarak elde edilmiştir.

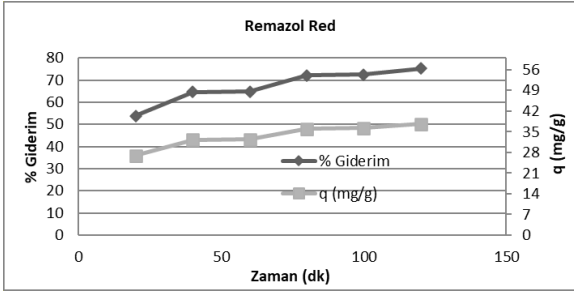


Şekil 5. Biyosorpsiyonuna elektrolit derişiminin etkisi.

Figure 5. Effect of electrolyte concentration.

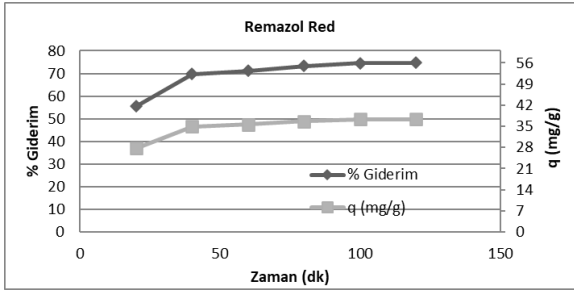
3.5 Sıcaklık ve bekleme süresi ile biyosorpsiyonun değişimi

Çalışma kapsamında farklı sıcaklık ve temas sürelerinde Remazol Red RR boyarmaddesinin ayçiçeği küspesiyle giderim değişimi incelenmiştir. Başlangıçta hızlı bir şekilde biyosorbent üzerine artarak boyanın tutunduğu sonrasında yavaşlamayla dengeye ulaşana kadar artan yönde değişimin olduğu görülmüştür. Sıcaklığın değişimi ile biyosorpsiyon kapasitesi değişimi de farklılaşarak ve Şekil 6, 20 °C'de, Şekil 7, 30 °C'de ve Şekil 8, 40 °C'de renk gideriminin bekleme süresi ile değişimi incelendiğinde sıcaklığın artırılması sonucu giderimin azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ayçiçeği küspesi yüzeyinde Remazol Red RR biyosorpsiyonun daha düşük olduğu ve sürecin ekzotermik olduğu belirlenmiştir.



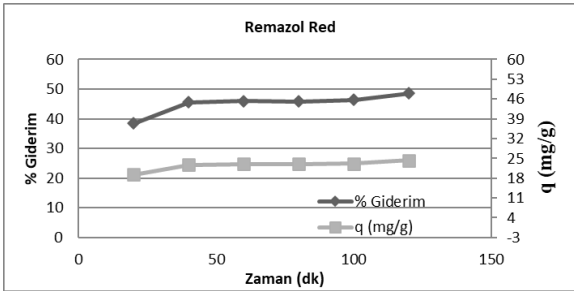
Şekil 6. Biyosorpsiyonun 20 °C'de bekleme süresi ile değişimi.

Figure 6. Change of Biosorption with waiting period at 20 °C.



Şekil 7. Biyosorpsiyonun 30 °C'de bekleme süresi ile değişimi.

Figure 7. Change of biosorption with waiting period at 30 °C.



Şekil 8. Biyosorpsiyonun 40 °C'de bekleme süresi ile değişimi.

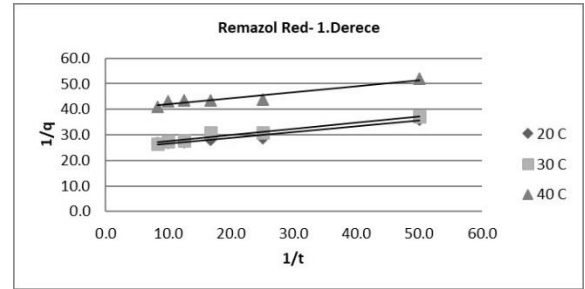
Figure 8. Change of biosorption with waiting period at 40 °C.

Çalışma kapsamında öğütülerek parçacık boyutu ayarlanarak biyosorbent olarak kullanılan ayçiçeği küspesi ile Remazol Red RR boyar maddesinin giderimi incelenmiştir. Öncelikle renk gideriminin yapılacağı boya çözeltisinin pH değerleri değiştirilerek giderim üzerindeki etkileri incelenmiştir. pH 2'de %70 civarı olan renk giderimi, pH 3'de %60 ve pH 4 ise %40 kadar düştüğü tespit edilmiştir. pH değerinin artmasıyla renk gideriminin azaldığı pH 6 dan sonra ise giderimin olmadığı belirlenmiştir. Diğer parametrelerin belirlenmesinde pH2

değerinde çalışmanın uygun olduğu düşünülmüştür. Biyosorbent miktarının renk giderimine etkisine bakıldığında 0.05 g biyosorbent kullanıldığında giderimin %50 civarında iken 0.1 g biyosorbent kullanıldığında %70'e kadar atmıştır. Biyosorbent miktarı arttırıldığında renk gideriminin bu artışa paralel olarak artmadığı gözlemlenmiştir. Diğer parametrelerin belirlenmesi için yapılacak denemelerde biyosorbent miktarı 0.1 g olarak belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonun 50 ppm ve 100 ppm olduğunda renk gideriminin %70 civarında olduğu, 250 ppm olduğunda ise giderimin %40'a kadar gerilediği görülmüştür. Diğer parametrelerin belirlenmesinde başlangıç konsantrasyonun 100 ppm olarak çalışılmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Biyosorpsiyona 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M ve 0.2 M olarak NaNO₃, NH₄NO₃, NaCl, CaCl₂·2H₂O elektrolitlerinin etkisi incelenmiştir. 0.01 M NaNO₃ ve NaCl elektrolit eklendiğinde %77 renk giderimi belirlenmiştir. 0.05 M NaCl ve CaCl₂·2H₂O elektrolit ilavesinde ise renk gideriminin %72 olduğu gözlemlenmiştir. Tüm elektrolitler için 0.1M ve 0.2 M eklendiğinde renk giderimin azaldığı tespit edilmiştir.

3.6 Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik veriler

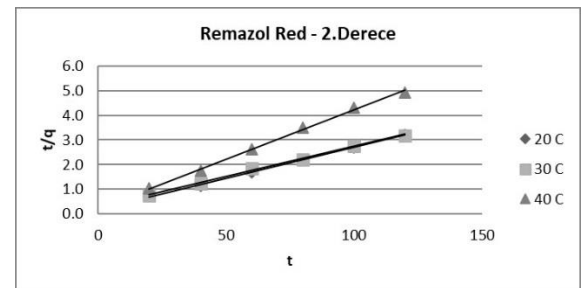
Remazol Red RR boyar maddesinin ayçiçeği biyosorpsiyonun birinci ve ikinci derece kinetik verileri için 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda zamana (t) karşı, biyosorpsiyon kapasitesi (q_m) ile çizilen grafiklerinden korelasyon katsayıları (R²) ve hız sabitleri (k) hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda biokütle üzerine boyarmadde biyosorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden hız ifadesi için Şekil 9'da gösterilen 1/t'ye karşı 1/q grafiği çizilmiştir, Tablo 1'deki grafiğin eğim ve kesimlerinden q_m ve k₁ değerleri bulunmuştur.



Şekil 9. Yalancı birinci derece kinetik veriler.

Figure 9. Pseudo-First order biosorption kinetics of biosorption at 20 °C, 30 °C and 40 °C.

Farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden hız ifadeleri için çizilen Şekil 10'da gösterilen t'ye karşı t/q grafiğinden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Tablo 2'de verilen q_m ve k² ve R² değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 10. Yalancı ikinci derece kinetik veriler.

Figure 10. Pseudo-Second order biosorption kinetics of biosorption at 20 °C, 30 °C and 40 °C.

Tablo 2. Biyosorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.

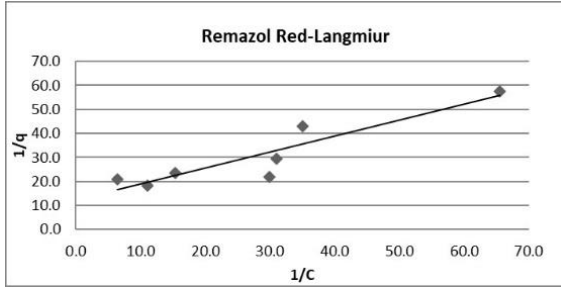
Table 2. Pseudo-first order kinetics values of biosorption.

	20 °C	30 °C	40 °C
R ²	0.963	0.956	0.924
k ₁	9.188	9.640	5.834
q _m	41.017	39.689	25.127

Grafiklerde korelasyon değerlerinin yüksek olması, ayçiçeği küspesi üzerine Remazol Red RR boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için belirlenen yalancı ikinci derece kinetik modelin uygunluğunu göstermektedir.

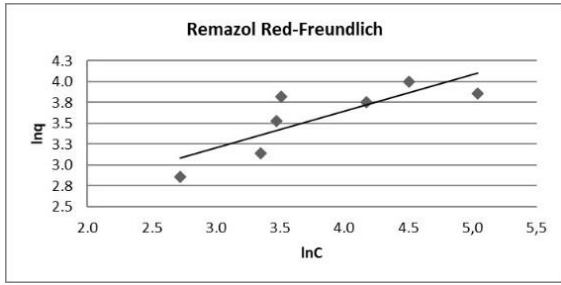
3.7 İzoterm çalışmaları

Ayçiçeği küspesi biyosorbenti üzerine 7 farklı konsantasyondaki Remazol Red RR boyarmaddesinin biyosorpsiyon sonuçları kullanılarak Şekil 11'de gösterilen Langmuir izotermine ait ve Şekil 12'de gösterilen Freundlich izotermine ait grafikler çizilerek deneysel veriler belirlenmiştir. Grafiklerden çözümlenerek yapılarak Langmuir izotermi sabitleri Tablo 3'te ve Freundlich izotermine ait sabitler ise, Tablo 4'te hesaplanarak gösterilmiştir.



Şekil 11. Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Figure 11. Langmuir Adsorption Isotherm.



Şekil 12. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Figure 12. Freundlich Adsorption Isotherm

Tablo 3. Biyosorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri.

Table 3. Pseudo-Second order kinetics values of biosorption.

	20 °C	30 °C	40 °C
R ²	0.999	0.997	0.998
k ₂	3.450	2.110	7.227
q _m	39.841	40.816	25.000

Tablo 4. Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

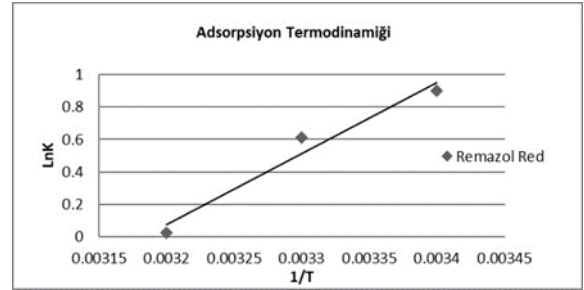
Table 4. Langmuir adsorption isotherm constants.

Sabit	Değer
q _{max}	1,503
KL	0,055
R ²	0,841

Her iki adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir izotermine Freundlich izotermi göre biyosorpsiyonun daha uygun olduğu görülmüştür.

3.8 Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklık 20 °C, 30 °C ve 40 °C'de Remazol Red RR boyarmaddesinin ayçiçeği küspesiyle biyosorpsiyonu için, K denge sabiti değeri hesaplanarak 1/T'ye karşı lnK Şekil 13'te gösterilen grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden korelasyon ve entalpi değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin farklı sıcaklıklardaki ΔG ve ΔS değerleri Tablo 5'te verilmiştir.



Şekil 13. Biyosorpsiyon için 1/T'ye karşı lnK grafiği.

Figure 13. 1/T vs. lnK graph for biosorption.

Tablo 5. Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Table 5. Freundlich adsorption isotherm constants.

Sabit	Değer
n	2.276
KF	6.590
R ²	0.677

Tablo 6'da Termodinamik veriler değerlendirildiğinde negatif bulunan Gibbs serbest enerjisi değerlerinin, Remazol Red RR boyarmaddesinin ayçiçeği küspesi üzerine biyosorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 6. Biyosorpsiyonun termodinamik sonuçları.

Table 6. Thermodynamic results of biosorption at 20 °C, 30 °C and 40 °C.

1/T	LnK	ΔH (kJ/mol)	R ²	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0.0034	0.901	40.416	0.96	-2.1959	145.433
0.0033	0.611			-1.5400	138.468
0.0032	0.024			-0.0642	129.329

4 Sonuçlar

Tekstil endüstrisinde iplik ve kumaş boyama işlemlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerden Remazol Red RR boyasının sulu çözeltilerden biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmış, renk giderimi için gerekli optimum koşullar saptanmıştır.

Biyosorpsiyon giderim çalışmaları için biyosorbent olarak kurulum öğütüldükten sonra parçacık boyutu ayarlanmış olan ayçiçeği küspesi kullanılmıştır.

Deneyler aşamalı olarak yapılmış, biyosorpsiyon verimliliğine etki eden; biyosorpsiyon miktarı, başlangıç konsantrasyonu,

pH, etkileşim süresi ve sıcaklık parametrelerinin optimum değerleri tespit edilmiş ayrıca elektrolit etkisi de incelenmiştir.

pH seçiminde pH 2-8 arasında çalışılarak pH 2 değerinde en yüksek renk giderimine ulaşıldığı belirlenmiştir. 50 ppm ve 100 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda yapılan çalışmalar için renk gideriminin %70 civarında olduğu, konsantrasyonun artmasıyla giderimin azaldığı, 150 ppm ve 200 ppm %55 civarına, 250 ppm ise %40'ın altına düştüğü görülmüştür. Dolayısıyla Remazol Red RR boyasının başlangıç konsantrasyonunun 100ppm e kadar olduğu atık sular için ayçiçeği biyosorpsiyonu ile renk gideriminin uygunluğu anlaşılmıştır.

pH 2 değerinde 100 ppm boya konsantrasyonundaki atık suların renk giderimine biyosorbent miktarının etkisi için, 0.05g-0.3 g arasında biyosorbent ilavesi yapılarak çalışılmıştır. 0.05 g biyosorbent ilave edildiğinde %53 olan renk giderimi, 0.1 g biyosorbent ilave edildiğinde %70'e yükselmektedir. Renk gideriminin biyosorbent miktarına bağlı olarak yükseldiği anlaşılmıştır. Ancak, biyosorbent miktarını 0.3 g kullanıldığında renk gideriminin %17 daha fazla olduğu görülmüş ve optimum biyosorbent miktarının 0.1 g olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sıcaklığı ve bekleme süresinin renk giderimine etkisi incelendiğinde ise 20 °C sıcaklıkta 20 dk. bekleme süresinde %55 olan giderimin bekleme süresinin artmasıyla 60 dk. bekleme süresinde %65 'e kadar yükseldiği belirlenmiştir. Sıcaklık 40 °C ye yükseltildiğinde ise 60 dk. bekleme süresinde renk giderimin %40 düştüğü tespit edilmiştir. İdeal çalışma sıcaklığının 20 °C ve bekleme süresinin 60 dk. olduğu tespit edilmiştir.

Elektrolit etkisini belirlemek amacı ile 0.01-0.2 M derişimlerinde NaCl, NaNO₃, NH₄NO₃, ve CaCl₂2H₂O elektrolitleri ilave edilerek 0.1 M derişimindeki NaCl ve NaNO₃ elektrolit ilavesinin giderimi artırdığı gözlenmiştir.

Çalışma kapsamında deneysel verilere; adsorpsiyon kinetiği için yalancı birinci ve ikinci mertbe kinetik, adsorpsiyon izotermi için ise Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanarak kinetik, izoterm verileri ve hız sabitleri elde edilmiştir. Grafiklerden elde edilen verilerle hesaplanan korelasyon değerlerine göre biyosorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan biyosorpsiyon deneylerinin sonucunda oda sıcaklığında optimum koşullarda renk giderimi %70 olarak bulunmuştur. Atık su arıtımında biyosorpsiyon yöntemi ile renginin giderimi için biyosorbent olarak ayçiçeği küspesinin düşük maliyetli bir alternatif olacağı gözlemlenmiştir. Ayçiçeği küspesi biyosorpsiyonu, atık suların renk giderimi için pratik bir çözüm olarak değerlendirilebilir ve atık su arıtma tesisinin farklı aşamalarına, yani ön arıtma, son arıtma veya ana arıtma gibi çeşitli bölümlerine başarılı bir şekilde entegre edilebilir.

5 Conclusions

The removal of Remazol Red RR dye, which is one of the most widely used dyestuffs in yarn and fabric dyeing processes in the textile industry, from aqueous solutions by biosorption method was investigated, and the optimum conditions for color removal were determined.

Sunflower pulp whose grain size was adjusted after drying and grinding was used as biosorbent in biosorption removal studies. The experiments were carried out in stages, the optimum values of the parameters of the biosorption amount effect, initial concentration, pH, interaction time and

temperature effect, which affect the biosorption efficiency, were determined and the electrolyte effect was also investigated.

Within the scope of the study, it was determined that the highest color removal was achieved at pH 2 by working between pH 2-8 in pH selection. It was observed that the color removal was around 70% for the studies carried out at 50 ppm and 100 ppm initial dye concentrations, the removal decreased with the increase of the concentration, 150 ppm and 200 ppm were around 55%, and 250 ppm was below 40%. Therefore, the suitability of sunflower biosorption and color removal for wastewater with an initial concentration of Remazol Red RR dye up to 100ppm has been understood. For the effect of the amount of biosorbent on the color removal from wastewater with a dye concentration of 100 ppm at pH 2, it was studied by adding biosorbent between 0.05g and 0.3g. Color removal, which is 53% when 0.05 g biosorbent is added, increases to 70% when 0.1 g biosorbent is added. It was understood that the color removal increased depending on the amount of biosorbent. However, when 0.3 g of biosorbent was used, the color removal was 17% higher and the optimum amount of biosorbent was determined to be 0.1 g. When the effect of working temperature and waiting period on color removal was examined, it was determined that the removal rate, which was 55% in 20 minutes waiting period at 20 °C, increased up to 65% in 60 minutes waiting period. When the temperature was increased to 40 °C, it was determined that the color removal decreased by 40% in 60 minutes waiting period. It has been determined that the ideal operating temperature is 20 °C and the waiting period is 60 minutes.

In order to determine the electrolyte effect, it was observed that adding NaCl, NaNO₃, NH₄NO₃, and CaCl₂2H₂O electrolytes at 0.01-0.2 M concentrations and adding NaCl and NaNO₃ electrolytes at 0.1 M concentrations increased the dye removal. In this Study, Pseudo-First and Second Order Kinetic models were applied to the experimental data, and Langmuir and Freundlich models were applied for the adsorption isotherm. Kinetic, isotherm data and rate constants were obtained. According to the correlation values calculated from the graphics, it was determined that the biosorption was suitable for the Langmuir adsorption isotherm. The dye removal was found to be 70% at the optimum conditions and room temperature determined in the biosorption experiments. It has been observed that sunflower pulp will be a low-cost alternative as a biosorbent for the removal of dye by biosorption method in wastewater treatment. Sunflower meal biosorption can be considered as a practical solution for color removal from wastewater and can be successfully integrated into various sections of the wastewater treatment plant, such as pre-treatment, post-treatment or main treatment.

6 Yazar katkı beyanı

Fatih Mehmet GÖZÜKIZIL fikrinin oluşması, tasarımın yapılması, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve literatür taraması başlıklarında; Nurgül ÖZBAY, kullanılan malzemelerin temin edilmesi, sonuçların incelenmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuşlardır.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur".
"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

8 Kaynaklar

- [1] Bisschops I, Spanjers H. "Literature review on textile wastewater characterisation". *Environmental Technology*, 24(11), 1399-1411, 2003.
- [2] Correia VM, Stephenson T, Judd SJ. "Characterisation of textile wastewaters-a review". *Environmental Technology* 15(10), 917-929, 1994.
- [3] Gómez V, Larrechi MS, Callao MP. "Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon," *Chemosphere*, 69(7), 1151-1158, 2007.
- [4] VAIDYA AA, Datye KV. "Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres". *Environmental Pollution During Chemical Processing of Synthetic Fibres*, 29, 3-10, 1982.
- [5] Kocaer FO. "Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55, 2002.
- [6] Cırık K, Yiğit N, Gören S. *Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı*. 109G083 No.lu Tübitak Kamag Projesi, Ankara, Türkiye, 2013.
- [7] Aksel E, Anış P. "Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1), 83-91, 2006.
- [8] Solak M. "Hibrit elektrokoagülasyon/elektrooksidasyon prosesleri ile denim ürün üretim atıksularının arıtımı". *Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences*, 23(3), 780-786, 2019.
- [9] Tavares MGR. "Removal of reactive dyes from aqueous solution by fenton reaction: kinetic study and phytotoxicity tests". *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(2), 1-15, 2020.
- [10] Puchana-Rosero MJ. "Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution". *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 4200-4209, 2017.
- [11] Arami M, Limaee NY, Mahmoodi NM, Tabrizi NS. "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies". *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2), 371-376, 2005.
- [12] Jóźwiak T, Filipkowska U, Brym S, Kopeć L. "Use of aminated hulls of sunflower seeds for the removal of anionic dyes from aqueous solutions". *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(3), 1211-1224, 2020.
- [13] Da Silva DCC, Pietrobello MTDA. "Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 1-9, 2019.
- [14] Dawodu FA, Akpan BM, Akpomie KG. "Sequestered capture and desorption of hexavalent chromium from solution and textile wastewater onto low cost *Heinsia crinita* seed coat biomass". *Applied Water Science*, 10(1), 1-15, 2020.
- [15] Hamutoğlu R, Dinçsoy AB, Cansaran-Duman D, Aras S. "Biyosorpsiyon, adsorpsiyon, fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları". *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253, 2012.
- [16] Nakiboğlu T, Sevindir HC. "Deri endüstrisi atıksularından kromun çeşitli alglerle biyosorpsiyonu". *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 284-291, 2006.
- [17] Armagan B, Toprak F. "Using pistachio shell for Remazol Red removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics and thermodynamics". *Desalination and Water Treatment*, 56(1), 136-145, 2015.
- [18] Costa JAS, Paranhos CM. "Evaluation of rice husk ASH in adsorption of remazol red RR DYE from aqueous media". *SN Applied Sciences*, 1(5), 1-8, 2019.
- [19] Monteiro MS, de Farias RF, Chaves JAP, Santana, S A, Silva, HAS, Bezerra CWB. "Wood (*Bagassa Guianensis* Aubl) and Green Coconut Mesocarp (*Cocos Nucifera*) Residues as Textile Dye Removers (Remazol Red RR and Remazol Brilliant Violet)". *Journal of Environmental Management*, 204, 23-30, 2017.
- [20] National Library of Medicine, PubChem. "Remazol Red RR B|C18H14N2Na2O10S3". <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Remazol-Red-B>.
- [21] Yargıç AŞ, Şahin RY, Özbay N, Önal E. "Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste". *Journal of Cleaner Production*, 88, 152-159, 2015.
- [22] Blazinić P. *Adsorpcija Bojila za Tekstil na Poroznom Kompozitnom Nosaču*. Doctoral Dissertation, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, 2017.
- [23] Ezzati R. "Derivation of pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified pseudo-first-order rate equations from langmuir and freundlich isotherms for adsorption". *Chemical Engineering Journal*, 392, 1-12, 2020.
- [24] Aslan Ş, Yıldız S, Öztürk M. "Sentetik atıksulardan atık çay sorbentine Cu +2 biyosorpsiyonu: kinetikler, eşitlikler ve termodinamik Biosorption of Cu 2+ from synthetic wastewater by tea waste sorbent: kinetics, equilibrium and thermodynamics". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(3), 359-367, 2021.
- [25] Demirçivi P. "Asit turuncu II boyasının kitosan ve zirkonyum(IV)-kitosan üzerine adsorpsiyonunun karşılaştırılması Comparison of adsorption of acid orange II dye on chitosan and zirconium(IV)-chitosan". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(7), 1298-1303, 2018.
- [26] Tosun E, Boztepe C, Baysar A, Künkül A. "Asidik boyaların poli(akrilamid-vinilimidazol) hidrojel kullanılarak atık sulardan giderimi Removal of acid dyes from wastewater using poly(acrylamide-vinylimidazole) hydrogel". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(8), 914-921, 2019.