

Atıf İçin: Canpolat, M. ve Altunkaynak, Y. (2025). Modifiye Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Metil Oranjin Uzaklaştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(4), 1397-1410.

To Cite: Canpolat, M. & Altunkaynak, Y. (2025). Removal of Methyl Orange Peel from Aqueous Solutions with Modified Orange Peel. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(4), 1397-1410.

Modifiye Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Metil Oranjin Uzaklaştırılması

Mutlu CANPOLAT^{1*}, Yalçın ALTUNKAYNAK¹

Öne Çıkanlar:

- Fiziksel Kimya
- Atıksu Arıtma
- Boyarmadde Giderimi

Anahtar Kelimeler:

- Modifiye portakal kabuğu
- Adsorpsiyon
- Metil oranj
- Kinetik modeller
- İzoterm modeller

ÖZET:

Bu çalışmada, modifiye edilmiş portakal kabuğu (MPK) kullanılarak sulu çözeltilerden metil oranjin (MO) adsorpsiyon yoluyla giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecine etki eden temas süresi ve başlangıç MO konsantrasyonunun verimlilik üzerindeki etkileri değerlendirilmiş; optimum koşullar MO giderimi için en uygun koşulların pH 2.11, başlangıç MO konsantrasyonu 350 mg/L ve temas süresi 70 dakika olduğu belirlenmiştir. MPK'nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisi ile kimyasal bileşimindeki değişiklikler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, MO adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve kimyasal adsorpsiyon ile tersinmezlik etkilerinin önemli rol oynadığını göstermiştir. MO için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25, 35 ve 45 °C'de sırasıyla 37.31, 39.06 ve 41.49 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik analizler, MO gideriminin yalancı ikinci dereceden (PSO) kinetik modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Genel olarak, MPK'nın yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve düşük maliyeti, onu sulu ortamlardan MO giderimi için etkili ve uygulanabilir bir adsorban yapmaktadır.

Removal of Methyl Orange Peel from Aqueous Solutions with Modified Orange Peel

Highlights:

- Physical Chemistry
- Purification of wastewater
- Dye Removal

Keywords:

- Modified orange peel
- Adsorption
- Methyl orange
- Kinetic models
- Isotherm models

ABSTRACT:

In this study, the removal of methyl orange (MO) from aqueous solutions by adsorption using modified orange peel (MPK) was investigated. The effects of contact time and initial MO concentration on the adsorption process on the efficiency were evaluated; the optimum conditions for MO removal were determined to be pH 2.11, initial MO concentration 350 mg/L and contact time 70 minutes. Changes in the surface morphology and chemical composition of MPK before and after adsorption were characterised by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. The results showed that MO adsorption obeyed the Langmuir isotherm model and chemical adsorption and irreversibility effects played an important role. The maximum adsorption capacity for MO was calculated as 37.31, 39.06 and 41.49 mg/g at 25, 35 and 45 °C, respectively. Kinetic analyses showed that MO removal was consistent with the pseudo-second order (PSO) kinetic model. Overall, the high adsorption capacity and low cost of MPK make it an effective and applicable adsorbent for MO removal from aqueous media.

¹ Mutlu CANPOLAT ([Orcid ID: 0000-0002-3771-6737](https://orcid.org/0000-0002-3771-6737)), Yalçın ALTUNKAYNAK ([Orcid ID: 0000-0003-2562-9297](https://orcid.org/0000-0003-2562-9297)), Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Batman Üniversitesi, Batman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mutlu CANPOLAT, e-mail: mutlu.canpolat@batman.edu.tr

GİRİŞ

Sanayileşme ve kentleşmenin hızla artması, boya maddelerinin neden olduğu çevresel kirliliği önemli bir çevresel sorun hâline getirmiş ve ekosistemler ile insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmuştur (Kılınç ve ark., 2023; Ekinci, 2023; Eleryan ve ark., 2024). Tekstil, kağıt, plastik ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan metil oranjin (MO), sulu ortamlarda yüksek kimyasal kararlılığı ve toksisitesi nedeniyle önemli bir kirleticisi olarak değerlendirilmektedir (Kharpe ve ark., 2021; Asuha ve ark., 2010; Awomeso ve ark., 2010; Ekinci, 2024). MO'nun su kaynaklarında birikmesi, ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum, sucul ekosistemlerin dengesinin bozulmasına neden olarak su bitkileri ve su organizmaları üzerinde geri dönüşü zor hasarlara yol açmaktadır. Buna ek olarak, metil oranjin uzun süreli maruziyeti insan sağlığı açısından da önemli riskler taşımakta; solunum problemleri, alerjik reaksiyonlar, bağışıklık sistemi zayıflaması ve potansiyel mutajenik etkiler gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Bu bağlamda, MO'nun sulu ortamlardan etkin bir şekilde giderilmesi, çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması ve halk sağlığının korunması açısından kritik bir gereklilik olarak öne çıkmaktadır (Pandey ve ark., 2022; Kyzas ve ark., 2013; Iwuozor ve ark., 2021).

Metil oranjin (MO) gibi toksik boyar maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, düşük maliyeti, yüksek etkinliği ve çevre dostu yapısıyla ön plana çıkan etkili bir yöntemdir (Saygılı ve ark., 2015; Altunkaynak, 2022; Shahzad ve ark., 2021). Alternatif arıtma teknolojilerine kıyasla daha basit bir uygulama sürecine sahip olması ve yüksek giderim kapasitesi sunması nedeniyle, özellikle endüstriyel atık su arıtımında yaygın olarak tercih edilmektedir. MO'nun çevresel ve sağlık üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmaya yönelik olarak, kil mineralleri, aktif karbon ve tarımsal atıklar gibi çeşitli doğal adsorbanlar üzerinde kapsamlı araştırmalar gerçekleştirilmiştir (Nazir ve ark., 2022; Mo ve ark., 2008; Mohammadi ve ark., 2011; Yu ve ark., 2018). Çalışmalar, hem doğal hem de fiziksel veya kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanların, boyar madde gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu adsorbanlar, geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve güçlü adsorpsiyon mekanizmaları sayesinde su kaynaklarındaki kirleticilerin etkin bir şekilde tutulmasını sağlayarak çevresel kirliliğin azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, biyolojik olarak parçalanabilir ve geri dönüştürülebilir olmaları, sürdürülebilir atık su arıtımına yönelik potansiyellerini artırmaktadır. Bu bağlamda, su kalitesinin korunması ve ekosistem üzerindeki olumsuz etkilerin en aza indirilmesi açısından, doğal ve modifiye edilmiş adsorbanların geliştirilmesi ve kullanımının teşvik edilmesi önemli bir gereklilik olarak değerlendirilmektedir.

Modifiye edilmiş portakal kabuğu (MPK), doğal biyosorbentler arasında yer alan ve özellikle atık su arıtımında yaygın şekilde kullanılan çevre dostu bir adsorbandır. Portakal kabuğu; selüloz, hemiselüloz, lignin ve hidroksil, karboksil ile ester gibi çeşitli fonksiyonel grupları içeren biyopolimerik bir yapıya sahiptir. Bu fonksiyonel gruplar, adsorpsiyon sürecinde boyar maddeler ve ağır metallerle etkileşime girerek yüksek giderim verimliliği sağlar. MPK'nın adsorpsiyon kapasitesi, yüzey modifikasyonları ile artırılabilir; bu sayede yüzey kimyası ve gözeneklilik özellikleri geliştirilerek daha etkili bir adsorpsiyon süreci elde edilebilir. pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi çevresel parametrelere karşı duyarlılığı, MPK'ya geniş bir uygulama yelpazesi kazandırmaktadır. Bu özellikleri sayesinde, endüstriyel atık sularda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde etkili bir alternatif sunar. Ayrıca yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve düşük maliyetli bir malzeme olması, MPK'nın sürdürülebilir adsorbanlar arasında önemli bir konumda yer almasını sağlamakta ve çevresel kirliliğin azaltılmasına katkı sunmaktadır. MPK, düşük maliyetli ve kolay erişilebilir bir malzeme olması nedeniyle çevresel uygulamalarda değerlendirilmeye uygun bir malzemedir. Bununla birlikte, mevcut

literatürde metil oranj (MO) boyar maddesinin adsorpsiyonu özelinde sınırlı sayıda çalışmada ele alınmıştır. Bu durum, MPK'nın bu alandaki potansiyelinin daha kapsamlı bir şekilde incelenmesine ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada, modifiye portakal kabuğu (MPK) kullanılarak metil oranj (MO) boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderim potansiyeli ayrıntılı olarak incelenmiştir. MPK'nın adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek amacıyla çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve karakterizasyon analizleri ile desteklenmiştir. Bu kapsamda, MO giderimini etkileyen faktörler analiz edilmiş; özellikle başlangıç MO konsantrasyonu, temas süresi ve çevresel parametrelerin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkileri araştırılarak optimum işlem koşulları belirlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin kinetik ve izoterm modellere göre değerlendirilmesiyle MPK'nın MO giderim mekanizması detaylandırılmış ve adsorpsiyon kapasitesi nicel olarak ortaya konmuştur. Elde edilen bulgular, MPK'nın düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir bir adsorban olarak atık su arıtımında etkili bir alternatif sunabileceğini göstermektedir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan portakal kabukları, Antalya bölgesindeki rastgele seçilen marketlerden temin edilmiştir. Toplanan portakal kabukları öncelikle yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutulan kabuklar öğütüldü ve 100 µm'lik elekten geçirildi. Daha sonra, 60 °C'de etüvde kurutularak kullanıma hazır hale getirildi. Modifikasyon işlemi, 10 g önceden yıkanmış ve kurutulmuş portakal kabuğu ile 100 mL etanol, 25 mL 1 M KOH (potasyum hidroksit) ve 25 mL 1 M CaCl₂ (kalsiyum klorür) çözeltisi karıştırılarak yapılmıştır. Hazırlanan karışım, oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Ardından, karışım süzülerek saf su ile pH 7 seviyesine ulaşana kadar dikkatlice durulanmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra, numune 60 °C'de 24 saat boyunca kurutularak sabit ağırlığa getirilmiş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri için 500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda metil oranj (MO) stok çözeltisi hazırlanmış ve bu stok çözeltisi kullanılarak farklı MO konsantrasyonlarına sahip çözeltiler elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan çözeltiler, her seferinde taze hazırlanmış seyreltilmiş çözeltilerle uygulanmıştır. Araştırmada kullanılan tüm kimyasal maddeler, Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilmiştir.

Karakterizasyon Çalışması

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası modifiye portakal kabuğu (MPK) yüzeyindeki fonksiyonel grup etkileşimlerini daha ayrıntılı olarak incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılmıştır. Bu analiz yöntemi, adsorpsiyon sürecinde MPK yüzeyinde meydana gelen kimyasal değişimleri ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri belirlemede etkili bir araçtır. Yüzey morfolojisinin ve bileşiminin detaylandırılması amacıyla ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizlerinden yararlanılmıştır. SEM görüntüleri, portakal kabuğunun yüzeyindeki mikroskobik düzeydeki yapısal değişimleri ortaya koyarken, EDS analizi MPK'nın elementel dağılımı hakkında bilgi sunmaktadır. Bu tekniklerin birlikte kullanımı, adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına ve adsorban yüzeyinde meydana gelen değişimlerin kapsamlı bir şekilde ortaya konmasına katkı sağlamaktadır.

Adsorpsiyon Çalışması

Dakikada 100 devirlik bir dönüş hızında, 100 mL'lik konik şişelerde yapılan adsorpsiyon denemelerinde, 100 ila 500 mg/L aralığındaki farklı konsantrasyonlarda 25 mL çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrasında, sulu fazda kalan adsorplanmamış metil oranj (MO) miktarı, 464 nm

dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresi (Shimadzu UV-1900 modeli) kullanılarak belirlenmiştir. MO'nun başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi, adsorpsiyon verimliliğini optimize etmek amacıyla titizlikle incelenmiş ve en uygun parametrelerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca, termal koşulların adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisi, 25, 35 ve 45°C gibi kontrollü sıcaklıklarda değerlendirilmiştir. Adsorpsiyona uğrayan MO miktarı, Denklem 1'e göre hesaplanmıştır (Canpolat, 2023).

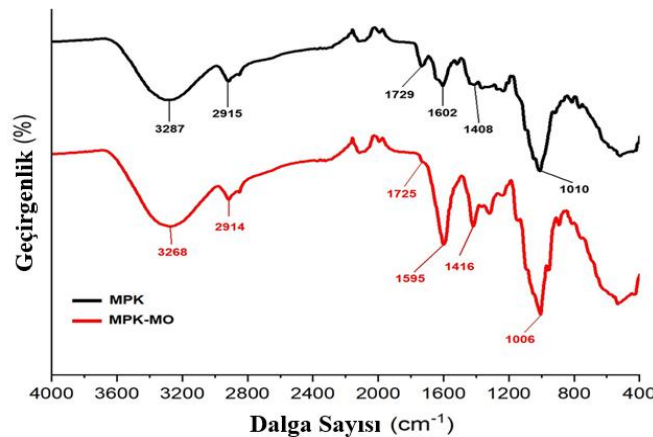
$$q_e = \frac{C_i - C_e}{W} V \quad (1)$$

C_i ve C_e (mg/L), MO'nun başlangıç ve denge konsantrasyonlarını belirtirken, MO çözeltisinin hacmi V (L) ile gösterilmekte, MPK'nın kütlesi ise W (g) ile ifade edilmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

FTIR Analizi

Metil oranjin (MO) modifiye portakal kabuğu (MPK) yüzeyine adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumunda gözlenen değişiklikler, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına önemli katkılar sunmaktadır (Şekil 1). Adsorpsiyon öncesinde, MPK'nın spektrumunda 3287 cm^{-1} bölgesinde hidroksil (O-H) gerilme titreşimi, 2915 cm^{-1} civarında C-H gerilme titreşimleri, 1729 cm^{-1} bölgesinde C=O gerilme titreşimi, 1602 cm^{-1} aralığında aromatik C=C titreşimleri ve 1010 cm^{-1} bölgesinde C-O gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. MO adsorpsiyonu sonrasında, 3300–3500 cm^{-1} bölgesinde hidrojen bağı etkileşimlerini gösteren kayma ve şiddet değişimi meydana gelmiştir. 1700–1730 cm^{-1} bölgesindeki değişimler, MO'nun karbonil grupları ile elektrostatik etkileşimler veya kompleksleşme yoluyla bağlandığını düşündürmektedir. 1500–1600 cm^{-1} bölgesinde gözlenen kaymalar, MO'nun lignin ile π - π etkileşimleri oluşturduğunu gösterirken, 1000–1200 cm^{-1} bölgesindeki değişimler, MO'nun MPK yüzeyindeki karbonil veya hidroksil gruplarıyla bağlanmasını desteklemektedir. Bu değişimler, MO'nun MPK yüzeyine hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, yüzey kompleksasyonu ve π - π etkileşimleri yoluyla adsorbe olduğunu ortaya koymaktadır.

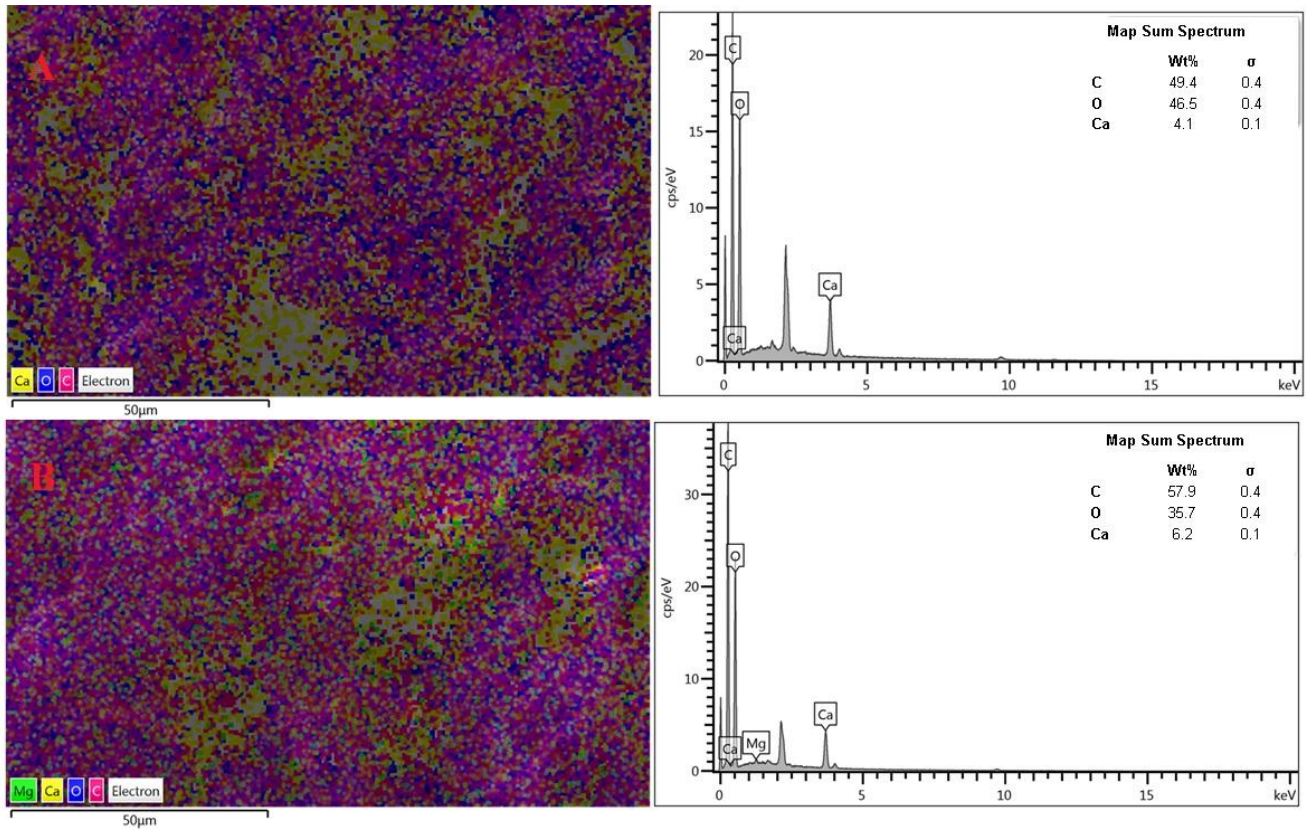


Şekil 1. MPK'nın adsorpsiyon öncesi ve sonra FTIR spektrumu

SEM/EDS Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS), adsorpsiyon işlemi öncesinde ve sonrasında modifiye portakal kabuğu (MPK) yüzey morfolojisini ve kimyasal bileşimindeki değişiklikleri incelemek amacıyla kullanılmıştır. Adsorpsiyon öncesinde elde edilen SEM haritası (Şekil 2A), MPK'nın heterojen bir yapıya sahip olduğunu ve yüzeyde farklı renklerle temsil edilen çeşitli bölge yoğunluklarının bulunduğunu göstermektedir. Metil oranj (MO) adsorpsiyonu

sonrasında elde edilen SEM haritası (Şekil 2B), MPK yüzeyinde gözlenen belirgin renk değişimleriyle birlikte, adsorpsiyon sürecinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkilerini açıkça ortaya koymaktadır. Modifiye portakal kabuğunun EDS spektrumunda %49,4 karbon (C), %46,5 oksijen (O) ve %4,1 kalsiyum (Ca) tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, modifiye portakal kabuğunun temel olarak lignoselülozik bir yapıya sahip olduğunu ve modifikasyon süreciyle yüzeyde kalsiyum iyonlarının bulunduğunu göstermektedir. Metil oranj adsorpsiyonu sonrası yapılan analizde ise karbon oranı %57,9'a yükselirken oksijen oranı %36,7'ye düşmüştür. Karbon oranındaki artış, metil oranjın yüzeye adsorplanmasıyla organik madde yükünün arttığını göstermektedir. Oksijen miktarındaki azalma ise yüzeydeki fonksiyonel grupların değişimini veya metil oranjın adsorpsiyon mekanizmasıyla ilişkili olabilecek bir etkileşimi işaret etmektedir.



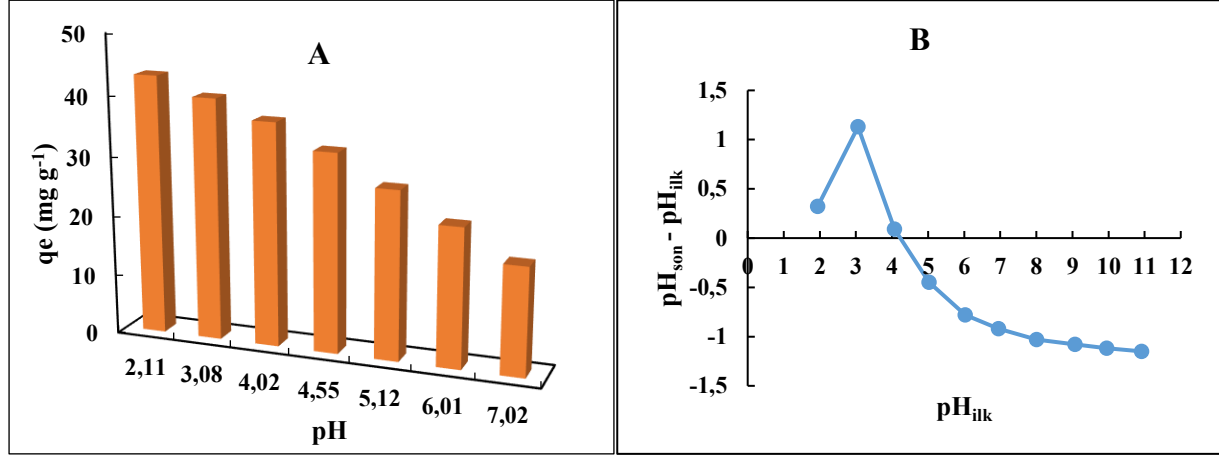
Şekil 2. MPK'nın adsorpsiyon öncesi (A) ve sonrası (B) SEM/EDX spektrumu

Adsorpsiyon Çalışması

pH Çalışması

Çözelti pH'ı, MPK adsorbanı ile gerçekleştirilen MO giderimi sürecinde belirleyici bir parametre olarak öne çıkmaktadır. pH, adsorbanın yüzey yükünü etkileyerek adsorpsiyon kapasitesini doğrudan değiştirmekte ve bu nedenle kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında kritik bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada, pH'ın MO'nun MPK üzerindeki adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, 100 mg/L konsantrasyonundaki MO çözeltilerine 0.1 g MPK adsorbanı ilave edilmiş ve pH 2 ile 7 arasında ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 2.11'de gözlenmiştir (Şekil 3A). Ancak, pH değeri 3.0'dan 7.0'a doğru arttıkça MO giderim verimliliğinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bu eğilim, MPK adsorbanına ait sıfır yük noktası (pH_{PZC}) verileriyle ($pH_{PZC} = 4.28$; Şekil 3B) uyumludur. pH_{PZC} , adsorban yüzeyinin elektriksel olarak nötr olduğu pH değerini ifade eder. pH değeri pH_{PZC} 'nin altında olduğunda adsorban yüzeyi pozitif yüke sahip olurken, pH_{PZC} 'nin üzerinde negatif yüklü hale gelmektedir. Bu bağlamda, pH 3.0'dan 7.0'a

yükseldikçe MPK yüzeyinde negatif yük yoğunluğu artmakta ve bu da MO moleküllerinin adsorpsiyon verimliliğini olumsuz etkilemektedir. Özellikle düşük pH koşullarında (pH 2.0 ve 3.0), MO'nun yüksek derecede iyonlaşması ve adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin protonlanması, adsorban ile MO arasındaki elektrostatik çekimi artırarak adsorpsiyon etkinliğini yükseltmiştir. Öte yandan, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ durumlarında çözeltide bulunan OH^- anyonlarının, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere bağlanma konusunda MO anyonlarıyla rekabet içine girmesi, yüzeydeki deprotonasyon sürecini hızlandırmakta ve MO adsorpsiyonunu engelleyici bir etki yaratmaktadır.

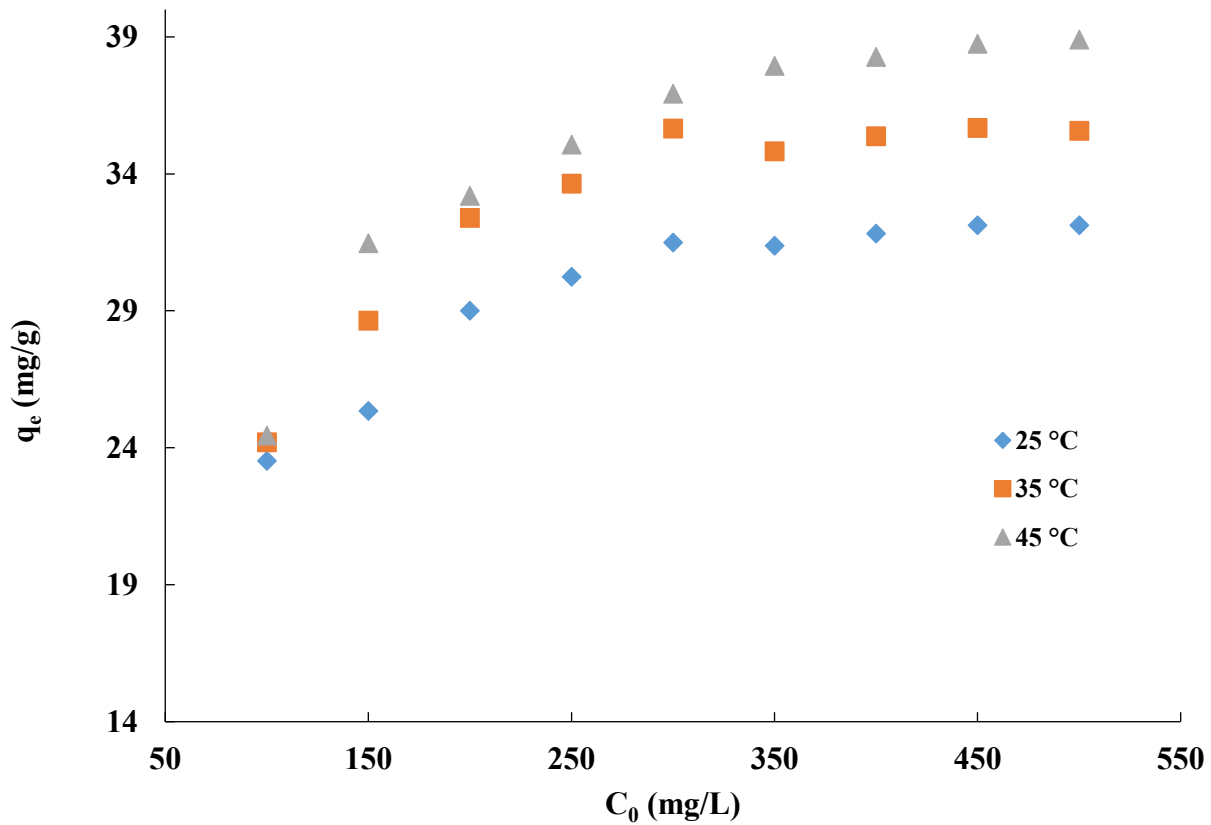


Şekil 3. A) MO adsorpsiyonunda pH etkisi, B) MPK için PZC karakterizasyonu

Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Çözeltinin başlangıç derişimi, adsorpsiyon sürecinin etkinliğini belirleyen kritik bir faktördür. Bu çalışmada elde edilen bulgular, adsorpsiyon hızının hem temas süresine hem de başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini ve bu ilişkinin kinetik parametrelerle açıklanabileceğini göstermektedir (Canpolat ve Altunkaynak, 2025). Bu etkiyi değerlendirmek amacıyla, 0.1 g MPK belirlenen deney koşullarında kullanılmış ve 120 dakika boyunca 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarında 25 mL MO çözeltisi ile karıştırılmıştır. MO çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 100 ila 500 mg/L arasında sistematik olarak değiştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözelti fazında kalan MO miktarını belirlemek için UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır.

Şekil 4'te sunulan veriler, MPK tarafından sulu ortamdan MO gideriminin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bulgular, belirli bir konsantrasyon eşiğine kadar MO'nun MPK yüzeyine adsorpsiyonunun arttığını, ancak bu eşiğin aşılmasıyla ardından adsorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığını ortaya koymuştur. Bu durum, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin MO molekülleri tarafından doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, Şekil 4'te gösterildiği üzere, 25, 35 ve 45°C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda, sıcaklık arttıkça adsorbe edilen MO miktarında da bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, MPK'nın sıcaklıkla pozitif bir korelasyon sergileyen adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında, elde edilen verilere dayanarak, MPK ile 300 mg/L konsantrasyonundaki MO çözeltileri kullanılmıştır.

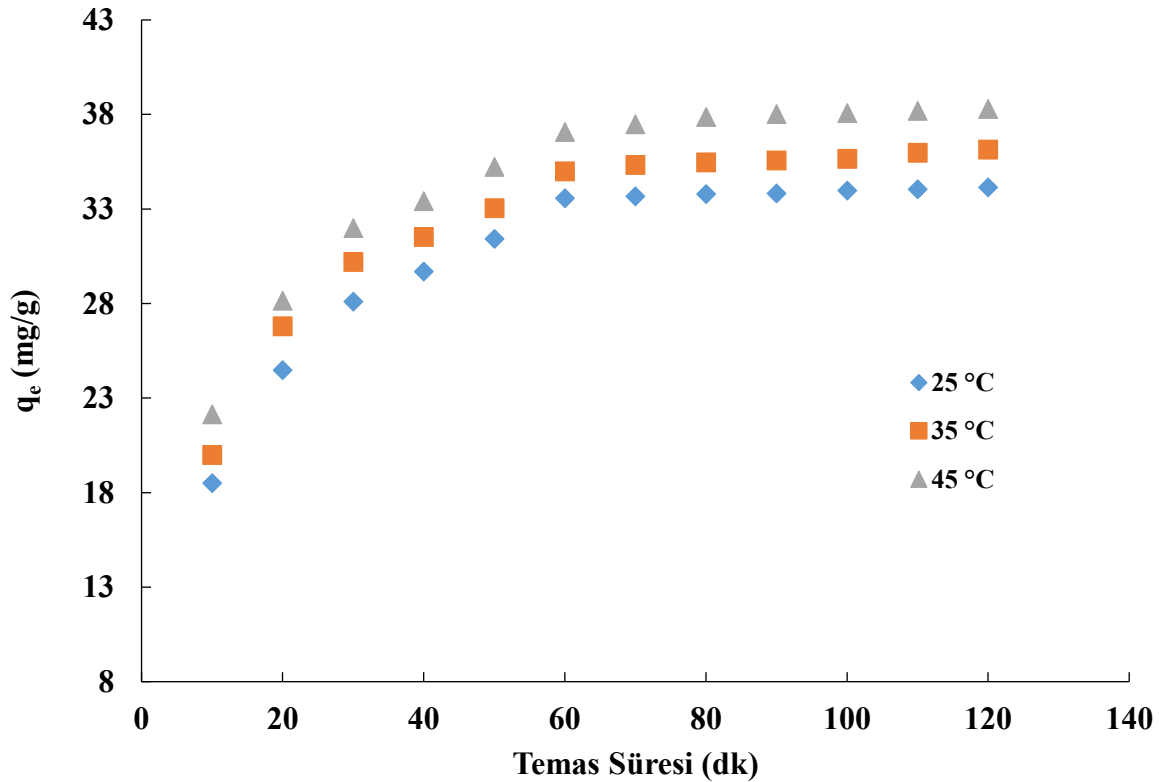


Şekil 4. Başlangıç konsantrasyonunun MPK tarafından MO giderimine etkisi (0.1 g MPK kütlesi ve $V = 25$ mL)

Temas Süresi Etkisi

Adsorban ile sulu çözeltide bulunan MO arasındaki temas süresi, adsorpsiyon süreçlerinin etkinliğini belirleyen temel parametrelerden biridir (Altunkaynak ve Canpolat, 2025). Şekil 5, MPK temas süresine bağlı olarak MO giderim verimliliğinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, 0.1 g MPK kullanılarak, 300 mg/L konsantrasyonundaki MO çözeltisi ile 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda yürütülmüştür.

Şekil 5'te sunulan veriler doğrultusunda, adsorplanan MO miktarının (q_t), 10 ila 120 dakika arasındaki zaman diliminde ölçülen değerler kullanılarak zamana karşı grafiğe aktarıldığı ve adsorpsiyon sürecinde denge süresinin yaklaşık 70 dakikada sağlandığı belirlenmiştir. Başlangıç aşamasında, MO giderim miktarı, ilk 60 dakika boyunca sürekli bir artış göstermiştir. Ancak, bu sürenin ötesinde, adsorban yüzeyinde mevcut olan aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması nedeniyle MO giderim oranında bir plato eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durum, temas süresindeki artışa rağmen adsorpsiyon kapasitesinin belirli bir seviyede sabit kalmasına yol açmaktadır.



Şekil 5. MPK kullanılarak MO adsorpsiyonu üzerinde temas süresinin etkisi

Kinetik Çalışmalar

MPK üzerindeki MO adsorpsiyon mekanizmasını anlamak ve sürecin hız kısıtlayıcı adımını belirlemek amacıyla kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Adsorpsiyon sürecinde temas süresi önemli bir parametre olup, bu sürecin kinetik özelliklerinin daha ayrıntılı incelenmesi için doğrusal olmayan kinetik modelleme uygulanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesinde, deneysel verilere dayalı olarak yalancı birinci derece (PFO) ve yalancı ikinci derece (PSO) kinetik modelleri analiz edilmiştir. PFO ve PSO modellerine ait doğrusal olmayan kinetik denklemler Denklem 2 ve 3'te sunulmuştur (Canpolat, 2023; Altunkaynak ve Canpolat, 2025).

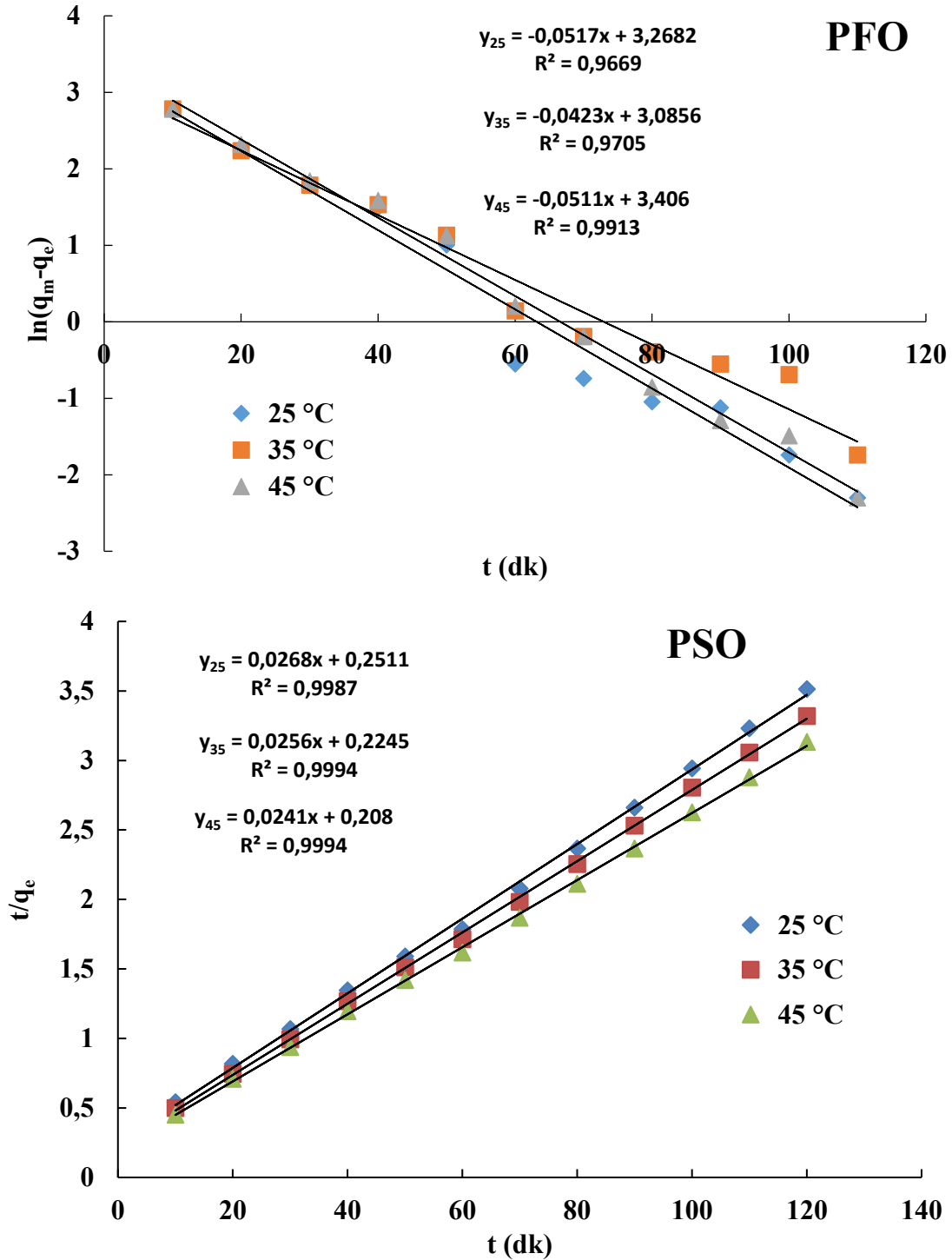
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

Burada, q_e denge adsorpsiyon kapasitesini, q_t ise belirli t zamanındaki adsorplanan MO miktarını temsil etmektedir. PFO ve PSO kinetik modellerine ait hız sabitleri ise sırasıyla k_1 ve k_2 ile gösterilmektedir.

Kinetik modellerin doğrusal olmayan uyumundan elde edilen parametreler Şekil 6 ve Çizelge 1'de sunulmuştur. Çizelge 1'de verilen q_e ve q_t değerleri 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen hesaplamalara dayanmaktadır. PFO modeline ait düşük R^2 belirleme katsayıları ve deneysel (q_{deneysel}) ile teorik (q_{teorik}) adsorpsiyon kapasitesi arasındaki uyumsuzluk, bu modelin MO'nun MPK yüzeyine adsorpsiyon sürecini açıklamak için uygun olmadığını göstermektedir. Buna karşın, PSO kinetik modeli, adsorpsiyonun temel olarak kimyasal etkileşimlerle yönlendirildiğini ve adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin dolumuna bağlı olarak değiştiğini öne sürmektedir. Bu modele göre, adsorpsiyon olayı, adsorban ve adsorplanan molekül arasında güçlü bağların oluştuğu ikinci dereceden

bir kinetik mekanizma ile gerçekleşmektedir. Modelin geçerliliği, teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q) ile deneysel veriler arasında gözlenen yüksek uyumla desteklenmiştir. Ayrıca, korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1'e oldukça yakın olması, PSO modelinin MO'nun MPK yüzeyine adsorpsiyon sürecini başarılı biçimde temsil ettiğini göstermektedir. Deneysel ve teorik q değerleri arasındaki bu yakınlık, modelin hem adsorpsiyon kapasitesini hem de süreç dinamiklerini doğru şekilde yansıttığını ve kimyasal etkileşimlerin süreçte belirleyici olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6. MPK üzerinde MO adsorpsiyonu için; PFO ve PSO model çizimleri

Çizelge 1. Farklı sıcaklıklarda MPK ile MO'nun giderilmesi için kinetik değişkenler

PFO Modeli	Modifiye Portakal Kabuğu (MPK)		
	25 °C	35 °C	45 °C
q _e (mg /g)	26.26	21.88	31.14
k ₁ (1/dak)	0.052	0.042	0.051
R ²	0.9669	0.9705	0.9913
PSO Modeli	25 °C	35 °C	45 °C
	25 °C	35 °C	45 °C
q _e (mg /g)	37.31	39.06	41.49
k ₂ (g m/g /dak)	0.0029	0.0030	0.0029
R ²	0.9987	0.9994	0.9994

İzoterm Çalışmaları

MPK'nin denge adsorpsiyon özelliklerini değerlendirmek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Bu izoterm modelleri, adsorban yüzeyinin karakteristik özellikleri ile çözeltideki adsorbatın adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Langmuir izoterm modeli, MO'nun MPK yüzeyinde homojen ve tek tabaka halinde adsorbe olduğunu varsaymaktadır. Bu modele göre, adsorpsiyonun belirli ve sınırlı sayıda aktif bölge üzerinde gerçekleştiği öngörülmektedir. Langmuir izotermine ait doğrusal denklem, Denklem 4'te sunulmuştur (Altunkaynak ve Canpolat, 2025).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m olarak ifade edilirken, C_e denge anındaki MO konsantrasyonunu, q_e ise denge adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir. Adsorpsiyon sürecine ilişkin denge sabiti ise K_L olarak tanımlanmaktadır.

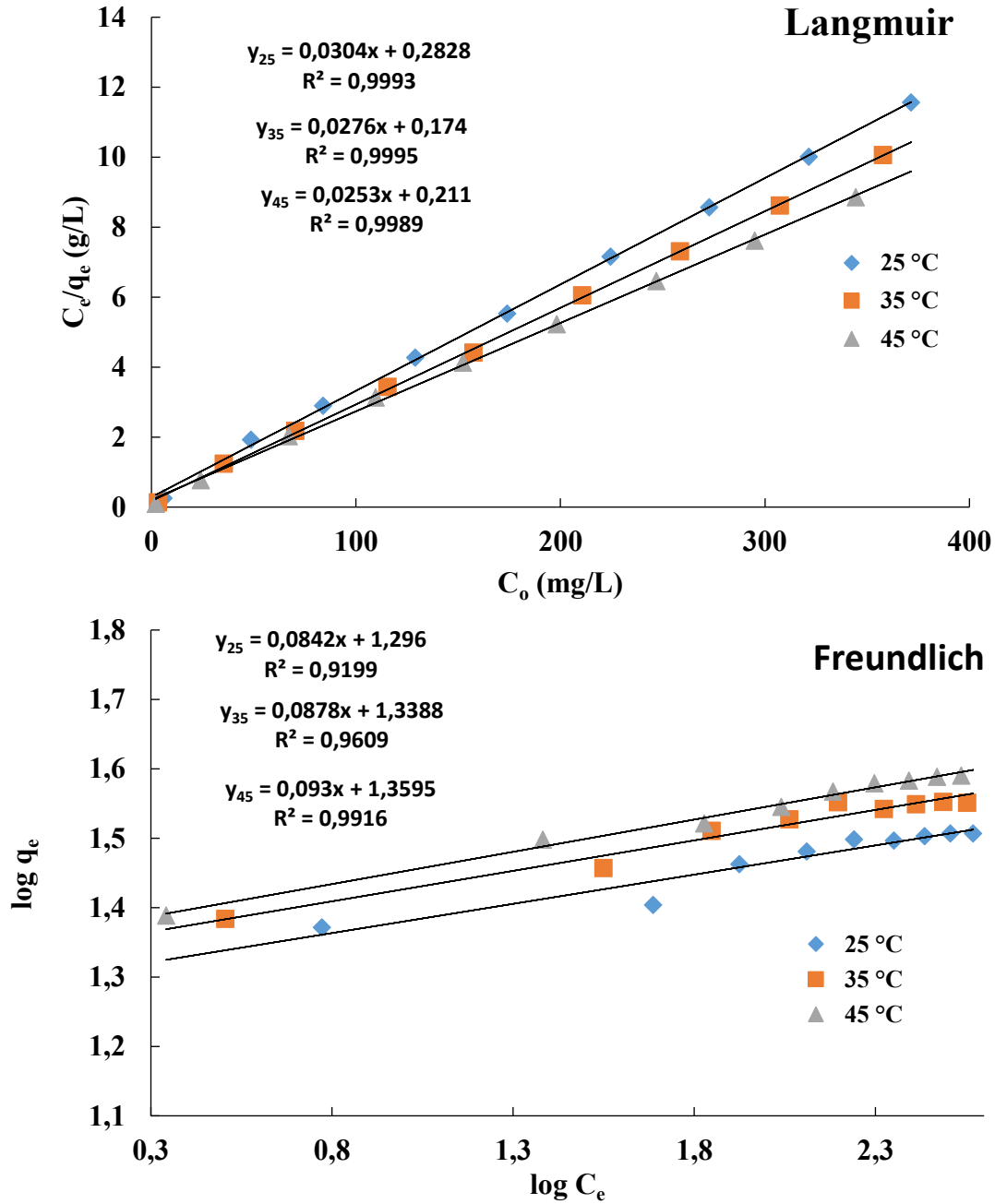
Freundlich izoterm modeli, adsorban yüzeyinin heterojen yapısını, çok katmanlı adsorpsiyonu ve adsorbat ile adsorban arasındaki moleküler etkileşimleri göz önünde bulundurmaktadır. Bu model, adsorpsiyon sürecindeki karmaşık etkileşimleri yansıtarak sistemin dinamik yapısını açıklamaktadır. Freundlich izoterm modelinin doğrusal formu, Denklem 5'te aşağıdaki gibi sunulmaktadır (Altunkaynak, 2022).

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

Bu bağlamda, Freundlich izoterm modelinde bulunan K_F ve n sabitleri sırasıyla adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ve yüzeyin heterojenlik derecesini yansıtmaktadır.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait adsorpsiyon denge verileri, Şekil 7'de görsel olarak sunulmuştur. Ayrıca, iki farklı izoterm modeline ilişkin hesaplanan parametreler ayrıntılı bir şekilde Çizelge 2'de verilmiştir. R² değerlerinin karşılaştırılması sonucunda, MO'nun MPK üzerindeki adsorpsiyon sürecini en iyi tanımlayan izoterm modelinin Langmuir modeli olduğu belirlenmiştir. Bu model, her bir adsorpsiyon bölgesinin yalnızca tek bir MO molekülü tarafından işgal edilmesi prensibine dayanmakta ve yüzey ile adsorban arasında kuvvetli kimyasal bağların oluştuğunu varsaymaktadır. Langmuir izotermine çalışmaya yüksek uyum göstermesi, adsorpsiyon sürecinin tek katmanlı, geri dönüşümsüz ve kimyasal etkileşimlerin baskın olduğu bir mekanizma ile gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Modelde yer alan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) parametresi, yüzeyin tüm aktif bölgelerinin MO molekülleriyle dolduğu doygunluk durumunu temsil eder. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ile teorik değerler arasındaki yakınlık, modelin geçerliliğini desteklemekte ve tahminlerin güvenilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüksek R² korelasyon katsayısı, MPK yüzeyinin

homojen özellik taşıdığını ve Langmuir modelinin MO adsorpsiyon sürecini başarıyla açıkladığını doğrulamaktadır.



Şekil 7. MPK üzerinde MO adsorpsiyonu için; Langmuir ve Freundlich model çizimleri

Çizelge 2. Farklı sıcaklıklarda MPK üzerindeki MO'nun giderilmesi için izoterm değişkenler

Modifiye Portakal Kabuğu (MPK)			
Langmuir Modeli	25 °C	35 °C	45 °C
q_{max} (mg/g)	32.89	36.23	39.53
K_L (L m/g)	0.108	0.159	0.120
R^2	0.9993	0.9995	0.9989
Freundlich Modeli	25 °C	35 °C	45 °C
K_f (mg /g)	19.77	21.82	22.88
n	11.88	11.39	10.75
R^2	0.9199	0.9609	0.9916

MO'nun sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna ilişkin benzer çalışmalar literatürde yer almakta olup, bu çalışmaların sonuçları Çizelge 3'te özetlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında literatürdeki bazı bildirilen değerlerle karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, MPK'nın MO giderimi açısından benzer adsorbanlara kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3. Farklı adsorbanlar ile metil oranj giderim kapasitesinin karşılaştırılması

Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Kitosan schiff bazları	20.0	El-Sayed ve ark., 2016
Muz Kabuğu	21.5	Annadurai ve ark., 2002
İyonik sıvı ile işlenmiş zeolit	38.0	Xing ve ark., 2016
HCl modifiyeli mısır yaprakları	4.9	Fadhil ve Eisa, 2019
Mantar tozu	16.7	Krika ve Benlahbib, 2015
Atık yapraklar	39.8	Shah ve ark., 2021
Modifiye Portakal Kabuğu	37.31 (25 °C) 39.06 (35 °C) 41.49 (45 °C)	Bu çalışma

SONUÇ

Bu çalışmada, portakal kabuğu türü biyokütlenin asidik bir çözeltisi ile modifiye edilerek metil oranj (MO) boyar maddesinin atıksulardan giderimi için etkin adsorpsiyon kapasitesine sahip bir materyal olarak kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, MPK'nın MO boyar maddesini yüksek verimlilikle uzaklaştırdığını göstermiştir (25 °C'de 37.31 mg/g, 35 °C'de 39.06 mg/g ve 45 °C'de 41.49 mg/g). Denge izoterm analizi, Langmuir modelinin adsorpsiyon sürecini en iyi şekilde tanımladığını ortaya koymuştur. Kinetik modelleme sonuçları ise MO gideriminin PSO'ya uyum sağladığını göstermiştir. FT-IR ve SEM-EDS haritalama ve analizleri, adsorpsiyon öncesi ve sonrası MPK'nin kimyasal ve morfolojik yapısında belirgin değişiklikler meydana geldiğini doğrulamıştır. Bu değişimlerin, sedimantasyon mekanizmalarıyla birlikte MO'nun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına katkı sağladığı sonucuna varılmaktadır. Elde edilen veriler, portakal kabuğu türevi biyokütlenin geniş bulunabilirliği, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve düşük maliyeti ile atıksu arıtımında MO giderimi için sürdürülebilir ve ekonomik bir alternatif sunduğunu göstermektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

REFERENCES

- Altunkaynak, Y. (2022). Effectively removing Cu (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions using chemically non-processed Midyat stone: equivalent, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(8), 3357-3370.
- Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. (2025). Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solutions using low-cost, eco-friendly natural and modified potato peels. *Environmental Monitoring and Assessment*, 197(3), 309.
- Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 92(3), 263-274.

- Asuha, S., Zhou, X. G., & Zhao, S. (2010). Adsorption of methyl orange and Cr (VI) on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 204-210.
- Awomeso, J. A., Taiwo, A. M., Gbadebo, A. M., & Adenowo, J. A., (2010). Studies on the pollution of water body by textile industry effluents in Lagos, Nigeria. *Journal of applied sciences in environmental sanitation*, 5(4), 353-359.
- Canpolat, M. (2023). Removing Co (II) and Mn (II) ions effectively from aqueous solutions by means of chemically non-processed Mardin stone waste: Equivalent, kinetic, and thermodynamic investigations. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(3), e14042.
- Canpolat, M., & Altunkaynak, Y. (2025). Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies of adsorption of copper (II) and nickel (II) ions using low-cost treated orange peel from aqueous solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, e14509.
- El-Sayed, E. M., Tamer, T. M., Omer, A. M., & Mohy Eldin, M. S. (2016). Development of novel chitosan schiff base derivatives for cationic dye removal: methyl orange model. *Desalination and Water Treatment*, 57(47), 22632-22645.
- Ekinci, S. (2023). Elimination of Methylene Blue from Aqueous Medium Using an Agricultural Waste Product of Crude Corn Silk (*Stylus maydis*) and Corn Silk Treated with Sulphuric Acid. *ChemistrySelect*, 8(18), e202300284.
- Ekinci, S. (2024). Production of hydrochar from corn silk by hydrothermal carbonization technique and its modification for more effective removal of Cr (VI). *Journal of the Chinese Chemical Society*, 71(1), 84-98.
- Eleryan, A., Hassaan, M., Nazir, M. A., Shah, S. S., Ragab, S., & El Nemr, A. (2024). Isothermal and kinetic screening of methyl red and methyl orange dyes adsorption from water by Delonix regia biochar-sulfur oxide (DRB-SO). *Scientific Reports*, 14(1), 13585.
- Fadhil, O. H., & Eisa, M. Y. (2019). Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using corn leaves as adsorbent material. *Journal of Engineering*, 25(4), 55-69.
- Iwuozor, K. O., Ighalo, J. O., Emenike, E. C., Ogunfowora, L. A., & Igwegbe, C. A. (2021). Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100179.
- Khapre, M. A., Pandey, S., & Jugade, R. M. (2021). Glutaraldehyde-cross-linked chitosan–alginate composite for organic dyes removal from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 190, 862-875.
- Kılınç, İ., Budakçı, M., & Korkmaz, M. (2023). The Use of Environmentally Friendly Abrasive Blasting Media for Paint Removal from Wood Surfaces. *BioResources*, 18(1).
- Krika, F., & Benlahbib, O. E. F. (2015). Removal of methyl orange from aqueous solution via adsorption on cork as a natural and low-cost adsorbent: equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal process. *Desalination and Water Treatment*, 53(13), 3711-3723.
- Kyzas, G. Z., Fu, J., & Matis, K. A. (2013). The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials*, 6(11), 5131-5158.
- Mo, J. H., Lee, Y. H., Kim, J., Jeong, J. Y., & Jegal, J. (2008). Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. *Dyes and Pigments*, 76(2), 429-434.
- Mohammadi, N., Khani, H., Gupta, V. K., Amereh, E., & Agarwal, S. (2011). Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material–kinetic and thermodynamic studies. *Journal of colloid and interface science*, 362(2), 457-462.

- Nazir, M. A., Najam, T., Jabeen, S., Wattoo, M. A., Bashir, M. S., Shah, S. S. A., & ur Rehman, A. (2022). Facile synthesis of Tri-metallic layered double hydroxides (NiZnAl-LDHs): Adsorption of Rhodamine-B and methyl orange from water. *Inorganic Chemistry Communications*, 145, 110008.
- Pandey, S., Son, N., & Kang, M. (2022). Synergistic sorption performance of karaya gum crosslink poly (acrylamide-co-acrylonitrile)@ metal nanoparticle for organic pollutants. *International Journal of Biological Macromolecules*, 210, 300-314.
- Saygılı, H., Güzel, F., & Önal, Y. (2015). Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 93, 84-93.
- Shah, S. S., Sharma, T., Dar, B. A., & Bamezai, R. K. (2021). Adsorptive removal of methyl orange dye from aqueous solution using populus leaves: Insights from kinetics, thermodynamics and computational studies. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 172-181.
- Shahzad, K., Nazir, M. A., Jamshaid, M., Kumar, O. P., Najam, T., Shah, S. S. A., & Rehman, A. U. (2023). Synthesis of nanoadsorbent entailed mesoporous organosilica for decontamination of methylene blue and methyl orange from water. *International journal of environmental analytical chemistry*, 103(20), 8799-8812.
- Xing, X., Chang, P. H., Lv, G., Jiang, W. T., Jean, J. S., Liao, L., & Li, Z. (2016). Ionic-liquid-crafted zeolite for the removal of anionic dye methyl orange. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 237-243.
- Yu, J., Zhang, X., Wang, D., & Li, P., (2018). Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. *Water Science and Technology*, 77(5), 1303-1312.