

# TEKSTİL ATIKSULARINDAKİ METAL KOMPLEKS BOYARMADDELERİN YUMURTA KABUKLARI İLE GİDERİMİ

**Müjgan OKUR**

Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, ANKARA, TÜRKİYE  
[mtelli@gazi.edu.tr](mailto:mtelli@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 02.04.2012; Kabul/Accepted: 23.10.2013)

## ÖZET

Bu çalışmada AV90 (C.I.Acid Violet 90) ve AY194 (C.I.Acid Yellow 194) boyarmaddelerinin yumurta kabukları kullanılarak adsorpsiyonu araştırılmıştır. pH (2-7), adsorplayıcı miktarı (3-25 g/L), partikül boyutu (30-710 µm), sıcaklık (20-40°C) ve başlangıç boyarmadde derişimi (50-200 mg/L) gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. En yüksek giderim her iki boyarmadde için pH 2 de elde edilmiştir. Deneysel denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. En yüksek boyarmadde giderimi 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup bu sıcaklıkta sırasıyla 9,7 mg/g ve 9,60 mg/g giderim kapasitesi ve % 82,3 ve % 91,5 giderim elde edilmiştir. Boyarmaddelerin adsorpsiyon kinetiği en iyi Pseudo ikinci derece model ile tanımlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Metal-kompleks boyarmadde, adsorpsiyon, yumurta kabukları

## REMOVAL OF METAL-COMPLEX DYE FROM TEXTILE WASTEWATERS USING EGGSHELL

### ABSTRACT

In this study, adsorption of AV90 (C.I.Acid Violet 90) and AY194 (C.I.Acid Yellow 194) acid dyes using eggshell was investigated. The effects of various parameters such as pH (2-7), adsorbent dosage (3-25 g/L), particle size (30-710 µm), temperature (20-40°C), initial dye concentration (50-200 mg/L) were examined. The highest dye removal was obtained at pH 2 for both of the dyes. The Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm models were applied to the experimental equilibrium data and the isotherm constants were determined. The highest dye removal was observed at 20 °C and the adsorption capacities and percentage removal of eggshell for AV90 and AY194 were obtained as 9.97mg/g, 9.60 mg/g and 82.3 % and 91.5 % at 20°C, respectively. The adsorption kinetic of dyes was acquired Pseudo second order model.

**Keywords :** Metal-complex dye, adsorption, eggshell

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil, kağıt ve kağıt hamuru, baskı, demir-çelik, petrol, pestisit, boya, çözücü, farmasotik gibi bir çok sanayi dalı çok büyük miktarlarda su ve organik bazı kimyasal tüketmektedirler [1]. Sentetik boyarmaddeler tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmakta olup günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 tonun üzerinde boya üretimi yapılmaktadır [1-3]. Tekstil boyama proseslerinde etkin boyamanın yapılamaması sonucunda

boyarmaddenin % 5-10'u atıksulara karışmakta [4,5] ve reaktif boyarmaddeler için bu oran % 50'ye kadar çıkmaktadır [5,6]. Gerek üretim, gerekse kullanım sonrasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır [1,2]. Bununla birlikte alıcı ortama verilen renkli atıksular, su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilerler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu

bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri çevresel açıdan önem kazanmaktadır [7]. Bunların yanı sıra, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin kompleks aromatik moleküler yapıları, bu boyarmaddelerin oldukça kararlı ve parçalanmaya karşı dirençli hale gelmesine neden olmaktadır [8]. Bu nedenle, tekstil atıksularının karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [7].

Boyarmadde içeren atıksuların arıtımında genel olarak pıhtılaşma, oksidasyon, flokleşme ve çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, adsorpsiyon ve biyolojik arıtım yöntemleri uygulanmaktadır [9-11]. Tekstil atıksularının arıtımında kullanılan yöntemler ile oldukça verimli arıtım sağlanırken, bu yöntemlerin oldukça pahalı olması, bütün boyarmaddeler için uygulanamıyor olması, arıtma işlemi sonunda çok fazla çamur birikmesi [12-14] ve çok fazla kimyasal kullanımı gerektirmesi [15] uygulamalarının sınırlı olmasına yol açmaktadır. Adsorpsiyon kolay uygulanabilmesi, düşük maliyetli olması, atıksuda bulunan yüksek derişimlerdeki boyarmaddeleri etkili bir şekilde giderebilmesi nedeniyle oldukça tercih edilen bir yöntemdir [16,17]. Aktif karbon atıksu arıtımında en çok kullanılan ve en verimli adsorbentlerden biridir. Fakat yüksek işletim maliyeti ve rejenerasyon problemleri nedeniyle son yıllarda düşük maliyetli sorbentlere ilgi artmıştır [17,18]. Boyarmadde gideriminde, yerfıstığı kabuğu [19], buğday kabuğu [16], pirinç samanı [11], buğday kepeği [20], hardal [8], portakal kabuğu [21,22], ayçiçeği kabuğu [10] gibi sorbentler kullanılmıştır. Yumurta kabukları gözenekli bir yapıya sahip olması nedeniyle atıksu arıtımında adsorplayıcı olarak kullanılabilir bir malzemedir. Bir yumurta kabuğunda yaklaşık 7000-17000 arasında gözenek bulunmaktadır [23]. Bu gözenekler rutubet ve gazı geçirirler. Yapılan çalışmalar yumurta kabuklarının boyarmadde [17,23] ve ağır metal [24] gideriminde kullanılabilirliğini göstermektedir. Türkiye İstatistik Kurumu Başkanlığının Temmuz 2011 verilerine göre Türkiye'de yıllık üretilen yumurta adedi 1,05 milyardır. Bir yumurta ortalama 50-60 g ağırlığındadır ve yumurtanın büyüklüğüne göre % 7,8-13,6'sını yumurta kabuğu oluşturur. Sonuç olarak yıllık 4,5.10<sup>3</sup>-7,85.10<sup>3</sup> ton yumurta kabuğu atık olarak atılmaktadır. Bu kabukların gözenekli yapıları nedeniyle atıksulardaki boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kullanılması oldukça iyi bir alternatif olacaktır.

Bu çalışmada C.I. Acid Violet 90 ve C.I. Acid Yellow 194 metal kompleks boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda bir atık olan yumurta kabuklarının kullanılabilirliği araştırılmıştır. Boyarmaddelerin yumurta kabuğuna adsorpsiyonuna pH, adsorbplayıcı miktarı ve boyutu, boyarmadde derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Yumurta kabukları ile boyarmadde adsorpsiyonu için adsorpsiyon hızının

belirlenmesinde Pseudo birinci ve ikinci derece eşitlikler ile partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması için Langmuir, Frenlich ve Temkin adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılmıştır.

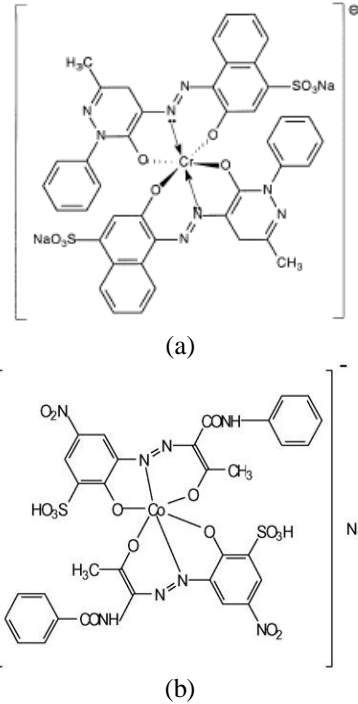
## 2. MATERİYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

### 2.1. Adsorplayıcı (Adsorbent)

Deneyisel çalışmada adsorplayıcı olarak kullanılan yumurta kabukları, öncelikle yıkanarak toz ve kirinden ayrılmıştır. Yıkama işleminden sonra oda sıcaklığında kurutulan yumurta kabukları öğütülerek elenmiştir. Elenen yumurta kabuklarının partikül boyutları 710-400, 400-250, 250-112, 112-30 µm aralığındadır.

### 2.2. Adsorplanan Boyarmaddeler (Adsorbed Dyes)

Deneylerde kullanılan C.I. Acid Violet 90 (Cr kompleks) ve C.I. Acid Yellow 194 (Co kompleks) metal kompleks boyarmaddeleri ERSA Color'dan temin edilmiştir. Boyarmaddelerin 600 mg/L stok çözeltileri hazırlanmış ve istenilen derişimlere seyreltilerek kullanılmıştır. Boyarmaddelerin kimyasal yapıları Şekil 1'de verilmiştir [25].



Şekil 1. a) C.I. Acid Violet 90, b) C.I. Acid Yellow 194

### 2.3. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Yumurta kabukları ile boyarmadde adsorpsiyonu deneyleri, kesikli sistemde, 100 mL çalışma hacmine sahip 250 mL 'lik erlenlerde ve 140 rpm hızında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Yumurta kabukları ile AV90 ve AY194

adsorpsiyonuna pH'nın etkisi pH 2-8 aralığında, adsorplayıcı derişimi 3-25 g/L aralığında, 30-112, 112-250, 250-400, 400-710 µm partikül boyut aralığında, boyarmadde derişimi 50-200 mg/L ve sıcaklık 20-40 °C aralığında değiştirilerek araştırılmıştır. Deneylede yumurta kabukları ile boyarmaddelerin temas sürelerinin adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon başladıktan 2 saat sonra adsorpsiyonun bittiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

Deneylede % adsorplanan boyarmadde Eşitlik 1 ile ve adsorplayıcının boyarmadde adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorplanan} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi} = \frac{C_o - C_e}{X} V \quad (2)$$

Bu eşitliklerde  $C_o$  ve  $C_e$  ortamda başlangıçtaki ve dengedeki boyarmadde derişimi (mg/L),  $X$  yumurta kabuğu miktarı (g),  $V$  çözelti hacmidir (mL).

#### 2.4. Boyarmadde Analizi (Dye Analysis)

Deneylede sırasında belirli zaman aralıklarında 3 mL örnek alınarak 3500 rpm'de 5 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında üstteki sıvı, çözeltide kalan boyarmaddenin derişiminin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi için, C.I. Acid Violet 90 için 523 nm'de, C.I. Acid Yellow 194 için 450 nm'de UV spektrometrede absorbansı okunmuş ve her iki boyarmadde için oluşturulan çalışma doğruları yardımı ile derişim birimine geçilmiştir.

#### 2.5. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Adsorpsiyon izotermi adsorplayıcı katı ile adsorplanan arasındaki etkileşimi tanımlaması açısından oldukça önemlidir ve adsorpsiyon sisteminin tasarımında önemli bir yere sahiptir [8]. Adsorpsiyon izoterm teorilerinde en yaygın olanlar Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleridir. Langmuir izotermi homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Bu izotermde, adsorpsiyonun adsorplayıcı katının yüzeyindeki tek bir tabaka ile sınırlı olduğu ve adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği varsayılmaktadır. Bu tek tabakadaki bağlayıcı siteler adsorplayıcının yüzeyine homojen olarak dağılmıştır ve hepsi aynı adsorpsiyon enerjisine sahiptirler. Langmuir izotermi şu eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

Bu eşitlikte  $q_e$  : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $C_e$  : Dengede sıvı ortamdaki boyarmadde derişimini (mg/L),  $q_{max}$  : En yüksek adsorpsiyon kapasitesini

(mg/g),  $K$ : Adsorpsiyon denge sabitini ifade etmekte olup adsorplayıcı ile adsorplanan boyarmadde arasındaki ilgiyi ifade etmektedir. Bu eşitliğin doğrusal şekli şu şekildedir:

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

$C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $q_{max}$ ,  $y$  eksenini kesim noktasından  $K$  değeri hesaplanmaktadır [20,26].

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Heterojen yüzeylerdeki adsorbe edici siteler eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olmamakta ve bu yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Freundlich izotermi şu eşitlikle tanımlanmaktadır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Bu eşitlikte  $q_e$  : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $C_e$ : Dengede sıvı ortamdaki boyarmadde derişimini (mg/L),  $K_F$ : Freundlich adsorpsiyon sabitini,  $n$  : Freundlich adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir.  $1/n$  heterojenlik faktörünü ifade etmekle birlikte 0-1 arasında değer almakta ve 0'a yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır. Freundlich eşitliğinin doğrusal şekli şu şekildedir:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (6)$$

$\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $n$ ,  $y$  eksenini kesim noktasından  $K_F$  değeri hesaplanmaktadır [8,20,26].

Temkin izoterm modelinde adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşim göz önüne alınmaktadır. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izoterm eşitliği:

$$q_e = q_T \ln(1 + K_T C_e) \quad (7)$$

şekindedir. Bu eşitlikte  $C_e$ : Dengede sıvı ortamdaki boyarmadde derişimini (mg/L),  $q_e$  : Birim adsorplayıcı başına adsorplanan boyarmadde miktarını (mg/g),  $q_T$  : Birim bağlanma enerjisi başına boyarmadde adsorpsiyonu için diferansiyel yüzey kapasitesi (mg/g),  $K_T$  : Temkin izotermi denge bağlanma sabitini (L/mg) ifade etmektedir [23].

#### 2.6. Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için adsorpsiyon hızının belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon hızını belirlemek için Pseudo birinci derece ve ikinci derece eşitlikler kullanılmaktadır. Lagergren tarafından ifade edilen birinci derece hız

eşitliğini ifade eden Pseudo birinci derece eşitliğin doğrusal formu aşağıdaki gibidir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$q_e$  ve  $q_t$  dengede ve  $t$  anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $k_1$  birinci derece adsorpsiyon hız sabitini (1/dakika) ifade etmektedir. Farklı boyarmadde derişimleri için  $k_1$  ve  $q_e$  sabiti  $t$ 'ye karşı  $\ln(q_e - q_t)$  grafiği çizilerek belirlenmektedir. Pseudo ikinci derece eşitliğin doğrusal formu aşağıdaki gibidir:

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

$q_e$  ve  $q_t$  dengede ve  $t$  anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $k_2$  ikinci derece adsorpsiyon hız sabitini (g/mg.dakika) ifade etmektedir. Farklı boyarmadde derişimleri için  $k_2$  ve  $q_e$  sabiti  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği çizilerek belirlenmektedir [16,23].

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (10)$$

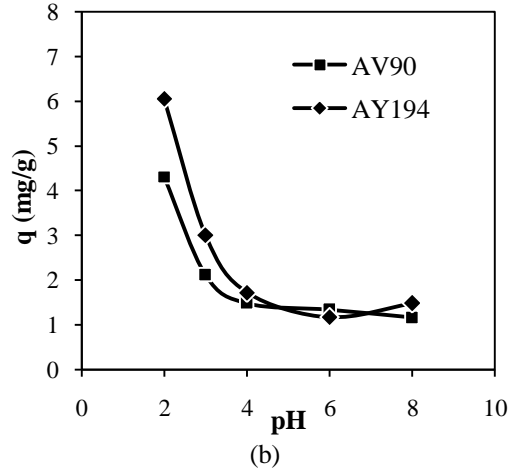
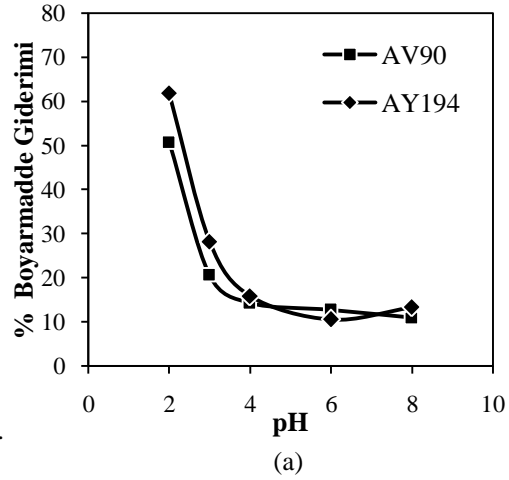
Bu eşitlikte  $k_i$  : hücre içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak<sup>0,5</sup>) ve  $C$  sabittir [23].

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 3.1. Boyarmadde adsorpsiyonuna pH Etkisi (Effect of pH on dye adsorption)

Ortam başlangıç pH'ı adsorpsiyon prosesleri ve adsorpsiyon kapasitesi açısından oldukça önemlidir. AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin yumurta kabuğuna adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin kesikli sistemde incelendiği deneylerde katı derişimi 5 g/L ve boyarmadde derişimi 50 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Ortam başlangıç pH'ı ise 2-8 aralığında değiştirilmiştir. Kullanılan yumurta kabukları 30-400 µm partikül boyutu aralığındadır. Her iki boyarmadde için pH 2'den 8'e arttırıldıkça yumurta kabukları tarafından tutulan boyarmadde derişimi ve kabukların boyarmadde tutma kapasitesi azalmıştır (Şekil 2). AV90 ve AY194 boyarmaddeleri anyonik karakterde olduklarından bu beklenen bir sonuçtur. Ortam pH'ı 2 olduğunda, negatif yüklü boyarmadde anyonları ile pozitif yüklenmiş yumurta kabukları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri artmaktadır. Bu nedenle en yüksek boyarmadde adsorpsiyonu ve tutma kapasitesi pH=2'de elde edilmektedir. Anyonik boyaların olduğu ortamda, başlangıç pH'ı arttırıldıkça, adsorplayıcıdaki negatif yüklü sitelerin sayısı artmakta ve negatif yüklü yumurta kabuklarının negatif yüklü boyarmadde moleküllerine ilgisi elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle azalmaktadır [9,10,20]. Portakal kabukları ile Acid Violet 17 [21], yumurta kabukları ile reaktif red [23], hindistan cevizi

lifi aktif karbonu ile congo red [27] ve hardal ile Naphthol yellow S'in giderimi [8] en iyi pH 2'de elde edilmiştir.

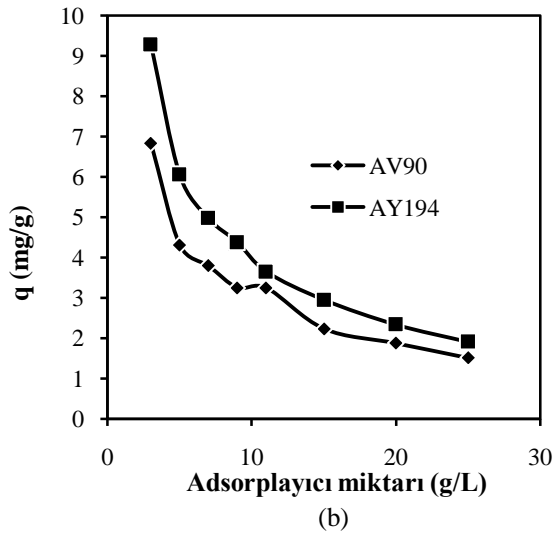
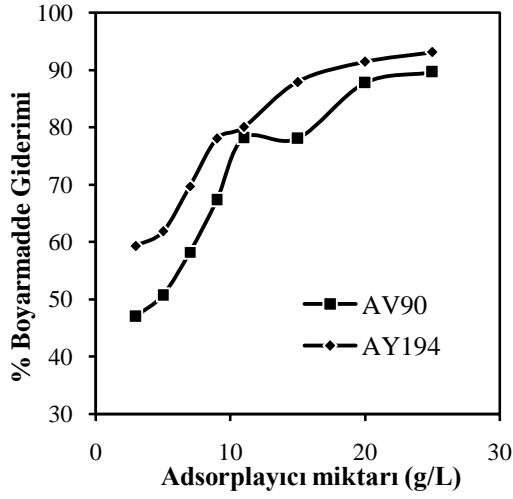


Şekil 2. pH'in a) boyarmadde giderim yüzdesine, b) adsorplayıcı kapasitesine etkisi (Effect of pH on a) removal percent of dye, b) adsorbent capacity)

#### 3.2. Adsorplayıcı miktarının etkisi (Effect of adsorbent dosage)

AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin giderimine yumurta kabukları miktarının etkisi için 3, 5, 7, 9, 11, 15, 20, 25 g/L katı derişimleri seçilmiştir. Kullanılan yumurta kabukları 30-400 µm partikül boyutu aralığındadır. Yumurta kabukları miktarının boyarmadde giderim yüzdesine etkisi Şekil 3 (a)'da ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 3 (b)'de verilmiştir. Her iki boyarmaddenin giderimi için, ortamdaki yumurta kabuğu miktarı arttıkça boyarmadde giderim yüzdesi artmaktadır. En yüksek giderim AV90 ve AY194 için % 89,6 ve % 93,1 olarak 25 g/L yumurta kabuğu derişiminde elde edilmiştir. Düşük yumurta kabuğu derişimlerinde, düşük giderim yüzdesi elde edilirken yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Ortamdaki yumurta kabuğu derişimi arttıkça, boyarmadde giderim yüzdesi artmakta, fakat adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. 15 g/L yumurta kabuğu

derişiminden sonra, boyarmadde gideriminin fazla değişmediği görülmüştür. Bu nedenle boyarmadde gideriminde bu derişimde adsorplayıcı kullanılmıştır. AV90 ve AY194 yüksek oranda giderimi için fazla miktarda yumurta kabuğu kullanılması gerekmektedir.

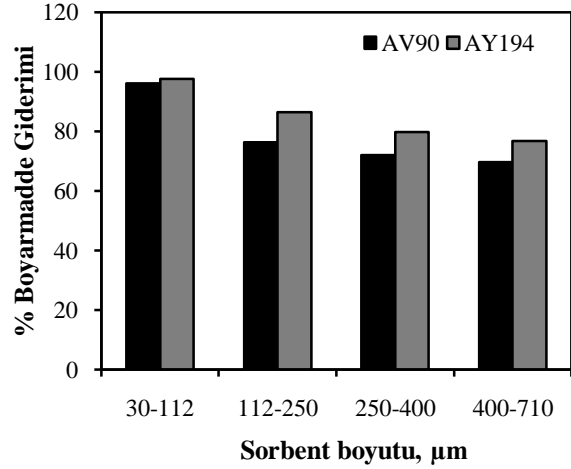


**Şekil 3.** AY194 ve AV90 giderimine yumurta kabukları miktarının etkisi, (a) % Boyarmadde giderimi, (b) Adsorpsiyon kapasitesi (Effect of eggshell dosage on removal of AY194 and AV90, a) Dye removal percent, b) Adsorbent capacity)

### 3.3. Adsorplayıcı boyutunun etkisi (Effect of adsorbent size)

Adsorplayıcı yumurta kabuklarının tanecik boyutunun boyarmadde giderimine etkisini belirlemek için 30-112, 112-250, 250-400, 400-710  $\mu\text{m}$  aralığında partikül boyutuna sahip yumurta kabukları kullanılmıştır. AV90 ve AY194 giderim yüzdesine farklı tanecik boyutunun etkisi Şekil 4'te verilmiştir. En yüksek boyarmadde giderimi, en düşük partikül boyutuna sahip (30-112  $\mu\text{m}$ ) yumurta kabukları ile % 96,1 olarak elde edilmiştir. Büyük tanecik boyutuna sahip adsorplayıcı kullanıldığında, kütle transferine olan difüzyon direnci oldukça yüksektir ve partiküllerin iç yüzeyinde adsorplanan boyarmadde miktarı oldukça düşük kalmaktadır [8]. Düşük

partikül boyutundaki yumurta kabukları ise büyük partiküllere oranla daha çok boyarmadde adsorplamaktadır [28].

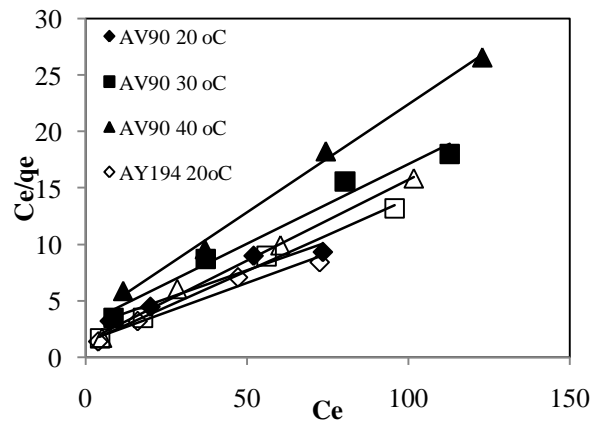


**Şekil 4.** Partikül boyutunun AV90 ve AY194 adsorpsiyonuna etkisi (The effect of particle size on the adsorption of AV90 and AY194)

### 3.4. Adsorpsiyon izotermeleri (Adsorption isotherms)

Yumurta kabukları kullanılarak AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleri kullanılmıştır. Bu izotermeler uygulanırken boyarmadde derişimi 50-200 mg/L ve sıcaklık 20, 30 ve 40  $^{\circ}\text{C}$  olarak değiştirilmiş ve 30-112  $\mu\text{m}$  boyutundaki yumurta kabukları 15 g/L derişiminde kullanılmıştır. AV90 ve AY194 boyarmaddeleri için deneysel adsorpsiyon verileri kullanılarak elde edilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin doğrusal formu kullanılarak (Şekil 5, 6, 7) izoterm sabitleri ( $q_m$ ,  $K$ ,  $K_F$ ,  $n$ ,  $q_T$  ve  $K_T$ ) hesaplanmış ve Tablo 1'de verilmiştir.

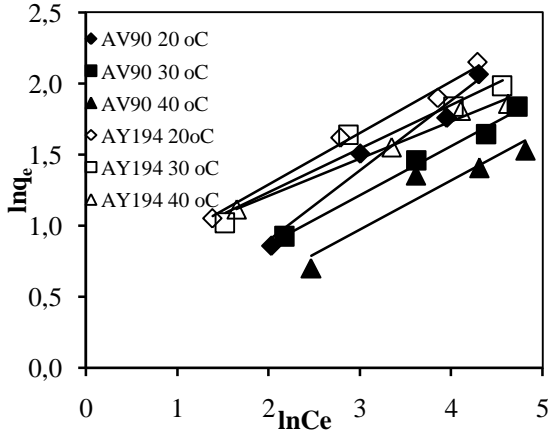
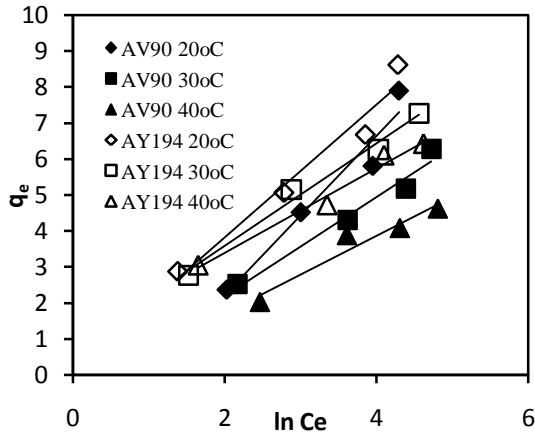
AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin yumurta kabukları ile giderimi, korelasyon katsayıları ( $R^2$  değeri) açısından karşılaştırıldığında, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin deney verileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.



**Şekil 5.** Langmuir adsorpsiyon izotermeleri (The Langmuir adsorption isotherm)

**Tablo 1.** AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için izoterm sabitleri (Isoterm constants for the adsorption of AY90 and AY194)

Boyarmadde	T (°C)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			Temkin İzotermi		
		q <sub>max</sub> (mg/g)	K (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>T</sub> (mg/g)	K <sub>T</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>
AV90	20	9,97	0,038	0,938	0,912	2,03	0,965	2,206	0,371	0,944
	30	7,05	0,048	0,977	1,198	2,90	0,991	1,377	0,662	0,970
	40	5,22	0,059	0,995	1,151	3,34	0,930	0,952	1,120	0,960
AY194	20	9,60	0,076	0,967	1,761	2,76	0,988	1,845	1,070	0,960
	30	7,82	0,1022	0,995	1,86	3,25	0,954	1,423	1,680	0,990
	40	6,98	0,105	0,995	1,99	3,84	0,989	1,173	2,444	0,981

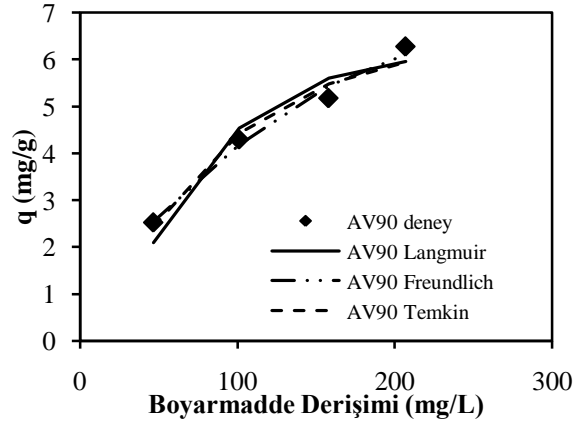
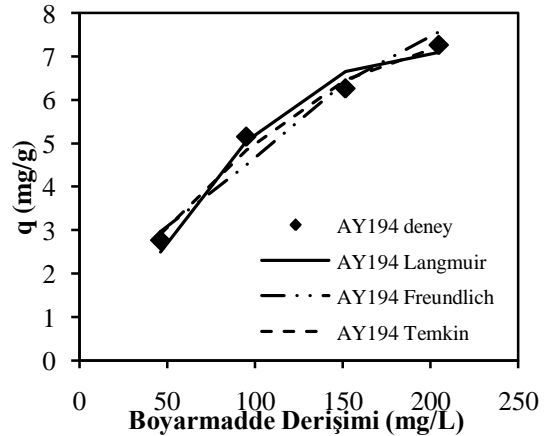
**Şekil 6.** Freundlich adsorpsiyon izotermi (The Freundlich adsorption isotherm)**Şekil 7.** Temkin adsorpsiyon izotermi (The Temkin adsorption isotherm)

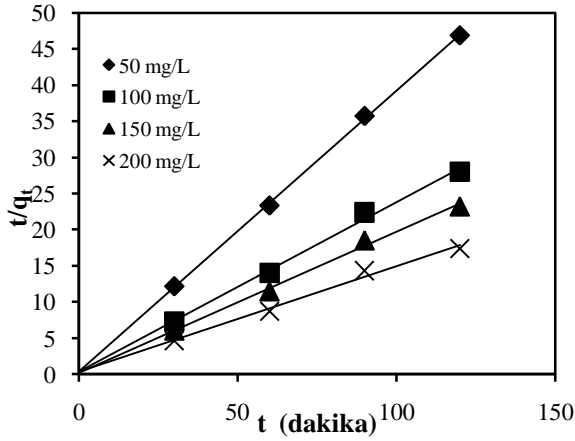
Diğer yandan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden hesaplanan q (mg/g) değerleri ile deneysel q değerleri karşılaştırılarak ortalama % hata değerleri hesaplanmıştır (sonuçlar verilmemiştir). Ortalama % hata değerleri hesaplanırken Eşitlik 11 kullanılmıştır [29].

$$\% \text{ hata} = \frac{\sum_{i=1}^N |(q_{i,deney} - q_{i,model}) / q_{i,deney}|}{N} \times 100 \quad (11)$$

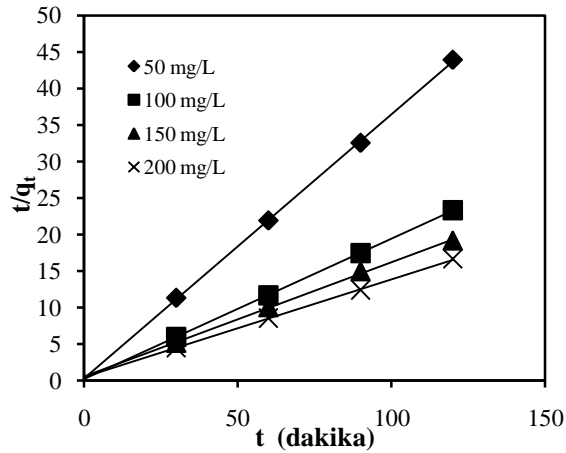
Her üç izoterm için hesaplanan hata değerleri % 4,46'dan daha düşük çıkmıştır. Dolayısıyla AV90 ve AY194 boyarmaddesinin yumurta kabukları ile adsorpsiyonuna her üç izoterm modelinin de uyduğu ve birden fazla adsorpsiyon mekanizmasının

sözkonusu olduğu görülmektedir. Şekil 8 ve 9 AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin deneysel verilerle uyumunu göstermektedir. Langmuir izotermde AV90 adsorpsiyonu ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 20, 30 ve 40 °C için sırasıyla 9,97, 7,05, 5,22 ve AY194 için 9,6, 7,82 ve 6,98 mg/g'dır. q<sub>max</sub> değerlerine göre AY194 boyarmaddesinin yumurta kabuklarına olan ilgisinin AV90'a göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Diğer yandan sıcaklık arttıkça her iki boyarmadde için boyarmadde tutma kapasitesi (q, mg/g) düşmüştür.

**Şekil 8.** AV90 adsorpsiyonu için izotermilerin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması (Comparison of the experimental and isoterms for the adsorption of AV90)**Şekil 9.** AY194 adsorpsiyonu için izotermilerin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması (Comparison of the experimental and isoterms for the adsorption of AY194)



Şekil 10. AV90 için Pseudo ikinci derece adsorpsiyon kinetiği (Pseudo-second order adsorption kinetics for AV90)



Şekil 11. AY194 için Pseudo ikinci derece adsorpsiyon kinetiği (Pseudo-second order adsorption kinetics for AY194)

### 3.5. Adsorpsiyon kinetiği (Adsorption kinetics)

AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin yumurta kabukları ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızını ve hız sabitlerini belirlemek için Pseudo-birinci derece ve ikinci derece eşitliklerden yararlanılmıştır. Pseudo-birinci derece eşitliklerin deneysel verilere uygulanmasında yüksek korelasyon katsayıları ( $R^2$ )

elde edilmesine rağmen, bu modelden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{\text{emodel}}$ ) değerleri deneysel  $q_e$  değerlerinden oldukça farklıdır.

AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin yumurta kabukları ile adsorpsiyonu Pseudo-birinci derece model ile ifade edilememektedir. Bu nedenle adsorpsiyon sistemine Pseudo-ikinci derece eşitlikler uygulanmıştır. Farklı başlangıç AV90 ve AY194 boyarmadde derişimleri için Pseudo-ikinci derece eşitliklerin deneysel verilere uygulanması Şekil 10 ve 11'de, bu şekillerden elde edilen  $k_2$ ,  $q_{\text{emodel}}$  ve  $R^2$  değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Bu model ile elde edilen  $q_{\text{emodel}}$  değerleri deneysel  $q_{\text{edeneysel}}$  değerleri ile oldukça uyum içindedir. Pseudo ikinci derece kinetik model ile elde edilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) 0,994'ün üzerinde olup AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin yumurta kabukları ile adsorpsiyonu Pseudo ikinci derece model ile oldukça iyi tanımlanmaktadır. Elkady ve ark., (2011)[23] yumurta kabukları ile Reaktif Red 198 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için yaptıkları çalışmada adsorpsiyonun Pseudo ikinci derece model ile tanımlandığı ve 50 mg/L boyarmadde derişimi için  $k_2$  sabitinin 0,001816 g/mg.dakika olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen  $k_2$  sabitleri literatürdeki diğer çalışmalarda elde edilen hız sabitlerinin aralığında olup adsorpsiyon modelleri Pseudo ikinci derece model ile ifade edilmektedir (Tablo 3).

Adsorpsiyon prosesleri iki yada daha fazla kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademe yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği en hızlı basamaktır. İkinci kademe ise hızı belirleyen, partikül içi difüzyonun gerçekleştiği basamaktır. Üçüncü kademe ise son basamak olup partikül içi difüzyon hızının oldukça düştüğü basamaktır. Yumurta kabukları ile AV90 ve AY 194 adsorpsiyonu iki kademede gerçekleşmiştir. İkinci kademe partikül içi difüzyon basamağı olup, bu basamağa ait hız sabitleri  $t^{1/2}$  ye karşı  $q$ 'nun grafiğe geçirilmesiyle hesaplanmış ve Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin yumurta kabukları ile adsorpsiyonu için Pseudo-ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon sabitleri (The pseudo second order kinetic and intra particle diffusion parameters for AV90 and AY194 dye adsorption by eggshell)

Boyarmadde	Pseudo-ikinci derece kinetik model					Partikül içi difüzyon	
	$C_0$ (mg/L)	$q_{\text{edeneysel}}$ (mg/g)	$q_{\text{emodel}}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg*min)	$R^2$	$k_i$ (mg/g*min <sup>0,5</sup> )	$R^2$
AV90	50	2,52	2,58	0,431	0,999	0,012	0,41
	100	4,29	4,27	0,173	0,994	0,031	0,69
	150	5,17	5,13	0,209	0,994	0,035	0,46
	200	6,27	6,85	0,070	0,998	0,076	0,68
AY194	50	2,77	2,77	0,429	0,999	0,016	0,60
	100	5,15	5,21	0,153	1,000	0,032	0,82
	150	6,26	6,40	0,041	0,999	0,075	0,91
	200	7,26	7,47	0,038	0,999	0,111	0,88

**Tablo 3.** Boyarmadde adsorpsiyonu için Pseudo ikinci derece model sabitleri (Constants for Pseudo second order model for dye adsorption)

Adsorplayıcı	Boyarmadde	$k_2$ (g/mg.min)	$q_e$	Kaynak
Ayçiçeği kabukları	Reaktif Black 5 (anyonik)	0,069	1,10	10
Yumurta kabukları	Reaktif Red 198 (anyonik)	0,001816	3,1	23
Hindistan cevizi lifi aktif karbonu	Congo Red (anyonik)	0,59	5,408	27
<i>Posedonia oceanica</i>	Yellow 59 (anyonik)	0,012	27,47	18
Portakal kabukları	Direk Red 23 (anyonik) Direk Red 80 (anyonik)	0,374 0,201	- -	22
Yumurta kabukları	AV90 (anyonik) AY194 (anyonik)	0,431 0,429	2,58 2,77	Bu çalışma

#### 4.SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada yumurta kabukları kullanılarak AV90 ve AY194 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna pH, adsorplayıcı miktarı ve boyutu, boyarmadde derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. AV90 ve AY194 boyarmaddeleri anyonik karakterde olduğundan, en yüksek boyarmadde giderimi pH 2’de elde edilmiştir. Yumurta kabukları ile adsorpsiyon çalışmasında ortam başlangıç pH’ının oldukça önemi olduğu, kabukların adsorpsiyon kapasitesinin pH değişiminden çok fazla etkilendiği görülmüştür. Yumurta kabuklarının partikül boyutu, kütle transferine etki eden difüzyon direnci nedeniyle adsorpsiyonu oldukça etkilemektedir. En düşük tanecik boyutuna sahip (30-112 µm) kabuklar ile daha yüksek boyarmadde giderimi elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı 20 °C’den 40°C’ye artırıldığında ise boyarmadde adsorpsiyonu düşmüştür.

AV90 ve AY194 boyarmaddeleri için her üç izoterm modelinin deney sonuçları ile uyum içinde olduğu ve birden fazla adsorpsiyon mekanizmasının söz konusu olduğu görülmektedir. Yumurta kabukları ile AV90 ve AY194 adsorpsiyon kinetiği Pseudo birinci ve ikinci derece eşitliklerin deneysel verilere uygulanmasıyla incelenmiştir. Yumurta kabukları ile boyarmadde adsorpsiyonu Pseudo birinci derece eşitlikler ile tanımlanamamıştır. Ancak adsorpsiyon Pseudo ikinci derece eşitlikler ile uyum içinde olup korelasyon katsayıları 0,994’ün üzerindedir. Pseudo ikinci derece eşitlikler ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri deneysel q değerleri ile uyum içindedir. Elde edilen sonuçlara göre yumurta kabukları ile boyarmadde adsorpsiyonu incelendiğinde yumurta kabuklarının boyarmadde adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olmamakla birlikte giderim yüzdesi oldukça yüksektir ve boyarmadde giderimi çalışmalarında bir atık olarak kullanılması oldukça iyi bir alternatiftir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Aksu, Z., “Application of biosorption for the removal of organic pollutants : a review”, **Process Biochemistry**, Cilt 40, 997-1026, 2005.
2. Fu, Y. and Viraraghavan, T., “Fungal decolorization of dye wastewaters : a review”, **Bioresource Technology**, Cilt 79, 251-262, 2001.
3. Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., “ Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi”, **Türk J. Engin. Environ. Sci.**, Cilt 24, 161-169, 2000.
4. Arora, S., Saini, S.H., Singh, K., “Decolorisation of a monoazo disperse dye with *Candida tropicalis*”, **Coloration Technology**, Cilt 121, 298-303, 2005.
5. Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C., “Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment”, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Cilt 35, 219-238, 2005.
6. Aksu, Z., “Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*”, **Process Biochemistry**, Cilt 38, 1437-1444, 2003.
7. Kocaer, F.O., Alkan, U., “Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri” , **Uludağ Üniv. Müh.Mim.Fak.Dergisi**, Cilt 7, No 1, 47-55, 2002.
8. Jain, R., Gupta, V.K., Sikarwa, S., “Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 182, 749-756, 2010.
9. Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S., “Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 135, 171-179, 2006.
10. Osma, J.F., Saravia, V., Toca-Herrera, J.L., Couto, S.R., “ Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal



- of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 147, 900-905, 2007.
11. Gong, R., Jin, Y., Chen, J., Hu, Y., Sun, J., “Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw”, **Dyes and Pigments**, Cilt 73, 332-337, 2007.
  12. Vijaykumar, M.H., Veeranagouda, Y., Neelakanteshwar, K., Karegoudar, T.B., “Decolorization of 1:2 metal complex dye Acid blue 193 by a newly isolated fungus, *Cladosporium cladosporioides*”, **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, Cilt 22, 157-162, 2006.
  13. Yang, Q., Yang, M., Pritsch, K., Yediler, A., Hagn, A., Schloter, M., Kettrup, A., “Decolorization of synthetic dyes and production of manganese-dependent peroxidase by new fungal isolates”, **Biotechnology Letter**, Cilt 25, 709-713, 2003.
  14. Dönmez, G., “Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium”, **Enzyme and Microbial Technology**, Cilt 30, 363-366, 2002.
  15. Meehan, C., Banat, I.M., McMullan, G., Nigam, P., Smyth, F., Marchant, R., “Decolorization of Remazol Black-B using thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3”, **Environment International**, Cilt 26, 75-79, 2000.
  16. Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H., “Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 144, 300-306, 2007.
  17. Tsai, W.T., Hsien, K.J., Hsu, H.C., Lin, C.M., Lin, K.Y., Chiu, C.H., “Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution”, **Bioresource Technology**, Cilt 99, 1623-1629, 2008.
  18. Guezguez, I., Dridi-Dhaouadi, S., Mhenni, F., “Sorption of Yellow 59 on *Posidonia oceanica*, a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons”, **Industrial Crops and Products**, Cilt 29, 197-204, 2009.
  19. Özer, D., Dursun, G., Özer, A., “Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 144, 171-179, 2007.
  20. Çiçek, F., Özer, D., Özer, A., Özer, A., “Low cost removal of reactive dyes using wheat bran”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 146, 408-416, 2007.
  21. Sivaraaj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K., “Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions”, **Waste Management**, Cilt 21, 105-110, 2001.
  22. Ardejani, F.D., Badii, K., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Arami, M., Shafaei, S.Z., Mirhabibi, A.R., “Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low cost adsorbent”, **Dyes and Pigments**, Cilt 73, 178-185, 2007.
  23. Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., Abd El-Latif, M.M., “Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads”, **Desalination**, Cilt 278, 412-423, 2011.
  24. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., “Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column”, **Minerals Engineering**, Cilt 18, 545-547, 2005.
  25. Cesla, P., Fischer, J., Tesarova, E., Jandera, P., Stanek, V., “Effects of capillary coating and  $\beta$ -cyclodextrin additive to the background electrolyte on separation of sulphonated azodyes by capillary zone electrophoresis”, **Journal of Chromatography A**, Cilt 1149, 358-367, 2007.
  26. İleri, R., Çakır, G., “Bakır iyonlarının (Cu<sup>2+</sup>) sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin Matlab programı ile belirlenmesi”, **Ekoloji**, Cilt 59, 8-17, 2006.
  27. Namasivayam, C., Kavitha, D., “Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste”, **Dyes and Pigments**, Cilt 54, 47-58, 2002.
  28. Kaya, N., Yücel, A.T., Konkan, A., Mocer, D., Gültekin, M., “Ceviz kabuğu ve fındık kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden dispers azo boyaların giderimi”, **J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.**, Cilt 26, 509-514, 2011.
  29. Aksu, Z., Tezer, S., “Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*”, **Process Biochemistry**, Cilt 40, 1347-1361, 2005.

