

NOHUT SAMANI TARLA ATIĞININ SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNDE DÜŞÜK MALİYETLİ BİYOSORBENT OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Murat KILIÇ*, **Özge ÇEPELİOĞULLAR****, **Gamzenur ÖZSİN***,
Başak Burcu UZUN*, **Ayşe E. PÜTÜN***

*Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, 26555 Eskişehir, Türkiye

**Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye

mkilic3@anadolu.edu.tr, cepeliogullar@itu.edu.tr, gozsın@anadolu.edu.tr, bbuzun@anadolu.edu.tr,
aeputun@anadolu.edu.tr

(Geliş/Received: 10.06.2013; Kabul/Accepted: 04.09.2014)

ÖZET

Yapılan bu çalışmada tarımsal bir atık olan nohut samanı, sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde biyosorbent olarak değerlendirilmiştir. Çözelti pH'ı, biyosorbent miktarı, başlangıç boyar madde derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının biyosorpsiyon işlemine olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca, metilen mavisi biyosorpsiyonuna ait denge izoterm, termodinamik ve kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon denge verilerinin Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiş, biyosorpsiyonu en iyi ifade edebilen kinetik modelin ise sözde(yalancı) ikinci dereceden model olduğu saptanmıştır. Hesaplanan termodinamik parametreler, biyosorpsiyonun 20-50 °C aralığında kendiliğinden gerçekleşen endotermik bir işlem olduğunu göstermiştir. Metilen mavisi biyosorpsiyonu için nohut samanının maksimum tek tabaka biyosorpsiyon kapasitesi 108,7 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, nohut samanının sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde çevreye dost, düşük maliyetli ve etkili bir biyosorbent olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, boyar madde, nohut samanı, izoterm, kinetik, termodinamik

EVALUATION OF FIELD DEBRIS OF CHICKPEA HUSK AS A LOW-COST BIOSORBENT FOR REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

In the present study, an important agricultural waste, chickpea straw, was evaluated as biosorbent material for the removal of basic dyes from aqueous solutions. Effects of solution pH, biosorbent dosage, initial dye concentration, contact time and solution temperature on biosorption process were investigated. In addition, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies were carried out for the methylene blue biosorption. It was determined that equilibrium data were in accordance with Freundlich isotherm and pseudo second order kinetic model was the best model to express the biosorption kinetics. Calculated thermodynamic parameters showed that, biosorption was a spontaneous endothermic process between 20 and 50 °C. The maximum monolayer biosorption capacity of chickpea husk was determined as 108.7 mg/g for methylene blue biosorption. As a result, chickpea straw could be used as an environmentally friendly, cheap and effective biosorbent material for the removal of methylene blue from aqueous solutions.

Keywords: Biosorption, dye, chickpea straw, isotherm, kinetics, thermodynamics

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sentetik boyar maddeler; plastik, kozmetik, tekstil gibi birçok sektörde kullanılan ve atık sular için önemli tehdit oluşturan maddelerin başında gelmektedir. Boyar maddeler, oldukça karmaşık bir organik yapıya sahip olmaları dolayısıyla ısıya, ışığa ve oksitlenmeye karşı oldukça dayanıklıdır [1]. Bu nedenle, doğada bozunmaları oldukça uzun zaman almakta ve düşük derişimlerde bile atık sularda ciddi problemlere yol açmaktadırlar [2]. Atık sulardan boyar madde gideriminde filtreleme, iyon değişimi, koagülasyon, oksidasyon, ters osmoz, adsorpsiyon gibi birçok fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntem kullanılmaktadır [3]. Adsorpsiyon, sulardan kirleticileri uzaklaştırmada etkin bir giderme yöntemi olmasının yanı sıra kullanılan adsorbentten çevre dostu, ucuz ve kolay bulunabilir olmasından ötürü ekonomik bir yöntem olarak bilinmektedir [4,5]. Tarımsal atıklar, orman endüstrisi artıkları, bakteri ve mantar gibi biyosorbentlerin kullanıldığı biyosorpsiyon işlemlerinde, ticari adsorbentler kadar etkili boyar madde giderimi gerçekleştirilebilmektedir.

Türkiye, tarımsal ürün açısından oldukça zengin bir çeşitliliğe sahiptir ve her yıl, hasat sonrası ciddi miktarda tarımsal atık tarlalarda kalmaktadır. Bu atıkların yakılarak yol edilmesi yerine farklı ve alternatif teknolojiler ile değerlendirilmesinin sağlanabilmesi ise atık yönetimi açısından son derece önem taşımaktadır. Ülkemiz dünya nohut üretiminde ilk beş ülke arasında yer almaktadır [6,7]. Bu nedenle sunulan çalışmada nohut samanı atıkları, sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde biyosorbent olarak değerlendirilmiştir. Boyar madde olarak ise kağıt, kumaş, ipek ve yün boyama da oldukça sık kullanılan metilen mavisi [8] tercih edilmiştir. Böylece nohut samanı gibi tarımsal atıkların, herhangi bir ısıl ve kimyasal işlem görmeksizin sulu çözeltilerden organik kirleticilerin gideriminde kullanılabilmesi belirlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL WORK)

Çalışmada kullanılan nohut samanı, İç Anadolu Bölgesi'nden temin edilmiştir. Hammadde, oda sıcaklığında kurutulmuş, parçacık boyutunu küçültmek amacıyla değirmende öğütölüp, elenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde parçacık boyutu aralığı olarak 0,112-0,224 mm kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan boya çözeltileri, 1000 mg/L'lik derişimde hazırlanan stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir. Kullanılan metilen mavisi Merck(52015) firmasında temin edilmiştir. Çözeltilerin pH'ını ayarlayabilmek amacıyla 0,01 mol/L NaOH ve HCl derişimindeki çözeltiler kullanılmıştır. Sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde, her bir

deneyde 200 mL'lik çözeltiler kullanılmıştır. Tüm deneyler, 20 ile 50 °C sıcaklık aralığında ve 120 rpm karıştırma hızında yürütölmüştür. Çözeltilerden 240 dakikaya kadar değişen zaman aralıklarında, eşit miktarlarda(5 mL) örnek alınarak santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminden sonra, çözeltiler süzölmüş ve kalan çözeltiler UV spektrofotometresinde 664 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Birim biyosorbent başına dengede(q_e) ve belli bir zamanda tutulan boyar madde miktarı(q_t) ile biyosorplanan boyar madde yüzdesi(biyosorpsiyon verimi) aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

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

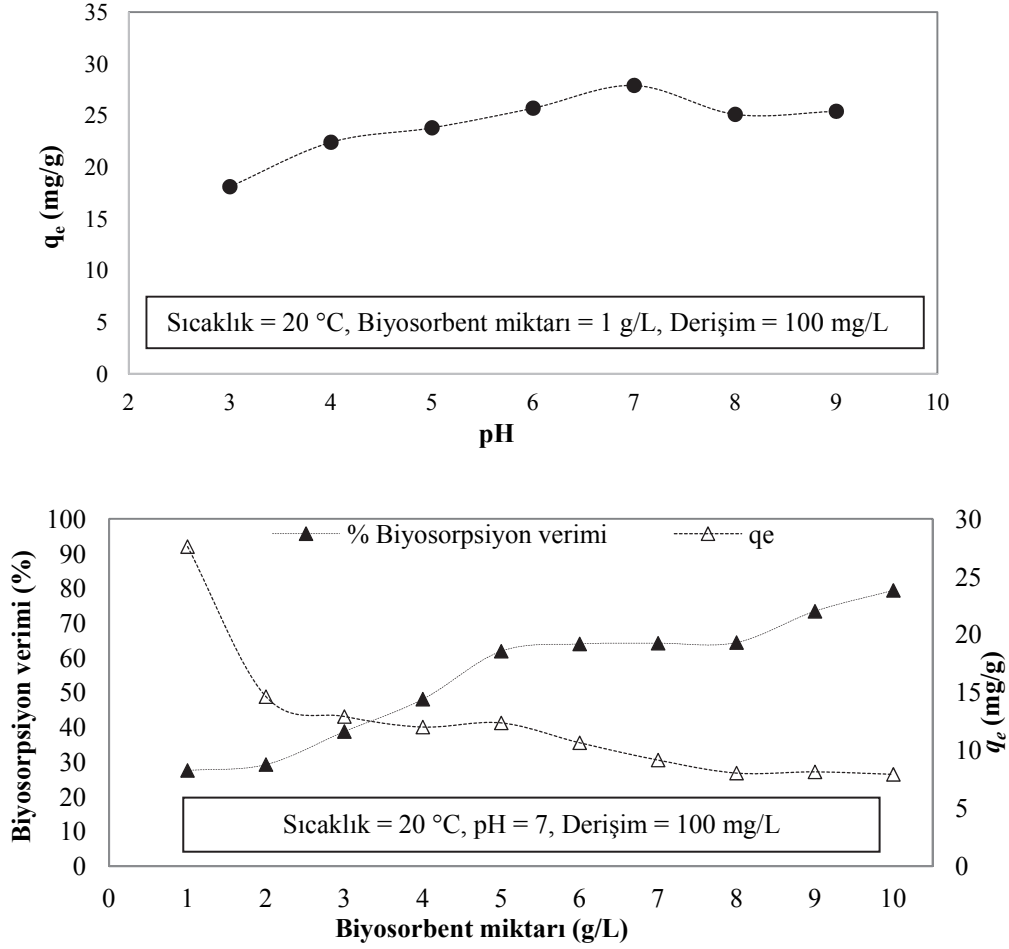
$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{W} \quad (2)$$

$$\text{Biyosorpsiyon verimi (\%)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. pH'ın Etkisi (Effect of pH)

pH, sulu çözeltilerde bulunan H^+ ve OH^- iyonlarının, katı parçacıklar üzerine tutunabilme özelliğini etkilemesinden ötürü biyosorpsiyon işleminde göz önünde bulundurulması gereken önemli parametrelerden biridir [1]. Çözeltiler pH'ının, biyosorpsiyona etkisini belirleyebilmek amacıyla, pH'ı 3-9 aralığında değişen çözeltiler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Düşük çözeltiler pH'larında, H^+ iyonlarının katı yüzeyine tutunma eğiliminde olmalarından dolayı, metilen mavisinin biyosorbent tarafından tutunma verimi olumsuz yönde etkilenmektedir. Yüksek pH'lar da ise, katı yüzeyin negatif olarak yüklenmesinden dolayı oluşan elektrostatik kuvvetlerden dolayı tutunma verimi artmaktadır[8]. Deneysel sonuçlara göre metilen mavisi gideriminde, en uygun çözeltiler pH'ı 7 olarak belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ının 7'yi geçmesi durumunda ise metilen mavisi tutunma miktarında gözlemlenen azalma, farklı biyosorbentler ile yapılan benzer çalışmalarda da göze çarpmaktadır [9,10]. Metilen mavisinin pH 7'den sonraki artan pH değerlerinde gideriminin azalması ise biyosorbent yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların çözeltilere geçerek, yüzey özelliklerini değiştirmesi ve yüzeyde pozitif yüklenmiş bölgelerin oluşmasından kaynaklanmaktadır [11]. Ayrıca, metilen mavisi yapısında bulunan Cl^- iyonunun çok yüksek pH değerlerinde, NaOH ile yer değiştirme reaksiyonuna girip, NaCl tuzunu oluşturmasından dolayı da biyosorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olduğu bilinmektedir [12].



Şekil 1. Çözelti pH'ı (a) ve biyosorbent miktarının (b) biyosorpsiyon işlemine etkisi (Effect of solution pH (a) and biosorbent dosage (b) on biosorption process)

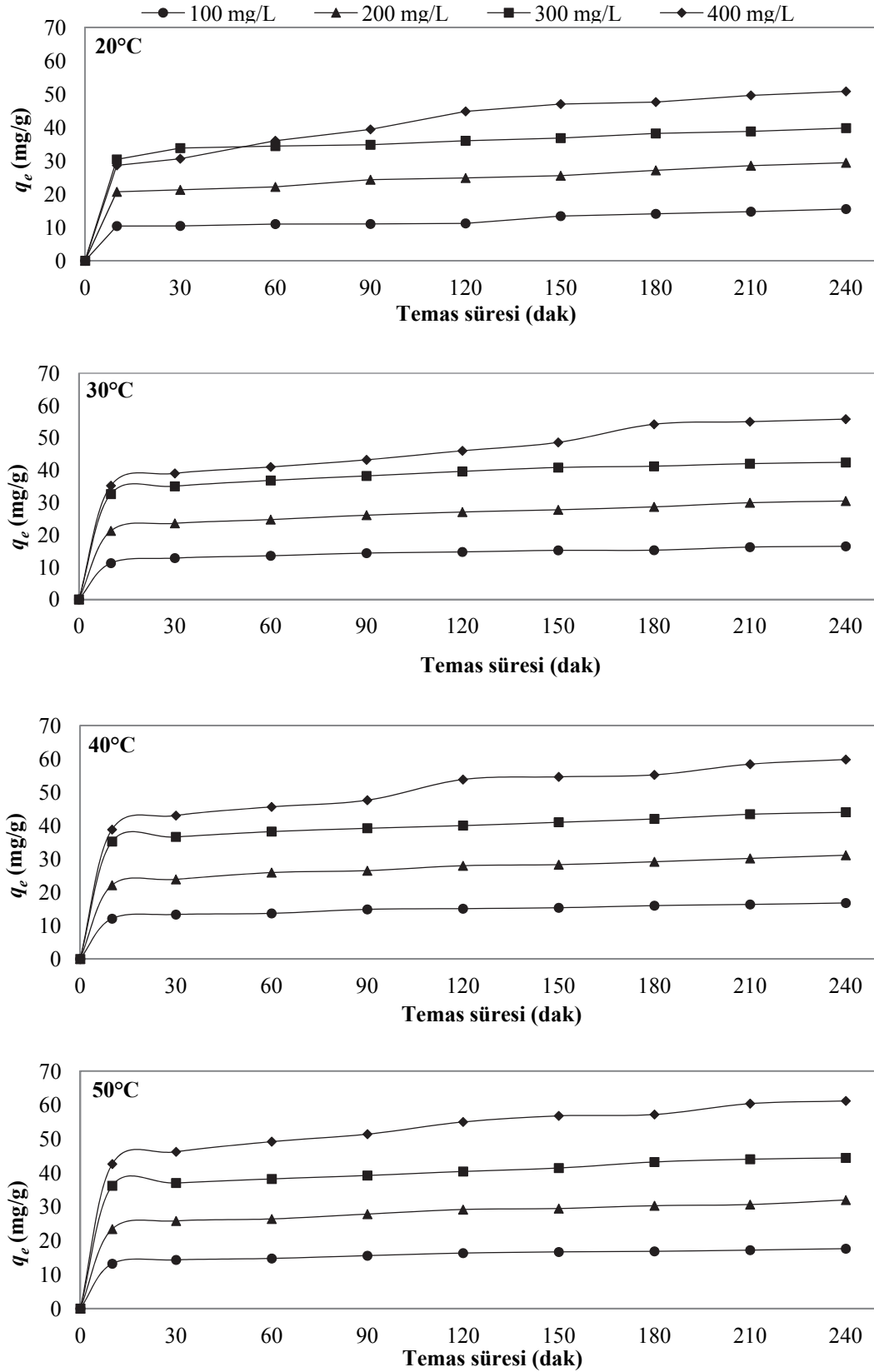
3.2. Biyosorbent Miktarının Etkisi (Effect of Biosorbent Dosage)

Çözeltiye eklenecek olan biyosorbent miktarı, adsorplanacak boyar madde miktarının verimini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Kullanılacak biyosorbent miktarının az olması durumunda, gerçekleştirilecek maksimum biyosorpsiyon verimi azalabilir. Çözeltiye fazla miktarda biyosorbent eklenmesi durumunda ise, çözelti içinde toplanmalar meydana gelip, biyosorpsiyon verimini olumsuz yönde etkileyebilir [13]. Biyosorbent miktarının etkisini belirlemek amacıyla deneyler, 1-10 g/L aralığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Çalışılan biyosorbent miktarı aralığı, literatürde farklı adsorbentler ile yapılan çalışmalar [14,15] ile karşılaştırıldığında, literatür ile uyumlu olduğunu, nohut samanının boyar madde giderimi işlemlerinde ekonomik olarak uygulanabilirliğini göstermektedir. Kullanılan biyosorbent miktarının artması ile nohut samanı üzerine tutulan boyar madde miktarının arttığı belirlenmiştir. Fakat birim biyosorbent başına tutulan boyar madde miktarları incelendiğinde (q_e), aslında

artan biyosorbent miktarı ile boyar madde gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu durum biyosorbent miktarı arttıkça parçacıkların topklanmasından dolayı sorbatın tutunacağı temas yüzeyinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, metilen mavisi gideriminde en uygun biyosorbent miktarının 5 g/L olduğu belirlenmiştir.

3.3. Başlangıç Boyar Madde Derişimi ve Temas Süresinin Sıcaklığa Bağlı Biyosorpsiyona Etkisi (Effect of Initial Dye Concentration and Contact Time on Temperature-dependent Biosorption)

Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin biyosorpsiyona etkisi, 100-400 mg/L boyar madde derişimi, 10-240 dak temas süresi ve 20-50 °C sıcaklık aralıklarında incelenmiştir. Şekil 2'de başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin farklı çözelti sıcaklıklarında, biyosorpsiyon verimine olan etkisini gösteren deneysel sonuçlar verilmiştir. Buna göre, çözeltideki boyar madde derişimi arttıkça sistemin biyosorpsiyon kapasitesinin (q_e) kullanımının arttığı belirlenmiştir.



Şekil 2. Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin farklı sıcaklıklarda metilen mavisi giderimine etkisi (pH=7, Biyosorbent miktarı= 5 g/L) (Effect of initial dye concentration and contact time on methylene blue removal at different temperatures (pH=7, Biosorbent dosage= 5 g/L))

Başlangıç boyar madde derişimi, çözeltide bulunan iyonlar ve katı biyosorbent parçacıkları arasında meydana gelecek olan kütle aktarımında itici güç olarak önemli bir rol oynamaktadır. Sıvı fazdaki başlangıç derişiminin artması, katı ve sıvı faz arasındaki derişim farkının artmasına yol açar ve sıvı fazdan katı faza kütle transferinin artmasına neden olur [16]. Bu nedenle başlangıç metilen mavisinin derişiminin 100 mg/L'den 400 mg/L'ye artırılması, giderim miktarında dört kattan fazla artışa sebep olmuştur. Bu artış, özellikle 50 °C'de gerçekleştirilen deneylerde, sıcaklık etkisiyle de daha belirgin hale gelmiştir. Deneysel sonuçlara göre, artan sıcaklıkla birlikte boyar madde gideriminin de arttığı saptanmıştır. Metilen mavisini moleküllerinin hareket kabiliyeti sıcaklıkla artmış ve bu durum, boyar maddenin biyosorbent üzerine daha rahat tutunmasına neden olmuştur. Temas süresi de boyar madde iyonlarının katı parçacıklar üzerine tutunabilmeleri için ve bu işlemin tam kapasite ile gerçekleştirilebilmesi açısından bir diğer önemli parametredir. Çözeltideki metilen mavinin büyük bir bölümünün ilk 30 dakika içerisinde giderildiği ve

sistemin 180 dakikalık temas süresi sonunda, boyar madde açısından belli bir doygunluğa ulaşarak, dengeye yaklaştığı tespit edilmiştir. Temas süresinin çok uzun olması durumunda ise biyosorbent belli bir doygunluğa ulaştığından ötürü katı yüzeyine tutunan boyar madde miktarı 180 dakika sonrasında kayda değer bir artış göstermemiştir.

3.4. Denge İzotermleri ve Kinetik Çalışmalar (Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies)

Boyar madde gideriminde kullanılan biyosorpsiyon işleminin uyduğu izoterm modelini belirleyebilmek amacıyla yapılan deneysel çalışmadan elde edilen veriler, Langmuir (L) [17], Freundlich (F) [18] ve Dubinin–Radushkevich (D-R) [19] izotermleri kullanılarak modellenmiştir. Ayrıca, biyosorpsiyonun kinetik mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla elde edilen veriler, sözde 1. Dereceden [20], sözde 2. Dereceden [21] ve partikül içi difüzyon [22] kinetik modelleri yardımıyla değerlendirilmiştir. Kullanılan izoterm ve kinetik model denklemleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. İzoterm ve Kinetik Model Eşitlikleri (Isotherm and Kinetic Model Equations)

Model	Denklem	Doğrusal Denklem	Parametre
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	q_e (mg/g): denge durumundaki biyosorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g): Langmuir biyosorpsiyon kapasitesi C_e (mg/L): denge durumundaki çözeltideki boyar madde derişimi K_L (L/mg): Langmuir biyosorpsiyon sabiti
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	n : biyosorpsiyon şiddetiyle ilgili maddenin heterojenliği ile değişen empirik sabit, (birimsiz) K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n}): Freundlich biyosorpsiyon sabiti
D-R	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \left[1 + \frac{1}{C_e} \right]$ ve $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	β (mol ² /kJ ²): biyosorpsiyon enerjisi sabiti ε : Polanyi potansiyeli R (8.314 J/(mol K)): evrensel gaz sabiti T (K): mutlak sıcaklık E (kJ/mol): ortalama serbest enerji
Sözde 1. derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303}$	q_e (mg/g): denge durumundaki biyosorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g): t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi t (dak): temas süresi k_1 (1/dak): sözde 1. dereceden kinetik hız sabiti
Sözde 2. derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	q_t (mg/g): t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi k_2 (g/mg.dak): sözde 2. dereceden kinetik hız sabiti
Partikül içi difüzyon	$q_t = k_p t^{1/2} + C$	$q_t = k_p t^{1/2} + C$	q_t (mg/g): t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi k_p (mg/g dak ^{1/2}): partikül içi kinetik modele ait hız sabiti C : kesim noktası

İzoterm modellerine ait sabit katsayılar ve regresyon sayıları (R^2), oluşturulan lineer doğrular yardımıyla hesaplanmış ve farklı sıcaklıklar için elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada kullanılan izoterm modellerinin deneysel veriler ile uyumu Şekil 3’de gösterilmiştir. R^2 değerinin 1’e yaklaşarak artması, deneysel olarak elde edilen ve model ile tahmin edilen değerlerin arasında büyük bir korelasyon olduğunu belirtmektedir [23]. Tablo 2’de verilmiş olan R^2 değerinden ve Şekil 3’den anlaşılacağı üzere, Freundlich modelinin diğer modellere göre deneysel verilerle daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle metilen mavisinin çalışılan koşullarda, nohut samanı üzerine çok tabakalı bir şekilde tutunduğu ve biyosorbent yüzeyinin de heterojen olduğu sonucuna ulaşılabilir. Ayrıca, Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan R_L yani ayırma faktörü değerlerinin 0,44–0,64 aralığında olduğunun belirlenmesi ile metilen mavisinin nohut samanı üzerine biyosorpsiyonun uygun olduğu söylenebilir. Metilen mavisi biyosorpsiyonu için nohut samanının maksimum tek tabaka biyosorpsiyon kapasitesi ise 108,7 mg/g olarak hesaplanmıştır.

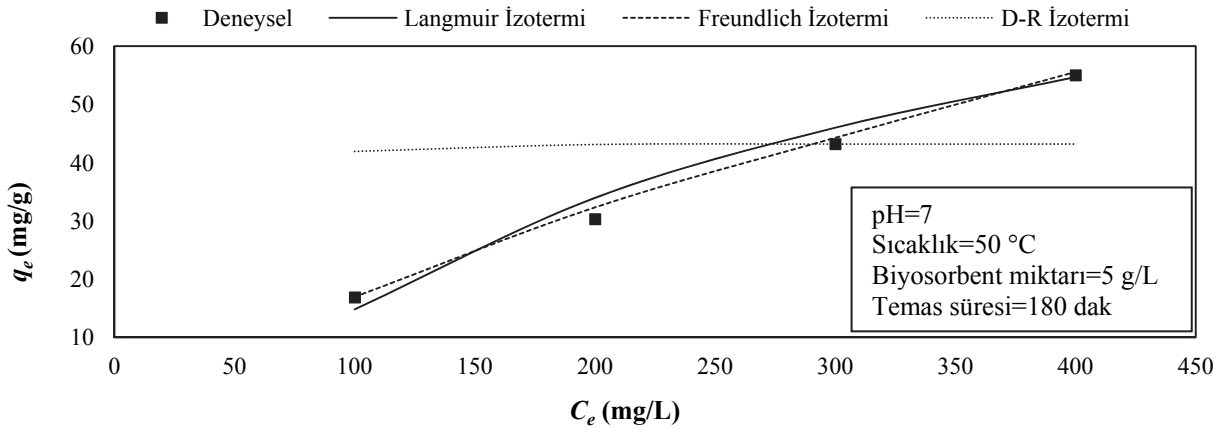
Tablo 3’de çalışmada kullanılan nohut samanının biyosorpsiyon kapasitesinin, literatürde metilen mavisi giderimi için farklı biyokütleler kullanılarak yapılan çalışmalarla karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 2. Metilen mavisi biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri (Isotherm parameters for the methylene blue biosorption)

Model	Sıcaklık (°C)				
	20	30	40	50	
L	q_m	101,01	103,09	107,52	108,70
	K_L	0,0055	0,0077	0,0077	0,0103
	R^2	0,8962	0,8823	0,8933	0,9072
	R_L	0,642	0,564	0,563	0,490
F	K_F	1,258	2,081	2,076	3,507
	n	1,383	1,511	1,487	1,747
	R^2	0,9912	0,9933	0,9951	0,9763
D-R	q_m	41,99	43,52	44,51	44,21
	β	2×10^{-4}	7×10^{-5}	7×10^{-5}	3×10^{-5}
	E	0,05	0,084	0,084	0,129
	R^2	0,9230	0,8365	0,8431	0,7939

Diğer tarımsal atıklarla karşılaştırıldığında, nohut samanının metilen mavisi gideriminde etkin bir biyosorbent olduğu görülmektedir.

Boyar maddelerin adsorpsiyonu, boya moleküllerinin sınır tabakasına difüzyonu, partikül içi difüzyonu ve sorbent yüzeyine adsorpsiyonu olmak üzere üç

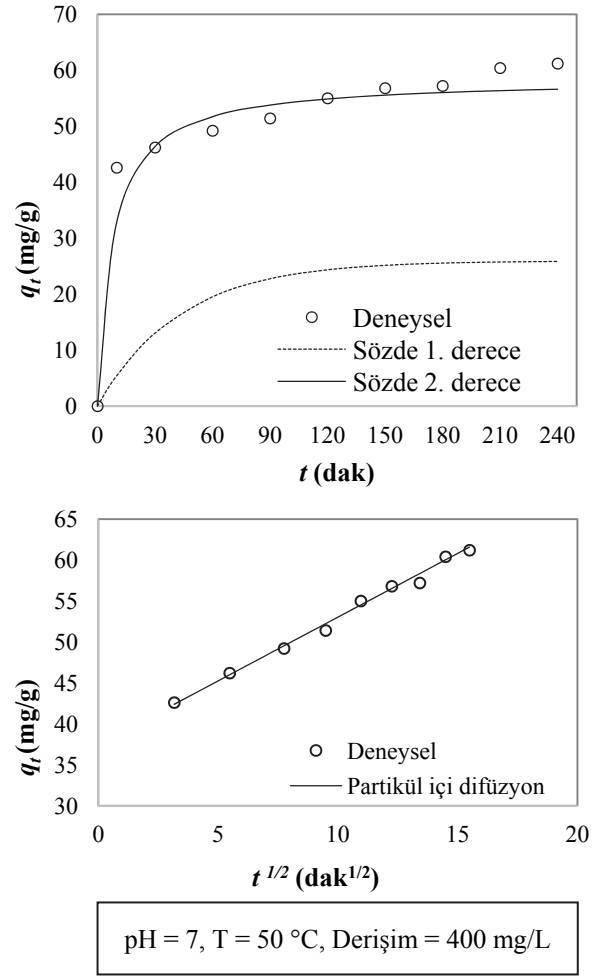


Şekil 3. İzoterm modellerinin deneysel veriler ile uyumu (Fitting of isotherm models with the experimental data)

Tablo 3. Nohut samanı biyosorpsiyon kapasitesinin karşılaştırması (Comparison of chickpea straw biosorption capacity)

Biyosorbent	Çalışma koşulları			Sıcaklık (°C)	Derişim (mg/l)	q_m (mg/g)	Kaynak
	pH	Biyosorbent miktarı (g/L)	Temas süresi (dak)				
Fındıkkaşuğu	2,5-4,2	10	360	20	50-1000	76,9	[24]
Pirinç kabuğu	8	1,2	2880	32	10-125	40,6	[25]
Buğday kabuğu	8	0,625	300	23	1,4-14	26,1	[26]
Susam kabuğu	5,5	2	120	30	100-450	359,8	[27]
Hurma çekirdeği	6,3	10	240	70	70-700	43,5	[28]
Çay atığı	8	1,5	360	27	10-50	85,2	[29]
Muz kabuğu	7,2	1	1440	30	10-120	20,8	[30]
Nohut samanı	7	1	180	50	100-400	108,7	Bu çalışma

adımında meydana gelmektedir. Sınır tabakasındaki adsorpsiyon direnci, temas süresindeki artış ve adsorpsiyon hızı ile değişmektedir. Çünkü temas süresi arttıkça sınır tabaka direnci azalır ve adsorpsiyon hızının artmasıyla da boya moleküllerinin hareketliliği artar [31]. Çalışmada kullanılan kinetik modellerinin deneysel veriler ile uyumu Şekil 4'de verilmiştir. Partikül içi difüzyon modeline göre, çizilen doğru orijinden geçiyorsa, hız kontrol basamağı partikül içi difüzyondur. Eğer, çizilen doğru orijinden geçmiyorsa, biyosorpsiyon esnasında hız kontrol basamağını sadece partikül içi difüzyonu etkilemediği, bununla beraber diğer kinetik modellerinin de hız kontrol basamağında etkisi olduğunu anlaşılmaktadır [22]. Elde edilen doğruya göre, metilen mavisinin nohut samanı üzerine biyosorpsiyonunda sadece partikül içi difüzyon değil, aynı zamanda yüzey adsorpsiyonunun da etkin olduğu sonucuna varılmaktadır. Farklı sıcaklıklar için kinetik modellere ait teorik ve hesaplanan q_e değerleri ile kinetik hız sabitleri ve regresyon katsayıları ise Tablo 4'de verilmiştir. Şekil 4 ile Tablo 4 birlikte incelendiğinde, sözde 2. dereceden kinetik modeli için belirlenen regresyon katsayılarının, sözde 1. dereceden ve partikül içi kinetik modelleri için hesaplanan değerlere göre daha yüksek olduğu ve sözde 2. dereceden modelin deneysel veriler daha uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durum, metilen mavisini moleküllerinin nohut samanı üzerine tutulmasının, kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini belirtmektedir [32,33].



Şekil 4. Kinetik modellerin deneysel veriler ile uyumu (Fitting of kinetic models with the experimental data)

Tablo 4. Metilen mavisini biyosorpsiyona ait kinetik parametreler (Isotherm parameters for the methylene blue biosorption)

T(K)	C_0	Sözde 1. dereceden				Sözde 2. dereceden				Partikül içi difüzyon		
		$q_{e,teo}$	$q_{e,hes}$	k_1	R^2	k_2	$q_{e,hes}$	R^2	k_p	C	R^2	
20	100	14,06	5,08	0,009	0,5957	0,0092	12,95	0,9743	0,252	9,176	0,6183	
	200	27,12	7,82	0,010	0,9708	0,0059	26,17	0,9971	0,573	18,42	0,9497	
	300	38,20	7,55	0,010	0,9394	0,0074	37,17	0,9990	0,621	29,28	0,9110	
	400	47,60	36,45	0,023	0,8826	0,0012	50,50	0,9827	2,138	20,24	0,9713	
30	100	15,86	4,99	0,012	0,9885	0,0098	15,57	0,9984	0,421	10,168	0,9843	
	200	28,64	8,69	0,014	0,9885	0,0056	28,49	0,9982	0,699	19,314	0,9925	
	300	41,20	12,74	0,019	0,9172	0,0037	42,19	0,9985	0,851	30,143	0,9950	
	400	54,20	20,83	0,008	0,9738	0,0012	54,64	0,9810	1,658	29,082	0,9363	
40	100	15,98	4,27	0,0128	0,9725	0,0084	16,26	0,9975	0,3615	11,100	0,9639	
	200	29,16	8,40	0,0149	0,9798	0,0046	29,76	0,9981	0,6932	20,097	0,9852	
	300	42,00	8,16	0,0128	0,9759	0,0046	42,37	0,9986	0,6323	33,195	0,9986	
	400	54,20	29,08	0,0234	0,8876	0,0015	57,80	0,9937	1,7593	32,844	0,9588	
50	100	17,06	5,01	0,016	0,9630	0,0097	17,09	0,9976	0,377	12,066	0,9857	
	200	29,90	8,74	0,019	0,9566	0,0060	30,21	0,9981	0,657	21,649	0,9736	
	300	43,20	8,34	0,009	0,9709	0,0062	41,84	0,9987	0,654	33,528	0,9533	
	400	57,20	25,94	0,023	0,8751	0,0021	58,47	0,9957	1,554	37,488	0,9917	

3.5. Termodinamik Çalışmalar (Thermodynamic Studies)

Biyosorpsiyon işlemine ait termodinamik parametrelerden serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropide (ΔS°) meydana gelen değişim aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

Eşitliğin matematiksel olarak düzenlenmesiyle termodinamik parametrelerin hesaplanabilmesi için aşağıda belirtilen formül elde edilir:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

Burada K_L (L/mg) Langmuir biyosorpsiyon sabiti, R (8.314 J/mol K) evrensel gaz sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır. Buna göre metilen mavisi biyosorpsiyonuna ait hesaplanan termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) Tablo 5'de verilmiştir. Negatif değerdeki serbest enerji (ΔG°), biyosorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Biyosorpsiyon işlemine ait hesaplanan entalpi değerinin pozitif olması ise biyosorpsiyon işleminin 20-50 °C sıcaklıkları arasında endotermik olarak gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca, sistemin entropisinin pozitif olması, biyosorpsiyon esnasında katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliklerin azaldığını belirtmektedir.

Tablo 5. Metilen mavisi biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler (Thermodynamic parameters for the methylene blue biosorption)

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	R^2
293	-18,24			
303	-19,69	15,83	116,56	0,964
313	-20,65			
323	-21,78			

Biyosorpsiyon işleminin aktivasyon enerjisi ise farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak aşağıda verilen formül ile hesaplanabilir:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Belirtilen formülde k_2 (g/mg dak) sözde 2.dereceden kinetik hız sabitinden faydalanarak elde edilen, $\ln k_2$ 'ye karşılık $1/T$ grafiğinden hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) yaklaşık olarak 17 kJ/mol olarak bulunmuştur. Genel olarak aktivasyon enerjisi 4,2 kJ/mol'den düşük bulunduğu fiziksel, 8,4 ile 83,7 kJ/mol aralığında bulunduğu ise kimyasal adsorpsiyon olduğu bilinmektedir [34]. Bu çalışmada

hesaplanan aktivasyon enerjisinin değerinin kimyasal adsorpsiyon için belirtilen aralıkta bulunması, 20 ile 50°C sıcaklıkları arasında nohut samanı üzerine metilen mavisi tutunması işleminin kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini desteklemektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan bu çalışmada biyosorbent olarak kullanılan nohut samanı ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar çözelti sıcaklığının artmasıyla biyosorpsiyon veriminin arttığını ve 180 dk sonunda sistemin dengeye yaklaştığını göstermiştir. Kinetik ve izoterm hesaplamalar ile metilen mavisi biyosorpsiyonunun sözde 2. derece kinetik modele, denge halindeki sistemin ise Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalar sonucunda ise biyosorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği ve giderim esnasında katı ve çözelti arasındaki ara yüzeydeki düzensizliğin azaldığı belirlenmiştir. Metilen mavisi biyosorpsiyonu için maksimum tek tabaka biyosorpsiyon kapasitesi ise 108,7 mg/g olarak belirlendiği çalışmanın sonucunda, nohut samanının sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde çevreye dost, düşük maliyetli ve etkili bir biyosorbent olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Doğan, M., Abak, H. ve Alkan, M., "Adsorption of Methylene Blue onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 164, 172-181, 2009.
- Gökkuş, Ö. ve Çiner, F., "Dispers Sarı 119 Ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk ve KOI Giderimlerinin İncelenmesi", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 25, No 1, 49-55, 2010.
- Aroguz, A.Z., Gulen, J. ve Evers, R.H., "Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution on Pyrolyzed Petrified Sediment", *Bioresource Technology*, Cilt 99, 1503-1508, 2008.
- Aksu, A., Murathan, A. ve Koçyiğit, H., "Reaktif Mavi 221'in Pomza ile Adsorpsiyon Kinetiği", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 26, No 4, 807-812, 2011.
- Murathan, A. ve Koçyiğit, H., "Sulu Çözeltilerden Kadmiyum İyonlarının Dolgulu Yataklarda At Kestanesi ve Meşe Palamudu Kullanılarak Giderilmesi", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 28, No 2, 303-306, 2013.
- Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlık Yatırım Destek ve Tanıtım Ajansı, "Türkiye Tarım Sektörü Raporu", Temmuz 2010,

- <http://www.invest.gov.tr/trTR/infocenter/publications/Documents/TARIM.SEKTORU.PDF>
7. Food and Agriculture Organisation of United Nations(FAO), "Tarım Ürünlerin Dünya İstatistikleri", Aralık 2012, www.fao.org
 8. Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. ve Shi, J., "Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Fallen Phoenix Tree's Leaves", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 141, 156-162,2007.
 9. Ghaedi, M., Hajati, S., Barazesh, B., Karimi, F., Ghezlbash, G., "Saccharomyces cerevisiae for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant green and Methylene blue", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Cilt 19, 227-233, 2013.
 10. Aksu, Z., Ertuğrul, S., Dönmez, G., "Methylene Blue biosorption by Rhizopus arrhizus: Effect of SDS(sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties", **Chemical Engineering Journal**, Cilt 158, No 3, 474-481, 2010.
 11. Han, R., Wang, Y., Han, P., Shi, J., Yang, J., Lu, Y., "Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 137, No 1, 550-557, 2006.
 12. Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., Mazzocato, A.C., "Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 150, No 3, 703-712, 2008.
 13. Xiao, X., Luo, S., Zeng, G., Wei, W., Wan, Y., Chen, L., Guo, H., Cao, Z., Yang, L., Chen, J. ve Xi, Q., "Biosorption of Cadmium by Endophytic Fungus(EF) Microsphaeropsis Sp. LSE10 Isolated from Cadmium Hyperaccumulator Solanum Nigrum L.", **Bioresource Technology**, Cilt 101, 1668-1674, 2010.
 14. Al-Anber, Z.A., Al-Anber, M.A., Matouq, M., Al-Ayed, O., Omari, N.M., "Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies", **Desalination**, Cilt 276, No 1-3, 169-174, 2011.
 15. Cherifi, H., Fatih, B., Salah, H., "Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons", **Applied Surface Science**, Cilt 282, 52-59, 2013.
 16. Akkurt, F., Alıcılar, A., Şendil, O., "Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 17, No 4, 83-91, 2002.
 17. Langmuir, I., "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", **Journal of American Chemical Society**, Cilt 38, 2221-2295, 1916.
 18. Freundlich, H.M.F., "Über die Adsorption in Lösungen", **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Cilt 57, 385-470, 1906.
 19. Dubinin, M.M. ve Radushkevich, L.V., "Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal", **Proceedings of the USSR Academy of Sciences Physical Chemistry**, Cilt 55, 331, 1947.
 20. Lagergren, S., "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe", **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar**, Cilt 24, 1-39, 1898.
 21. Ho, Y.S., McKay, G., "Pseudo-Second Order Model for Sorption Process", **Process Biochemistry**, Cilt 34, 451-465, 1999.
 22. Weber, W.J., Morriss, J.C., "Kinetics of Adsorption on Carbon From Solution", **Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers**, Cilt 89, 31-60, 1963.
 23. Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by Aspergillus niger: Response surface methodology and isotherm study", **Chemosphere**, Cilt 75, No 11, 1483-1491, 2009.
 24. Ferrero, F., "Dye Removal by Low Cost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison with Wood Sawdust", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 142, 144-152, 2007.
 25. Vadivelan, V., Vasanth Kumar K., "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk", **Journal of Colloid and Interface Science**, Cilt 286, No 1, 90-100, 2005.
 26. Batzias, F., Sidiras, D., Schroeder, E., Weber, C., "Simulation of Dye Adsorption on Hydrolyzed Wheat Straw in Batch and Fixed-Bed Systems", **Chemical Engineering Journal**, Cilt 148,459-472, 2009.
 27. Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr P.G., Yang, L., "Basic Dye Adsorption onto an Agro-Based Waste Material-Sesame Hull(Sesamum Indicum L.)", **Bioresource Technology**, Cilt 102, 10280-10285, 2011.
 28. Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., Trouvé, G., "Biosorption of Basic Dye from Aqueous Solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies", **Desalination**, Cilt 271, 80-87, 2011.
 29. Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., "Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 164, 53-60, 2009.
 30. Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 92, No 3, 263-274, 2002.

31. Doğan, M., Özdemir, Y., Alkan, M., “Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite”, **Dyes and Pigments**, Cilt 75, Sayı 3, 701–713, 2007.
32. Hamayun, M., Mahmood, T., Naeem, A., Muska, M., Din, S.U., Waseem, M., “Equilibrium and kinetics studies of arsenate adsorption by FePO₄”, **Chemosphere**, Cilt 99, 207–215, 2014.
33. Huang, W.Y., Li, D., Liu, Z.Q., Tao, Q., Zhu, Y., Yang, J., Zhang, Y.M., “Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents”, **Chemical Engineering Journal**, Cilt 236, 191–201, 2014.
34. Dursun, A.Y., “A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*”, **Biochemical Engineering Journal**, Cilt 28, No 2, 187–195, 2006.