



Kozalak Sapı tozu kullanarak sulu çözeltilerden Telon Blue Boyası adsorpsiyonu: İzoterm, Kinetik modelleri ve adsorpsiyon ısısı

Adsorption of Telon Blue Dye from aqueous solutions using pine cone powder: Isotherm, Kinetic models and heat of adsorption

Melike İşgören^{1*}

¹Çevre Koruma Kontrol Programı, İzmit Meslek Yüksekokulu, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.
melike.isgoren@kocaeli.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 29.02.2024
Kabul Tarihi/Accepted: 07.08.2024

Düzeltilme Tarihi/Revision: 10.07.2024

doi: 10.5505/pajes.2024.17124
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, doğada kolayca bulunabilen ağaç kozalak saplarının tozu (KST) kullanılarak sulu çözeltilerden Telon Blue (TB) boyası giderimi araştırılmıştır. TB giderimini etkileyen faktörleri belirleyebilmek için pH (3-11), kozalak miktarı (3-10 g/L), karıştırma hızı (50-250 rpm), temas süresi (5-90 dk, başlangıç boya konsantrasyonu (25-400 mg/L) ve sıcaklık (25-55 °C) parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi üzerine pH etkisinin değerlendirilmesi için KST'ye ait izoelektrik nokta tayini (pH_{pzc}) değeri pH drift metodu kullanılarak, 5.4 olarak bulunmuştur. Deneyel çalışmalar sonunda %87.6'lık maksimum boya giderim verimi pH 3'te, 5 g/L adsorbent dozu, 200 rpm karıştırma hızı, 10 dk. temas süresi ve 25 °C sıcaklık değerlerinde elde edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için kinetik ve izoterm modelleri ile incelenmiş sözde ikinci derece kinetik ($R^2=0.99$) ve Temkin izoterm modellerine ($R^2=0.97$) daha uyumlu olduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalar sonucunda ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. KST'nin boya karışımından TB'yi yüksek oranda adsorpladığı yapılan deney ile kanıtlanmıştır. Çalışma, KST'nin TB boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmada etkili ve tekrar kullanılabilirliği yüksek bir adsorbent olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, kozalak sapı, Adsorpsiyon kinetiği, Adsorpsiyon izotermi, Adsorpsiyon termodinamiği, İzoelektrik nokta.

Abstract

This study investigates the removal of Telon Blue (TB) dye from aqueous solutions using powder of tree cone stalks (KST), which is readily available in nature. The factors affecting TB removal, including pH (3-11), amount of adsorbent (3-10 g/L), stirring speed (50-250 rpm), contact time (5-90 min), initial dye concentration (25-400 mg/L), and temperature (25-55 °C), were examined. The pH_{pzc} value of KST was determined using the pH drift method to evaluate the effect of pH on the adsorption process and found as 5.4. The 87.6% of maximum efficiency for dye removal was achieved under the following conditions: pH 3, 5 g/L of adsorbent, 200 rpm stirring speed, 10 minutes of contact time, and a temperature of 25 °C. To comprehend the adsorption mechanism, kinetic and isothermal models were applied and found to be more compatible with the pseudo-second-order ($R^2=0.99$) kinetic and Temkin ($R^2=0.97$) isothermal models. The thermodynamic studies revealed that the adsorption process is exothermic, as indicated by the negative value of ΔH° . It has been proven through experiments that KST absorbs TB from the dye mixture with high ratio. The study revealed that KST is an effective and highly reusable adsorbent in removing TB dye from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, cone stalk, Adsorption kinetics, Adsorption isotherms, Adsorption thermodynamics, Point of zero charge.

1 Giriş

Canlılar için hayati bir öneme sahip su kaynakları evsel ve endüstriyel amaçlı olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanım sonrası oluşan atıksuların yeterli şekilde arıtılamaması durumunda su kaynakları hızla kirlenmekte ve birçok çevresel probleme neden olmaktadır [1]. Çevreyi en çok kirlüten endüstriler içerisinde boya endüstrileri gelmektedir. Boya hammaddeleri, tekstil, kâğıt, kozmetik, deri, matbaa, gıda, ahşap, deterjan, kaplama, petrol, ilaç gibi birçok endüstri tarafından kullanılmaktadır [2]. Her yıl 10.000'den fazla farklı çeşitte ve 700000 tondan fazla sentetik boya ve boya üretilmektedir [3]. Bu endüstriler içerisinde tekstil endüstrisi hem üretim hem de istihdam edilebilirlik açısından, insanların yemek ihtiyacından sonra gelen en önemli ihtiyacı olan giyinme ihtiyacını karşılaması bakımından en büyük sanayi sektörlerinden birisidir ve büyük bir sosyoekonomik öneme sahiptir. Ayrıca üretim ve boyama işlemleri sırasında çok su tüketen endüstriler arasında yer almaktadır [4]. Boya moleküllerinde iki önemli bileşen vardır.

Bunlar rengin üretiminden sorumlu olan kromoforlar ve boyanın liflere olan afinitesini artıran oksokromlardır. Tekstil endüstrilerinde bazik boyalar, asit boyalar, reaktif boyalar, direkt boyalar, azo boyalar, mordan boyalar, vat boyalar, dispers boyalar ve sülfür boyalar kullanılan ana boyalardır. Boyalar katyonik, anyonik ve iyonik olmayan boyalar olarak sınıflandırılabilirler. Katyonik boyalar bazik boyalardır. Anyonik boyalar ise direkt, asit ve reaktif boyaları içermektedirler [5]. Anyonik boyalar suda çözündüğünde negatif yüklü iyonlar veren maddelerdir. Suda kolayca çözünmesi, oldukça renkli olması ve ayrıca elyaf ve boya arasında kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplara sahip olmaları nedeniyle tekstil endüstrilerinde yaygın kullanılan boyalardır. Negatif yüklü anyonik boyalar yün, naylon ve ipek gibi çok kullanılan kumaşları boyamak için kullanılır [6].

Büyük miktarlarda kalıntı boya içeren tekstil endüstrisi atıksuları, su ortamlarındaki fotosentez reaksiyonlarını engelleyerek, oksijen konsantrasyonunun azalmasına ayrıca su canlılarında mutasyona, alerjik reaksiyonlara sebebiyet

*Yazışılan yazar/Corresponding author

vermesi nedeniyle de su kirliliğinin birincil kaynağı olarak kabul edilmektedir [7].

Atıksuya renk veren boyaların kompleks kimyasal yapısı nedeniyle atıksuların arıtılmasında klasik atıksu arıtma yöntemleri başarılı sonuçlar vermemektedir. Bu nedenle boya içeren atıksuların arıtılmasında adsorpsiyon, membran filtrasyon, elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, iyon değiştirme gibi fizikokimyasal arıtma yöntemleri kullanılmakta ve böylece istenen arıtma verimi sağlanabilmektedir [8]-[11]. Ancak bu yöntemlerin yüksek maliyeti, uzun çalışma süresi, yüksek miktarda çamur ve yetersiz boya giderimi gibi dezavantajları vardır. Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon yöntemi, uygulaması basit, minimum çamur oluşumu ve çevre dostu bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [12]. Adsorpsiyon bir kütle transfer sürecidir. Bu proseste kirlleticiler, sıvı fazdan bir katı üzerine adsorbe edilir. Burada, kirleticilere adsorbat, substrata ise adsorbent denilmektedir [13]. Adsorpsiyon yönteminde boya molekülleri adsorbent yüzeyine bağlanarak atıksudan etkili bir şekilde uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyon yönteminde en önemli kriter uygun adsorbent seçimidir. Literatürde kömür kökenli [14], kereste endüstrisi talaşı [15], yer fıstığı kabuğu [16], nar kabuğu [17], pirinç kabuğu [18], çam kozalağı [19] gibi farklı adsorbentlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

Literatür incelendiğinde ağaç kozalaklarının geçmişte biyosorbent olarak kullanım potansiyelinin araştırıldığı birçok çalışma mevcuttur [20]-[22]. Bu çalışmaların genelinde araştırmacılar kozalaklardan aktif karbon elde edilmesi üzerinde durmuşlardır. Diğer yandan Mahmoodi ve ark. tek tip ağaçtan elde ettikleri kozalakları Asit Black 26, Asit Green 25 ve Asit Blue 7 boyaalarının kozalaklardan elde edilen toz adsorbent ile giderimini çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar bu boyaaların arıtımının düşük pH değerlerinde daha yüksek verimle gerçekleştiğini, adsorpsiyonun yalancı 2. derece kinetik model ile uyum gösterdiğini ve termodinamik parametrelerden yola çıkılarak gerçekleşen adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir [23].

Boyaaların doğal bileşenler ile arıtımına ait bir örnek çalışma Makhoukhi ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada TB boyasının montmorillonit üzerine adsorpsiyonu çalışılmışlar ve 11 mg/g olan boya adsorpsiyon kapasitesini montmorillonitin diphosphonium ile modifikasyonundan sonra 110 mg/g değerine çıkarmayı başarmışlardır [24]. Makhoukhi ve ark. başka bir çalışmada TB boyasının bis-imidazolium ile modifiye edilmiş bentonit ile giderimini denemişler ve çalışma sonucunda adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu, adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini ve 82.4 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaştıklarını raporlamışlardır [6].

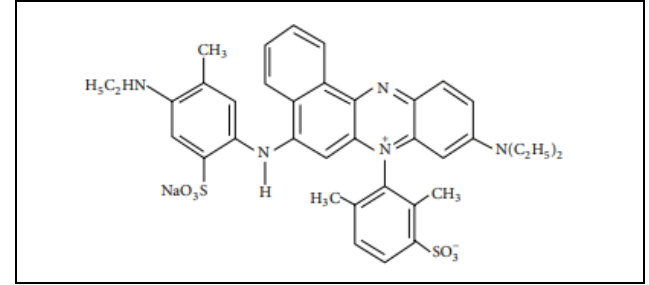
Adsorbent olarak geleneksel olmayan düşük maliyetli doğal malzemelerin kullanıldığı biyosorpsiyon prosesinde, tarım ve sanayiden elde edilen atıklar, boyaaların atıksulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Biyokütle ve diğer atık maddelerden elde edilen adsorbentler ucuz ve yenilenebilir malzemelerdir. Ayrıca bu atık malzemelerin üretim noktalarında bertaraf sorunu da mevcuttur. Bu atık malzemelerin aktif karbon kaynağı olarak kullanılmasıyla, hem bertaraf maliyetinin azaltılması hemde atık malzemelerin ekonomik bir değer kazanması sağlanmaktadır. En önemlisi mevcut ticari aktif karbon maddelerine alternatif olabilecek ucuz, yenilenebilir bir kaynak olarak değerlendirilebilmektedir [25].

Bu çalışmada Telon Bulue (TB) boyasının adsorpsiyon prosesi ile gideriminde adsorbent olarak doğada kolayca bulunabilen kozalak saplarının tozu (KST) kullanılmıştır. KST üzerine adsorpsiyon prosesinin tanımlanabilmesi için pH, adsorbent miktarı, karıştırma hızı, temas süresi ve sıcaklık gibi faktörlerin etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. pH verilerinin değerlendirilmesi amacı ile KST için pH drift metodu kullanılarak izoelektrik nokta tayini yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich adsorpsiyon izoterm modellerine, sözde (Pseudo) birinci, sözde (Pseudo) ikinci derece, partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygunluğu incelenmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorbentin karışımdan boya adsorpsiyon kabiliyetinin araştırılması için karışık boya çözeltisinden TB adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları ile adsorbentin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2 Materyal ve yöntem

2.1 Adsorbentin hazırlanışı

Bu çalışmada kullanılan TB boyası (CAS Registry Number:6378-87-6, C.I.Acid Blue 121, C.I.50310, Novazol Acid Blue GL) Dystar firmasından temin edilmiştir. TB boyasının kimyasal yapısı Şekil 1’de, özellikleri ise Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 1. TB boyasının molekül yapısı [6].

Figure 1. Molecular structure of TB dye [6].

Tablo 1. TB boyasının özellikleri [6].

Table 2. Specifications of TB dye [6].

Kimyasal formülü	C ₃₇ H ₃₈ N ₅ NaO ₆ S ₂
Molekül ağırlığı	735.85 g/mol
Dalga boyu (λ)	593 nm
Tipi	Anyonik boya

Adsorbent olarak kullanılan kozalak sapları Kocaeli ilinde bulunan ormanlık alandan ağaç türü gözetmeksizin farklı türdeki kozalaklı ağaçlardan temin edilmiştir. Kozalak sapları çeşme suyu ve saf su ile yıkandıktan sonra 80 °C etüvde (Elektro.mag M 420 P) kurutulmuştur. Sonrasında öğütülmüş ve eleme işleminden geçirilmiştir. Partikül boyutu 150 µm’nin altında kalanlar çalışmalarda kullanılmıştır. KST nemden korumak amacıyla desikatörde saklanmıştır.

2.2 Kesikli adsorpsiyon çalışmaları

Belirli konsantrasyonlarda (1-100 mg/L) hazırlanan TB çözeltilerine ait absorbans değerleri UV-Visible (Shimadzu 1240) spektrofotometre cihazı ile maksimum dalga boyunda okunarak kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar çalkalamalı su banyosunda (NÜVE ST 30) başlangıç boya konsantrasyonu (25, 50, 75, 150, 200, 300, 400 mg/L),

pH (3, 5, 7, 9, 11), adsorbent miktarı (3, 5, 7, 10 g/L), sıcaklık (25, 35, 45, 55 °C), temas süresi (5, 10, 15, 30, 45, 90 dk.) karıştırma hızı (50, 100, 150, 200, 250 rpm) gibi parametreler değiştirilerek yürütülmüştür. Çözeltilerin başlangıç pH değerleri 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Belirlenmiş çalışma süresi sonunda alınan numuneler 0.45µm filtre kağıdından süzülerek, 593 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanarak dengede adsorbanın birim kütlesi için adsorbe edilen boya miktarı (q_e), adsorpsiyon giderim verimi (%) sırasıyla Eşitlik (1) ve Eşitlik (2) kullanılarak bulunmuştur [26].

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

q_e = Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
 C_0 = Boya çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L),
 C_e = Boya çözeltisinin denge derişimi (mg/L),
 V = Boya çözeltisinin hacmi (L),
 m = Adsorbent miktarı (g).

$$\text{Boya giderim yüzdesi (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

C_0 = Boya çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L),
 C_e = Boya çözeltisinin denge derişimi (mg/L).

2.3 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon süreci dengeye ulaştığında sıvı ve katı fazlar arasında adsorbat moleküllerinin nasıl dağıldığını tanımlayan bir parametredir. Ayrıca adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu için uygun şartların belirlenmesinde adsorpsiyon izotermi ile araştırılması önemlidir [27]. Bu çalışmada çözeltiden TB boyasının gideriminde adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğini değerlendirmek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiştir.

2.3.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, yüzeylerin homojen olduğunu ve adsorpsiyonun temas ettiği yüzeyde tek tabaka halinde gerçekleştiğini varsaymaktadır. Ayrıca yüzeydeki tüm merkezlerin aynı olduğu, adsorbe edilmiş moleküllerin kendi aralarında etkileşmediğini kabul etmektedir [28]. Langmuir izotermi Eşitlik 3'te verilmiştir:

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

2.3.2 Freundlich izoterm modeli

Heterojen adsorpsiyon sürecini, yani çok katmanlı bir adsorpsiyon mekanizması aracılığıyla heterojen bir yüzey üzerinde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamak için yaygın olarak uygulanır. Freundlich izotermi Eşitlik 4 ve 5 ile açıklanır.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (5)$$

Burada;

q_e = Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 C_e = Boya çözeltisinin denge derişimi (mg/L)

K_f = Adsorpsiyon kapasitesi Freundlich sabiti (L/mg)
 n = Heterojenlik faktörü Freundlich sabiti

1/n değeri, adsorpsiyon reaksiyonu enerjisi ve yoğunluğunun ve uygunluğunun değerlendirilmesinde bir göstergedir. K_f ve n değerleri, $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğinin kesişme noktalarından $\ln K_f$ ve eğimlerinden (1/n) elde edilir [12].

2.3.3 Temkin izotermi

Temkin izotermi adsorpsiyon ısındaki düşüşün doğrusal olduğunu varsayımını yapmaktadır. Temkin izoterm modeli Eşitlik 6-7 ile ifade edilmektedir [29];

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (6)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (7)$$

Burada b , adsorpsiyon ısı ile ilişkili Temkin izoterm sabiti (J/mol), T , ortamın sıcaklığı (Kelvin), R , ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K), K_T , Temkin izoterm sabitidir (L/g).

2.3.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, adsorbent mikro gözenekleri içerisinde adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonu tarif eden bir modeldir [30]. Adsorpsiyon yüzey adsorpsiyonu yerine mikro gözeneklerde gerçekleşir bu da tek katmanlı veya çok katmanlı olabilir. Bu model genellikle adsorbent gözeneklerine doğru süperkritik buharın adsorpsiyonu için kullanılır ve Eşitlik 8 ile ifade edilir [13];

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} (RT)^2 \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (8)$$

Burada, K_{DR} adsorpsiyon serbest enerjisi izoterm sabiti, R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K), T sıcaklık (K) ve q_{DR} , D-R izoterm sabitini gösterir.

2.4 Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon kapasitesi ile temas süresi arasındaki ilişkiyi gösterir. Kinetik sonuçlarından elde edilen katsayılar adsorpsiyon hızına, dinamik dengeye, kütle aktarımına ve difüzyon hızlarına bağlıdır. Bu parametrelerin analizi, adsorpsiyon sürecinin ve mekanizmasının anlaşılmasına katkıda bulunur [31].

Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiklerinin ortaya konması amacıyla deneysel sonuçlara yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller ile partikül için difüzyon modeli uygulanmıştır. Kinetik katsayıların hesaplanmasında kullanılan lineerleştirilmiş denklemler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül için difüzyon modeli için sırasıyla Eşitlik 9, 10 ve 11'de verilmiştir [32],[33].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

$$q_t \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (11)$$

Burada; t , temas süresi (dk.), q_t , t anında adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 , yalancı 1. derece hız sabiti (dk.⁻¹), k_2 , yalancı 2. derece hız sabiti (g/mg dk.), k_3 , partikül içine difüzyon hız sabiti (mg/g dk.^{0.5}), C , adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

2.5 Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik çalışmalar prosesin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğu ve adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon işlemi sırasındaki entropi değişimini belirlemek için serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) kullanılır ve Eşitlik 12 ve 13 kullanılarak hesaplanır [34].

$$G^\circ = -RT \ln K_D \quad (12)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

Burada, K_D ; standart termodinamik denge sabiti (L/g), R; universal gaz sabiti (8,314 J/mol K), T; mutlak sıcaklık (K). $\ln K_D$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçilmesi ile elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden ise ΔS° ve ΔH° değerleri bulunur.

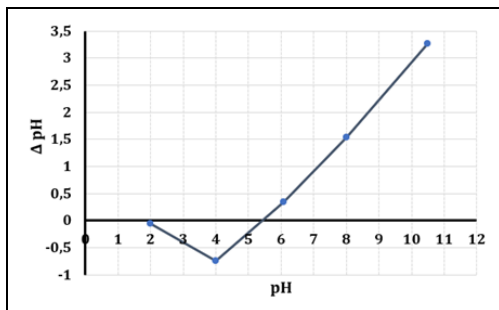
3 Sonuç ve değerlendirme

3.1 Koşulların adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

3.1.1 İzoelektrik nokta tayini ve pH

KST adsorbenti ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon reaksiyonun mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi ve pH'nın adsorpsiyon verimine olan etkisini bilimsel olarak ortaya koyabilmek için KST'nin izoelektrik nokta tayini önemlidir. İzoelektrik nokta (pH_{pzc}) bir katının yüzeyinde bulunan pozitif ve negatif yüklerin toplamının sıfır olduğu pH değeridir. Biyosorbentin yüzeyi $pH < pH_{pzc}$ olduğunda pozitif yüklü, $pH > pH_{pzc}$ olduğunda ise negatif yüklü kabul edilebilir [35]. KST'nin sıfır yük noktası, pH drift yöntemiyle belirlendi. Bu amaçla 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak 0.1 M NaCl çözeltisinden pH'ı 2-10 arasında değişen farklı çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden 30 ml beherlere alınarak her birine 10 mg KST ilave edilip 25 °C'de su banyosunda 24 saat, 150 rpm'de çalkalanmaya bırakıldı. Ardından çözeltiler süzülerek son pH değerleri not edildi. Çözeltilerin başlangıç pH'ı ile son pH'ı arasındaki fark, başlangıç pH değerlerine karşı çizilerek eğrinin x eksenini kesiştiği nokta, pH_{pzc} noktası olarak belirlendi [7].

Şekil 2'de pH drift (kayma) yöntemi ile KST'ye ait olan pH_{pzc} değerinin bulunması için kullanılan grafik verilmektedir. Başlangıç pH değerlerine karşılık ΔpH değerleri grafiğe geçilmiş ve eğrinin x eksenini kesiği noktadan KST'nin pH_{pzc} değeri 5.4 olarak bulunmuştur.

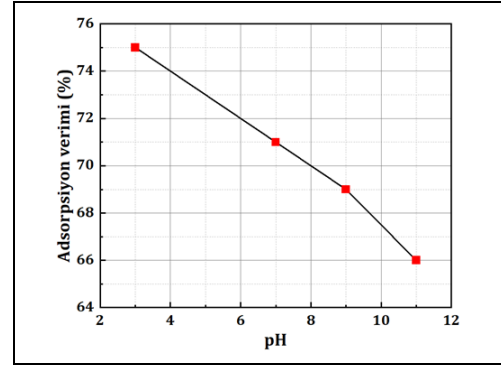


Şekil 2. pH drift yöntemi ile KST'nin pH_{pzc} tayini.

Figure 2. pH_{pzc} determination of KST by pH drift method.

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında, başlangıç pH'ının adsorplanan TB miktarına etkisi, 100 mg/L boya derişiminde ve pH 3-11 aralığında incelenmiştir. Şekil 3'ten görüldüğü gibi

çözeltinin pH'ı düştükçe adsorpsiyon verimi artarak pH 3'te %75 boya giderimi elde edilmiştir. Aynı zamanda q_e değeri pH 3'te 16.88 mg/g iken, pH arttıkça azalmış ve pH 11'de 4.9 mg/g'a düşmüştür. KST'nin boya adsorplama yüzdesinin artan pH değerlerinde azaldığı gözlenmiştir. Bu durum izoelektrik noktanın altında kalan pH değerlerinde adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenerek anyonik boya ile arasındaki çekim kuvvetinin artması nedeniyle ortaya çıkmıştır. pH değerinin 5.4 ten yukarı doğru artması ise negatif yüklenen adsorbent yüzeyi ile yine negatif yüklü boya molekülleri arasındaki iyonik itme kuvvetlerinin artışına sebep olmuş ve adsorpsiyon verimi gittikçe düşmüştür.



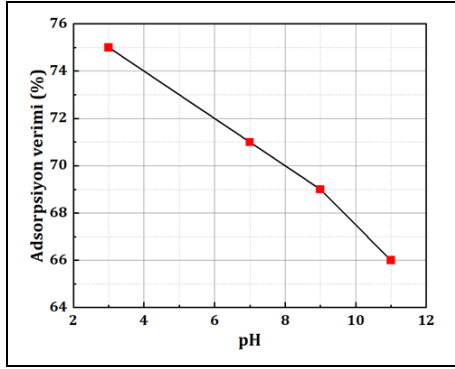
Şekil 3. Çözelti pH'ının boya giderim verimine etkisi ($C_0=100$ mg/L, 10g/L KST, 25 °C, 60 dk, 150 rpm).

Figure 3. Effect of solution pH on dye removal efficiency ($C_0=100$ mg/L, 10g/L KST, 25 °C, 60 min, 150 rpm).

Mahmoodi ve ark. çalışmalarında maksimum boya giderim verimine düşük pH değerlerinde ulaşmışlar ve optimum pH değerini 2 olarak belirlemişlerdir [23]. Çam kozalağına AB26, AG25, AB7 boyalarının adsorpsiyonunda, q_e değerleri pH 2'den pH 10'a çıktığında sırayla yaklaşık 20'den 2 mg/g'a, 40'tan 6 mg/g'a ve 20'den 3 mg/g'a kadar düşmüştür. Literatür incelendiğinde çam kozalaklarından hazırlanmış adsorbentlerin amino, hidroksil ve karbonil gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerdiği ve çözeltinin pH'ına bağlı olarak yüzey yüklerini değiştirdikleri görülmektedir. Asidik pH ortamında, adsorbentin baskın yüzey yükü pozitifken boyaların yapısında sıklıkla bulunan SO_3^- grubu boya molekülüne negatif yük kazandırmaktadır. Bu zıt yük durumu sebebiyle yüzey ile boya molekülü arasında elektrostatik çekim kuvveti oluşmakta ve adsorpsiyon kuvvetli bir şekilde gerçekleşmektedir [23],[36]. Bu sebeple bu çalışmada optimum pH değeri olarak pH 3 seçilerek deneylere devam edilmiştir.

3.1.2 Adsorbent dozu

Adsorbent dozu adsorpsiyon prosesinde, adsorpsiyon kapasitesini etkileyerek adsorpsiyon prosesine yön veren önemli bir parametredir [37]. Bu amaçla etkin adsorbent dozunun belirlenebilmesi için 25 °C, 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, 150 rpm karıştırma hızında 60 dk. adsorpsiyon çalışması 3-5-7-10 g/L KST adsorbent kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi boya konsantrasyonu sabitken adsorbent dozunun artırılmaya devam edilmesi halinde adsorpsiyon verimi artmaya devam ederken maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) en yüksek değerine ulaşmakta, bu noktadan (adsorbent dozunun 5 g/L olduğu durum) sonra ise düşmeye başlamaktadır. Maksimum giderim verimi (%75.59) adsorbent dozunun 10 g/L olduğu durumda elde edilmiştir.



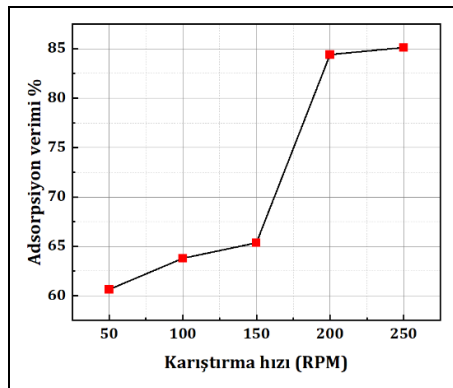
Şekil 4. Adsorbent dozunun boya giderim verimine etkisi ($C_0=100$ mg/L, pH 3, 25 °C, 60 dk., 150 rpm).

Figure 4. Effect of adsorbent dose on dye removal efficiency ($C_0=100$ mg/L, pH 3, 25 °C, 60 min, 150 rpm).

Ancak, q_e değerinin bu dozda çok düşmesi (7.5 mg/g) sebebi ile ideal adsorbent dozu 5 g/L olarak seçilmiştir. Benzer sonuçların elde edildiği bir çalışmada 100mg/L TB konsantrasyonunda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde; 0.5 g/L adsorbent dozunda (ayçekideği pulpu) q_e değeri 148.53 mg/g iken 3 g/L adsorbent dozunda q_e değeri 27.77 mg/g değerine düşmüştür [38]. Düşük adsorbent dozajlarında yeterli arıtma veriminin sağlanması KST'nin, TB'nin adsorbe edilmesi için yeterli aktif bölgeye sahip olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu durum çeşitli kaynaklarda yüksek adsorbent dozlarında gerçekleşen parçacık aglomerasyonunun bir sonucu olarak da yorumlanmaktadır [39].

3.1.3 Karıştırma hızı

Ortamin karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon hızı kontrol edilebilir ve ayrıca karıştırma hızı adsorbentin dış sınır tabakası yapısını etkileyen önemli bir parametredir. KST yüzeyine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi, pH 3, 25 °C sıcaklıkta, 5g/L adsorbent dozunda, 60 dk. temas süresinde, 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda, 50-250 rpm karıştırma hızlarında belirlenmiştir. Şekil 5'e bakıldığında 250 rpm'de giderim verimi %85.12 iken 200 rpm karıştırma hızında %84.4 boya giderim verimi elde edilmiştir. İşletim maliyetleri düşünüldüğünde çalışmaya 200 rpm hızında devam edilmiştir.

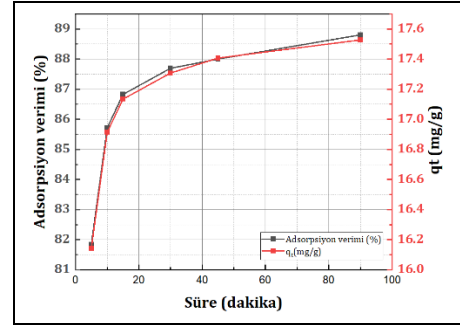


Şekil 5. Karıştırma hızının boya giderim verimine etkisi ($C_0=100$ mg/L, 5g/L KST, pH 3, 25 °C, 60 dk.).

Figure 5. Effect of mixing speed on dye removal efficiency ($C_0=100$ mg/L, 5g/L KST, pH 3, 25 °C, 60 min.).

3.1.4 Temas süresi

Temas süresinin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda, pH 3, 5 g/L adsorbent miktarı, 25 °C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında 5-90 dk aralığında çalışılarak adsorpsiyon verimindeki değişim izlenmiştir. Şekil 6 incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin ilk 10 dk.'sında çok hızlı bir giderim gerçekleşmiştir. Bu noktada %85'lik boya giderim verimine ve 16.9 mg/g'lık q_e değerine ulaşılmıştır. 90 dk. temas süresi sonunda ise %88.8 adsorpsiyon verimi, 17.52 mg/g'lık q_e değeri sağlanmış ve adsorpsiyon prosesi denge durumuna gelmiştir. Başlangıcındaki yüksek hız t=0 anında adsorbentte var olan yüksek aktif yüzey alanı ile açıklanabilir. Bu hızlı giderimden sonra, aktif bölgeler giderek doldukça biyosorpsiyon yavaşlayarak stabilize olur [18]. Benzer sonuçların elde edildiği başka bir çalışmada ise bu durum, zaman geçtikçe sorpsiyon alanlarının azalması nedeniyle boya tutma hızının düşmesine ve aynı zamanda konsantrasyon arttıkça, çözünürdeki boya molekülleri ile adsorbe olmuş boya molekülleri arasındaki itme nedeniyle boya adsorpsiyonuna karşı bir direncin oluşmasına bağlanmıştır [40].



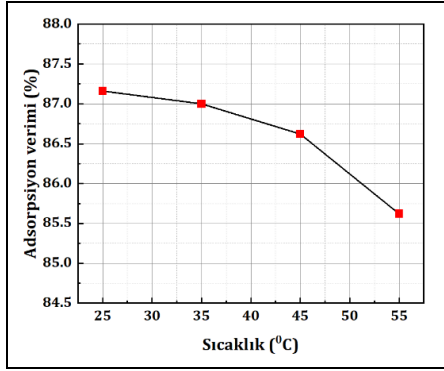
Şekil 6. Temas süresinin boya giderim verimine etkisi ($C_0=100$ mg/L, 5g/L KST, pH 3, 25 °C, 200 rpm).

Figure 6. Effect of contact time on dye removal efficiency ($C_0=100$ mg/L, 5g/L KST, pH 3, 25 °C, 200 rpm).

Temas süresinin 10 dk.'dan 30 dk.'ya çıkarılması durumunda giderim verimi yalnızca %2'lik bir artış gösterdiğinden işletme maliyeti gözetilerek optimum temas süresi 10 dk. olarak seçilmiştir.

3.1.5 Reaksiyon sıcaklığı

Sıcaklık adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon türünün belirlenmesi için önemli parametredir. Adsorpsiyon işleminin endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak ortam sıcaklığının değişimi adsorpsiyon verimini etkilemektedir [19]. TB'nin KST'ye adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak için 25-55 °C aralığında çalışılmıştır. Elde edilen veriler ise Şekil 7'de gösterilmiştir. 25 °C sıcaklıkta %87.16 boya giderimi elde edilirken 55 °C'de giderim verimi %85.62'ye düşmüştür. Minimal düzeydeki bu düşüşün sebebi literatürde; adsorpsiyon prosesinin ekzotermik karakterli olması; yüksek sıcaklıklarda hidrojen bağları ile van der Waals etkileşimlerinin zayıflaması ile çam kozalağının aktif bölgeleri ve boya arasındaki fiziksel etkileşimlerin zayıflaması, olarak gösterilmektedir. Bu durum giderim verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır[41]. Benzer sonuçlar, Sen vd. tarafından gerçekleştirilen çam kozalağı üzerine Metilen mavisinin adsorpsiyonu çalışmasında da elde edilmiştir [42]. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminde kayda değer bir değişim gözlenmediğinden çalışmaya 25 °C' de devam edilmiştir.

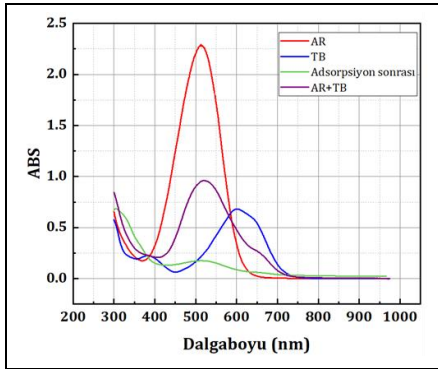


Şekil 7. Sıcaklığın boya giderim verimine etkisi
($C_0=100$ mg/L, 5g/L KST, pH 3, 10 dk, 200 rpm).

Figure 7. Effect of temperature on dye removal efficiency
($C_0=100$ mg/L, 5g/L KST, pH 3, 10 min, 200 rpm).

3.2 Farklı boyaların varlığının çözeltiden TB adsorpsiyonuna etkisi

Bilindiği üzere tekstil endüstrisi atıksuyunda boyalar çoğu zaman karışım halinde bulunmaktadır. Bu sebeple KST'nin boyaların karışım halinde bulunduğu ortamda adsorpsiyon kabiliyetinin araştırılması önem arz etmektedir. Bu noktadan yola çıkarak TB yanında eşit konsantrasyonda AR-5 BL boyasını da içeren karışım halindeki atıksu ile KST kullanılarak daha önce belirlenen koşullarda (50 mg/L TB, 50 mg/L AR-5 BL, 5g/L KST, pH 3, 10 min, 200 rpm, 25 °C) adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Bu boyaları içeren çözeltilerin önce ayrı ayrı (50 mg/L), daha sonra karışım halinde iken ve son olarak karışımın KST ile adsorpsiyondan sonraki dalga boyu taraması sonuçları Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Çözeltide bulunan farklı boyaların adsorpsiyona etkisi.

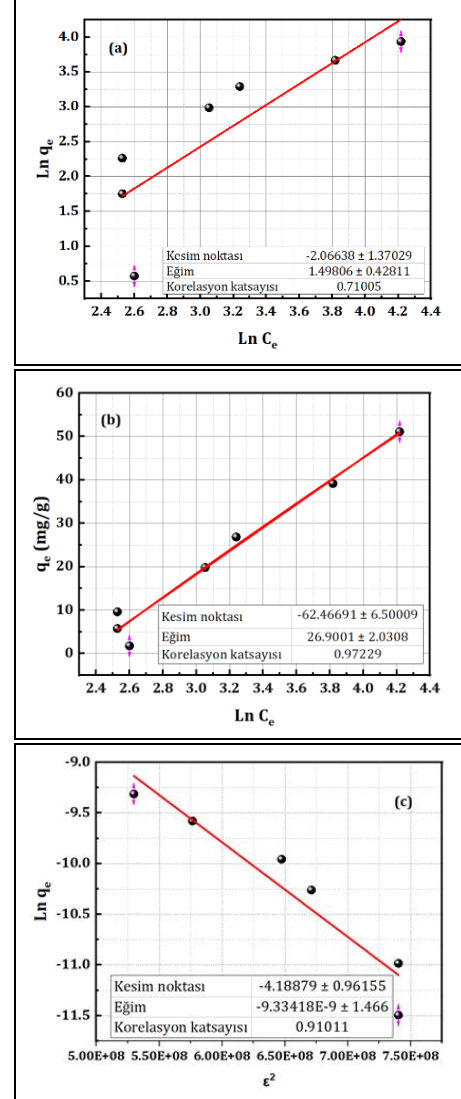
Figure 8. Effect of different dyes in solution on adsorption.

TB boyasına ait pik 593nm'de, AR-5 BL boyasına ait pik ise 515 nm'de gözlenmiştir. Bu iki boyanın karışım halinde olduğu çözeltinin dalga boyu taramasında ise pikler bir miktar iç içe geçmekle beraber TB'ye ait pikin kuyruk halinde AR-5 BL boyasının sağında görünür hale geldiği gözlenmiştir. Bu çözeltinin KST adsorpsiyonundan sonra dalga boyu taraması sonucunda elde edilen spektrumda TB boyasının pikine ait kuyruk görüntüsünün tamamen ortadan kalkması TB boyasının çözeltiden belirgin olarak adsorplandığını düşündürmektedir. Ayrıca AR-5 BL boyasının da önemli ölçüde adsorpsiyona uğrayarak çözeltiden uzaklaştığı ve karışım halindeki çözeltiye ait pikin absorbansının oldukça düştüğü gözlenmiştir. Bu deneyler neticesinde KST adsorbentinin boyaların karışım halinde bulunduğu

çözeltiden hem TB'yi hem de katyonik olan diğer boyayı yüksek oranda uzaklaştırdığı sonucuna varılmıştır.

3.3 Adsorpsiyon izotermeleri

Başlangıç TB boya konsantrasyonunun boya giderimine etkisinin belirlenmesi ve izoterm çalışmalarını yapmak amacıyla 25-400 mg/L boya konsantrasyon aralıklarında, pH 3'te ve 5 gr KST/L adsorbent dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, 10 dk. süreyle çalışılmıştır (Şekil 9).



Şekil 9. Adsorpsiyon izoterm grafikleri a. Freundlich, b. Temkin, c. Dubinin Radushkevich.

Figure 9. Adsorption isotherm graphs a. Freundlich, b. Temkin, c. Dubinin Radushkevich.

Yüksek başlangıç boya konsantrasyonunda (400 mg/L) q_e değeri 51.09 mg/g olarak hesaplanmıştır. Düşük boya konsantrasyonu değerlerinde doymamış sorpsiyon bölgeleri nedeniyle birim adsorbent tarafından tutulan boya miktarında düşüş gözlenmiştir [43]. Bu çalışmada adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesinde rol oynayan temel mekanizmaların anlaşılabilmesi amacıyla en çok kullanılan izotermelerden Freundlich Şekil 9(a), Temkin Şekil 9(b) ve Dubinin Radushkevich Şekil 9(c) izotermeleri kullanılmıştır. İzotermelere ait bulgu ve katsayılar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. İzoterm sabitleri.

Table 2. Isotherm constants.

Freundlich		Temkin		Dubinin Radushkevich	
n	0.66	B (J/mol)	26.9	$q_{m,DR}$ (mg/g)	53
$K_F((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	0.12	A (L/g)	0.098	$K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	4.10^{-5}
-	-	-	-	E (kJ/mol)	111.8
R^2	0.71	R^2	0.97	R^2	0.91

Langmuir izotermi deneysel sonuçlara uygulanmış ancak R^2 değeri çok düşük olduğundan (0.12) değerlendirmelere dahil edilmemiştir. Uygulanan modeller arasında en yüksek korelasyon katsayısına Temkin izotermi sahiptir (R^2 0.97). Temkin izoterm modeli, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının adsorban yüzeyinin kaplamasıyla eş zamanlı (adsorban yüzeyinin homojen olmamasına bağlı olarak) lineer olarak azaldığını ve reaksiyonun maksimum bağlanma enerjisine ulaşmaya kadar tek düze bir bağlanma enerjisine sahip olması ile karakterize edildiğini varsayar [44]. Çalışmada adsorpsiyon ısısını temsil eden B (J/mol) değeri 26.9 J/mol olarak bulunmuştur. Bu değerin 20'den büyük olması adsorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, adsorpsiyon prosesinde mikro gözenek boyutuyla adsorbent boyutunun kıyaslanabilir olduğunu ve bir sorpsiyon etkileşiminde adsorpsiyon dengesinin sıcaklıktan bağımsız olarak adsorpsiyon potansiyeli (ϵ) kullanılarak ifade edilebileceğini kabul eder [35]. Bu çalışmada hesaplanan serbest enerji değerinin (E : Ortalama serbest enerji kJ/mol) oldukça yüksek oluşu (111.8 kJ/mol) gerçekleşen reaksiyonun kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu bulgular aynı zamanda Freundlich izoterminden elde edilen n değerinin 0.66 ($n < 1$) oluşu ile desteklenmektedir [45].

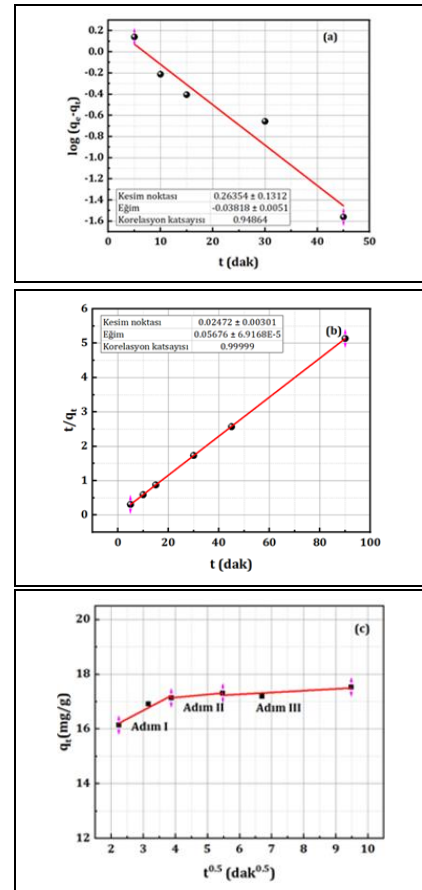
3.4 Kinetik termodinamik hesaplamalar

Bu çalışmada deneysel adsorpsiyon sonuçları, sözde birinci ve ikinci dereceden reaksiyon modellerine uyarlanarak uygun model belirlendi. Kinetik modellerin uygulanmasından elde edilen lineerleştirilmiş grafikler Şekil 10(a) ve (b)'de ve bu grafiklerden hesaplama yoluyla elde edilen sözde 1. ve 2. dereceden modellere ait katsayılar ise Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3'ten görüldüğü üzere TB'nin KST üzerine adsorpsiyonu prosesine ait deneysel sonuçların kinetik modellere uygulanması sonucu elde edilen eğrilerin korelasyon katsayıları sözde 1. derece ve sözde 2. derece kinetik modeller için sırasıyla 0.949 ve 0.999 olarak bulunmuştur. Ancak modellerden hesaplanan q_e değerlerine bakıldığında deneysel sonuçlara uyum kabiliyetinin sözde birinci derece reaksiyon kinetik modeli için oldukça düşük olduğu görülmektedir (1.83).

Bunun yanında en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan sözde ikinci derece modelden elde edilen q_e deneysel sonuçlara çok yakındır. Buradan hareketle TB'nin KST üzerine adsorpsiyonu prosesinin sözde ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu ve modelin proses kinetiğini yüksek temsil gücüne sahip olduğu söylenebilir. Partikül içi difüzyon modeli boyanın adsorbent yüzeyine doğru gerçekleştirdiği difüzyon hakkında bilgi verir. Ve adsorpsiyonda hızı kontrol eden adımı bulmak için uygulanır. Eğer adsorpsiyon sadece partikül içi difüzyonla gerçekleşiyorsa çizilen grafikten elde edilen eğim keskindir ve orijinden geçer. Eğer adsorpsiyon çok sayıda mekanizma tarafından kontrol ediliyorsa birden fazla hız limiti oluşur ve grafik farklı eğriler verir.

Şekil 10(c)'de görülen I. adım yüzey difüzyonudur ve boyanın hızlıca adsorbent makro ve mezoporlarına difüze olduğunu gösterir, II. adım mikroporlara difüzyondur; partikül içi difüzyonun gerçekleştiği kısımdır. III. adım ise neredeyse x eksenine paralel olarak ortaya çıkmaktadır ve adsorbent yüzeyinin doygunluğa ulaşarak dengenin sağlandığını gösterir [6],[46]. Termodinamik katsayıların belirlenmesi amacıyla 25, 35, 45 ve 55 °C'de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. Van't Hoff eşitliğinin doğrusal forma dönüştürülmesi ile elde edilen grafik Şekil 11'de, grafik verilerinden elde edilen ΔS° , ΔH° ve ΔG° değerleri ise Tablo 4'te verilmiştir. ΔG° 'ın negatif değeri 25 °C'de KST üzerinde TB boyasının adsorpsiyonunun uygulanabilirliğini ve kendiliğindenliğini ve daha yüksek sıcaklıklarda daha az tercih edildiğini göstermiştir. Ek olarak, $\Delta H^\circ < 84$ kJ/mol değeri prosesin fiziksel adsorpsiyonunu vurgulamaktadır [20].



Şekil 10. Kinetik model grafikleri. (a): Sözde birinci derece kinetik model. (b): Sözde ikinci derece kinetik model. (c): Partikül içi difüzyon model.

Figure 10. Kinetic model graphs. (a): Pseudo first order kinetic model. (b): Pseudo-second order kinetic model. (c): Intraparticle model.

Tablo 3. Kinetik katsayılar.

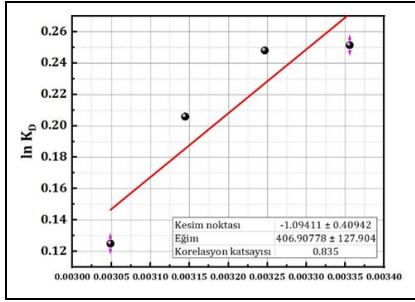
Table 3. Kinetic constants.

Q _{deney} (mg/g)	Sözde birinci derece kinetik model			Sözde ikinci derece kinetik model			Partikül içi difüzyon modeli			
	K ₁ (d ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	K ₂ g/mg dk.	q _e (mg/g)	R ²		k _{id} (mg/g min ^{0.5})	S	R ²
17.52	0.087975	1.834	0.95	0.130617	17.60	0.999	Adım I	0.617	14.82	0.95
							Adım II	0.110	16.72	1
							Adım III	0.066	16.87	0.65

Tablo 4. Termodinamik parametreler.

Table 4. Thermodynamic parameters.

Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH°(kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
25	-0.672	-3.383	-0.009
35	-0.581		
45	-0.490		
55	-0.102		



Şekil 11. KST üzerinde TB adsorpsiyona ait doğrusallaştırılmış Van't Hoff grafiği.

Figure 11. Linearized Van't Hoff plot of TB adsorption on KST.

Sonuç olarak, daha yüksek sıcaklıklar fiziksel etkileşimlerin zayıflamasına ve giderim verimliliğinin düşmesine neden olmuştur. ΔS°'nin negatif değeri, katı/sıvı ara yüzeyindeki rastgeleliğin azaldığını ve TB adsorpsiyonu sırasında KST'nin iç yapısında önemli bir değişiklik meydana gelmediğini göstermiştir. ΔH°'ın negatif değeri yukarıda da bahsedildiği gibi adsorpsiyonun ekzotermik doğasını göstermektedir. Benzer sonuçlar Litefti vd. tarafından Congo Kırmızısının çam ağacı kabuğu üzerine adsorpsiyonu çalışmasında elde edilmiştir [41].

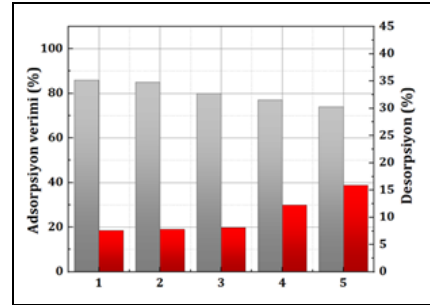
3.5 Rejenerasyon çalışmaları

Adsorpsiyon birçok atıksu tipine uygulanabilen bir yöntemdir. Ancak bu yöntemde kirleticiler su fazından katı faza geçmekte ve asıl olarak yok olmamaktadır. Katı fazda konsantre hale geçen kirleticinin yönetimini sağlamak ve adsorbentlerin tekrar kullanımı ile işletme giderlerinin azaltılması önemlidir. Bu sebeple çalışmamızda adsorbentin rejenerasyon kapasitesini belirlemek için bir dizi adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda öncelikle kullanılmış adsorbent elde etmek için belirlenen ideal koşullarda (pH 3'te, 5 g/L adsorbent dozu, 200 rpm karıştırma hızı, 10 dk. temas süresi ve 25 °C sıcaklık değerlerinde) TB'nin KST üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından kullanılmış adsorbentler desorpsiyon için 0.1 M NaOH çözeltisi ile 8 saat süreyle karıştırılmış ve saf su ile yıkandıktan sonra süzülerek etüvde kurumaya bırakılmıştır. Bu sırada NaOH

çözeltisine geçen TB miktarı spektrofotometrik olarak ölçülmüş ve desorpsiyon oranı her döngü sonunda desorpsiyon yüzdesi (%D) olarak Eşitlik (14) ile hesaplanmıştır [47],[48].

$$D = \frac{C_{des}}{C_{ads}} * 100 \quad (14)$$

Burada, C_{des} ve C_{ads} sırasıyla desorbe olan ve adsorbe olan TB konsantrasyonlarıdır (mg/L). Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları ardışık 5 döngü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 12. KST'nin adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Figure 12. Adsorption-desorption graph of KST.

Bu sonuçlara göre 1. döngü sonunda adsorbent üzerinde tutulan boyanın %7.63'ü çözeltiye geçerken bu oran her döngüde bir miktar artmış ve 5. döngü sonunda %15.9 değerine ulaşmıştır. Diğer taraftan birinci adsorpsiyon denemesinde %87 olan adsorpsiyon verimi 5. döngü sonunda %74 değerine doğru yavaş bir düşüş göstermiştir. TB'nin adsorbent yüzeyinden düşük oranda desorpsiyon göstermesi, adsorbent ile hedef molekül arasında güçlü bir elektrostatik etkileşim olması ile açıklanabilir. Sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde ise KST'nin kararlı bir adsorbent olarak tekrar kullanım oranının yüksek olduğu ancak desorpsiyon oranının da sınırlı olduğu görülmektedir. Nihayetinde boya yüklü adsorbentin tehlikelilik özelliği göz önünde bulundurularak kullanım ömrünün sonunda tehlikeli atık bertaraf yöntemlerinden olan yakma ve yahut düzenli depolama sahalarında uygun alanlarda bertaraf edilmesi sağlanmalıdır.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada ucuz ve kolay bulunabilir ağaç kozalakları adsorbent olarak tercih edilmiştir. 25 °C ortam sıcaklığında, asidik şartlar altında (pH 3), 0.5 g/100 ml adsorbent miktarı, 200 rpm karıştırma hızında, 10 dk. temas süresi sonunda maksimum boya giderimi elde edilmiştir. KST'nin adsorbent olarak kullanılması durumunda boya adsorpsiyonunun adsorpsiyon kinetikleri ve izotermi analizi edildiğinde sözde ikinci derece kinetik model ve Temkin izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Termodinamik parametreler incelendiğinde negatif ΔG° değeri sistemin kendiliğindenliğini göstermektedir. $\Delta H^\circ < 84$ kJ/mol değeri ise proseste fiziksel adsorpsiyona işaret etmektedir. Aynı zamanda Temkin izoterminde adsorpsiyon ısısını temsil eden B (J/mol) değerinin 26.9 J/mol > 20 olması adsorpsiyon prosesinde kimyasal adsorpsiyonun da birlikte gerçekleştiğini ve adsorpsiyon prosesinin farklı mekanizmalar izlediğini göstermektedir. Ayrıca farklı boyaların adsorpsiyon prosesine etkisi incelendiğinde KST'nin TB boyasını boya karışımlarından önemli ölçüde adsorpladığı anlaşılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları 5 döngü sonucunda dahi KST'nin TB'yi sudan etkili bir şekilde adsorpladığını göstermiştir. Desorpsiyon oranının düşük olması, kullanım ömrü dolan KST'lerin tehlikeli katı atık olarak bertarafının uygun olduğunu işaret etmektedir.

5 Conclusion

In this study, cheap and easily available tree cones were preferred as adsorbent. Maximum dye removal was achieved at 25 °C ambient temperature, under acidic conditions (pH 3), 5 g/L adsorbent amount, 200 rpm stirring speed, and 10 minutes of contact time. When the adsorption kinetics and isotherms of dye adsorption were analyzed, it was determined that it was compatible with the pseudo-second-order kinetic model and the Temkin isotherm. When thermodynamic parameters are examined, a negative ΔG° value shows that the system is spontaneous. A value of $\Delta H^\circ < 84$ kJ/mol indicates physical adsorption in the process. At the same time, the value of B (J/mol), which represents the heat of adsorption in the Temkin isotherm, is 26.9 J/mol > 20, indicating that chemical adsorption occurs together in the adsorption process and the adsorption process follows different mechanisms. In addition, the effect of different dyes on the adsorption process was investigated, and it was observed that KST significantly adsorbed TB dye from the dye mixtures. Adsorption-desorption studies showed that KST effectively adsorbed TB from water even after 5 cycles. The low desorption rate indicates that it is appropriate to dispose of end-of-life KSTs as hazardous solid waste.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Melike İşgören fikrin oluşması, tasarımın yapılması, literatür taraması, sonuçların değerlendirilmesi, kullanılan malzemelerin temin edilmesi, sonuçların incelenmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuştur.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

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

8 Kaynaklar

- [1] Gümüş D, Gümüş F. "The use of a wetland plant as a new biosorbent for treatment of water contaminated with heavy metals: Nonlinear analyses, modification, competitive effects". *Environmental Technology and Innovation*, 16, 100483, 2019.
- [2] Bansal S, Pandey PK, Upadhyay S. "Methylene Blue Dye removal from wastewater using Ailanthus Excelsa Roxb as adsorbent". *Water Conservation Science and Engineering*, 6(1), 1-9, 2021.
- [3] Dawood S, Sen TK. "Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design". *Water Research*, 46(6), 1933-1946, 2012.
- [4] de la Luz-Asunción M, Pérez-Ramírez EE, Martínez-Hernández AL, García-Casillas PE, Luna-Bárcenas JG, Velasco-Santos C. "Adsorption and kinetic study of Reactive Red 2 dye onto graphene oxides and graphene quantum dots". *Diamond and Related Materials*, 109, 108002, 2020.
- [5] Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review". *Desalination*, 280(1-3), 1-13, 2011.
- [6] Makhoukhi B, Djab M, Amine Didi M. "Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1384-1392, 2015.
- [7] Amar IA, Zayid EA, Dhikeel SA, Najem MY. "Biosorption removal of methylene blue dye from aqueous solutions using phosphoric acid-treated balanites aegyptiaca seed husks powder". *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 212(6), 7845-7862, 2022.
- [8] Sulak MT, Demirbas E, Kobya M. "Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran". *Bioresource Technology*, 98(13), 2590-2598, 2007.
- [9] Sezer M, Gulumser Goktas C, Isgoren M, Veli S, Bingol SN, Cakmak IN. "Response surface optimization of electrocoagulation for the removal of C.I. Disperse Red 343 and Isolan Bordeaux 2S-B dyes". *Desalination and Water Treatment*, 130622, 2024.
- [10] Liang L, Shi X. "Electrochemical and photocatalytic properties of ZnO nanostructures deposited on nanoporous anodized aluminum oxide membrane and its application for degradation of reactive blue 19 in textile wastewater". *International Journal of Electrochemical Science*, 18(9), 100272, 2023.
- [11] Hien SA, Trellu C, Oturan N, Assémian AS, Briton BGH, Drogui P, Adouby K, Oturam MA. "Comparison of homogeneous and heterogeneous electrochemical advanced oxidation processes for treatment of textile industry wastewater". *Journal of Hazardous Materials*, 437, 129326, 2022.
- [12] Felista MM, Wanyonyi WC, Ongera G. "Adsorption of anionic dye (Reactive black 5) using macadamia seed Husks: Kinetics and equilibrium studies". *Scientific African*, 7, e00283, 2020.

- [13] Ali ME, Hoque ME, Safdar Hossain SK, Biswas MC. "Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution". *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4095-4132, 2020.
- [14] Kopaç T, Sulu E. "Bazık Kırmızı 46 Tekstil Boyasının Zonguldak Kömüründen Elde Edilen Farklı Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorpsiyon Davranışının Karşılaştırılması". *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34 (3), 1227-1240, 2019.
- [15] Garg VK, Gupta R, Yadav AB, Kumar R. "Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust". *Bioresource Technology*, 89(2), 121-124, 2003.
- [16] Gül ÜD, Yıldız Y. "Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş atık yer fıstığı kabuğunun tekstil boyası biyosorpsiyonu kapasitesinin belirlenmesi". *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 7(3), 533-539, 2020.
- [17] AY Ç. "Kimyasal modifiye nar kabuğu ile anyonik boyanın biyosorpsiyonu: Modifikasyonun uzaklaştırma verimliliği üzerine etkisi". *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 18(2), 157-69, 2023.
- [18] Sukmana H, Ballai G, Gyulavári T, Illés E, Kozma G, Kónya Z, Hodur C. "Hungarian and Indonesian rice husk as bioadsorbents for binary biosorption of cationic dyes from aqueous solutions: A factorial design analysis". *Heliyon*, 9(6), e17154, 2023.
- [19] Gören M, Murathan HB, Kaya N, Murathan AM. "Çam kozalağından üretilmiş modifiye aktif karbon ile sulu çözeltiden rodamin B boyasının adsorpsiyonu". *Politeknik Dergisi*, 26(1), 283-292, 2023.
- [20] Bhomick PC, Supong A, Baruah M, Pongener C, Sinha D. "Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies". *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 41-9, 2018.
- [21] Jari Y, Roche N, Chaker Necibi M, Zahra Falil F, Tayibi S, Lyamlouli K, Chehbouni A, Gourich B. "Porous activated carbons derived from waste Moroccan pine cones for high-performance adsorption of bisphenol A from water". *Heliyon*, 10(2024), e29645, 2024.
- [22] Dawood S, Sen TK, Phan C. "Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic". *Bioresource Technology*, 246, 76-81, 2017.
- [23] Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M, Lan C. "Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies". *Desalination*, 268(1-3), 117-25, 2011.
- [24] Makhhoukhi B, Didi MA, Moulessehouli H, Azzouz A, Villemain D. "Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media". *Applied Clay Science*, 50(3), 354-361, 2010.
- [25] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review". *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 70-80, 2010.
- [26] Chen M, Wang X, Zhang H. "Comparative research on selective adsorption of Pb(II) by biosorbents prepared by two kinds of modifying waste biomass: Highly-efficient performance, application and mechanism". *Journal of Environmental Management*, 288:112388, 2021.
- [27] Erkurt FE, Balci B. "Reaktif black 5 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve adsorpsiyon modelleri kullanılarak incelenmesi". *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(1), 257-270, 2015.
- [28] Eren Z, Acar Nuran F. "Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, 10(2), 253-258, 2024.
- [29] Okur M, Aktı F, Çetintaş A. "Polianilin/Aljinat kompozit malzemesinin asit violet 90 boyar maddesinin gideriminde kullanılması: kinetik ve izoterm değerlendirme". *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 6(4), 729-740, 2018.
- [30] Yönten V, Sanyürek NK, Kivanç MR. "A thermodynamic and kinetic approach to adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Vitis vinifera L". *Surfaces and Interfaces*, 20, 1-8, 2020.
- [31] Sh. Gohr M, Abd-Elhamid AI, El-Shanshory AA, Soliman HMA. "Adsorption of cationic dyes onto chemically modified activated carbon: Kinetics and thermodynamic study". *Journal of Molecular Liquids*, 346, 118227, 2022.
- [32] Öter Ç. "Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması". *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (9), 480-492, 2021.
- [33] Önal Y, Tantekin T. "Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu" *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 9(2), 837-847, 2018.
- [34] Kavci E, Erkmen J, Bingöl MS. "Removal of methylene blue dye from aqueous solution using citric acid modified apricot stone". *Chemical Engineering Communications*, 210(2), 165-80, 2023.
- [35] De Rossi A, Rigueto CVT, Dettmer A, Colla LM, Piccin JS. "Synthesis, characterization, and application of Saccharomyces cerevisiae/alginate composites beads for adsorption of heavy metals". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104009, 2024.
- [36] Arami M, Limaee NY, Mahmoodi NM, Tabrizi NS. "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies". *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2), 371-6, 2005.
- [37] Mousa KM, Taha AH. "Adsorption of reactive blue dye onto natural and modified wheat straw". *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 6(6), 1000260, 2015.
- [38] Gönen F, Köylü E. "Environmental application of telon blue AGLF adsorption on sunflower pulp: A response surface methodology approach and kinetic study". *Journal of Chemistry*, 4, 1-10, 2016.
- [39] Aksakal O, Ucun H. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto Pinus sylvestris L". *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 666-672, 2010.
- [40] Tee WT, Loh NYL, Hiew BYZ, Chiu WS, Khiew PS, Thangalazhy-Gopakumar S, Gun S, Lee LY. "Design and development of a high-performance 3D graphene system for adsorptive removal of organic toxins from wastewater: Mechanisms and process optimization". *Chemical Engineering Research and Design*, 195, 132-50, 2023.
- [41] Litefti K, Freire MS, Stitou M, González-Álvarez J. "Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark". *Scientific Reports*, 9(1), 1-11, 2019.

- [42] Sen TK, Afroze S, Ang HM. "Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*". *Water, Air, and Soil Pollution*, 218, 499-515, 2011.
- [43] Tanyıldızı MŞ, Uygut MA. "Çam Kozalağıyla Bazik Mavi 3 Adsorpsiyonu". *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(2), 169-74, 2016.
- [44] Onursal N, Dal MC, Kul AR, Yavuz Ö. "CU(II) iyonlarının doğal karışık tipteki kil ile sulu ortamdan uzaklaştırılması, izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin incelenmesi". *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 7(9), 85-103, 2020.
- [45] Erdoğan FO. "Düşük maliyetli adsorbentler üzerine dispers sarı 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu". *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 889-898, 2017.
- [46] Baytar O, Ceyhan AA, Şahin Ö. "İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak kulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonun incelenmesi: İzoterm ve kinetik". *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 256-267, 2018.
- [47] Sabar S, Abdul Aziz H, Yusof N H, Subramaniam S, Foo KY, Wilson L D, Lee H K. "Preparation of sulfonated chitosan for enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution". *Reactive and Functional Polymers*, 151, 104584, 2020.
- [48] Wójcik G, Hubicki Z. "Application of Pyrolox sorbent for vanadium (V) ions removal". *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(2), 147974, 2022.