



# Kahramanmaraş Sütçü İmam University

## Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 03.04.2022  
Kabul Tarihi : 08.06.2022

Received Date : 03.04.2022  
Accepted Date : 08.06.2022

### ORGANİK ATIKLARDAN ÜRETİLEN KOMPOZİT BİR MODİFİYE BİYOKÖMÜR KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN SAFRANİN T GİDERİMİ

#### SAFRANİN T REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING A COMPOSITE MODIFIED BIOCHAR PRODUCED FROM ORGANIC WASTES

*Dilek GÜMÜŞ* (ORCID: 0000-0001-7665-3057)

Sinop Üniversitesi Rektörlüğü, Sinop, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: *Dilek GÜMÜŞ*, [dgumus@sinop.edu.tr](mailto:dgumus@sinop.edu.tr)

#### ÖZET

Modern yaşamın ilgi çekici unsurlarından biri de renktir. Başta tekstil endüstrileri olmak üzere birçok endüstri, farklı konsantrasyonlarda çeşitli boyalar içeren yüksek miktarda renkli atık su üretmektedir. Sağlık ve ekolojik kaygılara yol açan sentetik boyaların alıcı ortama verilmeden önce atıksulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Düşük maliyetli adsorbanlar elde edebilmek için atık malzemelerin kullanımı, atıksu arıtma maliyetlerinin azaltılmasına ve çevrenin korunmasına katkıda bulunduğu için araştırmalara konu olmaktadır. Bu çalışmada, kolayca temin edilebilen ve toksik olmayan, organik üretilen, aktive edilmiş kompozit bir biyokömür hazırlanarak Safranin T boyasının gideriminde adsorbent olarak kullanılmıştır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen deneylerde adsorban miktarı (0,1-1 g/L), boya konsantrasyonu (10-50 mg/L), pH (5-9) ve temas süresi (0-360 dk) gibi en temel parametreler incelenmiştir. Dört farklı İzoterm ve dört farklı kinetik tartışılmıştır. Elde edilen verilerle Langmuir izoterm modeli ve sözde ikinci derece kinetik model daha iyi uyum sağlamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, biyokömür, asetik asit, modifikasyon, Safranin T

#### ABSTRACT

Color is one of the attractive elements of modern life. Many industries, especially the textile industries, produce high amounts of colored wastewater containing various dyes at different concentrations. Synthetic dyes, which cause health and ecological concerns, must be removed from wastewater before being released into the receiving environment. The use of waste materials to obtain low-cost adsorbents is the subject of research as it contributes to reducing wastewater treatment costs and protecting the environment. In this study, an easily available and non-toxic organically produced activated composite biochar was prepared and used as an adsorbent for the removal of Safranin T dye. In the experiments performed in a batch system, basic parameters such as adsorbent amount (0,1-1 g/L), dye concentration (10-50 mg/L), pH (5-9), and contact time (0-360 min) were investigated. Four different Isotherms and four different kinetics are discussed. The Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model were better fitted with the obtained data.

**Keywords:** Adsorption, biochar, acetic acid, Safranin T

## GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artışı, teknolojik ve endüstriyel gelişmeler, suya olan taleplerin çeşitlenerek artmasına bunlarla birlikte temiz su kaynaklarının da azalmasına sebep olmuştur. Günümüzde çevre kirliliği ve iklim değişikliğinin tüm dünyanın yoğunlaştığı ortak sorunu olduğu düşünülürse hammadde verimliliği, enerji verimliliği ve su verimliliğini sağlayan stratejiler geliştirilmesi son derece önemlidir. Su kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri ise hiç şüphesiz tekstil, kağıt, deri gibi çok çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta olan ve her yıl çok büyük miktarlarda oluşan boyalı atıksulardır. Suda bulunan bu boyalar kanserojen, teratojenik ve mutajeniktir ve su ortamı ve insanlar için ciddi sorunlara neden olmaktadır ve deşarj edilmeden önce bu tehlikeli boyaların giderilmesi gerekmektedir (Suleman vd., 2021).

Boya gideriminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bazıları, ileri oksidasyon (AOP), biyolojik arıtma, elektrokimyasal arıtma, membran filtrasyon ve adsorpsiyondur (Samsami vd., 2020). Her birinin maliyet, verimlilik, fizibilite ve çevresel etkilerle ilgili avantajları ve sınırlamaları olmakla birlikte bu yöntemler arasında, en etkin ve en yaygın olarak kullanılan teknik adsorpsiyondur (Crini vd., 2019). Bu amaçla çok çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır (Zhou vd., 2019). Ancak mevcut pahalı adsorbanlara alternatif olarak doğal malzemeler veya endüstrilerden kaynaklanan atıklar/yan ürünler kullanılarak düşük maliyetli adsorban geliştirme çabaları halen devam etmektedir. Biyokömür, tarımsal kalıntılardan organik atık maddelere kadar çeşitli hammaddelerin pirolizi yoluyla üretilen karbonca zengin bir malzemedir (Li vd., 2018).

Mikrodalga destekli piroliz (MDP), organik atık malzemeleri biyokömüre dönüştürmek için alternatif bir ısıtma yaklaşımıdır. Geleneksel pirolize göre daha az ve kısa süreli ısı kaynağı gerektirir (Mašek vd., 2013). Mikrodalga ısıtma tekniğiyle, çoğu durumda organik ve inorganik kirlleticilerin adsorpsiyonu için kullanılabilen farklı tipte biyokömür malzemeleri üretilmiştir (Shirvanimoghaddam vd., 2021). MDP yönteminde etkin bir biyokömür geliştirilmesi için hammaddenin ön işleme tabi tutulması gerekmektedir (Wang vd., 2017). Asit-baz modifikasyonu ile oluşturulan C–OH ve C–H fonksiyonel grupları da adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynar, böylece biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesini değiştirir (Hu vd., 2018). Tüm dünyada her yıl sınırlı kullanıma sahip tonlarca organik kökenli atık ortaya çıkmaktadır. Bu atık maddelerin biyokömürlere dönüştürülerek katma değeri yüksek ürünler elde edilmesi mükemmel bir atık yönetimi ve değerlendirme yöntemidir. Ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik açısından da büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmanın amacı, Safranin T boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kompozit bir biyokömür elde etmektir. Bu amaçla öncelikle mikrodalga destekli bir piroliz yöntemi ile adsorban elde edilmiştir. Biyokömürün yüzey alanını iyileştirmek için, aktivasyon ajanı olarak asetik asit kullanıldı. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılarak adsorbanın yüzey özellikleri analiz edildi. Daha sonra, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, pH değeri, adsorpsiyon süresinin bir fonksiyonu olarak kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, biyokömürler üzerine boya adsorpsiyonunun denge ve kinetik çalışmaları gerçekleştirildi ve elde edilen veriler uygun matematiksel modellemelerle analiz edildi. Bu çalışmada adsorban hazırlanırken organik kökenli atıkların hammadde olarak kullanıldığı, hiçbir tehlikeli kimyasal maddenin dahil edilmediği ve mikrodalga yöntemi ile kısa sürede hazırlandığı için hammadde ve enerji verimliliğinin ön plana çıktığı, çevre dostu bir atıksu arıtma prosesi önerilmektedir.

## MATERYAL METOT

### *Kirleticisi ve Çözeltilerin Hazırlanması*

Safranin T; Bazık Kırmızı 2, Gossipimin, Safranin Y veya A, ve Koton Kırmızısı olarak da adlandırılır. C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>CIN<sub>4</sub> molekül formülünde pozitif yüklü, katyonik bir boyadır ve 350.84 g/mol moleküler ağırlığa sahiptir. Safranin T Merck firmasından satın alındı. Boya çözeltisi hazırlanırken distile deiyonize su (DDS) kullanıldı. 500 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti hazırlandı ve karanlık koşullarda saklandı. Stok çözeltinin istenilen konsantrasyonlara seyreltilmesi ile deney çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH ayarları Merck firmasından satın alınmış olan sodyum hidroksit (NaOH, 97% w/w) ve hidroklorik asit (HCl, 37% w/w) kimyasallarının hazırlanan çözeltileri (0,1 M) ile yapıldı.

### *Biyokömürün Hazırlanması ve Karakterizasyonu*

Biyokömür elde edebilmek için yaklaşık olarak eşit miktarlarda kereviz kabuğu, portakal kabuğu, havuç kabuğu, soğan kabuğu, pirinç ve çay posasını içeren evsel organik kökenli katı atıklardan oluşan kompozit malzeme

kullanıldı. Biyokütle önce musluk suyu daha sonra saf su ile yıkandı ve bir elektrikli mikser (Waring 8011) kullanılarak öğütüldü. Yerel bir marketten satın alınan endüstriyel beyaz sirke (%20 asetik asit) ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ile 48 saat muamele edilen kompozit atık malzeme daha sonra mikrodalga yöntemi ile pirolize tabi tutuldu. Tek aşamalı mikrodalga piroliz için modifiye edilmiş bir mikrodalga ısıtma fırını kullanıldı. Hazırlanan örnekler, piroliz gazlarının kaçabileceği sızdırmaz bir kuvars cam reaktöre yerleştirilmiş ve 3 dakikalık üç çevrimde (toplam 9 dk) 700 W mikrodalga gücünde karbonize edilerek oksijensiz ortamda aktive edilmiştir. Numuneler daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılmış ve nötr pH değerine ulaşana kadar DDS ile yıkanmış ve 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Aktive edilen biyokömür, BC-AA olarak etiketlenmiş ve daha sonraki deneysel çalışmalar için kapalı şişelerde saklanmıştır.

Adsorpsiyon prosesine katkıda bulunan temel fonksiyonel grupları belirlemek için Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopi analizi yapıldı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki biyokömür numunelerinin spektrumları, 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında FTIR spektroskopisi (SHIMADZU IR Spirit) kullanılarak analiz edildi. Adsorbentın sıfır yük noktası  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  literatürde belirtilen yöntem kullanarak belirlendi (Suleman vd., 2021). Başlangıç pH'sı 2 ila 11 arasında (0.1 M HCl veya NaOH eklenerek) ayarlanan farklı pH çözeltilerine. 0.10 g adsorban ilave edilerek 24 saat çalkalandı. Belirlenen zamanın sonunda çözeltilerin nihai pH'sı ( $\text{pH}_n$ ) ve ilk  $\text{pH}_i$ 'sı ölçülerek pH'daki değişim ( $\Delta\text{pH}$ ) belirlendi. (Denklem (1)) Değişmeden kalan değer yaklaşık olarak  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  değerini verdi. Hazırlanan adsorban için  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  noktası yaklaşık olarak pH 6.5 olarak belirlendi.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_n \quad (1)$$

### Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyona etki eden parametrelerin optimum değerlerini belirleyebilmek için kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda başlangıç çözelti pH değeri, kullanılan biyokömür miktarı (m), adsorpsiyon temas süresi (t) ve kirletici olarak seçilen sentetik boya konsantrasyonu ( $C_0$ ) gibi temel parametreler araştırılmıştır.

Belirli miktarlarda boya çözeltisi ve adsorbent içeren çözeltiler belirlenen çeşitli çalışma koşulları altında bir orbital çalkalayıcı ile 150 rpm'de  $23 \pm 1$  °C'de bir dizi Erlen şişesinde çalkalandı. Belirlenen sürelerin sonunda deney ortamından bir miktar numune alınmış ve adsorbentten arındırılan numunelerin 519 nm dalga boyunda bir spektrofotometre (Thermo Genesys 10) ile absorbansları belirlenerek hazırlanan kalibrasyon grafiği ile konsantrasyonları hesaplanmıştır (Ugraskan vd., 2022). Aşağıdaki denklemler kullanılarak adsorpsiyonun kapasitesi ve giderim verimi hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$\text{giderim}(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (3)$$

q, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $C_0$  ve  $C_e$  boyanın başlangıç ve son konsantrasyonlarıdır (mg/L), V çözelti hacmidir (L) ve m BC-AA miktarını ifade etmektedir.

### İzoterm ve Kinetik Çalışmaları

İzoterm çalışmaları, 100 mL hacmindeki farklı konsantrasyonlarda kirletici boya içeren çözeltilere 60 mg adsorbent ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, optimize edilmiş deneysel koşullar altında sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Denge süresinin sonunda alınan numunelerle boyanın nihai konsantrasyonu ve adsorbentın dengedeki adsorplama kabiliyeti Denklem 2'de belirtildiği gibi hesaplanmıştır. Safranin T'nin BC-AA'ya adsorpsiyonunda elde edilen verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (DR) izoterm modelleri ile değerlendirildi. Adsorpsiyon kinetiği için elde edilen veriler sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modellerle değerlendirildi (Lagergren, 1898; Ho, 1999). Çalışmada kullanılan tüm model denklemleri Tablo 1'de sunulmuştur. Model çözümlenmeleri doğrusal olmayan regresyon kullanılarak Excel® Solver programında yapılmıştır. Model verimlilikleri en düşük RMSE (ortalama hata kareleri toplamı karekökü) ve en yüksek  $R^2$  ile belirlenmiştir.

**Tablo 1.** Model Denklemleri

	Model	Denklem	Referans
Izoterm model	Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad RL = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	(Langmuir, 1918)
	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{(1/n)}$	(Freundlich, 1906)
	Temkin	$B_T \ln(K_T C_e), \quad B_T = \left(\frac{RT}{b_t}\right)$	(Temkin, 1941)
	Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_s \exp(-k_d [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2)$ $E = \frac{1}{2\sqrt{k_d}}, \quad q_e = q_s \exp(-k_d \epsilon^2)$	(Dubinin vd., 1947)
Kinetik model	Sözde birinci derece	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	(Lagergren, 1898)
	Sözde ikinci derece	$q_t = \frac{k_2 (q_e)^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(Ho and McKay, 1999)
	Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t)$	(Chien ve Clayton, 1980)
	Partikül içi difüzyon modeli	$q_t = K_1 \sqrt{t} + C_i$	(Weber ve Morris, 1963)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (q_{hesaplanan} - q_{deneysel})^2}$$

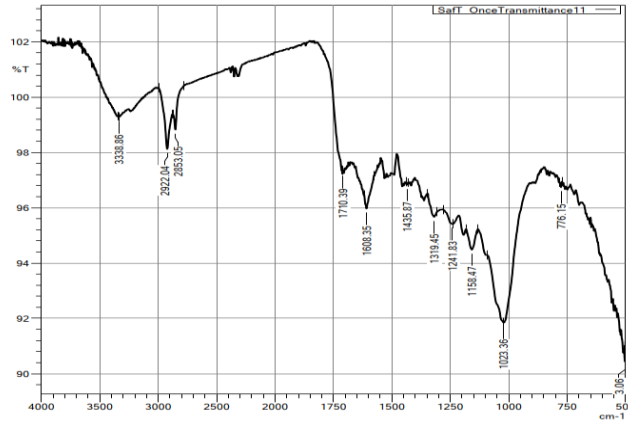
İzoterm model denklemlerinde;  $q_e$ , adsorbentın dengedeki boya adsorpsiyon kapasitesidir,  $C_e$  dengedeki boya iyon konsantrasyonudur,  $K_F$  ve  $n$  adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitleridir,  $q_m$  (mg/g) adsorbentın maksimum boya adsorpsiyon kapasitesidir,  $K_L$  Langmuir adsorpsiyon enerjisiyle ilgili denge sabiti ve  $R$  ve  $T$ , Kelvin ölçeğinde evrensel gaz sabitleri (8.341 J/mol/K) ve sıcaklıktır.  $K_T$  ve  $B_T$  maksimum bağlanma enerjisi ve emilim ısıyla ilgili Temkin sabitidir.  $q_s$  ve  $k_d$  adsorbentın maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi ve boya molü başına adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabittir.  $\epsilon$  Polanyi potansiyelini ifade etmektedir.

Kinetik denklem modellerinde;  $q_t$  (mg/g) adsorbentın  $t$  zamanındaki boya adsorpsiyon kapasitesini,  $k_1$  ve  $k_2$  sırasıyla, sözde birinci derecede ve sözde ikinci derece hız sabitlerini,  $\alpha$  ve  $\beta$  Elovich sabitlerini,  $k_i$  partikül içi difüzyon hızı sabitini ifade etmektedir.  $C_i$  sınır tabakasının kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

### Karakterizasyon

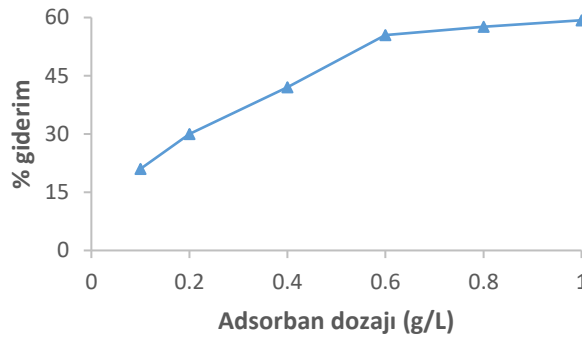
Hazırlanan biyokömürün yüzey kimyası ve fonksiyonel grupları FTIR spektrumu ile incelenmiş çeşitli hidroksil, karboksil ve amin guruplarını içeren 3338.86, 2922.04, 2853.05, 1710.39, 1608.35, 1435.87, 1319.45, 1241.83, 1158.47, 1023.36 noktalarında Safranin T adsorpsiyonuna katkıda bulunabilecek çeşitli pikler tespit edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. BC-AA FTIR Spektrumu

### Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyonun bir fonksiyonu olarak adsorban miktarının Safranin T boyasının giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve 0,1 ile 1 g/L arasında değişen miktarlardaki adsorban dozajının etkisi Şekil 2'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Adsorbent miktarı 0,1g/L'den 0,6 g/L'ye artırıldığı zaman Safranin T'nin adsorplanma yüzdesi belirgin bir artış göstermiştir. Adsorban miktarı 0,6 g/L'den 1 g/L'ye çıkarıldığında ise bir miktar artış olmakla birlikte % giderim veriminde kaydadeğer bir yükseliş olmadığı için optimum adsorbent dozajı 0,6 g/L olarak belirlenmiş ve daha sonraki deneylerde bu miktar kullanılmıştır. Adsorban miktarının artmasıyla artan aktif bölgelere bağlanma gerçekleştiği için boya giderim yüzdesi artış göstermiştir. Buna zıt olarak ise adsorban miktarı arttıkça birim adsorban başına adsorplanan kirletici miktarı azalmış olacaktır (Azimvand vd., 2018).

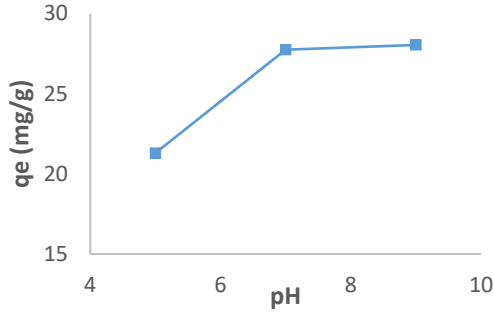


Şekil 2. Adsorban Dozajının Etkisi (Başlangıç Boya Konsantrasyonu: 30 mg/L, pH: 7, Adsorpsiyon Süresi: 360 Dakika, Çalkalama Hızı: 150 rpm)

### pH Etkisi

Adsorbanın kirletici ile etkileşiminde en önemli faktörlerden biri çözeltinin pH değeridir. pH adsorbent yüzey yükünü ve aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların ayrışmasını etkilemekle birlikte boya moleküllerinin yapısını da etkilemektedir. Safranin T boyasının farklı pH değerleri (5,7,9) için BC-AA üzerine adsorpsiyonu Şekil 2'de sunulmuştur. Grafikten de görüldüğü üzere adsorpsiyon kapasitesi asidik pH değerinde düşüktür. Nötr ve daha alkali pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

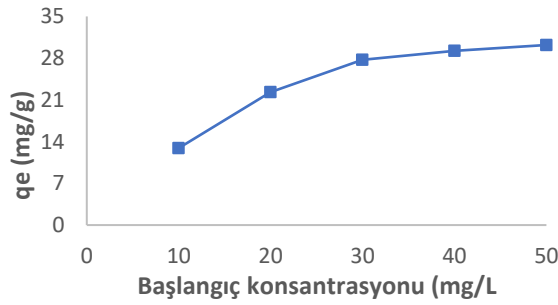
$pH_{pzc}$  (sıfır yük noktası) değeri BC-AA'nın yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri yaklaşık 6,5 olarak tanımlandı. Bu durumda  $pH < pH_{pzc}$  olduğunda, adsorbanın yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve elektrostatik çekim nedeniyle anyonik moleküllerin adsorbent yüzeyine adsorplanma kapasitesi artar. pH değeri  $> pH_{pzc}$  olduğu durumlarda, adsorbanın yüzeyi negatif olarak yüklenir ve katyonik moleküllerin adsorpsiyon kapasitesi artar (Li vd., 2021). Safranin T'nin daha yüksek pH'ta yani  $pH > 6,5$  olduğunda elektrostatik etkileşimle birlikte adsorplanma kapasitesinde artış olduğu söylenebilir. Literatürdeki çalışmalarda da boya gideriminde benzer davranışlar sergilenmiştir (Sharafinia vd., 2021). Optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiş ve deneyler pH 7'de gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.** Başlangıç pH Etkisi (Başlangıç Boya Konsantrasyonu: 30 mg/L, Adsorbant Dozajı:0,6 g/L, Adsorpsiyon Süresi: 360 Dakika, Çalkalama Hızı: 150 rpm)

### ***Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi***

Safranin T'nin BC-AA üzerine adsorpsiyonunda kirletici konsantrasyonunun etkisini araştırmak için 5 farklı konsantrasyonda (10-50 mg/L) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylere ilişkin grafik Şekil 4' de sunulmuştur. Başlangıç Safranin T konsantrasyonunun 10 mg/L'den 50 mg/L'ye artırılmasıyla BC-AA'nın boya giderim kapasitesi 12,91 mg/g'dan 30,20 mg/g'a yükselmiştir. Safranin T boyasının başlangıç konsantrasyonundaki artış, boya molekülleri ve BC-AA yüzeyi arasındaki etkileşimleri artırarak ve adsorbat ve adsorban arasında kütle aktarımı için önemli bir itici güç sağlayarak adsorpsiyona yardımcı olmaktadır (Novais vd., 2018).

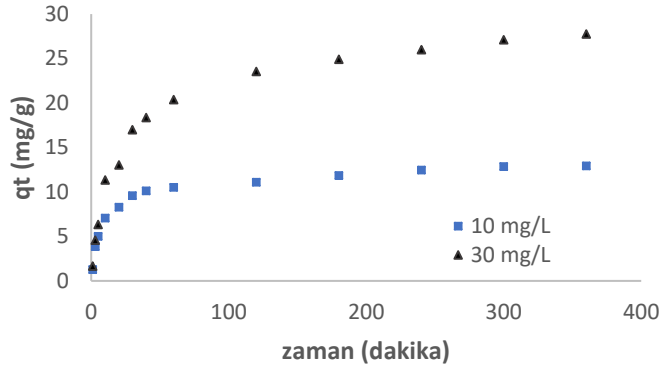


**Şekil 4.** Başlangıç Boya Konsantrasyonu Etkisi (pH: 7, Adsorbant Dozajı:0,6 g/L, Adsorpsiyon Süresi: 360 Dakika, Çalkalama Hızı: 150 rpm)

### ***Adsorpsiyon Süresinin Etkisi***

Adsorpsiyon prosesinde temas süresinin etkisini araştırmak için 2 farklı kirletici konsantrasyonunda (10-30mg/L) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalara ilişkin grafik Şekil 5'te sunulmuştur. Çalışılan iki başlangıç boya konsantrasyonu için, temas süresinin artmasıyla Safranin T'nin BC-AA üzerine adsorplanma kapasitesi kademeli olarak artmaktadır. 360 dakika sonra denge durumuna ulaştıkları görülmektedir. Adsorpsiyon prosesinde temas süresi arttıkça kirleticinin adsorbent yüzeyine transferi dengeye ulaşmaya kadar artmıştır. Dengeye ulaşma süresi boyunca her iki kirletici için de yaklaşık olarak ilk 30 dakikada daha hızlı bir artış gözlemlenmiş daha sonra dengeye yönelerek yavaş bir şekilde dengeye ulaşmıştır. İlk yarım saatteki hızlı artış adsorpsiyonun başlangıcında fazla miktarda aktif bölge bulunması ve sürecin ilerlemesiyle buradaki aktif bölgelerin yavaş yavaş dolması şeklinde açıklanabilir.

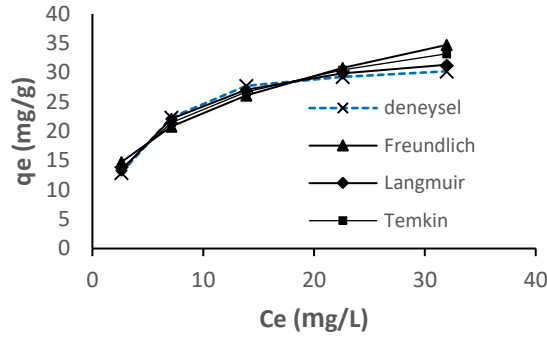




Şekil 5. Temas Süresinin Etkisi (pH: 7, Adsorbant Dozajı:0,6 g/L, Kirlenici Konsantrasyonları:10-30 mg/L, Adsorpsiyon Süresi: 360 dakika, Çalkalama Hızı: 150 rpm)

### İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermelerini hesaplamak için kullanılan denge verileri, kirlenicilerin adsorbanlarla nasıl etkileşime girdiğini tanımlamak ve etkileşimin doğası hakkında bilgi edinmek için kullanılır (Tran vd., 2020). Bir adsorpsiyon prosesinin tasarımını optimize etmek çok önemlidir. Farklı modellerden elde edilen parametreler, adsorbantın yüzey özellikleri ve adsorbata olan afinitesi hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu modeller için izoterm denklemleri geliştirilmiştir. Çalışmanın bu kısmında sıklıkla kullanılan dört izoterm modeli olan Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile modeller yapılmıştır. Modellemeye ilişkin grafik Şekil 6'da sunulmuştur. Model parametrelerinin verileri Tablo 2'de sunulmuştur.



Şekil 6. İzoterm Modellerinin Grafikselsel Gösterimi (DeneySEL Koşullar: pH: 7, Adsorbant Dozajı:0,6 g/L, Kirlenici Konsantrasyonları:10-50 mg/L, Adsorpsiyon Süresi: 360 Dakika, Çalkalama Hızı: 150 rpm)

Tablo 2. İzoterm Model Parametreleri

Freundlich	
$K_F$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	10,61
$1/n$	0,342
RMSE	2,32
$R^2$	0,8958
Langmuir	
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	35,60
$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,23

$R_L$	0,0002-0,00048
RMSE	<b>0,67</b>
$R^2$	<b>0,9910</b>
<b>Temkin</b>	
$B_T$	7,81
$K_T$ (L/mg)	2,19
RMSE	1,60
$R^2$	0,9581
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	
$q_s$ (mg/g)	28,99
$E$ (kJ/mol)	0,384
RMSE	1,48
$R^2$	0,9463

Verilerden elde edilen parametreler incelendiğinde en düşük hata değerini (0,67) ve en yüksek korelasyonu (0,9910) sağlayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı adsorpsiyona dayanmaktadır. Model hesaplamalarına göre Safranin T'nin BC-AA yüzeyine adsorplanmasında maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi  $q_{max}$ : 35,60 mg/g bulunmuştur. Langmuir modelinin denge parametresi veya ayırma faktörü olarak adlandırılan bir sabit olan boyutsuz denge parametresi  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması da adsorpsiyonun bu model için uygunluğunu göstermektedir (Hamzenejad vd., 2020). Literatürde de Safranin T ile yapılan çalışmalarda Langmuir modeli ile uygunluk sergileyen çalışmalar mevcuttur (Gümüş, 2021; Hu vd., 2019).

Freundlich modeli, heterojen bir yüzey üzerinde çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlar. Ayrıca,  $1/n$  değeri ( $0 < (1/n) < 1$ ) adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermiştir. Temkin izotermi adsorban ve kirletici arasındaki etkileşimleri hesaba katan ve katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azalacağını varsayan bir modeldir. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyonun serbest enerjisi,  $E$  (kJ/mol), çözelti ortamında 1 mol boyayı adsorplamak için gereken serbest enerjidir. Genellikle bu değer adsorpsiyonun doğasını ayırt etmek için kullanılır.  $E < 8$  kJ/mol ise fizikosorpsiyon veya  $E$  değeri 8 ile 16 kJ/mol arasında ise kimyasal adsorpsiyonu belirtmektedir (Almarri, 2021). Buradan elde edilen  $E$  değeri  $< 8$  kJ/mol olduğu için, Safranin T adsorpsiyonunun fiziksel mekanizmayı içerdiği görülmektedir.

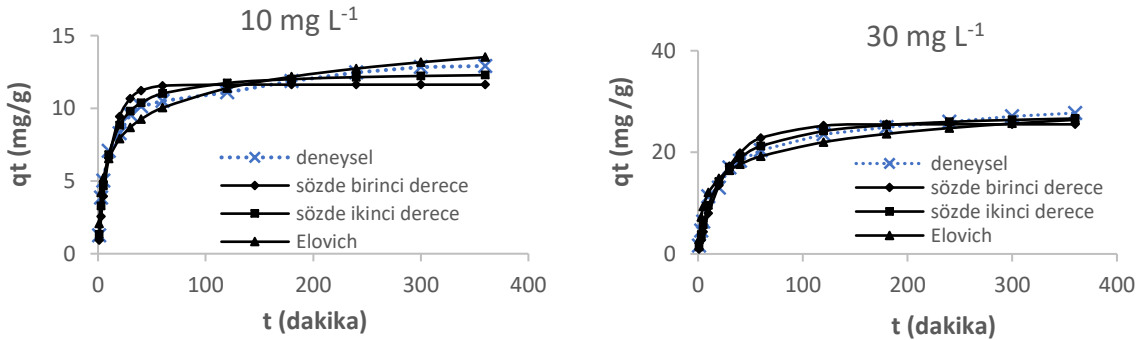
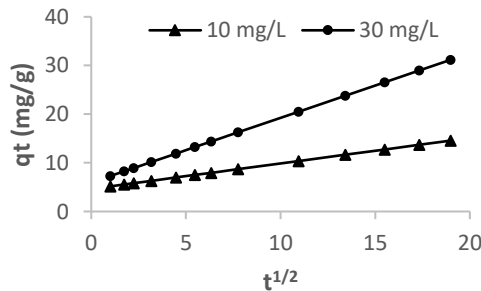
### **Kinetik Çalışmalar**

Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi reaksiyon mekanizması hakkında değerli bilgiler sağladığı için atık suyun sorpsiyon prosesi ile arıtımı çalışılırken büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, BC-AA'nın kinetik davranışını incelemek için dört farklı matematiksel modelden (sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden, Elovich ve parçacık içi difüzyon modeli) yararlanılmıştır. Hesaplanan kinetik sabitler ve istatistiksel analiz verileri Tablo 3 ve Şekil 7'de sunulmuştur.



**Tablo 3.** Kinetik Model Parametreleri

Kinetik parametreler	10 mg L <sup>-1</sup>	30 mg L <sup>-1</sup>
<b>Sözde birinci derece</b>		
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	11,63	25,51
k <sub>F</sub> (dakika <sup>-1</sup> )	0,0830	0,0375
R <sup>2</sup>	0,9376	0,9702
RMSE	0,96	1,72
<b>Sözde ikinci derece</b>		
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	12,57	28,09
k <sub>s</sub> (g mg <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )	0,0094	0,00183
R <sup>2</sup>	<b>0,9852</b>	<b>0,9916</b>
RMSE	<b>0,44</b>	<b>0,84</b>
<b>Elovich</b>		
α (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )	5,627	8,155
b (g mg <sup>-1</sup> )	0,514	0,250
R <sup>2</sup>	0,9773	0,9907
RMSE	0,54	1,58
<b>Partikül içi difüzyon modeli</b>		
k <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )	0,5230	1,3278
C <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	4,6301	5,9591
R <sup>2</sup>	0,7729	0,8625
RMSE	1,70	3,14

**Şekil 7.** Kinetik Modellerinin Grafikselsel Gösterimi (DeneySEL Koşullar: pH: 7, Adsorbant Dozajı: 0,6 g/L, Kirlenici Konsantrasyonları:10-30 mg/L, Adsorpsiyon Süresi: 360 Dakika, Çalkalama Hızı: 150 rpm)**Şekil 8.** Partikül İçi Difüzyon Modeli Grafiği

Tablodaki kinetik veriler değerlendirildiğinde her iki kirletici konsantrasyonu için de en düşük RMSE değeri (10 mg/L: 0,44 ve 30 mg/L: 0,84) ve en yüksek  $R^2$  değeri (10 mg/L: 0,9852 ), 30 mg/L: 0,9916) ile Safranin T boyasının BC-AA üzerine adsorpsiyonunun sözde ikinci derece adsorpsiyon modeline daha iyi uyum sağladığı görülmüőtür (Ugraskan vd., 2022). Sözde ikinci derece modelin uygunluğunu Şekil 7'deki grafikler de doęrulamıőtır. Tablodaki veriler değerlendirildiğinde, adsorpsiyon iőleminin muhtemelen kimyasal yüzey reaksiyonuna dayandığını ancak sözde birinci dereceden modelin istatistiksel analiz değerlerine göre, bu yüzey reaksiyonunda fiziksel etkileőimlerin de rol oynayabileceği sonucuna varılabilir. Adsorpsiyon kinetiğinin heterojen doğasını temsil eden Elovich modeli ise sözde ikinci derece kinetik modelden sonra diğer modellere göre daha düşük bir hata değeri sergilemiőtir.

Bununla birlikte, adsorpsiyon iőleminde katkısı olan olası mekanizmalar hakkında fikir sahibi olabilmek için partikül içi difüzyon modelinden yararlanıldı. Her iki konsantrasyon için de partikül içi difüzyona ilişkin grafikler Şekil 8 'de sunulmuştur.  $t^{1/2}$ 'ye karőı çizilen  $q_t$  grafiği lineer ise, partikül içi difüzyon söz konusudur ve grafik çizgisi orijinden geğiyorsa, o zaman partikül içi difüzyon tek hız sınırlayıcıdır (Mohammed vd., 2018). Sunulan Şekilde her iki konsantrasyon için de grafiğe ait çizgilerin orjinden geğmediği görülmektedir. Bu durum Safranin T'nin BC-AA yüzeyine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun tek hız sınırlayıcı adım olmadığı, hızı kontrol edebilecek diğer mekanizmaların da olduğu Şeklinde yorumlanabilir.

## SONUÇLAR

Bu deneysel çalışmada, organik kompozit atık ürünlerden elde edilen verimli, ekonomik olarak uygulanabilir ve yeőil adsorban materyali, asetik asit ile aktive edilerek hazırlandı. Hazırlanan biyokömür sulu çözeltiden Safranin T boyasının giderimi için kullanıldı. Çalışılan deneysel parametrelere ait optimum değerler; pH: 7, adsorbant dozajı: 0,6 g/L, adsorpsiyon denge süresi: 360 dakika olarak belirlendi. Kesikli deneyler sırasında elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve DR gibi farklı izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. En iyi uyumu sağlayan Langmuir izoterminin tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ )35,60 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalardan elde edilen veriler ile değerlendirilen dört modelden en iyi uyumu sözde ikinci dereceden kinetik model sağlamıştır. Hazırlanan adsorban ile Safranin T giderimi başarılı bir Şekilde geręekleőtirilmiőtir. Bu çalışma organik atıklardan biyokömür üreterek çevresel iyileőtirmeler için atık yönetimine katkıda bulunmak, karbon tutmak ve sera gazlarını azaltarak küresel ısınmayı yavaőlatabilmek için organik atıkların değerlendirilmesine alternatif bir yöntem olarak ilerideki çalışmalara bir temel oluőturacaktır.

**Teőekkür:** Bu çalışma için laboratuvar altyapısını kullanmama izin veren Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölüm Başkanlığına teőekkür ederim.

## KAYNAKLAR

- Almarri, A. H. (2021). Chitosan composites for thionine dye adsorption. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-12.
- Azimvand, J., Didehban, K. & Mirshokraie, S. A. (2018). Safranin-O removal from aqueous solutions using lignin nanoparticle-g-polyacrylic acid adsorbent: Synthesis, properties, and application. *Adsorption Science & Technology*, 36(7-8), 1422-1440. <https://doi.org/10.1177/0263617418777836>
- Chien, S. H. & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265-268. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D. & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195-213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Dubinin, M. M., Zaverina, E. D. & Radushkevich, L. V. (1947). Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21(3), 151-162.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- Gümüş, D. (2021, Őubat). Kav Mantarı (*Fomes fomentarius* L. ex Fr.) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bazik Kırmızı 2 Boyasının Giderimi. Black Sea Summit 5th International Applied Science Congress, 27-35.

- Hamzenejad Taghliabad, R., Sepehr, E., Khodaverdiloo, H., Samadi, A. & Rasouli-Sadaghiani, M. H. (2020). Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arabian Journal of Geosciences*, 13(12), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05477-6>
- Ho Y.S. & McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hu, H., Lin, C., Zhang, Y., Cai, X., Huang, Z., Chen, C., Qin, Y. & Liang, J. (2019). Preparation of a Stable Nanoscale Manganese Residue-Derived FeS@ Starch-Derived Carbon Composite for the Adsorption of Safranin T. *Nanomaterials*, 9(6), 839. <https://doi.org/10.3390/nano9060839>
- Hu, X., Xue, Y., Long, L. & Zhang, K. (2018). Characteristics and batch experiments of acid-and alkali-modified corncob biomass for nitrate removal from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(20), 19932-19940. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2198-5>
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Li, R., Wang, J. J., Gaston, L. A., Zhou, B., Li, M., Xiao, Wang, Q., Zhang, Z., Huang, H., Liang, W., Huang H. & Zhang, X. (2018). An overview of carbothermal synthesis of metal–biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 129, 674-687. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.070>
- Li, W., Xie, Z., Xue, S., Ye, H., Liu, M., Shi, W. & Liu, Y. (2021). Studies on the adsorption of dyes, Methylene blue, Safranin T, and Malachite green onto Polystyrene foam. *Separation and Purification Technology*, 276, 119435. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119435>
- Mašek, O., Budarin, V., Gronnow, M., Crombie, K., Brownsort, P., Fitzpatrick, E. & Hurst, P. (2013). Microwave and slow pyrolysis biochar—Comparison of physical and functional properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.015>
- Mohammed, N. A., Abu-Zurayk, R. A., Hamadneh, I., & Al-Dujaili, A. H. (2018). Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of environmental management*, 226, 377-385. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.033>
- Novais, R. M., Caetano, A. P., Seabra, M. P., Labrincha, J. A., & Pullar, R. C. (2018). Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper waste-based activated carbon adsorbents. *Journal of cleaner production*, 197, 1137-1147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.278>
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*, 143, 138-163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>
- Sharafinia, S., Farrokhnia, A., & Ghasemian, E. (2021). Comparative Study of Adsorption of Safranin o by TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon and Chitosan/TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Adsorbents. *Physical Chemistry Research*, 9(4), 605-621. <https://doi.org/10.22036/PCR.2021.274568.1889>
- Shirvanimoghaddam, K., Czech, B., Abdikheibari, S., Brodie, G., Kończak, M., Krzyszczyk, A., Othman, A. & Naebe, M. (2021). Microwave synthesis of biochar for environmental applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105415. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105415>
- Suleman, M., Zafar, M., Ahmed, A., Rashid, M. U., Hussain, S., Razzaq, Mohidem, N.A., Fazal, T., Haider B. & Park, Y.K. (2021). Castor Leaves-Based Biochar for Adsorption of Safranin from Textile Wastewater. *Sustainability*, 13(12), 6926. <https://doi.org/10.3390/su13126926>
- Temkin M.I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 15, 296-332.
- Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of the Total Environment*, 725, 138325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>

Ugraskan, V., Isik, B., Yazici, O., & Cakar, F. (2022). Removal of Safranine T by a highly efficient adsorbent (Cotinus Coggygria leaves): Isotherms, kinetics, thermodynamics, and surface properties. *Surfaces and Interfaces*, 28, 101615. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101615>

Wang, B., Gao, B., & Fang, J. (2017). Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical reviews in environmental science and technology*, 47(22), 2158-2207. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1418580>

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.

Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. *Environmental pollution*, 252, 352-365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>