

PAPER DETAILS

TITLE: Tarımsal atık üzerine malahit yesili adsorpsiyonunda denge ve kinetik verilerin incelenmesi

AUTHORS: ıgdem SARICI ÖZDEMİR

PAGES: 878-883

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/900885>



Tarımsal atık üzerine malahit yeşili adsorpsiyonunda denge ve kinetik verilerin incelenmesi

Investigation of equilibrium and kinetic data in agricultural waste with malachite green adsorption

Çiğdem SARICI ÖZDEMİR^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye.
cigdem.ozdemir@inonu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 10.09.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 26.02.2019

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2019.81059

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada yer fıstığı kabuğu üzerine malahit yeşili adsorpsiyonunda denge ve kinetik verilerin incelenmesi amaçlanmıştır. Yer fıstığının yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacı ile XRD, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malahit yeşili konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelin yer fıstığı kabuğu üzerine malahit yeşili adsorpsiyonunun açıklanmasında en uygun modeller olduğu belirlenmiştir. Tarımsal atık ile malahit yeşili adsorpsiyonunda maksimum adsorplama kapasitesi 41.49 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Denge, Kinetik, Malahit yeşili, Tarımsal atık

Abstract

In this study, it is aimed to investigate the equilibrium and kinetic data of the malachite green adsorption onto the peanut shell. XRD, SEM and FTIR analyzes were carried out by determining the surface properties of peanuts. The effects of initial malachite green concentration, adsorbent amount and temperature were evaluated on the adsorption yield. The best fitting isotherm model was the Langmuir and kinetics model was pseudo-second order for malachite green adsorption onto peanut shell. Adsorption experiments showed that the maximum malachite green adsorption capacity of agricultural waste is 41.49 mg.g⁻¹.

Keywords: Adsorption, Equilibrium, Kinetics, Malachite green, Agricultural waste

1 Giriş

Ülkemizde ve dünyada artan nüfus ile birlikte birçok çevre sorunları da ortaya çıkmaktadır. İnsanlığın ihtiyaçlarını karşılamak üzere genişleyen sanayi beraberinde atık problemini de doğurmaktadır. Özellikle tekstil fabrikası atıkları arasında yer alan boyalar toksikolojik olarak insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu endüstriyel atık suların doğaya karışması ile birçok tarım arazisi etkilenmekte ve evimize giren birçok yiyeceğe bulaşmaktadır. Endüstriyel atık suların temizlenmesinde kullanılan birçok yöntem vardır. Gerek ekonomik olması gerekse kullanımının basitliği sebebi ile adsorpsiyon en çok tercih edilen yöntemdir [1]-[4]. Katı yüzeyine gaz veya sıvının tutunarak ortamdan uzaklaştırılması işlemi olan adsorpsiyonda, kullanılan katının yani adsorbanın önemi oldukça büyüktür. Kolay elde edilebilmesi, ucuz olması ve en önemlisi de yüzey özelliklerinin uygulanabilir olması kullanılacak olan adsorbanda aranan özelliklerdir.

Türkiye bir tarım ülkesi olması açısından binlerce çeşit ürün yetiştirilmektedir. Bu ürünlerin kabuk ve çekirdekleri çevresel sorunlar yaratmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentın biyolojik kökenli olduğu durumlarda, bu atıklar yüzey özelliklerini daha da iyileştirmek için, ön işlem uygulanarak veya doğal şekli ile kullanılarak değerlendirilmektedir [5],[6].

Bu çalışmada Adana yöresine ait yer fıstığı kabukları adsorban olarak kullanılarak, sulu çözeltilerden malahit yeşili adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine başlangıç malahit yeşili konsantrasyonu, sıcaklık, adsorbent miktarı ve denge süresinin etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan

elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modellere uygulanmıştır.

2 Deneysel çalışma

Yer fıstığı kabuğu kurutulup öğütüldükten sonra 0.25 mm tanecik boyutunun altına elenmiştir. Elenen örnekler 105 °C'de etüvde kurutularak saklanmıştır.

Boya olarak molekül formülü C₂₃H₂₅ClN₂ ve molekül ağırlığı 364.92 g.mol⁻¹ olan malahit yeşili kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda sulu çözeltide kalan malahit yeşili miktarı adsorpsiyon öncesi ve sonrası Shimadzu UV/Vis Spektrofotometre kullanılarak 5 mililitrelik tek kullanımlık küvetler yardımı ile 601 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Karıştırma işlemlerinde IKA-WERKE marka manyetik karıştırıcı, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında NUVE markalı su banyosu kullanılmıştır. XRD analizi için Rigaku Geigerflex marka D/MaxB model cihaz, FT-IR analizi için Mattson firmasına ait 1000 FT-IR Spektrofotometre model cihaz, SEM analizi için LECO CHNS-932 model cihaz kullanılmıştır.

2.1 Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla 0.05, 0.1, 0.2 ve 0.5 g yer fıstığı kabuğu 100 mL'liklerlenler içerisine tartılmıştır. Başlangıç malahit yeşili konsantrasyonu 100 mg.L⁻¹ olacak şekilde 50 mL boya çözeltisi, tartılan yer fıstığı kabuğu üzerine eklenerek 298 K sıcaklıkta ve 400 rpm çalkalama hızında manyetik karıştırıcıda 1 sa. karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süre sonunda mavi band süzgeç kâğıtları ile süzme işlemleri yapıp

UV- spektrofotometrede ölçümler alınmıştır. Gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$q_e = (C_0 - C_t) \frac{V}{w} \quad (1)$$

- q_e = Denge de adsorplanan adsorbat miktarı (mg.g^{-1}),
 C_0 = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1}),
 C_e = Denge de sulu çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1}),
 V = Çözelti hacmi (L),
 w = Adsorban miktarı (g).

2.2 Başlangıç malahit yeşili konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç malahit yeşili konsantrasyonunun etkisini değerlendirmek için 0.1 g kabuk tartılarak 50 mL 50, 100, 150, 200 ve 250 mg.L^{-1} lik başlangıç konsantrasyonuna sahip boya çözeltileri ile 1 sa. süreyle 400 rpm çalkalama hızında ve 298 K sıcaklıkta karıştırılmıştır. Süre sonunda 601 nm dalga boyunda ölçümler alınmıştır.

2.3 Denge süresinin etkisi

Denge süresinin etkisini incelemek için 0.1 g yer fıstığı kabuğu tartılmıştır. Malahit yeşili konsantrasyonu 100 mg.L^{-1} olacak şekilde 50 mL boya çözeltisi eklenerek 298 K sıcaklıkta ve 400 rpm çalkalama hızında 30, 60, 90 ve 120 dk.'lık sürelerde karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süreler sonunda UV/Vis Spektrofotometre ile ölçümler alınmıştır.

2.4 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini araştırmak için 0.1 g kabuk tartılarak 100 mg.L^{-1} başlangıç konsantrasyonunda 50 mL hacmindeki boya çözeltilerinin 298, 313, 323, 333 K sıcaklıkta adsorpsiyon verimleri incelenmiştir.

2.5 Başlangıç çözelti pH'nın etkisi

pH'nın fıstık kabuğu ile malahit yeşili adsorpsiyonunda etkisini araştırmak için boya çözeltilerinin başlangıç pH değerleri 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde 0.1 g fıstık kabuğu tartılarak 100 mg.L^{-1} başlangıç konsantrasyonunda 50 mL hacmindeki çözeltilerde 298 K'de karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

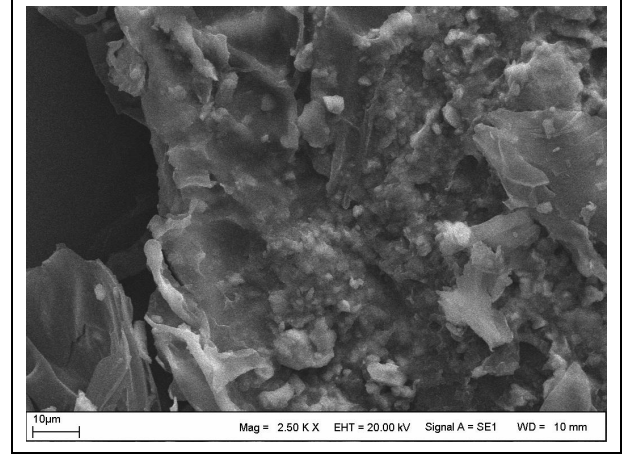
3 Bulgular ve tartışma

3.1 Yer fıstığı kabuğunun yüzey özellikleri

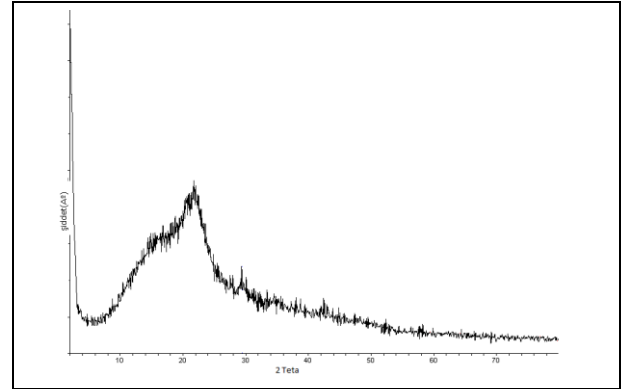
Adsorbentlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan enstrümental analiz yöntemleri çeşitlilik göstermektedir. Yüzey alanı $10.04 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olan yer fıstığı kabuğu için; XRD, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Fıstık kabuğuna ait SEM görüntüsü Şekil 1'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde fıstık kabuğunun lifli yapısından dolayı bir katmanlaşma görülmektedir. Aynı zamanda ikincil yapılar ortaya çıkmaktadır. Daha çok mezogözeneklerden oluşan bir yapıya sahip olduğu tarımsal atığın yüzeyinden görülmektedir.

Fıstık kabuğuna ait XRD difraktogramları Şekil 2'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde atığın 10-30 2θ arasında amorf bir yapı sergilediği görülmektedir. Adsorban maddelerin amorf yapıda olmaları adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilen bir durum olduğundan bu atık, boya adsorpsiyonunda kullanılabilir niteliktedir. Yapı içerisinde kristal piklerine

rastlanmamaktadır. Bu da adsorpsiyon uygulamasında olumsuz sonuçları ortadan kaldırmaktadır. Yapı içerisinde oluşan kristal yapı gözenekliliği azaltmaktadır. Azalan gözeneklilik adsorpsiyonu olumsuz etkilediğinden istenmeyen bir durumdur [7],[8].

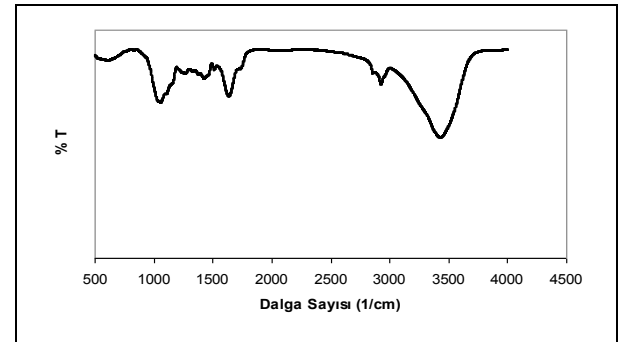


Şekil 1: Adsorbent SEM görüntüsü.



Şekil 2: Adsorbent XRD difraktogramı.

Şekil 3'te fıstık kabuğuna ait FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde 1000-1200 cm^{-1} aralığındaki bantlar yapı içerisindeki C-O-C ve C-O gruplarına aittir. 3200-3500 cm^{-1} aralığında aromatik C-H grubu dikkat çekmektedir. 1600-1700 cm^{-1} de görünen pikler yapı içerisindeki karboksilik grupları göstermektedir.



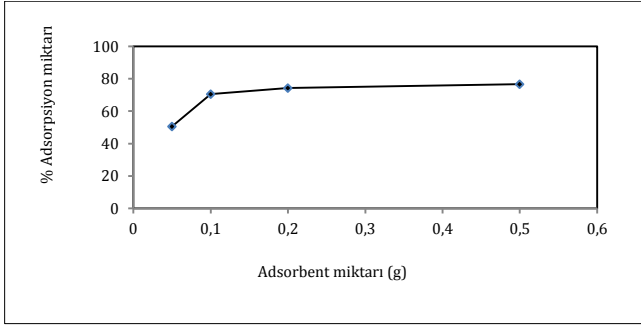
Şekil 3: Adsorbent FTIR grafiği.

3.2 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

3.2.1 Adsorban miktarının etkisi

Adsorbanın yüzey özelliklerine, yoğunluğuna ve boyutuna bağlı olarak kullanılan miktarı değişiklikler gösterebilir. Optimum

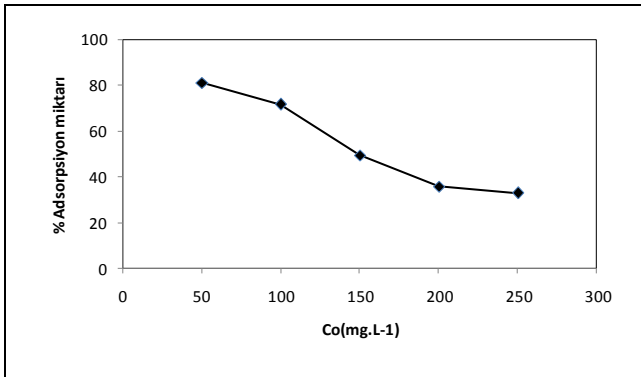
çalışma koşullarının belirlenmesi açısından miktar çalışmaları adsorpsiyon uygulamalarında başlangıçta belirlenmektedir. Fıstık kabuğu ile malahit yeşili adsorpsiyonunda kabuk miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi Şekil 4'te verilmektedir. Şekil incelendiğinde artan adsorbent miktarı ile adsorpsiyon yüzdesinin de arttığı görülmektedir. Bu artış 0.05 g'dan 0.1 g geçişte yaklaşık %48'ten %86 civarında olmaktadır. 0.1 gramdan sonra fazla bir değişim gözlenmemiştir. Miktar az olunca aynı boya konsantrasyonunun gözenek sayısında az olmasına bağlı olarak tutunacağı yapı alanı az olduğundan 0.05 g fıstık kabuğunun kullanıldığı çalışmalarda daha az verim gözlenmiştir. Miktar artışı ile etkileşim alanı ve gözeneklilikte arttığından verim değeri artış göstermektedir. Sabit konsantrasyonda yapılan çalışma sonucunda 0.1 g fıstık kabuğu denge noktasını gösterir. 0.1 g'dan sonra yapılan çalışmalarda değişim oranı çok yüksek olmadığından bundan sonraki çalışmalar için 0.1 g uygun bulunmuştur.



Şekil 4: Adsorbent miktarının etkisi ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ $t=1 \text{ sa.}$ $T=298 \text{ K}$, Karıştırma hızı=400 rpm).

3.2.2 Başlangıç malahit yeşili konsantrasyonunun etkisi

Artan başlangıç malahit yeşili konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon yüzdesinin düştüğü Şekil 5'ten görülmektedir. Artan başlangıç malahit yeşil konsantrasyonu ile gözeneklere daha fazla boya tutunacak ve bütün boşluklar dolduğundan boya adsorplanmadan çözeltide kalacaktır.

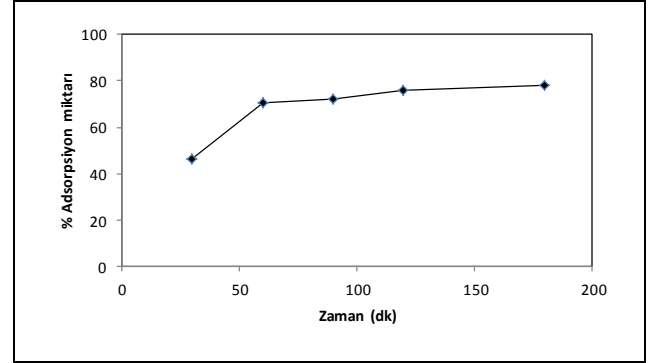


Şekil 5: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ($m=0.1 \text{ g}$, $t=1 \text{ sa.}$ $T=298 \text{ K}$, karıştırma hızı=400 rpm).

3.2.3 Denge süresinin etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında önemli parametrelerden biri de denge süresidir. Denge süresi ne kadar kısa olursa ekonomik olarak adsorbent de o kadar kullanılabilir olacaktır. Şekil 6'da denge süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi görülmektedir. 30 dakikaya kadar yavaş gerçekleşen adsorpsiyon işlemi 60 dk. sonrasında yarı yarıya bir artış göstermiştir. 180 dk. sonrasında elde edilen değişim 60 ile 30 dk. arasındaki

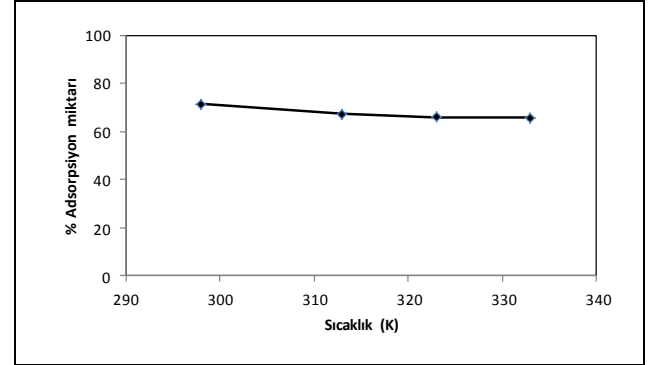
adsorpsiyon miktarı ile kıyaslandığında çok fazla etki sergilemediğinden; adsorpsiyon denge çalışmalarda 60 dk.'lık karıştırma zamanı yeterli bulunmuştur.



Şekil 6: Adsorpsiyon süresinin etkisi ($m=0.1 \text{ g}$, $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, karıştırma hızı=400 rpm).

3.2.4 Sıcaklığın etkisi

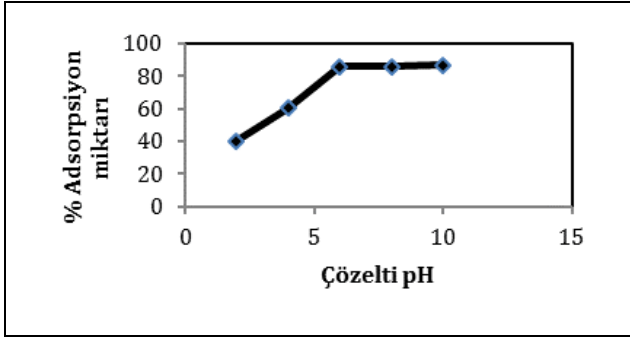
Sıcaklık ile birlikte moleküllerin hareketinde bir artış olmaktadır. Artan kinetik enerji ile beraber hızlanan boya molekülleri katı yüzeyine daha hızlı ulaşmakta ve adsorpsiyon hızını artırdığı düşünülmektedir. Fakat bu durum her zaman gerçekleşmez. Fıstık kabuğu üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyonunda da sıcaklığın etkisi Şekil 7'de görülmektedir. Bu olayda etkin diğer parametre boya molekülünün büyüklüğü ve kabuğun gözenek yapısıdır. Tarımsal atıklar genelde makro veya mezogözenekli yapılardan oluşur. Bu gözeneklerin çapı boya molekül çapı ile uyumsuz ise boya molekülü sürekli olarak bu gözeneklere girer ve tekrar çıkar. Adsorpsiyon süresi içerisinde defalarca tekrarlanan bu olaylar sonrasında ölçümün hangi noktada alındığı önem taşımaktadır. Genel olarak bakıldığında adsorpsiyon olaylarında sıcaklıkla değişim çok fazla olmamakla birlikte düşüş de göstermektedir.



Şekil 7: Sıcaklığın etkisi ($m=0.1 \text{ g}$, $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $t=1 \text{ sa.}$ karıştırma hızı=400 rpm).

3.2.5 Başlangıç çözelti pH'nın etkisi

Adsorpsiyon olaylarında pH'nın etkisi önemlidir. Özellikle yapı içerisinde yer alan asit ve baz gruplarına bağlı olarak pH çalışmaları önem taşımaktadır. Fıstık kabuğu üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyonunda başlangıç çözelti pH değerinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi Şekil 8'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminde düşüktür. pH arttıkça verim artmakta ve 7 civarında sabit kalmaktadır. Yapılan çalışmanın doğal pH değeri 6.7 olarak ölçüldüğünden bu değerde çalışmanın uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 8: pH etkisi ($m=0.1$ g, $C_0=100$ mg.L⁻¹, $t=1$ sa. $T=298$ K, karıştırma hızı=400 rpm).

3.3 Adsorpsiyon denge sonuçları

Langmuir [9] adsorpsiyon için türetilen izoterm;

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

şeklindedir. Burada;

- q_e = Denge de adsorplanan adsorbat miktarı (mg.g⁻¹),
- Q_o = Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg.g⁻¹),
- b = Langmuir sabiti (L.mg⁻¹),
- C_e = Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg.L⁻¹).

Denklem lineerleştirilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (3)$$

eşitliği elde edilmektedir.

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyonlar için Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich [10] tarafından denklem

$$q_e = k_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

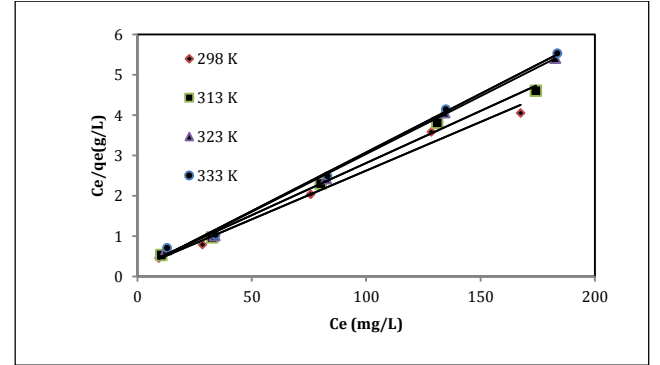
şeklinde ifade edilir. Burada, k_f ve n değerleri her sıcaklık için bir sabittir. Denklem grafiğe geçirilmesi için logaritmik ifadesi yazılacak olursa denklem;

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

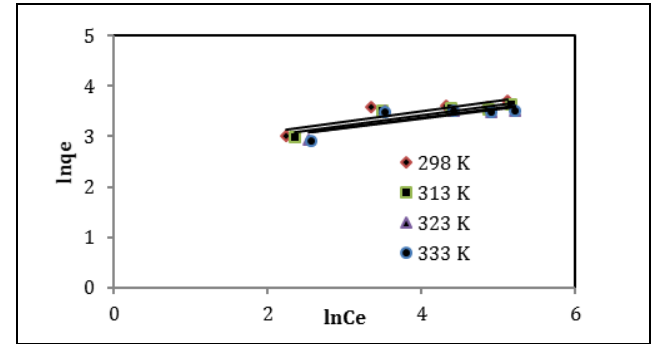
şeklini almaktadır.

Fıstık kabuğu ile malahit yeşili adsorpsiyonunda denge verilerine göre çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 9'da verilmektedir. Şekil incelendiğinde değişen sıcaklıklarla beraber değişim görülmektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve grafiğe ait korelasyon katsayısı farklı sıcaklıklar için Tablo 1'de verilmektedir. Yapılan çalışmada korelasyon katsayısı daha yüksek çıktığından dolayı Langmuir izotermine uyum göze çarpmaktadır. Bu durum fıstık kabuğunun malahit yeşili adsorpsiyonunun homojen bir adsorpsiyon olduğunu ve tek tabakada gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklıkla artan b değerleri gerekli adsorpsiyon enerjisinde arttığının göstergesidir.

Tablo incelendiğinde fıstık kabuğu üzerine malahit yeşili adsorpsiyonunda maksimum adsorplama kapasitesi 298 K'de 41.49 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Artan sıcaklıkla beraber bu değer azalmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 9: Langmuir (a): ve Freundlich, (b): izotermi.

Tablo 1: İzoterm sabitleri.

İzoterm	Sıcaklık (K)			
	298	313	323	333
<i>Langmuir</i>				
Q_o (mg/g)	41.49	38.61	34.84	34.36
b	0.11	0.12	0.17	0.17
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99
<i>Freundlich</i>				
n	4.84	4.90	5.14	5.16
k_f	14.56	13.70	13.36	13.23
R^2	0.77	0.80	0.67	0.65

3.4 Adsorpsiyon kinetik sonuçları

Adsorpsiyon esnasında, akışkan fazdaki maddelerin adsorbent tarafından adsorplanması farklı mekanizmalarla yürümektedir. Gaz ya da sıvı fazından adsorpsiyonda, adsorbat adsorbent etrafında bir film tabakası oluşturacak şekilde yayılmaktadır. Akışkan fazın karıştırılması halinde ise, oluşan bu film tabakasının kalınlığı azalır ve bu sebepten ötürü karıştırma durumunda bu basamak genel olarak ihmal edilmektedir. İkinci durumda film tabakasına gelen adsorbat, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerlemektedir. Üçüncü durum adsorbat, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru ilerlemektedir. Son olarak, adsorbat adsorbent gözenek yüzeyine tutunmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin zamanla nasıl bir değişim gösterdiğini belirlemek amacıyla farklı adsorpsiyon kinetik modelleri bulunmaktadır. Bunlar arasında en fazla

kullanılan yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik modellerdir.

Yalancı birinci merteye kinetik model 1898'de Lagargren [11] tarafından ortaya konulmuş ve adsorpsiyon hız eşitliği;

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (6)$$

şeklinde dir.

Eşitlik $t = 0$ da $q = 0$ ve $t = t$ de $q = q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

olacaktır. Burada;

- q_t = t zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg.g⁻¹),
- q_e = Dengede adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg.g⁻¹),
- k_1 = Yalancı birinci merteye hız sabiti (dk⁻¹).

t'ye karşılık $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde eğimi ($k_1/2.303$) ve kayması $\log(q_e)$ olan bir doğru elde edilmektedir.

Yalancı ikinci dereceden hız denklemleri Ho ve Mckay [12] tarafından;

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

şeklinde verilmektedir.

Eşitlik $t = 0$ da $q = 0$ ve $t = t$ de $q = q_t$ şartlarında integre edilirse;

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

halini alır. Eşitlik doğrusal forma getirildiğinde ise;

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

şeklini alır. Bu denklemde;

k_2 = Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk.)

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti k_2 bulunmaktadır.

Aktivasyon enerjisi hesabında;

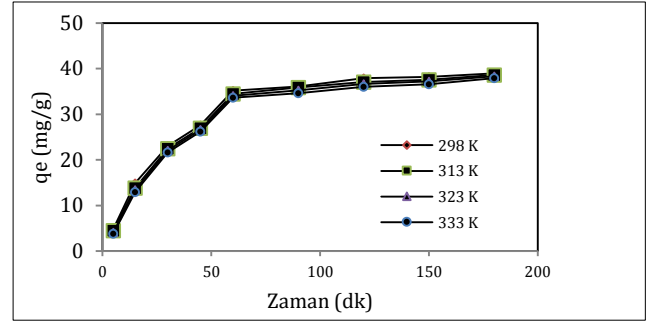
$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

eşitliği kullanılmaktadır.

Burada;

- k = Adsorpsiyon uyumlu olduğu kinetik modelden hesaplanan hız sabiti,
- A_0 = Arrhenius sabiti,
- E_a = Aktivasyon enerjisi (J.mol⁻¹),
- R = İdeal gaz sabiti (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹),
- T = Sıcaklık (K).

Malahit yeşilinin fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonunda zamanla adsorplama kapasitesi değişimi farklı sıcaklıklar için Şekil 10'da verilmektedir.



Şekil 10: Malahit yeşilinin fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonunun deneysel verilerinin sıcaklıkla değişimi (C₀=200 mg.L⁻¹, m=0.1 g, Karıştırma hızı= 400 rpm).

Grafikteki veriler kullanılarak yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye modellere uyum incelenmiş ilgili grafikler çizildikten sonra elde edilen veriler Tablo 2'de gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gözlenmektedir. Korelasyon katsayısı ikinci derece kinetik modelde daha yüksek bulunmuştur. Hesaplanan q_e değerleri deneysel değerlere ikinci derece kinetik modelde daha fazla uyum göstermektedir. İkinci derece hız sabiti değeri artan sıcaklıkla beraber artmaktadır. Bu hız sabitlerini kullanarak 2.62 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi fiziksel bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir [13].

Tablo 2: Kinetik sabitler.

	Sıcaklık (K)			
	298	313	323	333
$q_e(\text{deneysel})(\text{mg.g}^{-1})$	38.95	38.60	38.35	37.90
<i>Yalancı-birinci derece</i>				
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	33.73	32.08	31.97	30.84
$k_1(\text{dk}^{-1}).10^2$	2.74	2.51	2.43	2.32
R^2	0.97	0.96	0.96	0.95
<i>Yalancı-ikinci derece</i>				
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	44.17	43.16	41.62	41.39
$k_2 \cdot 10^4(\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1})$	3.06	3.31	3.45	3.70
R^2	0.99	0.99	0.98	0.98
$E_a(\text{kJ.mol}^{-1})$	2.62			

Malahit yeşili adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda kullanılan adsorbana bağlı olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi değişmektedir. Tablo 3'te malahit yeşili adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen adsorplama kapasitesi görülmektedir. Tablo incelendiğinde yer fıstığı kabuğunun birçok adsorbandan daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

Tablo 3: Literatürde malahit yeşili adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbanlar ve adsorplama kapasiteleri.

Adsorban	Maksimum adsorplama kapasitesi (mg.g ⁻¹)	Kaynak No
Selüloz	8.2	[14]
Kitosan taneleri	40	[15]
Karbonize kabuk	19.82	[16]
Jel	46.23	[17]
Fıstık kabuğu	41.49	Bu çalışma

4 Sonuçlar

Fıstık kabuğu üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Fıstık kabuğunun yüzey özelliklerinin belirlenmesi aşamasında SEM görüntüsünden mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu, XRD difraktogramından amorf bir özellik gösterdiği bulunmuştur,
- Konsantrasyon, adsorbent miktarı, sıcaklık ve zamanın adsorpsiyon işlemlerinde uygun koşulların belirlenmesi açısından önemli parametreler olduğu belirlenmiştir. Deney sonuçlarına bağlı olarak adsorban miktarının 0.1 g adsorpsiyon zamanının 1 sa. sıcaklığın 298 K ve başlangıç çözelti pH'nın doğal ortam pH'ı olarak alındığı çalışmalarda daha uygun sonuçlar elde edildiği görülmüştür,
- Fıstık kabuğu üzerine malahit yeşili adsorpsiyonunun Langmuir izotermine ve yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum gösterdiği görülmektedir.

5 Kaynaklar

- [1] Michael-Kordatou I, Karaolia P, Fatta-Kassinos D. "The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced chemical oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistance genes present in urban wastewater". *Water Research*, 129, 208-230, 2018.
- [2] Lee Y, Wang P, Lo S, Huang CP. "Recovery of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from dilute water solution by foam flotation". *Separation and Purification Technology*, 173, 280-285, 2017.
- [3] Gupta VK, Srivastava SK, Mohan D. "Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite green from waste water using activated carbon and activated slag". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(6), 2207-2211, 1997.
- [4] Şahan T, Şakir Y. "Doğal pomza minerali ile Co(II) adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu için cevap yüzey yönteminin uygulanması". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 887-892, 2017.
- [5] Ferrero F. "Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust". *Journal of Hazardous Materials*, 142, 144-152, 2007.
- [6] Gong R, Sun Y, Chen J, Liu H, Yang C. "Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanuthull". *Dyes and Pigments*, 67, 175-181, 2005.
- [7] Sarıcı Özdemir Ç, Önal Y. "Synthesis of new activated carbons produced from polymer waste". *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26, 451-457, 2018.
- [8] Sarıcı-Özdemir Ç, Kılınç F. "Kinetics behavior of methylene blue onto agricultural waste". *Particulate Science and Technology*, 36, 194-201, 2018.
- [9] Langmuir I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids". *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295, 1918.
- [10] Freundlich HMF. "Over the adsorption in solution". *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471, 1906.
- [11] Lagergren S. "Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe". *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39, 1898.
- [12] Ho YS, McKay G. "Sorption of dye from aqueous solution by peat". *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124, 1998.
- [13] Sarıcı Özdemir Ç, Önal Y, "Study to investigate the importance of mass transfer of naproxen sodium on activated carbon". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 1058-1065, 2010.
- [14] Crini G, Peindy HN, Gimbert F, Robert C. "Removal of Cl. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies". *Separation and Purification Technology*, 53, 97-110, 2007.
- [15] Naseeruteen F, Hamid NSA, Suah FBM, Ngah WSW, Mehamod FS. "Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads". *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1270-1277, 2018.
- [16] Gündüz F, Bayrak B. "Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798, 2017.
- [17] Sharma R, Kumar R, Singh AP. "Metal ions and organic dyes sorption applications of cellulose grafted with binary vinyl monomers". *Separation and Purification Technology*, 209, 684-697, 2019.