

METİLEN MAVİSİNİN TEKSTİL ATIK SUYUNDAN ÇEVREYE UYUMLU ADSORBENTLERLE ARITIMI

Uzman Kimya Öğrt. Ayşe SARISOYLU NART

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gülümbe Kampüsü/BİLECİK

²Eskişehir Fatih Fen Lisesi Odunpazarı/ESKİŞEHİR

Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü/Kimya Ana Bilim Dalı Gülümbe Kampüsü/BİLECİK

ÖZET

Tekstil atık suları sahip oldukları renk şiddeti nedeniyle sadece estetik bir problem gibi algılsa da ekolojik dengeyi sarsacak boyutta kimyasal kirlilik içermektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. Genellikle aromatik halkalar taşıyan bu kompleks yapıların arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi sucul organizmalara ve dahi o suyu yaşamsal faaliyetlerinde kullanan tüm canlılara zarar vermektedir. Kullanılabilir suyun dünya genelinde azalması, küresel iklim krizi gibi çarpıcı boyutlara ulaşan su problemi yeşil kimya endüstrisinin su arıtımına yönlenmesini zorunlu kılmaktadır. Tekstil atık sularının arıtımında kullanılan en yaygın yöntem adsorpsiyondur. Yöntemin en büyük dezavantajı ise kullanılan adsorbent yüksek maliyetli oluşudur. Yapılan çalışmada, tekstil atık sularında bol miktarda bulunan metilen mavisinin arıtımı için adsorbent olarak filtre kahve atığının ve modifiye edilmiş filtre kahve atığının uygunluğu incelenmiştir. Kullanılan boyar maddenin önerilen adsorbentler ile adsorpsiyonunda; konsantrasyon, pH, adsorbent miktarı, karıştırma süresi, boya derişimi gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar saptanmıştır. Yapılan çalışmada 10000 ppm derişimli stok metilen mavisi çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri belli konsantrasyondaki 100 mL sulu metilen mavisi çözeltisinin 0.1g adsorbent kullanılmasıyla farklı pH'larda ve farklı temas sürelerinde karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda çözelti 3900 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiş, çözelti fazından mikro pipet ile alınan örnekler değişik oranlarda saf su ile seyreltildikten sonra çözeltideki metilen mavisinin 662 nm dalga boyunda absorbans değeri ölçülmüştür. Her deney sonunda metilen mavisinin yüzde giderimi, adsorpsiyondan önce ve sonraki çözelti absorbans değerlerinden hesaplanmıştır. Önerilen adsorbentler ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular kıyaslanmış, sınırlılıkları ve üstünlükleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda metilen mavisi boyasının tekstil atık suyundan arıtılmasında filtre ve modifiye filtre kahve atığının uygun, düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Metilen Mavisi, Filtre Kahve Atığı, Modifiye Filtre Kahve Atığı, Adsorpsiyon

TREATMENT OF METHYLENE BLUE FROM TEXTILE WASTE WATER WITH ENVIRONMENTALLY COMPATIBLE ADSORBENTS

ABSTRACT

Although textile wastewater is perceived only as an aesthetic problem due to its color intensity, it contains chemical pollution that will shake the ecological balance. The dyes used in the textile industry have different functional groups. Discharge of these complex structures, which usually carry aromatic rings, to the receiving environment without purification, harms aquatic organisms and even all living things that use that water in their vital activities. The water problem, which has reached striking dimensions such as the decrease in usable water

worldwide and the global climate crisis, necessitates the orientation of the green chemical industry to water treatment. The most common method used in the treatment of textile wastewater is adsorption. The biggest disadvantage of the method is the high cost of the adsorbent used. In the study, the suitability of filter coffee waste and modified filter coffee waste as adsorbent for the treatment of methylene blue, which is abundant in textile wastewater, was investigated. In the adsorption of the dyestuff used with the recommended adsorbents; Parameters such as concentration, pH, amount of adsorbent, mixing time, dye concentration were examined and optimum conditions were determined. In the study, a stock methylene blue solution with a concentration of 10000 ppm was prepared. Adsorption experiments were carried out by shaking 100 mL aqueous methylene blue solution of certain concentration using 0.1 g adsorbent at different pH and different contact times. At the end of the adsorption process, the solution was centrifuged at 3900 rpm for 5 minutes, the samples taken from the solution phase with a micro pipette were diluted with distilled water at different rates, and the absorbance value of methylene blue in the solution was measured at a wavelength of 662 nm. The percent removal of methylene blue at the end of each experiment was calculated from the solution absorbance values before and after adsorption. The findings obtained from the experimental studies with the proposed adsorbents were compared and their limitations and superiorities were determined. In line with the findings, it has been seen that filter and modified filter coffee waste is a suitable, low-cost and environmentally friendly adsorbent in the treatment of methylene blue dye from textile waste water.

Keywords: Methylene Blue, Filter Coffee waste, Modified filter Coffee Waste, Adsorption

GİRİŞ

Dünya genelinde sonuçları gözle görülebilir boyutlara ulaşan iklim krizi, doğal kaynakların etkin ve sürdürülebilir kullanımını zorunlu kılmıştır. Doğada bolluk yüzdesi en fazla olan madde olarak görülen su, insanlığın sınırsız ve bilinçsiz tüketimi sebebiyle geleceğin en büyük problemi olarak görülmektedir.

Bir bölgenin yeraltı su kaynaklarının aşırı savurgan biçimde kullanılması bu kaynakların azalmasına hatta tükenmesine yol açar. Bir bölgede azalan yeraltı sularının eski potansiyeline erişebilmesi çok uzun yılları gerektirir. Günümüzde endüstri ve sulama bölgelerinde plansız olarak açılan sular, bu suların tekniğe uygun olarak kullanılmaması çoraklaşmaya ve su kaynaklarının çok azalmasına yol açmıştır. Yine bir takım endüstri atıklarının suya karışması, endüstri atıklarının arıtılmadan toprağa verilmesi su kaynaklarının kirlenmesine; bir oranda kullanılabilir kaynağın azalmasına yol açabilmektedir. (Güler, 1994, s.16)

Su kirliliğine sebep olan kaynaklar incelendiğinde endüstriyel atıkların ilk sırada olduğu görülmektedir. Endüstriyel kirlilik kaynaklarından tekstil uygulamalarında ortaya çıkan atıklar ise en dikkat çekici olanlarıdır. Tekstil atık suları içerdikleri renk şiddeti nedeniyle sadece estetik bir problem gibi algılandığında, sağlık açısından tehlikeleri birçok çalışma ile kanıtlanmıştır.

Şahin ve Türkoğlu 2014 yılında yaptıkları çalışmalarda tekstil endüstrisinde kullanılan on boyar maddenin (Reactive blue 19, Reactive red 120, Reactive black 5, Direct black 22, Acid yellow 199, Basic red 46, Dispers yellow 119, Acid red 266, Acid blue 113 ve Basic yellow 28) *Drosophila melanogaster*' in ömür uzunluğu, yaşama yüzdesi, dişi ve erkek bireylerde yavru döl sayısı üzerine olan etkileri araştırmışlar ve araştırma sonucunda boyar maddelerin Acid blue 113, Dispers yellow 119, Reactive black 5 ve Reactive blue 19 boyar maddeleri toplamda yavru döl sayısını arttırırken, Acid red 266, Acid yellow 119, Direct black 22, Basic red 46, Basic yellow 28 ve Reactive red 120 boyar maddelerinin uygulanan tüm konsantrasyonlarında toplam birey sayısında kontrol

grubuna göre daha az sayıda yavru döl oluşmasına neden olmuştur. Erkek bireylere kimyasal uygulanması sonucu oluşan F1 dölünde, Acid blue 113, Acid red 266, Acid yellow 199, Basic red 46, Basic yellow 28, Direct black 22, Dispers yellow 119 ve Reactive red 120 boyar maddeleri yavru sayısında azalmaya sebep olurken Reactive black 5 ve Reactive blue 19 boyar maddeleri yavru sayısını arttırmıştır. Boyar maddelerin erkek bireylere uygulanması sonucunda F1 dölündeki yavru sayısına olan etkisi kimyasal uygulanan dişi bireylerden daha hassas bulunmuştur.

Yapılan bu çalışmalar gösteriyor ki tekstil atık sularının arıtılmadan alıcı ortama deşarjı canlı yaşamını tehlikeye sokmaktadır. Tekstil atık sularının arıtımı için kullanılan en yaygın yöntem adsorpsiyondur.

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması sürecine desorpsiyon, katıya adsorbent, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir. (Sarıkaya, 1993, s.633)

Adsorbent yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltide çözülmüş maddeler, adsorbent yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorbent yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur. (Sülkü, 2012, s.68)

Adsorpsiyon üç basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, adsorbat, ana bulk çözeltiden adsorbentten dış yüzeyine difüzyonudur. İkinci basamak, adsorbatın dış yüzeyinden uygun bir gözeneğe difüzyonudur. Adsorpsiyon işlemi, yüzey alanının büyük bir kısmını teşkil eden bu gözeneklerde oluşur. Son basamak ise, adsorbat molekülünün, gözenek içerisinde yüzeyde tutunmasıdır. (Çiçekçi, 2019, s.26)

Adsorpsiyon; adsorbat ile adsorbent arasında oluşacak çekim kuvvetlerine göre iki türde incelenir. Adsorbat ile adsorbent arasında Van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu, adsorpsiyon ısısının yaklaşık -20 kJ/mol civarında olduğu adsorpsiyon türüne fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorbat ile adsorbent arasında bir kimyasal bağ (genellikle kovalent bağ) oluştuğu, adsorpsiyon ısısının yaklaşık -200 kJ/mol olduğu adsorpsiyon türüne kimyasal adsorpsiyon denir.

İki adsorpsiyon türü arasındaki en yaygın fark adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüdür. Yoğunlaşmada olduğu gibi fiziksel adsorpsiyonda da entalpi değeri 10-20 kJ/mol'ün üzerine çıkmazken kimyasal adsorpsiyonda bu değer genellikle 40-400 kJ/mol aralığındadır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu ayrımı yapmak pek mümkün olmayabilir. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirmediği ve düşük sıcaklıklarda bile çok hızlı gerçekleştiği halde kemisorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirir ve hızı daha yavaştır. Ancak adsorbentten yüzeyi, ultra temiz karbon yüzeyinde olduğu gibi çok reaktif olduğu zaman düşük sıcaklıklarda bile kemisorpsiyon hızı çok yüksek olabilir. Benzer şekilde mikrogözenekli adsorbentlerde fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın gözeneklere yavaş difüzyonu ve aktivasyon enerjisi gerekmesinden dolayı çok çok yavaş gerçekleşebilir. Kemisorpsiyon spesifik olduğu halde fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir ve herhangi bir adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşebilir. Örneğin karbon monoksit 450 °C'de bir demir katalizör tarafından kemisorpsiyonla tutunmadığı halde azot yaklaşık %50 oranında bir yüzey kaplamayla kemisorbe olabilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bir diğer farklılık da adsorplanmış fazın yapısıdır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabildiği halde kemisorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşir. (Açıkyıldız&Gürses, 2021, s.181)

Adsorpsiyon sürecini belirleyen faktörler aşağıdaki gibi listelenebilir.

- Adsorplanan Maddenin (adsorbat) türü
- Adsorbanın (adsorbent) türü
- Ortam pH'ı
- Sıcaklık
- Başlangıç konsantrasyonu
- Karıştırma hızı
- Karıştırma Süresi
- Adsorbent miktarı
- Yüzey yapısı ve genişliği
- Basınç
- Yüzey gerilimi

Adsorpsiyon, tekstil atık suyunun arıtılmasında kullanılan en yaygın yöntem olmakla birlikte kullanılan adsorbentlerin yüksek maliyetli oluşu yöntemin en büyük sınırlılığdır. Bu sebeple adsorpsiyon sistemlerinde kullanılabilecek ucuz, çevrecil ve sürdürülebilir adsorbent çalışmaları son yıllarda hız kazanmıştır.

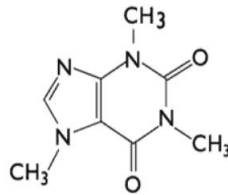
Bu çalışmanın amacı yaygın olarak karşılaşılan ve büyük miktarlarda elde edilen filtre kahve atığının modifiye edilerek hem giderim veriminin artırılmasını sağlamak hem de adsorpsiyon süresinin modifikasyon yardımı ile kısaltılmasını sağlamaktır.

MATERYAL ve METOT

1. Materyal

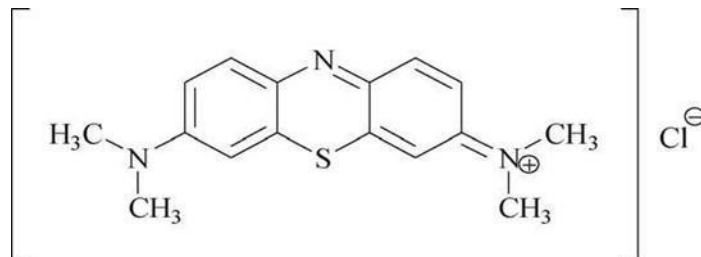
Deneyde kullanılan filtre kahve atıkları, filtre kahvenin demlenmesinin ardından süzgeç kağıdında kalan atıklardır. Filtre kahve atıkları su berraklaşana kadar 90 °C sıcaklıkta suyla yıkanıp ardından 90 °C'de 3 saat süreyle fırınlanarak kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından temas yüzeyini arttırabilmek için öğütülmüş ve hava almayacak şekilde karanlıkta saklanmıştır.

Modifiye filtre kahve atığının (SLS-FKA) hazırlanması için 2×10^{-2} M sodyum lauril sülfat (SLS) çözeltisine 5.0 gram yukarıda hazırlanmış olan filtre kahve atığı (FKA) eklenerek 90 dakika süre ile manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızında karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan modifiye filtre kahveler süzölmüş 90 °C'de kurutulmuştur. Kahve çekirdeğinin yapısı üç boyutlu selüloz ya da polisakarittir. Selülozu kaplayan matrisin içindeki dizilerde yüzlerce kimyasal mevcuttur.



Kafein

Deneyde kullanılan boyar madde Sigma marka metilen mavisidir. Katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin molekül kütlesi 373.9 g/mol, boyu 16 Å⁰, eni 8.4 Å⁰ ve kalınlığı 4,7 Å⁰ olup, oldukça büyük bir molekül olup formülü C₁₆H₁₈ClN₃S' dir.



Metilen Mavisi

pH ayarlaması için HCl ve NaOH kullanılmıştır.

Örneklerin tartımları, Denver Instrument TP-214 marka hassas terazi ile; pH ölçümleri, Metler Toledo sevencompact model pH metre ile; numunelerin santrifüjlenmesi Nüve NF 400 marka santrifüj cihazı ile, numunelerin karıştırılması Daihan Scientific MS_MP8 marka manyetik karıştırıcı ile ve UV/VIS ölçümleri; PG Instrument T80 UV/VIS marka spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. Metot

Yapılan çalışmada 10000 ppm derişimli stok metilen mavisini çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri belli konsantrasyondaki 100 mL sulu metilen mavisini çözeltisinin 0.1 g filtre kahve atığı örneğinin kullanılmasıyla farklı pH ve sıcaklıklarda belirli temas sürelerinde çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda çözelti 3900 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiş, çözelti fazından mikro pipet ile alınan örnekler değişik oranlarda saf su ile seyreltikten sonra çözeltideki metilen mavisinin 662 nm dalga boyunda absorban değeri ölçülmüştür. Her deney sonunda metilen mavisinin yüzde giderimi, adsorpsiyondan önce ve sonraki çözelti absorban değerlerinden hesaplanmıştır. Yüzde giderim hesaplarında aşağıdaki denklemden yararlanılmıştır.

$$\text{Yüzde Giderim} = ((A_0 - A_e) / A_0) 100$$

A₀ = Başlangıç absorban değeri

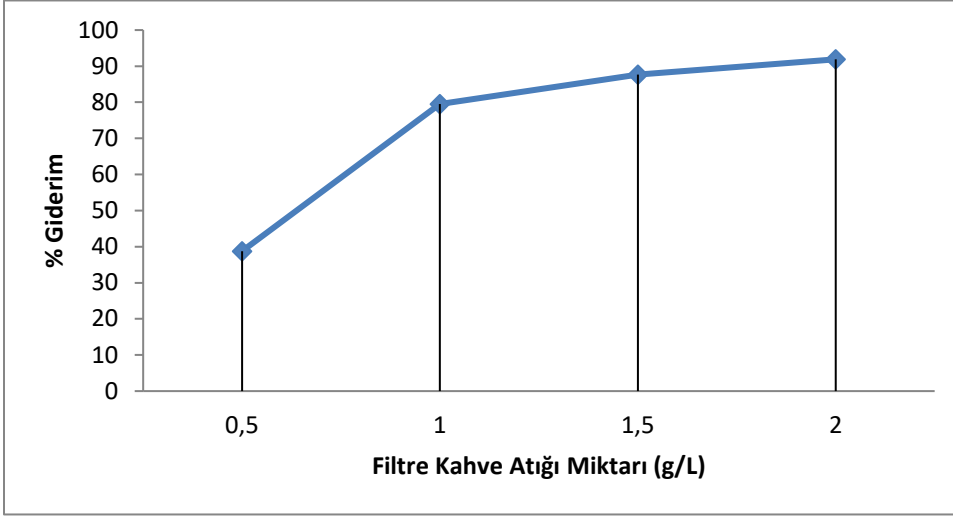
A_e = Adsorpsiyon sonunda absorban değeri

Filtre kahve atığı için yapılan deneyler, aynı şartlar altında modifiye filtre kahve atığı (SLS-FKA) için tekrarlanmış ve yüzde giderim değerleri hesaplanmıştır.

3. Bulgular

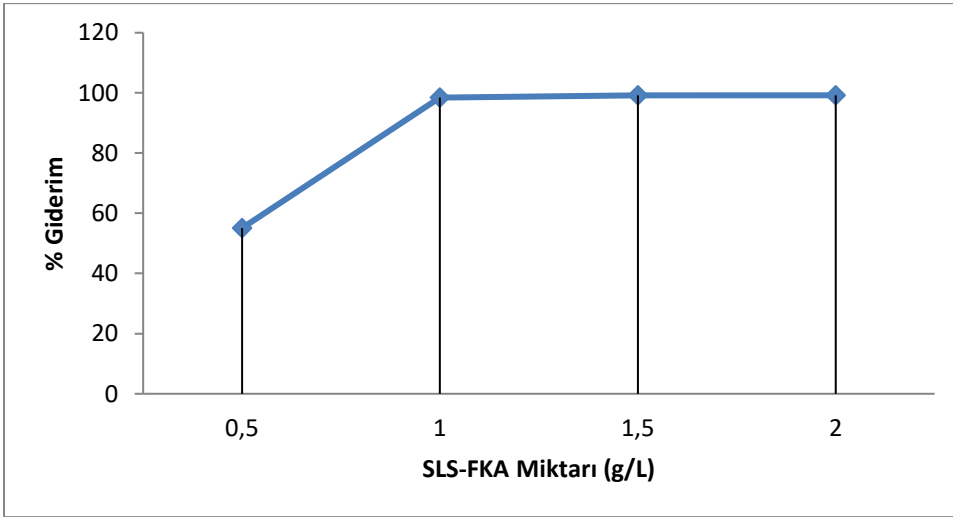
3.1. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç adsorbent miktarının giderim yüzdesine etkisi, 100 mL hacimli, 100 ppm derişimli, pH'sı 11'e ayarlı metilen mavisini çözeltisine farklı miktarlarda filtre kahve atığı ilave edilerek sabit sıcaklıkta 500 rpm karıştırıcı hızında 45 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi uygulandıktan sonra her bir çözeltinin absorban değeri ölçülerek yüzde giderim değerleri üzerinden incelenmiştir.



Grafik 1: Metilen Mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine adsorbent miktarının etkisi ($C_0 = 100$ ppm, $t = 25$ °C, temas süresi 45 dk, pH = 11, V = 0,1 L)

Yapılan çalışma SLS-FKA için de tekrarlanmıştır. Başlangıç adsorbent miktarının giderim yüzdesine etkisi, 100 mL hacimli, 100 ppm derişimli, pH'sı 11'e ayarlı metilen mavisini çözeltisine farklı miktarlarda SLS-FKA ilave edilerek sabit sıcaklıkta 500 rpm karıştırıcı hızında 45 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi uygulandıktan sonra her bir çözeltinin absorbans değeri ölçülerek yüzde giderim değerleri üzerinden incelenmiştir. Deneysel sonuçlar SLS ile modifiye edilmiş filtre kahve atıklarının aynı deneysel şartlarda filtre kahve atığına göre çok daha iyi sonuçlar verdiğini ve adsorpsiyon yüzdesini artırdığını göstermektedir. Ayrıca filtre kahve atığı ile gerçekleştirilen çalışmalarda 45 dakikalık temas süresinde giderimin düşük kalması sebebi ile temas süresi optimize edilmiş ve 150 dakika olarak belirlenmiştir.

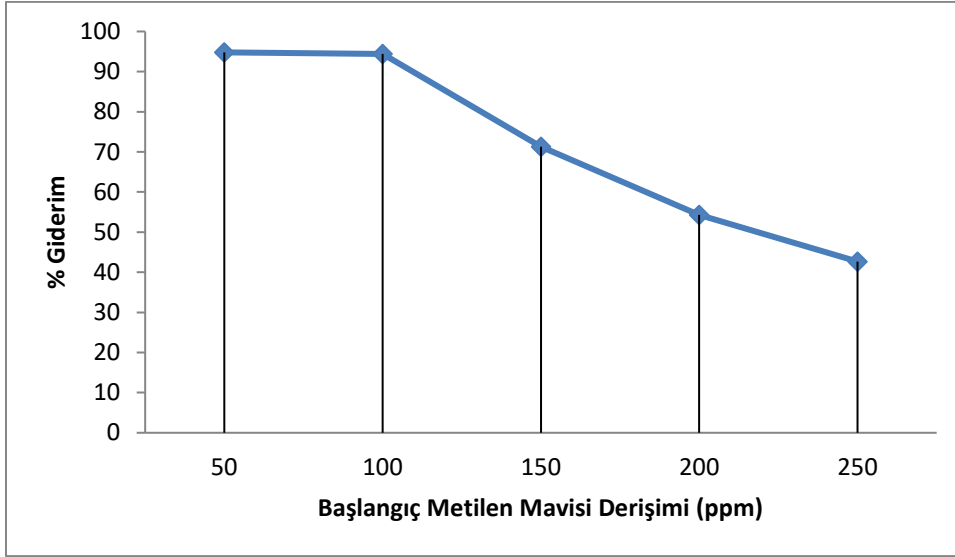


Grafik 2: Metilen Mavisinin SLS-FKA ile giderimine adsorbent miktarının etkisi ($C_0 = 100$ ppm, $t = 25$ °C, temas süresi 45 dk, pH = 11, V = 0,1 L)

Grafiklerde yer alan veriler incelendiğinde kullanılan adsorbent miktarı ile yüzde giderim arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülür.

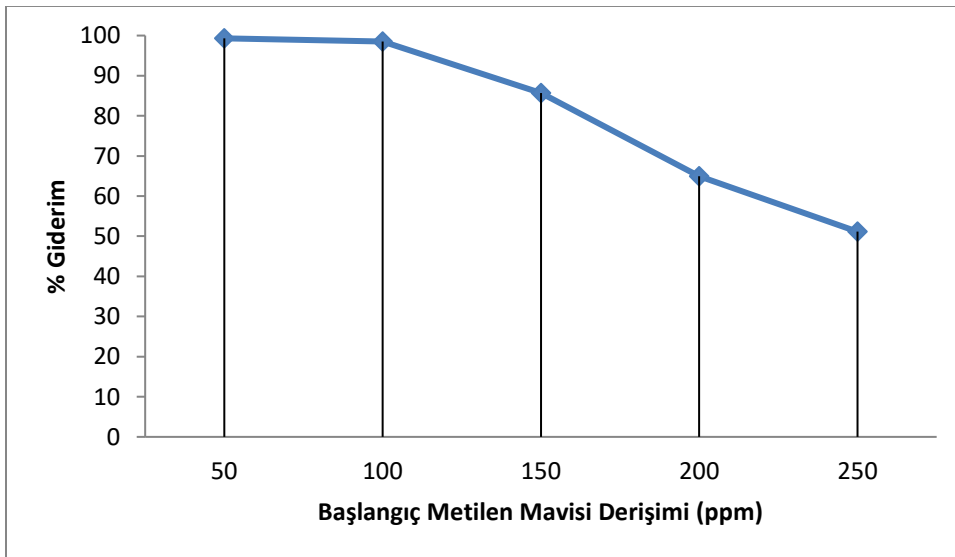
3.2. Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Metilen mavisinin adsorpsiyonuna boyar madde derişiminin etkisinin incelendiği çalışmada 50ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 250 ppm derişimli pH'sı 11'e ayarlı boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin üzerine 0.1 g filtre kahve atığı eklenmiştir. Çözeltiler 500 rpm hızda 150 dk boyunca karıştırılmış ve alınan numuneler santrifüjlenmiştir. Ardından 662 nm de absorbans değerleri ölçülmüş ve % giderim değerleri hesaplanmıştır.



Grafik 3: Metilen Mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine boyar madde konsantrasyonunun etkisi (0,1 g filtre kahve atığı, $t = 25^{\circ}\text{C}$, temas süresi 150 dk, pH = 11, V = 0,1 L)

Yapılan çalışmalar SLS-FKA için tekrarlanmıştır.

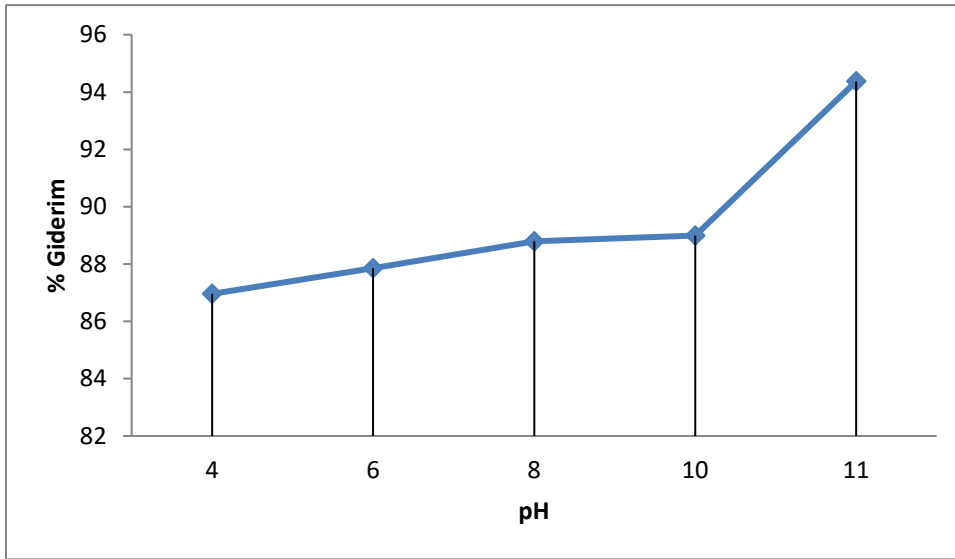


Grafik 4: Metilen Mavisinin SLS-FKA ile giderimine boyar madde konsantrasyonunun etkisi (0,1 g SLS-FKA, $t = 25^{\circ}\text{C}$, temas süresi 45, $\text{pH} = 11$, $V = 0,1 \text{ L}$)

Elde edilen grafikler incelendiğinde artan boyar madde konsantrasyonu ile yüzde giderim değerlerinin giderek düştüğü görülmektedir. Bu durum her iki adsorbent içinde adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyondan sorumlu aktif birimlerin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

3.3. pH'in Adsorpsiyona Etkisi

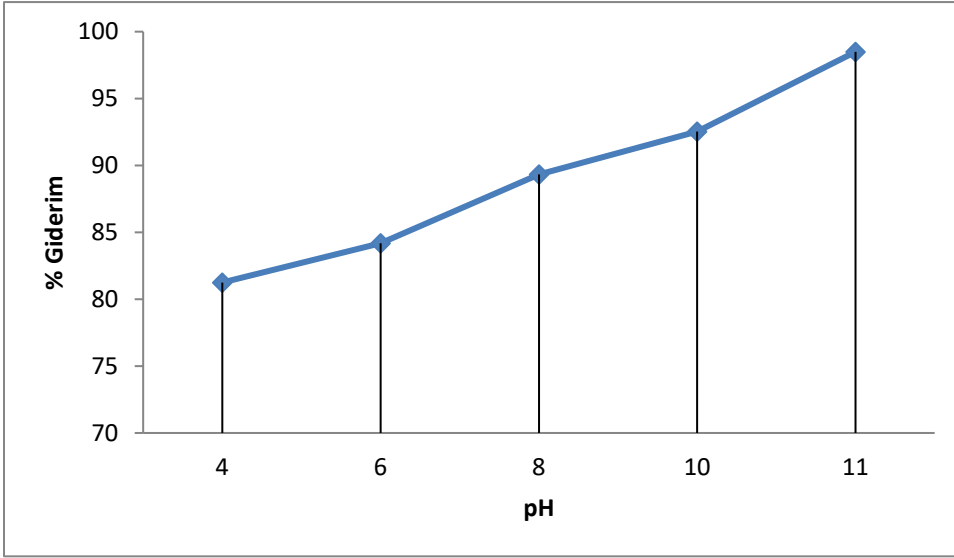
Adsorpsiyon veriminde ortamdaki pH etkisini incelemek için pH'sı 4,6,8,10,11 olan 5 adet 100 mL çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 10000 ppm derişime sahip metilen mavisi stok çözeltisinden 1 mL eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 dk süreyle karıştırılarak homojen karışım elde edilmiştir. Bu karışımların üzerine 0,1 g filtre kahve atığı konularak 25°C 'de 150 dk süreyle manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır. Süre sonunda alınan numuneler santrifüjlenerek askıda kalan filtre kahve atıkları çöktürülmüştür. Optimum şartlar belirlenerek, adsorpsiyon önceden tespit edilen koşullarda tekrarlanmıştır. Alınan numuneler UV-spektrometresinde 662 nm dalga boyunda ölçülmüştür.



Grafik 5: Metilen Mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine pH'nın etkisi (0,1 g filtre kahve atığı, $t = 25^{\circ}\text{C}$, temas süresi 150 dk, $V = 0,1 \text{ L}$)

Metilen mavisinin giderim verimine göre çözelti pH'nın artması ile beraber boyarmadde adsorpsiyonunun da arttığı Grafik 5'de görülmektedir. Bu durum ortamdaki OH^- iyonu fazlalığı ve boyarmaddenin katyonik yapısından kaynaklanmaktadır. pH çözeltideki adsorbantların iyonlaşmasının derecesini, yüzeydeki yükünü etkilemektedir.

Aynı deney SLS-FKA için tekrarlandığında aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.



Grafik 6: Metilen Mavisinin SLS-FKA ile giderimine pH'nın etkisi (0,1 g SLS-FKA, t = 25 °C, temas süresi 45 dk, V = 0,1 L)

Elde edilen veriler incelendiğinde % giderimin SLS-FKA için en yüksek pH 11' de elde edildiği ve ayrıca filtre kahve atığına göre çok daha kısa sürede %98,49 gibi yüksek bir giderim sağladığı görülmüştür.

3.4. Adsorpsiyon izotermeleri

Çalışma kapsamında metilen mavisinin gideriminde adsorbent olarak kullanılan filtre kahve atığı ve SLS-FKA'na ait adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için izoterm incelemeleri yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermeleri; Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir.

İlk olarak metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait adsorpsiyon izotermi Langmuir modeli ile incelenmiştir. 25°C sıcaklıkta, pH 11'de 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm'lik başlangıç metilen mavisi derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bulgular $C_e = \frac{q_e}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C$ eşitliği kullanılarak matematiksel

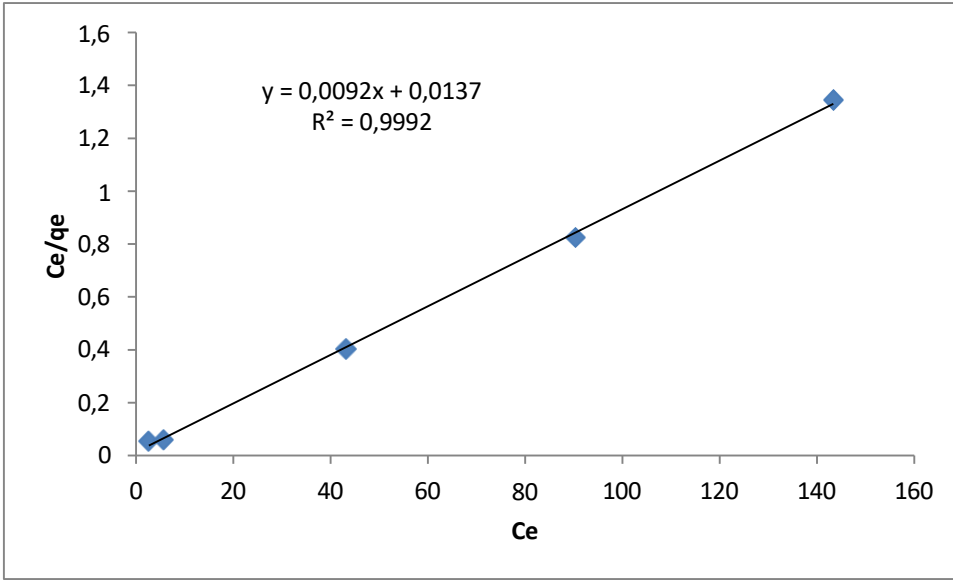
$$C_e = \frac{q_e}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C$$

işlemler yapılmıştır. Verilen Langmuir eşitliğine göre C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir izotermine ait doğru grafiği elde edilmiştir.

q_e ; denge boya sorpsiyon kapasitesi

C_e ; çözültideki boyanın denge derişimi

K_L ; Langmuir izoterm sabiti



Grafik 7: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait Langmuir izoterm eşitliği ve grafiği

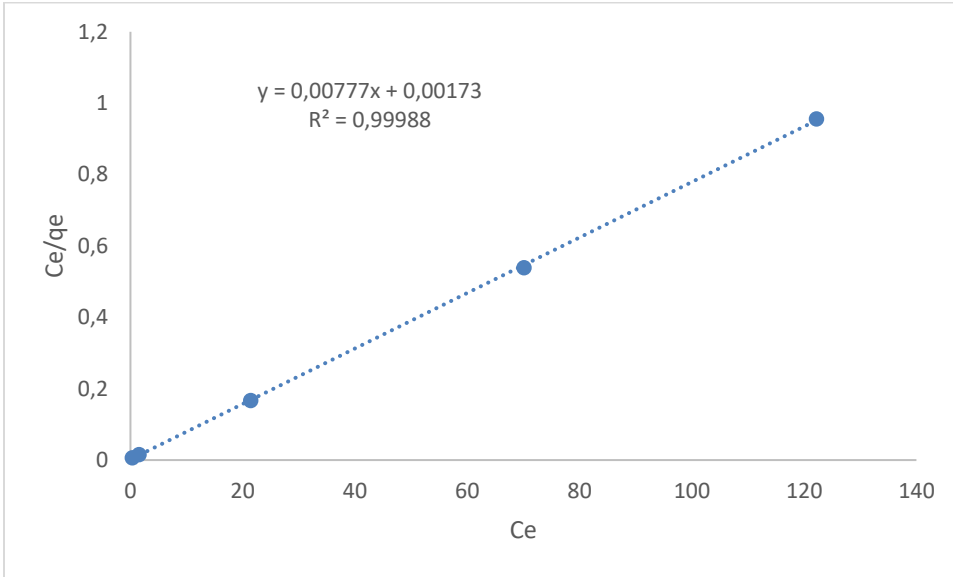
Langmuir izotermi için elde edilen doğru denkleminde yararlanılarak; eğim değerinden q_m değeri, kesim noktası değerinden ise $1/q_m K_L$ değeri hesaplanmış ve K_L değerine geçilmiştir.

| Langmuir İzoterm Eşitliği | R^2 | q_m | K_L |
|---------------------------|--------|--------|-------|
| $y = 0.0092x + 0.0137$ | 0,9992 | 108,70 | 0,67 |

Çizelge 1: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait Langmuir eşitliği ve izoterm sabitleri

Metilen mavisinin adsorpsiyonu için doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1,0'e yakın olarak bulunması adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

SLS-FKA için yapılan Langmuir izoterm çalışmalarında, 25 °C sıcaklıkta pH 11'de 50, 100,150, 200 ve 250 ppm'lik başlangıç metilen mavisi derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bulgular grafiğe geçirilmiştir.



Grafik 8: Metilen mavisinin SLS-FKA ile giderimine ait Langmuir izoterm eşitliği ve grafiği

| Langmuir İzoterm Eşitliği | R ² | q _m | K _L |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|
| y = 0,0777x + 0,0173 | 0,9999 | 128,7 | 4,49 |

Çizelge 2: Metilen mavisinin SLS-FKA ile giderimine ait Langmuir eşitliği ve izoterm sabitleri

SLS-FKA için adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen bulgular $\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$ eşitliği Freundlich izoterm modeline uygunluğu incelenmiştir. $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek izoterm grafiği oluşturulmuştur.

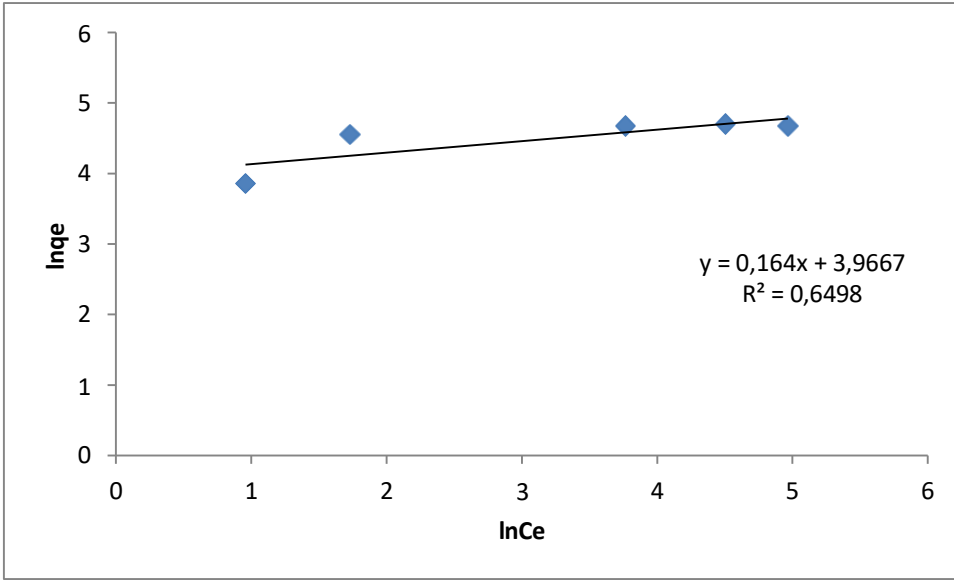
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

K_F: Deneysel şekilde hesaplama yapılırken adsorpsiyon kapasitesi.

Bu izoterm, adsorbent bölgelerinin göreceli enerji dağılımını ve yüzey heterojenliğini gösterir. n_F⁻¹ sıfır ile bir arasında (0 < n_F⁻¹ < 1) ise adsorpsiyon uygun kabul edilir. n_F⁻¹ , 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon işlemi olumsuzdur ve n_F⁻¹ = 1 olduğunda ise tersinmezdir. (Aladağ, 2023, s.203)



Grafik 9: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait Freundlich izoterm eşitliği ve grafiği

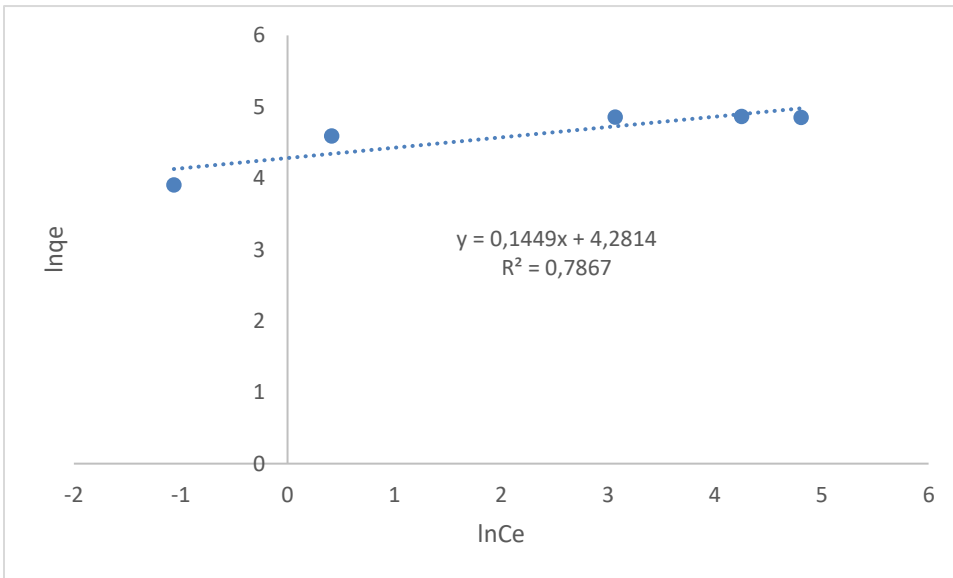
Doğru denkleminde ait eşitlikte yer alan eğim değeri Freundlich eşitliğindeki $1/n$ değerine; kesim noktası ise Freundlich eşitliğindeki K_F değerine denk gelir.

| Freundlich İzoterm Eşitliği | R^2 | $1/n$ | n | K_F |
|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|
| $y = 0,164x + 3,9667$ | 0,6498 | 0,164 | 6,097 | 52,81 |

Çizelge 3: Metilen mavisinin Filtre Kahve atığı ile giderimine ait Freundlich eşitliği ve izoterm sabitleri

Elde edilen izoterm sabitleri incelendiğinde $1/n$ değeri, adsorpsiyonun tersinir olduğunu, Korelasyon katsayısının (R^2) değeri ise mekanizmanın Freundlich modeline uygun olmadığını gösterir.

Yapılan çalışmalar SLS-FKA için tekrarlanmış ve elde edilen bulguların Freundlich izoterm eşitliğine uygun olup olmadığını inceleyebilmek için grafiğe geçirilmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır.



Grafik 10: Metilen mavisinin SLS-FKA ile giderimine ait Freundlich izoterm eşitliği ve grafiği

| Freundlich İzoterm Eşitliği | R ² | 1/n | n | K _F |
|-----------------------------|----------------|--------|-------|----------------|
| $y = 0,1449x + 4,2814$ | 0,7867 | 0,1449 | 6,901 | 72,34 |

Çizelge 4: Metilen mavisinin SLS-FKA ile giderimine ait Freundlich eşitliği ve izoterm sabitleri

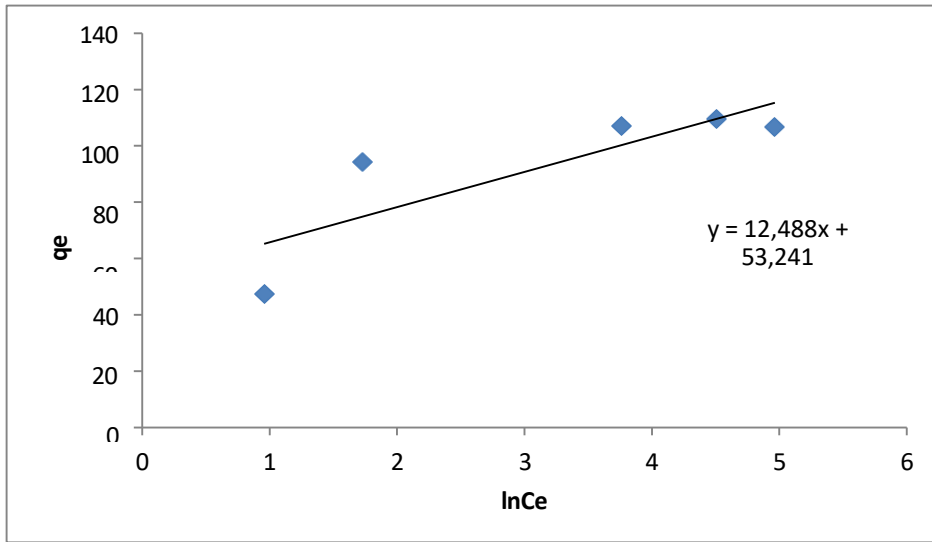
R²'nin değeri SLS-FKA için yapılan adsorpsiyon çalışmasının Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olmadığını gösterir.

Temkin izoterm modeline uygunluk çalışmaları $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$ eşitliğinden yararlanılarak yapılmıştır.

A_T; Temkin izoterm denge bağlanma sabiti

b_T; Temkin izoterm sabiti

Elde edilen verilerden lnC_e'ye karşı q_e grafiği elde edilmiş ve B değeri doğru denkleminin eğim değerinden, A_T sabiti ise doğru denkleminin kesim noktasını ifade eden B lnA_T değerinden hesaplanmıştır.



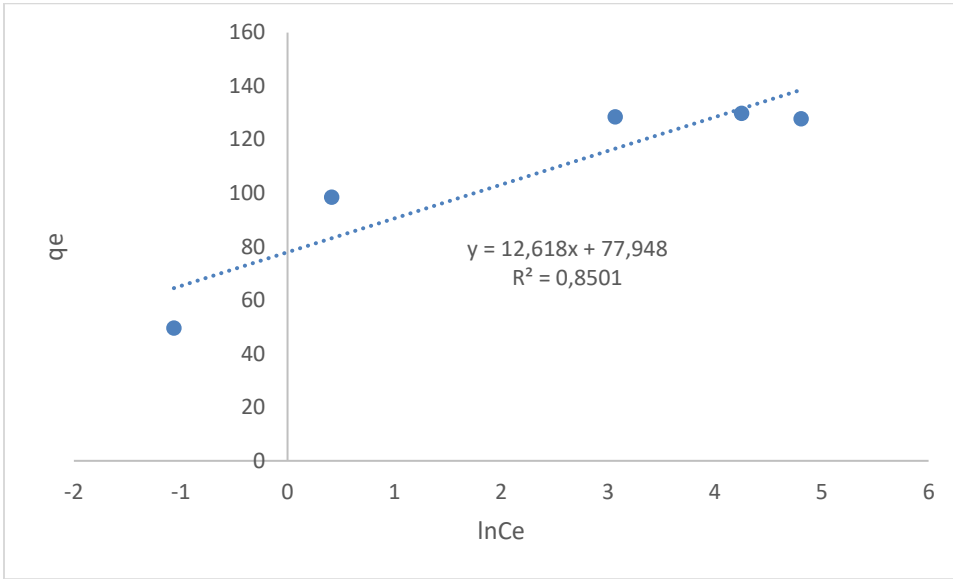
Grafik 11: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait Temkin izoterm eşitliği ve grafiği

| Temkin İzoterm Eşitliği | A _T | B | R ² |
|-------------------------|----------------|--------|----------------|
| $y = 12,488x + 53,241$ | 71,049 | 12,488 | 0,7018 |

Çizelge 5: Metilen mavisinin Filtre Kahve atığı ile giderimine ait Temkin eşitliği ve izoterm sabitleri

Korelasyon katsayısı, filtre kahve atığı ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının Temkin izotermine uygun olmadığını göstermektedir.

Temkin izoterm modeline uygunluk çalışması SLS-FKA için tekrarlanmış ve aşağıdaki grafik ve sabitler elde edilmiştir.



Grafik 12: Metilen mavisinin SLS-FKA ile giderimine ait Temkin izoterm eşitliği ve grafiği

| Temkin İzoterm Eşitliği | A _T | B | R ² |
|-------------------------|----------------|--------|----------------|
| $y = 12,618x + 77,948$ | 481,79 | 12,618 | 0,8501 |

Çizelge 6: Metilen mavisinin SLS-FKA ile giderimine ait Temkin eşitliği ve izoterm sabitleri

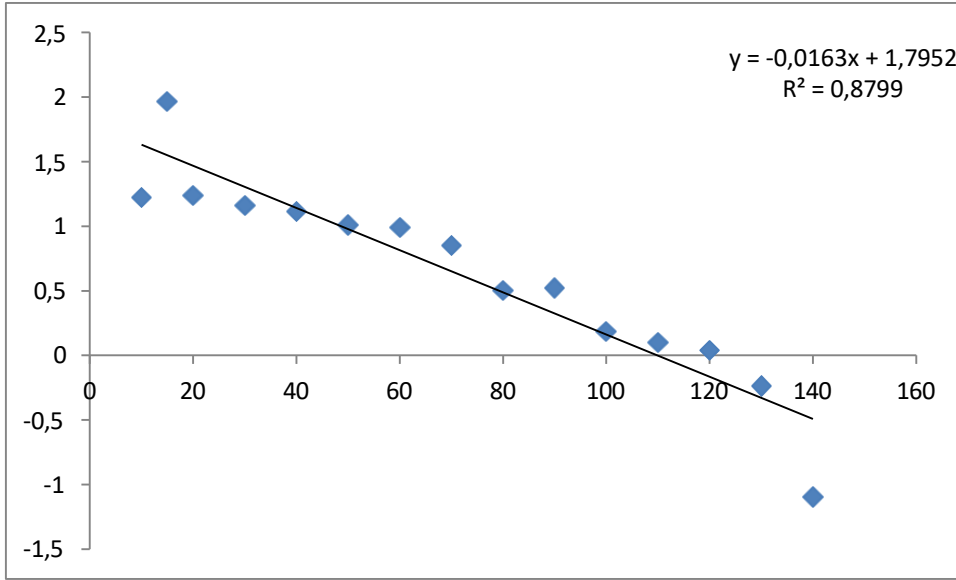
SLS-FKA için elde edilen sabitler ve korelasyon katsayısı dikkate alındığında mekanizmanın Temkin izoterm modeline uygun olmadığı görülmüştür.

Metilen mavisinin önerilen adsorbentlerle adsorpsiyonuna ait yapılan tüm izoterm çalışmaları göz önüne alındığında her iki adsorbentin de Langmuir İzoterm modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen q_m değerlerine bakıldığında her iki adsorbent için adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olduğu, ancak SLS ile modifiye edilmiş filtre kahve atığının çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon sisteminin mekanizmasının aydınlatılması için kinetik çalışmalar büyük öneme sahiptir. Kinetik çalışmalarda; adsorpsiyonun tamamlanması için gereken süre tahmin edilir. Bu çalışmada metilen mavisinin önerilen adsorbentlerle adsorpsiyonuna ait kinetik çalışmalar yalancı birinciden (Lagergan eşitliği) ve yalancı ikinci dereceden (Pseudo-ikinci-derece-eşitliği) kinetik modellerine göre incelenmiştir.

Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile adsorpsiyonu için; $\log(q_e - q_t) = -k_1/2,303t + \log q_e$ eşitliğinden yararlanılarak 100 ppm'lik metilen mavisi derişimi için elde edilen veriler kullanılmış ve zamana (dakika) karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiştir.



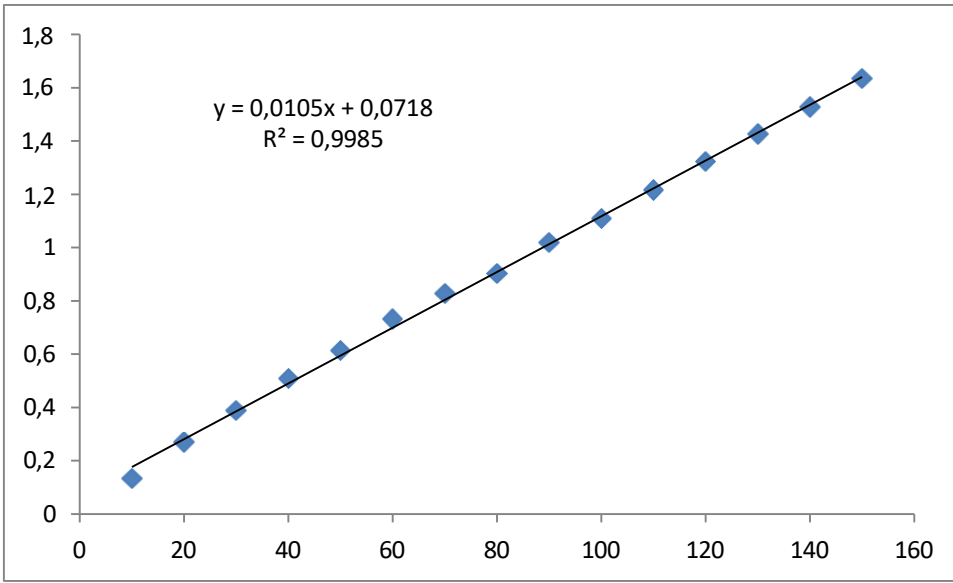
Grafik 13: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait Yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait grafiği ve eşitliği

| Derişim | Kinetik Eşitliği | R ² | k ₁ (dak ⁻¹) | q _e (mg/g) |
|---------|-----------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 100 ppm | y = -0,0163x + 1,7952 | 0,8799 | 0,038 | 62,402 |

Çizelge 7: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri

Metilen mavisi boyasının filtre kahve atığı ile adsorpsiyonunda $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ eşitliğinden yararlanılarak yalancı

ikinci dereceden kinetik model uygunluğu incelenmiştir. 100 ppm metilen mavisini için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafik ve eşitliklerden kinetik sabitleri hesaplanmıştır.



Grafik 14: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait grafiği ve eşitliği

| Derişim | Kinetik Eşitliği | R ² | k ₂ (g/mg dak) | q _e (mg/g) |
|---------|----------------------|----------------|----------------------------|-----------------------|
| 100 ppm | y = 0,0105x + 0,0718 | 0,9985 | 1,535.10 ⁻³ | 95,238 |

Çizelge 8: Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri

Metilen mavisinin filtre kahve atığı ile giderimine ait kinetik modeller ve elde edilen sabitler kıyaslandığında mekanizmanın yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu görülmüştür.

SONUÇ YERİNE

Bu çalışmada katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin tekstil atık suyundan arındırılmasında modifiye edilmiş filtre kahve atığının adsorbent olarak kullanımının uygunluğu incelenmiştir. Çalışmalar modifiye edilmemiş olan filtre kahve atığı için tekrarlanmış ve sonuçlar kıyaslanarak sınırlılıklar ve üstünlükler belirlenmiştir. Modifikasyonun adsorbentini özelliklerini iyileştirdiği ve adsorpsiyon verimini arttırdığı görülmüştür. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şunlardır:

1. Adsorpsiyon prosesinde önerilen adsorbentler ile metilen mavisini arasındaki etkileşimin kimyasal olduğu görülmüştür.
2. SLS-FKA ve filtre kahve atığının yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonunun artan pH ile arttığı görülmektedir. Bu durum metilen mavisinin katyonik bir boyar madde oluşuyla uyumlu bir bulgudur.
3. Yapılan araştırmada temas süresinin yüzde giderim için önemli bir parametre olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Adsorpsiyon hızının başlangıçta çok yüksek olduğu, bu hızın giderek azaldığı gözlenmiştir. Filtre kahve atığının adsorbent olarak kullanıldığı deneylerde optimum sürenin 150 dk olduğu, ancak aynı deneysel şartlarda SLS-FKA modifiye adsorbentinin 45 dakika gibi kısa bir sürede yüksek giderim gösterdiği

görülmüştür. Bu durum SLS-FKA adsorbentinin önemli üstünlükleri arasında değerlendirilmiştir.

4. Boyar madde konsantrasyonunun artmasının giderimi olumsuz etkilediği görülmektedir. Düşük başlangıç boya konsantrasyonunda önerilen adsorbentlerin yüzde giderimleri yüksek olduğu ve adsorpsiyon dengesine kısa sürede varıldığı görülmüştür. Deneyler yüksek boyar madde konsantrasyonları için tekrarlandığında düşük yüzde giderimler ve uzun denge süreleri elde edilmiştir.

5. Yapılan çalışmalarda artan adsorbent miktarıyla yüzde giderimin doğru orantılı olduğu görülmektedir.

6. Önerilen her iki adsorbentin de metilen mavisinin arıtımında uygunluğu görülmektedir. Filtre kahve atığının geri dönüşümden elde edilmesi, ekonomik oluşu, adsorpsiyon sonunda bertarafının kolay olması sebebi ile daha çevrecil bir adsorbent olduğu görülmektedir.

KAYNAKÇA

- Açıkyıldız, M., & Gürses, A. Organik Atıklardan Aktif Karbon Üretimi1. Natural and Engineering, 179.
- ALADAĞ, E. (2023). Doğrusal Olmayan Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Hata Analizi ile Optimizasyonu. Journal of the Institute of Science and Technology, 13(1), 200-212.
- Çiçekçi, A. (2019). DOĞAL ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ İLE MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU
- DEMİR, E., & YALÇIN, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, (2), 70-79.
- Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z. (1994). Su kirliliği. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, 12(1).
- Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993
- Sülkü, A. S. (2012). Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi
- Şahin, N., & Türkoğlu, Ş. (2014). Bazı Tekstil Boyalarının Drosophila Melanogaster'de Ömür Uzunluğu, Yaşama Yüzdesi ve Yavru Birey Sayısına Etkileri. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, 35(4), 73-93.