

FORMALDEHİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ İĞDE ÇEKİRDEĞİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN MALAHİT YEŞİLİNİN UZAKLAŞTIRILMASI

A. Abdullah CEYHAN, Orhan BAYTAR, Ahmet GÜNGÖR, Eyüp SAYGINLI, Celal SÖYLEMEZ

Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA
ceyhan@selcuk.edu.tr, orhanbaytar@selcuk.edu.tr, ahmet.gungör21@gmail.com, eyyup_88@hotmail.com, celal_soylemez@hotmail.com

(Geliş/Received: 27.02.2013; Kabul/Accepted in Revised Form: 17.05.2013)

ÖZET: Bu çalışmada, iğde çekirdeği renk immobilizasyonu için formaldehit ile muamele edilerek adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi üzerine, ortam pH'ı, boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve ortam sıcaklığının etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. İğde çekirdeği kullanılarak malahit yeşili adsorpsiyonunu için elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre maksimum adsorplanan boyarmadde miktarı 28,33 mg.g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye eriştiği süre 100 mg.L⁻¹ için 60 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon hızının ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi 3172,19 J, Entalpisi 6396 J.mol⁻¹ ve Entropi 10,72 J.K⁻¹.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Malahit yeşilinin çözeltiden uzaklaştırılmasında iğde çekirdeğinin uygun olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Malahit yeşili, İğde çekirdeği, Formaldehit, İzoterm

Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions Using Formaldehyde Treated *Elaeagnus angustifolia* Seeds

ABSTRACT: In this study, formaldehyde treated upon the colour *elaeagnus angustifolia* seeds for immobilize. The effect of pH of solution, dye concentration, adsorbent dosage and solution temperature were investigated for Adsorption process. The results indicated that the data for adsorption of malachite green onto *elaeagnus angustifolia* seeds fitted well with the Langmuir isotherm model. The adsorption dye dosage capacities for *elaeagnus angustifolia* seeds by Langmuir isotherm were found 28,33 mg.g⁻¹. The equilibrium time was found to be 60 min. for 100 mg.L⁻¹ dye concentrations. The rates of adsorption were found to conform to pseudo-second-order kinetics. Gibbs free energy 3172,19 J, Enthalpy 6396 J.mol⁻¹ and entropy 10,72 J. K⁻¹.mol⁻¹ were determined. Results indicated that *elaeagnus angustifolia* seeds could be used to remove malachite green dye from contaminated.

Key Words: Adsorption, Malachite green, *Elaeagnus angustifolia* seed, Formaldehyde, Isotherm

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil endüstrisi atık suları farklı safsızlıkları (organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar) içeren ve değişik pH'larda çevreye verilen arıtım gerektiren atık sulardır. Tekstil endüstrisi atık sularının içerdikleri boyarmaddeler sebebiyle ışık geçirgenliği azalmaktadır. Bu durum su ortamında yaşayan bitkilerin fotosentez işlemini ve dolayısıyla oksijen üretimini etkilemektedir. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmadan çevreye verilmesi hem insan hem de ekosistemi tehdit etmektedir (Erkut, 2008).

Organik veya biyolojik esaslı olarak ayrılabilen atıklar ve boyarmaddeler çevredeki sulara verildiğinde bakterilerin hücumuna maruz kalmaktadır. Bakteriler bu organik yapıları ayrıştırırken sudaki canlıların yaşam kaynağı olan suda çözünmüş oksijeni kullanırlar. Böylece sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalmış olur. Su ortamında olması gereken mikrobiyolojik yaşamın büyük bir kısmı suda çözünmüş oksijene ihtiyaç duyulmaktadır. Su yataklarına atılan organik yapıları maddelerin fazla olması durumunda suda çözünmüş oksijenin hepsi kullanılır. Böylece su ortamı canlılar için oksijensiz bir ortam olabilir. Bu durumda sudaki canlıların ekolojik dengesi bozulur ve canlı hayatı büyük oranda zarar görür (Duran ve ark., 2011).

Atık suların arıtılması işleminde genellikle kimyasal ve biyolojik arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Bu teknolojiler kullanılarak temizlenmiş suyun kalitesinin yükseltilmesinde adsorbent kullanımı uzun süreden beri bilinmekte ve sulardaki kirlilik miktarının ve kirletici madde sayısının hızla çoğalmasına bağlı olarak yeni arıtım teknolojilerine ve tekrar kullanılabilir adsorbentlere olan ihtiyaç artmaktadır. Adsorbent olarak ucuz ve tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonun kullanımı önemli bir yere sahiptir (Tantekin, 2006). Literatürde düşük maliyetli çok sayıda adsorbent mevcuttur. Bunlar prinç kabuğu (Vadivelan ve Kumar, 2005), buğday kabuğu (Bulut ve Aydın, 2006), sarımsak yaprağı (Hameed ve Ahmad, 2009), buğday sapı (Batzias ve Sidiras, 2007), hurma çekirdeği (Banat ve ark., 2003), ceviz kabuğu (Ansari ve Mosayebzadeh, 2010), muz ve portakal kabuğu (Annadurai ve ark., 2002), kahve atığı (Oliveria ve ark., 2008) gibi tarımsal ve endüstriyel atıklar örnek verilebilir.

İğde kızılıcağa benzeyen, tadı mayhoş, içi beyaz un gibi olan bir yemıştır. C vitamini açısından oldukça zengindir. İğde; vücuda kuvvet verir, soğuk algınlığı ve grip te etkilidir, öksürüğü ve ishali keser, kusmayı önler, bağırsak bozukluklarına ve idrar zorluğuna iyi gelir, böbreklere faydalıdır, egzama şikâyetlerini azaltır (Anonim, 2013).

İğde bitkisi Türkiye'nin her yerinde tüm iklim şartlarında ve tüm toprak tiplerinde yetiştirilebilen ve aynı zamanda sanayi ve trafik kaynaklı kirli havaya da dayanıklı bir bitki türüdür. Kuraklığa dayanıklılığı sebebiyle pek çok türü erozyonla mücadelede kullanılmaktadır. Böbrek ve bağırsak rahatsızlıklarında etkili olduğu bilinmektedir (Anonim2, 2013).

Bu çalışmada formaldehit ile muamele edilerek renk immobilizasyonu gerçekleştirilen iğde çekirdeklerinin sulu çözeltiden malahit yeşili boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği incelenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Yöntem (Method)

Bu çalışmada boya ve ilaç endüstrisinde kullanılan malahit yeşilinin iğde çekirdeği kullanılarak adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmanın başlangıcında iğde çekirdekleri öğütülerek (Retsch SR300) partikül boyutlarına göre sınıflandırılmıştır (Retsch AS200). İğde çekirdekleri renk immobilizasyonu ve suda çözünen maddeleri uzaklaştırılması için %1'lik formaldehit çözeltisi kullanılarak 1:5 oranında (iğde çekirdeği:formaldehit; w/v) 24 saat süreyle bekletilmiştir. Ardından iğde çekirdekleri süzme işlemiyle ayrılmış ve ortamdaki formaldehitin giderilmesi için sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan iğde çekirdekleri 80 °C'de 24 saat kurutulmalarının ardından adsorpsiyon deneylerinde kullanılmaları için kapalı kaplara alınmıştır (Saka ve Şahin, 2011).

Adsorpsiyon deneylerinde çözelti pH'ı (2, 4, 6, 8, 10), işlem süresi (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 dk.), boyarmadde konsantrasyonu (50, 75, 100, 150 mg.L⁻¹) adsorbent miktarı (0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g) ve işlem sıcaklığı (25, 30, 40, 50 °C) parametrelerin etkileri ayrı ayrı belirlenmiştir. Çalışmalara çözelti pH'nın etkisinin incelenmesi ile başlanmış, pH ayarlanmaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak yapılmıştır. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi UV-Vis spektrofotometre cihazı (Hitachi U-0080D) ile 616 nm dalga boyunda ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

C_i ve C_e sırasıyla malahit yeşili boyarmaddesi başlangıç ve denge konsantrasyonları olmak üzere adsorplanan boyarmadde yüzdesi (%R) aşağıdaki eşitlik 1 ile belirlenmiştir (Saka ve Şahin, 2011).

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

Kullanılan adsorbentin adsorplama kapasitesi ise Eşitlik 2 yardımıyla belirlenmiştir (Saka ve Şahin, 2011)

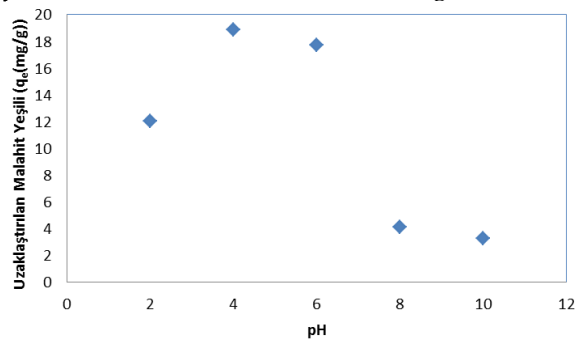
$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M} V \quad 2$$

Eşitlik 2'de verilen V terimi çözelti hacmi (L), M terimi kullanılan adsorbent miktarı (g) ve q_e terimi adsorbentin adsorplama kapasitesini (mg.g^{-1}) vermektedir.

BULGULAR (RESULTS)

pH Etkisi (The effect of pH)

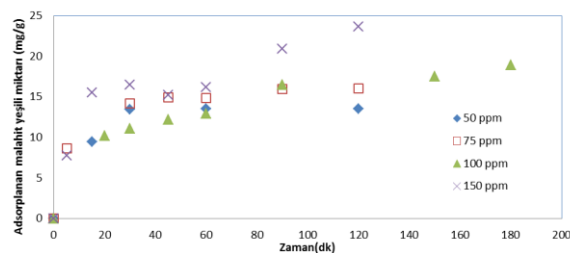
Çözelti pH'nın malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği çalışmalar 100 mg.L^{-1} boyarmadde başlangıç konsantrasyonu ve $30 \text{ }^\circ\text{C}$ işlem sıcaklığı için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verildiği gibidir. Artan çözelti pH'ı ile birlikte boyarmadde adsorpsiyonunun azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemelen ortamdaki OH^- iyonu fazlalığı ve boyarmaddenin katyonik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bazı pH'larda ortamdaki fazla OH^- iyonunun katyonik yapıdaki boyarmadde ile kompleks oluşturup adsorpsiyonu azalttığı düşünülmektedir. pH 4'den küçük olduğu durum için adsorpsiyonun azaldığı da görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni pH azaldığında adsorbentin negatif yük bölgeleri azalmakta ve yüzeydeki pozitif yük bölgeleri artmakta olup katyonik yapıdaki boyar maddenin itilmesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 1. İmmobilize edilmiş iğde çekirdeği ile malahit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi (sıcaklık $30 \text{ }^\circ\text{C}$, süre 180 dk., adsorbent miktarı $0,3 \text{ g}/200 \text{ ml}$; karıştırma 150 rpm) (The effect of pH on adsorption of malachite green by formaldehyde-treated *elaegnis angustifolia* seeds (conditions: temperature $30 \text{ }^\circ\text{C}$, contact time 180 min., and adsorbent dosage $0,3 \text{ g}/200 \text{ ml}$))

Çözeltinin Başlangıç Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Adsorpsiyon İşlemi Üzerine Etkisi (The effect of contact time and initial concentration upon the adsorption process)

Kinetik deneylerin başlangıcı için konsantrasyonun dengeye gelmesi için geçen süre belirlenmiş ve malahit yeşili için elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi adsorplanan boyarmadde miktarı (mg.g^{-1}) 60. dakikaya kadar zamanla artmakta, sonrasında ise sabitlenmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg.L^{-1} den 150 mg.L^{-1} 'e artırılırken dengedeki adsorplanan boyarmadde miktarı $13,51 \text{ mg.g}^{-1}$ dan $23,67 \text{ mg.g}^{-1}$ 'a yükselmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç, boyarmadde adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

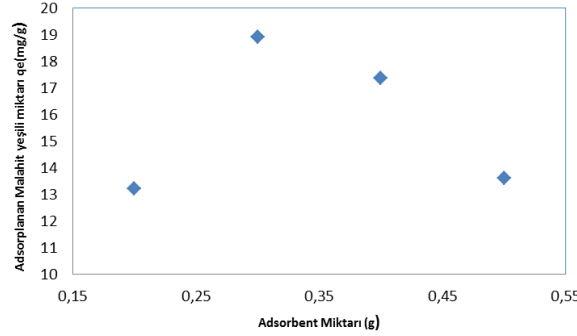


Şekil 2. Adsorpsiyon kinetiği üzerine malahit yeşili başlangıç konsantrasyonunun etkisi (pH 4, sıcaklık $30 \text{ }^\circ\text{C}$, süre 180 dk., adsorbent miktarı $0,3 \text{ g}$ karıştırma hızı 150 rpm) (the effect of initial concentration on

malachite green the adsorption kinetics(conditions: pH 4, temperature 30 °C, contact time 180 min., and adsorbent dosage 0,3 g agitation rate 150 rpm)

Adsorpsiyon Kinetiğine Adsorbent Miktarının Etkisi (The effect of adsorbent dosage on adsorption kinetics)

Şekil 3’de denge durumunda uzaklaştırılan boyarmadde miktarının q_e (mg.g^{-1}), adsorbent miktarı ile değişimi verilmektedir. Elde edilen veriler, en yüksek boyarmadde adsorpsiyonunun adsorbent miktarının 0,3 g olması durumunda 18,9 mg.g^{-1} olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3. Malahit yeşilinin immobilize edilmiş iğde çekirdeği ile adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi. (pH 4, sıcaklık 30 °C, süre 180 dk., çözelti konsantrasyonu 100 mg.L^{-1} , 200ml; karıştırma 150 rpm)
(The effect of adsorbent dosage on malachite green by formaldehyde-treated elaeagnus angustifolia seeds(conditions: pH 4, temperature 30 °C, contact time 180 min., concentration 100 mg.L^{-1} , 200ml and agitation rate 150 rpm))

Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları (Adsorption Kinetics studies)

Adsorpsiyon kinetiği, adsorplanan boyarmadde miktarı yardımıyla belirlenmiştir. Adsorpsiyon dinamiğini daha iyi anlamak için birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller incelenmiştir.

Birinci dereceden kinetik modellenmesi Eşitlik 3 kullanılarak yapılmıştır(Kannan ve Sundaram, 2001);

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_1} + \frac{k_1}{q_1} \frac{1}{t} \quad 3$$

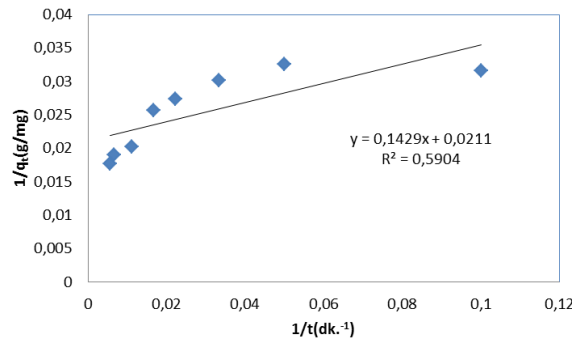
Eşitlik 3’de verilen q_1 ve q_t sırasıyla dengede ve herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarını mg.g^{-1} ; k_1 birinci dereceden adsorpsiyon için hız sabitini (dk^{-1}) vermektedir.

İkinci dereceden kinetik model uygulanması Eşitlik 4 yardımıyla yapılmıştır(Ho ve Mckay, 1998);

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad 4$$

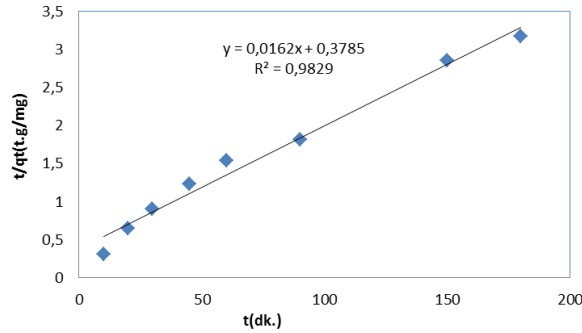
Eşitlik 4’de yer alan q_2 (mg.g^{-1}) terimi ikinci derece adsorpsiyon modellenmesi için boyarmaddenin maksimum adsorplanan miktarını ve k_2 ise ikinci derece denge için hız sabitini göstermektedir ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$). k_1 değeri, $(1/q_t)-(1/t)$ ye karşı grafiğinin eğiminden hesaplanır(Şekil 4). k_2 ve q_2 nin değerleri, $(t/q_t)-t$ ye karşı grafiği çizilerek eğim ve kayımdan hesaplanır (Şekil 5).

Birinci ve ikinci dereceden kinetik modellere ait kinetik parametrelerin değişimi Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 4. Malahit yeşilinin immobilize edilmiş iğde çekirdeği ile adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modeli grafiği (pH 4, sıcaklık 30 °C, süre 180 dk., çözelti konsantrasyonu 100 mg/L , 200ml; karıştırma 150 rpm, adsorbent miktarı 0,3 g) (Pseudo-first-order kinetic plot for the adsorption of malachite

green onto formaldehyde-treated elaeagnus angustifolia seeds(conditions: pH 4, temperature 30 °C, contact time 180 min., concentration 100mg/L 200ml, agitation rate 150 rpm, adsorbent dosage 0,3 g)



Şekil 5. Malahit yeşili boyarmaddesi adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafiği (pH 4, sıcaklık 30 °C, süre 180 dk., çözelti konsantrasyonu 100mg.L⁻¹,200ml; karıştırma 150 rpm, adsorbent miktarı 0,3 g) (Pseudo-second-order kinetic plot for the adsorption of malachite green (conditions: pH 4, temperature 30 °C, contact time 180 min., concentration 100mg/L 200ml, agitation rate 150 rpm, adsorbent dosage 0,3 g))

Tablo 1. Malahit yeşilinin adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler
(The kinetics parameters for the adsorption of malachite green)

Birinci derece	Değerler	İkinci derece	Değerler
k ₁ (dk. ⁻¹)	6,772512	k ₂ (g.mg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	6,93x10 ⁻⁴
q ₁ (mg.g ⁻¹)	47,39336	q ₂ (mg.g ⁻¹)	61,7284
R ₁ ²	0,5904	R ₁ ²	0,9829

Şekil 4, Şekil 5 ve Tablo 1’den görüleceği gibi malahit yeşilinin immobilize edilmiş iğde çekirdeği ile adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden bir reaksiyon ile gerçekleşmektedir. İkinci dereceye göre hız sabiti 6,93x10⁻⁴ g.mg⁻¹.dk⁻¹, maksimum adsorplanan boyarmadde miktarı ise 61,73 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon İzoterm Modelleri (Adsorption isotherm models)

Dengeye erişildiği durumdaki adsorpsiyon verilerinin analizi, adsorpsiyon işleminin optimizasyonu için önemlidir. Bu amaçla farklı çalışmalarda elde edilen veriler kullanılarak, adsorpsiyonun ne şekilde değiştiği farklı adsorpsiyon izotermeleri yardımıyla (Langmuir ve Freundlich izotermeleri) incelenmiştir. Langmuir izoterm modelinin deney verilerine daha iyi uyduğu korelasyon sayısının yüksek değeriyle (R²=0,9997) ile tespit edilmiştir.

Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyonun adsorbent yüzeyinde homojen bir şekilde oluştuğu kabul edilir. Aynı şekilde adsorpsiyonun tek tabaka şeklinde gerçekleştiği de kabul edilir. Immobilize edilmiş iğde çekirdeği ile malahit yeşili boyarmaddesi adsorpsiyonunun denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uygulanması Eşitlik 5 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.(Adamson, 1960).

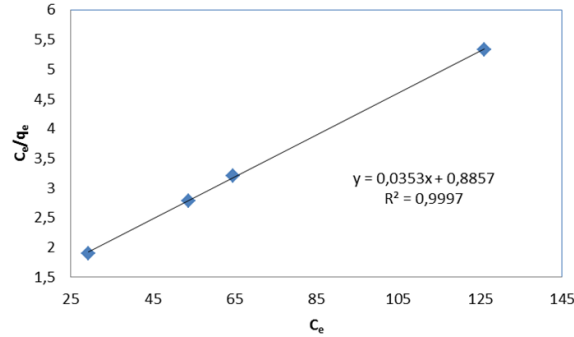
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad 5$$

q_e adsorbent tarafından adsorplanan boyarmadde miktarı(mg.g⁻¹); C_e dengedeki boyarmadde konsantrasyonu(mg.L⁻¹); q_{max} adsorbentin tek tabakadaki adsorplama kapasitesi(mg.g⁻¹) ve K_L Langmuir izoterm sabitidir(L.mg⁻¹). C_e/q_e nin C_e’ye karşı değişim grafiğinin eğim ve kayım değerinden K_L ve q_{max} bulunur (Şekil 6). Bulunan değerler Tablo 2 de verilmiştir.

Langmuir izoterm bir diğer karakteristik parametresi ayırma faktörü diye adlandırılan boyutsuz R_L değeridir ve Eşitlik 6 kullanılarak hesaplanır (Weber ve Charkrovort, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad 6$$

C_0 malahit yeşili boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonunu (mg.L^{-1}) ve K_L ise Langmuir izoterm sabitini (L.mg^{-1}) temsil etmektedir.

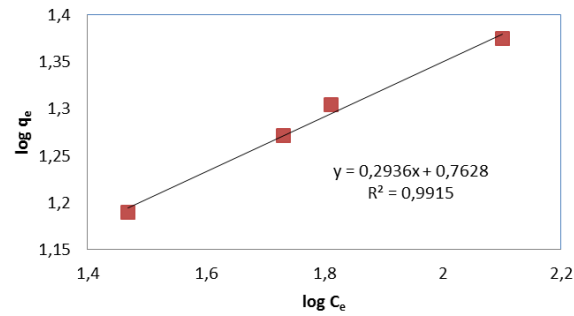


Şekil 6. Malahit yeşili boyarmaddesi adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği (Langmuir isotherm curve for adsorption of malachite green)

Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyonun heterojen olduğu ve adsorpsiyon enerjisinin farklı bölgelerde olduğu kabul edilir (Karagöz ve ark. 2008). Malahit yeşili boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait denge verilerinin Freundlich izoterm modeli ile temsil edilebilirliği Eşitlik 7 kullanılarak incelenmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 7$$

q_e , adsorbent tarafından adsorplanan boyarmadde miktarını (mg.g^{-1}); C_e dengedeki boyarmadde konsantrasyonunu (mg.L^{-1}); K_f (L.g^{-1}) ve n Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'e karşı grafiği çizilerek eğim ve kayım değerleri yardımıyla K_f ve n bulunur (Şekil 7). Bulunan değerler Tablo 2 de verilmiştir.



Şekil 7. Malahit yeşili boyarmaddesinin adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği (Freundlich isotherm curve for adsorption of malachite green)

Tablo 2. Adsorplanan malahit yeşili boyarmaddesinin izoterm parametreleri (isotherm parameters for adsorption of malachite green)

Langmuir İzotermi	Değerler	Freundlich izotermi	Değerler
$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	28,3286119	K_f	2,145305568
$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,039855482	n	3,40599455
R_L	0,20057975	R^2	0,9915
R^2	0,9997		

Tablo 2'den de görüleceği gibi Langmuir izotermine ait korelasyon katsayısının Freundlich izotermine ait korelasyon katsayısından daha büyük olmasından dolayı adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermi ile daha iyi ifade edilebilirliği olduğu tespit edilmiştir. Tablo 2'den görüleceği gibi immobilize edilmiş

İğde çekirdeğinin tek tabakada 28,32 mg.g⁻¹ malahit yeşili boyarmadde adsorplamaktadır. Langmuir ayırma faktörü 0,2 olduğundan dolayı malahit yeşili boyarmaddesinin, immobilize edilmiş iğde çekirdeği kullanılarak çözelti ortamından uzaklaştırılmasının uygun olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon Termodinamiği (Adsorption Thermodynamics)

Adsorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler; Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Karagöz ve ark., 2008);

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad 8$$

R ideal gaz sabiti (8,314 j.mol⁻¹.K⁻¹) ve T sıcaklık (K) olmak üzere K_L olmak değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

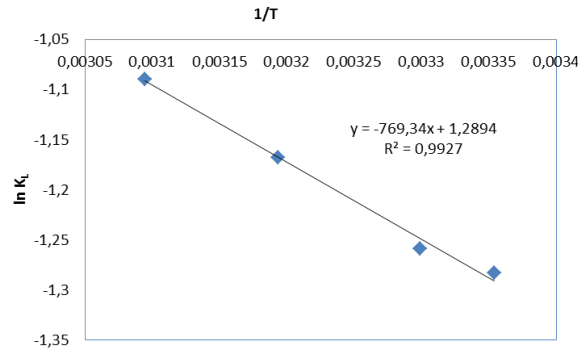
$$K_L = \frac{q_e}{c_e} \quad 9$$

q_e ve C_e sırasıyla adsorbent tarafından adsorblanan boyarmadde miktarı (mg.g⁻¹) ve dengedeki boyarmadde konsantrasyonunu(mg.L⁻¹) göstermektedir. Her bir sıcaklık için Gibbs serbest enerjisi hesaplanmış olup sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır;

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad 10$$

$\ln K_L$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilerek eğim ve kayım değerleri yardımıyla entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri bulunmuştur (Şekil 8). Bulunan değerler Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 8. Malahit yeşili boyarmaddesi adsorpsiyonu için termodinamik parametreler için $\ln K_L$ 'nin $1/T$ karşı grafiği (the plot of $\ln K_L$ vs. $1/T$ for estimation of the thermodynamic parameters for the adsorption of Malachite green)

Tablo 3: Malahit yeşilinin immobilize edilmiş iğde çekirdeği ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler (The thermodynamic parameters for the adsorption of malachite green onto formaldehyde-treated elaeagnus angustifolia seeds)

Sıcaklık(K)	ΔG^0 (j mol ⁻¹)	ΔH^0 (j mol ⁻¹)	ΔS^0 (j K ⁻¹ mol ⁻¹)
298,15	3180		
303,15	3172	6396	10,72
313,15	3039		
323,15	2926		

Tablo 3 ten görüleceği gibi sulu çözeltiden malahit yeşilinin immobilize edilmiş iğde çekirdeği tarafından uzaklaştırılması endotermik reaksiyon ile gerçekleşmektedir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

- Formaldehit ile immobilize edilmiş iğde çekirdeğinin adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltiden malahit yeşili boyarmaddesinin uzaklaştırılabileceğinin incelendiği bu çalışmada, uzaklaştırılan boyarmadde miktarının zamanla ve boyarmadde konsantrasyonuyla arttığı tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden reaksiyon ile ifade edildiği tespit edilmiş olup, malahit yeşili boyarmaddesinin maksimum adsorpsiyonu 61 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

- Deneysel verilerinin Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermine göre adsorbent tek tabakada adsorpladığı malahit yeşili miktarının $28,32 \text{ mg.g}^{-1}$ değerinde olduğu tespit edilmiştir.
- İğde çekirdeği, ucuz ve kolay elde edilebilirliği nedeniyle boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılan ucuz adsorbentlere bir alternatif olabilecek niteliktedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Adamson, A.W., 1960. "Physical Chemistry of Surface. "Interscience Publication" New York
- Annadurai, G., Juang, R., S., Lee, D.-J., 2002. "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions" J. Hazard. Mater. 92, 263–274.
- Anonim, www.f2e2-ogretmen.com/in-service/seminer_calistaylar/igde%20T2.pdf (Ziyaret Tarihi:03.02.2013)
- Anonim2, www.bitkilervesaglik.com/tag/igde-meyvesinin-faydalari/(Ziyaret Tarihi:03.03.2013)
- Ansari, R. and Mosayebzadeh, Z., 2010 "Removal of basic dyemethylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole" J. Iran. Chem. Soc. 7 (2), 339–350.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Makhadmeh, L., 2003. "Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters" Process Biochem. 39, 193–202.
- Batzias, F.A., Sidiras, D.K., 2007. "Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems" Bioresour. Technol. 98, 1208–1217.
- Bulut, Y. and Aydın, H., 2006 "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells" Desalination, 194, 259-267.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Senturk, H.B., 2011 "Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (Prunus dulcis) as a low cost adsorbent", Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (5), 2136–2147.
- Erkut, E., 2008 " Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi" Anadolu Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., 2009. "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass" J. Hazard. Mater. 164, 870–875.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood" Process Safety Environ. Protec., 76, 183–191
- Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001." Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: A comparative study" Dyes Pigments, 51, 25–40.
- Karagoz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., 2008 "Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption" Bioresource Technology, 99, 6214–6222.
- Oliveira, L., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha, S.D.F., 2008. "Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters" J. Hazard. Mater. 155, 507-512.
- Saka, C. and Şahin, Ö., 2011 "Removal of methylene blue from aqueous solutions by using cold plasma and formaldehyde treated onion skins" Coloration Technology. 127, 246-255.
- Tantekin, T., 2006, Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan çeşitli boyaların atık kaysıdan elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi, İnönü Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Vadivelan, V. and Kumar, K.V., 2005. "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk" J. Colloid Interf. Sci., 286, 90–100.
- Weber, T.W., Chakravorti, P.K., 1974. "Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbent" J. Am. Inst. Chem. Engrs. 20, 228–252.