

**PİRİNÇ KABUĞU VE PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ
KULLANILARAK SULU ORTAMDAN KATYONİK
BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

Elif BAYRAK

**Y. Lisans Tezi
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR**

**2008
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

PİRİNÇ KABUĞU VE PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ KULLANILARAK
SULU ORTAMDAN KATYONİK BOYAR MADDE
ADSORPSİYONU

Elif BAYRAK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2008

Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Filiz Nuran ACAR danışmanlığında, Elif BAYRAK tarafından hazırlanan bu çalışma 14/04/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Avni ÇAKICI

İmza :

Üye: Yrd. Doç. Filiz Nuran ACAR

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Saliha ERENTÜRK

İmza :

Yukarıdaki Sonucu onaylıyorum

(İmza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y.Lisans Tezi

PIRİNÇ KABUĞU VE PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ KULLANILARAK SULU ORTAMDAN KATYONİK BOYAR MADDE ADSORPSİYONU

Elif BAYRAK

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR

Bu çalışmada, farklı temas zamanlarında, pH, sıcaklık, adsorbent dozu ve başlangıçtaki boya konsantrasyonu değerlerinde sulu solüsyonlardan Basic Blue 9 (BB9) ve Basic Yellow 51'in (BY51) pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılarak ayrılması incelenmiştir. RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51, ve RHA-BY51 için adsorpsiyon işleminin denge zamanı, her biri için ayrı ayrı olarak dakika 120, 80 dakika ve 140, 120 dakikadır. Adsorpsiyon izotermeleri Langmuir ve Freundlich modelleri aracılığıyla tanımlanmıştır. Denge verileri Langmuir ve Freundlich modeline yerleştirilmiştir ancak bu çalışmada denge değerlerinin tüm süreç için Langmuir izoterm denkliği ile temsil edildiği görülmüştür. RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51, ve RHA-BY51'in oda sıcaklığındaki (22 °C'de) tek-tabaka adsorpsiyon kapasitesi 53.48 mg/g, 60.60 mg/g, 38.76 mg/g ve 49.01 mg/g dir. Adsorpsiyon, “birinci mertebe” (Lagergren) ve “ikinci mertebe” (Ho) kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir ve adsorpsiyon kinetiklerinin tüm adsorpsiyon süreci boyunca ikinci mertebe kinetik modelini takip ettiği anlaşılmıştır. RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51 ve RHA-BY51 için, Langmuir izoterm eşitliğine dayanarak, adsorpsiyon için tek-kademeli kesikli adsorber tasarımı yapılmıştır.

2008, 75 Sayfa

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Boyar madde, Renk Parametresi

ABSTRACT

Ms Thesis

THE ADSORPTION OF CATIONIC DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH RICE HUSK AND RICE HUSK ASH

Elif BAYRAK

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asist. Prof. Filiz Nuran ACAR

The use of rice husk (RH) and rice husk ash (RHA) for the removal of Basic Blue 9 (BB9) and Basic Yellow 51 (BY51) from aqueous solutions at different contact times, pH, temperature, adsorbent doses and initial dye concentration were investigated in this study. The equilibrium time of the adsorption processes for RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51, and RHA-BY51 are 120 min, 80 min, 140 min and 120 min., respectively. The adsorption isotherms were described by means of the Langmuir and Freundlich models. Equilibrium data were fitted to the Langmuir and Freundlich model but the equilibrium data were found to be represented by the Langmuir isotherm equation for all process in this study. The monolayer adsorption capacity of RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51, and RHA-BY51 are 53.48 mg/g, 60.60 mg/g, 38.76 mg/g and 49.01 mg/g, at room temperature (22°C). The adsorption was analysed using pseudo first order (Lagergren) and pseudo second order (Ho) kinetic models and the adsorption kinetics were found to follow a pseudo second order kinetic model for all adsorption processes. A single-stage batch adsorber design of adsorption has been studied based on the Langmuir isotherm equation for RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51, and RHA-BY51

2008, 75 pages

Keyword: Adsorption, Dyes, Colour Parameters

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca benden sabrını, emeğini, vaktini, desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmamın yönetimini üstlenen, deneysel çalışmaları beraber yürüttüğüm; değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve derslerle ilgili tüm konularda benimle bilgilerini paylasan, yaydığı pozitif enerji ve dostluk duygusuyla mükemmel bir çalışma ortamı sağlayan Sayın Arş. Gör. Zeynep EREN'e teşekkür ederim.

Tüm imkânlarından yararlandığım ve mezunu olmaktan her zaman gurur duyduğum Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri ve personeline de teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında ve sonlandırılmasında gerekli anlayışı gösteren Bayburt Belediyesi, Belediye Başkanı Sayın Bekir ÇETİN'e de ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın tüm evrelerinde olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim boyunca da bana maddi manevi desteğini esirgemeyen ve desteklerine ömrüm boyunca ihtiyaç duyacağım değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Elif BAYRAK

Mayıs, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ veya TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boya ve boyar maddelerin tanımı.....	3
2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	4
2.1.2.a. Suda çözünen boyar maddeler	4
2.1.2.b. Suda çözünmeyen boyar maddeler	4
2.1.2.c. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler	5
2.2. Atık sulardan boyar madde giderimi ile ilgili yapılmış çalışmalar.....	6
2.3. Adsorpsiyon.....	10
2.3.1. Adsorpsiyon teorisi	10
2.3.2. Adsorpsiyon izotermi.....	12
2.3.2.1. Langmuir izotermi.....	12
2.3.2.2. Freundlich izotermi	14
2.3.3. Adsorpsiyon Mekanizması.....	15
2.3.4. Adsorpsiyon kinetiği	16
2.3.4.1. Lagergren modeli (yalancı birinci derece kinetiği).....	16
2.3.4.a. Ho Modeli (Yalancı İkinci Derece Kinetiği)	18
2.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	19
2.4. Adsorpsiyonla boyar madde giderimi ile ilgili önceki çalışmalar	21
3. MATERYAL ve METOD.....	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Adsorbat (boyar madde).....	25

3.1.2. Adsorbent (pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü).....	25
3.1.3. Çalışmada kullanılan deney ekipmanları	27
3.2. Metot.....	28
3.2.1. Adsorbatların (boyar maddelerin) hazırlanması	28
3.2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.2.3. Adsorbentlerin hazırlanması.....	29
3.2.3.1. pirinç kabuğunun hazırlanması.....	29
3.2.3.2. Pirinç kabuğu külünün hazırlanması.....	30
3.2.4. Adsorpsiyon çalışmaları.....	30
3.2.5. Analiz yöntemleri.....	31
3.3. Sulu ortamdan uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanması	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	33
4.1. Adsorbent Dozunun Etkisi	33
4.2. Çalışma süresi ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	36
4.3. Adsorpsiyon izotermi.....	40
4.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	40
4.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	45
4.4. pH'nın etkisi	48
4.5. Sıcaklığın etkisi	53
4.6. Tek kademeli kesikli adsorpsiyon reaktörü dizaynı	59
4.7. Adsorpsiyon kinetiği.....	64
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
EKLER.....	
EK 1	
ÖZGEÇMİŞ.....	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	: Deneysel sabit
BB9	: Basic Blue
BY51	: Basic Yellow
C_0	: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Denge anında çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
dak	: Dakika
g	: Gram
h	: Sorpsiyon hız sabiti (mg/gdak)
h	: Sorpsiyon hız sabiti
K°	: Kelvin
k_1	: Lagergren kinetik hız sabiti (dak^{-1}),
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g mg /saat)
K_c	: Denge sabiti
k_d	: Desorpsiyon hız sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi
L	: Litre
M	: Adsorplayıcının kütlesi (g/L)
mg	: Miligram
N	: Adsorpsiyon şiddeti ($n>1$)
q	: t anında adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/g).
q_e	: Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)
q_e	: Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)
q_e	: Denge de adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
q_{e2}	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_{\max}	: Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde) adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder
R =	: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

R^2	: Rekreasyon Sabiti
R_L	: Langmiur İzotermi temel karakteristikleri Ayırma faktörü
t	: Adsorpsiyon süresi (dak)
T	: Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	: Kullanılan çözelti hacmi (L)
V	: Litre
W	: Kullanılan adsorbentin miktarı (g)
X	: Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L)
X_e	: Denge anında giderilmiş olan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
ΔG^0	: Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH^0	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0	: Entropi değişimi (kJ/mol K)
λ_{max}	: Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli	13
Şekil 2.2.	Freundlich izoterminin lineerize şekli	15
Şekil 2.3.	Lagergren modeli (yalancı birinci derece kinetiği) denklemi kullanılarak elde edilen $\log(q_e - q)$ 'nun zamana karşı grafiği	31
Şekil 2.4.	Ho modeli (yalancı ikinci derece kinetiği) kullanılarak elde edilen denklemin lineerize edilmiş hali	19
Şekil 2.5.	$\ln K^{\circ}C$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiği	21
Şekil 3.1.	Pirinç Kabuğuna ait SEM görüntüleri	26
Şekil 3.2.	Pirinç kabuğu külüne ait SEM görüntüsü (Ün 2007)	27
Şekil 3.3.	Pirinç kabuğunun hazırlanmış hali	33
Şekil 3.4.	Pirinç kabuğu külünün hazırlanmış hali	30
Şekil 4.1.	BB9-Pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü sisteminde adsorbent dozuna karşı adsorplanan boyar madde konsantrasyonu ($C_0=50$ mg/L, $22^{\circ}C$, doğal pH).....	34
Şekil 4.2.	BY51-Pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü sisteminde adsorbent dozuna karşı adsorplanan boyar madde konsantrasyonu ($C_0=50$ mg/L, $22^{\circ}C$, doğal pH) pirinç kabuğu külü sistemlerinin denge zamanındaki adsorpsiyon verimleri ($C_0=50$ mg/L, $M=1.25$ g/L, $22^{\circ}C$, doğal pH).	35
Şekil 4.3.	BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51	36
Şekil 4.4.	Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BB9-pirinç kabuğu sistemi $M=1.25$ g/L, $22^{\circ}C$, doğal pH)	37
Şekil 4.5.	Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BB9-pirinç kabuğu külü sistemi $M=1.25$ g/L, $22^{\circ}C$, doğal pH)	38
Şekil 4.6.	Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BY51-pirinç kabuğu sistemi $M=1.25$ g/L, $22^{\circ}C$, doğal pH)	38

Şekil 4.7. Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BY51-pirinç kabuğu külü sistemi $M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH)	39
Şekil 4.8. BB9-Pirinç Kabuğu Langmuir adsorpsiyon izotermi ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH).....	41
Şekil 4.9. BB9-Pirinç Kabuğu Külü Langmuir adsorpsiyon izotermi ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH).....	41
Şekil 4.10. BY51-Pirinç Kabuğu Langmuir adsorpsiyon izotermi ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH).....	42
Şekil 4.11. BY51-Pirinç Kabuğu Külü Langmuir adsorpsiyon izotermi ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH).....	42
Şekil 4.12. BB9-Pirinç kabuğu, Freundlich adsorpsiyon izotermi ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH).....	45
Şekil 4.13. BB9-pirinç kabuğu külü, Freundlich adsorpsiyon izotermi ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH).....	46
Şekil 4.14. BY51-pirinç kabuğu, Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmış hali ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH)	46
Şekil 4.15. BY51-pirinç kabuğu külü, Freundlich adsorpsiyon izotermi ($M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH).....	47
Şekil 4.16. pH ile ilgili deneylerden elde edilen sonuçlar (BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, $T=22^{\circ}\text{C}$, $M=0,5$ g/L, $\text{Co}=50$ g/L)	49
Şekil 4.17. pH ile ilgili deneylerden elde edilen sonuçlar (BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü, $T=22^{\circ}\text{C}$ $M=0,5$ g/L, $\text{Co}=50$ g/L,)	50
Şekil 4.18. BB9-pirinç Kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü sistemlerinin denge zamanındaki adsorpsiyon verimleri ($\text{Co}=50$ mg/L, $M= 0.5$ g/L, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8$ 'de).....	53
Şekil 4.19. qe nin sıcaklıkla değişimi (BB9-pirinç kabuğu ve BB9-pirinç kabuğu külü sistemleri ($M=1.25$ g/L, $\text{Co}=50$ g/L, doğal pH)	54
Şekil 4.20. qe nin sıcaklıkla değişimi BY51-pirinç kabuğu ve BY51-pirinç kabuğu külü sistemleri ($M=1.25$ g/L, $\text{Co}=50$ g/L, doğal pH).....	54
Şekil 4.21. BB9-PK için $1/T$ ye karşı $\ln K$ grafiği ($\text{Co}=50$ mg/l, $M=1.25$ g/L, doğal pH)	56

Şekil 4.22. BB9-Pirinç Kabuğu Külü için 1/T ye karşı In K grafiği (Co=50 mg/l, M=1.25 g/L, doğal pH)	56
Şekil 4.23. BY51-Pirinç Kabuğu için 1/T ye karşı In K grafiği (Co=50 mg/l, M=1.25 g/L, doğal pH)	57
Şekil 4.24. BY51-Pirinç Kabuğu Külü için 1/T ye karşı In K grafiği (Co=50 mg/l, M=1.25 g/L, doğal pH)	57
Şekil 4.25. Tek kademeli kesikli adsorber (Vadivelan 2005).....	59
Şekil 4.26. BB9- pirinç kabuğu sistemine ait farklı BB9 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi.....	61
Şekil 4.27. BB9- pirinç kabuğu külü sistemine ait farklı BB9 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi.....	62
Şekil 4.28. BY51- pirinç kabuğu sistemine ait farklı BY51 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi.....	62
Şekil 4.29. BY51- pirinç kabuğu külü sistemine ait farklı BY51 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi.....	63
Şekil 4.30. BB9- Pirinç Kabuğu Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	64
Şekil 4.31. BB9- Pirinç Kabuğu Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli.....	65
Şekil 4.32. yalancı birinci derece kinetiğine göre hesaplanan qe değerleri ile deneysel qe değerleri arasındaki ilişki (BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü).....	67
Şekil 4.33. yalancı ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan qe değerleri ile deneysel qe değerleri arasındaki ilişki (BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü)	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sulu ortamdan boyar madde gideriminde kullanılan proseslere ait bazı çalışmaların sonuçları.....	7
Çizelge 3.1. Çalışmalarda Kullanılan Boyar Maddeler	25
Çizelge 3.2. Pirinç kabuğu külünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Yıldız 2007).....	27
Çizelge 4.1. Farklı adsorbent dozları için adsorpsiyon verimleri (BB9-pirinç Kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü, Co=50 mg/L, 22°C, doğal pH)	34
Çizelge 4.2. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları ve farklı adsorbentler için hesaplanan denge kapasiteleri ve adsorpsiyon verimleri (22°C, doğal pH).....	40
Çizelge 4.3. BB9- Pirinç kabuğu, BB9- Pirinç kabuğu külü, BY51-Pirinç kabuğu, BY51- Pirinç kabuğu külü sistemlerine ait Langmuir izoterm sabitleri ..	43
Çizelge 4.4. Farklı adsorbentler ile Metilen Blue adsorpsiyonu için Langmuir İzoterminden elde edilen q_{max} değerlerinin kıyaslanması	44
Çizelge 4.5. RL ayırma faktörü değerleri adsorpsiyonundan elde edilen Freundlich izoterm sabitleri (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)	44
Çizelge 4.6. Pirinç kabuğu külü ve pirinç kabuğu adsorplayıcılarına boyar maddelerin	47
Çizelge 4.7. pH ile ilgili deneysel sonuçlar.....	51
Çizelge 4.8. qe nin sıcaklıkla değişimi	55
Çizelge 4.9. Sıcaklık deneylerinden elde edilen termodinamik sonuçlar (BB9- pirinç kabuğu, BB9- pirinç kabuğu külü, BY51- pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü M=1.25 g/L, Co=50 g/L, M=0,5 g/L, doğal pH)	85
Çizelge 4.10. BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu sistemlerinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine göre yapılmış hesaplamalar	65

1. GİRİŞ

Çevrenin korunması yönünde acil tedbirler alınması hayati önem taşımaktadır. Çevre; katı, sıvı ve gaz atıkların bilinçsizce alıcı ortamlara verilmesiyle ciddi derecede tahribata uğramaktadır. Atıklar tarımsal, evsel ve endüstriyel aktivitelerin neticesinde oluşmaktadırlar. Gaz ve katı atıkların yanısıra özellikle endüstriyel kaynaklı atıksular çevre üzerinde geri dönüşü olmayan problemlere neden olmaktadır. Endüstriyel atıksular oldukça karmaşık bir karakterizasyona sahiptirler. Bu tip atıksular içeriklerinde çok çeşitli organik ve inorganik kirleticileri barındırırlar. Kirleticiler atıksuyun BOİ, KOİ gibi parametrelerin yüksek olmasına sebebiyet verirler. Arıtılmadan sucul ortamlara verilmeleri halinde buldukları ortamın çözünmüş oksijen seviyesini düşürürler ve canlı hayatını olumsuz yönde etkilerler.

Endüstrinin tipine ve üretilen mamule bağlı olarak pek çok özel kirletici ortaya çıkmaktadır. Boyar maddeler renkli mamuller üreten boya, kâğıt, tekstil, gıda, deri, kozmetik gibi pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. 10 000'den fazla ticari boyar madde mevcuttur ve yılda ortalama 7×10^5 ton boyar madde üretilmektedir (Qada *et al.* 2006; Kaykıoğlu 2006; Wang 2008). Üretilen bu boyar maddelerin bir bölümü endüstrilerdeki çeşitli işlemler neticesinde deşarj edilmektedirler. Dolayısıyla bu tip endüstrilerden kaynaklanan atıksularda önemli konsantrasyon ve çeşitlilikte boyar maddeler mevcuttur. Herhangi bir arıtıma tabi tutulmadan alıcı ortama verilen renkli atıksular alıcı ortamlar için tehlike arz ederler. Estetik kirliliğe neden olmanın ötesinde buldukları alıcı ortamda bulanıklık oluşturarak güneş ışınlarının suya nüfuz etmelerine engel olurlar ve fotosentez reaksiyonunu olumsuz yönde etkilerler. Renkli atıksuların içeriklerindeki boyar maddelerin çoğu alıcı ortamlarda biyodegradasyona uğramazlar. Bu nedenle boyar maddelerin çok küçük konsantrasyonları bile alıcı ortamların doğal yapısını bozar (Qada *et al.* 2006). Boyar madde konsantrasyonu ve alıcı ortamlardaki kalış sürelerine bağlı olarak canlılar üzerinde de kronik ve akut etkiler gösterebilmektedirler ki bazı boyar maddelerin toksik ve kanserojenik yapıda olmaları da zararlı etkilerin nedenli büyük olduğunun bir göstergesidir (Eren 2006).

Atıksulardaki boyar maddelerin gideriminde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemlerde özellikle aerobik arıtma boyar maddelerin parçalanmaya karşı dirençli olmasından dolayı çok etkili olmamaktadır. (Fongsatitkul *et al.* 2004). Bu nedenle daha çok fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerine başvurulur (Eren 2007). Boyar madde gideriminde kullanılan başlıca yöntemlerden biride adsorpsiyondur. Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak aktif karbon kullanılır. Bu metaryalin pahalı olmasından dolayı yeni adsorbentler arıtımda kullanılmaya başlanmıştır. Genellikle doğal kaynaklı materyaller ve bunların termal veya kimyasal aktivasyonu ile elde edilen adsorbentler ile pek çok kirleticinin adsorpsiyonla giderimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ağır metaller, boyar maddeler ve çeşitli organik maddeler bu adsorbentlerle sulu ortamdan giderilen kirleticilerdendir. Doğal materyaller, adsorpsiyon kapasitelerinin oldukça iyi olması, atık maddeler olmalarının yanı sıra ucuz ve bol miktarda bulunabilmelerinden dolayı adsorpsiyon prosesleri için cazip materyaller olarak değerlendirilebilmektedirler. Uçucu kül, çeşitli odun talaşları, fındıkkaşuğu, pirinç kaşuğu gibi materyaller adsorbent olarak kullanılan atık materyallerdir.

Bu çalışmada çeşitli endüstrilerde kullanılan katyonik boyar maddelerin fiziksel bir yöntem olan adsorpsiyonla sulu ortamdan giderilmeleri amaçlanmıştır. Adsorpsiyon proseslerinde sulu ortamdan adsorpsiyonla giderilen kirleticiler ticari adları Metilen Blue ve Astrazon Yellow 5GL olan katyonik boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerin adsorpsiyonunda zirai bir atık olan pirinç kaşuğu ve bu materyalin yakılması ile elde edilen pirinç kaşuğu külü adsorbent olarak kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boya ve Boyarmaddelerin Tanımı

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadırlar ancak organik yapıda da olabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyarmaddeler doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler.

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfinden sonra renk veren yeni bileşiklerin bulunmasıyla renk dizisine daha birçok boyarmadde katılmıştır. Ancak sentetik boyarmaddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyarmaddelere kavuşulmuştur (Başer 1990).

Boyar maddeler genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşenden oluşurlar rengi veren yapı kromofor ve boyayı cisme bağlayan yapı fonksiyonel gruptur (Kaykıoğlu 2006; Kocaer 2002).

2.1.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre sınıflandırılmak istenirse; suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki grupta toplanabilirler.

2.1.2.a. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir katyonik grup ($-\text{NH}_2^+$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler: Bunların molekülünde hem asidik hem de katyonik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar (Başer 1990).

2.1.2.b. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

- a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler; Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.
- b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler; Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler.
- c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler; Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler.
- d) Polikondensasyon Boyarmaddeleri; Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.
- e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler; İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir.
- f) Pigmentler; Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir (Başer 1990).

2.1.2.c. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Ayrıca boyar maddeler boyama özelliklerine göre de sınıflandırılmaktadır. Genellikle boyama uygulayıcıları, boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırırlar.

- a) Katyonik (katyonik) Boyarmaddeler; Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu

içerirler. Yapılarından dolayı katyonik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Katyonik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

b) Asit Boyarmaddeler; Genel formülleri Boyar madde - SO_3^- , Na^+ (boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla - SO_3H sülfonik asit grubu veya - COOH karboksilik asit grubu içerirler.

c) Pigment Boyar maddeleri; Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir (Başer 1990).

2.2. Sulu Ortamdan Boyar Madde Gideriminde Kullanılan Prosesler ve Bazı Çalışmaların Sonuçları

Son yıllarda bazı endüstrilerin oluşturduğu renkli atık suların arıtılması için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu temel işlemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilirler (Wang 2008; Lata 2007; Fongstatitkul 2004). Bazı proseslere ait çalışmaların sonuçları Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sulu ortamdan boyar madde gideriminde kullanılan proseslere ait bazı çalışmaların sonuçları

Temel İşlemler	Prosesler	Sonuçlar
Fiziksel Yöntemler	- Membran Filtrasyonu	Zanghbari <i>et al.</i> (2008), Safranin T adlı katyonik boyar maddeyi misel büyütmeli ultra filtrasyonla sulu ortamdan % 99 verimle gidermişlerdir. Ahmad ve Puasa (2007), Reactive Black 5 ve Reactive Orange 16 boyar maddelerini ön arıtma ve akabinde misel büyütmeli ultra filtrasyon metoduyla sulu ortamdan sırasıyla %99.75 ve %99.98 verimle gidermişlerdir.
	- İyon Değişimi	Wu <i>et al.</i> (2008), Methyl Violet 2B katyonik boyar maddesini katyon değiştirici membran vasıtasıyla farklı besleme hızlarında %84-99 oranında gidermişlerdir.
	- Adsorpsiyon	Topçu vd. (2006) boya gideriminin de optimum parametreleri saptamak için yapılan bir çalışmada Remazol Red (Reactive Red 180) boyar maddesi kullanılarak çalkalayıcıda kesikli olarak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda buğday kepeğinin renk giderim kapasitesinin oldukça iyi olduğu saptamışlar, optimum koşullar temas süresi 4 saat, pH =2, başlangıç boya konsantrasyonu 200 mg/L, adsorbent miktarı 250 mg ve sıcaklık 20°C olarak bulmuşlardır. Elde edilen optimum koşullar kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi 39.42 mg/g olarak bulunmuştur. Nas vd. (2006) tekstil boyalarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemiyle gideriminin yapıldığı başka bir çalışmada Remazol Turquoise Blue G-133 ün giderimleri kinetik ve denge ortamında sepiyolit kullanılarak; boya gideriminde optimum parametrelerin belirlenmesi için pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkilerinin incelenmesiyle optimum değerler pH = 2, başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L, adsorbent miktarı 0,1 gr ve sıcaklık 25°C olarak bulmuşlardır. Adsorbentlerin adsorplama kapasiteleri pH=2 'de uçucu kül ve sepiyolit için 125 mg/g ve 98 mg/g olarak belirlemişlerdir. Robinson ve diğerleri (1999), tarımsal atık olan elma kabuğu ve buğday kabuğu kullanarak boyar madde içeren sentetik tekstil atık suyundan adsorpsiyonla renk gidermeye çalışmışlardır. Çalışmanın sonucuna göre elma kabuğu buğday kabuğuna göre daha etkin adsorplama kapasitesi göstermiştir. Bir gram elma kabuğu kullanılarak yapılan izoterm çalışmaları neticesinde Q_{max} değerini 2.79 mg/g olarak bulmuşlardır.

Çizelge 2.1. (devam)

Temel İşlemler	Prosesler	Sonuçlar
		<p>Mahramanlioğlu ve Arkan (2002), linyit kömürü kullanılarak elde edilen adsorbent ile acid orange adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada Langmuir denge adsorplama kapasitesi 204,1 mg/g bulunmuştur.</p> <p>Çınarlı vd. (2005), kirlenmiş bir toprak numunesini kimyasal metot kullanarak 126 m³/g yüzey alanına sahip bir adsorbente dönüştürmüşlerdir. Bu adsorbent ile sulu ortamdan boyar madde gidermişlerdir.66,7 mg/g değerinde bir adsorplama kapasitesine ulaşmışlardır.</p> <p>Jain <i>et al.</i> (2003) tarafından gübre endüstrisi atığı (karbon çamurundan hazırlanan karbonlu adsorbent) ile yapılan bir diğer çalışmada gram adsorbent başına 25°C de Ethyl Orange için 198.4 mg, Metanil Yellow için 211.9 mg, Acid Blue 113 boyar maddesi için 221.2 mg gibi oldukça yüksek adsorplama kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür.</p> <p>Malik (2003) , mısır bitkisi kabuğunu 500°C ve pirinç kabuğunu 400°C' de karbonize ettikten sonra 1,5 kg/cm² buhar basıncına tabi tutup aktifleştirilmiş adsorbentler elde etmiştir. Bu adsorbentler ile oldukça iyi bir verimle Acid Yellow 36 boyar maddesi adsorplanmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyon kapasiteleri aktifleştirilmiş mısır kabuğu ve aktifleştirilmiş pirinç kabuğu için sırasıyla 183,8 mg/g ve 86,9 mg/g değerlerinde olmuştur.</p> <p>- Kimyasal Çöktürme</p> <p>Acar ve Tekin (2002), Alüminyum sülfat ve demir sülfat tuzları kullanarak Chemozol Block B boyar maddesini sulu ortamdan kimyasal çöktürme yoluyla uzaklaştırmışlardır. Bu boyar maddenin gideriminde demir sülfat daha etkili koagülant olmuştur ve % 99 civarında renk giderimini sağlamıştır.</p> <p>-Elektrokimyasal Oksidasyon</p> <p>Panizza ve Cerisola (2008), Acid Blue 22 boyar maddesi içeren Sentetik atıksudan elektrokimyasal oksidasyonla Bor-Elmas elektrodu kullanarak renk ve KOI gidermişlerdir.</p> <p>-Fenton Oksidasyonu</p> <p>Xu ve diğerleri(2004) Fenton projesi ile altı farklı gruba ait 20 boyar maddeyi sulu ortamdan gidermeye çalışmışlardır. Bu boyar madde grupları reaktif asidik direkt, katyonik Dispers ve vat boyar maddeler şeklindedir. Bu çalışmada renk ve TOC gideriminde fenton prosesinin reaktif, asidik, direkt ve katyonik boyalar üzerinde etkisinin yüksek olduğu ancak Dispers ve vat boyar maddeler için her iki parametre için arıtma veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir.</p>

Çizelge 2.1. (devam)

Temel İşlemler	Prosesler	Sonuçlar
		<p>Solozhenko <i>et al.</i> (1995) bir aza boyar maddesi olan Aktive Yellow Sightlast H_2O_2/Fe^{+2} Fenton sistemi ile minimum 17 mg/L H_2O_2 kullanarak %95–97 verimle gidermişlerdir. Bu yöntemle renk gideriminde asidik pH' nın daha etkili olduğu belirtilmiştir.</p> <p>Perkowski and Kos (2002) üç ayrı tipte tekstil atık suyunu arıtımı üzerinde çalışmışlardır. Bunlar pamuklu boyama, polyakronitril boyama ve polyesler boyama atıksularındır. Her üç boyama atık suyun arıtımını 3 aşamada gerçekleştirmişlerdir. Birinci aşamada sadece hidrojen peroksit ikincisinde sadece demir sülfat ve üçüncüsünde de fenton reaktifi (H_2O_2/Fe^{2+}) uygulaması yapmışlardır. Renk giderme veriminde her üç yöntemde %100 e yakın pamuklu boyama atık suyunun arıtımında gözlenmiştir. En düşük renk giderme verimi polyakrolonitril boyar atık suyunda görülmüştür. İlgili atık suyunun arıtımında da en etkili yöntemin yaklaşık %40 verimle sadece H_2O_2'nin kullanıldığı yöntem olduğu en az verimin fenton reaktifi ile gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.</p> <p>Eren ve Acar (2006), Reactive Yellow 15 boyar maddesini yaklaşık olarak % 100'e yakın bir oranla sulu ortamdan gidermişlerdir.</p> <p>- Ozon</p> <p>Wu <i>et al.</i> (2007), Reactive Blue 15 boyar maddesini yarı kesikli reaktörde ozonlamışlardır. Ozon dozu ve sıcaklık arttıkça boyanın yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine göre hız sabitinde artış olduğunu belirlemişlerdir.</p> <p>- Fotokimyasal</p> <p>Sohrabi ve Ghavami (2007), çeşitli katalizörler yardımıyla Direct Red 23 boyar maddesini 40 W UV lambası kullanarak fotokatalitik yöntemle sulu ortamdan 90 dakikalık reaksiyon süresi neticesine gidermişlerdir. Sırasıyla katalizörlerin sistem üzerindeki etkisi TiO_2, SnO_2, F_2O_3, ZnO şeklindedir.</p> <p>- Ultrases</p> <p>Abbasi ve Asl (2007), Basic Blue 41 boyar maddesini TiO_2 katalizörü ve H_2O_2 oksidantı kullanarak 160 W gücündeki 35 kHz' lik ultrasonik sistemde $25^{\circ}C$'de gidermişlerdir. Bu üçlü sistemde %90'lara yakın degradasyon verimine ulaşılmıştır.</p>

Çizelge 2.1. (devam)

Temel İşlemler	Prosesler	Sonuçlar
	- Modifiye İleri Oksidasyon	Muruganondham ve Swaminathan (2004), UV ve fenton reaktifini (H_2O_2/Fe^{2+}) bir modifikasyon ile Reaktive Orange 4 boyar maddenin giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmayı UV/fenton (fotofenton) modifikasyon prosesi ile sadece fenton prosesini de uygulayarak kıyaslamalı olarak yürütmüşlerdir. En yüksek verim pH=3'de %95,82 ile fotofenton prosesi ile gözlenirken, fenton prosesi ile yine pH=3'de %79,8 verim elde edilmiştir.
	- Anaerobik - Biyosorpsiyon	Sponza <i>et al.</i> (2000), Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyar maddelerini içeren çözeltinin rengini anaerobik yöntem kullanarak yüksek verimle gidermişlerdir. Fu and Viraraghavan (2002), ölü <i>Aspergillus niger</i> mantarı kullanarak sulu ortamdan etkili bir biçimde Congo Real boyar maddelerini adsorpsiyonla gidermişlerdir. Denge zamanını 42 saat ve iyi boyar madde giderim verimini pH=6 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmalar, ayrıca granüler ve toz aktif karbon kullanarak da yürütmüşler ve toz aktif karbon kullanarak da yürütmüşlerdir. Buna göre Congo Red boyar maddesinin adsorplanma kapasitesini granüler aktif karbon için 13.80 mg/g, toz aktif karbon için 16.8 mg/g iken mantar biyoması (<i>Aspergillus niger</i>) ile elde edilen sonuç 14.16 mg/g gibi oldukça iyi bir kapasitededir. Çalışma aktif karbon haricindeki bir adsorbentin de bu boyar maddeyi gidermede etkili olduğu, alternatif adsorbentler kullanarak adsorpsiyon işlemi maliyetinin düşürülebileceğini göstermiştir.

2.3. Adsorpsiyon

2.3.1. Adsorpsiyon Teorisi

İki faz arasındaki düzleme yüzey veya ara yüzey denir. Sıvı –gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı, katı-katı ve katı-gaz ara yüzeylerindeki fiziksel ve kimyasal olaylar bu ara yüzeyleri oluşturan yığın fazlar içindikilerden oldukça farklıdır. Doymamış kuvvetler nedeniyle ara yüzeylerdeki atom, iyon veya moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler. Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyindeki tutunmasına adsorpsiyon denir. (Sarıkaya 1997). Başka bir ifadeyle, bir fazda bulunan iyon ya da

moleküllerin, diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak da tanımlanabilir (Kumar *et al.* 2004).

Adsorpsiyon işleminde, adsorplanan maddeye (kirletici) adsorbat, adsorplayan katıya adsorbent veya adsorban adı verilmektedir. Adsorpsiyonun temel mekanizması giderilecek maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde bu iki özellik bir bütün olarak etkindir. Bir sıvı –katı adsorpsiyon sisteminde çözücülerden katı gaz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge meydana gelir. Denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır (Şengül 1990). Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin yapısına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna da bağlıdır (Kumar *et al.* 2004). Sıcaklık ortamın pH'sı adsorbent dozu gibi bir takım faktörler de adsorpsiyon verimini etkiler.

Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda, tutunan ile tutan arasında Van der Waals etkileri vardır. Van der Waals etkileşimleri zayıf etkileşimlerdir. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini gidererek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Tutunan yani adsorbe olan molekül katı yüzeyinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonun entalpisi 20 kJ/mol civarındadır. Kimyasal adsorpsiyonda atomlar veya moleküller genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar. Genellikle adsorbant katı yüzey üzerinde bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir. Bu tür adsorpsiyonun entalpisi fiziksel adsorpsiyondan oldukça büyüktür. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ilaveten değişim adsorpsiyonu (iyon değişimi) da üçüncü Adsorpsiyon zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi neticesinde gerçekleşmektedir (Atkins 1998).

2.3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorplanan madde miktarı, bu maddenin çözülti içerisindeki konsantrasyonunun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genellikle adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonudur ki elde edilen bu fonksiyon adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır. Deneysel izoterm verilerini değerlendirmek için genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılır (Muslu 2002).

2.3.2.1. Langmuir izotermi

Bu izoterm üç teori ile tanımlanmaktadır.

- 1) Adsorpsiyon tek tabakalı (monomoleküller) ve homojendir.
- 2) Bütün adsorpsiyon merkezleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
- 3) Belli bir merkeze adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu merkezlerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır (Atkins 1998)

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

q_e : Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

X : Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L),

M : Adsorplayıcının kütlesi (g/L),

C_e : Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L),

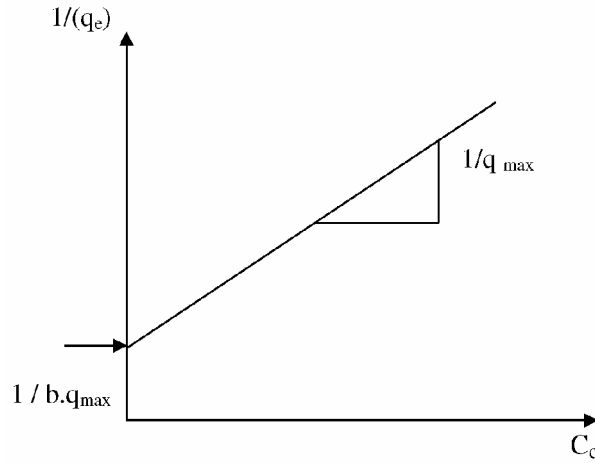
b : Deneysel sabit,

q_{\max} : Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde) adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder.

Aşağıdaki ifade izotermin lineerize edilmiş halidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (2.2)$$

Şekil (2.1)'de ise bu ifadenin grafiksel hali görülmektedir. C_e 'ye karşı C_e / q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla q_{\max} ve b sabitleri bulunur. q_{\max} sabiti grafikteki doğrunun eğiminden, b sabiti de doğrunun y eksenini kesme noktasından hesaplanır.



Şekil 2.1. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli

Langmuir izotermlerinin temel karakteristikleri ayırma faktörü (R_L) ile de değerlendirilebilir.

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (2.3)$$

Buna göre;

$R_L > 1$ Uygun değil

$R_L = 1$ Doğrusal

$0 < R_L < 1$ Uygun

$R_L = 0$ Tersinmez

Şeklindedir (Vadivelan *et al.* 2005, Hameed *et al.* 2008).

2.3.2.2. Freundlich İzotermi

Bu izoterm daha çok heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu temsil eder. Freundlich izotermi şu şekilde ifade edilir:

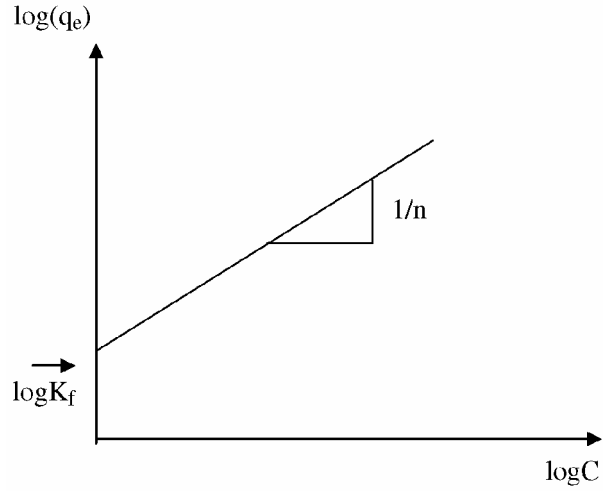
$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddeti ($n > 1$)

Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile aşağıdaki eşitlik oluşur:

$$\log(q_e) = \log K_f + 1/n(\log C_e) \quad (2.4)$$



Şekil 2.2. Freundlich izoterminin lineerize şekli

Grafikteki doğrunun eğiminden n sabiti, kesim noktasından K_f belirlenir (Vadivelan *et al.* 2005).

2.3.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Bir çözültide bulunan adsorbatın, adsorbent tarafından adsorpsiyonun, üç aşamada gerçekleştiği belirtilmektedir.

- 1) Katı-sıvı ara yüzeyinde film tabakası sınırına gelen adsorbat adsorbanın boşluklarına doğru ilerler ve bu durum film difüzyonu olarak tanımlanır.
- 2) Adsorbat, adsorbanın poroz boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru ilerler ki bu durumda gözenek difüzyonu olarak tanımlanır.
- 3) Adsorbat adsorbanın poroz yüzeyine tutunur. Bu durum sorpsiyon olarak ifade edilir.

Bazı kaynaklarda adsorpsiyonun ise dört aşamada gerçekleştiği belirtilmektedir. Yukarıda belirtilen üç aşamanın öncesinde bir aşama daha tanımlanmaktadır. Buna

göre, film difüzyonundan önce gaz veya sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına difüze olur. Ancak bu basamak adsorpsiyon sisteminde belirli bir karıştırma olduğu için genellikle ihmal edilir. Adsorbanın bulunduğu ortam hareketsiz (karıştırmaz) ise, belirtilen bu aşama en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen aşama olarak kabul edilir. Adsorpsiyon prosesinde karıştırma varsa, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve adsorpsiyon hızı artar. Sorpsiyon aşaması da ölçülemeyecek kadar hızlıdır. Bu nedenle hız belirleyici aşamalar film difüzyonu ve gözenek difüzyonu basamaklarıdır. Film difüzyonu, adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında meydana gelir. Gözenek difüzyonu ise geriye kalan uzun bir zamanda meydana gelmektedir (Uyanık 2006, Atkins, 1999, Vadivelan, 2005).

2.3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızının belirlenmesinde genellikle Lagergren (yalancı birinci derece) ve Ho (yalancı ikinci derece) kinetik modelleri kullanılır. Modeller uygulandıktan sonra elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının bir değerine en yakın olanı uygun model olarak kabul edilir.

2.3.4.1. Lagergren modeli (Yalancı birinci derece kinetiği)

Bu model adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Lagergren modeli aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\frac{d_q}{d_t} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (2.5)$$

Burada q ve q_e sırasıyla herhangi bir t anındaki birim adsorbent başına adsorplanan denge miktarını (mg/g) verir. k_1 ise bu modelin kinetik hız sabitidir (dak^{-1}). Eşitlik

(2.5)'in integrali alındığında ($t=0$ anında $q=0$ ve $t=t$ anında $q=q$ şartları için) aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (2.6)$$

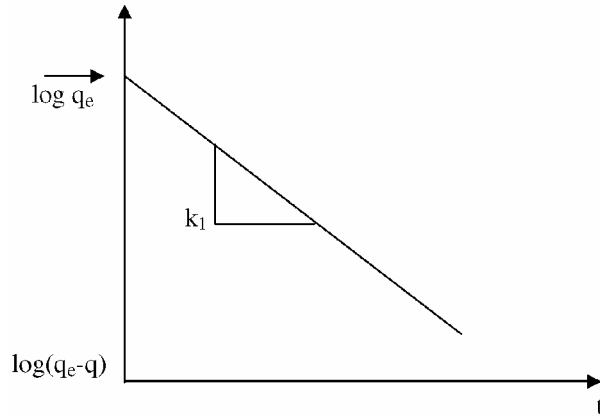
Bu eşitlikte;

k_1 : Lagergren kinetik hız sabiti (dak^{-1}),

q_e : Denge de adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g),

q : t anında adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/g).

T : Adsorpsiyon süresi (dak)



Şekil 2.3. Lagergren modeli (yalancı birinci derece kinetiği) denklemi kullanılarak elde edilen $\log (q_e - q)$ 'nin zamana karşı grafiği

Eşitlik (2.6) de t zamanına karşı $\log (q_e - q)$ doğrusunun eğiminden k_1 hız sabiti hesaplanır (Vadivelan 2005).

2.3.4.a. Ho Modeli (Yalancı ikinci derece kinetiği)

$$\frac{d_q}{d_t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2.7)$$

Burada k_2 (g/mgdak) yalancı ikinci derece kinetik hız sabitidir. q_e ve q sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır.

Yukarıdaki denkleğin integrali alındığında ($t=0$ 'dan $t=t$ ye ve $q=0$ ve $q=q_e$ şartlarında)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte;

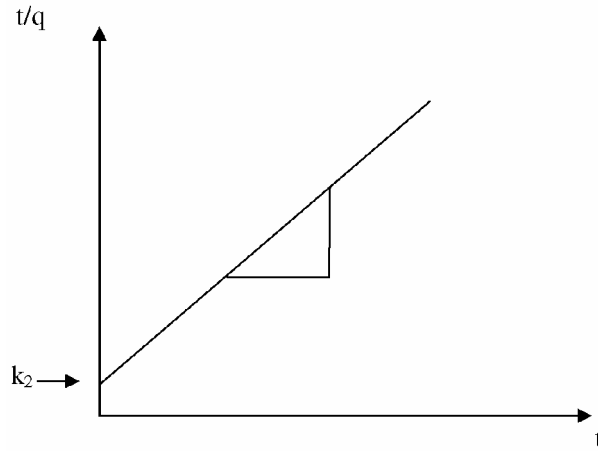
k_2 : Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g mg /saat).

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_{e2} : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Bu eşitlikte $(t/q_{e2}) - t'$ ye karşı grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi bize k_2 yalancı ikinci mertebeden hız sabitini verir.

Şeklinde denklik elde edilir. t' ye karşı t/q grafiğindeki doğrunun kesme noktasından k_2 hız sabiti hesaplanır.



Şekil 2.4. Ho modeli (yalancı ikinci derece kinetiği) kullanılarak elde edilen denklemin lineerize edilmiş hali. k_2 hız sabitinden yararlanarak $t \geq 0$ için ilk sorpsiyon hızı (h) tanımlanır.

Buna göre;

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (2.9)$$

h : Sorpsiyon hız sabiti (mg/gdak)

eşitliğinden bulunur (Vadivelan 2005,).

2.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon davranışının ve ilgili adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden (spontone) ilerleyip ilerlemediğinin incelenmesinde termodinamik parametrelerden yararlanır. Bu parametreler Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entalpi (ΔS) dir.

Belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisini belirleyebilmek için önce denge sabiti bulunmalıdır.

$$K_c = \frac{X_e}{C_e} \quad (2.10)$$

K_c : Denge sabiti

X_e : Denge anında giderilmiş olan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge anında çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımıyla bulunan K_c ile Gibbs serbest enerjisi hesaplanır.

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c^0 \quad (2.11)$$

Gibbs serbest enerjisi aynı zamanda entalpi değişimleri ile de hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.12)$$

ΔG^0 :Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

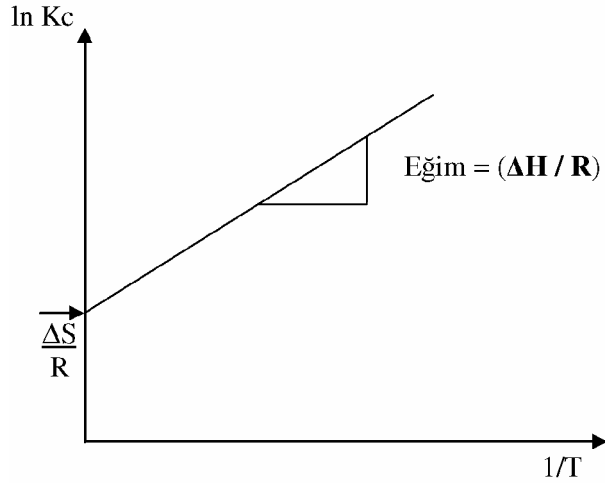
ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Aşağıdaki eşitlik yardımıyla adsorpsiyon prosesinin entalpi ve entropi değişimleri hesaplanabilir.

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

R = Gaz sabiti (8,314 J/mol K)



Şekil 2.5. $\ln K$ °C değerinin $1/T$ değerine karşı grafiği

$\ln K C^0$ değeri $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'yi ve kesim noktası ΔS^0 'yi verir.

ΔG^0 'ın negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden (spontone) olduğunun bir ifadesidir. ΔH^0 'ın pozitif ise adsorpsiyonun endotermik, negatif ise ekzotermik reaksiyon söz konusudur. ΔS^0 'nin negatif değerleri sistemin düzenli hale geçtiğini gösterirken pozitif değerleri katı ve sıvı ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade eder (Nollet *et al.* 2003).

2.4. Adsorpsiyonla Katyonik Boyar Madde Giderimi İle İlgili Önceki Çalışmalar

Kannan ve Sundaram (2001), yaptıkları çalışmada Metilen Blue boyar maddesini ticari aktif karbonla ve aktifleştirilmiş tarımsal atıklarla yüksek kapasitelerde adsorplamışlardır. Çalışmada kullanılan tarımsal kaynaklı adsorbentler bambu ağacı, fındıkkaşuğu, yer fıstığı kaşuğu, pirinç kaşuğudur.

Fernandes *et al.* (2007), turbayı adsorbent olarak kullanıp % 90 arıtma verimi ile sulu ortamdan Basic Blue 9 boyar maddelerini gidermişlerdir.

Turabik (2003) iki katyonik karakterli (Basic Red 46 ve Basic Blue 41) ve iki asidik karakterli (Acid Red 274 ve Procion Crimson) boya ların sulu çözeltilerinden bentonitle boya giderimi incelenmiş Adsorbent olarak kullanılan bentonit katyonik boyaları oldukça iyi oranda adsorbe etmesine rağmen asidik boyaları adsorbe edemediği saptamışlardır. Bu sonuç bentonit ile katyonik boyalar arasındaki elektrostatik etkileşimin oldukça güçlü olmasıyla açıklanmıştır. Bentonitin Basic Red 46 'yı ve Basic Blue 41'i adsorplama kapasitesi sırasıyla 312.50 mg/g kil ve 476.19 mg/g kil olarak bulmuşlardır.

Rahman ve diğerleri (2003), fosforik asit ve sodyum hidroksit ile muamele edilmiş pirinç kabuğu kullanarak sulu ortamda Malachite Green boyar maddesini adsorpsiyonlamışlardır. Fosforik asitle modifiye edilmiş adsorbentle daha verimli sonuçlar almışlardır ve 32 mg/g Q_{max} değerine ulaşmışlardır. Araştırmacılar pirinç kabuğunun, tekstil endüstrisi atık sularının adsorpsiyonla arıtımında alternatif bir adsorbent olabileceğini önermişlerdir.

Bhatnagar ve Jain (2003), sulu ortamdan katyonik boyar maddelerinin adsorpsiyonla giderilmesinde çeşitli endüstriyel atıklar kullanmışlardır. Adsorbentler gübre ve çeltik sanayi atıklarıdır. Gübre sanayisinde elde edilen karbon çamurundan hazırlanan karbonlu (carbonaceous) adsorbent ile uygun yüzey alanın iyi porozitesi ile etkili bir adsorplama kapasitesi belirlemiştir. Buna göre yaklaşık % 80-90'lık arıtma verimine ulaşılmıştır. 25 °C'de katyonik boyalardan Bismark Brown R 85 mg/g, Rhodomin B 91.1 mg/g kapasite ile adsorplamışlardır.

Doğan vd. (2004) , Basic Blue 9 boyar maddelerin adsorpsiyonunda perlitin adsorbent olarak etkili olduğunu belirlemişlerdir. Perlit ile adsorpsiyon deneylerinde ilk 30 dakikada sistemin dengeye ulaştığını gözlemlenmiştir ve adsorpsiyon hız sabitinin boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın artışı ile arttığını tespit etmişlerdir.

Özer ve Dursun (2005), dehidrate edilmiş buğday kepeği kullanarak Basic Blue 9 giderimi ile yaptıkları çalışmada 25 °C de 122 mg/g gibi yüksek adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir.

Vadivelan ve Kumar (2005), pirinç kabuğu ile sulu ortamda 32 °C sıcaklıkta 40.58 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile Metilen Blue boyar maddesini adsorplamışlardır.

Bulut ve Aydın (2006), Metilen Blue boyar maddesini buğday kabuğu kullanarak gidermişlerdir. Değişik sıcaklıklarda izoterm çalışmaları yapmışlardır. Sıcaklık arttıkça Langmiur izoterm sahibi Q_{max} değerinde artış gözlemişlerdir. Buna göre Q_{max} 30° C' de 21,50 mg/g değerine çıkmıştır.

Tan *et al.* (2007), palmye ağacı kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ile katyonik boya olan Metilen Blue'yu adsorplamışlardır. Kesikli sistemdeki çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesini 30° C'de 243.9 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

Hameed *et al.* (2007), bambu ağacı talaşından hazırladıkları aktif karbonla sulu çözülden Metilen Blue katyonik boyar maddesini oldukça yüksek bir kapasiteyle gidermişlerdir.

Batzias ve Sidiras (2007), kesikli ve sabit yataklı adsorpsiyon sistemlerinde kayın ağacı talaşı ve bu materyalin hidrolize edilmiş haliyle elde edilen adsorbent kullanarak Metilen Blue ve Basic Red 22 boyar maddelerini adsorplamışlardır.

Hameed ve Khaiary (2008), Basic Green 4 adlı katyonik boyayı 30°C'de pirinç samanından elde edilmiş kömür kullanarak sulu ortamdan yüksek oranda gidermişlerdir.

Lin *et al.* (2008), Metilen Blue adsorpsiyonunda uçucu kül kullanmışlardır. Uçucu külü sülfürik asitle muamele ederek adsorbentin yüzey alanını ve boşluk hacmini büyütmişlerdir. pH'nın artışıyla uçucu külün Metilen Blue boyar maddesinin daha

yüksek kapasiteyle adsorpladıklarını belirlemişlerdir. Boyar madde giderme veriminin ham uçucu küle göre asitle işlem görmüş uçucu küle daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorbat (Boyar Madde)

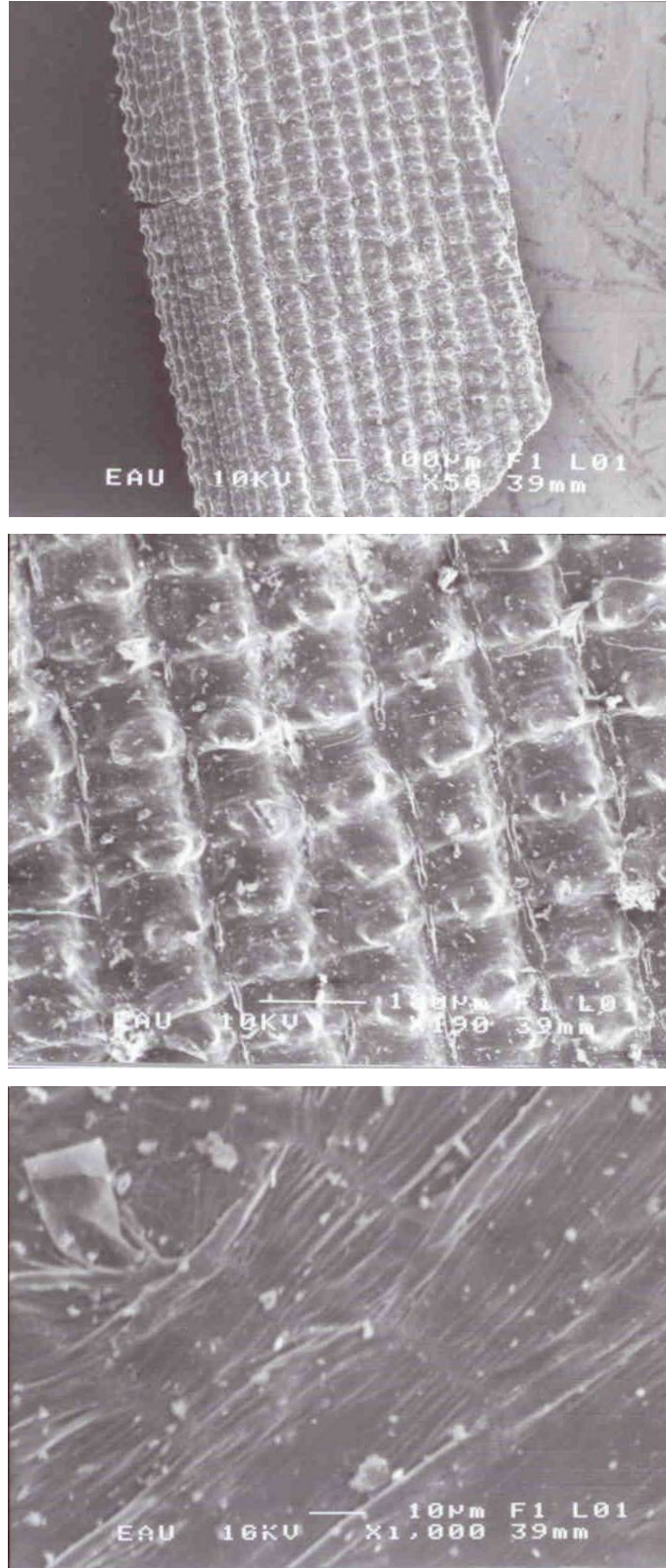
Sulu ortamdan renk giderimi çalışmaları için iki adet tekstil boyar maddesi kullanılmıştır. Bunlar color indeks adları Basic Blue 9 (BB9) ve Basic Yellow 51 (BY51) olan katyonik nitelikli boyar maddelerdir ve sırasıyla ticari adları Metilen Blue ve Astrazon Yellow 5GL'dir.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda Kullanılan Boyar Maddeler

Ticari Adı	Color Index Adı	Kimyasal Formülü
Metilen Blue (Merck)	Basic Blue 9	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Astrazon Yellow 5GL (Dystar)	Basic Yellow 51	$C_{20}H_{25}N_3O_4S$

3.1.2. Adsorbent (Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü)

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorbent olarak pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılmıştır. Pirinç kabuğu Balıkesir'de çeltik işleyen ticari bir işletmeden temin edilmiştir. pirinç kabuğu yakıt olarak, izolasyon malzemesi olarak ve atık gideriminde adsorbent olarak kullanılabilir. Pirinç üretiminde iki tip kabuk oluşur. Birinci kabuk; pirinç tanesinin etrafını saran ince bir zar şeklindeki kepek adı verilen materyaldir. İkinci kabuk ise bir pirinç tanesinin en dışında bulunan kabuktur. Bu kabuk içteki kabuğa göre daha sert olup kavuz veya kapçık olarak adlandırılır. Kavuz, silis ve karbon iskeletini oluşturur ve amorf yapıdadır (Yıldız 2007). Bu çalışmada kullanılan pirinç kabuğu yukarıda bahsedilen kavuz adı verilen materyaldir. Makine Mühendisliği Bölümü SEM laboratuvarında SEM görüntüleme cihazı ile bu materyalin çeşitli açılara göre SEM görüntüleri çekilmiştir. Bu görüntüler aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Pirinç Kabuğuna ait SEM görüntüleri

Çalışmalarda kullanılan ikinci adsorbent pirinç kabuğu külüdür. Pirinç kabuğu külü, çeltik fabrikasından temin edilen pirinç kabuğunun yakılması ile elde edilmiştir. Pirinç kabuğu külü puzolan madde olarak (yapı malzemesi, çimento ve kireçle karıştırılarak) beton üretiminde kullanılabilir. Bu materyalde %80–90 oranında silis mevcuttur (Yıldız 2007). Pirinç kabuğu külünün fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Pirinç kabuğu külünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Yıldız 2007).

Pirinç Kabuğu Külünün Kimyasal Özellikleri (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
91.15	3.84	1.87	0.81	0.59	-	0.71	0.17	0.21	0.65



Şekil 3.2. Pirinç kabuğu külüne ait SEM görüntüsü (Ün 2007).

3.1.3. Çalışmada Kullanılan Deney Ekipmanları

Spektrofotometre (UV-Visible Reacording Spectrophometer, Shimadzu): Sulu çözeltilerdeki boyar madde konsantrasyon tespiti için kullanılır.

Sıcaklık kontrollü çalkalayıcı (Edmund Bühler, Labortechnik Materialtechnik: Adsorpsiyon deney çalışmalarının gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sabit çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.

Santrifüj (Runne Heidelberg): Boyar madde konsantrasyonlarının belirlenmesinden önce sulu numunelerdeki çözünmemiş katı boyar madde partiküllerinin ayrılması için kullanılmıştır.

Yakma Fırını (Nabertherm): Pirinç kabuğunun yakılarak aktif hale getirilmesinde kullanılmıştır.

pH metre (Wtw pH 330i): Hazırlanacak solüsyonların pH'sını ölçmek ve ayarlamak amacıyla kullanılmıştır.

Cam malzemeler: 250, 500 ve 1000 ml'lik erlen, 25 ml lik balon joje ve 250 ml'lik beher kullanılmıştır.

Elek: Belirli partikül boyutuna sahip adsorbent eldesinde kullanılmıştır.

Hassas Terazî: Adsorbat ve adsorbentlerin hassas tartımında kullanılmıştır.

Enjektör: Çalışmada 2 ve 5 cc'lik plastik steril enjektörler spektrofotometrede okuma yapmak için adsorpsiyondan sonra numune alınmasında kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorbatların (Boyar Maddelerin) Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan Basic Blue 9 ve Basic Yellow 51 boyar maddelerinin her birinden hassas terazide bir gram tartılmıştır. Bu miktardaki boyar madde saf suyla

özölüp bir litreye tamamlanarak stok özeltieler hazırlanmıştır. Çalışmalarda stok özeltieler, istenilen konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

3.2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Boyar madde içeren sulu özeltielerin pH'sını ayarlamak için H_2SO_4 (Merck) ve NaOH (Merck) kullanılmıştır.

3.2.3. Adsorbentlerin Hazırlanması

3.2.3.1. Pirinç kabuğunun hazırlanması

Pirinç kabukları içerisindeki toz ve bir takım istenmeyen materyallerden arındırılmak üzere saf su ile birkaç kez yıkanmış ve akabinde süzölmüştür. Elde edilen materyal suyun iyice azaltılması için oda sıcaklığında bir süre kurumaya bırakıldıktan sonra $100^\circ C$ 'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar yapılacak olan deneysel çalışmalar için kullanıma hazır hale getirilmek üzere ilk olarak öğütöcöde öğütölmüş olup daha sonra çapı 1 mm olan elek kullanılarak elenmiş ve tane boyutu 1 mm'den küçük tane boyutundaki elek altı malzeme kullanılmıştır.



şekil 3.3. Pirinç kabuğunun hazırlanmış hali

3.2.3.2. Pirinç kabuğu külünün hazırlanması

Pirinç kabuğu 100 °C'de 24 saat kurutulan herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan yakma fırınında 500 °C'de 1 saat yakılarak elde edilmiştir. Bu materyal daha sonra 0.5 mm'lik elekten geçirilerek 0.5 mm'den küçük boyuta getirilerek kullanılmıştır. Böylece çalışmada iki ayrı şekilde işlem görmüş adsorbent denenmiştir. Çalışmalar için gerekli adsorbent bu stoktan hassas tartımlar yapılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Pirinç kabuğu külünün hazırlanmış hali

3.2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

BB9-Pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü sistemlerine ait denemelerin tümü kesikli reaktörde yürütülmüştür. Bu denemeler sabit sıcaklık ayarlı çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Seçilen şartlar doğrultusunda yapılan adsorpsiyon denemeleri için takip edilen yol sırasıyla aşağıdaki gibidir.

1) Tüm sistemlerde doğal pH'da, $C_0=50$ mg/L boyar madde konsantrasyonunda, 22°C'de optimum adsorbent dozunun belirlenmek için 180 dakika deneme süresi boyunca 0.5, 0.75, 1, 1.25, 2 g/L adsorbent konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır.

2) Doğal pH'da, $C_0=50$ mg/L boyar madde konsantrasyonunda, 22°C 'de ve optimum doz olarak kabul edilen 1.25 g/L adsorbent konsantrasyonunda tüm sistemler için uygun temas süresinin belirlenmesi amacıyla denemeler yapılmıştır.

3) Tüm sistemlerde, farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin ve izoterm sabitlerinin belirlenmesi için 22°C 'de, çözeltilerin doğal pH'larında ve $M=1.25$ g/L adsorbent dozunda denemeler yürütülmüştür. Bu denemeler için seçilen başlangıç boyar madde konsantrasyonları 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L dir.

4) pH'nın adsorpsiyon veriminin üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için boyar madde içeren çözeltilerin başlangıç pH'ları 3-8 aralığındaki değerler olarak seçilmiştir. Denemelere başlanmadan önce çözeltilerin pH'ları ayarlanmıştır ve akabinde adsorbent ilave edilerek kesikli denemeler, seçilen temas süresi boyunca, yapılmıştır. Bu denemelerde de yukarıdaki denemeler gibi 22°C ve $C_0=50$ mg/L dir. pH' nın etkisinin daha hassas bir şekilde tespit edilebilmesi amacıyla diğer denemelerdeki $M=1.25$ g/L yerine $M=0.5$ g/L adsorbent dozu kullanılmıştır.

5) 5. Tüm sistemlerde doğal pH'da, adsorbent dozunda adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için 22°C , 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklık değerleri seçilerek denemeler yapılmıştır.

3.2.5. Analiz Yöntemleri

1) Adsorpsiyon çalışmaları, kesikli sistemde uygulandığından, yapılan analizler için belli zaman aralıklarında numunelerden pipet aracılığıyla örnekler alınmıştır. Alınan boyar madde numuneleri 4000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonucunda santrifüj tüplerinde bulunan numunelerin alt kısmında birikmiş durumda bulunan küçük partiküllerin yapılacak renk analizi ölçümlerini etkilememesi amacıyla iğne uçlu enjektör ile sıvı kısım alınarak analiz edilmiştir.

2) Renk analizlerin yapılabilmesi için önce her iki boyar maddenin stok boya çözeltileri belirli oranlarda seyreltme yapılmış ve geniş bir standart aralığı oluşturulmuştur. Bu standartlar ile spektrofotometre de pik taraması yapılmış ve boyar maddelerin etkin dalga boyları belirlenmiştir. Bu dalga boyları BB9 için $\lambda_{\max} = 665$ nm, BY51 için $\lambda_{\max} = 580$ nm olarak bulunmuştur.

3) Deneysel çalışmalarda kesikli sistemde sürdürülen adsorpsiyon işlemlerinde pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külünün adsorpladığı boyar madde miktarını belirlemek için, santifürüjden alınan sıvı numunelerin konsantrasyonları spektrofotometrede yukarıda belirtilen uygun dalga boylarında okunmuştur.

3.3. Sulu Ortamdan Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Adsorpsiyon çalışmalarında giderilen boyar madde miktarlarının hesaplanması için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (3.1)$$

q_e = Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

C_0 = Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V = Kullanılan çözelti hacmi (L)

W = Kullanılan adsorbentin miktarı (g) (Hameed *et al.* 2008).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılarak sulu ortamdan BB9 ve BY51 boyar maddelerinin kesikli adsorpsiyon sistemi ile giderilmelerine ait deneysel veriler değerlendirilmiştir. Her iki boyar madde ve adsorbentler için adsorbent dozu, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözeltinin başlangıç pH'sı ve sıcaklık faktörlerinin etkileri incelenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Sonuçlar ayrıca termodinamik olarak da ele alınarak entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değerleri hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetik modellerinin de uygunluğu araştırılarak kinetik sabitler hesaplanmıştır. Langmuir izoterm sabitleri kullanılarak tek kademeli kesikli adsorber dizaynı yapılmıştır.

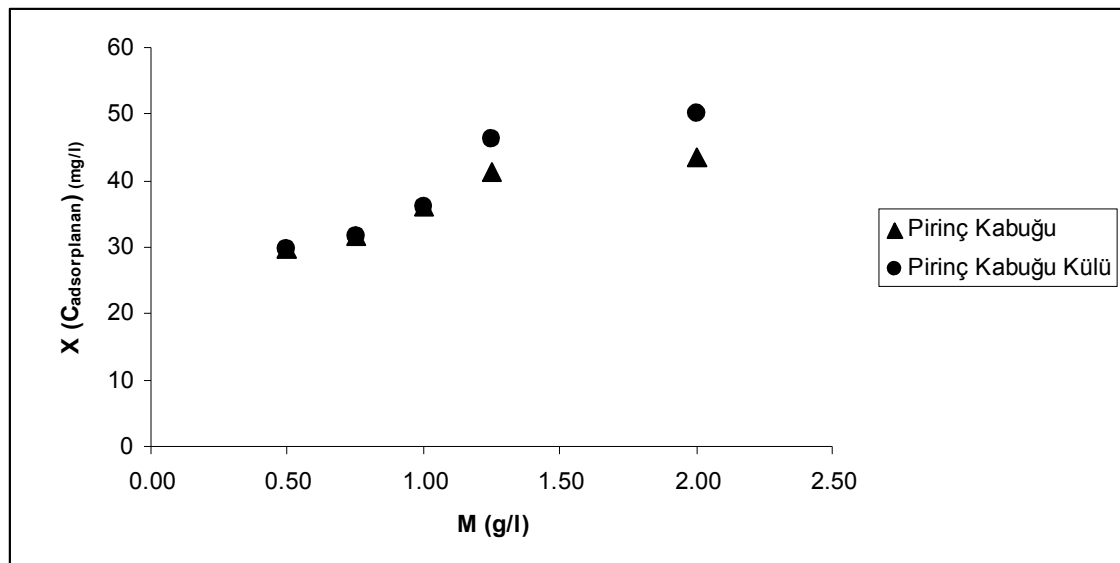
4.1. Adsorbent Dozunun Etkisi

Optimum adsorbent dozunu belirlemek için yapılan deneylerde 0.5 g/L, 0.75 g/L, 1 g/L, 1.25 g/L ve 2 g/L dozları seçilerek; pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü ile BB9 ve BY51 boyarmaddelerin giderimi çalışmaları yapılmıştır. Pirinç kabuğu külünün pirinç kabuğuna oranla birim ağırlığına düşen etkin yüzey alanının daha fazla olması sebebiyle Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de belirtilen pirinç kabuğu külünün verim değerlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Doğal olarak her iki adsorplayıcı madde de düşük dozlarda daha az adsorplama verimi göstermiştir. Adsorplayıcı madde dozu arttıkça adsorplama verimi de artmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge. 4.1. Farklı adsorbent dozları için adsorpsiyon verimleri (BB9-pirinç Kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü, $C_0=50$ mg/L, 22°C, doğal pH)

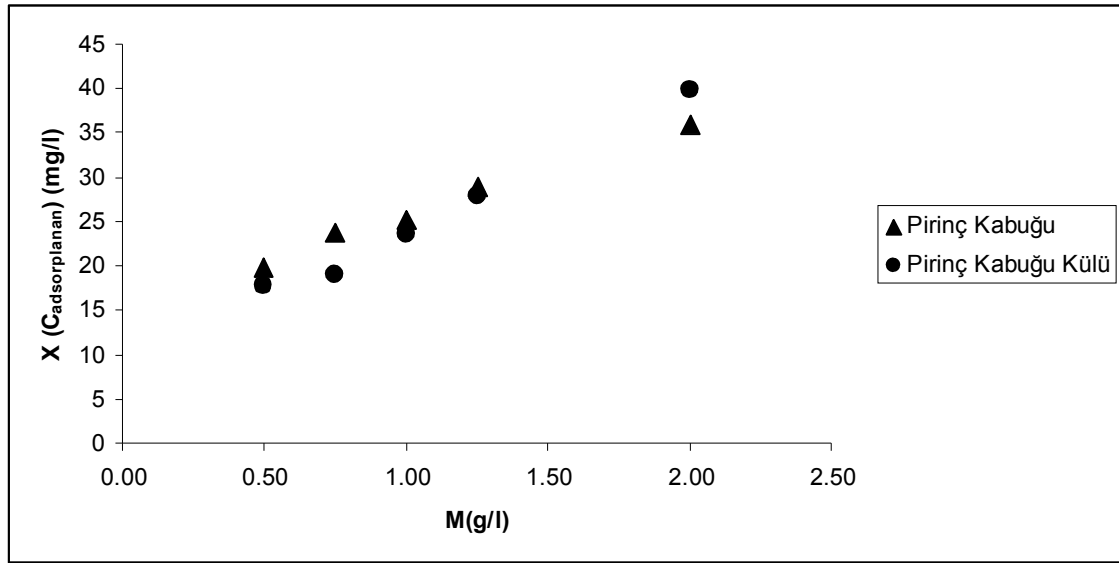
Adsorbent Dozu (g/L)	% Adsorpsiyon Verimi			
	BB9-Pirinç Kabuğu	BB9-Pirinç Kabuğu Külü	BY51-Pirinç Kabuğu	BY51-Pirinç Kabuğu Külü
0.50	59.13	59.50	39.43	35.68
0.75	63.13	63.30	47.27	38.05
1.00	66.68	72.10	50.22	47.19
1.25	82.35	92.25	57.77	55.76
2.00	86.80	100.00	71.66	79.52

BB9-Pirinç kabuğu sisteminde en yüksek adsorbent dozu olan 2 g/L için adsorplanan boyar madde konsantrasyonu 43.4 mg/L, en düşük adsorbent dozu olan 0.5 g/L için ise 29.57 mg/L olarak bulunmuştur. BB9-Pirinç kabuğu külü sisteminde ise adsorplayıcı madde dozu 2 g/L kullanıldığında ise adsorplanan konsantrasyon 50 mg/L iken, adsorplayıcı dozu 0.5 g/L uygulandığında 29.75 mg/L olmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. BB9-Pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü sisteminde adsorbent dozuna karşı adsorplanan boyar madde konsantrasyonu ($C_0=50$ mg/L, 22°C, doğal pH)

BY51-Pirinç kabuğu sisteminde yine 2 g/L için adsorplanan konsantrasyon 35.83 mg/L ve 0.5 mg/L için ise 19.72 mg/L olarak bulunmuştur. BY51-Pirinç kabuğu külü çalışmasında ise en yüksek adsorbent dozu olan 2 g/L için adsorplanan kirletici parametre 39.76 mg/L, en düşük adsorbent dozu için ise 17.84 mg/L olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. BY51-Pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü sisteminde adsorbent dozuna karşı adsorplanan boyar madde konsantrasyonu (C₀=50 mg/L, 22°C, doğal pH)

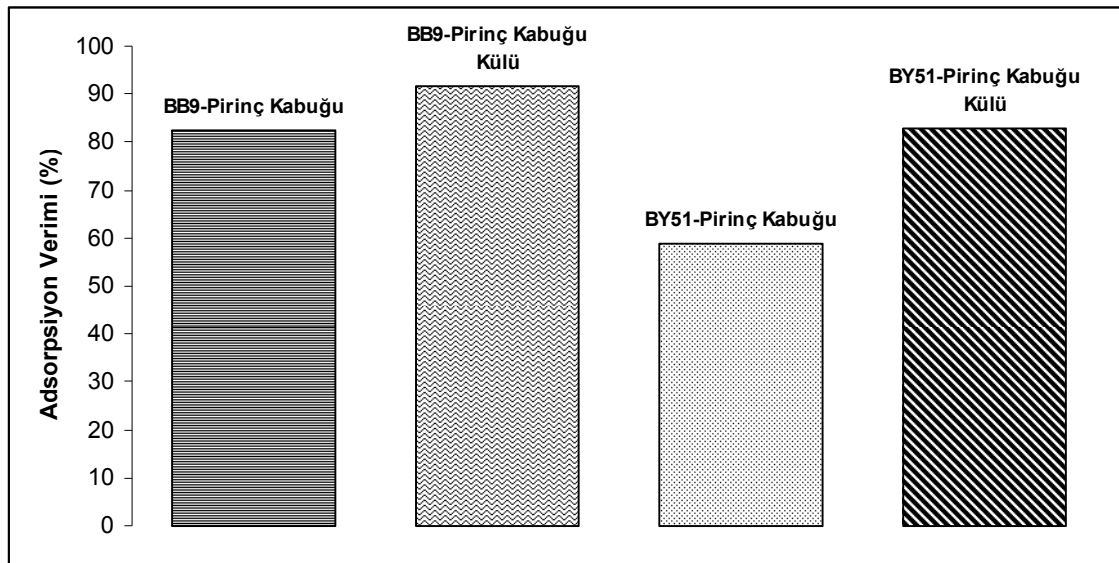
Adsorbent dozu çalışmalarına ait tüm sonuçlar incelendiğinde, BB9 boyar maddesinin BY51 boyar maddesine oranla daha yüksek verimlerle giderildiği ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda pirinç kabuğu külünün, pirinç kabuğuna göre adsorpsiyon verimi üzerinde daha etkili olduğu özellikle yüksek dozlarda gözlenmiştir. BY51 boyar maddesinin gideriminde düşük adsorbent dozlarında adsorplanan madde miktarı birbirine yakındır.

Adsorbent dozunun belirlenmesi için yapılan deneylerde tüm adsorpsiyon sistemleri için 2 mg/L dozda en yüksek verime ulaşılmasına rağmen optimum doz 1.25 g/L olarak kabul edilmiştir. Temas süresi, boyar madde konsantrasyonu, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, sıcaklık çalışmalarının tümünde 1.25 g/L dozu kullanılmıştır. pH

çalışmalarında ise sonuçları daha hassas bir şekilde gözlemleyebilmek için tüm sistemlerde en düşük doz olan 0.5 g/L esas alınmıştır.

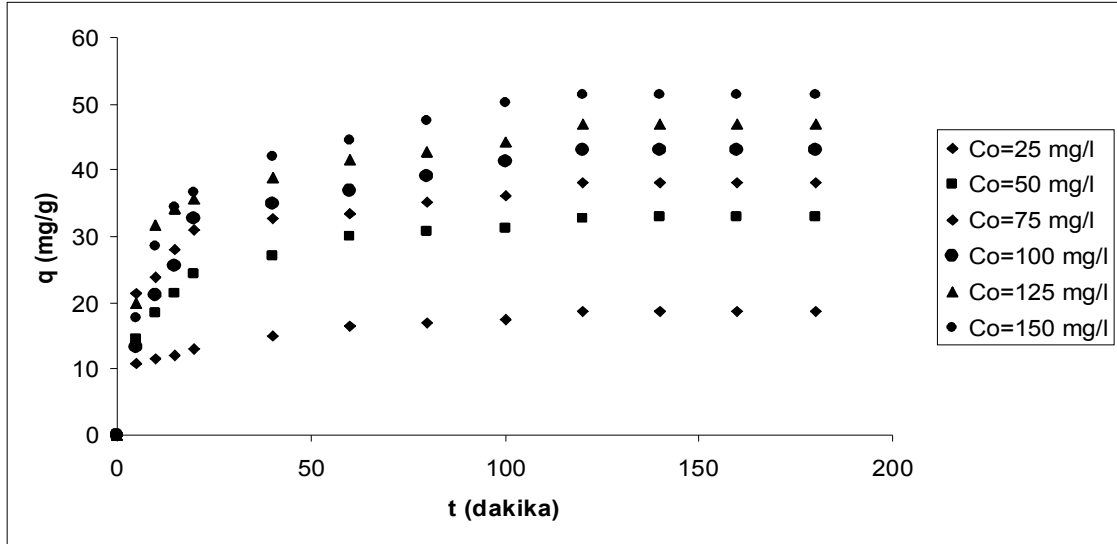
4.2. Çalışma Süresi ve Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

BB9-pirinç Kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü adsorpsiyon sistemlerinde adsorpsiyon süresinin etkisini araştırmak amacıyla 180 dakika süreyle denemeler yürütülmüştür. Bu çalışmalarda tüm sistemler için çözeltilerin doğal pH'sı esas alınarak adsorbent dozu 1.25 g/L ve sıcaklık 22°C seçilmiştir. Çalışmalar sonunda BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü sistemleri için sırasıyla 120. dakika, 80. dakika, 140. dakika ve 120. dakikadan itibaren dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu nedenle başlangıçta seçilen 180 dakikalık çalışma süresi tüm sistemler için yeterli görülmüştür. Bu sonuçlar BB9 boyar maddesinin diğer sistemlere göre en kısa sürede adsorplandığını ve pirinç kabuğu külünün de en iyi adsorplayıcı olduğunu göstermiştir. Tüm sistemlere ait $C_0=50$ mg/L boyar madde konsantrasyonu için denge zamanındaki adsorpsiyon verimi sonuçları aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 4.3)

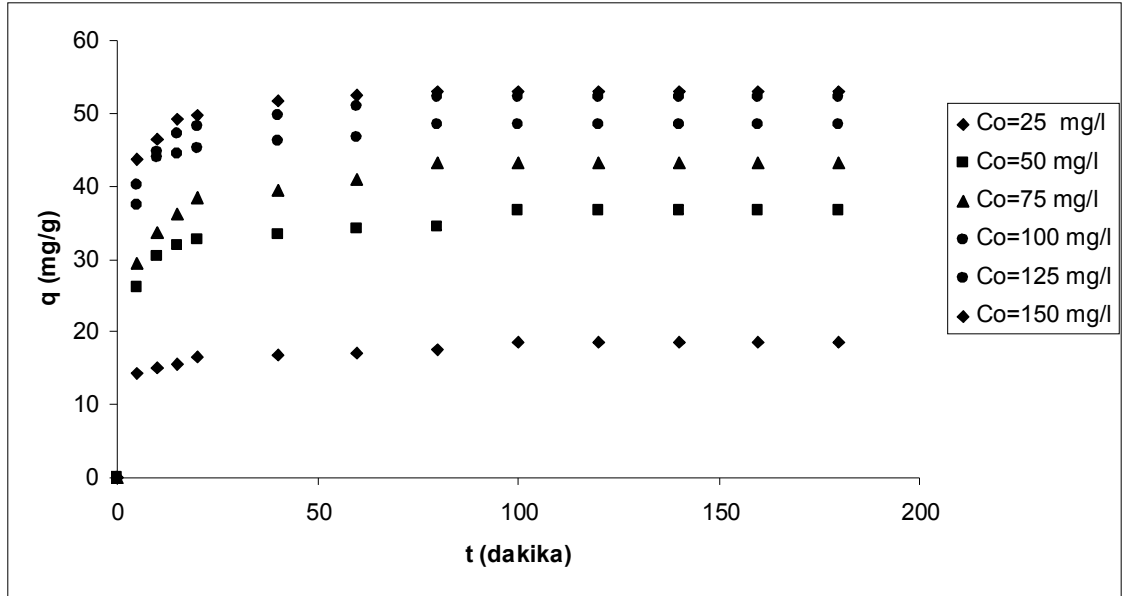


Şekil 4.3. BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü sistemlerinin denge zamanındaki adsorpsiyon verimleri ($C_0=50$ mg/L, $M=1.25$ g/L, 22°C, doğal pH).

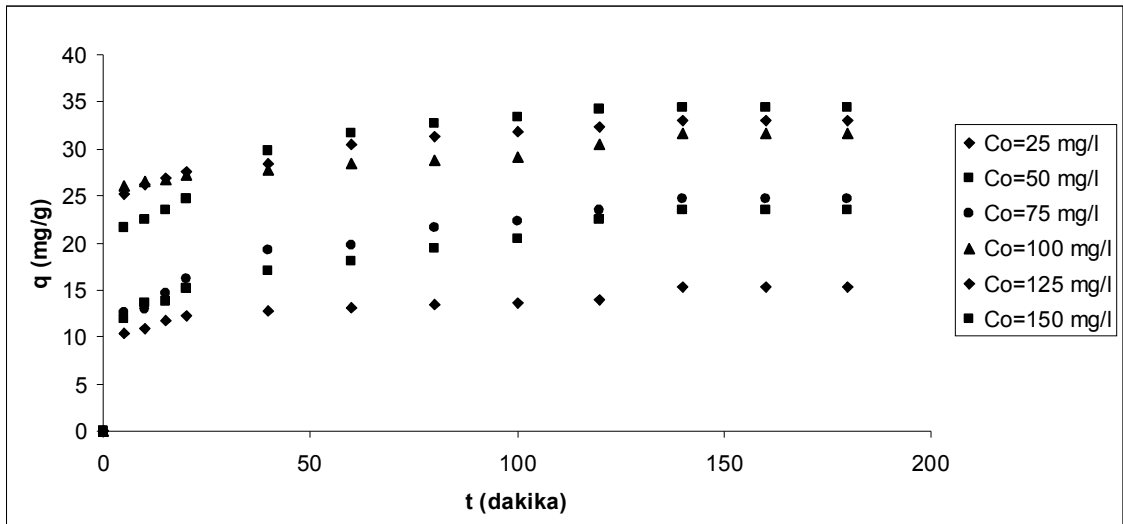
Denge zamanları tespit edildikten sonra boyar maddelerin konsantrasyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu deneylerde her iki boyar madde için başlangıç konsantrasyonları 25, 50, 75, 100, 125, 150 mg/L'lik çözeltiler kullanılmıştır. 180 dakikalık temas süresince belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak renk konsantrasyonları ölçülmüştür. Tüm sistemlerin farklı boyar madde konsantrasyonlarına göre adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış ve zamana karşı çizilen q grafikleri halinde aşağıdaki şekillerde verilmiştir (Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7).



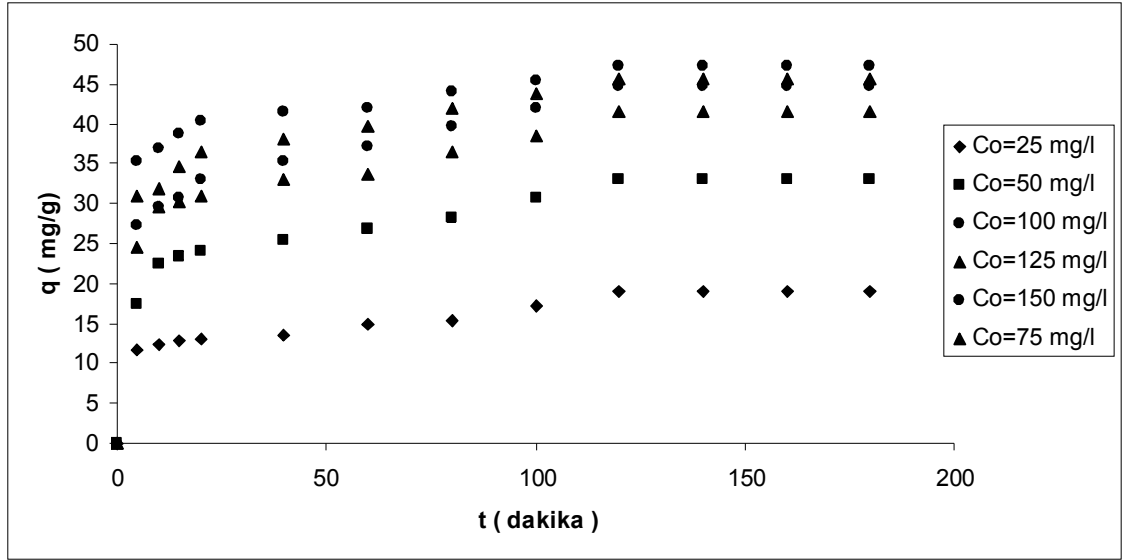
Şekil 4.4. Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BB9-pirinç kabuğu sistemi $M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH)



Şekil 4.5. Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BB9-pirinç kabuğu külü sistemi $M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH)



Şekil 4.6. Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BY51-pirinç kabuğu sistemi $M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH)



Şekil 4.7. Zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği (BY51-pirinç kabuğu külü sistemi $M=1.25$ g/L, 22°C , doğal pH)

Tüm sistemler için yapılan denemelerde ilk dakikalarda adsorpsiyonun oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Sonrasında adsorpsiyon hızının yavaşladığı gözlenmiştir. Yine tüm sistemlerde düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonları için adsorplama veriminin yüksek olduğu ancak başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı belirlenmiştir. Örneğin, BB9-Pirinç kabuğu külü sisteminde $\text{Co}=25$ mg/L için adsorpsiyon verimi % 95.12 iken aynı sistemde $\text{Co}=150$ mg/L için adsorpsiyon verimi % 50.14 değerine düşmüştür. Ancak başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artışı ile birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarı artmıştır. BB9-Pirinç kabuğu külü sisteminde $\text{Co}=25$ mg/L için q_e 18.40 mg/g iken $\text{Co}=150$ mg/L için 53.01 mg/g değerine çıkmıştır. Bu durum diğer sistemler için de geçerlidir. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında denge zamanında birim adsorplayıcı başına adsorplanan boyar madde miktarları ve adsorpsiyon verimi değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları ve farklı adsorbentler için hesaplanan denge kapasiteleri ve adsorpsiyon verimleri (22°C, doğal pH)

Boyar Madde	C ₀	Pirinç Kabuğu	Pirinç Kabuğu	Pirinç Kabuğu Külü	Pirinç Kabuğu Külü
		qe=X/M (mg/g)	% Verim	qe=X/M (mg/g)	% Verim
Basic Blue 9	25	18.40	92.00	18.67	95.12
	50	32.94	82.38	36.90	92.26
	75	38.06	63.42	43.23	72.05
	100	43.86	54.82	48.45	60.56
	125	45.55	45.55	52.93	52.93
	150	53.01	44.18	60.17	50.14
Basic Yellow 51	25	15.36	76.79	16.82	84.08
	50	22.73	56.83	30.39	75.98
	75	25.46	42.46	37.72	62.86
	100	31.60	39.50	40.66	50.83
	125	34.17	34.17	42.56	42.55
	150	34.43	28.68	46.30	38.58

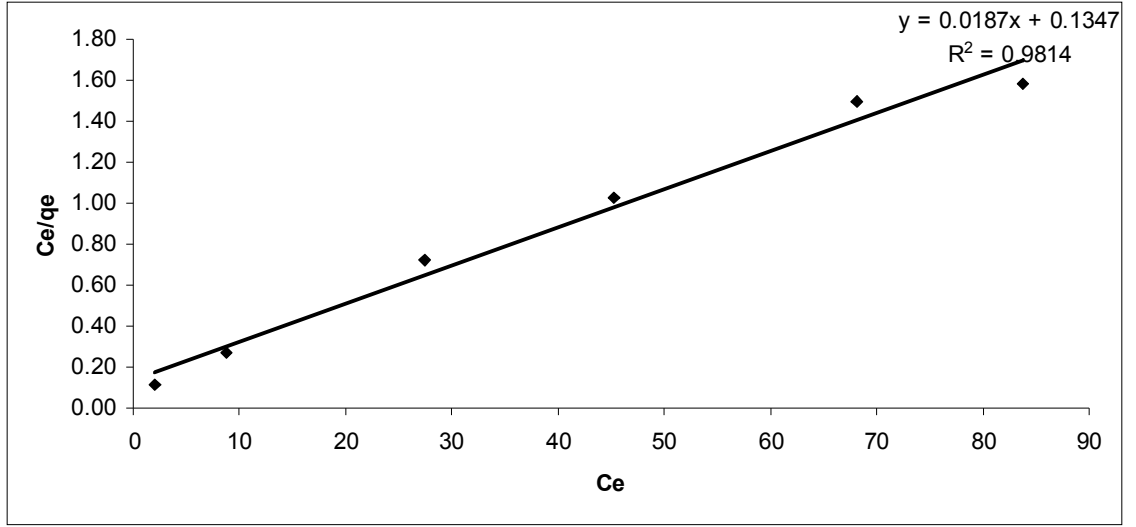
Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi her iki boyar maddenin adsorpsiyonunda pirinç kabuğu külünün daha etkin bir adsorbent olduğu görülmektedir. Ancak bu sonuçlara göre pirinç kabuğu da etkin bir adsorbent olarak kabul edilebilir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

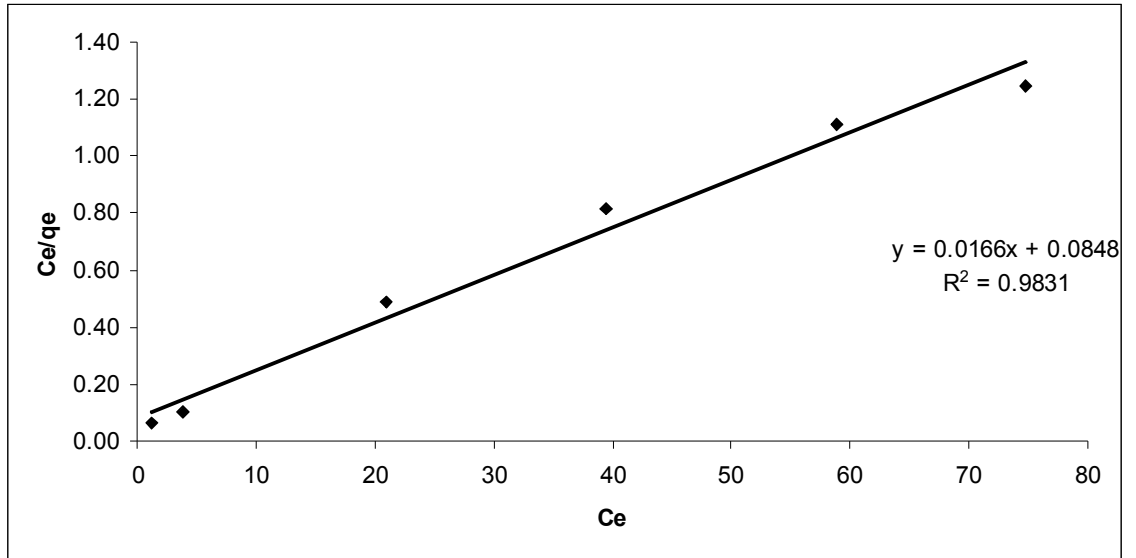
Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külünün adsorplayıcı olarak kullanıldığı adsorpsiyon denemelerinde her iki boyar madde için elde edilen değerler, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilmiştir.

4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

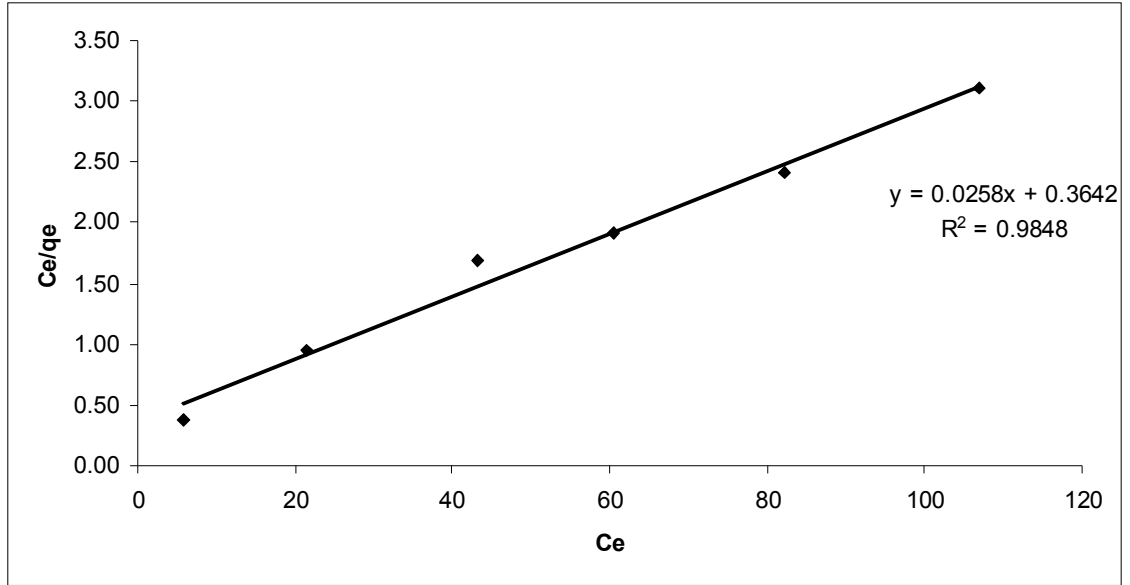
22°C sabit sıcaklıkta ve doğal pH' da farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar Langmuir izotermine uygulanmıştır (Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11)



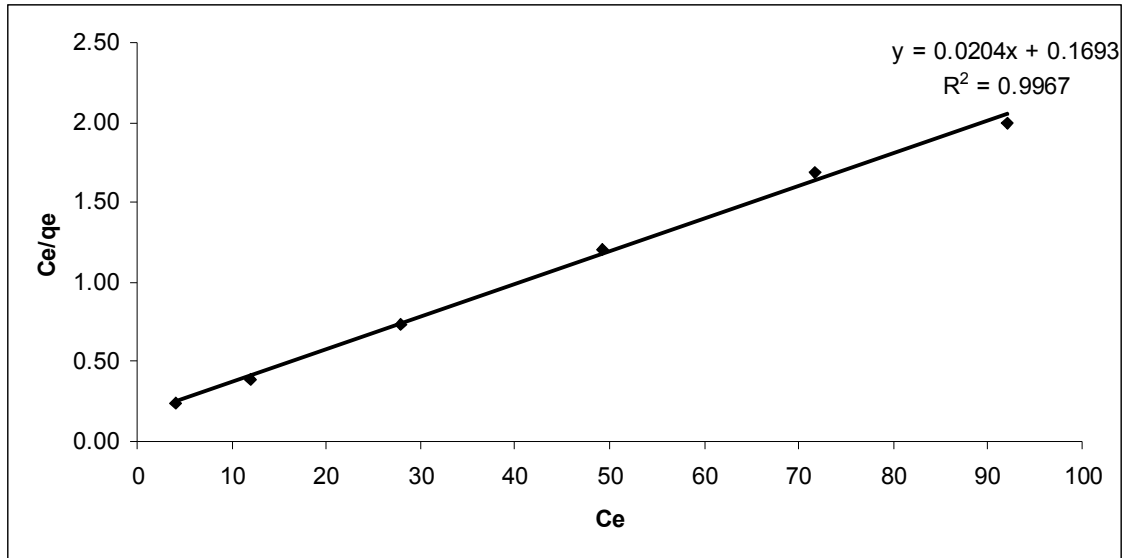
Şekil 4.8. BB9-Pirinç Kabuğu Langmuir adsorpsiyon izotermi (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)



Şekil 4.9. BB9-Pirinç Kabuğu Külü Langmuir adsorpsiyon izotermi (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)



Şekil 4.10. BY51-Pirinç Kabuğu Langmuir adsorpsiyon izotermi (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)



Şekil 4.11. BY51-Pirinç Kabuğu Külü Langmuir adsorpsiyon izotermi (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)

Tüm sistemlere ait elde edilen Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. BB9- Pirinç kabuğu, BB9- Pirinç kabuğu külü, BY51-Pirinç kabuğu, BY51- Pirinç kabuğu külü sistemlerine ait Langmuir izoterm sabitleri

	Pirinç Kabuğu			Pirinç Kabuğu Külü		
	q_{max}	b	R^2	q_{max}	b	R^2
Basic Blue 9	53.48	0.138	0.9814	60.60	0.1835	0.9837
Basic Yellow 51	38.76	0.071	0.9848	49.01	0.1204	0.9967

Yukarıdaki çizelge incelendiğinde, adsorpsiyon denemesi sonuçlarının tümü Langmuir izoterm modeline uygunluğu yüksek korelasyon katsayıları ile uygunluk göstermiştir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi teorik bir model olup, yüzeydeki tüm merkezlerin aynı olduğu, adsorplanmış moleküllerin kendi aralarında etkileşmediği ve yüzeylerin homojen olduğu kabulüne dayanır (Eren 2002). Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlara göre maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 60.60 mg/g değeri ile BB9- pirinç kabuğu külü adsorpsiyon sistemine aittir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi ise BY51-pirinç kabuğu sisteminde 38.76 mg/g olarak belirlenmiştir.

Literatür araştırmaları neticesinde Basic Yellow (Astrozon Yellow 5GL) boyar maddesinin adsorpsiyonu ile ilgili her hangi bir çalışmaya ulaşılamamıştır. Ancak Astrazon grubu bir başka boyar madde olan Astrazon Blue FGRL boyar maddesi, Caulerpa Lentillifera algi ile 18°C’de 30.67 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle adsorplanmıştır (Marungrueng, K. and Pavasant, P. 2006). BB9 (Metilen Blue) un ise çeşitli adsorbentler üzerine adsorpsiyonu ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Çizelge 4.4’de farklı sıcaklık dereceleri ve farklı adsorbentler için BB9 adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminden elde edilmiş adsorpsiyon kapasitesi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı adsorbentler ile Metilen Blue adsorpsiyonu için Langmiur İzoterminden elde edilen q_{max} değerlerinin kıyaslanması

Adsorbent	q_{max} (mg/g)	T, sıcaklık °C	Kaynak
Buğday Kabuğu	16.56	30	Bulut ve Aydın 2006
Ceviz Kabuğu Talaşı	59.17	20	Ferrero,F. 2007
Kiraz ağacı Talaşı	39.84	20	Ferrero,F. 2007
Cam Yünü	2.24	35	Chakrabarti <i>et al.</i> 2005
Bambu talaşı	294.12	30	Hameed <i>et al.</i> 2007
Azadirachta indica yaprağı	8.76	27	Bhattacharyya ve Sharma 2004
Pirinç kabuğu	40.58	32	Vadivelan 2005

Langmiur izotermnin temel karakteristikleri boyutsuz ayırma faktörü ile de ifade edilebilir.

$0 < R_L < 1$ şartı adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir (Hameed 2008, Vadivelan 2005). Langmiur izoterminden elde edilen b sabiti kullanılarak izotermnin uygunluğu R_L ayırma faktörü ile farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için eşitlik (2.3) kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. R_L ayırma faktörü değerleri

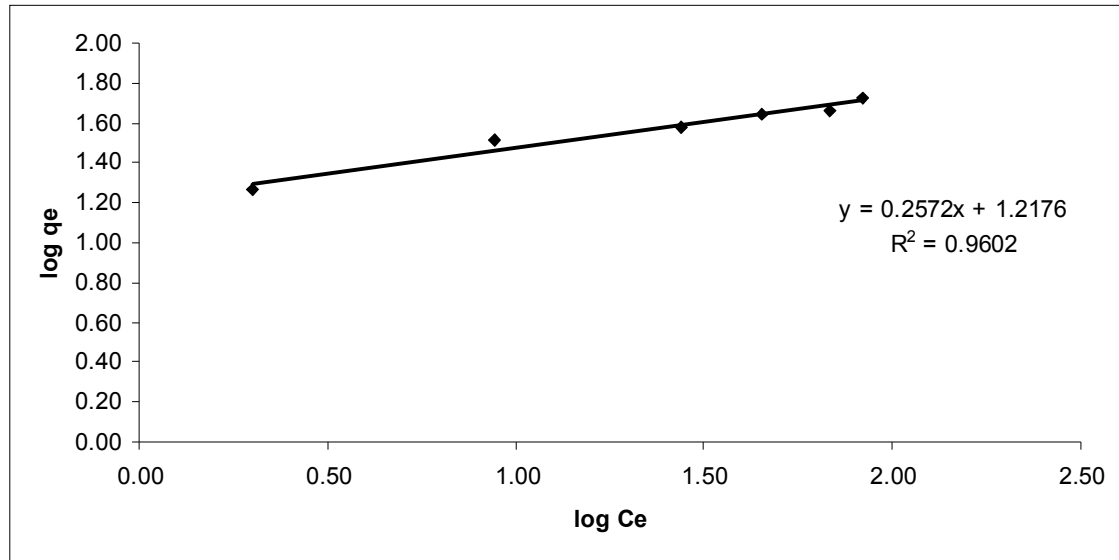
Co(mg/L)	R_L			
	BB9- Pirinç kabuğu	BB9- Pirinç kabuğu külü	BY51- Pirinç kabuğu	BY51- Pirinç kabuğu külü
25	0.2237	0.1697	0.3610	0.2494
50	0.1259	0.0927	0.2203	0.1424
75	0.0876	0.0638	0.1585	0.0997
100	0.0672	0.0486	0.1237	0.0769
125	0.0545	0.0393	0.1015	0.0623
150	0.0458	0.0329	0.0860	0.0525

Yukarıdaki çizelgede verilen tüm sistemler için farklı boyar madde konsantrasyonlarına göre hesaplanmış R_L ayırma faktörü değerleri $0 < R_L < 1$ şartını sağlamıştır. Benzer sonuçlar Metilen Blue'nun Hindistan cevizi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda da

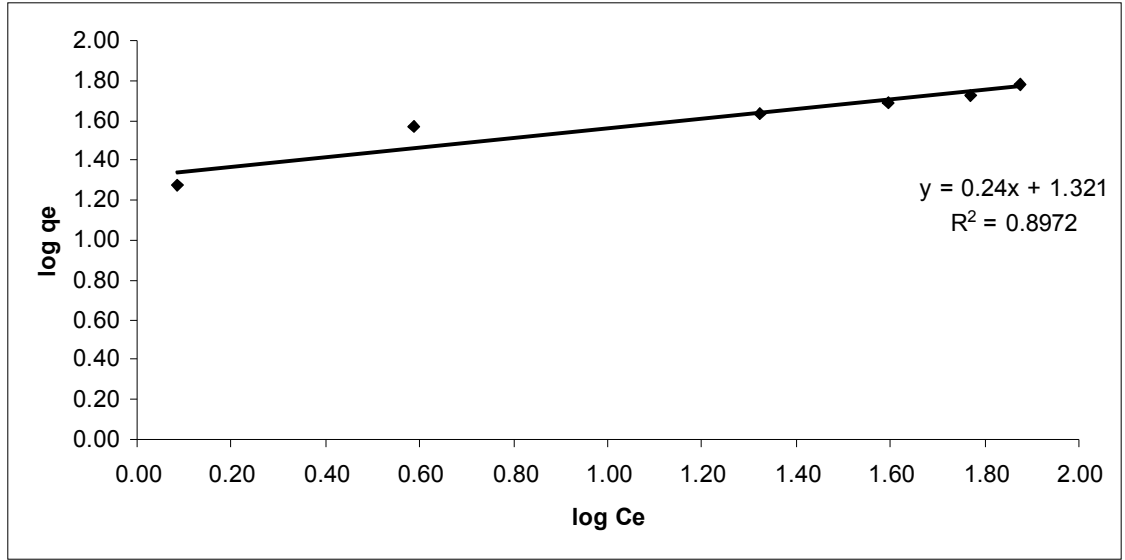
bulunmuştur (Hameed *et al.* 2008). Yine Qada *et al.* 2006 aktifleştirilmiş kömür üzerine metilen blue adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçlarının bu şartlara uygun olduğunu tespit etmişler ve katyonik boyaların adsorpsiyonuyla ilgili çalışmaların tümünde $0 < R_L < 1$ şartlarının gerçekleştiğini vurgulamışlardır. Böylece yapılan deneysel çalışmaların tüm sonuçlarının Langmiur izotermine uygunluğu bir kez daha teyit edilmiştir.

4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

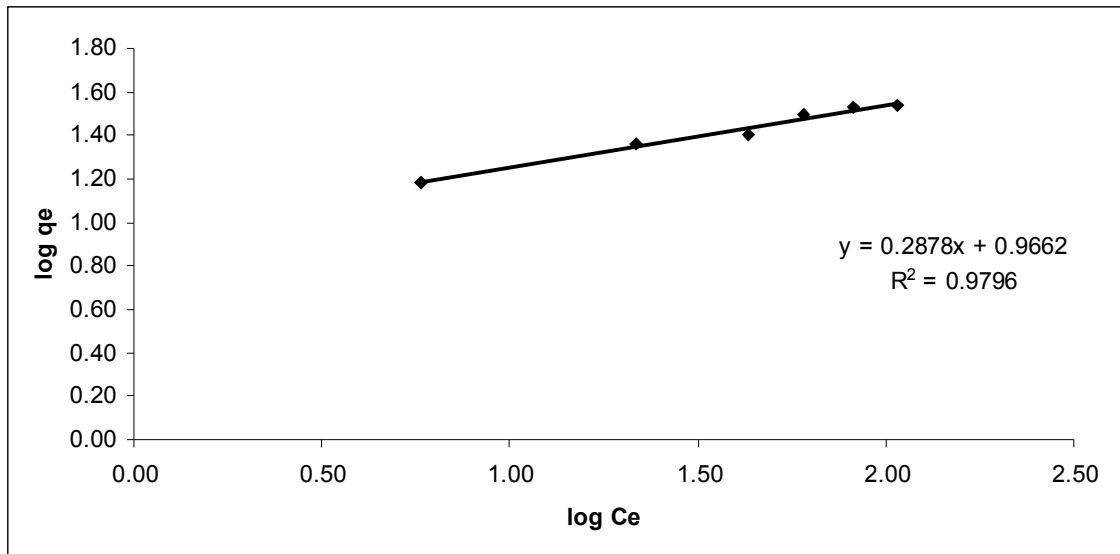
22°C sabit sıcaklıkta ve doğal pH' da farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar Freundlich izotermine uygulanmıştır (Şekil 4.3.2.1, Şekil 4.3.2.2, Şekil 4.3.2.3, Şekil 4.3.2.4).



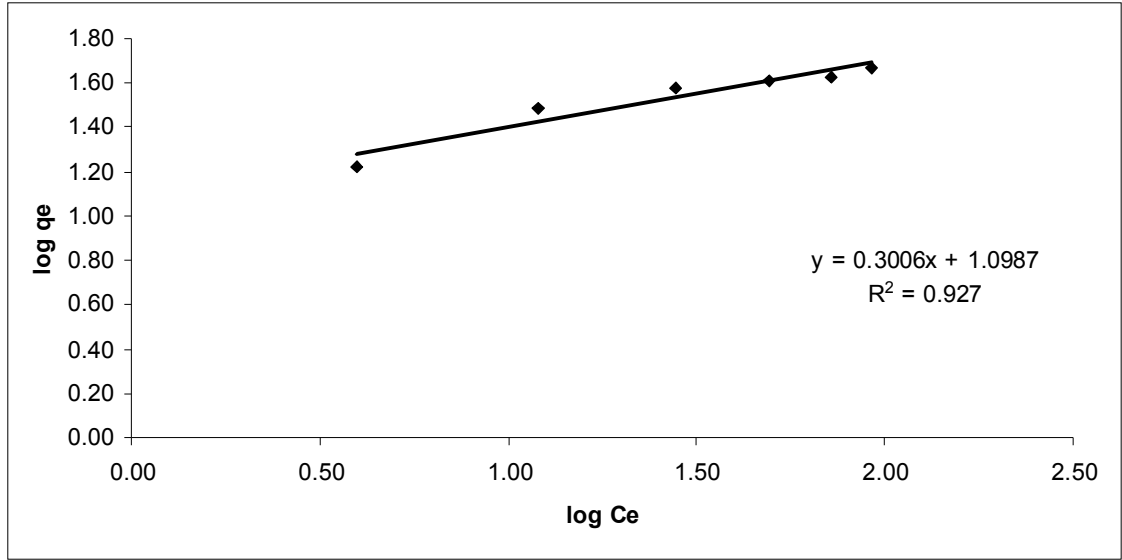
Şekil 4.12. BB9-Pirinç kabuğu, Freundlich adsorpsiyon izotermi (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)



Şekil 4.13. BB9-pirinç kabuğu külü, Freundlich adsorpsiyon izotermi (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)



Şekil 4.14. BY51-pirinç kabuğu, Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmış hali (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)



Şekil 4.15. BY51-pirinç kabuğu külü, Freundlich adsorpsiyon izotermi (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)

Pirinç kabuğu külü ve pirinç kabuğuna ait Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6. Pirinç kabuğu külü ve pirinç kabuğu adsorplayıcılarına boyar maddelerin adsorpsiyonundan elde edilen Freundlich izoterm sabitleri (M=1.25 g/L, 22°C, doğal pH)

	Pirinç Kabuğu			Pirinç Kabuğu Külü		
	n	K _f	R ²	n	K _f	R ²
Basic Blue 9	3.88	16.50	0.9602	4.00	20.10	0.8659
Basic Yellow 51	3.47	9.25	0.9796	3.32	12.51	0.9270

Çizelge 4.6 incelendiğinde tüm sistemler için korelasyon katsayıları dikkate alındığında Freundlich modeline de uygun olduğu görülmektedir.

K_f adsorpsiyon kapasitesini n sabiti ise adsorpsiyon şiddetini belirtmektedir (Lata *et al.* 2007). K_f'nin en büyük değeri 20.10 ile BB9-pirinç kabuğu külü sistemine aittir. Bu durum en yüksek adsorplama kapasitesinin bu sistemde olduğunun ifadesidir. Tüm

sistemlerde $n > 1$ değerleri elde edilmiştir. Örneğin, yine BB9- pirinç kabuğu sisteminde en yüksek n değerine ulaşılmıştır. Bu sonuç, adsorpsiyon ilgisinin pirinç kabuğu külü ile BB9 gideriminde yüksek olduğunu göstermektedir (Lata *et al.* 2007). n değerinin 2-10 aralığında olması durumunda adsorpsiyonun uygun olduğundan bahsetmektedirler. Çizelge 4.6 incelendiğinde 2-10 aralığındadır.

Lata *et al.* 2007, Metilen Blue'nun sülfürik asitle aktifleştirilmiş zirai bir atık üzerine adsorpsiyonunda K_f değerini 10.46 n değerini ise 4.75 olarak bulmuşlardır.

Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için deneysel sonuçlardan elde edilen q_e denge değerleri ile Langmiur ve Freundlich izotermelerinden hesaplanan q_e denge değerlerine uygunluğu aşağıda verilen grafiklerde karşılaştırılmıştır (şekil 4.2.1.5, şekil 4.2.1.6, şekil 4.2.1.7, şekil 4.2.1.8).

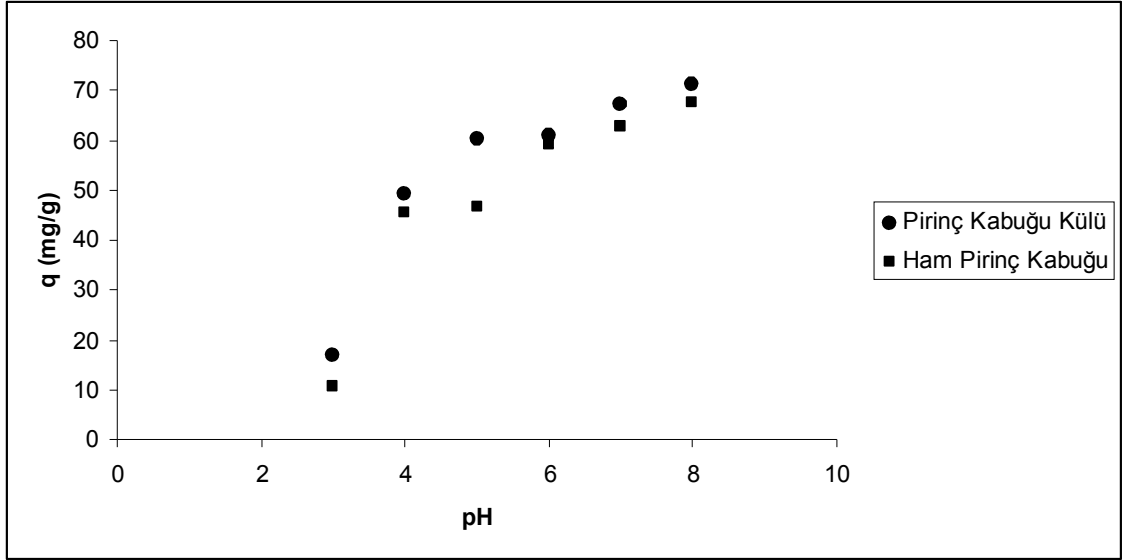
Bu grafiklere göre Langmiur modelinden hesaplanan q_e değerleri deneysel q_e değerlerine daha yakın olmuştur.

4.4. pH'nın Adsorpsiyona Etkisi

Sulu ortam pH'sı adsorpsiyon prosesleri üzerinde etkili parametrelerden biridir (Qada *et al.* 2006).

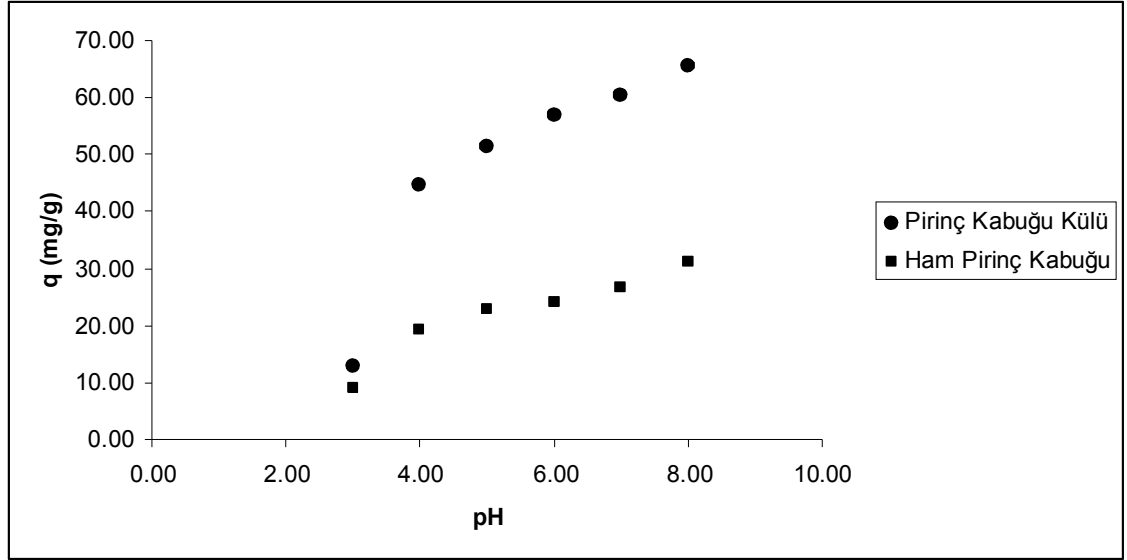
BB9 boyar maddesinin ve BY51 boyar maddesinin doğal pH' sı $pH = 6$ 'ya yakın olduğundan her iki boyar madde içinde yapılan deneysel çalışmalarda $pH=6$ olarak ifade edilmiştir.

BB9- pirinç kabuğu ve BB9- pirinç kabuğu sistemleri için sabit konsantrasyon ve sıcaklıkta $pH=3-8$ değerlerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar şekil 4.16 da gösterilmiştir. BB9-pirinç kabuğu sisteminde $pH=3$ 'de q_e değeri 10.64 mg/g iken $pH=8$ 'de ise q_e değeri 67.62 mg/g şeklinde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.16. pH ile ilgili deneylerden elde edilen sonuçlar (BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, T=22°C, M=0,5 g/L, Co=50 g/L)

Aynı şartlarda için BB9-Pirinç kabuğu külü sisteminde, pirinç kabuğu külünün gramı başına tutunan boyar madde miktarının adsorpsiyon başladığı anda BB9-pirinç kabuğu adsorpsiyonuna oranla daha yüksek miktarda kaldığı görülmüştür. BB9 - pirinç kabuğu külü için yapılan deneylerde pH=3’de adsorpsiyon sonunda q_e değeri 16.82 mg/g; adsorpsiyon süresi sonunda pH=8’de q_e değeri 71.38 mg/g olduğu görülmüştür. Sonuç olarak Çizelge 4.7’de de görüldüğü gibi yukarıda verilmiş olan BB9-pirinç kabuğu külü sisteminin q_e değerleri ile BB9-pirinç kabuğu sisteminin q_e değerleri kıyaslandığında pH’ının artmasıyla her iki sistem için q_e değerlerinde bir artış gözlenmesi rağmen bu sonuçların BB9-pirinç kabuğu külü için elde edilen değerlerin BB9-pirinç kabuğu sistemi için elde edilen değerlere oranla daha düşük kaldığı görülmüştür. Bu nedenle pirinç kabuğu külünün pirinç kabuğuna oranla pH’ının artmasıyla daha iyi adsorpladığı sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.17. pH ile ilgili deneylerden elde edilen sonuçlar (BY51-piriñç kabuğu, BY51-piriñç kabuğu külü, T=22°C M=0,5 g/L, Co=50 g/L,)

BY51-piriñç kabuğu ve BY51-piriñç kabuğu külü sistemleri için de sabit konsantrasyon ve sıcaklıkta pH=3–8 değerlerinde deneysel çalışmalar yapılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.17 de gösterilmiştir.

BY51-piriñç kabuğu sisteminde adsorbent tarafından adsorplanan maksimum madde miktarı pH=3'de q_e değeri 9.10 mg/g iken pH=8'de q_e değeri 31.03 mg/g olarak bulunmuştur.

BY51-piriñç kabuğu külü adsorpsiyonunda piriñç kabuğu külü'nün gramı başına tutunan boyar madde miktarının adsorpsiyon başladığı anda fazla miktarda olduğu görülmüştür. pH=3'de q_e değeri 12.86 mg/g miktarında ve pH=8'de ise q_e değeri 65.58 mg/g miktarında olduğu görülmüştür. Sonuç olarak Şekil 4.17.'de de görüldüğu gibi pH' nın artmasıyla adsorpsiyonunda arttığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.7 de de görüldüğu gibi BY51-piriñç kabuğu külü sisteminde BY51-piriñç kabuğu sistemine oranla; adsorbentin gramı başına tutunan boyar madde miktarının daha yüksek miktarda kaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.7. pH ile ilgili deneysel sonuçlar

Boyar Madde	pH	Pirinç Kabuğu	Pirinç Kabuğu Külü
		qe =X/M (mg/g)	qe=X/M (mg/g)
Basic Blue 9	3	10,64	16,82
	4	45,58	49,26
	5	46,57	60,19
	6	59,13	61,05
	7	62,66	67,06
	8	67,62	71,12
Basic Yellow 51	3	9,10	12,86
	4	19,38	44,78
	5	22,80	51,38
	6	24,04	56,88
	7	26,78	60,26
	8	31,03	65,38

Yüksek pH değerlerinde adsorbentin yüzeyindeki aktif merkezler negatif yüklüdür. Bunlar pozitif yüklü katyonik boyar maddelerle elektrostatik etkileşerek boyar madde giderme verimini artırmaktadır. Adsorpsiyon merkezleri için katyonik boyar maddelerle asidik merkezleri için katyonik boyar maddelerle H⁺ iyonlarının rekabetindedir. Alkali pH, katyonik boyar madde giderimi için uygundur. Bu durum pozitif yüklü merkezlerin azalması ve negatif yüklü merkezlerin artışı (OH⁻ iyonlarının) sonucu katyonik boyaların negatif merkezlere olan ilgisi ile açıklanmaktadır (Pavan *et al.* 2008, Vadivelan *et al.* 2005, Parkodi *et al.* 2007).

Benzer sonuçlar Hameed *et al.*(2008), çalışmalarında da kaydedilmiştir. katyonik boyar maddelerin muz kabuğu üzerine adsorpsiyonunda pH=8 de en iyi değeri elde etmişlerdir.

Yine aynı şekilde pH için yapılan başka bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Vadivelan *et al.* (2005), pirinç kabuğu ve BB9 boyar maddesi ile yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın adsorpsiyona etkisini pH=3-8 aralığında incelemişler ve elde ettikleri qe değerlerini karşılaştırarak pH=8'de en iyi değerleri bulmuşlardır.

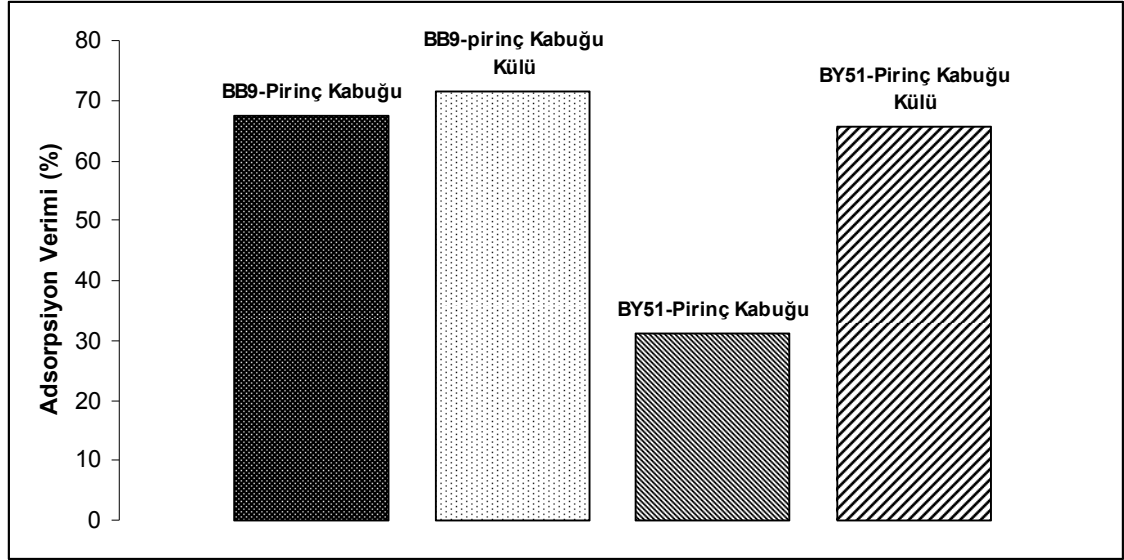
Wang *et al.* (2008) Pirinç kepeği ve buğday kepeği adsorbentleri ile Metilen Blue ve Malachite Green boyar maddelerinin gideriminde pH 2-6 aralığında çalışmışlardır. Her iki boyar madde ve adsorbentler için en iyi verimi pH=6 da elde etmişlerdir.

Hameed *et al.* (2008) Hindistan cevizi kabuğu adsorbenti ile Metilen Blue boyar maddesinin gideriminde 2-12 pH aralığında adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. pH arttıkça boyar madde giderim veriminin arttığını belirlemişlerdir ve en iyi verimi pH =10 ve pH=12 değerlerinde bulmuşlardır.

Pavan *et al.*(2008) Metilen Blue'nun doğal bir adsorbente adsorpsiyonunda optimum pH'nın 7-10 arasında olduğunu en yüksek verimin pH'8 de gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Parkodi *et al.* jute carbon fiber üzerine katyonik ve Anyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda katyonik boyar maddelerin (Malachite Green, Kristal Viyole) yüksek pH'da Anyonik boyar maddenin ise (Eosin Yellow) ise düşük pH'da kapasitelerinin yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Buna göre pH 3 ten 8 e kadar Malachite Green 70.3 den 119.14 mg ve kristal viyole ise 39.68 den 65.39 mg gram adsorbent başına adsorplanmışlardır.

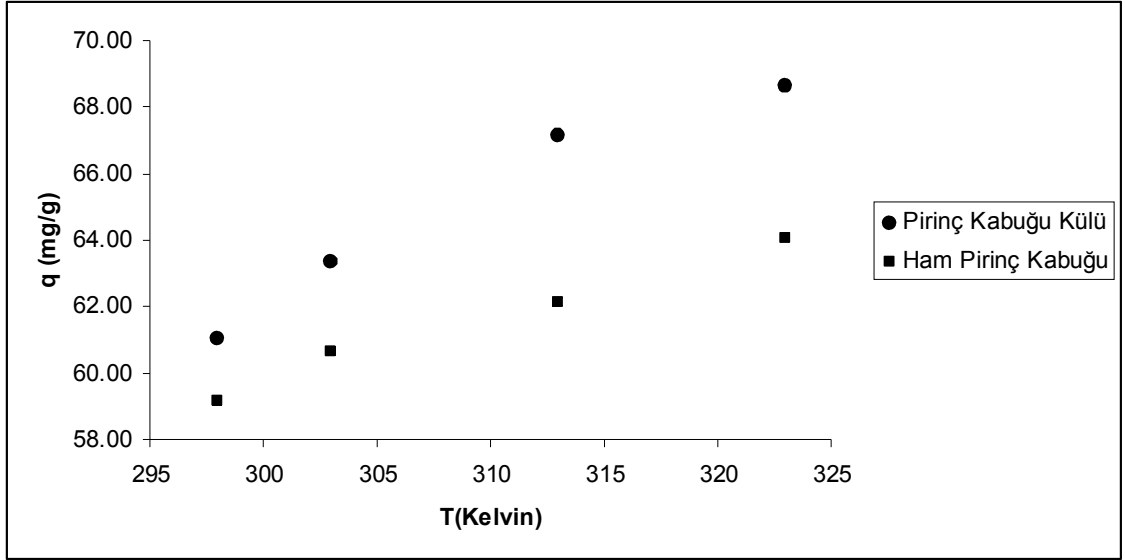
Bu adsorbent dozunda pH çalışmaları ile ilgili ön denemeler neticesinde boyar madde tamamen giderildiği için denge adsorpsiyon verimi üzerine pH'nın etkisini tespit etmek mümkün olamadığı için düşük adsorbent dozu (M=0.5 g/L) çalışılarak daha etkin bir gözlem yapılmıştır. Buna göre adsorpsiyon verimi ile ilgili sonuçlar aşağıdaki şekilde verilmiştir. Bölüm 4.4.1 de Şekil 4.4.2'de verilen sonuçlar M=1.25 g/L lik adsorbent dozları kullanılarak elde edildiğinden bu sonuçlar Şekil 4.4.5 deki sonuçlara göre daha yüksektir.



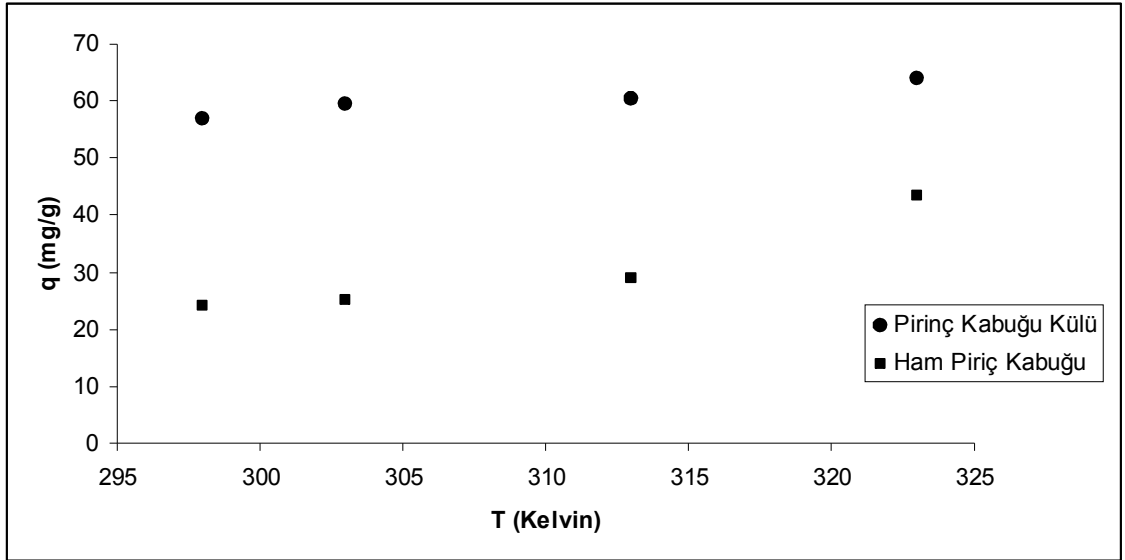
Şekil 4.18. BB9-pirinç Kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü sistemlerinin denge zamanındaki adsorpsiyon verimleri ($C_0=50$ mg/L, $M= 0.5$ g/L, $T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$ 'de).

4.5. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla BB9- pirinç kabuğu, BB9- pirinç kabuğu külü ve BY51- pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü sistemlerinde için $C_0= 50$ mg/L sabit konsantrasyon ve doğal pH 'da 22°C , 30°C , 40°C ve 50°C 'ler deki sıcaklıklarda çalışılmıştır. Farklı sıcaklık değerlerine göre denge adsorpsiyon kapasitesi değişimleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 de görülmektedir.



Şekil 4.19. q_e nin sıcaklıkla değişimi (BB9-pirinç kabuğu ve BB9-pirinç kabuğu külü sistemleri ($M=1.25$ g/L, $C_0=50$ g/L, doğal pH))



Şekil 4.20. q_e nin sıcaklıkla değişimi (BY51-pirinç kabuğu ve BY51-pirinç kabuğu külü sistemleri ($M=1.25$ g/L, $C_0=50$ g/L, doğal pH))

BB9- pirinç kabuğu ve BB9- pirinç kabuğu sistemleri için sabit konsantrasyon ve doğal pH da farklı sıcaklık değerleri için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre BB9-pirinç kabuğu sisteminde 22°C’de q_e değeri 32.94 mg/g iken 50°C’de q_e değeri 44.06 mg/g şeklinde gerçekleşmiştir.

Aynı şartlarda BB9-Pirinç kabuğu külü sisteminde, pirinç kabuğu külünün gramı başına tutunan boyar madde miktarının BB9-pirinç kabuğu adsorpsiyonuna oranla daha yüksek miktarda olduğu görülmüştür. BB9-pirinç kabuğu külü sisteminde 22°C’de adsorpsiyon sonunda qe değeri 36.62 mg/g; 50 °C’de adsorpsiyon süresi sonunda qe 46.15 mg/g olduğu görülmüştür.

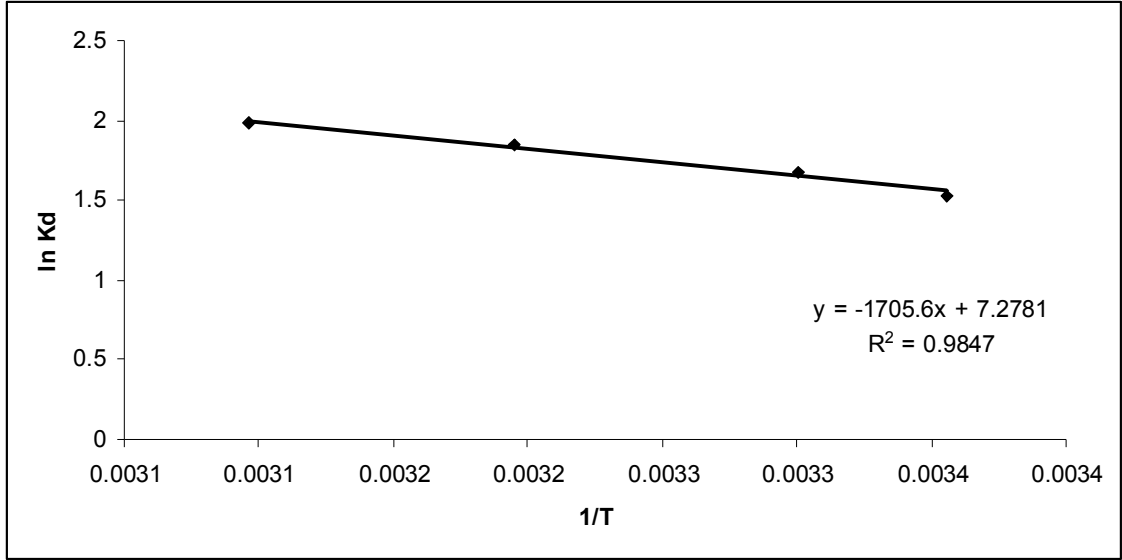
BY51-pirinç kabuğu ve BY51-pirinç kabuğu külü sistemleri için de sabit konsantrasyon ve doğal pH’ da farklı sıcaklık değerlerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. BY51-pirinç kabuğu sisteminde adsorbent tarafından adsorplanan maksimum madde miktarı 22°C’de adsorpsiyon sonunda 23.53 mg/g iken 50°C’de 34.67 mg/g miktarında gerçekleştiği görülmüştür.

BY51-pirinç kabuğu külü sisteminde ise 22°C’de qe değeri 33.80 mg/g miktarında ve pH=8’de ise qe değeri 43.69 mg/g miktarında olduğu sonucuna varılmıştır.

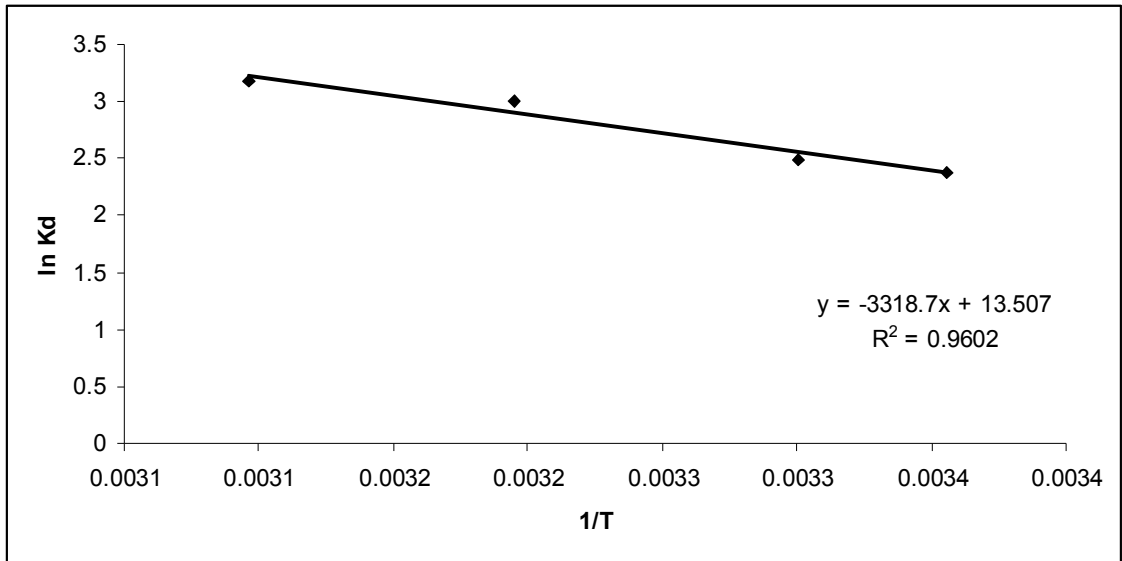
Çizelge 4.8. qe nin sıcaklıkla değişimi

Boyar Madde	Sıcaklık T (°C)	Pirinç Kabuğu	Pirinç Kabuğu Külü
		qe =X/M(mg/g)	qe =X/M(mg/g)
Basic Blue 9	22	32.94	36.62
	30	35.28	38.93
	40	39.72	43.87
	50	44.06	46.15
Basic Yellow 51	22	23.53	33.8
	30	25.42	36.54
	40	29.31	40.12
	50	34.67	43.69

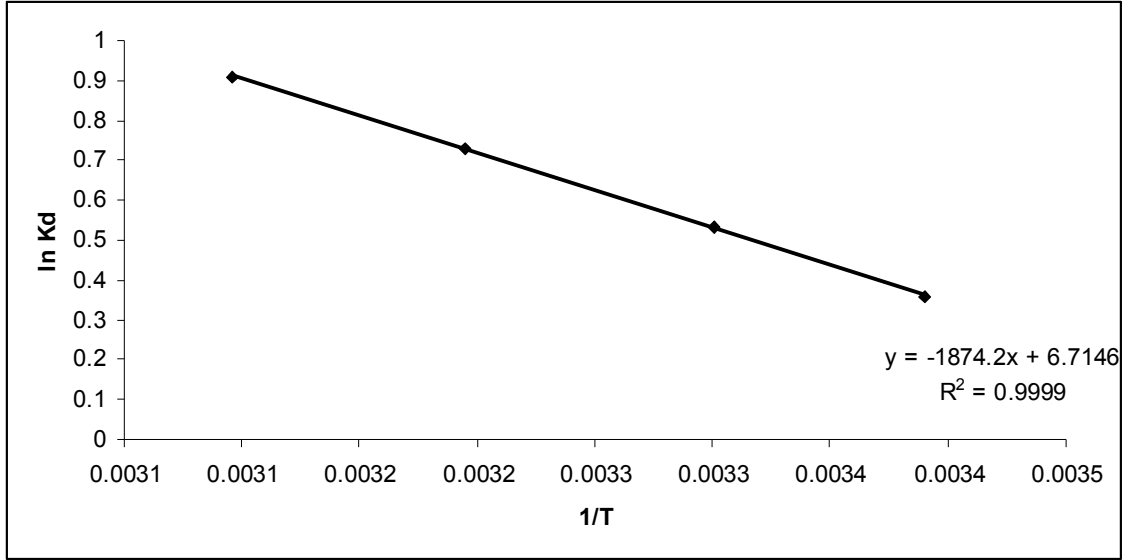
Tüm sistemlerde termodinamik parametreler Co=50 mg/L, M=1.25 g/L ve doğal pH şartları için 1/T ye karşı çizilen ln Kd grafiklerinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24).



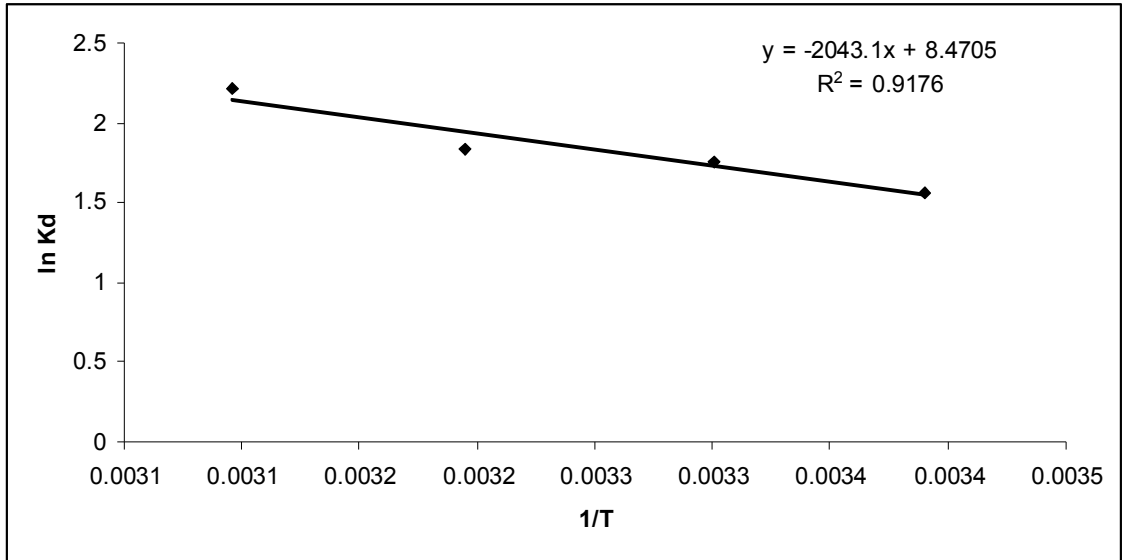
Şekil 4.21. BB9-Pirinç Kabuğu için 1/T ye karşı ln K grafiği (Co=50 mg/l, M=1.25 g/L, doğal pH)



Şekil 4.22. BB9-Pirinç Kabuğu Külü için 1/T ye karşı ln Kd grafiği (Co=50 mg/l, M=1.25 g/L, doğal pH)



Şekil 4.23. BY51-Pirinç Kabuğu için 1/T ye karşı ln Kd grafiği (Co=50 mg/l, M=1.25 g/L, doğal pH)



Şekil 4.24. BY51-Pirinç Kabuğu Külü için 1/T ye karşı ln K grafiği (Co=50 mg/l, M=1.25 g/L, doğal pH)

Tüm sistemlerde 1/T ye karşı ln Kd grafiklerinin eğimleri ve kesim noktalarından ΔH^0 , ΔS^0 ve eşitlik (2.12) kullanılarak ΔG^0 hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Sıcaklık deneylerinden elde edilen termodinamik sonuçlar (BB9- pirinç kabuğu, BB9- pirinç kabuğu külü, BY51- pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü M=1.25 g/L, Co=50 g/L, M=0,5 g/L, doğal pH)

		Sıcaklık T=K ⁰	K _d	ΔG^0 (Kj/mol)	ΔH^0 (Kj/mol)	ΔS^0 (Kj/mol)
Basic Blue 9	Pirinç Kabuğu	295	1.53	-3.75	14.18	0.06
		303	1.67	-4.20		
		313	1.85	-4.81		
		323	1.98	-5.31		
	Pirinç Kabuğu Külü	295	2.38	-5.83	27.59	0.11
		303	2.49	-6.27		
		313	3.01	-7.83		
		323	3.18	-8.53		
Basic Yellow 51	Pirinç Kabuğu	295	0.36	-0.88	15.58	0.05
		303	0.53	-1.33		
		313	0.73	-1.89		
		323	0.91	-2.44		
	Pirinç Kabuğu Külü	295	1.56	-3.82	16.98	0.06
		303	1.76	-4.43		
		313	1.83	-4.76		
		323	2.21	-5.66		

Bu sonuçlara göre tüm sistemler için adsorpsiyonun sıcaklık ile arttığı ve adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda da uygulanabileceği görülmüştür. ΔH^0 değerlerinin tümünün pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. ΔS^0 değerlerinin pozitif olması ise düzensizliğin arttığını belirtir (Bhattacharyya 2005). Elde edilen sonuçlara göre Gibbs serbest entalpisi değerleri negatif çıkmıştır. Bu durumda adsorpsiyon reaksiyonun tüm sistemlerde kendiliğinden ilerlediğinin bir göstergesidir (Bhattacharyya 2005. Kavitha 2007). Benzer sonuçlar Çınarlı vd. (2005)'nin boyar madde giderimi ile ilgili adsorpsiyon çalışmalarında görülmüştür. Bu çalışmada ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ΔG^0 değeri ise negatif olarak tespit edilmiştir.

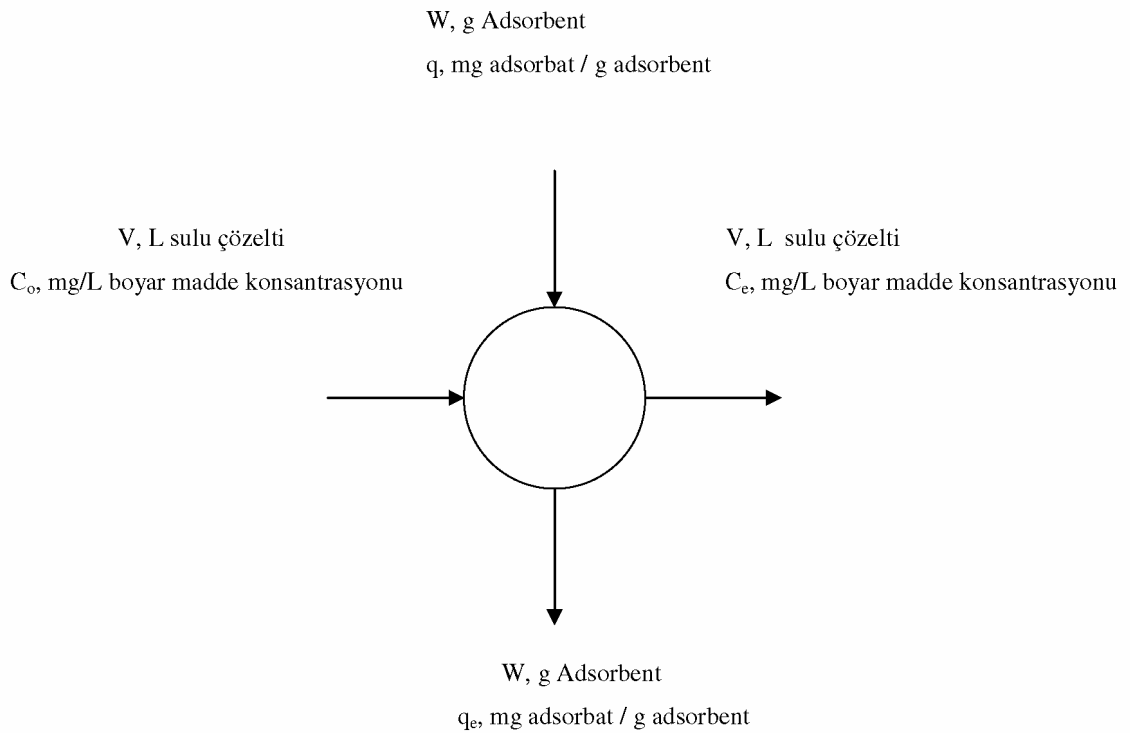
Kavitha 2007, Hindistan cevizi lifi üzerine Metilen Blue adsorpsiyonunda 35–60°C aralığında yaptıkları termodinamik çalışmalarda ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ΔG^0 değeri ise negatif belirlemişlerdir.

Azadirachta indica üzerine metilen blue adsorpsiyonunda 27–57°C aralığında ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ΔG^0 değerlerini negatif olarak belirlemişlerdir (Bhattachayya 2005).

Marungrueng 2006, Astrozon Blue FGRL bazik boyar maddesinin makroalg Caulerpa lentillifera üzerine adsorpsiyonunda 18, 27, 40 ve 50°C'de yaptıkları çalışmalarda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir. ΔH entalpi değerini 14.87 kJ/mol pozitif olarak tespit etmişlerdir ve pozitif entalpinin kimyasal adsorpsiyonun bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir.

4.6. Tek Kademeli Kesikli Adsorpsiyon Reaktörü Dizaynı

Tek kademeli kesikli bir adsorpsiyon prosesinin şematik diyagramı Şekil 4.25.de verilmiştir.



Şekil 4.25. Tek kademeli kesikli adsorber (Vadivelan 2005).

Bu diyagrama göre C_0 başlangıç boyar madde konsantrasyonuna sahip V (litre) hacmindeki sulu çözelti tek kademeli kesikli reaktöre beslenir ve V (litre) hacminde C_1 çıkış boyar madde konsantrasyonu ile reaktörü terk eder. Başlangıçta W (gram) adsorbent sisteme eklenir ve W (gram) adsorbent sulu çözeltideki boyar maddeyi sistem dengeye ulaşıncaya kadar $q_0 = 0$ değerinden q_1 değerine kadar adsorplar.

Tek kademeli kesikli sistemde boyar madde için kütle denkliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$V (C_0 - C_1) = W (q_0 - q_1) \quad (4.1)$$

Denge şartlarında,

$$C_1 \longrightarrow C_e \quad \text{ve} \quad q_1 \longrightarrow q_e \quad \text{olur.}$$

Buna göre,

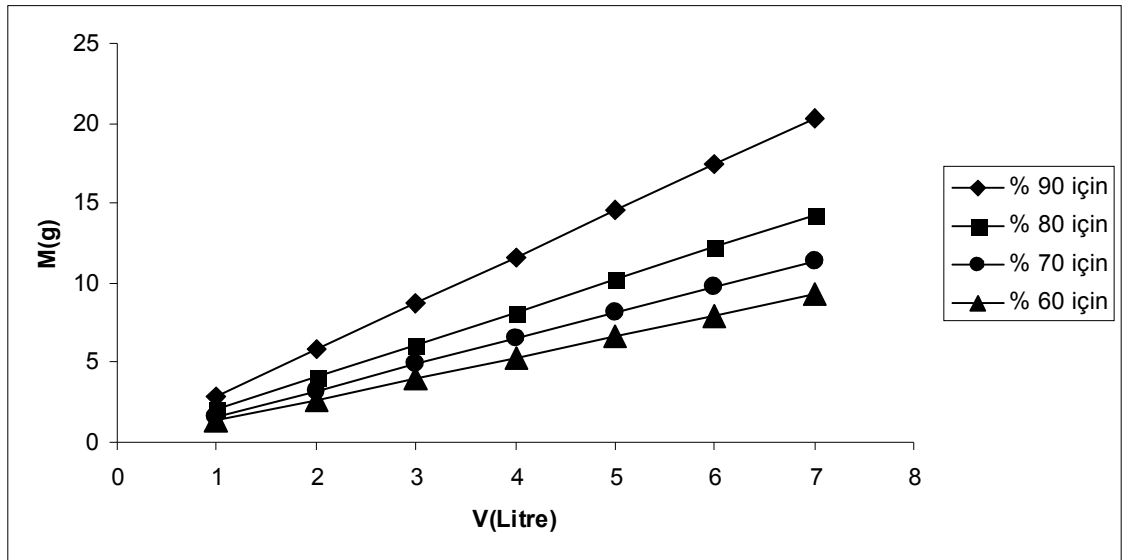
$$V C_0 + W q_0 = V C_e + W q_e \quad (4.2)$$

denkliği yazılabilir.

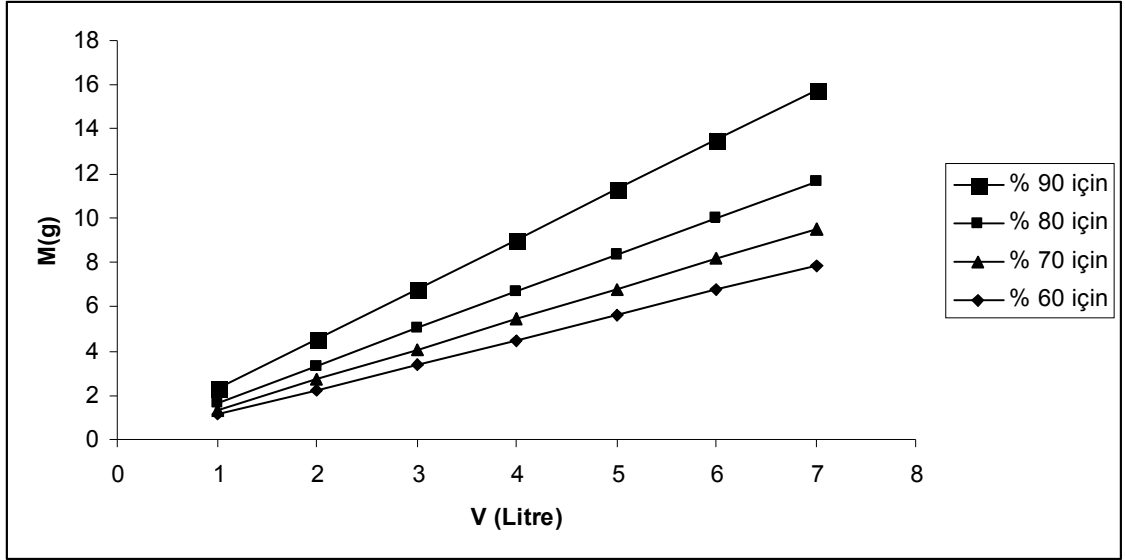
Adsorpsiyon dengesi izoterm çalışmaları ile belirlenmektedir. Bu çalışmada BB9- pirinç kabuğu, BB9 – pirinç kabuğu külü, BY51- pirinç kabuğu ve BY51- pirinç kabuğu külü sistemlerine ait deneysel verilerin tümü Langmuir izotermine daha iyi uygunluk göstermiştir. Bu nedenle yukarıdaki (4.2) denkliği Langmuir izotermine göre yeniden düzenlenirse,

$$W / V = C_0 - C_1 / q_e = (C_0 - C_e) / q_{\max} b C_e / 1 + b C_e \quad (4.3)$$

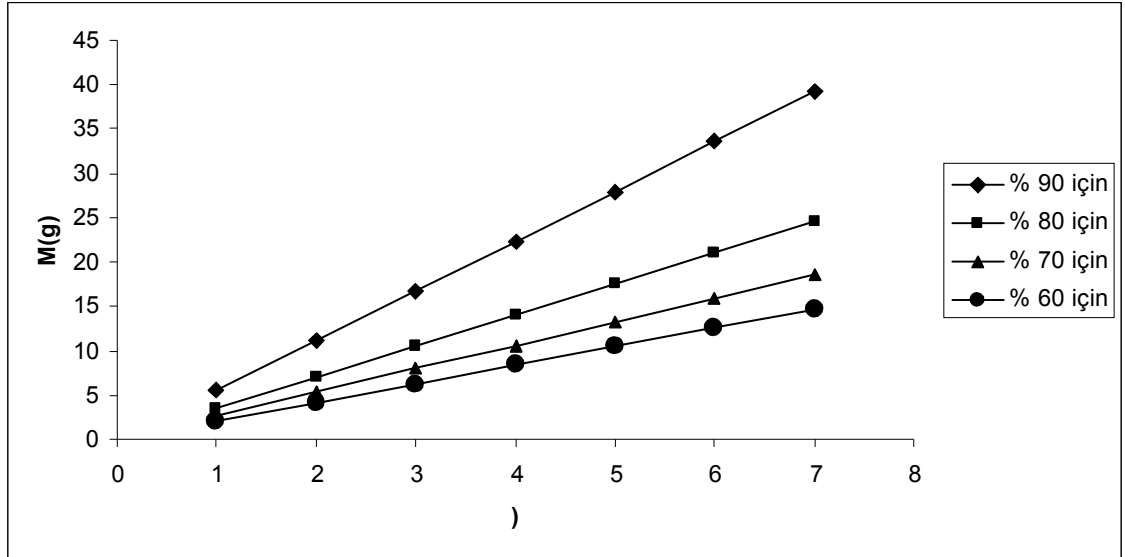
şeklinde ifade edilir (Vadivelan 2005, Kumar 2004). Yukarıdaki denklikten yararlanılarak sabit sıcaklıkta, farklı hacimlerde, farklı boyar madde giderim verimlerinde (%60, 70, 80, 90) tek kademeli kesikli bir adsorpsiyon prosesinde tüketilmesi gereken adsorbent miktarı geliştirilen grafik yardımı ile tespit edilebilir. Bu tezdeki izoterm çalışmaları 22°C sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Bu sabit sıcaklıkta BB9- pirinç kabuğu, BB9 – pirinç kabuğu külü, BY51- pirinç kabuğu ve BY51- pirinç kabuğu külü sistemlerinden elde edilen Langmuir izoterm sabitleri yukarıdaki denklige uyarlanarak aşağıdaki grafikler çizilmiştir (Şekil 4.26- Şekil 4.27- Şekil 4.28 - Şekil 29).



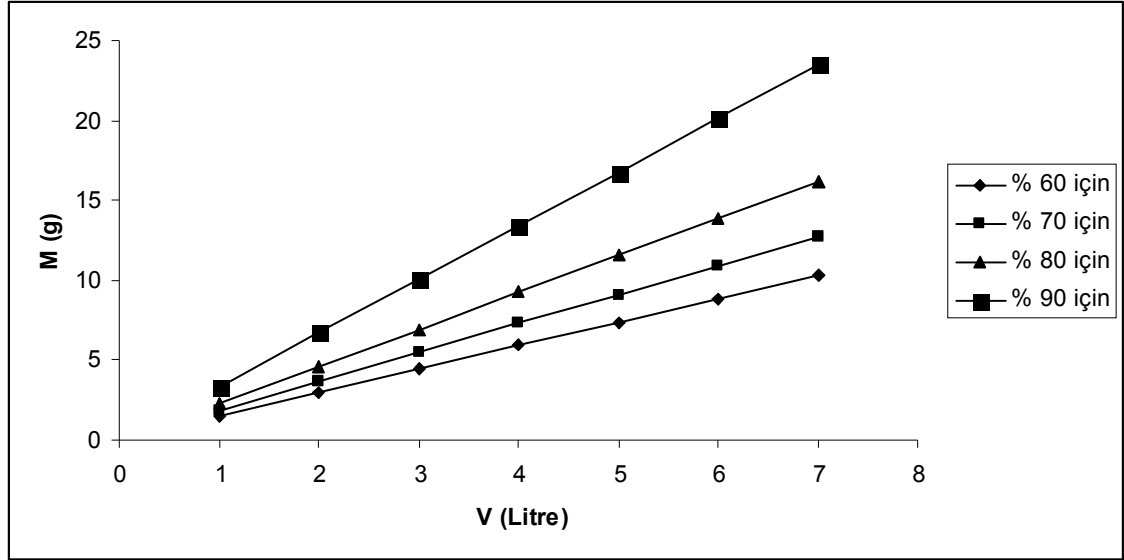
Şekil 4.26. BB9- pirinç kabuğu sistemine ait farklı BB9 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi



Şekil 4.27. BB9- pirinç kabuğu külü sistemine ait farklı BB9 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi



Şekil 4.28. BY51- pirinç kabuğu sistemine ait farklı BY51 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi



Şekil 4.29. BY51- pirinç kabuğu külü sistemine ait farklı BY51 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent kütlesi

İstenilen verim ve istenilen hacim için proste kullanılması gereken adsorbent miktarı bu grafikler üzerinde okunabilir. Örneğin; BB9- pirinç kabuğu kesikli adsorpsiyon sisteminde $V = 7$ Litre hacim için %90 BB9 giderme verimine göre kullanılması gereken adsorbent miktarı 20.31 gram iken, BY51- pirinç kabuğu kesikli adsorpsiyon sisteminde $V = 7$ Litre hacim için % 90 arıtma verimi için kullanılacak adsorbent miktarı 39.15 gram olacaktır. Pirinç kabuğu külü pirinç kabuğuna göre daha iyi adsorplama kapasitesine sahip olduğundan bu adsorbentten adsorpsiyon işleminde daha az kullanılacaktır. Örneğin $V=7$ Litre, % 90 verim için BY51-pirinç kabuğu külü sisteminde 23.51 gram adsorbente ihtiyaç varken BY51-pirinç kabuğu sisteminde bu değer 39.14 grama çıkmaktadır.

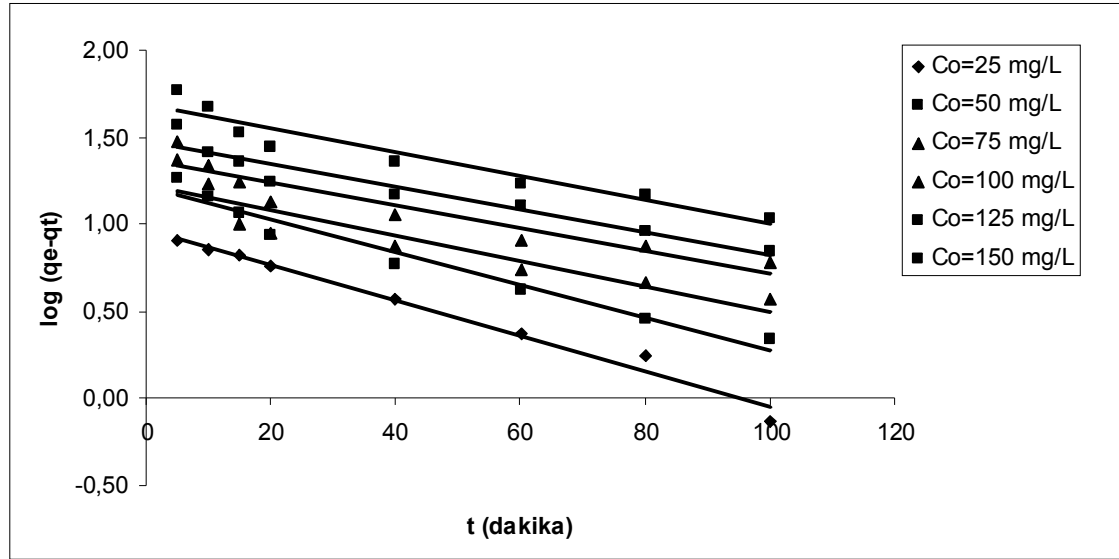
Hameed *et al.* (2008) tek kademeli kesikli adsorpsiyon prosesi dizaynı için yaptıkları çalışmaların neticesinde, $C_0=50$ mg/L Metilen Blue başlangıç boyar madde konsantrasyonunda % 90'lık giderme verimine göre $V=7$ Litrelik boyar madde içeren çözelti hacmi için yaklaşık 38 gram Hindistan cevizi kabuğu adsorbentinden kullanılacağını hesaplamışlardır.

Vadivelan 2005, Pirinç kabuğu ile metilen blue adsorpsiyonu çalışmasında $V=7$ L ve % 90 verim için yaklaşık 27 gram adsorbente gereksinim olduğunu belirtmişlerdir.

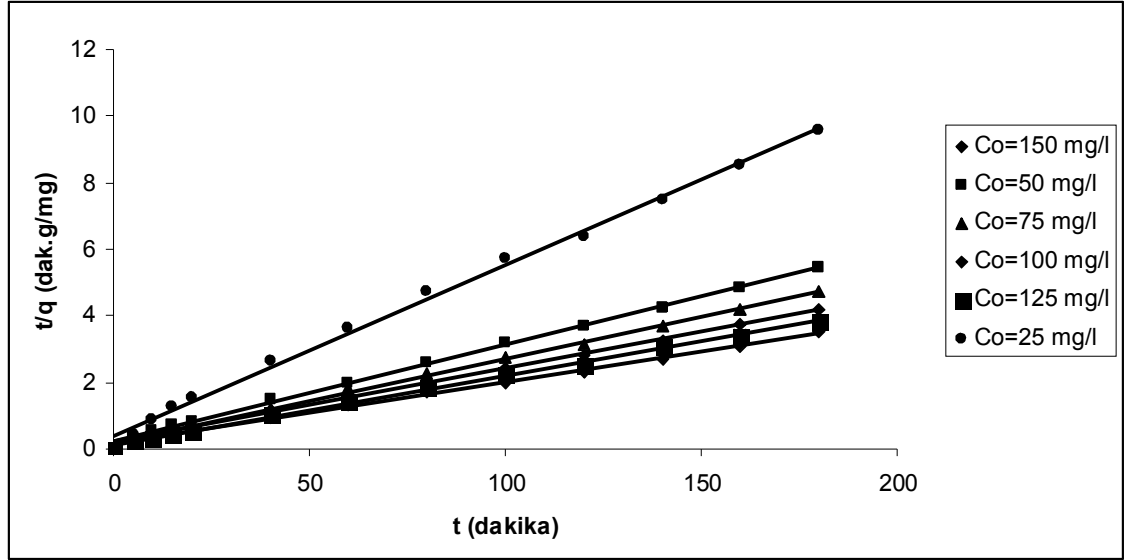
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik sabitlerinin belirlenmesi amacıyla farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına ait deneysel çalışmalar Lagergren (yalancı birinci derece) ve H_0 (yalancı ikinci derece) kinetik modellerine uygulanmıştır.

Tüm kinetik çalışmalardan bir örnek olarak BB9-pirinç kabuğu sistemi için Lagergren (yalancı birinci derece) ve H_0 (yalancı ikinci derece) kinetik modellerine ait grafikler verilmiştir (Şekil 4.30, Şekil 4.31). Kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'de görülmektedir.



Şekil 4.30. BB9- Pirinç Kabuğu Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli



Şekil.4.31. BB9- Pirinç Kabuğu Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

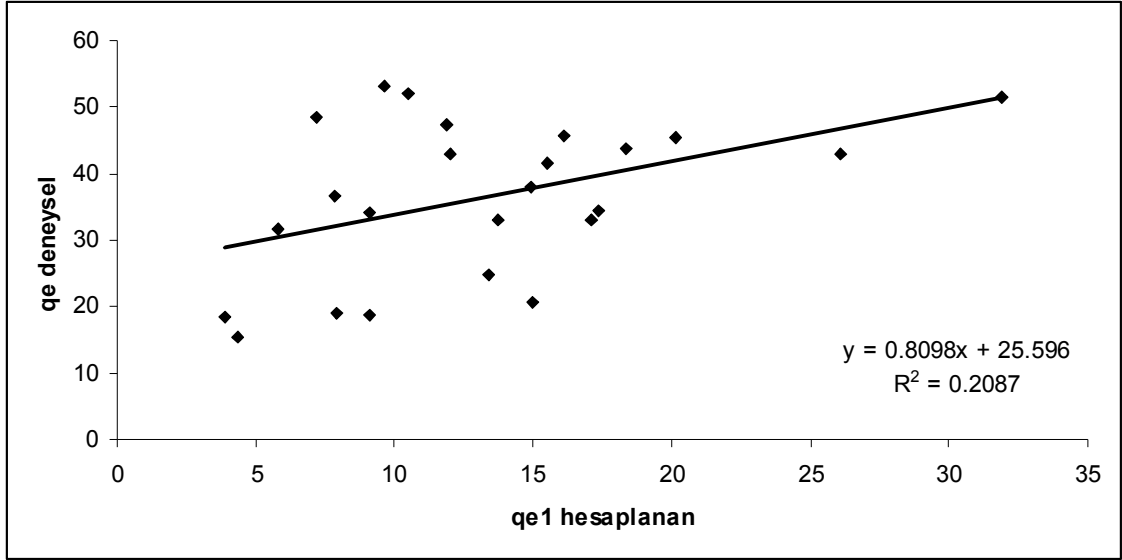
Çizelge 4.10. BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu sistemlerinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine göre yapılmış hesaplamalar

	Co (mg/L)	qe deneysel (mg/g)	k ₁ (dak- 1)	qe hesaplanan (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg dak)	h mg/g min	qe hesaplanan (mg/g)	R ²
BB9- Pirinç Kabuğu	25	18.75	0.0221	9.1013	0.9935	0.0068	2.5738	19.4552	0.9967
	50	32.94	0.0255	17.1356	0.9682	0.0010	4.6913	34.2465	0.9982
	75	38.05	0.0211	14.9039	0.9471	0.0045	6.8664	39.0625	0.9981
	100	43.02	0.0260	26.1036	0.9494	0.0023	4.7521	45.4545	0.9967
	125	45.55	0.0269	20.1372	0.9630	0.0031	7.3051	48.5437	0.9977
	150	51.49	0.0294	31.9154	0.9547	0.0022	6.4280	54.0540	0.9975
BB9- Pirinç Kabuğu Külü	25	18.48	0.0191	3.9129	0.8294	0.0196	6.8992	18.7617	0.9994
	50	36.62	0.0211	7.8795	0.7803	0.0099	13.6814	37.1747	0.9993
	75	43.06	0.0297	12.0226	0.8991	0.0089	17.1206	43.8596	0.9996
	100	48.45	0.0267	7.1862	0.7541	0.0154	36.6448	48.7805	0.9996
	125	52.10	0.0379	10.5245	0.9377	0.0134	37.1191	52.6316	0.9996
	150	53.08	0.0472	9.6117	0.9698	0.0182	52.0460	53.4759	0.9939
BY51- Pirinç Kabuğu	25	15.36	0.0099	4.3501	0.9296	0.0089	2.1661	15.6006	0.9901
	50	20.53	0.0233	15.0179	0.7652	0.0028	1.7413	24.9376	0.9958
	75	24.67	0.0188	13.4245	0.9802	0.0030	2.0558	26.178	0.9976
	100	31.60	0.0108	5.8076	0.9100	0.0071	7.2472	31.9489	0.9976
	125	34.18	0.0138	9.1306	0.9904	0.0066	7.5329	33.7838	0.9992
	150	34.42	0.0320	17.3420	0.9694	0.0041	5.2671	35.8423	0.9994
BY51- Pirinç Kabuğu Külü	25	18.98	0.0127	7.9378	0.8993	0.0042	1.6800	20.0000	0.9889
	50	33.08	0.0154	13.7499	0.9243	0.0029	3.4963	34.7222	0.9943
	75	41.56	0.0157	15.5200	0.9313	0.0026	4.8725	43.2900	0.9951
	100	43.78	0.0209	18.3442	0.9598	0.0022	4.8491	46.9483	0.9963
	125	45.70	0.0200	16.0842	0.9604	0.0032	7.1876	47.3934	0.9981
	150	47.22	0.0177	11.8905	0.9462	0.0044	10.2686	48.3092	0.9987

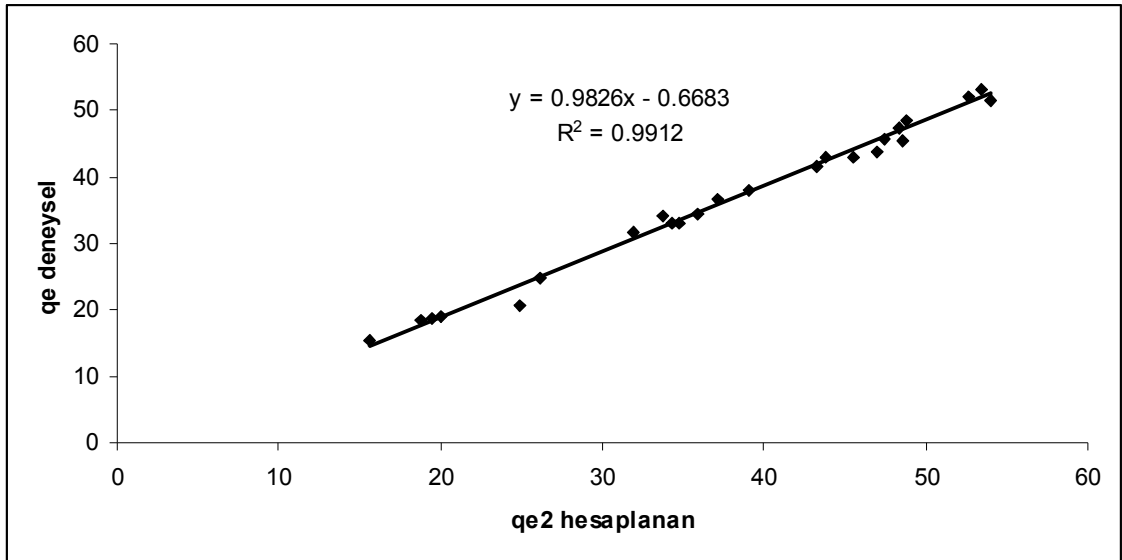
Elde edilen sonuçların kinetik modellere uygulanmasıyla hesaplanan R^2 korelasyon katsayısı değerlerine göre tüm sistemlerde adsorpsiyon yalancı ikinci derece kinetik modeline uymuştur. İkinci derece kinetik modelinden elde edilen korelasyon katsayıları bir değerine diğer modele göre daha yakındır. Örneğin, BB9-pirinç kabuğu külü sisteminde 25 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için korelasyon katsayısı yalancı ikinci derece kinetik modeline göre 0.9994 iken yalancı birinci derece kinetik modeline göre ise 0.8294 değerindedir. Bu durum tüm sistemlerde, farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için benzer şekilde tespit edilmiştir.

Sulu ortamda boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon kinetiği ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Reaktif Black 5'in uçucu kül (Eren 2006), metilen blue'nin muz kabuğu atığı (Hamaed 2008), aktifleştirilmiş ağaç talaşı (Hamaed 2007) ve dehidrate edilmiş buğday kepeği (Özer 2007), Astrazon Blue FGRL'nin alg (Marungrueng 2006) üzerine adsorpsiyonlarında da korelasyon katsayıları yalancı ikinci derece kinetik modelinde daha yüksek bulunmuştur. Yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluk adsorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğunu desteklemektedir. (Kavitha 2007; Hamaed 2007; Eren 2006). Termodinamik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre de tüm sistemler için adsorpsiyon entalpisinin pozitif olmasından dolayı da Bölüm 4.5'de kimyasal adsorpsiyonun geçerli olabileceği vurgulanmıştır.

Bu çalışmada tüm sistemler için k_1 ve k_2 kinetik hız sabitlerinin yanı sıra q_e değerleri de modellere göre yeniden q_{e1} ve q_{e2} olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre q_{e2} değerlerinin tüm sistemlerde deneysel q_e değerlerine daha yakın olduğu belirlenmiştir. Bu veriler tüm sistemler için Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 de sırasıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetiklerine göre değerlendirilmiştir.



Şekil 4.32. Yalancı birinci derece kinetiğine göre hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri arasındaki ilişki (BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü)



Şekil 4.33. Yalancı ikinci derece kinetiğine göre hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri arasındaki ilişki (BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51-pirinç kabuğu külü)

Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 incelendiğinde yalancı ikinci derece kinetik modeline göre hesaplanan q_{e2} verileri ve deneysel q_e değerleri arasında yoğun bir kümeleşme

gerçekleşirken, yalancı birinci derece kinetik modelinde q_{e1} ve deneysel q_e değerleri arasında ilişkide kümeleşme daha zayıftır. Bu durum yalancı ikinci derece kinetik modelinin bu çalışma için uygunluğunun bir başka ifadesidir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada katyonik boyar madde içeren sulu çözeltilerden pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılarak boyar madde (renk) giderimi yapılmıştır. Her adsorplayıcı için boyar maddeleri adsorplama kapasiteleri ölçülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- 1) Kullanılan adsorbentler katyonik boyar maddelerin her ikisini de yüksek oranda adsorplamışlardır. En düşük adsorplama verimi % 28.68, BY51-pirinç kabuğu sistemine ait iken en yüksek adsorplama verimi ise % 95.12 ile BB9-pirinç kabuğu külü sisteminde belirlenmiştir.
- 2) Başlangıç boyar madde konsantrasyonları arttığında verim düşerken adsorplanan madde miktarı artmıştır.
- 3) İzoterm çalışması sonuçlarına göre tüm sistemler için Langmiur modeli geçerli olmuştur. Buna göre BB9-pirinç kabuğu, BB9-pirinç kabuğu külü, BY51-pirinç kabuğu, BY51- pirinç kabuğu külü sistemleri için adsorpsiyon kapasiteleri 53.48, 60.60, 38.76, 49.01 mg/g değerlerindedir.
- 4) Tüm sistemlerde pH 3-8 arasındaki değerlerde çalışılmış olup çalışmaların sonuçlarına göre pH arttıkça adsorpsiyon verimi ve adsorplanan madde miktarı artmıştır. En iyi verim tüm sistemler için pH = 8'de elde edilmiştir.
- 5) 22°C -50°C arasında yürütülen sıcaklık çalışmalarında tüm sistemlerde sıcaklık artışıyla adsorplanan madde miktarı artmıştır. Bu durum adsorpsiyon prosesini yüksek sıcaklıklarda yapmanın daha uygun olacağını göstermektedir. Termodinamik çalışmalar neticesinde ΔH ve ΔS pozitif iken ΔG negatif değerlerde bulunmuştur. Tüm sistemler için ΔH pozitif olması reaksiyonun endotermik aynı zamanda kimyasal adsorpsiyon

olabileceğinin bir göstergesidir. ΔG 'nin negatif değerleri reaksiyonun kendiliğinden yürüdüğünü ifade eder.

6) Tek kademeli kesikli adsorber tasarımı ile yapılan çalışmalar sonucunda tüm sistemler için % 60, 70, 80, 90 arıtma verimlerine göre sistemlerde tüketilmesi gereken adsorbent miktarları geliştirilen grafikler üzerinde belirlenebilmektedir.

7) Çalışmalarda Lagergren (yalancı birinci derece) ve Ho (yalancı ikinci derece) kinetik modellerine uygunluğu kullanılmıştır. Tüm sistemlerde Ho (yalancı ikinci derece) kinetiğine uyum görülmüştür. Bu durum kimyasal adsorpsiyonun bir göstergesidir.

8) Pirinç kabuğu ülkemizde ucuz ve bol bulunan bir materyaldir. Adsorplama kapasitesinin yüksek olmasından dolayı katyonik boyar maddelerin ve ağır metaller gibi çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılabilir bir materyaldir. Aktif karbona alternatif olarak düşünülebilir.

9) Adsorpsiyon işleminde pirinç kabuğu ve benzeri doğal materyaller termal ham olarak kullanılabilir gibi bu materyallerin boşluk oranları arttığında adsorplama kapasiteleri de yükselecektir. Bu çalışmalarda pirinç kabuğu sadece 500°C'de yakılarak aktifleştirilmiştir. Ancak farklı yöntemlerle aktifleştirilerek ileriki çalışmalarda kullanılabilirler.

10) Sadece sulu çözeltilerden boyar madde giderimi değil, ucuz doğal materyaller kullanılarak, atıksulardan da kesikli veya sürekli sistemlerde adsorpsiyonla renk giderimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, M.,Asl, N.R., (2008), Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nano TiO₂ and H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, 153,942-947.
- Acar F.N Tekin,D.(2002) Kimyasal çöktürme ile sulu ortamdan renk giderimi, I. Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu 304-307,16-18 Ekim 2002 Erzurum
- Ahmad,A.L.,Puasa,S.W., 2007, Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation micellar-enhanced ultrafiltration process, *Chemical Engineering Journal*, 132,257-265
- Atkins P.W., *Fizikokimya* 1999, birinci baskı, Ankara, Bilim Yayıncılık.
- Bhatnagar A. Jain A.K 2005, A Comparative adsorption study with different industrial waste as adsorbents for the removal of cationic dyes from water *Journal of Colloidal and Interface Science* 281,49-55
- Bhattacharyya.K.G., Sharma.A., 2005, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments*, 65, 51-59.
- Batzias,F.A., Sidiras,D.K., 2007, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Bioresource Technology*, 98, 1208-1217.
- Başer,İ., İnancı,Y., 1990, Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul.
- Bulut ve Aydın(2006),A Kinetics and thermodynamic study of methylene blue and sorption on wheat shells, *Desalination*,194,259-267
- Çınarlı,A.Kızılcıklı,İ. Çalışkan E., Mahramanlioğlu,M. (2005),kirletilmiş topraktan elde edilen adsorbent ile boyar madde uzaklaştırılması II.Mühendislik 17-19 Kasım ,İstanbul
- Doğan,M.,Alkan,M., Türkyılmaz,A.,Özdemir,Y., 2004, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials*, B 109, 141-148
- Eren.Z., 2002, Tekstil boyar maddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- Eren.Z.,Acar,F.N.,(2006), Effect of Fenton's reagent on the degradability of CI Reactive Yellow 15, *Coloration Technology*, 122, 259-263.
- Eren.Z.,Acar,F.N.,(2007), Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 226-232,
- Eren.Z.,Acar,F.N.,(2006), Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies, *Desalination*, 194, 1-10.
- Fernandes,A.N., Almeida,C.A.P, Mendes,C.T.B,Debacher N.A,Sierra,M.M.D., 2007 Removal of methylene blue from aqueous solution by peat, *Journal of Hazardous Materials* , 144, 412-419.
- Fongsatitkul,P.,Elefsiniotis,P.,Yamasmit,A.,Yamasmit,N., 2004, Use of sequencing bath reactors and fentons reagent to treat a wastewater from textile industry, *Biochemical Engineering Journal*, 21, 213-220.

- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001, Removal of congo red from an aqueous solution by fungus *aspergillus niger*, *Advanced in Environmental Research*, 7, 239-247.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008, Sorption equilibrium and kinetics of Basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, (in press)
- Hamaed, B.H., Mahmood, D.K., Ahmad A.L., 2008, Sorption equilibrium and kinetics of Basic dye from exsolution using banana stalk waste *Journal of Hazardous waste* (in press) .
- Hameed, B.H., Khaiary, N.I.E., 2008, Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 701-708.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latif, K.N.A., 2007, Adsorption of Basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments*, 75, 143-149.
- Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., Suhas, 2003, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *Journal of Hazardous Materials*, B 101, 31-42.
- Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51, 25-40
- Kavitha, D., Namasivayam, C., 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98, 14-21.
- Kaykioğlu, G., Debik, E., 2006, Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma,
- Kumar, K.V., Subanandam, Ramamurti, V., Svanesan, S., 2004 *Solid Liquid Adsorption for wastewater Treatment: Principle Design and Operation*, <http://www.eco.web.com>
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, Bursa
- Lata, H., Garg, V.K., Gupta, R.K., 2007, Removal of Basic dye from aqueous solution by adsorption using *parthenium hysterophorus*: an agricultural waste, *Dyes and Pigments*, 74, 653-658
- Lin, J.X., Zhan, S.L., Fang, M.H., Qian, X.Q., Yang, H., 2008, Adsorption of Basic dye from aqueous solution onto fly ash, *Journal of Environment Management*, 87, 193-200.
- Mahramanlioğlu M., Arkan B. 2002, Kömürden elde edilen adsorbent ile boyar madde uzaklaştırılmaları, *Türkiye 13. Kömür Kongresi*, 205-215, 29-31 Mayıs 2002, Zonguldak
- Malik P.K., (2003) Use of activated carbos prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acial yellow 36, *Dyes and Pigments*, 56, 239-249
- Marungrueng, K., Pavasant, P., 2006, Removal of Basic dye (Astrozon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentifillifera*, *Journal of Environmental Management*, 78, 268-274.
- Muslu, 2002, *Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Temel prosesler Cilt II, Temel Prosesler*, Su Vakfı Yayınları.

- Muruganondham,M.,Swaminathan M., 2004 Decolorisation of Reactive orange 4 by Fenton and photo-fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments*, 63,315-321
- Nas,M.Z.,Demirbaş,E.,Kobyay, M., Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi, *Türkiyede Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 5*, 11-12 mayıs 2006 GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü,Gebze
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53:655-665, 2003.
- Özer,A.,Dursun,G., 2007, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 262-269.
- Panizza,M.,Cerisola,G.,(2008), Removal of colour and COD from waste water containing acid blue 22 by electrochemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 153,83-88.
- Pavan, F.A., Mazzocato, A.C., Gushikem, Y., 2008, Removal of metilene blue dye from aqueous solitions by adsorption using Yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*, 99, 3162-3165.
- Perkowski J.,Kos,1.(2002) Treatment of textile dyeing wastewater by hydrogen Peroxide and Ferrous Ions,*Fibres Textiles in Eastern Europe*, 78-81
- Porkodi,K.,Kumar, K.S., 2007, Equilibrium kinetics anal mechanism modeling and simulation of Basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin Yellow, Malachite Green and Crystal Violet single componant systems. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 311-327.
- Rahman I.A Saad B. Shaidan,S.,Rizal Sya E.S, 2005, Adsorption characteristich of malachite green activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process, *Bioresource Technology*, 96, 1578-1583.
- Robinson T. Chandran B. Nigam,P 2002 Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw,*Water Research*, 36, 2824-2830.
- Sarıkaya,Y Fizikokimya 1997, Gazi Kitabevi, 2. Baskı
- Sengül,F.,Küçükgül,E., 1990, Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler II. İzmir D.E Üniv. Müh. Mim. Fak. Yayınları No.153
- Sohrabi,M.R.,Ghavami,M.,2007, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂; Effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 153,12135-1239.
- Sponza,D.,Işık,M.,Atalay,H., 2000, Reactive Black 5 ve Synozol Red azo boyalarının arıtılabilirliği İ.T.Ü, 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu,İstanbul,19-34
- Solozhenko,E.G., Soboleva N.M,Goneharuk,V.V, 1995 Decolourization of azo dye solutions by fenton's Oxidation,*Water Research*,29, 2206-2210
- Tan,W.A.I.,Ahmad,A.L.,Hameed,B.H., 2008 Adsorption of Basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination*, 225, 13-28.
- Topçu,M.,Yatmaz,C., Tekstil boyar maddelerinin buğday kepeği ile giderimi, *Türkiye de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 5*, 11-12 mayıs 2006 , GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü,Gebze.
- Turabik,M.,Kumbur,H., 2003,Asidik ve bazik boyar maddelerin doğal kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, *Türkiyede Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 4*, 9-10 ekim 2003 , GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü,Gebze.

- Qada,E.N.E.,Aleen,S.J., Walker,G.M., 2006 Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium isotherm , Chemical Engineering Journal, 124, 103-110.
- Qada,E.N.E.,Aleen,S.J., Walker,G.M., 2007, Adsorption of Basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, Chemical Engineering Journal, 135, 174-184.
- Uyanık,A., 2006, [http //: www.kimyaevi.org](http://www.kimyaevi.org)
- Ün,H., 2007, Yapay puzolanlar, yapı malzemesi 3, Pamukkale üniversitesi, Denizli,
- Xu,X.R ,Li,H.B, Wong W.H ,Qu,J.D, 2004, Degradation of dyes in aqueous solutions by the fenton process,Chemosphere,57, 595-600.
- Vadivelen,V.,Kumar,V.K.,2005 Equilibrium,kinetics mechanism and process desing for the sorption of methylene blue onto rice husk, Journal of Colloid and Interface Science,286, 90- 100.
- Wang,X.S., Zhou,Y., Jiang,Y., Sun,C., 2008, The removal of Basic dyes from aqueous solutions using agricultur el by-products, Journal of Hazardous Materials, (in pres).
- Wu,J.S.,Liu,C.H.,Chu,K.H.,Suen,S.Y., 2007, Removal of cationic dye Methyl Violet 2B from water by cation exchance membranes, Journal of Membrane Science, 309, 239-245
- Wu,J.,Doan,H.,Upreti,S., 2008 Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone, Chemical Engineering Journal, (in press).
- Yıldız,S.,Balaydı,İ.,Ulucan,Z.Ç., 2007, Pirinç Kabuğu Külünün Beton Dayanımına Etkisi Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi, 19 (1), 85-91,
- Zanghban,N.,Hafiane,A.,Dhabhbi,M., 2008, Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration.,Desalination 222, 348-356

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Bayburt'ta doğdu. Orta öğrenimini ve lise öğrenimini Bayburt'ta tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojisi bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Bayburt Belediyesi'nde AB Proje Koordinasyon Biriminde çalışmaktadır.