T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KABUĞU VE PİRİNÇ KABUĞU SİLİKASI ADSORBANLARI İLE PARLAK YEŞİL BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYONU: KARAKTERİZASYON VE KİNETİK ÇALIŞMALAR

Özge SALİHOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Nevim SAN

Mayıs, 2020

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KABUĞU VE PİRİNÇ KABUĞU SİLİKASI ADSORBANLARI İLE PARLAK YEŞİL BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYONU: KARAKTERİZASYON VE KİNETİK ÇALIŞMALAR

Özge SALİHOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 01.07.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Tezli Yüksek Lisans Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nevim SAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üye Dila KAYA, Üye
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Nevim SAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Pirinç Kabuğu Ve Pirinç Kabuğu Silikası Adsorbanları İle Parlak Yeşil Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu: Karakterizasyon ve Kinetik Çalışmalar başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Özge SALİHOĞLU

İmza



Bu çalışma, TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

Başta gerek tez çalışmamda gerekse normal hayatımda daima yakın ilgi, anlayış ve desteğini gördüğüm, motivasyonumu yüksek tutmamda bana yardım eden, geniş bilgi birikimini ve tecrübesini benden hiç esirgemeyen danışman hocam, Prof. Dr. Nevim SAN' a,

Bu çalışmayı 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu ile destekleyen TÜBİTAK' a,

Deneysel çalışmalarda kullanılan pirinç kabuklarının temin edilmesinde bize destek olan Sezerler Çeltik Fabrikası' na,

Laboratuvar çalışmalarımda kül fırınını kullandığım, analiz aşamalarında olsun ve yazım sürecinde olsun kısacası her aşamada bana destek veren ve bıkmadan yardımcı olan Arş. Gör. Volkan UĞRAŞKAN' a,

Özellikle nitrik asit olmak üzere kimyasal yardımlarından dolayı Dr. Çağdaş BÜYÜKPINAR' a,

Yüksek lisans ile tanıştığım, bana dolu dolu iki sene yaşatan, hayatıma iyi ki giren ve bundan sonra da benimle olan canım dostlarım Jülide Buse ZAFER' e, Yavuz Selim TOKSÖZ' e, Özge MUTLU' ya ve Doruk AKDOĞAN' a,

Ve canım ailem. Hayatımın her anında şüphesiz beni maddi manevi destekleyen, sevgileriyle, bana olan inançlarıyla hep arkamda olan biricik annem Güler SALİHOĞLU' na, canım babam Mehmet SALİHOĞLU' na ve sevgili kardeşim Öznur SALİHOĞLU' na,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özge SALİHOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **ix**
KISALTMA LİSTESİ **x**
ŞEKİL LİSTESİ **xi**
TABLO LİSTESİ **xiii**
ÖZET **xiv**
ABSTRACT **xvi**
1 Giriş **1**
1.1 Literatür Özeti....1
1.2 Tezin Amacı....3
1.3 Bulgular....4
2 Boya ve Boyarmaddeler **5**
2.1 Genel Bilgi....5
2.2 Boyaların Sınıflandırılması....5
2.3 Boyaların Toksik Etkisi....9
2.4 Su Ortamından Boyarmaddelerin Uzaklaştırılması....11
2.4.1 Neden Adsorpsiyon?....13
2.5 Brilliant Green (BG)....14
2.5.1 Parlak Yeşil Boyası ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları....16
3 Adsorpsiyon **18**
3.1 Adsorpsiyon Tanımı....18
3.2 Adsorpsiyon Türleri....19
3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon....19
3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon....20
3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler....20
3.3.1 Adsorbatın Özellikleri....21
3.3.2 Adsorbanın Özellikleri....22
3.3.3 Çevresel Koşullar....25
3.4 Adsorpsiyon Hesaplamaları....26
3.5 Adsorpsiyon İzotermleri....27
3.5.1 Gaz Fazı İzotermleri....27

3.5.2 Çözeltiden Adsorpsiyon İçin İzotermler 29
3.6 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri 31
3.6.1 Langmuir İzoterm Modeli 31
3.6.2 Freundlich İzoterm Modeli 32
3.6.3 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzoterm Modeli 33
3.6.4 Dubinin–Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli 34
3.6.5 Temkin İzoterm Modeli 35
3.7 Adsorpsiyon Kinetiği 36
3.7.1 Lagergren Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 36
3.7.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 37
3.7.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli 38
3.8 Adsorpsiyon Termodinamiği 39
3.9 Adsorbanlar 40
3.9.1 Doğal Adsorbanlar 40
3.9.2 Yapay/Sentetik Adsorbanlar 40
4 Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü 42
4.1 Pirinç Kabuğu (PK) 42
4.2 Pirinç Kabuğu Külü (PK-külü) 46
4.3 Pirinç Kabuğu Külünden Silika Üretimi 47
4.4 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar İle İlgili Teorik Bilgiler 48
4.4.1 Fourier Transform Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (FT-IR) 48
4.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 49
4.4.3 Brunner-Emmett-Teller (BET) 49
5 Deneysel Çalışmalar 51
5.1 Giriş 51
5.2 Kullanılan Maddeler 51
5.2.1 Kullanılan Hammaddeler 51
5.2.2 Kimyasal Maddeler 51
5.3 Kullanılan Cihazlar 51
5.4 Metodlar 52
5.4.1 Pirinç Kabuğundan SiO_2 Sentezi 52
5.4.2 Karakterizasyon Çalışmaları 55
5.4.3 Adsorpsiyon Çalışmaları 55
5.4.3.1 Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması 55

5.4.3.2 Çözeltide Adsorplanan PYb Miktarının Hesaplanması 56
6 Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi 58
6.1 Adsorbanların Yapı ve Yüzey Karakterizasyonu.....58
6.1.1 FT-IR Spektrumları.....58
6.1.2 Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Silikasının Morfolojisi.....60
6.1.3 Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi.....67
6.1.4 Sıfır Yük Noktası Belirlenmesi.....72
6.2 Adsorpsiyon Deneyleri.....72
6.2.1 Temas Süresi Etkisi.....73
6.2.2 Adsorban Miktarı Etkisi.....74
6.2.3 Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi.....76
6.2.4 pH Etkisi.....78
6.2.5 Sıcaklık Etkisi.....81
6.2.6 Adsorpsiyon İzotermleri.....83
6.2.7 Adsorpsiyon Kinetiği.....87
6.2.8 Adsorpsiyon Termodinamiği.....92
6.2.9 Desorpsiyon Çalışmaları.....95
7 Sonuç ve Öneriler 99
7.1 Karakterizasyon Sonuçları.....100
7.2 Adsorpsiyon Sonuçları.....101
Kaynakça 102
Tezden Üretilmiş Yayınlar 111

SİMGE LİSTESİ

B	Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit
b_T	Emme ısısıyla ilgili bir sabit
C	Ortamdaki adsorbat konsantrasyonu
C_{BET}	Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabiti
C_e	Dengedeki adsorbat konsantrasyonu
C_o	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu
C_S	Çözünenin doygunluk derişimi
C_t	Geriye kalan adsorbat konsantrasyonu
h	İkinci dereceden başlangıç adsorpsiyon hızı
k_{id}	Partikül içi difüzyon hızı sabiti
k_1	Yalancı birinci dereceden hızı sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hızı sabiti
K	Kelvin
K_d	Dağılım katsayısı
K_F	Freundlich sabiti
K_L	Langmuir sabiti
K_T	Temkin izoterm sabiti
m	Adsorban kütlesi
m_k	Katının kütlesi
n	Freundlich katsayısı
nm	Nanometre
p	Denge basıncı
p_o	Adsorbatın doyma basıncı
R	Evrensel gaz sabiti
R_L	Ayırma faktörü
rpm	Dakikadaki devir sayısı
V	Çözelti hacmi
q_t	t anındaki adsorbat miktarı
q_e	Dengedeki adsorbat miktarı
q_{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
% Ads	Adsorpsiyon yüzdesi
β	Adsorpsiyon enerji sabiti
ε	Adsorpsiyon potansiyeli
ΔG^o	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH^o	Entalpi değişimi
ΔS^o	Entropi değişimi

KISALTMA LİSTESİ

BG	Brilliant Green
BDDT	Brunauer, Deming, Deming ve Teller sınıflandırması
BET	Brunauer, Emmett ve Teller izoterm modeli
CI	Renk endeksi
D-R	Dubinin–Radushkevich izoterm modeli
FEG	Alan emisyonlu tabanca
FT-IR	Fourier Transform Kızılötesi (Infrared) spektroskopisi
IEP	İzoelektrik nokta
PK	Pirinç kabuğu
PK-külü	Pirinç kabuğu külü
PYb	Parlak Yeşil boyası
PK-SiO_2	Pirinç kabuğu silikası
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
IUPAC	Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
TEOS	Tetraetilortosililik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Çözünürlük ve uygulama alanlarına göre boyaları sınıflandırma 9
Şekil 2.2 Parlak Yeşil boyasının (PYb) kimyasal yapısı 15
Şekil 2.3 Parlak Yeşil boyasının (PYb) 3 boyutlu yapısı 15
Şekil 3.1 Adsorpsiyon türleri 18
Şekil 3.2 Adsorpsiyona etki eden parametreler.....21
Şekil 3.3 IUPAC tarafından belirlenmiş gözenek boyutu sınıflandırması.....23
Şekil 3.4 Çeşitli gözenek türlerinin olası biçimleri 23
Şekil 3.5 IUPAC tarafından kabul edilen izoterm tipleri 28
Şekil 3.6 Giles izotermleri 30
Şekil 4.1 Pirinç kabuğunun (PK) bileşenleri 44
Şekil 4.2 Lignin'in kimyasal yapısı.....44
Şekil 4.3 Selüloz'un kimyasal yapısı 45
Şekil 4.4 Hemiselüloz'un kimyasal yapısı 45
Şekil 4.5 Sırayla PK, kısmen yanmış PK, tamamen yanmış PK 46
Şekil 4.6 Pirinç kabuğundan silika ekstraksiyonu yöntemleri 47
Şekil 5.1 PK'ların ön işlemi……..…..54
Şekil 5.2 PK'dan SiO_2 sentezi ..……..…..54
Şekil 5.3 PYb'nın kalibrasyon grafiği 56
Şekil 6.1 Pirinç kabuğunun (PK) FT-IR spektrumu 59
Şekil 6.2 Pirinç kabuğu silikasının (PK-SiO_2) FT-IR spektrumu.....60
Şekil 6.3 Pirinç kabuğunun mikrografları 62
Şekil 6.4 Pirinç kabuğunun EDS sonuçları.....62
Şekil 6.5 PK-SiO_2'inin mikrografları.....64
Şekil 6.6 PK-SiO_2'inin çok noktalı EDS analizi mikrografı.....65
Şekil 6.7 PK-SiO_2'inin EDS sonuçları.....66
Şekil 6.8 PK'nın BET izotermi.....68
Şekil 6.9 PK'nın gözenek dağılımı.....69
Şekil 6.10 PK-SiO_2'inin BET izotermi.....70
Şekil 6.11 PK-SiO_2'inin gözenek dağılımı……71
Şekil 6.12 PK ve PK-SiO_2'inin sıfır yük noktası grafiği 72
Şekil 6.13 PK ve PK-SiO_2'inin PYb adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 73
Şekil 6.14 Pirinç kabuğu (PK) adsorbanın etkisi.....75
Şekil 6.15 PK-SiO_2 adsorbanın etkisi 76
Şekil 6.16 PK üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyon etkisi 77
Şekil 6.17 PK-SiO_2'i üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyon etkisi.....77
Şekil 6.18 PK ve PK-SiO_2 adsorbanları üzerine pH etkisi 79
Şekil 6.19 PYb boyarmadde yapısı ve pH'ın rezonans kararlılığı üzerine etkisi80
Şekil 6.20 PK bileşeni selüloz birimlerindeki hidroksil grupları ile PYb'nin azot atomları arasındaki etkileşim 81
Şekil 6.21 PK ile yapılan adsorpsiyona sıcaklık etkisi 82
Şekil 6.22 PK-SiO_2 ile yapılan adsorpsiyona sıcaklık etkisi 83
Şekil 6.23 PK üzerine PYb'nin Langmuir izotermi 84
Şekil 6.24 PK üzerine PYb'nin Freunlich izotermi.....84
Şekil 6.25 PK-SiO_2 üzerine PYb'nin Langmuir izotermi 85

Şekil 6.26 PK-SiO_2 üzerine PYb'nin Freundlich izotermi.....85
Şekil 6.27 PK adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği ..87

Şekil 6.28 PK adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği....88
Şekil 6.29 PK adsorbanın PYb adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon kinetiği.....89
Şekil 6.30 PK-SiO_2 adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği.....89
Şekil 6.31 PK-SiO_2 adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği.....90
Şekil 6.32 PK-SiO_2 adsorbanın PYb adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon kinetiği.....90
Şekil 6.33 PK üzerinde PYb'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.....93
Şekil 6.34 PK-SiO_2 üzerinde PYb'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.....94
Şekil 6.35 PK üzerinde PYb'nin adsorpsiyon desorpsiyon grafiği.....96
Şekil 6.36 PK-SiO_2 üzerinde PYb'nin adsorpsiyon desorpsiyon grafiği.....98

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve örnekleri 6
Tablo 2.2 Farklı boya giderme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....11
Tablo 2.3 Parlak Yeşil boyasının (PYb) fiziksel özellikleri.....16
Tablo 2.4 Parlak Yeşil boyası ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları 16
Tablo 3.1 Adsorbanın genel özelliklerini tanımlamada kullanılan terimler ...24
Tablo 3.2 R_L değerleri 32
Tablo 3.3 Adsorpsiyon izoterm modelleri.....35
Tablo 3.4 Adsorpsiyon kinetik modelleri.....38
Tablo 4.1 Türkiye pirinç verileri.....42
Tablo 5.1 PYb'nin kalibrasyon grafiği verileri.....56
Tablo 6.1 PK ve PK-SiO_2'inin EDS sonuçları 67
Tablo 6.2 PK ve PK-SiO_2'in BET izoterm verileri.....71
Tablo 6.3 PYb'nin başlangıç konsantrasyonun etkisi 78
Tablo 6.4 PYb'nin PK ve PK-SiO_2 adsorbanları için deneysel izoterm parametreleri.....86
Tablo 6.5 PK ve PK-SiO_2 için kinetik hesaplama sonuçları.....91
Tablo 6.6 PK ve PK-SiO_2 için parçacık içi difüzyon kinetik sonuçları 92
Tablo 6.7 PK tarafından PYb'nin adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....94
Tablo 6.8 PK-SiO_2 tarafından PYb'nin adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....95
Tablo 6.9 PK üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon değişimleri 97
Tablo 6.10 PK-SiO_2 üzerinde PYb'nin adsorpsiyon-desorpsiyon değişimleri.....98

ÖZET

Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Silikası Adsorbanları ile Parlak Yeşil Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu: Karakterizasyon ve Kinetik Çalışmalar

Özge SALİHOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nevim SAN

Endüstri çalışmaları sonucu sulara bırakılan atık boyalar hem suları kirletmekte hem de sucul yaşam ve insanlar için toksik ve kanserojen etki yaratmaktadır. Su kirliliği her geçen gün artarak, küresel bir sorun haline gelmektedir. Bu sorunu gidermek için kullanılan ve araştırılan pek çok yöntem mevcuttur. Kolay ve etkili bir yöntem olarak adsorpsiyon işlemleri, onlarca yıldır sulu çözeltilerden boyaları uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinde en önemli noktalardan biri kullanılacak adsorbanın seçimidir. Çünkü her adsorban her adsorbat molekülü için uygun değildir. Üstelik kullanılan adsorbanın ucuz ve kolay bulunur olması tercih nedenlerinin başında gelmektedir. Aktif karbon, adsorpsiyon işleminlerinde sıklıkla kullanılan adsorbanlardan biridir ancak pahalı olması bilim dünyasını yeni adsorbanlar aramaya itmiştir. Boyar maddelerin su ortamının uzaklaştırılmasında adsorban olarak etkin malzemelerin belirlenmesi

ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Son on yıllardır ise çalışmalar doğal adsorbanlar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu doğal ürünler genellikle atıklardan oluşmaktadır. Atık bir ürünün bir başka atığın ortamdan uzaklaştırılmasında kullanımı oldukça cazip bir süreçtir.

Bu çalışmada da doğal, tarımsal bir atık olan pirinç kabukları ve bu pirinç kabuklardan üretilen silika (amorf yapılı SiO_2) organik esaslı bir boyarmadde olan Parlak Yeşil'in, PYb, (Brillant Green) su ortamında uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Kesikli işlemde gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminden önce her iki adsorban için de yapı ve yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. Karakterizasyon amacıyla FT-IR, SEM, BET analiz tekniklerinden yararlanılmıştır. Ayrıca her iki adsorbanın sıfır yük noktaları bulunmuştur.

En uygun adsorpsiyon koşullarını belirlemek için adsorbat konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve pH etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için optimum adsorban miktarı 0,8 g L^{-1} ve pH değeri ise 7,0 olarak belirlenmiştir. Kullanılan adsorbanların kapasitesini belirlemek için Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiştir. İzotermler adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini incelemek içinde yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modelleri denenmiştir. PK ve PK-SiO_2 için en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 32,36 ve 53,48 mg g^{-1} bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminin termodinamik parametrelerini belirlemek için farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Adsorbanların dayanıklığını belirlemek içinde iki farklı desorpsiyon çözeltisi ile kesikli sistemde desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, pirinç kabuğu, SiO_2, parlak yeşil boyası, yapı ve yüzey karakterizasyonu.

ABSTRACT

Brilliant Green Adsorption on Rice Husk And Rice Husk Silica Adsorbents: Characterization and Kinetic Studies

Özge SALİHOĞLU

Department of Chemistry

Master of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nevim SAN

Waste dyes released into the water as a result of industrial studies both pollute the water and create a toxic and carcinogenic effect for aquatic life and people. Water pollution has increased day by day and has become a global problem. There are many methods used and investigated to address this problem. As an easy and effective method, adsorption processes has been widely used for decades to remove dyes from aqueous solutions. One of the most important points in adsorption processes is the selection of the adsorbent to be used. Because not every adsorbent is suitable for every adsorbate molecule. Moreover, the fact that the adsorbent used is low price and ease of availability is among the reasons for preference. Activated carbon is one of the adsorbents that are frequently used in adsorption processes, but its high cost has made the scientific world look for new adsorbents. Studies on determining effective materials as adsorbent in the removal of dyes from the water environment are ongoing. For the past decades, studies have focused on natural adsorbents. These natural products generally consist of

waste. The use of a waste product to remove another waste from the environment is a very attractive process.

In this study, rice shells, which is a natural, agricultural waste, and Silica (SiO_2), which is a silica (amorphous SiO_2) produced from these rice shells, were used as adsorbent in the removal of (Brillant Green) water environment. Structure and surface characterization in both adsorbents were examined before the adsorption process performed in the batch process. FT-IR, SEM, BET analysis techniques were used for characterization. In addition, zero load points of both adsorbents were found.

To determine the most suitable adsorption conditions, adsorbent concentration, adsorbent amount, temperature, contact time and PH effect were examined. The optimum adsorbent amount for the adsorption process is 0.8 g L^{-1} and the pH value is 7.0. Langmuir and Freundlich isotherms were drawn to determine the capacity of the adsorbents used. Isotherms were used to illuminate the adsorption mechanism. To study the adsorption kinetics, pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models have been tried. The highest adsorption capacities for PK and PK-SiO_2 were 32.36 and 53.48 mg g^{-1}, respectively. Trials were carried out at different temperatures to determine the thermodynamic parameters of the adsorption process. Desorption studies were carried out in batch system with two different desorption solutions to determine the durability of the adsorbents.

Keywords: Adsorption, rice husk, SiO_2, brilliant green dye, structure and surface characterization.

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Dünya çapında meydana gelen en önemli sorunlardan biri, nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme nedeniyle su tüketimindeki hızlı artıştır. Su kaynakları günlük olarak endüstriyel atık sularla kirlenmektedir ve bu hem ekosistemlerin kalitesini hem de tüm canlı formların sağlığını etkilemektedir. Su kaynaklarının kirletilmesindeki en önemli etken tekstil, kozmetik, deri, baskı ve kağıt gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerinin sonucunda büyük miktarlardaki atık boyaların sulara karışmasıdır [1]. Günümüzde, yılda yaklaşık 10^6 ton'luk tahmini üretime sahip 100.000'den fazla ticari boya (anyonik, katyonik veya iyonik olmayan) bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar, yıllık olarak üretilen toplam boya miktarından % 15'inin üretim süreçleri sırasında kaybedildiğini ve endüstriyel atık olarak suya ulaştığını göstermiştir [2, 3].

Bilinen toksik ve kanserojen etkilerinin yanı sıra, sucul ortamda boya bulunması su renginin değişmesine ve su yüzeyinde bulunan oksijenin azalmasına neden olur. Bu da su hayvanlarını ve faunasını önemli ölçüde etkiler. Buna ek olarak, endüstriyel faaliyetlerde kullanılan boyaların çoğu, kimyasal yapıda aromatik halkaları içeren sentetik boyalar (düşük maliyetli ve yüksek kimyasal kararlılıkta) olduğundan, çevreden ayrışmaları çok zaman alır. Bu nedenle, bu tehlikeli boyaların çevreye boşaltılmasından önce endüstriyel atık sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılması gerekir. Aksi halde su sistemlerinin dengeleri bozulacak bu da tüm canlı yaşamını olumsuz etkileyecek sorunlara neden olacaktır [4-6].

Su ortamına karışmış olan boyaları uzaklaştırmak için; kimyasal çökeltme [7], ultrafiltrasyon [8], aerobik ve anaerobik mikrobiyal degradasyon [9], pıhtılaşma / flokülasyon [10], gelişmiş oksidasyon işlemleri [11], elektrokimyasal yöntemler [12], ters osmoz [13] ve adsorpsiyon [14] gibi çeşitli işlemler kullanılır. Bazı durumlarda fiziko-kimyasal ve/veya biyolojik yöntemler birarada kullanılabilir

[2]. Bu yöntemlerin çoğu, laboratuvar düzeyinde etkinliği kanıtlamış olsa da, temel olarak pahalı, yüksek enerji tüketimi ve zaman alan işlemler olduğundan endüstride sınırlı uygulamalara sahiptirler. Bu nedenle, çevre ve ekonomi açısından uygun yöntem seçilirken, sadece boyaların atık sudan uzaklaştırılmasındaki verimlilik değil, aynı zamanda gerekli hammadde ve maliyetlerin de gözönünde bulundurulması gerekmektedir [1, 15, 16].

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, adsorpsiyon, etkinliği, yüksek seçiciliği, düşük maliyeti, kullanım kolaylığı nedeniyle sulu ortamdan boyaların giderilmesi için umut verici bir alternatif olarak ilgi çekmektedir. Ancak, tüm bu avantajlar, boyaların adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorban malzemenin doğası ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle, basit bir hazırlama işlemi gerektiren kolayca elde edilebilen bir adsorban malzeme, adsorpsiyon işleminin faydalarını artıracak ve bu yöntemi yaygın kullanılmasını sağlayacaktır [14, 17].

Son yıllarda doğal malzemelerden (kil mineralleri gibi) [18], tarımsal atıklardan ve yan ürünlerden (örn. kahve atığı, şeker kamışı, tarım kabukları) elde edilen birçok adsorban malzeme [19-21], veya endüstriyel atıklar ve yan ürünler (örneğin alüminyum oksit, uçucu kül, plastikler, vb.) [22, 23], iyonik ve iyonik olmayan boya moleküllerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu ile uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur [2].

Bu çalışmada, tarımsal bir atık olan pirinç kabuğunu adsorban olarak seçilmesindeki en önemli nedenlerden biri pirinç kabuğunun tarımsal bir atık olarak çok bol miktarda bulunmasıdır. Pirinç kabuğunda yaklaşık %15-28 oranında silika (amorf SiO_2) bulunması da diğer bir seçim nedenimizi oluşturmaktadır [24]. Pirinç kabuğunun kimyasal bileşimi, bu tarımsal atığı silika üretimi için cazip bir kaynak haline getirmektedir. Dünya genelinde ortalama yılda 600 milyon ton çeltik üretimi yapılmaktadır. Pirinç bitkisinin %20 civarını pirinç kabuğu oluşturduğundan yılda yaklaşık 120 milyon ton pirinç kabuğu üretilir. Bu pirinç kabukları uygun alanlarda değerlendirilmediğinde çevre için kirililik oluştururlar. Özellikle pirinç kabuklarının yakılması sonucu oluşan kül çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz eder [25-27].

Pirinç kabuğunun ekonomik olarak değerli bir bileşeni olan SiO_2'in kazanımı için çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Bu yaklaşımlar arasında termal buharlaşma, kimyasal buhar birikimi, metal katalizi, piroliz, sol-jel ve hidrotermal yöntemler gibi yöntemler yer alır [28-31]. Bununla birlikte, bahsedilen yaklaşımların, yüksek maliyetli ekipmana veya kimyasal maddelere ihtiyaç duyması, saf olmayan maddelerin oluşabilmesi ve üretiminin ekonomik olmaması pirinç kabuğundan SiO_2 üretimini kısıtlamaktadır. Bu çalışmada saf SiO_2 parçacıklarının sentezine alternatif bir yaklaşım olarak daha çevre dostu ve ekonomik bir işlem tercih edilmiştir. Yöntemin esası pirinç kabuğunda bulunan SiO_2'i bazik ortamda silikat şekline getirmek daha sonra uygun koşullarda asit ilavesi ile SiO_2'i çöktürmektir. Mostafa Y. Nassar ve arkadaşları klasik çökeltme yönteminden farklı olarak daha basit bir yöntem ve daha düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta SiO_2 parçacıkları sentezlemeyi başarmışlardır [24, 31-33]. Bu çalışmada da bu yöntem esas alınarak PK'dan nanoyapılı saf SiO_2 elde etmek ve elde edilen SiO_2 ile bir tekstil boyarmaddesi olan Parlak Yeşil'in su ortamından adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Çalışmanın amacı çeltik endüstrisinin atık ürünü olan pirinç kabuğu ve pirinç kabuğundan elde edilen SiO_2'in önce karakterizasyonun yapılması daha sonra da kirli sularda bulunan Parlak yeşil boyarmaddesinin adsorpsiyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırılmasının deneysel olarak incelenmesidir. Çalışmada adsorban olarak kullanılan pirinç kabukları Uzunköprü'de faaliyet gösteren Sezerler Çeltik Fabrikası'ndan temin edilmiştir.

İlk olarak çalışmada kullanılacak adsorbanlardan biri olan pirinç kabukları hazırlanmıştır. Üreticiden temin edilen PK'ları önce saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra kurutma işlemi yapılmıştır. Pirinç kabukları elektrikli bir öğütücü ile parçalandıktan sonra elek analizi ile tanecik boyutununa göre ayrılacaktır.

İkinci olarak pirinç kabuğundan amorf SiO_2 sentezi için basit ve ucuz bir yöntem tercih edilecektir. Bunun için pirinç kabukları (PK) küllendirilerek pirinç kabuğu külü (PK-külü) elde edilecektir. Daha sonra NaOH kullanılarak ekstraksiyon ile

PK-külleri sodyum silikat formuna dönüştürülecek ve oluşan sodyum silikat asit kullanılarak SiO_2 olarak çöktürülecektir. İşlemler sonunda oluşan SiO_2'in kimyasal yapısı ve yüzey özellikleri FT-IR, SEM, BET gibi yöntemlerle incelenecektir.

Amorf silikanın karakterizasyon işleminden sonra PK ve SiO_2'in adsorpsiyon etkinliğini aydınlatmak amaçlanmıştır. Bu doğrultuda adsorpsiyon işleminin optimum koşullarını belirlemek için Parlak Yeşil boyasının (PYb) başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık ve pH etkisi deneyleri yapılacaktır.

Çalışmanın ilerleyen sürecinde adsorbanların mekanizmalarını belirlemek için izoterm grafikleri çizilecek, termokinetik ve termodinamik parametreleri hesaplanacaktır. İlaveten desorpsiyon denemeleri sonucunda adsorbanların tekrar kullanabilirliği araştırılacaktır. Böylece PK ve SiO_2'nin sulu ortamdan boyarmadde uzaklaştırılması için uygun adsorban olup olmadığı belirlenecektir.

1.3 Hipotez

Kirli suların arındırılmasında birçok yöntem olmasına karşın bu yöntemlerin gerek maliyeti gerekse uygulama sınırlamaları nedeniyle adsorpsiyon işlemi giderek daha da tercih edilmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon işleminin en önemli faktörü olan adsorban seçiminde son zamanlarda doğal atık ürünlere yönelim artmaktadır. Bundan dolayı pirinç kabuğu ve bu pirinç kabuklarından elde edilen SiO_2'in örnek olarak seçilen Parlak yeşil boyarmaddesinin su ortamından giderilmesi işleminin adsorpsiyon mekanizması araştırılacaktır.

Anilin bazlı bir boya olan Parlak Yeşil boyası insanlarda gastrointestinal sistemde tahrişe neden olmakta ve bozunma sırasında azot oksitler ve kükürt dioksit gibi toksit yan ürünler oluşturduğundan atık sularda bulunması son derece zararlıdır. Bu sebeplerden dolayı kirletici olarak Parlak Yeşil boyası (PYb) seçilmiştir.

2
Boya ve Boyarmaddeler

2.1 Genel Bilgi

Boyalar temel olarak renk vermek amacıyla yüzeylere veya kumaşlara bağlanabilen kimyasal bileşiklerdir. Karmaşık organik moleküller olan boyaların üstünlüğü birçok şeye karşı dirençli olmalarından ileri gelmektedir [34].

Bir boya molekülü iki temel bileşenden oluşur: rengi üretiminden sorumlu olan kromofor gruplar (-NO_2, -NO, -N=N) ve sadece kromoforu desteklemekle kalmayıp aynı zamanda molekülü suda çözünür hale getirebilen oksokrom gruplar (-OH, -NH_2, -NHR, -NR_2, -Cl, -COOH …). Oksokrom gruplar aynı zamanda uygulanan yere bağlanmayı da sağlamaktadır [5].

Boyaların elde edilme yolları dikkate alınarak yapılan sınıflandırmada doğal ve sentetik boyalar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal boyalar bitkilerden, hayvanlardan, böceklerden ve doğal mineral kaynaklarından elde edilebilir iken sentetik boyalar çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu üretilir [35].

Günümüzde sentetik boyalar tekstil, kozmetik, plastik ve baskı alanlarında yaygın olarak kullanılan önemli bir bileşen haline gelmiştir. Bunun nedeni, sentetik boya moleküllerinin içerdiği oksokrom ve kromofor grupların oluşturduğu karmaşık ve kararlı yapılardır. Böylece su, deterjan veya diğer yıkama maddeleri ile temas ettiğinde bozulmaya karşı direnç gösterirler. Boya molekülleri, aşırı ısı kaynaklarına, oksitleyici ajanlara veya güçlü ışığa maruz kaldıklarında bile bozulmaya dayanabilir [36].

2.2 Boyaların Sınıflandırılması

Ticari boyaların sınıflandırılması için kimyasal yapı, renk, çözünürlük ve uygulama metotları gibi birçok yol vardır. Boyaların kimyasal yapılarına göre

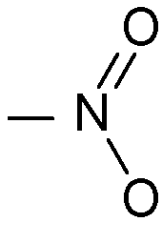
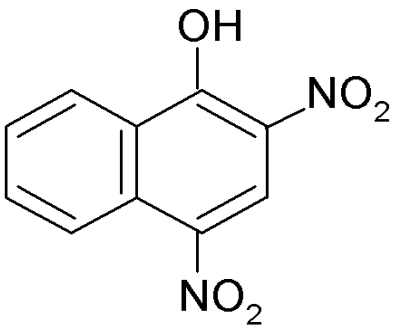
sınıflandırmanın kolayca tanımlanması gibi avantajları vardır. Boyaların kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırılması Tablo 2.1' de verilmiştir.

Kimyasal yapı ile oluşturulan renk sisteminin isimlendirmesi çok karmaşık olması nedeniyle, uygulamaya dayalı sınıflandırma daha fazla tercih edilir. Uygulamaya göre sınıflandırma aynı zamanda Renk Endeksi (C.I.) tarafından benimsenen ana sistemdir. Bu sistem, boya sınıfının adını, renk tonunu ve imalatçı tarafından verilen beş basamaklı C.I. numarasından oluşmaktadır (Asit Mavisi 92. C.I. İsimi: C.I. Asit Mavisi 92. C.I. Numarası: C.I. 13.390.) . Bir boyanın C.I. sayısı, saflığı ve belirli olan kimyasal yapısına bağlı olarak değiştirilebilir [17].

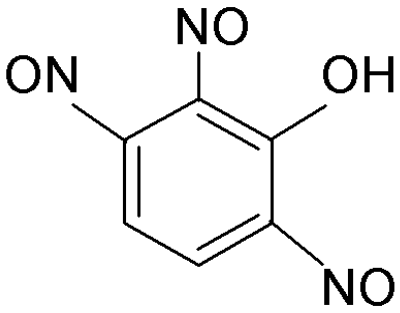
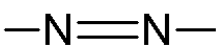
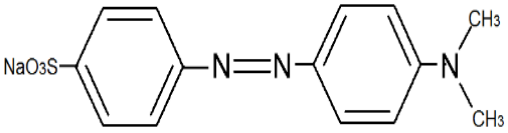
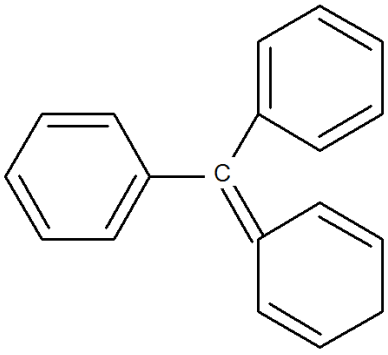
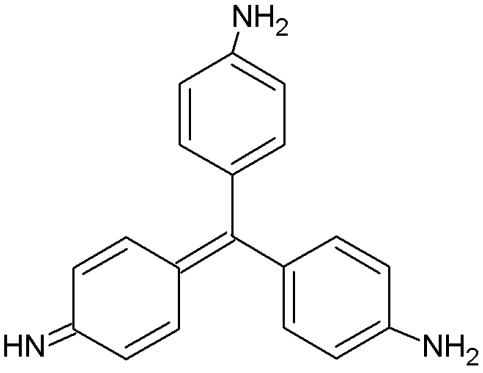
Diğer bir sınıflandırma yöntemi ise çözünürlükleri temel alınarak yapılmaktadır. Asit, bazik, direkt, mordant ve reaktif boyalar çözünür boya sınıfında iken azo, dispers, kükürt ve vat boyaları çözünmeyen boyalara örnektir. [36]. Şekil 2.1'de çözünürlüklerine ve uygulama alanlarına göre boyalar sınıflandırılmıştır.

Endüstriyel atık olarak suya bırakılan bu boyalar insan sağlığına ve çevreye karşı son derece zararlı olmaktadır. Bu nedenle boyaların uzaklaştırılması için kullanılan ve geliştirilen pek çok yöntem mevcuttur.

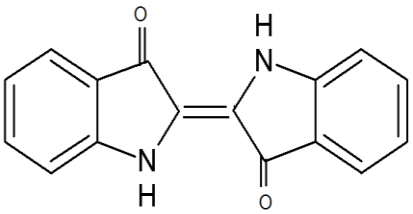
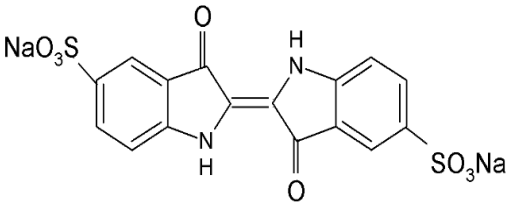
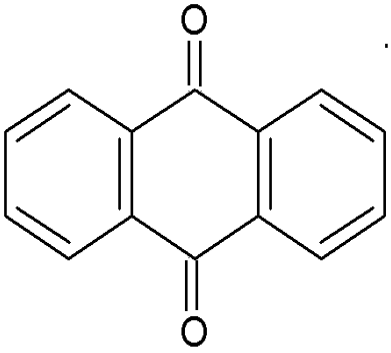
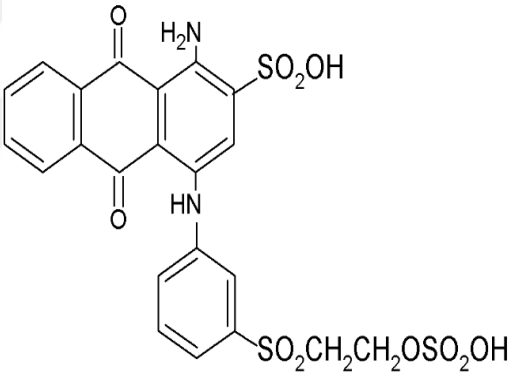
Tablo 2.1 Bazı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve örnekleri [5, 34]

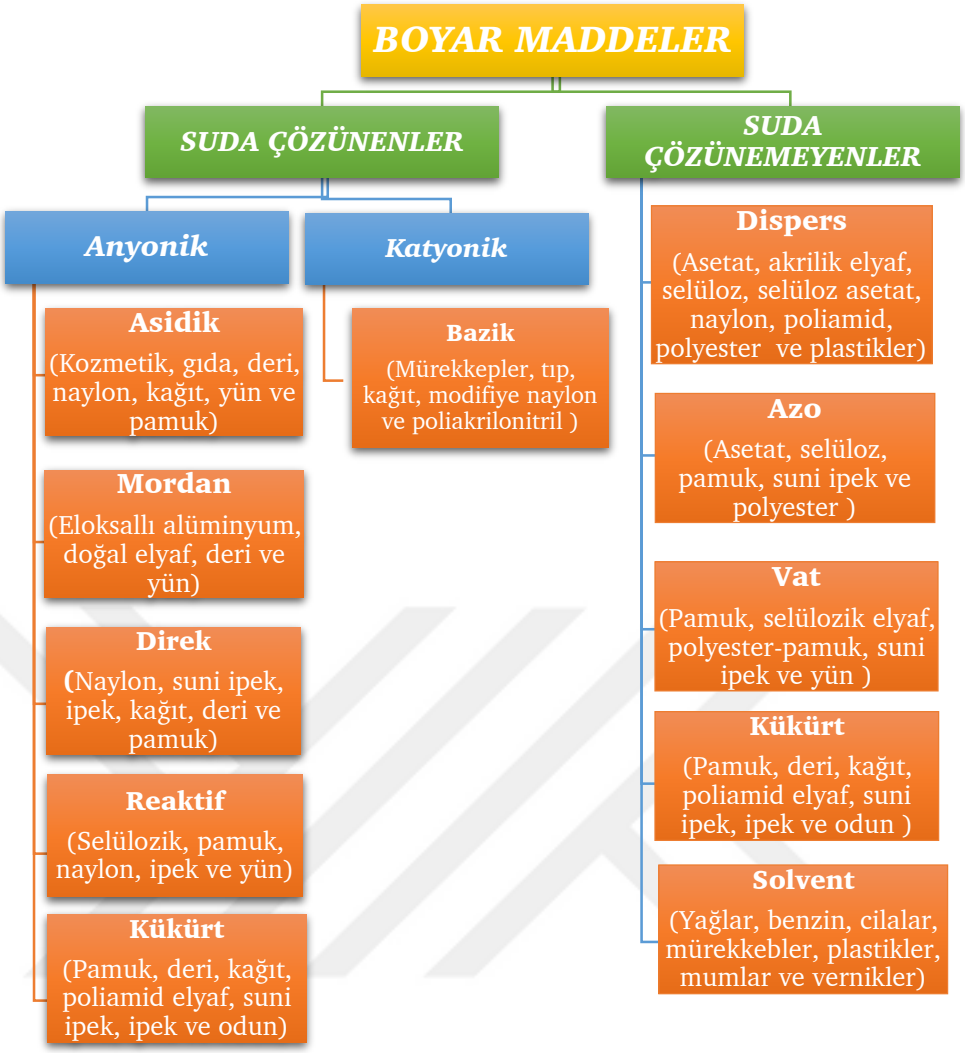
Sınıf	**Kromofor**	**Örnek**
Nitro Boyalar		 Asit Sarısı 24

Tablo 2.1 Bazı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve örnekleri [5, 34] (devamı)

Sınıf	Kromofor	Örnek
Nitroso Boyalar		 Hızlı Yeşil (Fast Green)
Azo Boyalar		 Metil Turuncu (Oranj)
Triaril-metan Boyalar		 Temel Kırmızı 9 (Basic Red 9)

Tablo 2.1 Bazı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve örnekleri [5, 34] (devamı)

Sınıf	Kromofor	Örnek
İndigoid Boyalar		 Asit Mavisi 71
Antro-kinon Boyalar		 Reaktif Mavi 19 (Reactive Blue 19)



Şekil 2.1 Çözünürlük ve uygulama alanlarına göre boyaları sınıflandırma [36]

2.3 Boyaların Toksik Etkisi

"Boya", uygulandığı yüzeye yakınlığı olan doğal, yarı sentetik veya tamamen sentetik olabilen renkli bir maddedir. Boyalar büyük molekül ağırlığına sahip organik esaslı maddelerdir. Bu nedenle çoğu boyarmadde yapısında benzen halkası, piridin halkası ve azo grupları bulundurduklarından toksik özellik göstermektedir.

Boyarmaddeler renk verme özellikleri sebebiyle pekçok uygulama alanında yer alırlar. Bu uygulama alanlarının başlıcaları tekstil, kağıt, kauçuk, plastik, boya, baskı ve deri endüstrileridir. Boyarmaddeler, renklendirilecek ürüne uygulanması sırasında, yapıya tamamen bağlanamadıkları için yıkama sularına karışırlar.

Boyarmadde ile uygulanan ürün arasındaki etkileşim kuvvetleri ne kadar zayıf olursa boya moleküllerinin yüzeye bağlanması o kadar zorlaşacaktır. Özellikle tekstil endüstrisinde kumaş boyanması sırasında, kumaşa tutunamayan boyarmaddeler yıkama sularının renklenmesine neden olurlar [5].

Yapılan araştırmalar sonucunda, yılda 7×10^5 tondan fazla boyarmadde üretimi yapıldığı ve 100.000'den fazla ticari boyarmaddenin bilindiği belirtilmiştir. Dünya genelindeki tekstil endüstrisindeki toplam boya tüketimi 10.000 ton / yıl'ın üzerindedir ve yaklaşık 100 ton / yıl boya atık su ortamına boşaltılmaktadır [34].

Azo boya grubunda yeralan boyarmaddeler tüm boyarmadde grupları içinde en çok kullanılanlardır. Çünkü bu boya grubu geniş bir substrat grubunun renklendirilmesinde kullanılır. Ancak azo boyarmaddelerin kimyasal yapıları karmaşıktır ve potansiyel kanserojen madde oldukları ile ilgili pekçok bilimsel çalışma mevcuttur. Bu maddeler tek başlarına toksik olmasalar bile bozunma ürünleri toksik olmaktadır. Çünkü yapılarında bulunan azo gruplar toksik ve kanserojen özelliğe sahip aminlerin oluşmasına olanak verirler.

Bazik boyarmaddeler yüksek renk yoğunluğuna sahiptir ve çok düşük konsantrasyonlarda bile yüksek renk yoğunluğu oluşturabilirler. Kompleks boyalar genellikle kanserojen özellikleri ile bilinirler ve krom bazlıdır.

Boyarmaddeler toksik özellikleri yanında, ışık penetrasyonunun azalması nedeniyle sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi etkileyebilirler. Ayrıca boyarmaddelerin yapılarında bulunan aromatik gruplar da su ortamı için toksik özellik gösterirler. Su ortamına karışan boyarmaddeler çeşitli mikrobiyolojik balık türlerinde kanserojen, mutajenik veya teratojeniktir. Boyarmaddeler böbrek, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi fonksiyon bozukluğu gibi insanlarda ciddi hasara neden olabilir. Benzer şekilde antrakinon bazlı boyalar bozulmaya karşı çok dirençlidir ve atık sularda vermiş olduğu renk uzun süre kalır. Reaktif boyalar suda çözünür ve boyaların % 5-10'u boya banyosuna girer ve çevrede ciddi sorunlara neden olan çok fazla renklenmiş atık sular üretir. Ek olarak, kimyasal olarak kararlı olan ve biyolojik olarak az parçalanabilirliği olan reaktif boyaların, işlem görmemiş geleneksel arıtma tesislerinden geçmesi

muhtemeldir, bu nedenle su ortamından uzaklaştırılmaları büyük önem taşımaktadır. Farklı kaynaklardan sulara karışan boyarmadde atıklarının su ortamından uzaklaştırılması canlı sağlığı ve çevresel etkiler nedeniyle önemlidir. Bilimsel literarürde bu konu üzerine yapılmış pekçok çalışma mevcuttur [6, 34, 35].

2.4 Su Ortamından Boyarmaddelerin Uzaklaştırılması

Pıhtılaşma, kimyasal oksidasyon, membran ayırma işlemi, elektrokimyasal ve aerobik ve anaerobik mikrobiyal bozunma gibi atık sulardaki boya kirleticilerini gidermek için birçok teknik bulunmaktadır [34]. Mevcut boya uzaklaştırma işlemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. Bu yöntemlerin her birinin kendi içinde avantajları ve dezavantajları vardır [37]. Son 30 yılda birçok boya giderme yöntemi araştırılmış olmasına rağmen, yöntemlerin çoğunluğunun getirdiği sınırlamalar nedeniyle günümüzde ilgili endüstriler tarafından sadece birkaçı uygulanmaktadır [36].

Tablo 2.2 Farklı boya giderme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [3, 36]

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Fiziksel Yöntemler		
Adsorpsiyon	Yüksek verimlilik, basit çalışma süreci, düşük maliyet, yenilenebilir adsorban, toksit madde oluşturmaz, çok çeşitli boyalar için mükemmel giderme	Rejenerasyon pahalıdır, adsorban kalıntısının atılması sorunlu olabilir, adsorban kaybı
Pıhtılaşma / Flokülasyon	Ekonomik, sadece dispers, kükürt ve kazan boyası atıkları için uygun	Yüksek çamur üretimi ve bertaraf sorunları, pH'a bağlı sistem, asit, azo, bazik ve reaktif boya atıkları için uygun değil
İyon Değişimi	Sorbent kaybı yok	Pahalı, bazı boyalara etkisiz

Tablo 2.2 Farklı boya giderme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [3, 36] (devamı)

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Membran Ayrımı	Yüksek verimli, tekrar kullanım	Kısa kullanım ömrü, pahalı
Kimyasal Yöntemler		
Gelişmiş Oksidasyon İşlemi	Yüksek verimlilik, hızlı	Çamur üretimi, yüksek kimyasal reaktifler ve elektrik tüketimi, yan ürünlerin oluşumu
Elektrokimyasal işlem	Yüksek verimlilik, hızlı	Yüksek elektrik tüketimi, pahalı
Fotokimyasal işlem	Çamur üretimi yok, hızlı	Yan ürünlerin oluşumu ve güç tüketimi
Ozonlama	Gaz halinde kullanılabilir. Atık su hacmini arttırmaz. Etkili boya uzaklaştırma, Hızlı reaksiyon.	Çok kısa bir yarılanma ömrüne sahip, pahalı, toksik yan ürünler üretir
Biyolojik Yöntemler		
Biyodegredasyon	Ekonomik ve basit	Süreç yavaştır, belirli bir alanda kullanım
Aerobik-Anaerobik Kombinasyon	Ekonomik, köpük oluşturmaz	Tüm boya partiküllerini tamamen ortadan kaldırmaz, yan ürün olarak metan ve hidrojen sülfür oluşumu, büyük kullanım alanı gereksinimi, çamur üretir, işlem zaman alır

Tablo 2.2 Farklı boya giderme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [3, 36] (devamı)

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Enzim Parçalanması	Yüksek verim, ekonomik, toksik değil, enzimleri kullanarak boyaları parçalama, yeniden kullanılabilme	Çok miktarda enzim üretimi

2.4.1 Neden Adsorpsiyon?

Test edilmiş çok sayıda boya uzaklaştırma yöntemi arasında, adsorpsiyon (fiziksel yöntem), hemen hemen her tip boyarmaddeyi uzaklaştırma kabiliyetine sahip olduğundan en çok tercih edilen tekniklerden biridir. Bu yöntem endüstriyel atık suyu arıtmak veya içme suyunu temizlemek için bile kullanılabilmektedir. Adsorpsiyon işleminin geleneksel yöntemlere nazaran çok sayıda avantajları olmaktadır. Bu işlem suları temizlemek için uygulanan diğer yöntemlere göre daha yüksek arıtılmış su kalitesinin üretilmesini sağlar. Adsorpsiyon işleminin tek olumsuz tarafı kullanılan adsorbanın maliyetinin yüksek olmasıdır. Özellikle son zamanlarda bilim dünyası adsorpsiyon işlemlerinde ucuz ve adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan adsorban arayışı ile bu sorunu çözümlemeye çalışmaktadır. Yeni ucuz ve etkin adsorbanların hazırlanması bu yöntemi sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında daha etkin hale getirecektir.

Adsorban, boya partiküllerini (çözünen maddeler) boya çözeltisinden kendi üzerine çekerek kendi yüzeyinde biriktirir. Boya molekülleri adsorbanın tüm yüzeyine adsorbe edildiğinde, sistem dinamik dengeye ulaşır. Adsorpsiyon işlemi için özel sistemlere ihtiyaç duyulmaması da bir başka olumlu özelliktir. Aynı zamanda, adsorpsiyonun başlaması için herhangi bir ön işlem gerekli değildir. Adsorpsiyon işlemi en iyi gözenekli malzemelerle yapılır, böylece boyarmaddenin ortamda uzaklaştırılması daha kolay gerçekleşir. Adsorpsiyon yönteminin tercih edilmesinin bir başka nedeni de, işlemin sonunda hiçbir ilave tehlikeli maddenin

oluşmamasıdır [17, 34, 36]. Ayrıca işlemin sonunda desorpsiyon işlemi ile kullanılan adsorbanın geri dönüşümü sağlanmakta ve tekrar tekrar kullanılması da artı bir özelliktir [37].

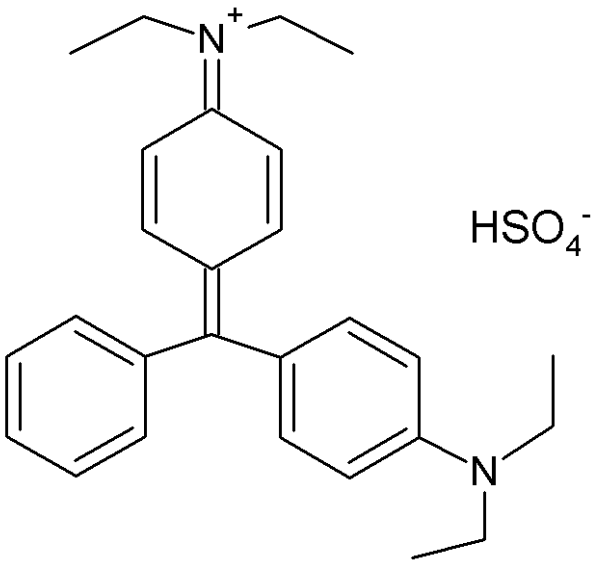
2.5 Brilliant Green (BG)

Parlak Yeşil boyası (PYb) (Brilliant Green, BG), 1979 yılında Bindschedler ve Busch tarafından keşfedilen anilin bazlı bir boyadır [38]. Boyarmaddelerin kimyasal sınıflandırmasında triarilmetan boyalardan biri olarak yer alır [39]. Parlak Yeşil boya (PYb) çeşitli amaçlar için kullanılan kokusuz sarımsı yeşil bir tozdur [40]. Parlak yeşil boyasının kimyasal yapısı Şekil 2.2'de, 3 boyutlu yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir. Ayrıca boyanın fiziksel özellikleri Tablo 2.3'de bulunmaktadır.

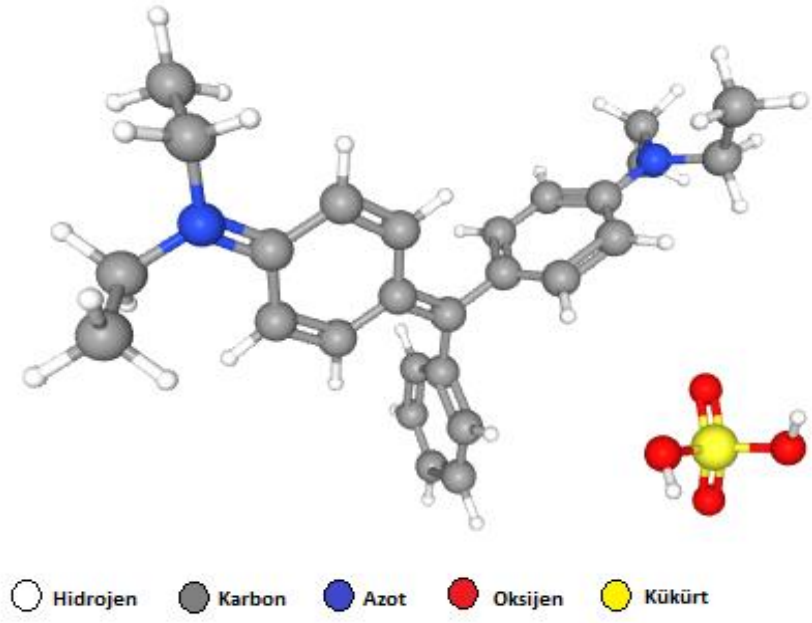
Katyonik bir boya olan PYb biyolojik bir renklendirme ajanı, bir dermatolojik ajan ve küf, parazitlerin ve mantarların oluşumunu önlemek için kümes hayvanlarının yemine katılan bir katkı maddesidir [41]. Rusya ve Ukrayna' da Parlak Yeşil'in seyreltik alkollü çözeltisi topikal bir antiseptik olarak satılmaktadır. PYb, organik sentezde ışıkla aktive edilen görünür bir fotokatalizördür [39]. Ayrıca kağıt baskı ve tekstil endüstrilerindeki önemli boyalardan biridir, özellikle ahşap ve ipek malzemelerin boyanmasında kullanılır [42][45]. Diğer kullanım alanları ise otomotiv boyaları, polimer renklendiricilerdir [38].

İnsanlarda gastrointestinal sistemde tahrişe neden olur; semptomlar arasında bulantı, kusma, ishal ve öksürük ve nefes darlığı vardır ayrıca solunum yollarında tahrişe neden olur. Daha da kötüsü maddeye tekrar tekrar veya uzun süre maruz kalındığında hedef organ hasar görebilir. Ayrıca cilt teması üzerine dermatite neden olarak kızarıklık ve ağrıya neden olabilir. Boyanın gözle temas etmesi durumunda ciddi yaralanmalara yol açabilir, hatta korneada opaklaşmaya bağlı iki taraflı körlüğe sebebiyet verebilir [39, 42, 43].

Parlak Yeşil, ısınma sırasında bozunma nedeniyle azot oksitler ve kükürt dioksit gibi tehlikeli ürünler oluşturabilir. Bu nedenle; Parlak Yeşil boyasını sulu çözeltiden uzaklaştırmak önemlidir [41].



Şekil 2.2 Parlak Yeşil boyasının (PYb) kimyasal yapısı



Şekil 2.3 Parlak Yeşil boyasının (PYb) 3 boyutlu yapısı [44]

Tablo 2.3 Parlak Yeşil boyasının (PYb) fiziksel özellikleri [44]

Molekül Formülü	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Molekül Ağırlığı	482,6 g/mol
Sınıfı	Triarilmetan, Katyonik
λmax	428 nm - 625 nm
Fiziksel Hali	Katı
Fiziksel Görünüm	Sarımsı Yeşil
Suda Çözünürlüğü	Çözünür
Erime Noktası	210 °C

2.5.1 Parlak Yeşil Boyası ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmada adsorbat olarak kullanılan PYb boyarmaddesi ile yapılmış daha önceki çalışmalar hakkında bilgiler Tablo 2.4' te verilmiştir. Uygun izoterm modeli, çeşitli adsorbanların Parlak Yeşil ile etkileşiminin farlılık göstermesi nedeniyle değişiklik göstermiştir. Nano Hidroksiapatit/Kitosan kompoziti ve Neem yaprağı tozu hariç diğer denemelerin kinetik modeli yalancı ikinci mertebe modeline uymaktadır.

Tablo 2.4 Parlak Yeşil boyası ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları

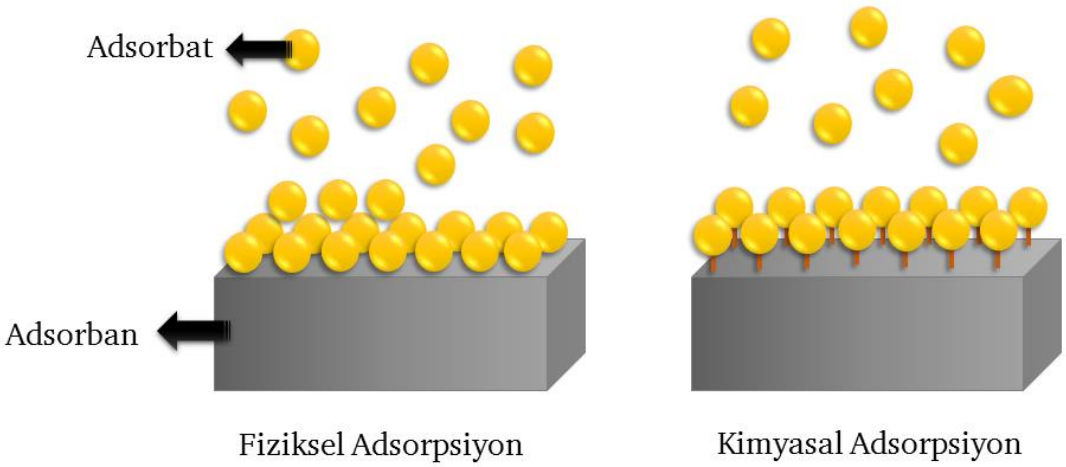
Adsorban	q_{max} (mg /g)	Uygun İzoterm Modeli	Uygun Kinetik Model	Referans
Nano Hidroksiapatit / Kitosan Kompozit	49,1 mg/g	Dubinin-Radushkevich	Yalancı Birinci Mertebe	[43]
Peganum Harmala-L Tohumları	35,97 mg/g	Langmuir Tip 2	Yalancı İkinci Mertebe	[45]

Tablo 2.4 Parlak Yeşil boyası ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

Adsorban	q_{max} (mg /g)	Uygun İzoterm Modeli	Uygun Kinetik Model	Referans
Amin Modifiyeli Tanen Jeli	20,41 mg/g	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[46]
Kırmızı Kil	125 mg/g	Redlich-Peterson	Yalancı İkinci Mertebe	[47]
Kaolin Kili Eklenerek Hazırlanan Poli (Akrilik Asit) Hidrojel	26,31 mg/g	Freundlich ve Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[41]
Beyaz Pirinç Kabuğu Külü	85,56 mg/g	----	Yalancı İkinci Mertebe	[48]
Ashoka Yaprak Tozu	125 mg/g	Freundlich	Yalancı İkinci Mertebe	[49]
Saklıkent Çamuru	9,2 mg/g	Langmuir	Düşük Sıcaklıklarda Yalancı Birinci Mertebe, Yüksek Sıcaklıklarda Yalancı İkinci Mertebe	[42]
Meşe Palamudundan Hazırlanan Aktif Karbon	2,11 mg/g	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[50]
Hint Okaliptüs Ahşabının NaOH İle İşlenmiş Testere Tozu	58,47 mg/g	Redlich-Peterson ve Temkin	Yalancı İkinci Mertebe	[40]
Kaolin	65,42 mg/g	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[51]
Bagasse Uçucu Kül Kullanımı	116,27 mg/g	Langmuir ve Redlich-Peterson	Yalancı İkinci Mertebe	[52]
Pirinç Kabuğu Külü	23,80 mg/g	Langmuir ve Redlich-Peterson	Yalancı İkinci Mertebe	[53]
Neem Yaprağı Tozu	-----	Freundlich ve Langmuir	Yalancı Birinci Mertebe	[54]

3
Adsorpsiyon

3.1 Adsorpsiyon Tanımı



Şekil 3.1 Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon terimi, iki faz arasında yeralan ara yüzey tabakasında bir veya daha fazla bileşenin derişiminde meydana gelen artış olarak tanımlanır. Bu fazlardan biri katı olurken diğer faz gaz veya sıvı olabilir. İki faz arasındaki ara yüzde sayısız fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreç gerçekleşir. Temas halindeki fazların türüne bağlı olarak: sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı–gaz sistemleri olabilmektedir. Endüstriyel ölçekte adsorpsiyon işlemlerinin büyük bir kısmı esas olarak katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeylerde gerçekleşir, ancak çeşitli laboratuvar ayırma tekniklerinde olası tüm ara yüzeylerde işlem gerçekleştirilebilir [55].

Adsorpsiyon, gaz halinde veya sıvı bir yığın halinde bulunan adsorbat adı verilen bir molekül veya iyonun, adsorban adı verilen bir katı, nadiren bir sıvı yüzeyine tutunduğu işlemdir. İşlem yüzeyde meydana gelir, yani adsorbat molekülleri

sadece adsorbanın yüzeyinde tutunur. Adsorpsiyonun tersi, yani bir molekülün katı bir yüzeyden ayrılması ise desorpsiyon olarak adlandırılır [56].

Adsorpsiyon işlemi, büyük ölçüde ara yüzey alanının boyutuna bağlıdır. Bu nedenle, tüm endüstriyel adsorbanların geniş spesifik yüzey alanlarına sahip olması istenir. Endüstriyel adsorbanlar geniş gözenek boyutuna ve küçük tanecikli yapıya sahiptirler [57]. Bu yüzden, bazı adsorbanlar; kurutucular, katalizörler veya katalizör destekleri olarak büyük miktarlarda kullanılırlar. Ayrıca; gazların ayrılması veya depolanması, sıvıların saflaştırılması, kontrollü ilaç dağıtımı, kirlilik kontrolünde de adsorbanlar kullanım alanı bulurlar. Adsorpsiyon işlemleri birçok katı hal reaksiyonunda ve biyolojik mekanizmada hayati bir rol oynarlar. Araştırma ve endüstriyel amaçlı laboratuarlarda kil, seramik ve membranlar gibi gözenekli yapıya sahip malzemelerde de adsorpsiyon ölçümleri yapılır [57].

3.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorban maddenin katı yüzeyi ile adsorbat moleküllerinin arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak, genel kapsamlı, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki çeşit adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Bunlar adsorbat moleküllerinin fiziksel kuvvetler nedeniyle yüzeye tutunduğu fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal kuvvetler ile yüzeye tutunma sonucu gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) dur (Şekil 3.1).

3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals etkileşimleri sayesinde gerçekleşir. Bunlar, moleküller arasında meydana gelen zayıf elektrostatik etkileşimler nedeniyle oluşan çekim kuvvetlerdir. Entalpi değişimi 40 kj mol $^{-1}$'den daha düşük bir değere sahiptir. Bu kadar düşük entalpi değeri, hem adsorbatın hem de adsorbanın kimyasal durumunda herhangi bir değişikliğe neden olmaz. Gerçekten de, fiziksel sınır oldukça kararsızdır ve işlem titreşim hareketinin bir sonucu olarak bile kolayca geri dönebilir. Normal ortam sıcaklığında (20-25°C), fizorpsiyon için ömrün yaklaşık 10^{-8} s olduğu ve sadece çok düşük sıcaklıkta (≈ -170°C) kullanım ömrünün saniye cinsinden olduğu tahmin edilmektedir [56]. Fizorpsiyona neden olan kuvvetlerin doğası göz önüne alındığında, işlemin çok tabakalı olarak

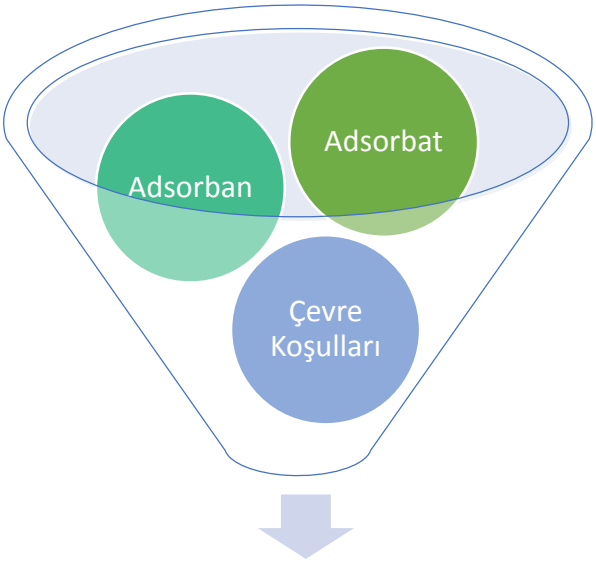
meydana geleceği açıktır. Adsorbe edilmiş moleküller elektrostatik potansiyeli tamamen engellemediği sürece, yeni adsorbat, diğer moleküller tarafından kaplanmış olsa bile adsorbanın yüzeyine tutunabilirler. Bu yeni molekülleri desorbe etmek için gereken entalpi daha düşüktür; daha sonra yüzeye tutunmuş olan adsorbat katmanlarının sayısının artmasıyla adsorpsiyonun gücü azalır [56, 57].

3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Fizorpsiyonun tersine, kemisorpsiyon daha güçlü kuvvetler içerir. Adsorbat, adsorbanın yüzeyi ile genellikle kovalent yapılı bir kimyasal bağ oluşturur. Entalpi değişikliği fizisorpsiyona göre daha fazladır. Entalpi değeri 80 ile 500 kj mol^{-1} arasında değişir. Daha yüksek entalpi nedeniyle, titreşim hareketleri kovalent bağları kırmaya yetmez; bu nedenle, ≈ 20°C çevre sıcaklığında kullanım ömrü binlerce saniye (yani, 1 saat veya çok daha uzun bir süre) civarındadır. Kimyasal olarak gerçekleşmiş adsorpsiyonun desorpsiyonunda adsorbat moleküllerini ile yüzey arasındaki bağları kırmak için enerji verilmelidir. Sadece tek bir adsorbat tabakası adsorban yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olur: bir kez tüm yüzey adsorbat molekülleri ile kaplanırsa, yüzeye bağlanma için mevcut merkezler bitmiş olur, bu da adsorpsiyon işleminin bitmesi anlamına gelir [56].

3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemleri sırasında adsorban madde ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimler adsorpsiyon işleminin doğasını belirler. Fakat adsorpsiyon sırasında çevresel koşullarda adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdendir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Adsorpsiyona etki eden parametreler

3.3.1 Adsorbatın Özellikleri

Adsorbat moleküllerinin kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri, adsorban madde ile arasında oluşacak çekim kuvvetlerini etkiler. Aynı zamanda adsorbat moleküllerinin tanecik büyüklükleri de adsorbanın aktif merkezleri üzerinde yer alan gözenek boyutundan da önemli ölçüde etkilenir. Genel olarak adsorbat moleküllerinin özellikleri şunlardır:

-Çözünürlük: Bu parametre adsorbat moleküllerinin yanı sıra adsorban maddeye de bağlıdır. Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde çözücüye de bağlıdır. Adsorbat moleküllerinin çözünürlüğü büyük ise bu moleküller çözeltide kalmayı tercih edecekler bu durumda da adsorban üzerine tutunmak istemeyeceklerdir [58]. Çözücü ortamımız su olduğunda ve adsorbat moleküllerimiz hidrofilik yapıya sahip ise çözeltide kalmayı tercih edecekler bu durumda hidrofobik olana göre yüzeye daha az tutunacaktır. Yapısında hidrofobik gruplar bulunan adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine daha kolay tutunabilecektir.

-Molekül Büyüklüğü: Adsorbat moleküllerinin büyüklüğü fazla ise bu moleküllerin adsorban yüzeyine ulaşması zor olacaktır. Aynı zamanda büyük moleküllerin adsorban üzerindeki aktif merkezlere tutunma ihtimali azalacaktır.

-İyonizasyon Etkisi: Bu etki çevre koşullarından kaynaklanan, ortam pH'ından etkilenen bir parametredir. Basit molekül nötral halde ise daha kolay adsorpsiyon olacaktır. İyonlaşmış halinde adsorpsiyon daha az olacaktır. Molekül kompleks yapılı ise bu etki çok önemli olmaz [58, 74].

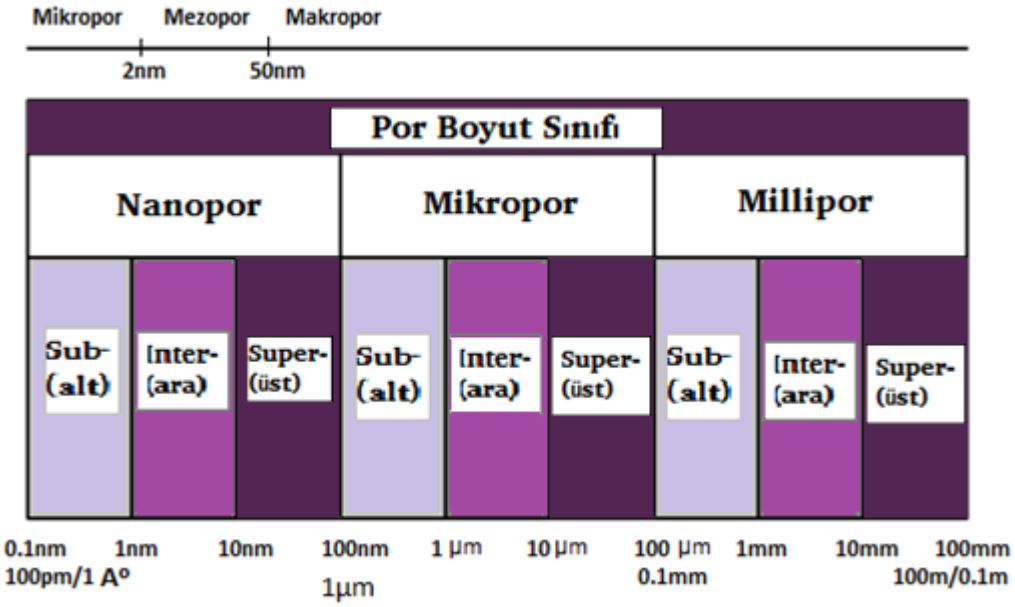
3.3.2 Adsorbanın Özellikleri

Adsorban maddenin özelliklerini etkileyen en önemli parametre, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleridir.

-Tanecik Yüzey Alanı: Yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan yüzey alanı ne kadar büyük olursa adsorplanacak madde miktari da o kadar fazla olacaktır. Tanecik boyutu küçüldükçe de yüzey alanı artacak bu durumda adsorpsiyonun gücü artacaktır.

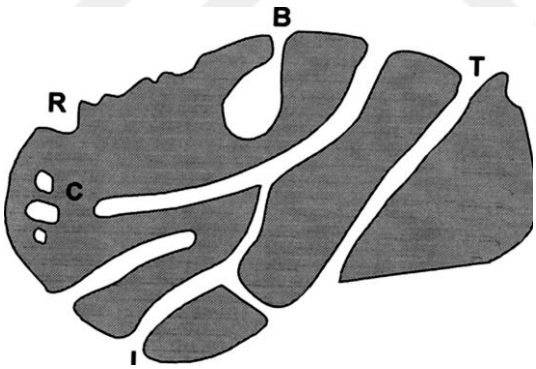
-Tanecik Boyutu: Adsorban molekülünün tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyonun gücü artacağından adsorban maddeler değişik formlarda kullanılmaktadırlar. Toz, granül, pellet şekli bunlardan bazılarıdır.

-Gözenek Boyutu: Gözeneklerin büyüklüklerine göre sınıflandırma sınırları yıllarca tam olarak belirlenememiştir. Bu durumu açıklığa kavuşturmak amacıyla, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından kabul edilen gözenek boyut sınırları belirlenmiş ve Şekil 3.3'te verilmiştir [57]. Gözenek boyutu genellikle gözenek genişliği, yani iki zıt duvar arasındaki mevcut mesafe olarak belirtilir. Geometrik şekil iyi tanımlandığında gözenek boyutu kesin bir anlama sahiptir [59].



Şekil 3.3 IUPAC tarafından belirlenmiş gözenek boyut sınıflandırması

Gözenek yapıları da şekillerine göre isimlendirilir. En çok karşılaşılan gözenek biçimleri açık ve kapalı gözeneklerdir. Bu gözenekler yanında kör gözenekler ve birbirine bağlı gözeneklerde karşılaşılabilen gözenek tipleridir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Çeşitli gözenek türlerinin olası biçimleri: Kapalı (C), kör (B), açık (T), birbirine bağlı (I), pürüzlülük içeren kapalı (R)

-Gözeneklilik: Gözenek teriminin yanında adsorban yapısında karşımıza çıkan bir başka terim ise gözenekliliktir. Gözeneklilik genellikle gözenek ve boşluk hacminin, katı tarafından işgal edilen hacme oranı olarak tanımlanır. Gözenekliliğin değeri, hem gözenek hacmini hem de katı hacmini değerlendirmek için kullanılan yöntemlere de bağlıdır. Gözenek hacmi genellikle açık gözeneklerin hacmi olarak kabul edilir, ancak kapalı gözeneklerin hacmini de içerebilir.

Birçok gözenekli malzemenin tanımı, gözenek boyutunun ve şeklinin geniş bir dağılım göstermesi ve karmaşık olması nedeniyle zordur. Belirli teorik prensiplerin uygulanmasını kolaylaştırmak için, şeklin genellikle silindirik olduğu varsayılır, ancak bu gerçekte nadiren doğru bir tanımdır. Bazı malzemelerde, gözenekleri küresel parçacıklar arasındaki aralıklar olarak kabul etmek daha gerçekçi olur [57]. Tablo 3.1'de bir adsorban maddenin özelliklerini belirtmek için kullanılan genel terimler ve terimlerin anlamları verilmiştir.

Tablo 3.1 Adsorbanın genel özelliklerini tanımlamada kullanılan terimler [57]

Terim	Tanımı
Açık gözenek	Boşluk veya yüzeye erişimi olan gözenek
Birbirine bağlı gözenek	Diğer gözeneklerle iletişim kuran gözenek
Kör gözenek	Yüzeye tek bağlantılı gözenek
Kapalı gözenek	Boşluk yüzeye bağlı olmayan gözenek
Mikro gözenek	İç genişliği > 2 nm'den olan gözenek
Mezopore	2 ile 50 nm arasında iç genişliğe sahip gözenek
Makro gözenek	İç genişliği <50 nm'den olan gözenek
Nanogözenek	İç genişliği 100 nm'den az olan gözenek
Gözenek boyutu	Gözenek genişliği (silindirik gözeneğin çapı veya bir yarığın karşı duvarları arasındaki mesafe)
Gözenek hacmi	Belirtilen yöntemle belirlenen gözeneklerin hacmi

Tablo 3.1 Adsorbanın genel özelliklerini tanımlamada kullanılan terimler [57] (devamı)

Terim	Tanım
Gözeneklilik	Toplam gözenek hacminin görünür partikül veya toz hacmine oranı
Toplam gözeneklilik	Boşluk ve gözenek hacminin (açık ve kapalı) katı tarafından işgal edilen hacme oranı
Açık gözeneklilik	Boşlukların ve açık gözeneklerin hacminin katı tarafından işgal edilen hacme oranı

3.3.3 Çevresel Koşullar

Adsorpsiyon işlemine adsorban ve adsorbat molekülleri kadar çevresel faktörler olarak adlandırılan sıcaklık, pH ve temas süresi de etki etmektedir.

- Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi, adsorpsiyon entalpisi ile ilgilidir. Adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğundan, entalpi değerinin ekzotermik olması beklenir ama endotermik reaksiyonlarda adsorpsiyon açısından gerçekleşebilen işlemlerdir. Ekzotermik reaksiyon ısısına sahip olan işlemlerde sıcaklık artıkça adsorpsiyon gücü azalırken, endotermik reaksiyonlarda sıcaklık artıkça adsorpsiyon gücü artar. Difüzyon işlemleri endotermik olarak gerçekleşir [60, 74].

- pH

Kirleticiler farklı iyonlaşma derecelerine sahip olduğundan, çözeltinin pH'ı adsorban maddenin yüzey yükünü etkiler. Adsorban yüzeyinin polarizasyonunu çözeltinin pH değerine ve katının izoelektrik noktasına (IEP) göre değiştirdiği unutulmamalıdır [60]. Çözeltide bulunan hidrojen ve/veya hidroksil iyonları adsorban yüzeyine kolayca tutunurlar. Bu da diğer iyonların adsorpsiyonunu

etkiler. Çözelti pH'ındaki değişiklik, adsorbanın yüzeyinde bulunan ve sonuçta adsorpsiyon işlemini etkileyen fonksiyonel grupların ayrılmasına neden olabilir [58, 61].

- Temas Süresi

Adsorpsiyon işleminin başlangıcında adsorban maddenin aktif merkezleri üzerinde bulunan gözenek sayısı fazla olduğundan, adsorbat molekülleri buralara kolayca yerleşebilecekleri için işlem hızlı bir şekilde gerçekleşir. Zaman ilerledikçe mevcut gözenekler dolmaya başladığı için adsorbat molekülleri tutunacak aktif merkez bulmakta zorlanır ve adsorpsiyon hızı düşer, sonuçta moleküllerin tutunabileceği aktif merkezlerin sayısı bitme noktasına geldiğinde artık adsorpsiyon olmaz. Adsorpsiyon hızı denge değerine yaklaştıkça azalır ve sonuçta adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit hale gelir. Bu da artık sistemin dengeye ulaştığının göstergesidir [62].

3.4 Adsorpsiyon Hesaplamaları

Adsorpsiyon işleminde elde edilen veriler hakkında yorum yapılabilmesi için kullanılan bazı terimler mevcuttur. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonu etkileyen parametre sayısı fazla olduğundan, yapılan çalışmaları optimize edebilmek için bu terimlere ihtiyaç vardır.

Bir adsorbanın etkinliği, adsorpsiyon kapasitesi, q_t (mg g^{-1}) ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, t anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanmış madde miktarını verir ve (3.1) eşitliği yardımıyla hesaplanır.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \tag{3.1}$$

burada;

C_o : Adsorban ile temasta olan başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1}),

C_t : Adsorpsiyon işlemi sonucu kalan adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1}),

m : Adsorban kütlesi (g),

V : Adsorban ile temastaki çözelti hacmi (L)‘dir.

Diğer önemli bir etken de adsorpsiyon yüzdesidir ve (3.2)’de denklemi verilmiştir.

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_o - C_t)}{Co} x100 \tag{3.2}$$

C_o ve C_t’nin anlamı (3.1) eşitliği ile aynıdır.

3.5 Adsorpsiyon İzotermleri

3.5.1 Gaz Fazı İzotermleri

Katının kütlesi m_k, adsorbe edilen gaz miktarı n olarak denge basıncına p’ye, denge sıcaklığa T_d'ye ve gaz-katı sisteminin doğasına bağlıdır. Sabit bir sıcaklıkta belirli bir katıya adsorbe edilen belirli bir gaz için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$n / m_k = f(p)T_d \tag{3.3}$$

ve eğer gaz kritik sıcaklığının altındaysa, şu şekilde yazmak mümkündür:

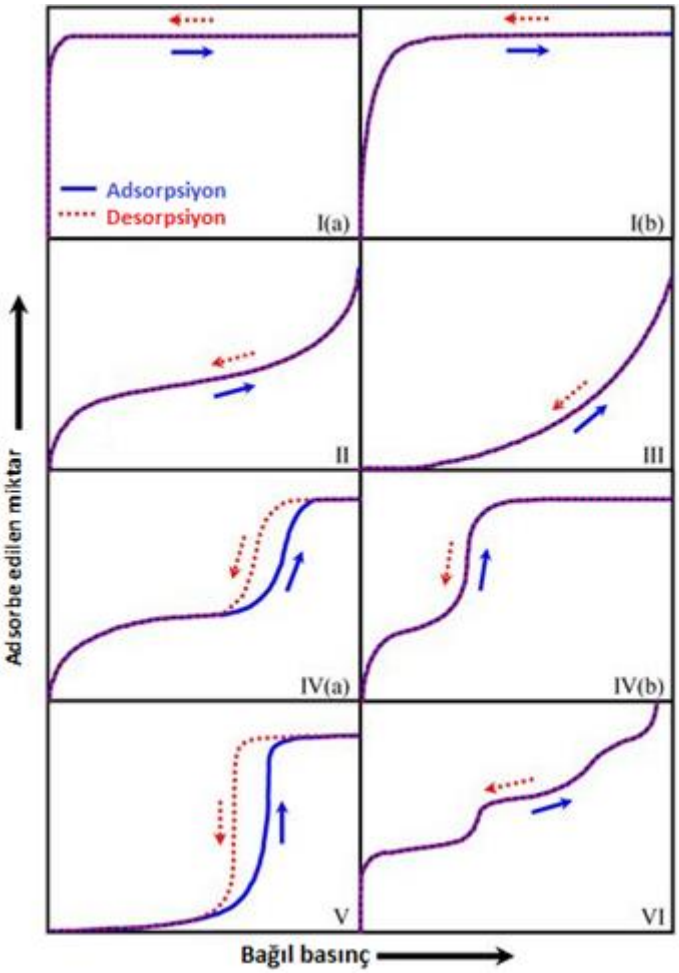
$$n / m_k = f(p/p°)T_d \tag{3.4}$$

burada p^o, T_d 'deki adsorbatın doyma basıncıdır.

(3.3) ve (3.4)’de belirli bir sıcaklıkta birim katı kütlesi tarafından adsorbe edilen miktar ile denge basıncı (veya bağıl basınç) arasındaki ilişkiyi veren adsorpsiyon izotermini temsil eder. Adsorpsiyon izotermi genellikle grafik biçiminde sunulur.

Birçok farklı gaz-katı sistem için literatürde kaydedilen adsorpsiyon izotermlerinin çeşitli karakteristik şekilleri vardır. Bu şekiller sayesinde herhangi bir hesaplama yapılmadan önce adsorbanın gözenek yapısı ile ilgili ön bilgiler elde edinilir. Buhar izotermlerinin çoğunluğu (yani kritik sıcaklık altında) IUPAC sınıflandırmasında Şekil 3.5’deki gibi ana gruplara ayrılabilir. Diğer şekiller bazen ortaya çıkar ve bunlar genellikle önerilen ana şekillerin iki (veya daha fazlasının) kombinasyonu olarak açıklanabilir. Bir diğer sınıflandırma ise genellikle BDDT (Brunauer, Deming, Deming ve Teller (1940)) veya Brunauer sınıflandırması (1945) olarak

adlandırılır. Bu sınıflandırmada tip I, II, III, IV ve V olmak üzere beş izoterm önerilmiştir [56, 63].



Şekil 3.5 IUPAC tarafından kabul edilen izoterm tipleri [63]

- Tip I (a) ve I (b) izotermleri tersinirdir ve bağıl basınç (p / p^o) eksenine içbükeydir. Düşük bağıl basınçlarda dik bir şekilde yükselir ve daha sonra eğri düzleşir. Eğrinin düz olan kısımlarında birim katı kütlesi tarafından adsorbe edilen miktar (n / m), $p / p^o = 1$ olarak sınırlayıcı bir değere yaklaşır. Mikro gözenekli adsorbanların izoterm eğrileridir. Tip I (a), dar mikro gözeneklerin dolmasına karşılık gelirken, Tip I (b), daha geniş mikro gözeneklerin varlığını gösterir. Tip I (b) izotermi esas olarak tek tabakalı adsorpsiyon ile karakterizedir. Bağıl basınç arttışı ile sürekli artar ve doyma basıncında bir platoya ulaşır.

- Tip II izoterm, bağıl basınç eksenine içbükeydir, daha sonra bu eğri neredeyse doğrusal hale gelmektedir ve son olarak p / p^o eksenine dışbükeydir. Böyle bir izoterm, gözeneksiz veya makro gözenekli bir adsorban ile elde edilir; bu, yüksek bağıl basınçlarda çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleşmesini sağlar. Tip I (b) şekline neredeyse benzerdir; ikisi arasındaki tek fark Tip II'de platonun olmamasıdır.
- Tip III izotermi, tüm aralıklar için p / p^o eksenine dışbükeydir. Bu şekil, gözeneksiz veya makro gözenekli bir adsorban üzerindeki zayıf adsorban-adsorbat etkileşimlerinin bir göstergesidir. Gerçekte Tip III izotermleri yaygın değildir.
- Gözenek genişliğine bağlı olarak Tip IV izoterm, biri histerezisli, diğeri histerezizsiz olmak üzere iki türe ayrılır, yani Tip IV (a) (4 nm'den büyük gözenek genişliği) ve Tip IV (b) (gözenek genişliği 4 nm'den daha küçüktür). Mezopor adsorbanlarla elde edilir. Tip IV (a) izotermleri yaygındır. Tip IV (b) izotermleri tamamen geri dönüşümlüdür ve birkaç sıra mezo-gözenekli yapı tarafından verilir.
- Tip V izoterm başlangıçta p / p^o eksenine dışbükeydir ve aynı zamanda yüksek bağıl basınçlarda dengelenir. Bu zayıf adsorban-adsorbat etkileşimlerinin bir göstergesidir, ancak burada işlem mikro gözenekli veya mezo gözenekli olan adsorban üzerinde gerçekleşir. Tip V, karakteristik S-şekilli izotermiyle ayırt edilir ve ayrıca bir histerezis döngüsü gösterir.
- Tip VI izotermi veya aşamalı izotermine çok az rastlanır. Grafitli karbon gibi oldukça homojen bir yüzey üzerinde tabaka tabaka adsorpsiyon ile ilişkilidir [56, 63].

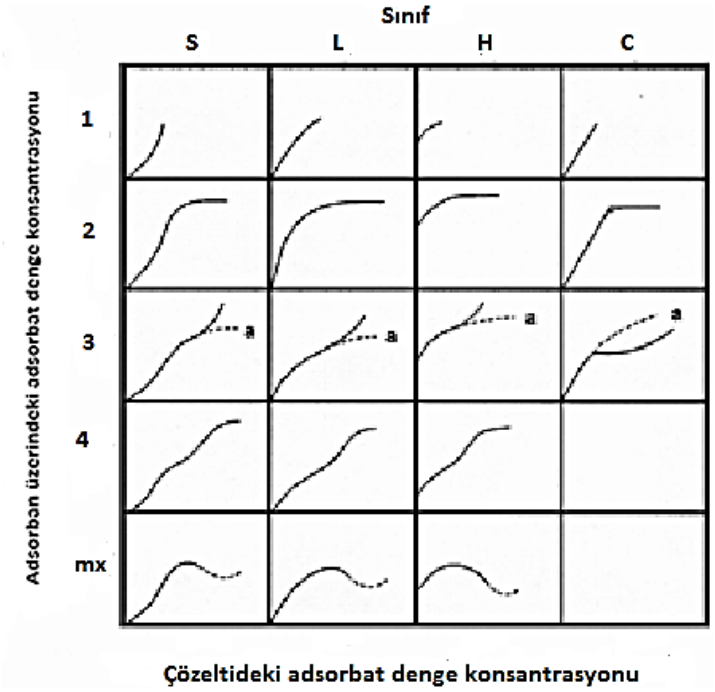
3.5.2 Çözeltiden Adsorpsiyon İçin İzotermler

Adsorpsiyon genellikle, adsorbana bağlı adsorbat miktarı ile ortamdaki miktar arasındaki zamandan bağımsız bir ilişki yoluyla tanımlanır. Eğer bir gazsa basınç, bir çözelti içinde çözülmüşse konsantrasyon olarak ifade edilir. Çözünmüş adsorbat durumunda,

$$q_t = f(C) \tag{3.5}$$

burada q_t (mg g^{-1}) adsorbanın kütle birimi başına adsorbe edilen kütle ve C (mg L^{-1}) ortamdaki adsorbat konsantrasyonudur [56].

Çözeltiden adsorpsiyonun diğerlerinden ayırt edici en önemli özelliği, çözücü ve çözünen madde arasındaki bir yarışın olmasıdır. Çözeltiden adsorpsiyonda, sıvı - katı arayüzeyde çözünmüş bir maddenin 'görünür adsorpsiyonu', genellikle adsorbanla temas ettiğinde konsantrasyonunda azalmaya neden olur. Adsorpsiyon izotermi daha sonra çözünen maddenin denge konsantrasyonuna karşı görünür adsorpsiyonu olarak çizilir. Düşük konsantrasyonlarda (pratik adsorpsiyon uygulamalarında), çözelti izotermlerinden adsorpsiyon esas olarak Giles ve Smith (1974) tarafından iki ana türe ayrılır: Tip L, konsantrasyon eksenine (Tip I'e benzer) içbükeydir. Diğer tür olan S Tipi ise önce dışbükeydir ve daha sonra konsantrasyon eksenine (Tip III veya V'ye benzer) içbükeydir. Uzun, neredeyse bir düz eksene sahip bir Tip L izotermi, genellikle çözünen maddenin tek tabakalı adsorpsiyonu ve çözücüden minimum rekabet ile ilişkisini gösterir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Giles izotermleri [64]

3.6 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Sıcaklığın sabit tutulduğu durumda adsorban tarafından adsorplanan maddenin miktarı ile denge basıncı ya da derişim arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon işlemini açıklamak için önerilen pekçok izoterm modeli mevcuttur.

Bu modellerden bazıları; Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Temkin, Redlich-Peterson, Khan, Sips, Toth, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Hill, Koble-Corrigan, Radke-Prausnitz izotermleri şeklinde sıralanabilir [65]. Ancak özellikle sulu çözeltilerde Langmuir ve Freundlich izotermleri sıkça kullanıldıkları ve uygun sonuçlar verdikleri için bizim çalışmamızda da bu izotermler kullanılmıştır.

3.6.1 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli dört temel hipotez üzerine kurulmuştur.

- Adsorbat, yüzeye kayıtsız bir şekilde tutunamaz, ancak sadece uygun koşulları sağlayan belirli yerlere yani adsorbat ile Van der Waals kuvvetleri veya kimyasal bağlar yoluyla bir bağlantı kurarak yerleşir.
- Adsorpsiyon sadece tek bir tabakada gerçekleşir, yani bir yer bir molekül tarafından işgal edildiğinde, başka bir moleküle bağlanamaz: bu, izotermin doygunluğa ulaşmasına yol açar.
- Adsorpsiyon yüzeyi enerji açısından eşdeğerdir, yani ilgili enerji tüm yüzeyde aynıdır.
- Adsorbe edilen moleküller adsorpsiyonu (ve desorpsiyonu) etkileyemez, çünkü adsorbatın diğer molekülleri ile etkileşime girmezler.

Son iki varsayım, adsorpsiyonun yüzeyde homojen olarak gerçekleştiğini diğer bir deyişle adsorban yüzeyinin her bölgesinin adsorbat moleküllerini aynı ilgi ile çekildiğini öngörür [56]. Langmuir denklemi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{3.6}$$

Burada q_e (mg g^{-1}) dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, q_m (mg g^{-1}) adsorban yüzeyindeki tek tabakalı maksimum adsorpsiyon miktarı, C_e (mg L^{-1}) denge konsantrasyonunu ve K_L (L mg^{-1}) adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabitidir. Dengede, adsorbe edilen ve desorbe edilen moleküllerin miktarlarının (birim zaman başına) eşit olduğu, yani her iki reaksiyonun oranlarının aynı olduğu düşünülerek denklem kolayca elde edilir. [66].

Langmuir denkleminden yola çıkarak Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan ayırma faktörü (R_L) boyutsuz bir sabittir ve (3.7)'de verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_O} \tag{3.7}$$

Burada K_L (L mg^{-1}) Langmuir sabiti ve C_o adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}) dur. R_L değeri adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini gösteren önemli bir parametredir. Adsorpsiyon işlemi için düşük R_L değeri daha uygundur [65].

Tablo 3.2 R_L değerleri [65]

$\mathbf{R_L > 1}$	Uygun değil
$\mathbf{R_L = 1}$	Doğrusal
$\mathbf{0 < R_L < 1}$	Uygun
$\mathbf{R_L = 0}$	Geri dönüşümlü

3.6.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modelinin varsayımları aşağıda sıralanmıştır.

- Adsorpsiyon tek tabakalı değildir, birkaç adsorbat katmanları adsorban üzerine eklenebilir. Matematiksel formülasyon bir asimptot bile sağlamaz: adsorban asla doymaz ve adsorbata sürekli bağlanır. Bu, doğada doğru

değildir ve aslında Freundlich izotermi, adsorbat konsantrasyonu yüksek olduğunda deneysel verilerle uyumlu sonuç vermez.

- Adsorpsiyon için gereken enerji sabit değildir. Bağların kuvveti her bağ için aynı değildir. Bunun nedeni yüzeyin fizikokimyasal özellikleri ve adsorbe edilen moleküllerin sayısına bağlı olmasıdır. Özellikle, bir bölgeye bağlı olan moleküllerin sayısı arttıkça, daha yüksek bir enerji gerektiğinden, başka bir molekülün aynı bölgeye bağlanması daha az olasıdır [56].

Freundlich izotermi için denklem:

$$q_e = K_f C_e^{\,1/n} \tag{3.8}$$

şeklinde ifade edilir. Burada q_e (mg g^{-1}) adsorbanın birim kütlesi başına çözünen adsorbatın denge miktarı, C_e (mg L^{-1}) çözelti içinde çözünenin denge konsantrasyonu, K_F (mg g^{-1}) Freundlich sabitidir. N ise genellikle 1'den büyük bir ampirik sabittir.

Freundlich'in modelinin sıvı çözeltilerden adsorpsiyonu tanımlamak için genellikle daha uygun olduğu görülürken, Langmuir'in gazların adsorpsiyonu ile ilgili verilere daha iyi uyma eğilimi vardır [56, 66]

3.6.3 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzoterm Modeli

BET izotermi gazların katılar üzerine adsorpsiyonunda sık kullanılan bir izoterm denklemidir. Ana prensibi adsorbatın ilk katmanı başka bir katmanda adsorbe edilebilir olmasıdır. Böyle bir adsorpsiyon için Langmuir denklemi düzenlendiğinde:

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]} \tag{3.9}$$

C_S (mg L^{-1}) çözünenin doygunluk derişimini, C_{BET} yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabiti, C_e (mg L^{-1}) adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin

konsantrasyonu, q_e (mg g^{-1}) denge anında adsorplanan madde miktarını ve q_s (mg g^{-1}) maksimum adsorplama kapasitesini ifade eder [65].

3.6.4 Dubinin–Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

D – R izoterm modeli, adsorbanların gözenekli yapısının etkisini açıklamak için geliştirilmiştir. Bu izotermde adsorpsiyon işleminin, gözenek duvarlarındaki tabaka-katmanlı adsorpsiyonun aksine mikro gözenek hacmi dolumu ile ilişkili olduğu varsayılmıştır. D-R izotermi denklemi:

$$q_e = q_{max}\exp(-\beta\varepsilon^2) \tag{3.10}$$

olarak ifade edilir. Burada q_e (mg g^{-1}) denge anındaki adsorbat miktarı, q_{max} (mg g^{-1}) maksimum adsorpsiyon kapasitesi, β (mol^2 kJ^{-2}) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit ve ε (kJ mol^{-1}) adsorpsiyon potansiyeli ile ilgili terimdir.

Adsorpsiyon potansiyelinin ε doğru belirlenmesi, D–R izoterm modelinin kullanımı için önemli bir parametredir. Adsorpsiyon potansiyeli teorisi, bir birim molar adsorbat kütlesini adsorbe ettikten sonra bir adsorbanın Gibbs serbest enerjisindeki değişikliği yansıtır ve şu şekilde yazılır:

$$\varepsilon = RTIn(^{P_s}/_{P}) \tag{3.11}$$

burada P_s (atm) ve P (atm), sırasıyla adsorbat moleküllerinin T sıcaklığında doyma buhar basıncı ve denge basıncıdır; R (8.314 J mol^{-1} K^{-1}) evrensel gaz sabitidir; ve T (K) mutlak sıcaklıktır.

Daha sonra D-R izoterm modeli, sulu çözeltiden adsorpsiyonu kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Sulu çözeltiden adsorpsiyon için adsorpsiyon potansiyeli şu şekilde tanımlanır:

$$\varepsilon = RTIn(^{C_s}/_{C_e}) \tag{3.12}$$

(Cs) adsorbatın çözünürlüğü ve (Ce) denge konsantrasyonudur [67].

3.6.5 Temkin İzoterm Modeli

Temkin modeli, aşırı düşük ve büyük konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklık fonksiyonu), kapsama alanı ile logaritmik yerine lineer olarak azalacağını varsaymaktadır. Temkin denklemi, gaz faz dengesini tahmin etmek için mükemmeldir ve adsorban-adsorbat etkileşimlerini hesaba katan bir faktör içerir. Temkin denklemi aşağıda verilmiştir:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \tag{3.13}$$

burada K_T (L g^{-1}) Temkin izoterm sabiti, R (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) ideal gaz sabiti, T (K) sıcaklık ve b_T (J mol^{-1}) emme ısısıyla ilgili bir sabittir [65].

Tablo 3.3 Adsorpsiyon izoterm modelleri (Kırmızı renk ile yazılan y-eksenini, mavi renk ile yazılan x-eksenini temsil etmektedir.) [65, 66]

İzoterm	Doğrusal Olmayan Form	Doğrusal Form
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$
Freundlich	$q_e = K_f {C_e}^{1/n}$	$\log q_e = \log K_L + \frac{1}{n}\log C_e$
BET	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)\left[1 + (C_{BET} - 1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{q_s C_{BET}}\frac{C_e}{C_s}$
Dubinin–Radushkevich	$q_e = q_{max}\exp(-\beta\varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_{max}) - \beta\varepsilon^2$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T}\ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right)\ln C_e$

3.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller, adsorpsiyon işleminin hızını ve potansiyel hız belirleme aşamasını, yani kütle aktarımını veya kimyasal reaksiyonu incelemek için kullanılır. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerin R^2 değerleri ve hesaplanan q_e değerleri, kinetik modelin uygunluğunu belirlemek için yaygın olarak kullanılır [68].

3.7.1 Lagergren Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetiğin denklemi, çözünen maddenin sıvı bir çözeltiden adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetik denklemlerinden biridir ve aşağıdaki denklemle ifade edilebilir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln qe - k_1 t \tag{3.14}$$

burada q_e ve q_t, sırasıyla dengede ve herhangi bir zamanda adsorbe edilen boya miktarını (mg g^{-1}) ifade eder ve k_1 (zaman^{-1}) birinci dereceden adsorpsiyonun denge hızı sabitidir. k_1 değeri, adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Lagergren sabitini k_1, belirlemek için $\ln(q_e - q_t)$ zaman grafiğinin eğimi kullanılır ve doğrunun kesişiminden de q_e değeri bulunur. Farklı adsorbat konsantrasyonları için k_1, q_e ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanarak işlemin bu kinetik modele uygunluğu belirlenir [69].

(3.14) ile q_e'nin doğru bir şekilde belirlenmesi kolay değildir. Çünkü birçok adsorbat-adsorban etkileşimlerinde kemisorpsiyon ilk başta hızlı ilerler, daha sonra çok yavaşlar ve dengeye ulaşılıp ulaşılmadığını tespit etmek zordur. Böyle durumlarda, uzun bir etkileşim süresinden sonra dengeye eşdeğer olarak belirlenen bir değer kabul edilir. Birçok adsorpsiyon işlemi için, Lagergren modeli sadece ilk 20 ile 30 dakikalık etkileşim için uygun olduğu görülür. Lagergren denklemi tüm etkileşim süresi aralığına tam olarak uymuyorsa, açık bir şekilde adsorpsiyon işlemi, basit birinci dereceden kinetiklere göre çok daha karmaşık bir mekanizma izlemektedir [70].

3.7.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Bu kinetik modeli tanımlamak için (3.15) eşitliği kullanılır.

$$t/q_t = 1/k_2\, q_e^2 + (1/q_e)t \tag{3.15}$$

burada k_2 yalancı ikinci derece adsorpsiyonun denge hızı sabitidir (g $mg^{-1}dk^{-1}$). T / q_t değerlerinin zamana göre çizilen grafiğinin eğimi ve kesişimi, sırayla ikinci derece hız sabiti k_2'yi ve q_e'yi hesaplamak için kullanılır. K_2, q_e ve korelasyon katsayıları (R^2) kinetik model hakkında bize bilgi verir [69].

K_2 denge sabiti, uygulanan çalışma koşullarına yani başlangıç adsorbat konsantrasyonuna, çözelti pH'ına, sıcaklık ve çalkalama hızına, vb. bağlıdır. Yapılan çalışmalara göre k_2, genellikle yığın fazındaki ilk adsorbat konsantrasyonuna bağlıdır. İlk adsorbat konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, dengeye ulaşmak için daha uzun süre gerekir, k_2 değeri de azalır.

İkinci dereceden bir işlemin başlangıç adsorpsiyon hızı, h, t →0 giderken aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$h = k_2 q_e^2 \tag{3.16}$$

Başlangıçtaki adsorpsiyon hızı h, adsorpsiyon kapasitesi q_e ve yalancı ikinci derece hız sabiti k_2, t / q_t değerinin t'ye karşı grafiğinin eğiminden ve kesişiminden deneysel olarak belirlenir.

Yalancı ikinci dereceden denklem aynı zamanda özel bir Langmuir kinetiği olarak yorumlanmıştır. Bu yoruma göre

a. adsorbat konsantrasyonunun zaman içinde sabit olduğunu,
b. toplam bağlanma yerinin sayısı dengede adsorbe edilen adsorbat

miktarına bağlı olduğunu varsayar [70].

3.7.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli

Boyaların doğal adsorbanlar üzerinde gerçekleşen spesifik adsorpsiyon mekanizmaları günümüzde hala tartışma konusudur. Genel olarak adsorpsiyon işlemi dört adımda gerçekleşir:

(i) kütle difüzyonu; boya moleküllerinin yığın çözeltiden adsorban yüzeyine göçü,

(ii) film difüzyonu; boya moleküllerinin sınır tabakasından adsorban yüzeyine difüzyonu,

(iii) partikül içi difüzyon veya gözenek difüzyon mekanizması; boya moleküllerinin yüzeyden parçacığın iç gözeneklerine göçü,

(iv) iyon değişimi, kompleksleşme, şelatlama yoluyla kimyasal reaksiyon; boyanın adsorban yüzeydeki aktif bir bölgede adsorpsiyonudur.

Gözenek difüzyon modelinde (aşama iii) partikül içi difüzyon aşağıdaki denklemle yorumlanır:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \tag{3.17}$$

burada k_{id} (mg g^{-1}zaman$^{-1/2}$), q_t' nin $t^{1/2}$'ye karşı doğrusal grafiğinin eğiminden belirlenen partikül içi difüzyon hızı sabitidir. C değeri kesişme noktasından elde edilir ve sınır tabakasının kalınlığının verir. [42].

Tablo 3.4 Adsorpsiyon kinetik modelleri

Kinetik Model	Doğrusal Form	Grafik
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	t'ye karşı $\ln(q_e\text{-}q_t)$
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}$	t'ye karşı t/q_t
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	$t^{½}$'ye karşı q_t

3.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamiği, adsorpsiyon işleminin uygunluğu ve kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini hakkında bilgi sağlar [15]. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), klasik Van't Hoff denklemi yoluyla adsorpsiyon denge sabitiyle ilişkilendirilebilir:

$$\Delta G° = -RT\ln K_d \tag{3.18}$$

sabit sıcaklıkta Gibbs serbest enerji değişimi (3.18) ile entalpi ve entropi değişimi olarak ifade edilebilir [67].

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \tag{3.19}$$

(3.18) ve (3.19) eşitlikleri birleştirilirse, (3.20) eşitliği elde edilir.

$$\ln K_d = \frac{-\Delta G°}{RT} = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{R}\frac{1}{T} \tag{3.20}$$

Burada T (K) mutlak sıcaklık, R evrensel gaz sabiti (J $mol^{-1}K^{-1}$) ve K_d dağılım katsayısıdır. Entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişiminin değeri, sırasıyla $\ln K_d$ değerlerinin (1 / T)'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden ve kesişiminden belirlenir. ΔG^0'ın negatif değerleri, işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. ΔH^0'ın pozitif değerleri, endotermik doğasını gösterir [71]. $\Delta H < 20$ kJ mol^{-1} ise, adsorpsiyon işleminin fizisorpsiyon şeklinde gerçekleştiği, ΔH değeri 80-200 kJ mol^{-1} aralığında ise adsorpsiyon işlemini kemisorpsiyon olduğu ifade edilir [72]. Bu sonuçlar entalpi değişikliğine katkıda bulunan birden fazla faktörün olabileceği gösterir. Çözeltiden adsorpsiyon sadece adsorban-adsorbat etkileşimi tarafından değil, aynı zamanda adsorban-çözücü ve adsorbat-çözücü etkileşimleri tarafından da yönetilir [71]. Pozitif entropi değişimi (ΔS^o) ise adsorplanan bileşenlerin serbestlik derecesinde düzensiz bir artış olduğunu ve sistemin katı / çözelti ara yüzeyinde yapısal değişiklikler ile kararlı olarak yürümediğini gösterir [73].

3.9 Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanların sahip olması istenen bazı özellikler vardır. Bunlar adsorbanların toksik olmaması, kolay elde edilebilir olması, geri dönüşümlü ve ucuz olması, suda çözünmemesi ve geniş yüzey alanına sahip olması istenir. Adsorbanların çok farklı sınıflandırmaları bulunur, fakat genellikle “Doğal adsorbanlar” ve “Yapay/sentetik adsorbanlar” olmak üzere iki türe ayrılır.

3.9.1 Doğal Adsorbanlar

Doğada bol miktarda bulunmaları ve kolay elde edilmeleriyle adsorpsiyon çalışmalarında çok fazla tercih edilir. Doğal adsorbanları “inorganik adsorbanlar” ve “organik adsorbanlar” olarak ayırabiliriz. İnorganik adsorbanlar doğadaki bolluk, kullanım ve ticari değerine göre özellikle höylandit/klinoptilolit, şabazit ve mordenit tipi zeolitler, smektit ve sepiyolit türü kil mineralleri ile perlit tipi volkanik camlar ile temsil edilirler. Organik adsorbanlar ise “canlı organik adsorbanlar” ve “cansız organik adsorbanlar” olmak üzere ikiye ayırabiliriz. Canlı organik adsorbanları mikroorganizmalar; cansız organik adsorbanları çeşitli sebze ve meyvelerin kabuk, çekirdek, sap ve köklerinin posaları ayrıca tarımsal ve endüstriyel atıklar oluşturmaktadır. Cansız organik adsorbanlara örnek olarak selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları (hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, kayısı), tahıl (buğday, pirinç), çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları (meyve ve sebzeler: portakal, limon, karpuz), yün, pamuk ve çeşitli sanayi / endüstriyel (uçucu kül, alüminyum/ kırmızı çamur, gübre) verilebilir.

Doğal adsorbanların bol bulunmaları, ön işlem gerektirmeden üretilmeleri, maliyetlerinin düşük olması ve çevre için zehirli olmamaları en önemli avantajlarıdır. Tek dezavantajları her malzemeye uygulanamamalarıdır.

3.9.2 Yapay/Sentetik Adsorbanlar

Yapay adsorbanlar, laboratuvar koşullarında ya da endüstriyel ölçekte olanları fabrikalarda üretilmekte bu nedenle de maliyetleri yüksek olmakta ve bazıları

zehirli olabilen maddelerdir. Bu olumsuz özelliklerine karşılık istenilen özelliklerde tasarlanabilmeleri yapay adsorbanları cazip kılmaktadır. Ayrıca son yıllarda ucuz ve çevre ile uyumlu pek çok yapay adsorban da üretilmektedir. Yapay adsorbanların en önemli ürünlerini aktif karbon ve oksit adsorbanlar oluşturmaktadır. Aktif karbon ve oksit adsorbanlardan silika jel ve aktif alümina, endüstriyel atıklardan uçucu kül; ayrıca reçine ve polimerler en yaygın olarak kullanılan ticari tiplerdir.

Silika jel; gözenekli, silikanın tanecikli formu olup sentetik olarak sodyum silikattan beyaz, mavi, turuncu renginde üretilmektedir. Özgül yüzey alanı 550-720 m^2 / g, gözenek hacmi 0,3-0,6 ml /g ve gözenek büyüklüğü 0,7–7,5 nm arasında değişmektedir. Bunu bir örnekle açıklarsak, yalnızca bir çay kaşığı kadar bir silika jelde ortalama bir futbol sahasının yüz ölçümü kadar adsorpsiyon alanı bulunmaktadır. Günümüzde silika jelin mikro gözenekli yapısı sayesinde yüksek kapasiteli absoplayıcı olarak geniş bir kullanım alanı olmaktadır. Gıda, ilaç, elektronik, fotoğrafçılık gibi çoğu alanda kullanılmaktadır [74, 75].

4

Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü

4.1 Pirinç Kabuğu (PK)

Pirinç kabuğu (PK), pirinç öğütme işleminin bir yan ürünü olan pirinç tanesinin dış kaplamasıdır. Pirinç bitkisine verilen bir diğer isim çeltiktir. Pirinç kabuğu, pirinç üreten ülkelerde bol miktarda bulunan ve ağırlıkça üretilen çeltiklerin ortalama % 20'sini oluşturan tarımsal bir yan üründür [32]. Küresel olarak, yıllık çeltik üretimi yaklaşık 600 milyon tondur. Dünya pirinç üretiminin %95'ini 20 ülke tarafından gerçekleştirilmektedir [76]. Pirinç üretiminde lider olan ülke Çin dir. Çin'i, Hindistan, Endonezya, Bangladeş, Vietnam gibi ülkeler takip etmektedir. Pirinç dünyada 75'den fazla ülkede tarımı yapılan bir bitkidir ve dünyada her yıl yaklaşık 80 milyon ton pirinç kabuğu üretilmektedir.

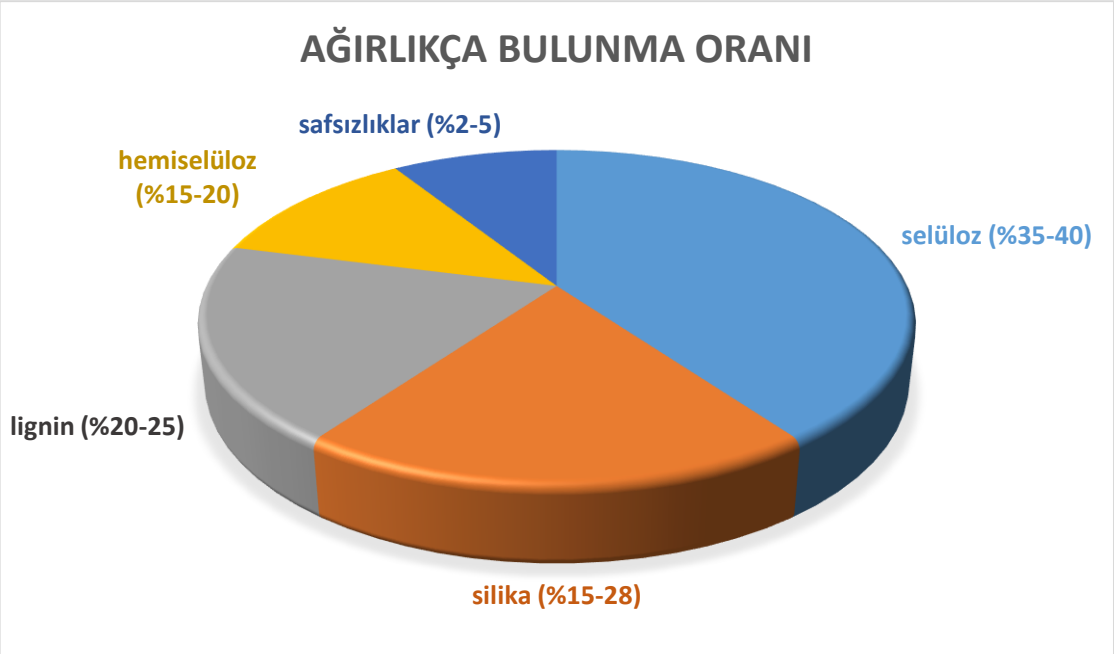
Tablo 4.1 Türkiye pirinç verileri (bin ton) [27]

	2014	**2015**	**2016**	**2017**	**2018**
Ekilen Alan (Ha)	119	116	116	110	120
Üretim (ton)	830.000	920.000	920.000	900.000	940.000
Pirinç Karşılığı (ton)	498.000	552.000	552.000	540.000	940.000
Verim (kg/Da)	764	794	793	822	782
Tüketim	724.860	750.094	750.174	764.497	750.00
İthalat (pirinç)	191.067	119.830	73.046	148.608	191.061
İhracat (pirinç)	19.467	24.065	45.812	49.072	32.911

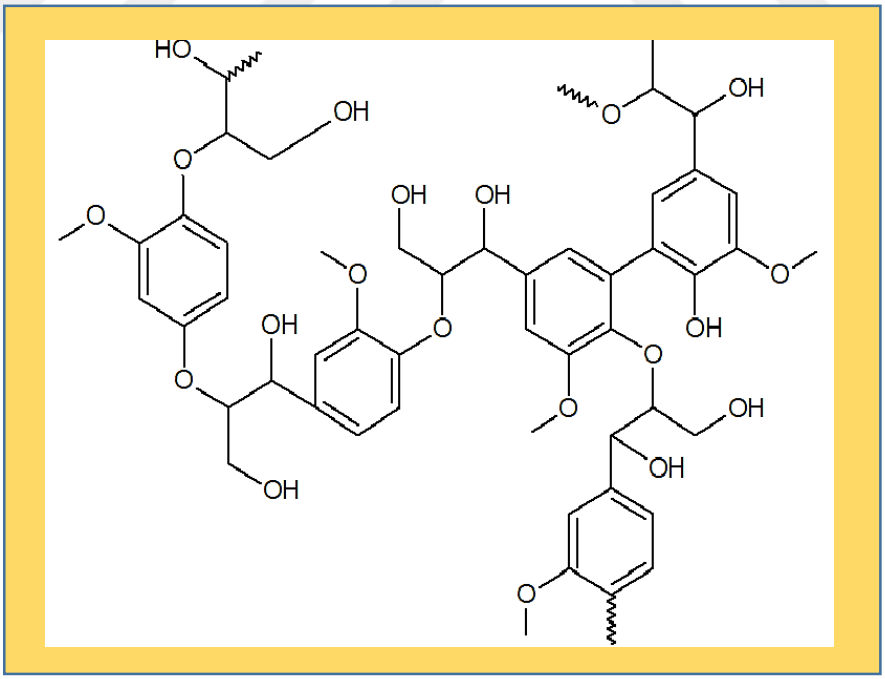
Türkiye, çeltik üretimi açısından çok uygun iklim şartlarına sahiptir. 2017/18 sezonunda Türkiye'de çeltik üretimi 900 bin ton olmuştur. Üretimde Edirne ili tek başına toplam çeltik üretiminin %44'ünü karşılamıştır. Çeltik üretimi sıralamasında yer alan ilk on il, toplam üretimin %96'sını oluşturmaktadır. Bu iller Tekirdağ, Bursa, Çanakkale, Edirne, Balıkesir, Kırklareli, Çankırı, Sinop, Samsun ve Çorumdur [25-27].

Pirinç endüstrisi sonucunda, atık veya açık alanda yanmış olarak atılan büyük miktarlarda pirinç kabukları beraberinde çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bu atık üründe, yaklaşık %15-28 oranında silika (amorf SiO_2) bulunmaktadır [24]. Bu yüzden atık pirinç kabukları, silika üretilebilme potansiyeli ile değerli bir ürün haline gelmektedir.

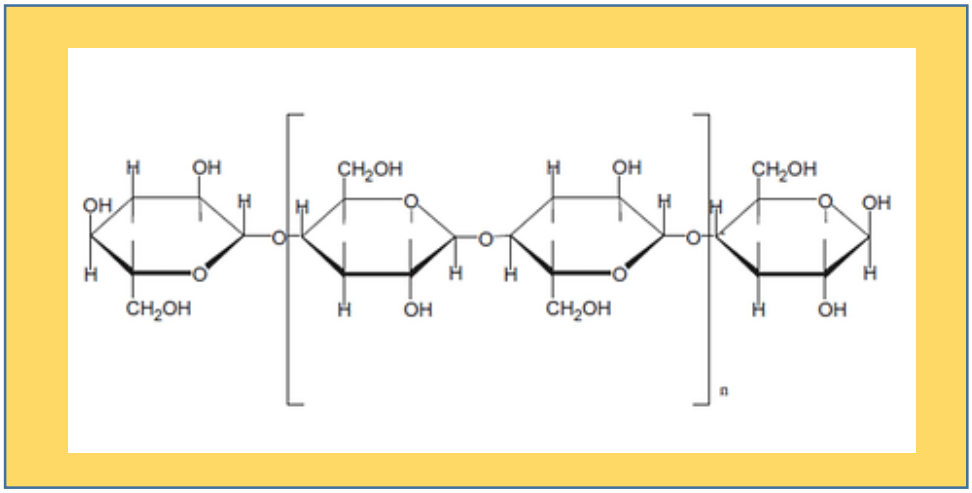
Pirinç kabuğunu, esas olarak lignin, selüloz ve hemiselüloz ve hidratlı amorf formda silika içerir. Ek olarak metal iyonları, klorürler, fosfatlar vb. gibi eser miktarda başka maddeler de bulundurur. Silisyum elementi, pirinç bitkilerine kökleri yoluyla, çözünür bir biçimde, muhtemelen silikat veya monosilik asit olarak girer; pirinç kabuğunda silisyumun ağırlıklı olarak inorganik bağlar şeklinde bulunur. Silikanın küçük bir kısmı organik bileşiklere kovalent olarak bağlanmış durumdadır. Silisin bu kısmı alkali içinde çözülemez ve çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Çalışmalar, pirinç bitkisindeki silisin esas olarak PK'larının sert dış tabakasında (epidermis) lokalize olduğunu ve ayrıca epidermal hücreler arasındaki boşluğu doldurduğunu göstermiştir [77]. Pirinç kabuklarının birçok özelliği, pirinç çeşidi, coğrafi konum, iklim değişikliği, toprak kimyası, yetiştirme yöntemleri ve çeltik büyümesinde kullanılan gübre türü gibi çeşitli faktörlerle değişim gösterir [24].



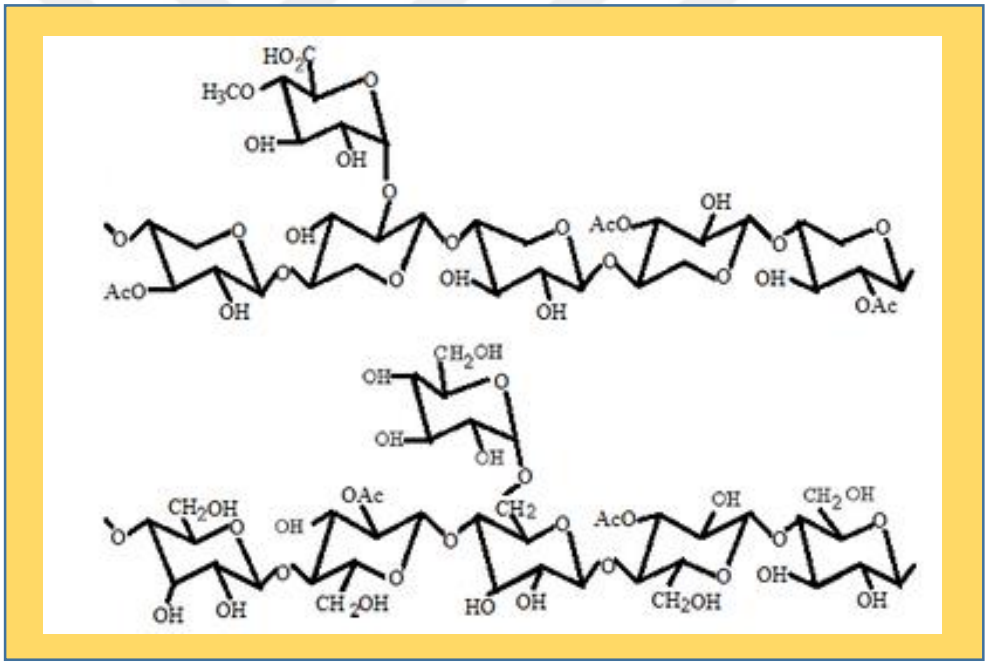
Şekil 4.1 Pirinç kabuğunun (PK) bileşenleri



Şekil 4.2 Lignin'in kimyasal yapısı



Şekil 4.3 Selüloz'un kimyasal yapısı



Şekil 4.4 Hemiselüloz'un kimyasal yapısı

4.2 Pirinç Kabuğu Külü (PK-kül)



Şekil 4.5 Sırasıyla PK, kısmen yanmış PK, tamamen yanmış PK

Çeltik pirincinin dış kaplaması olan pirinç kabuğunun (PK) yakılmasından sonra kalıntı kül oluşur ve kül, tarım endüstrisinde birincil atık olan pirinç kabuğu külü (PK-külü) olarak adlandırılır [76]. Pirinç kabuğu külünün özellikleri; pirinç kabuklarının bileşimine, yanma sıcaklığına ve yanma süresine bağlıdır. Pirinç kabuğunun buharlaşabilen bileşenlerinin çoğu yanma sırasında yavaşça kaybolur ve geriye yüksek oranda silikalar kalır [78]. Bu silikalar kristal ve amorf olmak üzere iki değişik formda bulunur. Yanma süresi ve oksijen varlığı silika formunu ve pirinç kabuğu kül parçacıklarının yüzey alanını etkiler. 700°C'nin altındaki yanma sıcaklıklarında pirinç kabuğundaki selüloz ve ligninden oluşan uçucu organik madde uzaklaştırılır ve kalan kül, ağırlıklı olarak (mikro gözenekli) hücresel bir yapıya sahip amorf silikadır. Amorf silika ayrıca, uzun bir aşamada oksijen ile 500°C'den düşük yanma sıcaklıkları kullanılarak da elde edilebilir. Kristal silika 800°C üzerinde yanma sıcaklıklarında üretilebilir [79, 80].

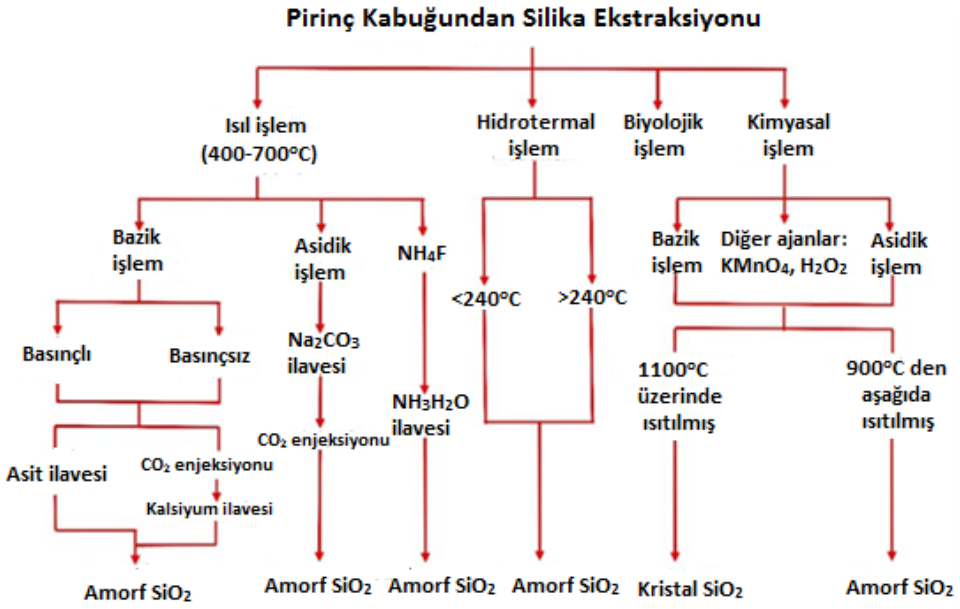
X-ışını kırınım verilerine ve farklı yanma koşulları altında üretilen PK-külü örneklerinin kimyasal analizlerine dayanarak, yanma sıcaklığı arttıkça kül içindeki silis yüzdesinin daha büyük olduğunu belirtilmiştir. İyi yanmış PK-külü'nün ortalama bileşimi % 90 amorf silika (SiO_2), % 5 karbon (C) ve % 2 K_2O'dir. Tamamen yanmış pirinç kabuğu gri ile beyaz renkte iken kısmen yanmış pirinç kabuğu siyahımsıdır [78].

Amorf silika reaktiftir ve bu özellik birçok uygulamada değerli olabilir. Örneğin beton üretiminde, mukavemet performansını arttırmak için amorf pirinç kabuğu külü kullanılır. Pirinç kabuğu külünden zenginleştirilerek elde edilen amorf silika, tehlikeli atıkların katılaştırılmasında çimento katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Ayrıca pirinç kabuğu silikası; kauçuklar, plastikler ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılabilir.

Kristal silika, çelik, ısı yalıtkanı, refrakter tuğla ve seramik üretiminde yararlı olan yanmaya karşı özel bir özelliğe sahiptir. Kristal forma sahip silika çelik endüstrisinde yalıtım malzemesi olarak da kullanılabilmektedir.

Yukarıda bahsedilen uygulamaların yanı sıra, pirinç kabuğu külünün birkaç ileri kullanımının geliştirilmesi de bilimsel literatürde tanımlanmıştır. Örneğin, atık su arıtımı için adsorban, toprak düzenleyici, böcek ilacı, biyo-gübre üretiminde, silika jel üretiminde, lityum pillerde bileşen olarak, grafen üretiminde, polipropilen üretiminde, bir bileşik olarak biyo-filtre üretiminde, aktif karbon olarak, zeolit üretiminde, yarı iletken üretiminde vb. [79, 80] kullanılmıştır.

4.3 Pirinç Kabuğu Külünden Silika Üretimi



Şekil 4.6 Pirinç kabuğundan silika ekstraksiyonu yöntemleri [31]

Birçok araştırmacı, silika hazırlamak için sol-gel yöntemi, kalsinasyon işlemi, termal piroliz ve hidrotermal yöntem gibi farklı sentez yöntemleri kullanmıştır [24, 81]. Günümüzde yüksek saflıkta silika elde etmek için genellikle başvurulan yöntem, silisyum alkoksitlerin sol-jel polimerizasyonudur. Bu tür çalışmalarda tetraetilortosililik (TEOS), silika aerojellerin sentezi için her zaman uygun silikon alkoksitdir. Ancak bu sentez yolu zaman alıcıdır ve TEOS gibi polimerizasyonun başlangıç basamağını oluşturan maddeler yüksek bir maliyete sahiptir [81-83]. Sol-Jel yöntemi yüksek maliyetli ekipmanlara ihtiyaç duyar ayrıca işlem sırasında saf olmayan bazı karmaşık yapılı bileşenlerde oluşmaktadır. Bu sebeple SiO_2 üretimi için daha ucuz ve daha çevreci yöntemlere ihtiyaç vardır [24]. Çok yüksek maliyet gerektirmemesi ve başlangıç maddesinin doğal bir atık olması nedeniyle pirinç kabuğu külü (PK-külü) gelecek vaadeden doğal alternatif bir tarımsal atıktır. Farklı sentez yöntemlerinden, basit asit yıkama ve tavlama işleminden oluşan kimyasal yöntem, ultra ince SiO_2 parçacıklarının PK-külü'nden sentezlemek için en basit, başarılı ve ekonomik tekniktir [31].

4.4 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar İle İlgili Teorik Bilgiler

4.4.1 Fourier Transform Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi (Infrared) spektroskopisi, moleküllerin kızılötesi radyasyonun karakteristik absorpsiyonu ile molekül yapılarını belirlemek için kullanlan bir yöntemdir. Infrared spektroskopisinde tüm gaz, sıvı ve katı numunelerini analiz edebilmesi bu yöntemi daha da kullanılır hale getirir. Yaygın olarak kullanılan bölge 4000 ~ 400 cm^{-1}'dir, çünkü çoğu organik bileşik ve inorganik iyonun absorpladığı dalgaboyu bu bölgededir. Infrared spektrumu moleküler titreşim spektrumudur. FTIR spektrometresinin bileşenleri bir kaynak, interferometre, numune bölmesi, dedektör, amplifikatör, A / D dönüştürücü ve bir bilgisayardan oluşur. Kaynak, numuneyi interferometre içinden geçiren ve dedektöre ulaşan ışımalar üretir. Daha sonra sinyal, amplifikatör ve analog-dijital dönüştürücü tarafından yükseltilir ve dijital sinyale dönüştürülür. Sonunda sinyal, Fourier dönüşümünün gerçekleştirildiği bir bilgisayara aktarılır [84].

4.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Temel olarak Taramalı Elektron Mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu tabancadan (FEG) ortaya çıkan elektronları malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılarak maddenin yüzeyi hakkında bilgiler alınması esasına dayanır. SEM'lerde genel olarak kullanılan elektron enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırcı elektromanyetik mercekle (condenser lense) toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini (scanning) gerçekleştir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesine dayanır [85].

4.4.3 Brunner-Emmett-Teller (BET)

Brunner-Emmett-Teller (BET) teorisi, katı veya gözenekli malzemelerin yüzey alanını ölçmek için kullanılır. Çözünme hızları, katalitik aktivite, nem tutma ve raf ömrü gibi birçok özellik genellikle bir malzemenin yüzey alanı ile ilişkilidir. Katıların tasarımı ve üretimi için kritik öneme sahip olan yüzey alanı analizi, malzeme karakterizasyonunda en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir.

Madde partikülünün içinde gözenekler oluştuğunda, çözünme, ayrışma veya fiziksel veya kimyasal yollardan bir kısmı ile yüzey alanı da artar. BET teorisini kullanarak, bir parçacığın yüzey düzensizlikleri ve gözenek duvarları dahil olmak üzere gerçek veya spesifik yüzey alanı, reaktif olmayan bir gazın adsorpsiyonu ile atomik bir seviyede belirlenir. Çoğu gaz ve katı madde zayıf bir şekilde etkileşime girdiğinden, katı malzeme, tipik olarak bir kriyojenik sıvı kullanılarak soğutulmalıdır. Katı numunenin sıcaklığı sabit tutulur veya izotermal koşullar altında tutulurken, adsorbe edici gazın basıncı veya konsantrasyonu artar.

Nispi basınç arttıkça, giderek daha fazla molekül yüzeye adsorbe olur. İnce bir tabaka sonunda tüm yüzeyi tek katmanlı olarak kaplayacaktır. Tek tabakalı gaz

moleküllerinin sayısı adsorbe edilen hacimden kaydedilir. Adsorbatın enine kesit alanı bilindiğinden, erişilebilir yüzeyin alanı hesaplanabilir [86].

5
Deneysel Çalışmalar

5.1 Giriş

Boyarmaddeler, insan sağlığına ve çevreye verdikleri zararlar nedeniyle sularda bulunması istenmeyen kimyasal maddelerdir. Çalışmada seçilen parlak yeşil boyasının su ortamından uzaklaştırılması için adsorban olarak oldukça ekonomik bir tarım atığı olan pirinç kabukları ve bu pirinç kabuklarından elde edilen SiO_2 kullanılmıştır.

5.2 Kullanılan Maddeler

5.2.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada Edirne-Uzunköprü'de faaliyet gösteren Sezerler Çeltik Fabrikası'ndan temin edilen pirinç kabukları kullanılmıştır.

5.2.2 Kimyasal Maddeler

Pirinç kabuğundan silisyumdioksit, SiO_2, üretimi için Merck firmasının %65'lik HNO_3, %98'lik H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbat olarak Parlak Yeşil boyarmaddesi, PYb (Brilliant Green, BG), ve diğer işlemlerde yine Merck firmasına ait olan KNO_3, NaOH, %37'lik HCl kullanılmıştır. Seyreltme işlemleri için gereken saf su Merck Millipore Direct-Q 3 UV saf su cihazı kullanılarak temin edilmiştir.

5.3 Kullanılan Cihazlar

- ✓ Çalkalamalı su banyosu: adsorpsiyon denemeler GFL markalı 1086 model horizontal çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Çalkalama hızı bütün denemeler için sabit olup, 150 rpm olarak belirlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır.

- ✓ Spektrofotometre; adsorbatın adsorban üzerine tutunmasının konsantrasyon şeklinde ölçülmesi için Shimadzu markalı UV Mini-1240 model UV-VIS Spektrofotometresi kullanılmıştır.
- ✓ pH Metre; Hazırlanan çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında WTW marka inoLab pH7110 model pH metre ve cam elektrot kullanılmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılmıştır.
- ✓ Analitik terazi; Sartorius Basic marka hassas terazi tartım için kullanılmıştır.
- ✓ Öğütücü; pirinç kabukları IKA marka el tipi öğütücü cihazı ile toz haline getirilmiştir.
- ✓ Kül fırını; pirinç kabuklarının yakma işleminde J.P. Selecta (İspanya) markalı kül fırını kullanılmıştır.
- ✓ Infrared spektrometresi; PK ve pirinç kabuğundan elde edilen SiO_2'in Infrared spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuarı'nda bulunan Thermo Scientific Nicolet IS10 FT-IR spektrofotometresiyle alınmıştır.
- ✓ BET ve SEM; Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss EVO LS 10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu ile EDAX ELEMENT EDS dedektörü ile noktasal, çizgisel mikroanaliz ve elementel haritalama yapılmıştır. BET analizleri ise Quantachrome QuadraWin cihazında gerçekleştirilmiştir.

5.4 Metodlar

5.4.1 Pirinç Kabuğundan SiO_2 Sentezi

Pirinç Kabuklarının Ön İşlemi:

Pirinç kabukları içindeki tozlardan arındırmak için saf su içinde bütün gece bekletilmiş, daha sonra saf suyla yıkanmış ve süzgeç kağıdından süzülmüştür. Yıkanmış PK'ları 3 saat 120°C'de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. Öğütülen PK'lar elenerek tanecik boyutu 80-100 μm'ye getirilmiştir ve bütün deneyler boyunca bu tanecik boyutu arasında çalışılmıştır (Şekil 5.1).

PK'larının Nitrik Asit ile Yıkama:

PK'ları 2M HNO_3 çözeltisi ile 80°C sıcaklıkta 3 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra PK'ların çökmesi beklenmiş ve dekantasyon yoluyla asidik su ayrılmıştır. Geri kalan PK tortuları bidistile su ile yıkanıp ardından 3 saat 120°C'de etüvde kurutulmuştur.

Pirinç Kabuğundan (PK) Pirinç Kabuğu Külüne (PK-külü):

Kurutulmuş PK'lar, PK-külü elde etmek için yakma işlemine tabi tutulmuştur. Önce 300°C'de 30 dakika tutularak PK'ların ön yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 600°C sıcaklıkta 3 saat kül fırınında yakma işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonunda PK'lar artık beyaza yakın grimsi toz haline gelmiştir. Hazırlanan bu küller saf SiO_2 üretimi için kullanılmıştır.

PK-külü'nün NaOH ile Ekstraksiyonu:

6 g PK-külünün üzerine 210 mL 2 M NaOH ilave edilmiş ve 45 dakika boyunca geri soğutucu altında ekstraksiyon yapılmıştır. Bu esnada NaOH yardımıyla silika çözünerek sodyum silikat formuna dönüşmüştür. Schleicher & Schüll (125µm) külsüz siyah süzgeç kağıdından süzülerek çözünmeden kalan atıklar ayrılmış, kalan atıklar ılık bidestile su (60°C) ile yıkanmış, bu işlem doğal pH değerine kadar (NaOH den arındırılana kadar) tekrarlanmıştır.

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \qquad (5.1)$$

SiO_2'in Jelleşmesi:

Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilerek oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, bu karışım 1 M H_2SO_4 ile yaklaşık pH=7 oluncaya kadar (silikat çözeltisi silika jele dünüşünceye kadar) devam edilmiştir. Oluşan jelin olgunlaşması için 48 saat bekletilmiş, jel süzülmüş, 0,1 M HNO_3 çözeltisi ile yıkanmış ve bütün gece 80°C'de etüvde kurutulmuştur.

$$H_2SO_4 + Na_2SiO_3 + H_2O \rightarrow (OH)_3Si\text{-}OH + Na_2SO_4 \qquad (5.2)$$

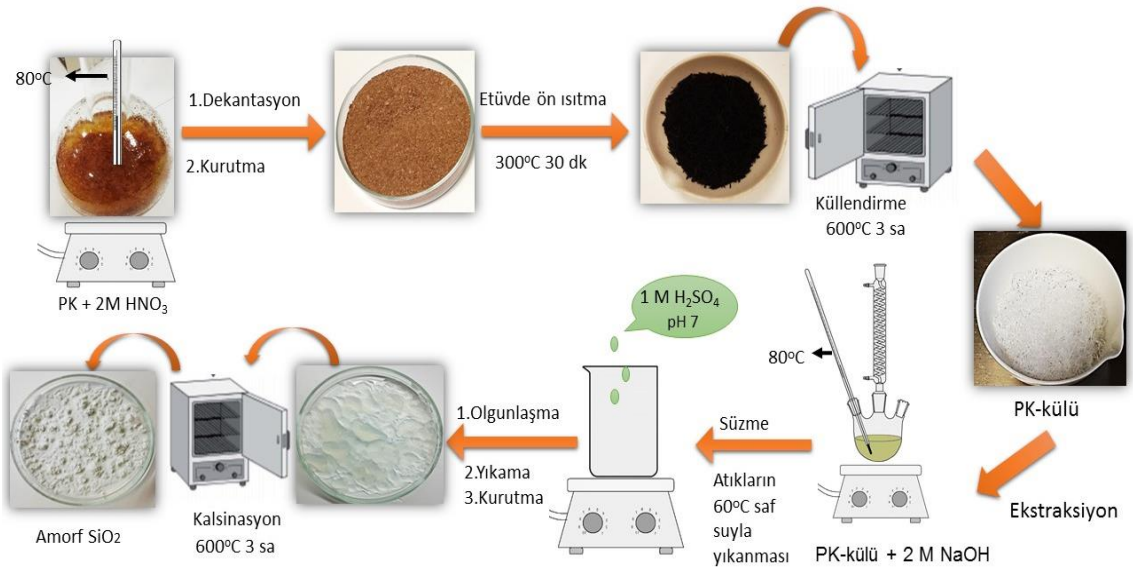
Kalsinasyon İşlemi:

Kuruyan jel 600°C'de 3 saat kül fırınında kalsine edilerek saf SiO_2 elde edilmiştir (Şekil 5.2). Elde edilen SiO_2 tozları 80-100 µm olacak şekilde elenmiş ve SiO_2'nin yapı ve yüzey karakterizasyonu yapılmıştır [24].

$$n\ (OH)_3Si\text{-}OH \rightarrow n\ SiO_2 + 2n\ H_2O \qquad (5.3)$$



Şekil 5.1 PK'ların ön işlemi



Şekil 5.2 PK'dan SiO_2 sentezi

5.4.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Pirinç kabuğu ve PK'dan elde edilen SiO_2'in sıfır yük noktaları deneysel yöntem ile bulunmuştur. Her iki adsorbanın FT-IR spektrumları, ATR cihazı takılı FT-IR spektrometresi kullanarak 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Kullanılan adsorbanların morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümü BET adsorpsiyonu (Brunauer-Emmet-Teller) ile gerçekleştirilmiştir.

5.4.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları iki adsorban üzerinden aynı koşullarda yürütülmüştür. Bunlar biri pirinç kabuğu (PK) diğeri ise PK'dan elde edilen SiO_2'dir. Her iki adsorban da 80-100 μm arasında olacak şekilde elenerek bu tanecik boyutlarında kullanılmıştır. İstenilen konsantrasyonda hazırlanan 25 mL Parlak Yeşil boyası (PYb) çözeltileri 150 mL'lik erlenlere aktarılmış, herbir erlene istenilen miktarda adsorbanlar hassas terazide tartılarak ilave edilmiş ve erlenler su dolu çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi aynı çalkalamalı su banyosunda, 150 rpm karıştırma hızında ve sıcaklık denemeleri hariç diğer bütün denemeler 30°C'de gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarla erlenlerden örnekler alınmış ve santrifüj yapılarak askıda kalan taneciklerin ayrılması sağlanmıştır. Adsorpsiyon ortamından alınan örneklerdeki PYb'nin absorbans değerleri, maksimum dalga boyunda, UV-VIS spektrofotometrisi ile bulunmuştur.

Yapılan ölçümler sonucu iki adsorbanın optimum koşulları belirlenmiş, izoterm grafikleri ve termodinamik parametreleri incelenmiş olup adsorpsiyon işlemi hakkında bilgiler edinilmiştir.

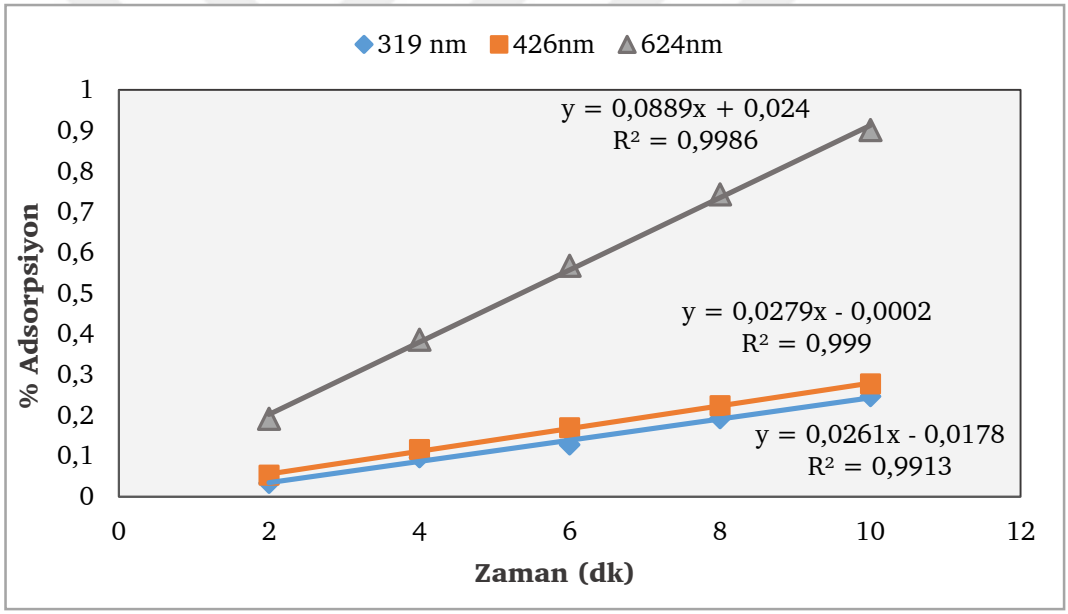
5.4.3.1 Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması

0,025 g Parlak Yeşil boyası tartılarak 250 mL'lik balon jojeye saf suyla tamamlanarak 100 mg L^{-1}' lik stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 20 mg L^{-1}'lik PYb çözeltisi seyreltilerek her gün taze olarak hazırlanmıştır. PYb, doğal pH değeri olan 3,2 de, 264 nm, 319 nm ve 426 nm'de 3 pik vermiştir. 264 nm'deki pik maksimum absorpsiyon piki alınmıştır. Kalibrasyon çözeltilerinin adsorbans

değerleri okunmadan önce spektrofotometre saf suya karşı kalibre edilmiştir. Okunan değerlerle kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve bu grafikten adsoplanan PYb konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Tablo 5.1 PYb'nin kalibrasyon grafiği verileri

PYb mg L^{-1}	264 nm	319 nm	426 nm
2	0,191	0,033	0,052
4	0,385	0,096	0,115
6	0,567	0,127	0,169
8	0,743	0,192	0,223
10	0,901	0,246	0,277



Şekil 5.3 PYb'nin kalibrasyon grafiği

5.4.3.2 Çözeltide Adsoplanan PYb Miktarının Hesaplanması

Çözeltide adsoplanan PYb miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} V \tag{5.4}$$

q_t : Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_o : PYb'nin başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_t : Çözeltide kalan PYb konsantrasyonu (mg L^{-1})

V : Çözelti hacmi (L)

M : Adsorban miktarı (g)

Adsorpsiyon işleminde çözeltide adsorplanan adsorbatın % miktarı (5.4) eşitliği ile hesalanmıştır.

$$\%Ads = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (5.5)$$

C_o :PYb'nin başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e :PYb'nin denge anında çözeltide kalan konsantrasyonu (mg L^{-1})

6

Deney Sonuçları ve Değerlendirmesi

6.1 Adsorbanların Yapı ve Yüzey Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan iki adsorbandan biri olan doğal PK'ları yıkanıp kurutulduktan sonra, bir öğütücüden geçirilerek, elek analizi ile belirli tanecik aralığına getirilmiştir. İkinci adsorban ise pirinç kabuklarının silikaya dönüştürülmesi ile hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılacak her iki adsorbanın adsorpsiyon işleminden önce karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

6.1.1 FT-IR Spektrumları

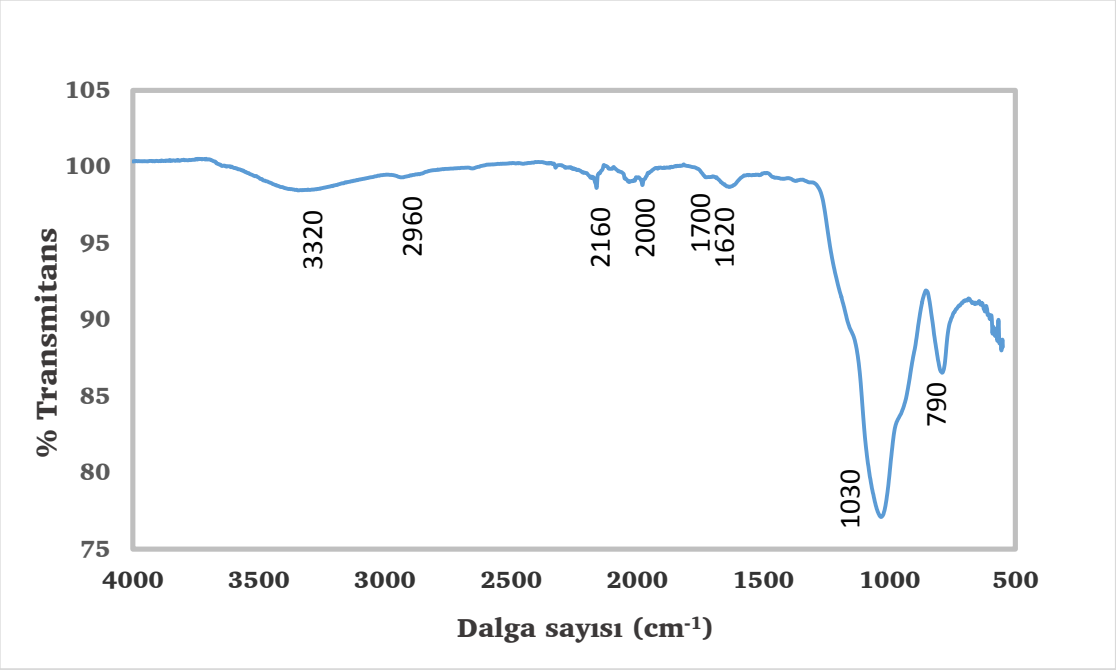
ATR-FTIR spektrofotometresi pirinç kabuğu ve bundan elde edilen silika örneğinin kimyasal yapısı ile yüzey fonksiyonel gruplarını ve bu gruplarda meydana gelen değişimleri belirlemek için kullanılmıştır.

- Pirinç Kabuğu

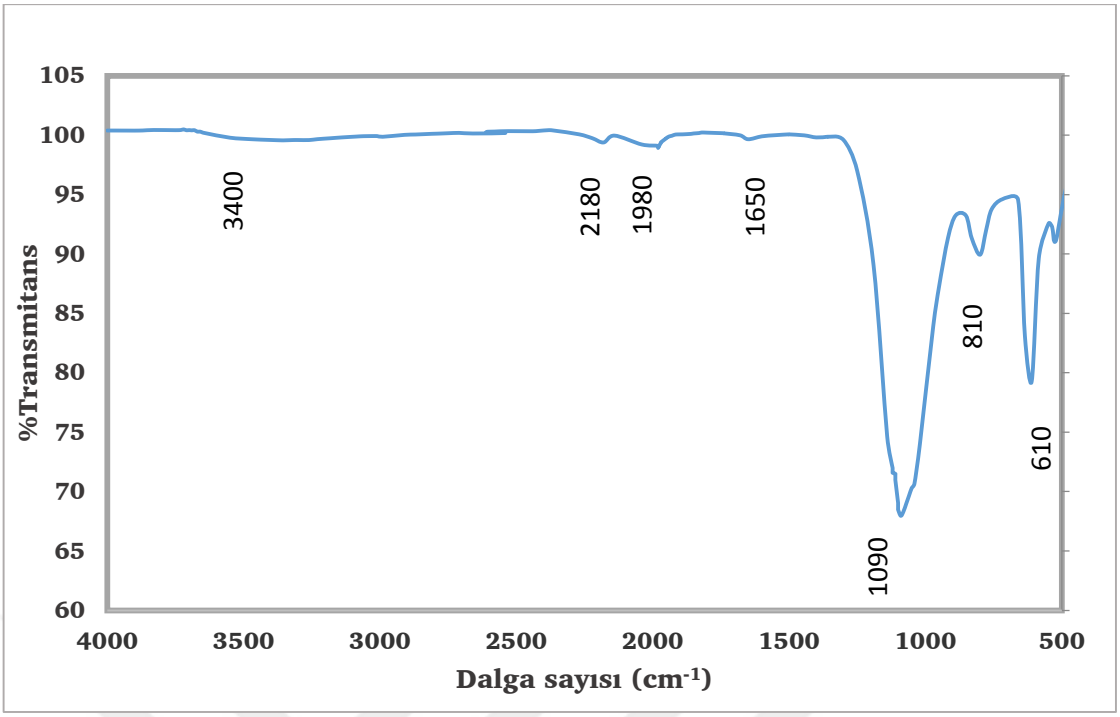
Pirinç kabuğunun Bölüm 4'de açıklandığı gibi yapısı esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmuştur. Şekil 6.1'de görüldüğü gibi PK örneğinin FT-IR spektrumunda 3400-2800 cm^{-1} bölgesinde geniş bir pik görülmektedir. Bu geniş pikin maksimumu 3320 cm^{-1} de dir. Bu pik PK'da bulunan su moleküllerinin OH gerilme titreşimleri ve/veya PK'nın yapısında bulunan ana bileşenlerindeki hidroksil grupları nedeniyle ortaya çıkmıştır [24, 83, 87]. 1700 cm^{-1} de görülen zayıf pik ise keton, aldehit, karboksilik asit veya lakton gruplarından kaynaklanmaktadır. Aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimi ise 1620 cm^{-1} de gözlenmiştir. 1030 $cm^{-1'}$ deki şiddetli pik ise silisyum-oksijen tetrahedronlarının gerilme titreşimlerine aittir. 790 cm^{-1} de görülen orta şiddetteki pik ise Si-H bağındaki gerilme titreşimidir [1, 87, 88].

➢ Pirinç Kabuğu Silikası

PK'dan sentezlenen silikanın 610, 810 ve 1090 cm^{-1} pikleri saf bir SiO_2'in karakteristik pikleridir. 610, 810 ve 1090 cm^{-1}'deki pikler SiO_4 tetrahedralin halka yapısından kaynaklanırlar. 610 ve 810 cm^{-1}'deki pikler aynı zamanda siloksan bağının (Si-O-Si) simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 1090 cm^{-1} ise siloksan bağının (Si-O-Si) asimetrik gerilme titreşimleridir. 3300 cm^{-1} geniş bant ve 1650 cm^{-1} zayıf bant silanollerin (Si-OH) ve adsorbe edilmiş yüzey su moleküllerinin sırayla gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanır [1, 24, 83, 87, 88]. Ancak bu bandlar silika elde etme işlemi sırasında yapılan kalsinasyon nedeniyle görülmemiştir.



Şekil 6.1 Pirinç kabuğunun (PK) FT-IR spektrumu



Şekil 6.2 Pirinç kabuğu silikasının (PK-SiO_2) FT-IR spektrumu

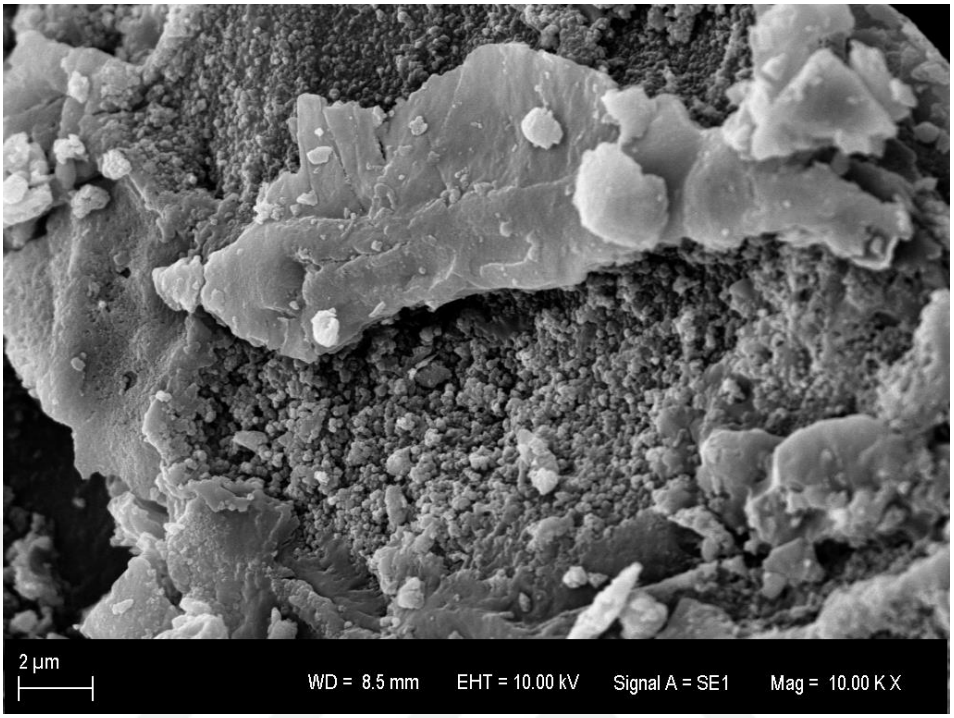
6.1.2 Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Silikasının Morfolojisi

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan her iki adsorbanının morfolojisi taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca EDS analizi ile ana bileşen saptanmıştır. EDS herhangi bir numune veya numune üzerinde elementel bileşimi tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir.

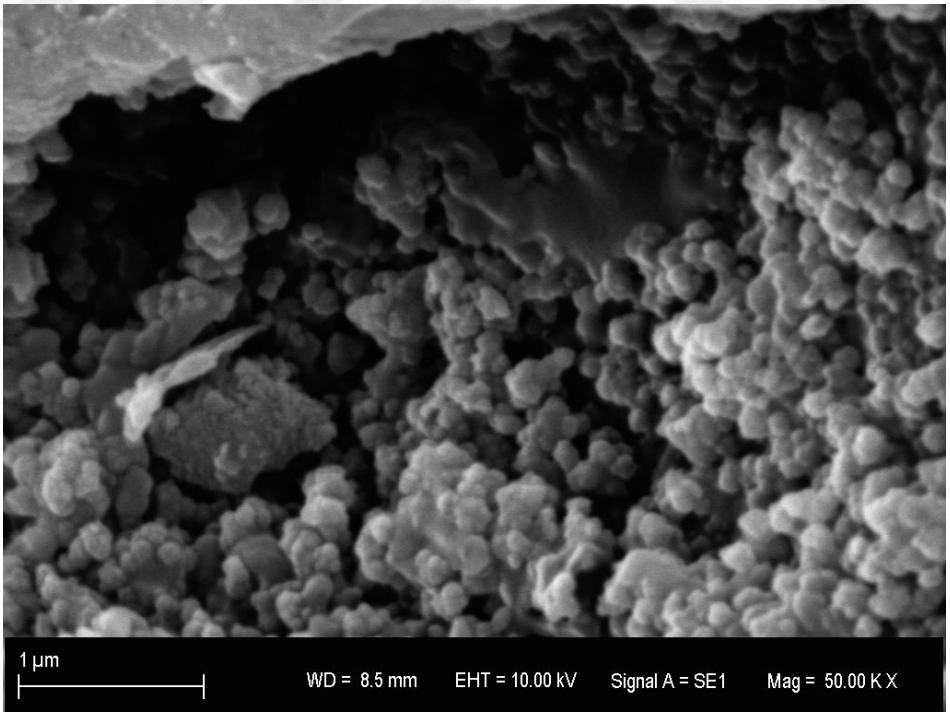
- Pirinç Kabuğu

Şekil 6.3'deki SEM görüntülerinden pirinç kabuğunun tek bir bileşenden meydana gelmediği açıkça görülmektedir. Yapı kompozit karakterlidir. Daha büyük tanecikli yapı üzerinde yeralan açık ve boyut olarak daha küçük yapıların yanında, kabuk görünümlü yapının altında iç içe geçmiş küresel yapılarda görülmektedir. Bunlar silika, selüloz ve hemiselüloz yapılarına aittir. Daha dış kısımda yeralan ince tabaka ise lignini göstermektedir. SEM görüntüsü ilk görüntüye göre sekiz kat büyütüldüğünde lignin tabakasının altında birbirinin içine geçmiş, arasında da boşluklar bulunan yapılar dikkat çekmektedir. Adsorpsiyon işleminde özellikle bu boşlukların etkin olduğu düşünülmektedir.

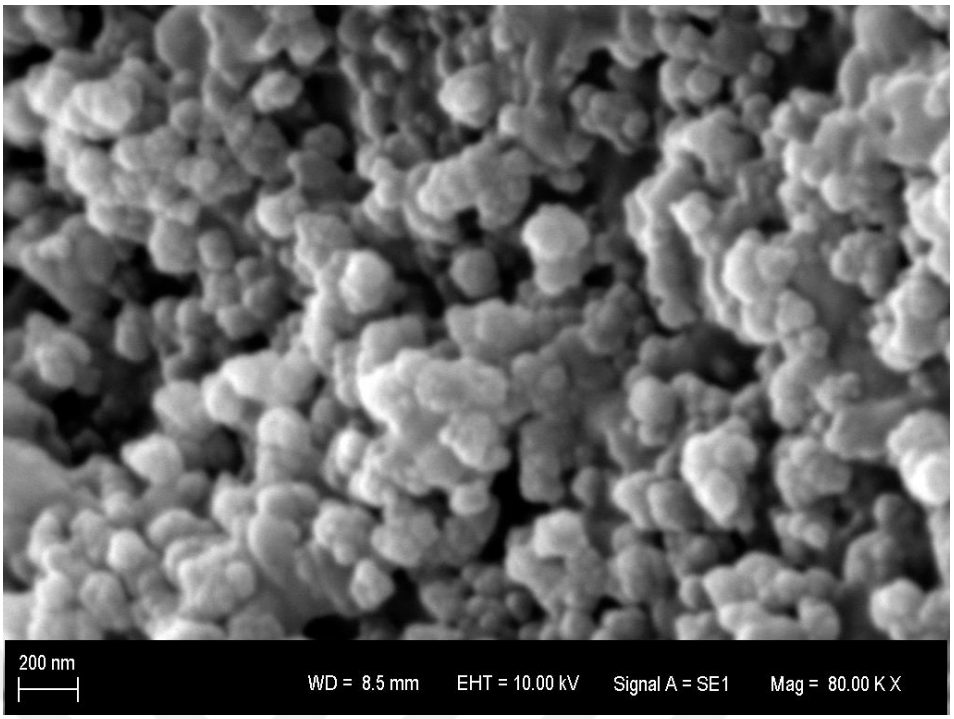
EDS analizinde Şekil 6.4'de pirinç kabuğunun temel bileşeninin %20,2 ile Si olduğu görülmüştür (Tablo 6.1).



(a)

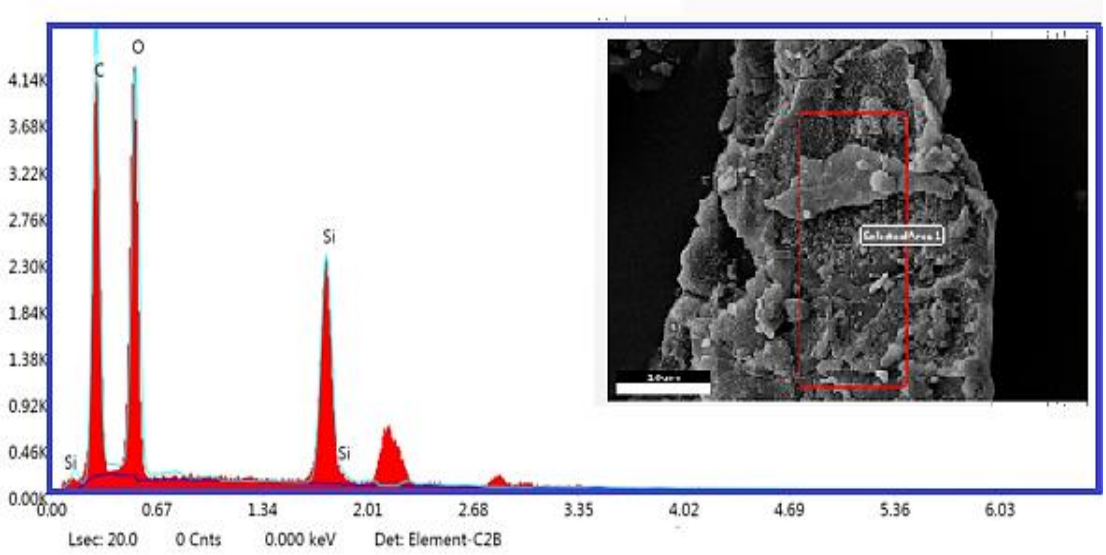


(b)



(c)

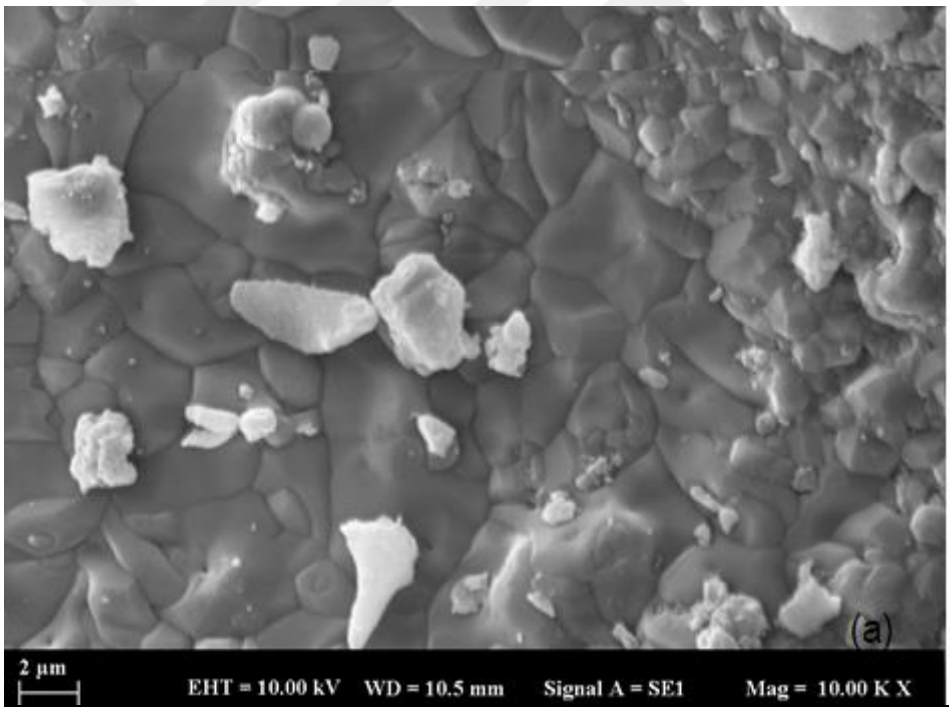
Şekil 6.3 Pirinç kabuğunun mikrografları a) x1000 b) x5000 c) x8000



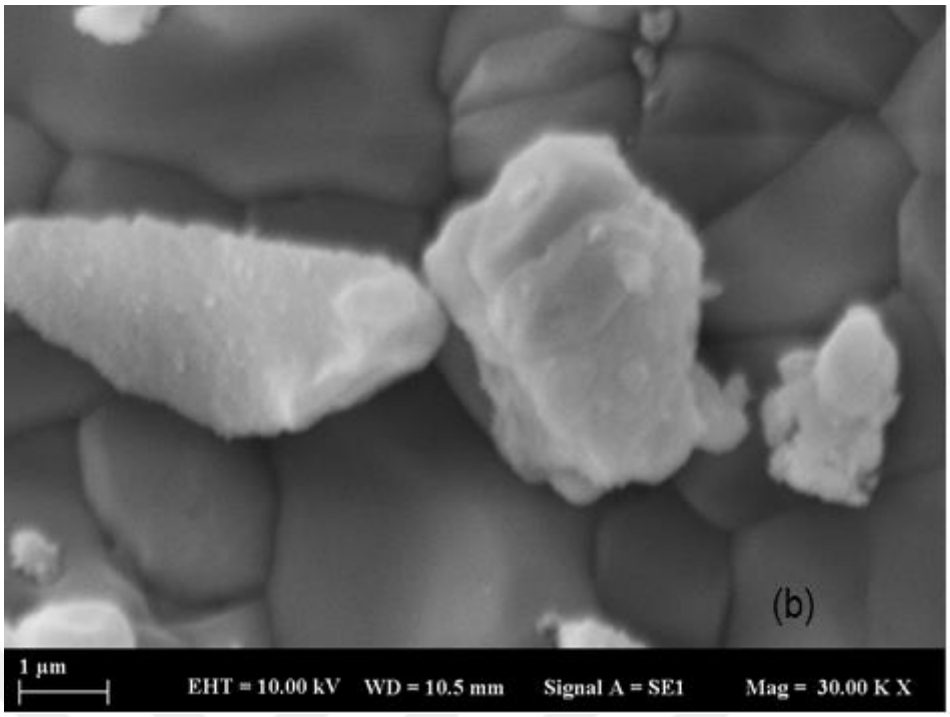
Şekil 6.4 Pirinç kabuğunun EDS sonuçları

- Pirinç Kabuğu Silikası

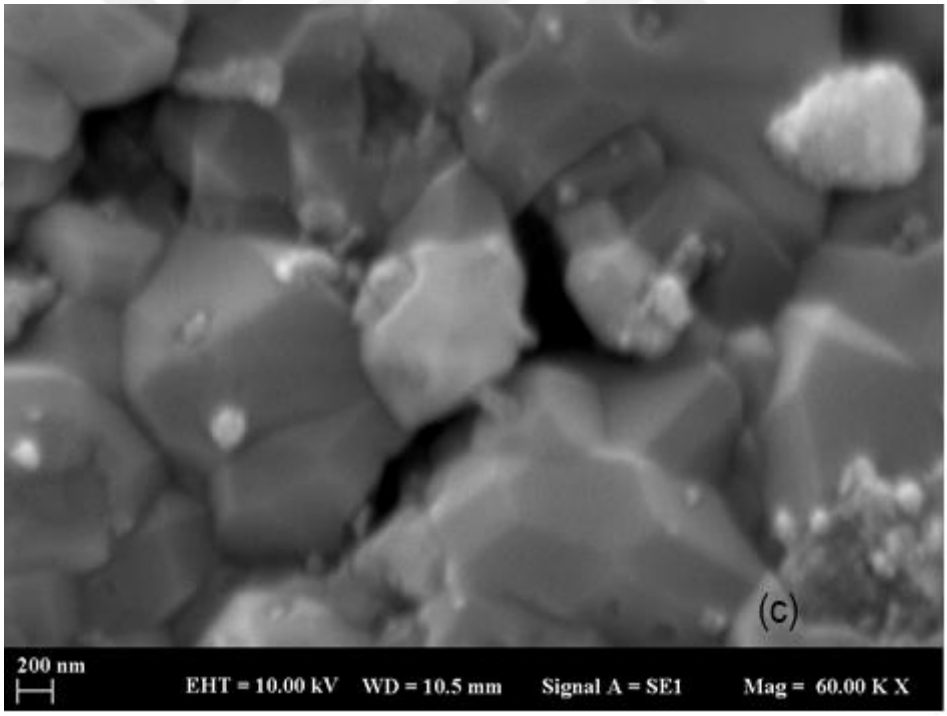
Şekil 6.5'de PK-SiO_2'inin SEM görüntüsü verilmiştir. Pirinç kabuğundan elde edilen SiO_2'inin homojen bir yapıda olmadığı görülmektedir. 6000 büyütme ile alınan görüntüde (Şekil 6.5-c), aradaki boşlukların az olduğu yer yer de kristal yapıların olduğu izlenmektedir. Arada ise PK'nın NaOH ile muamelesinden kalan Na veya H_2SO_4 'den gelen S kristallerinde görülmektedir. Toplam alan ve 3 farklı yüzeyinden yapılan EDS analiz sonuçları Tablo 6.1'de verilmiştir. Değerler incelendiğinde, SiO_2'in tüm yüzeylerinin bileşimlerinin aynı olmadığı görülmektedir. Tüm alan, 1. Nokta ve 2. Nokta'daki Si'in ağırlıkça yüzdeleri sırasıyla; 34,27, 30,53 ve 35,97 olarak ölçülmüştür. Ancak 3. Nokta'dan alınan ölçümde bu değer %71,25'dir. Bu nedenle adsorbat molekülleri her bölge tarafından aynı kuvvetle bağlanmayacağından adsorpsiyon işlemi adsorbanın bütün yüzeyinde aynı oranda gerçekleşmeyecektir [92].



(a)

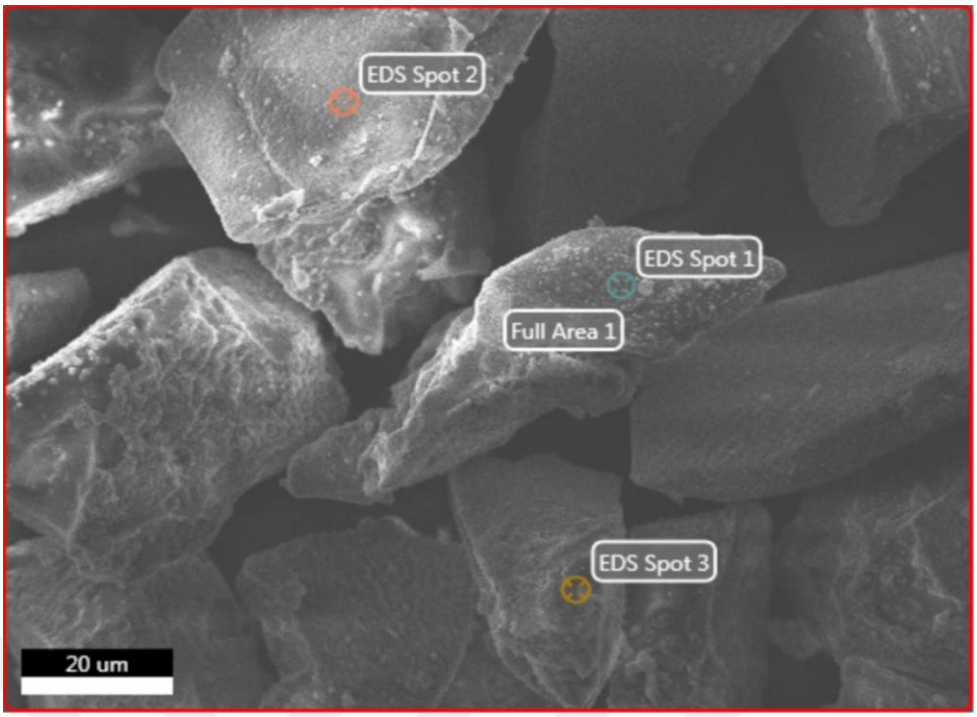


(b)

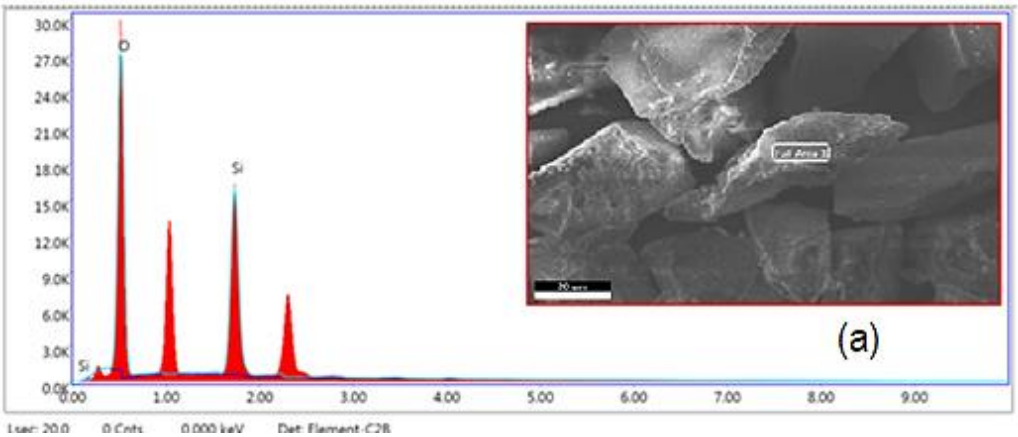


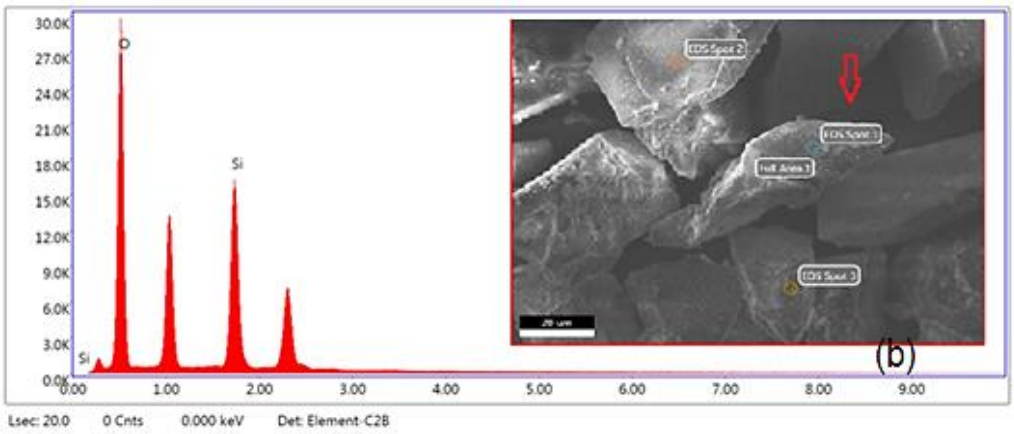
(c)

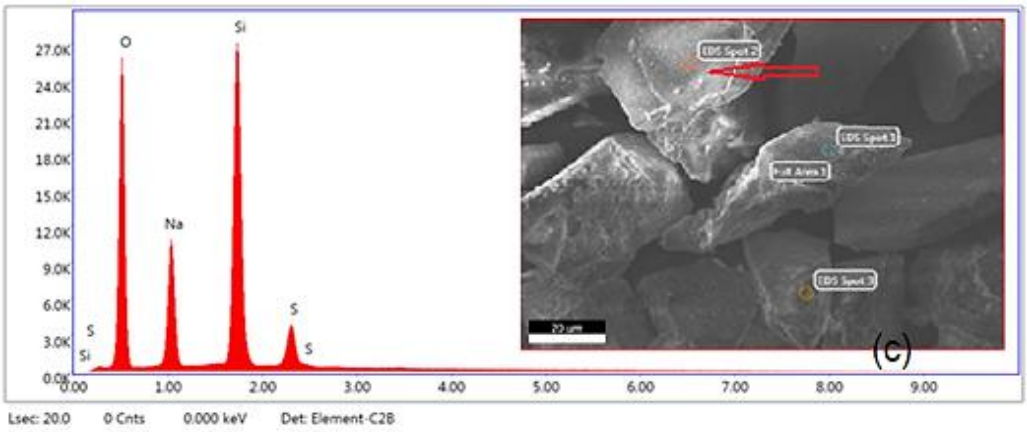
Şekil 6.5 PK-SiO_2'inin mikrografları a) x1000 b) x3000 c) x6000

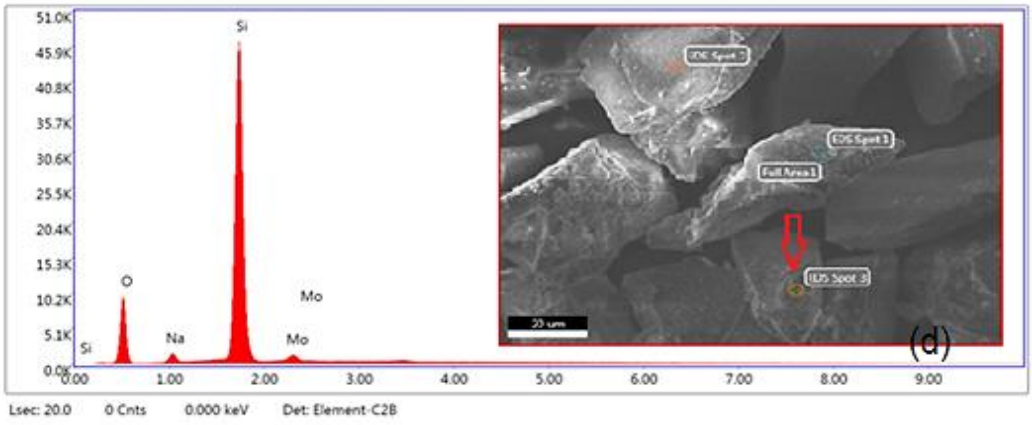


Şekil 6.6 PK-SiO_2'inin çok noktalı EDS analizi mikrografı









Şekil 6.7 PK-SiO_2'inin EDS sonuçları a) tüm bölge b) 1.nokta c) 2.nokta d) 3.nokta

Tablo 6.1 PK ve PK-SiO_2'inin EDS sonuçları

Elementler	PK		PK-SiO_2							
			Tüm Alan		Nokta 1		Nokta 2		Nokta 3	
	%ağ	%at	%ağ	%at	%ağ	%at	%ağ	%at	%ağ	%at
C	44,5	55,9	-	-	-	-	-	-	-	-
O	35,3	33,3	65,73	77,10	29,44	41,42	39,76	52,52	23,65	36,11
Si	20,2	10,8	34,27	22,90	30,53	24,47	35,97	27,06	71,25	61,97
Na	-	-			21,64	21,19	16,99	15,62	0,78	0,83
S	-	-			18,40	12,92	7,28	4,80	-	-
Mo	-	-			-	-	-	-	4,32	1,10

6.1.3 Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi

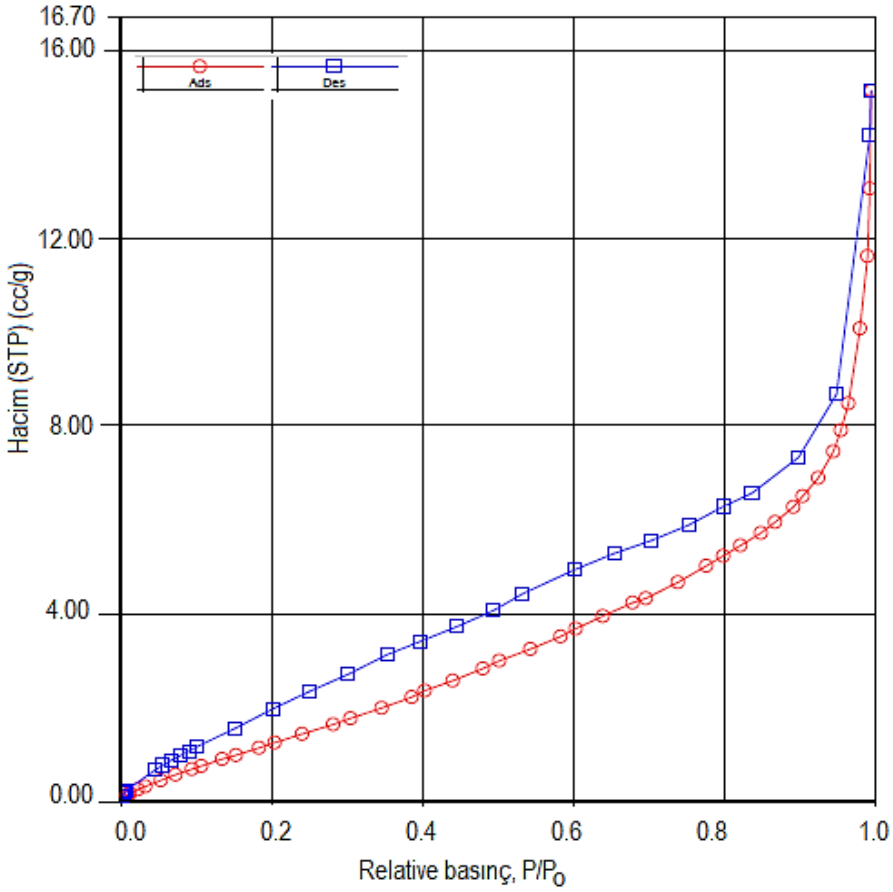
Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu silikasının yüzey alanı ve gözenekliliği ile ilgili bilgiler Brunner-Emmett-Teller (BET) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiklerinden elde edilmiştir**.**

- Pirinç Kabuğu

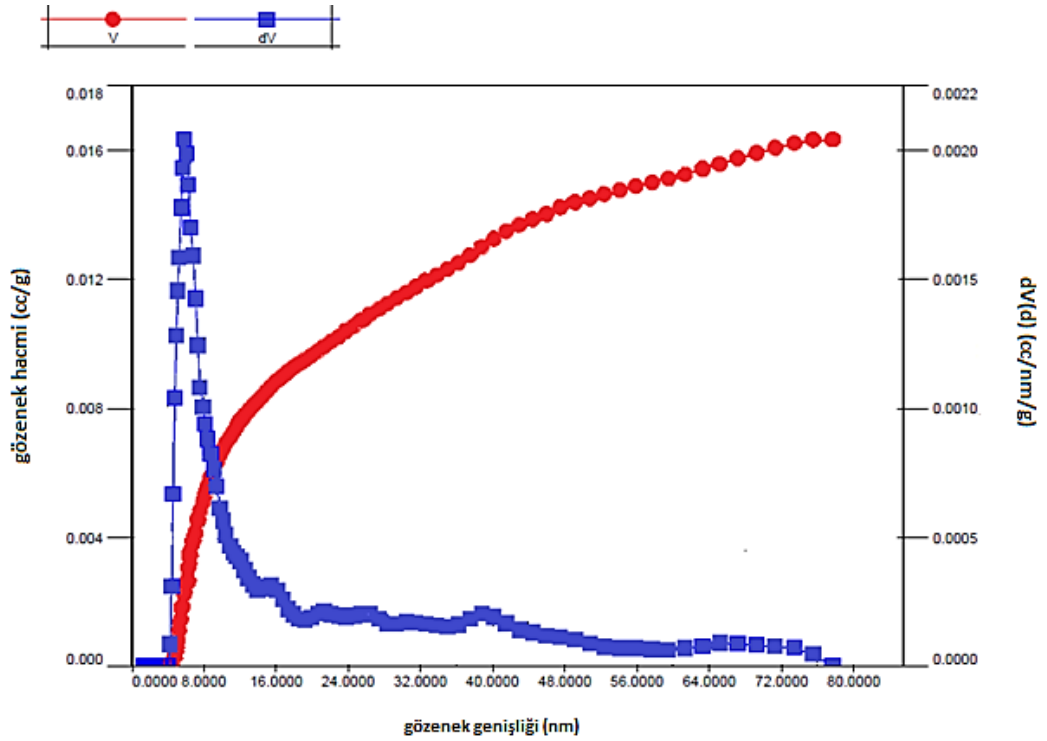
Şekil 6.8'de PK adsorbanının adsorpsiyon izotermi verilmiştir. PK izotermi Tip II izotermine (IUPAC sınıflandırmasına göre) uymaktadır. P/P_o=0,9 olduğunda, hacimde belirgin bir artışın olması yapının tabakalı olduğunun göstergesidir.

Şekil 6.9 ise PK'nın gözenek genişliğini göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi gözenek çaplarının büyük çoğunluğu aynı boyuttadır. Fakat yapı içerisinde daha büyük gözenek genişlikleri de bulunmaktadır.

PK'nın BET yüzey alanı 7,871 m^2 g^{-1} olarak bulunmuştur. PK'nın Barret – Joyner – Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak yapılan ölçümünde yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sırasıyla 6,525 m^2 g^{-1}, 0,023 cc g^{-1} ve 3,189 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 6.8 PK'nın BET izotermi



Şekil 6.9 PK'nın gözenek dağılımı

- Pirinç Kabuğu Silikası

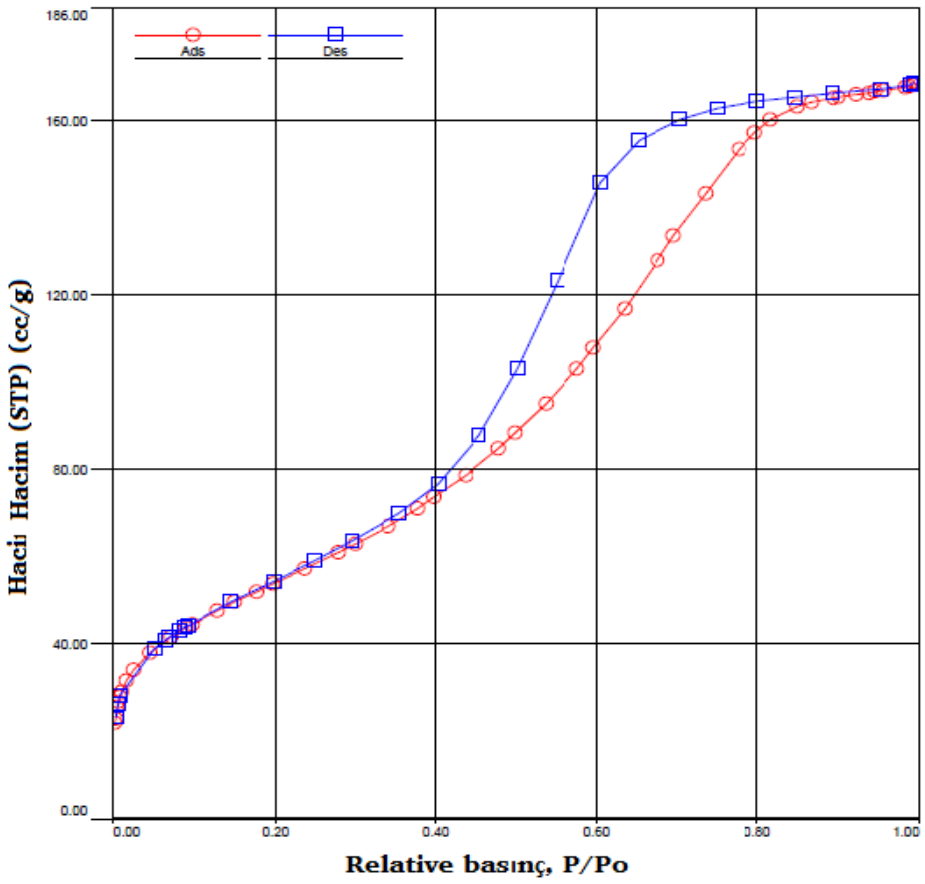
Şekil 6.10'da verilen PK-SiO_2'inin BET izotermi, Tip IV (a) izotermine uygundur. Yüksek bağıl basınçta desorpsiyon ve histerezis oluşumu görülür. Tip IV (a) izotermi daha çok mezogözenekli adsorbanlarda gözlemlenir. Yüksek bağıl basınçlarda histeresiz ve adsorpsiyon eğrileri birbirlerine çakışarak paralel ilerlemektedir. Bu tür bir histerezis, dar ve düzgün gözenek dağılımına sahip adsorbanlarda görüldüğünden PK-SiO_2'inin de düzgün gözenek yapısında olduğu tespit edilmiştir.

PK-SiO_2'inin BET yüzey alanı 197,804 m^2 g^{-1} olarak bulunmuştur. PK-SiO_2'inin Barret – Joyner – Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak yapılan ölçümünde yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sırasıyla 160,372 m^2 g^{-1}, 0,023 cc g^{-1} ve 2,514 nm olarak bulunmuştur.

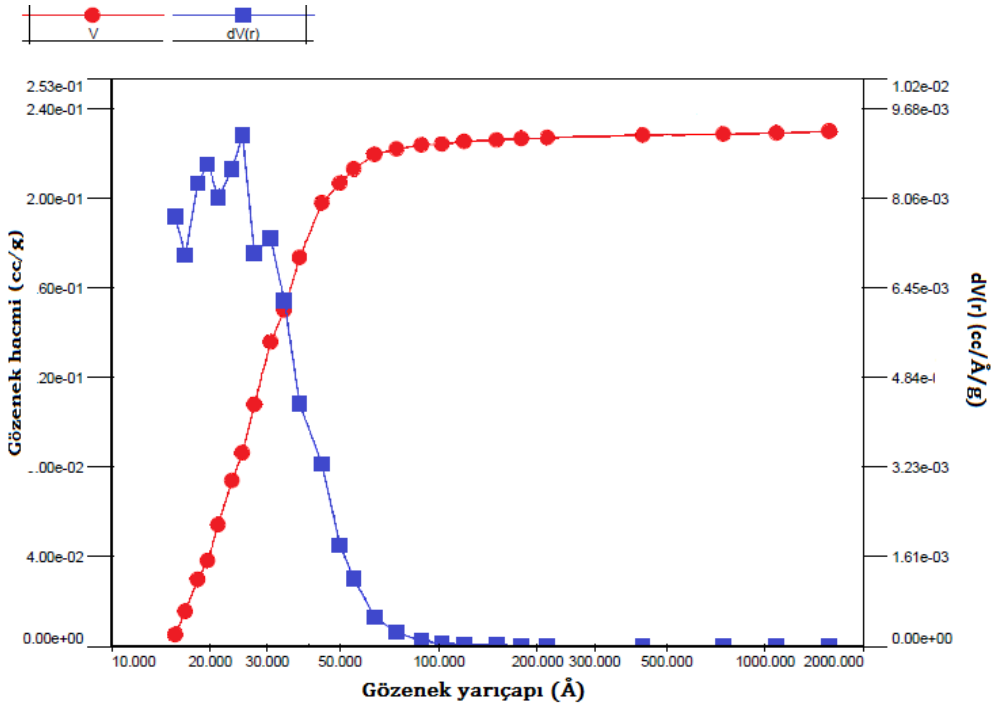
2013 yılında Zülkifli ve arkadaşlarıda pirinç kabuğundan sol-jel yöntemi kullanarak pH 7'de sentezledikleri silikanın BET izotermlerinde histerezis ile Tip IV (a) izortermi gözlemlemişlerdir. Çalışmanın BET sonuçlarına göre yüzey alanını

196,66 $m^2 g^{-1}$, gözenek çapını 4,89 nm ve gözenek hacmini 0,24 $cm^3 g^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlarla uyum içindedir [88].

Tablo 6.2'de BET izoterm analizi sonucu elde edilen veriler özetlenmiştir. PK'nın yüzey alanına göre PK-SiO_2'inin yüzey alanı yaklaşık 25 kat artmıştır. Her iki adsorbanın gözenek genişliği ise 5,880 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 6.10 PK-SiO_2'inin BET izotermi



Şekil 6.11 PK-SiO_2'inin gözenek dağılımı

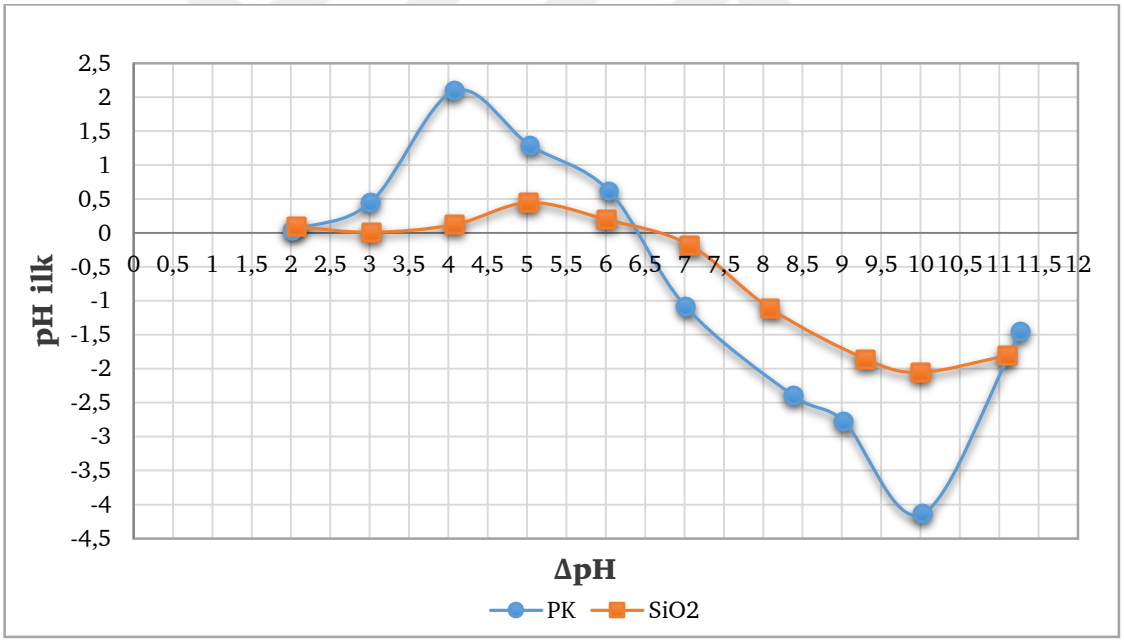
Tablo 6.2 PK ve PK-SiO_2'in BET izoterm verileri

	Pirinç Kabuğu	Pirinç Kabuğu Silikası
Yüzey Alanı (BET) m^2/g	7,871	197,804
Yüzey Alanı (BJH-Ads) m^2/g	6,525	160,372
Gözenek Hacmi(BJH-Ads) cc/g	0,0230	0,230
Gözenek Çapı (BJH-Ads) nm	3,189	2,514
Yüzey Alanı (BJH-Des) m^2/g	7,225	228,472
Gözenek Hacmi (BJH-Des) cc/g	0,022	0,260
Gözenek Çapı (BJH-Des) nm	3,781	2,167
Gözenek Hacmi (DFT) cc/g	0,016	0,251
Gözenek Genişliği (DFT) nm	5,880	5,880

6.1.4 Sıfır Yük Noktası Belirlenmesi

0,1 M KNO_3 çözeltisinden 50 mL alınmış ve herbir çözeltinin pH'ı 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak istenilen değere getirilmiştir. Her bir erlene 50 mg PK ilave edilmiş ve erlenler 24 saat süre ile 150 rpm çalkalama hızına sahip su banyosunda sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. 24 saat sonunda her bir çözeltinin son pH'ı yeniden pH metre ile ölçülmüştür. Son pH değerleri ile ilk pH değerleri arasındaki fark alınarak bulunan değerler, başlangıç pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Aynı işlemler SiO_2 içinde yapılmış olup, SiO_2'in sıfır yük noktası da belirlenmiştir.

PK'nın sıfır yük noktası 6,4 olarak, pirinç kabuğundan elde edilen SiO_2'in ise 6,75 olarak bulunmuştur. Hem PK'nın hem de SiO_2'inin yüzey yükleri sıfır yük noktasından küçük olan değerlerde pozitif, büyük değerlerinde ise negatiftir. Ancak PK'nın genliği SiO_2'den daha fazladır.



Şekil 6.12 PK ve PK-SiO_2'inin sıfır yük noktası grafiği

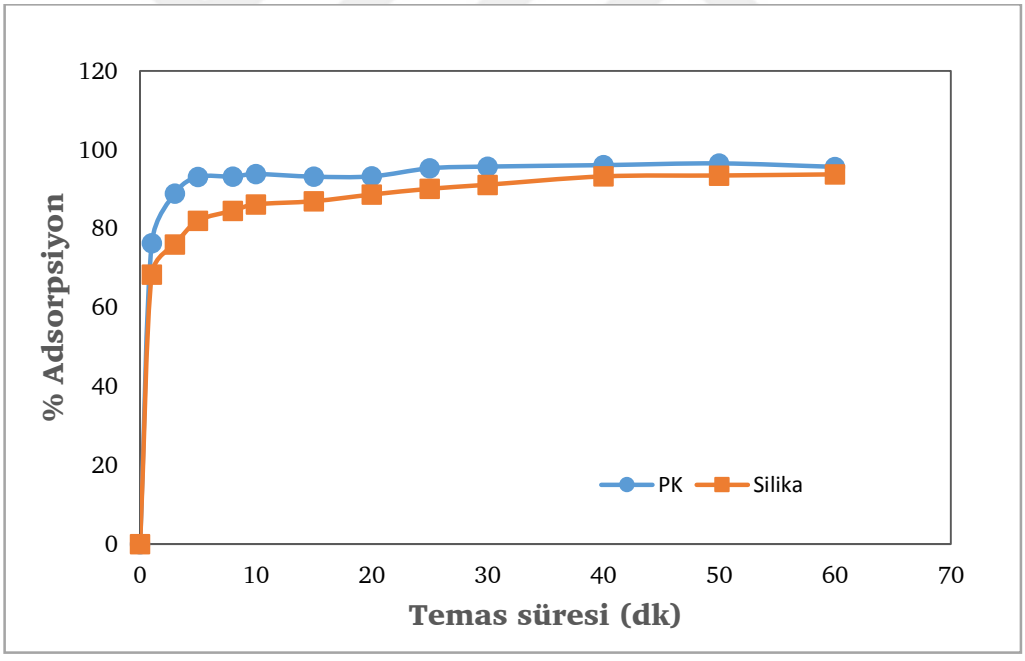
6.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon denemelerinin hepsi sabit sıcaklıkta olan su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Her iki adsorban ile temas süresi etkisi, adsorban etkisi, başlangıç adsorbat konsantrasyon etkisi, pH ve sıcaklık etkisi çalışmaları

yapılmıştır. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbat maddenin istenilen konsantrasyonlardaki çözeltileri stok çözeltiden deneme öncesi taze olarak hazırlanmıştır.

6.2.1 Temas Süresi Etkisi

Adsorpsiyon işleminde denemelerin ne kadar sürede gerçekleşeceği ve reaksiyon ortamında ne sıklıkla örnek alınacağını belirlemek için, adsorpsiyon işlemine adsorbanı tüm yüzeyi adsorbat molekülleri ile kaplanıncaya kadar yani adsorpsiyon dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir. Bu amaçla 20 mg L^{-1} PYb çözeltisinden 25 mL alınarak 150 mL'lik erlene konulmuş ve üzerine 0,02 g PK adsorbanı eklenmiştir. Erlen, 150 rpm karıştırma hızında ve 30°C sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilmiş ve adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler PK-SiO_2 ile de tekrarlanmıştır. Adsorpsiyona başlamadan önce PYb çözetisinin pH'ı 7,0 olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 6.13 PK ve PK-SiO_2'inin PYb adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

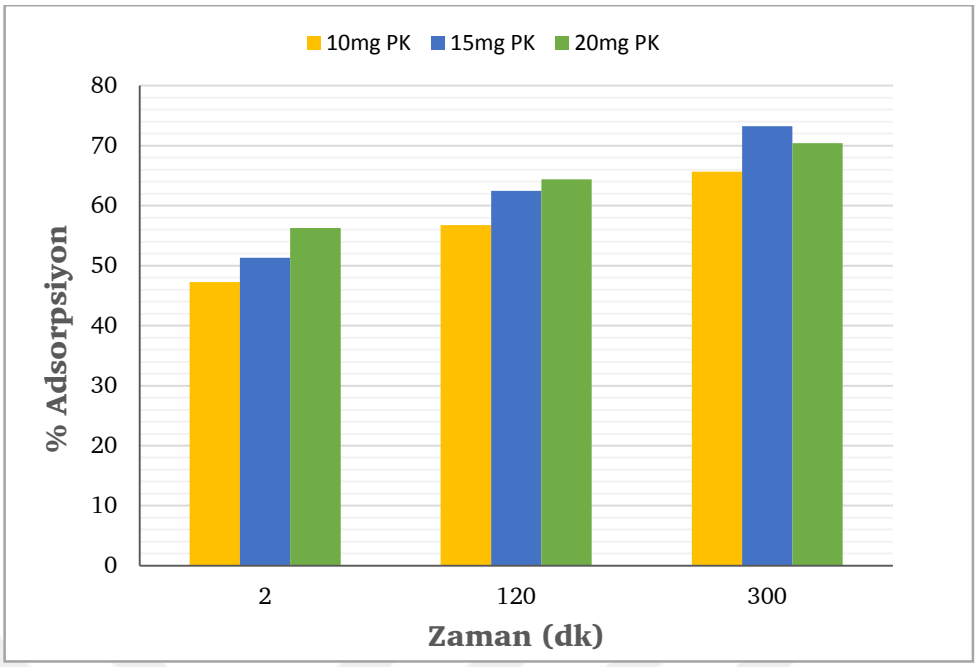
Şekil 6.13'den görüldüğü gibi, her iki adsorpsiyon için de adsorpsiyon işlemi başlangıçta çok hızlı olarak gerçekleşmiştir. Beşinci dakidada PK %93,14'lük bir adsorpsiyon yaparken, PK-SiO_2'i %82,02'lik adsorpsiyon yapmıştır. Bu süreden sonra adsorpsiyon işlemine toplam 60 dakika boyunca devam edilmiştir. İlk on

dakikada iki adsorban arasında %7,68'lik bir fark varken altmış dakika sonunda her iki adsorbanda aynı değere ulaşmıştır. PK'nın sıfır yük noktası olan 6,4'den daha büyük pH değerlerinde negatif yüklüdür. Katyonik yapısı nedeniyle PYb yüzeye kolayca tutunabilecektir. SiO_2'in sıfır yük noktası pH=6,75'dir. Bu değerden sonra SiO_2 yüzeyide negatif yüklü hale gelmektedir.

6.2.2 Adsorban Miktarı Etkisi

- Pirinç Kabuğu

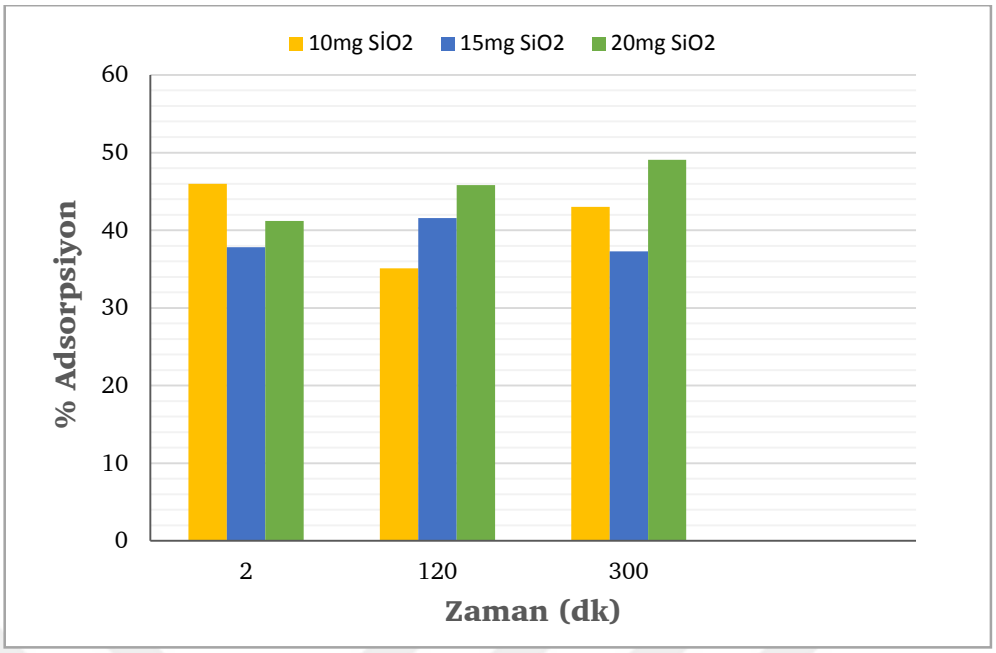
Adsorban etkisi için üç farklı adsorban miktarı ile çalışılmıştır. Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu 20 mg L^{-1}, sıcaklık 30°C, karıştırma hızı 150 rpm'dir. Adsorpsiyon işlemi başlangıçta çok hızlı olduğundan adsorpsiyon çözeltisinden örnekler kısa zaman aralıkları ile alınmıştır. İşlemin 2. dakikasında PYb'nin %50'si PK adsorbanı üzerine tutunmuştur. Adsorpsiyon işlemine 300 dakika boyunca devam edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde, boya molekülleri başlangıçta adsorbanın yüzeyindeki gözenekler tamamen boş olduğundan bu yüzeylere kolayca tutunmuştur. Adsorban yüzeyi kısa sürede PYb molekülleri tarafından kaplandığndan adsorpsiyon gittikçe yavaşlamaktadır. Şekil 6.14'de üç ayrı adsorban miktarı için değişik zamanlarda gözlenenen adsorpsiyon değerleri grafiğe geçirilmiştir. Adsorban miktarının artması ile birlikte adsorban yüzeyindeki gözenek sayısı artığından, 20 mg adsorbana ait olan sonuçlar iki adsorbana göre daha iyidir. 10 mg adsorban ile 2., 120. ve 300. dakikadaki % adsorpsiyon miktarları sırasıyla 47,28; 56,76 ve 65,68'dir. 2. dakika ile 300. dakika arasındaki % adsorpsiyon değişimi 38,98'dir. Bu da ilk dakikalarda adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Üç adsorban içinde en iyi sonuçlar 20 mg (0,8 g L^{-1}) değerine ait olduğundan bundan sonraki çalışmalarda optimum adsorban değeri olarak seçilmiştir.



Şekil 6.14 Pirinç kabuğu (PK) adsorbanın etkisi

- Pirinç Kabuğu Silikası

Pirinç kabuğundan elde edilen silika ile de aynı koşullarda adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Silika ile yapılan çalışma sonuçlarına göre çizilen grafikten de görüldüğü gibi silika yüzeyindeki adsorpsiyon neredeyse adsorpsiyon işleminin 2. dakikasında gerçekleşmektedir. Adsorban miktarı olarak en iyi sonuçlar PK'da olduğu gibi 20 mg ile yapılan denemelere aittir. Üç adsorban içinde en tutarlı sonuçlar da 20 mg adsorban miktarı ile yapılan denemelerden elde edilmiştir. 20 mg adsorban ile 2. dakikada % 41,21'lik, 120. dakikada % 45,83'lük ve 300. dakikada % 49,08'lik bir adsorpsiyon olmuştur (Şekil 6.15). İkinci ve 300. dakika arasında adsorpsiyon artışı sadece %19,10 olmuştur. Silika yüzeyinde adsorpsiyonun PK'ya göre daha az olmasının nedeni gözenek büyüklüklerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



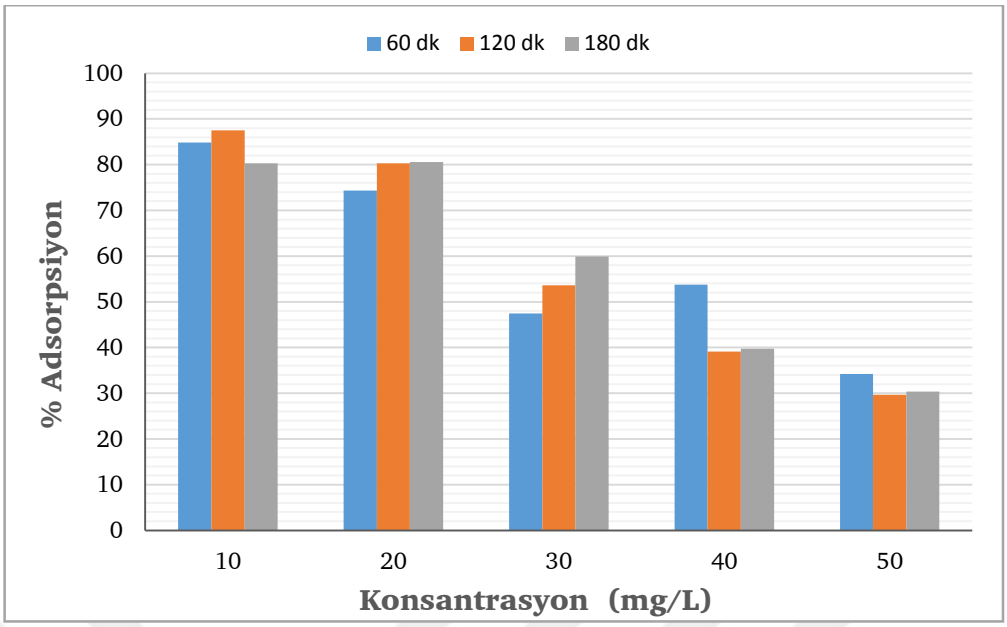
Şekil 6.15 PK-SiO_2 adsorbanın etkisi

6.2.3 Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Kirletici olarak seçilen PYb'nin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon işlemine etkisini görebilmek için 30°C sıcaklık ve 0,2 g / 25 mL reçine ile 10- 50 mg / L ile arasında değişen kirletici başlangıç konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyon denemelerinde çözelti doğal pH değerindedir (pH= 3,2).

- Pirinç Kabuğu

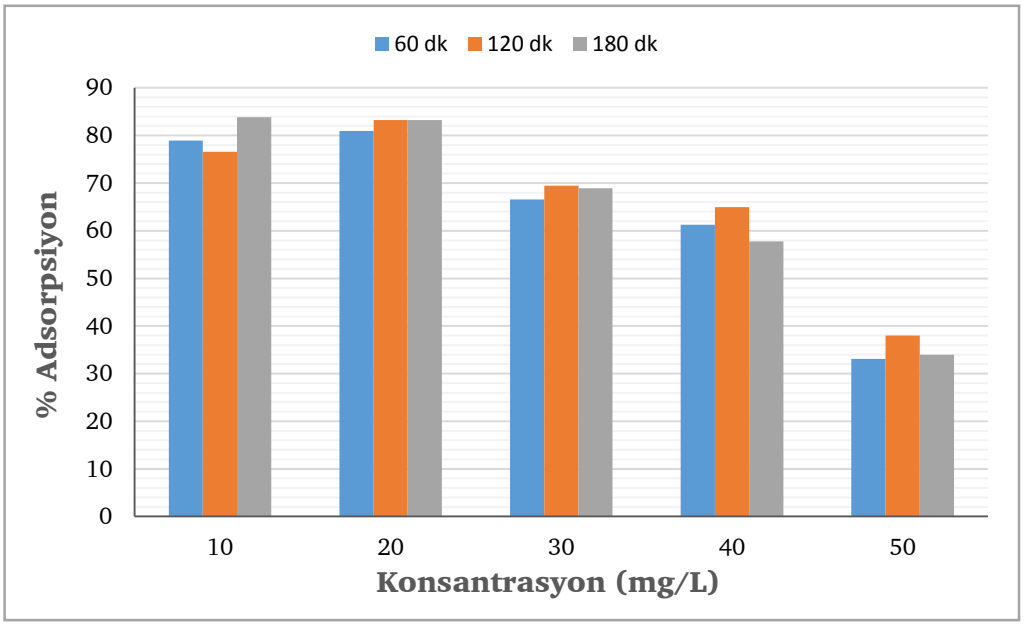
Pirinç kabuğu ile yapılan deneme sonuçları Şekil 6.16'da verilmiştir. Adsorpsiyon işlemine 180 dakika boyunca devam edilmiştir. Adsorban miktarı tüm denemelerde aynı kaldığından adsorbat miktarının düşük olduğu denemelerde PYb'nin tutunabileceği yüzeyler fazla olduğundan daha iyi bir adsorpsiyon yüzdesi izlenmiştir. PYb'nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça boya moleküllerinin sayısının artması ile yüzeye tutunmaları arasındaki rekabet artacaktır. Zaman içerisindeki değişiklikler, tutunmanın fiziksel olmasından ve zamanla boya moleküllerinin yüzeyden ayrılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.16 PK üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyon etkisi

- Pirinç Kabuğu Silikası

Pirinç kabuğu ile yapılan deneyler aynı koşullarda pirinç kabuğundan elde edilen silika ile de yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.17'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi PK ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar PK-SiO_2'da da gözlenmiştir.



Şekil 6.17 PK-SiO_2'i üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyon etkisi

Her iki adsorban arasında bir kıyaslama yapabilmek için Tablo 6.3'de deney sonuçları özetlenmiştir.

Tablo 6.3 PYb'nin başlangıç konsantrasyonu etkisi

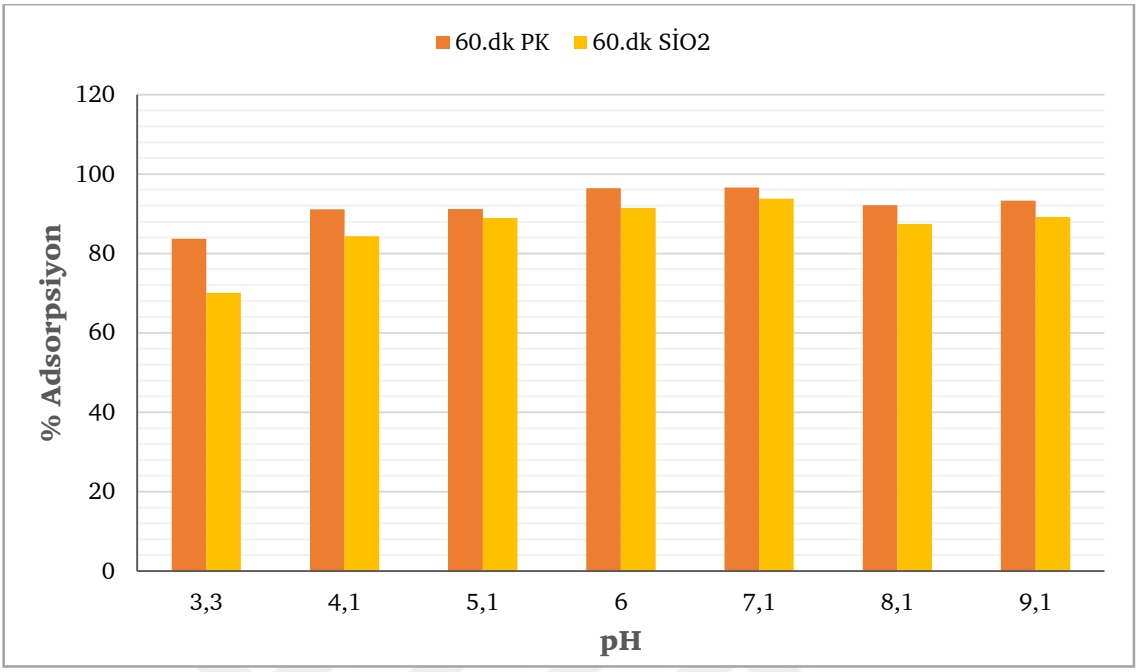
	60.dk		120.dk		180.dk	
C_o (PYb) mg L^{-1}	PK %ads	PK-SiO_2 %ads	PK %ads	PK-SiO_2 %ads	PK %ads	PK-SiO_2 %ads
10	84,85	68,93	87,5	76,57	80,26	83,81
20	74,33	80,97	80,31	83,26	80,61	83,26
30	47,34	66,59	53,59	69,44	59,44	69,9
40	53,78	61,24	39,04	64,93	39,75	57,77
50	34,19	33,07	29,64	38,03	30,35	33,96

Tablo 6.3'de yeralan değerlerde her iki adsorban miktarı 20 mg / 25 mL'dir. PYb nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg L^{-1} alındığında PK-SiO_2 adsorbanının PK adsorbanına göre daha etkin olduğu görülmektedir. Her iki adsorban ile de adsorpsiyon işlemi ilk altmış dakikada etkindir. Daha uzun sürelerde oluşan değişimler düşük miktarlardadır. Sadece 10 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyon değeri için PK ile yapılan sonuçlarda PK diğer adsorbana göre daha etkin gözükmektedir.

6.2.4 pH Etkisi

Boya çözeltisinin pH'ı, adsorpsiyon işlemini, özellikle adsorpsiyon kapasitesini kontrol eden önemli bir parametredir. Çözeltinin çalışma pH'ı, adsorbanın yüzey yükünü, adsorbat molekülünün iyonlaşma derecesini ve adsorbanın aktif bölgelerinde fonksiyonel grupların ayrılma derecesini değiştirebilir. Adsorpsiyona pH'nın etkisini belirlemek için 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH ile çözelti başlangıç pH değerleri 3-9 aralığına getirilmiştir. pH denemelerinde başlangıç PYb konsantrasyonu 20 mg L^{-1}, adsorbat konsantrasyonu her iki adsorbat içinde 20 mg

olarak alınmıştır. Farklı başlangıç değerlerine karşı % adsorpsiyon miktarları, 60 dakika boyunca incelenmiş ve Şekil 6.18'de verilmiştir.



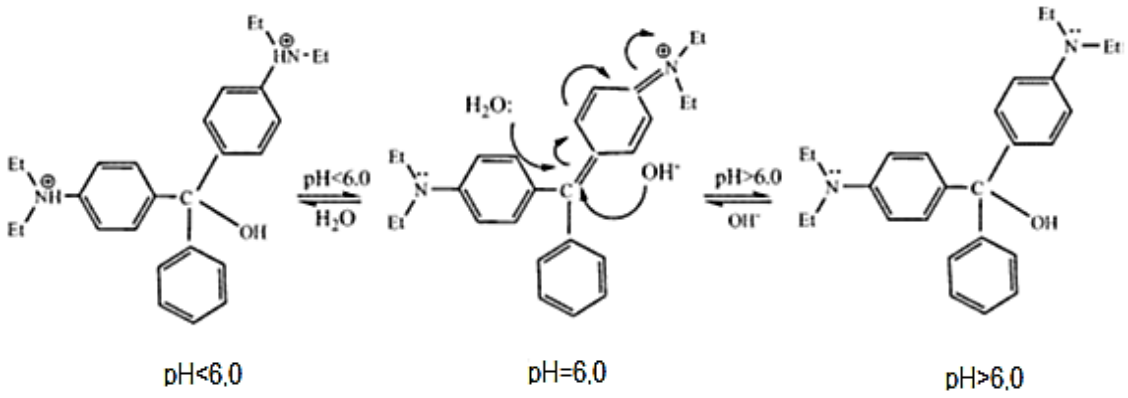
Şekil 6.18 PK ve PK-SiO_2 adsorbanları üzerine pH etkisi

Şekil 6.18'den de görüldüğü gibi tüm başlangıç pH değerlerinde PK adsorbanı için elde edilen değerler silika adsorbanı için elde edilen değerlerden daha iyidir. İki adsorban arasında en büyük fark pH=3,1 değerinde görülmüştür. pH=5-7 aralığında iki adsorbanın % adsorpsiyon değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu yüzden optimum çalışma pH'ı olarak 6-7 değeri en uygundur.

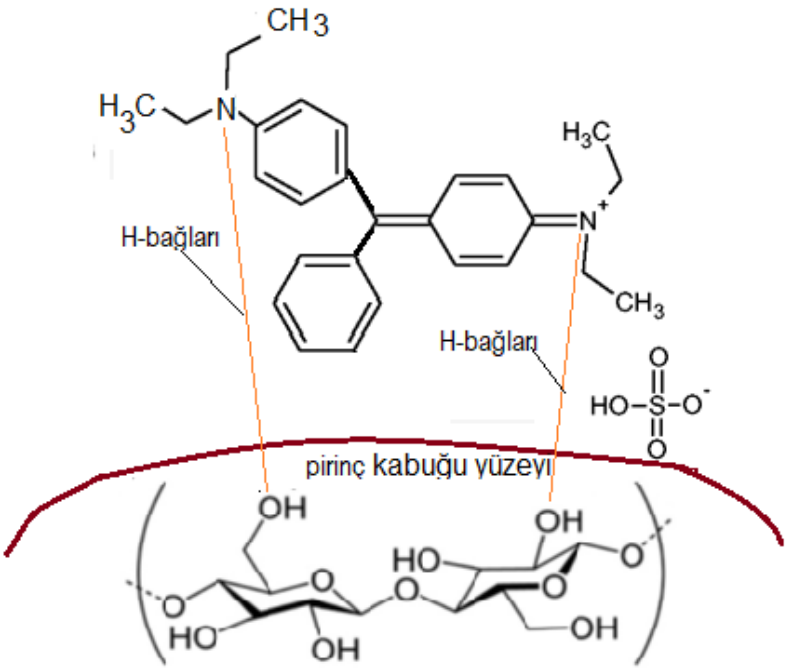
PK ve PK-SiO_2 adsorbanları için sıfır yük noktaları sırasıyla 6,4 ve 6,75 olarak bulunmuştur. pH<6,0 olduğunda her iki adsorbanın yüzeyi pozitif yüklüdür. Ancak silikanın pH<4,0 değerlerinde yüzey yükü neredeyse sıfırdır. Bu yüzden silika yüzeyinde bu pH değerlerinde adsorpsiyon biraz daha yavaş olacaktır. Sıfır yük noktasının altında, iki adsorban yüzeyi de pozitif yük kazanır ve katyonik boya moleküllerinin protonlanması ile adsorban-boya molekülleri arasında elektrostatik itme meydana gelir. pH> 7,0 olduğunda, her iki adsorbanda negatif bir yüzey yükü kazanır. Bu daha yüksek katyonik boya adsorpsiyonuna neden olur. Aynı zamanda, PK ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz yapılarında hidroksil, eter ve karbonil grupları nedeniyle fonksiyonel oksijen grupları içerir. Bir diğer

bileşen olan lignin ise karmaşık, yüksek aromatik yapıya sahiptir. Bazik pH'larda yapılarındaki konjügasyonun bozulmasıyla oluşan OH^- iyonları, katyonik özellikteki boya moleküllerini daha kolay çeker ve adsorpsiyonun artmasına neden olur.

Asidik pH değerlerinde, adsorban yüzeyi üzerinde bulunan fonksiyonel grupların protonlanması kolayca gerçekleşir ve böylece pozitif yüklü boya katyonlarının adsorban yüzeyine yaklaşımını kısıtlamış olur, bu da asidik ortamda boyanın adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olur. Çözeltinin asitliği azaldıkça, adsorban yüzey üzerindeki fonksiyonel grupların protonları artar ve bu da adsorban yüzey üzerindeki negatif yük yoğunluğunda bir artışa neden olur ve boya katyonlarının bağlanmasını kolaylaştırır. Daha yüksek pH'ta boya uzaklaştırma kapasitesindeki artış, adsorban yüzeydeki uygun bölgeler için daha düşük pH'ta boya katyonları ile rekabet eden H^+ iyonların azaltılması ile açıklanabilir. Bununla birlikte, artan pH ile, bu rekabet zayıflar ve boya katyonları, adsorban yüzeye bağlı H^+ iyonlarının yerini alarak boya uzaklaştırma kapasitesinin artmasını kolaylaştırır.



Şekil 6.19 PYb boyarmadde yapısı ve pH'ın rezonans kararlılığı üzerine etkisi [89]



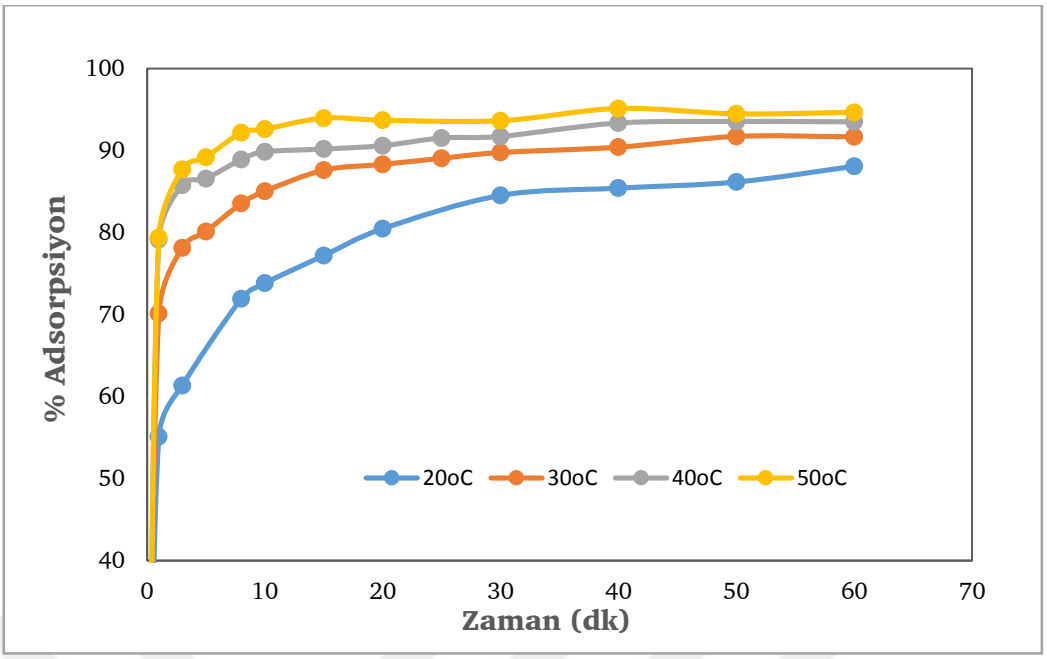
Şekil 6.20 PK bileşeni selüloz birimlerindeki hidroksil grupları ile PYb'nin azot atomları arasındaki etkileşim

6.2.5 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenebilmesi için denemeler 293, 303, 313 ve 323 K olmak dört farklı sıcaklıkta için denemeler yapılmıştır. Her iki adsorban miktarı 20 mg / 25 mL, başlangıç PYb konsantrasyonu 20 mg / L olarak alınmıştır. PYb'nin başlangıç pH değeri olarak pH=7,0 seçilmiştir.

- Pirinç Kabuğu

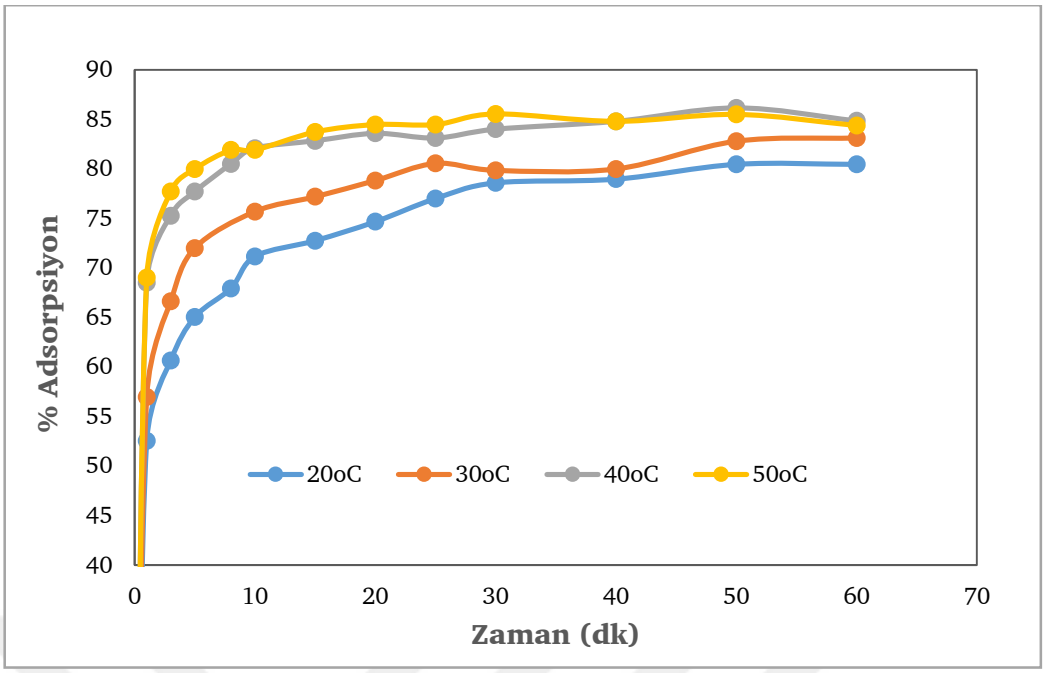
Pirinç kabuğu adsorbanı ile yapılan çalışma sonuçları Şekil 6.21'de verilmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon artmaktadır. Ancak bu artışın her sıcaklık değeri için aynı olmadığı görülmektedir. 40°C ve 50°C sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde adsorpsiyonda büyük bir artış görülmemiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşma süresi azalmaktadır. 50°C de adsorpsiyon 10 dakikada dengeye ulaşmaktadır. Sıcaklık ile adsorpsiyonun artması işlemin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.21 PK ile yapılan adsorpsiyona sıcaklığın etkisi

- Pirinç Kabuğu Silikası

Aynı deney koşullarında gerçekleştirilen denemelerde Şekil 6.22'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile adsorpsiyonu artmıştır. 20, 30, 40°C 'lerde sıcaklıkla doğrusal bir artış olmuştur. 40°C ile 50°C arasındaki sıcaklıklarda ise belirgin bir artış yoktur. PK'da olduğu gibi burada da sıcaklık artışı sistemin dengeye ulaşma süresi kısalmıştır. Benzer şekilde M. Ghaedi ve arkadaşları (2011) meşe palamudunu adsorban kullanarak PYb'nin adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini incelediklerinde işlemin endotermik olduğunu bulmuşlardır [50].



Şekil 6.22 PK-SiO_2 ile yapılan adsorpsiyona sıcaklığın etkisi

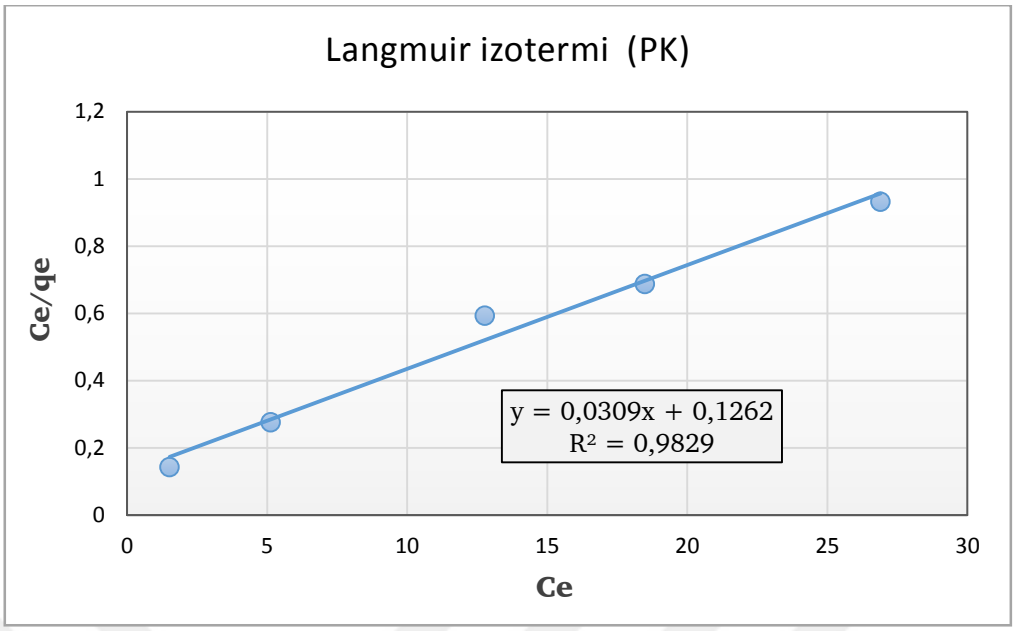
Her iki adsorban ile elde edilen veriler karşılaştırıldığında 30 dakika sonunda dört farklı sıcaklık değerinde de sistemin dengeye ulaştığı görülmektedir.

6.2.6 Adsorpsiyon İzotermleri

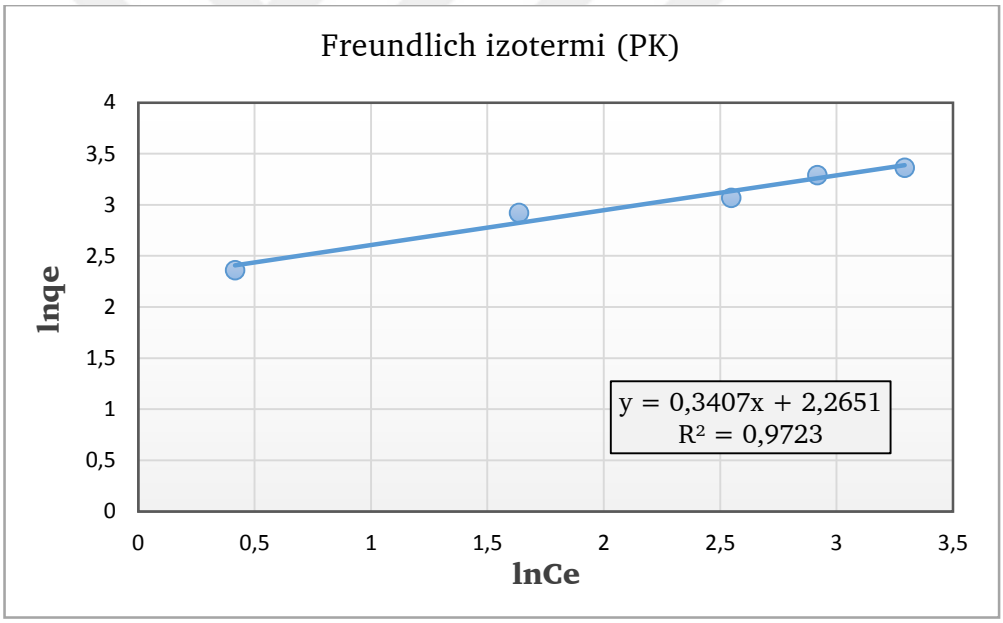
PYb'nin iki adsorban üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaya yardımcı olması için boyarmaddelerin adsorpsiyonu en iyi açıkladığı düşünülen iki izoterm modelinden faydalanılmıştır. Bu modeller; Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir ve modellere ilişkin bilgiler Bölüm 3.5'de açıklanmıştır.

- Pirinç Kabuğu

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini gösteren ifadelerin doğrusal hale getirilmiş biçimleri kullanılarak pirinç kabuğu adsorbanı için 303 K sabit sıcaklık değerinde çizilen grafikler Şekil 6.23 ve 6.24'de verilmiştir.



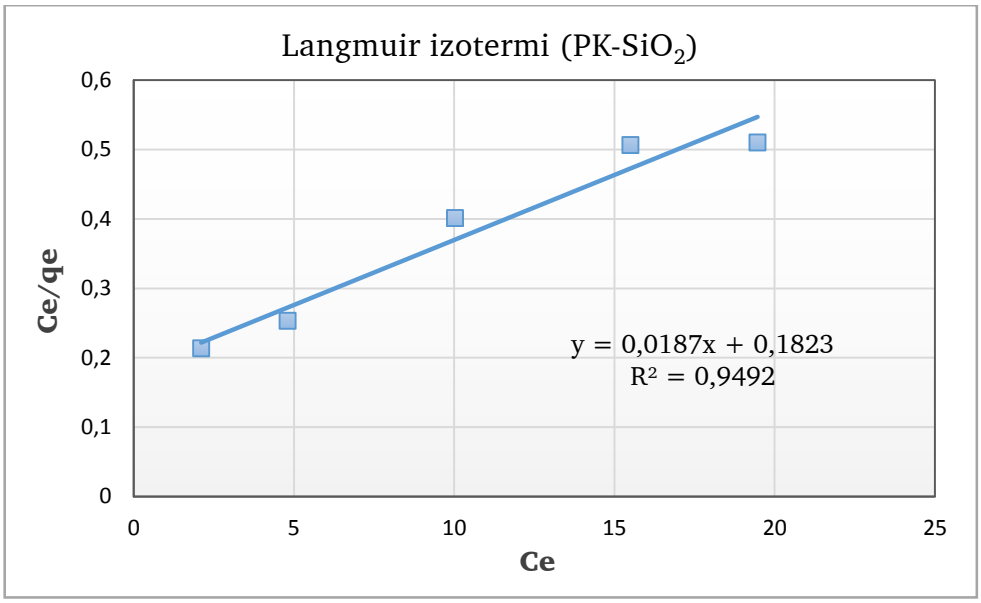
Şekil 6.23 PK üzerine PYb'nin Langmuir izotermi



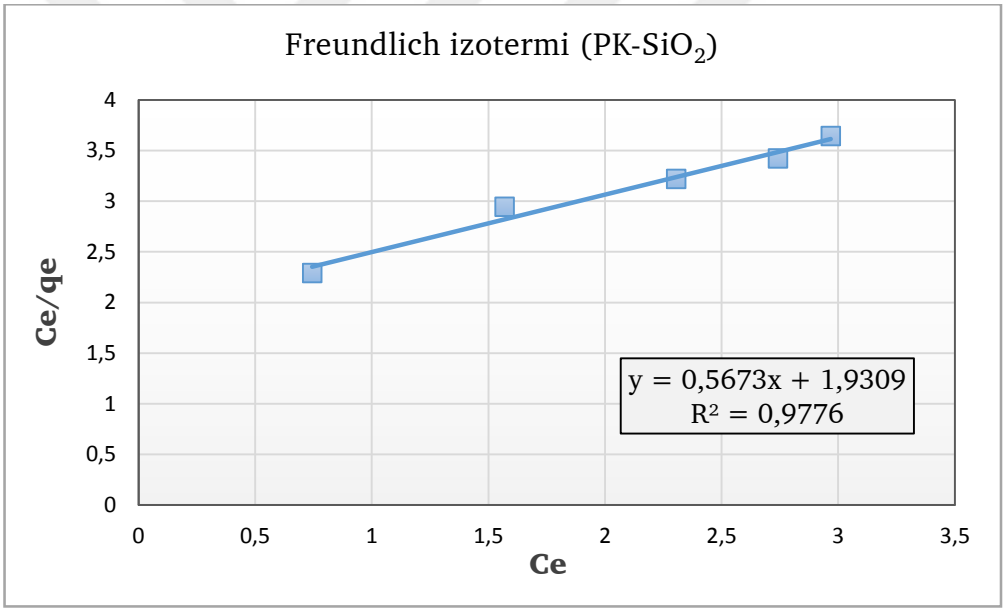
Şekil 6.24 PK üzerine PYb'nin Freunlich izotermi

- Pirinç Kabuğu Silikası

PK adsorbanı ile yapılan deneyler aynı koşullarda PK-SiO_2 ile de tekrarlanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 6.25 ve 6.26'da verilmiştir.



Şekil 6.25 PK-SiO_2 üzerine PYb'nin Langmuir izotermi



Şekil 6.26 PK-SiO_2 üzerine PYb'nin Freundlich izotermi

PK ve PK-SiO_2 için çizilen grafiklerden bulunan izoterm parametreleri Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4 PYb'nın PK ve PK-SiO_2 adsorbonları için deneysel izoterm parametreleri

İzoterm	Parametreler	PK	PK-SiO_2
Langmuir	q_m (mg/g)	32,3625	53,4759
	K_L (L/mg)	0,2439	0,1326
	R^2	0,9829	0,9492
	R_L	0,2908-0,0758	0,4936-0,161
Freundlich	$K_f[(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	9,6321	6,8957
	n	2,9351	1,7627
	R^2	0,9723	0,9776

Tablo 6.4'de verilen değerler karşılaştırıldığında Freundlich izoterminden elde edilen K_f ve n sabitleri adsorban üzerinde PYb'nin adsorpsiyon yoğunluğunu gösterir. "n" değeri 1-10 aralığında olduğunda bu tercih edilen bir adsorpsiyonu gösterir. Langmuir izoterminden elde edilen K_L değerinden ayrılma faktörü olarak tanımlanan R_L değeri elde edilir. R_L değeri adsorpsiyon işleminin olup olamayacağını gösteren boyutsuz bir büyüklüktür. $R_L=0$ işlem irreversibl, $0<R_L<0$ adsorpsiyon uygun, $R_L=1$ adsorpsiyon lineer, $R_L>1$ adsorpsiyon koşulları uygun değildir. Her iki adsorpsiyon için beş farklı başlangıç konsantrasyonu için bulunan R_L değerlerine göre adsorpsiyon koşulları uygundur. Ancak PK için başlangıç konsantrasyonu 50 mg L^{-1} olduğundan R_L değeri 0,0758 ile irreversibl koşuluna yaklaşmaktadır.

Freundlich veya Langmuir izoterm modelinin incelenen sistemler için daha uygun olduğuna R^2 katsayısı ile karar verilir. Bu çalışmada iki adsorban içinde elde edilen R^2 değerleri birbirine yakındır. Bu da adsorpsiyon işleminin tam olarak tek tabakalı veya tam olarak çok tabakalı olmadığını iki izoterme de uyduğunu göstermiştir.

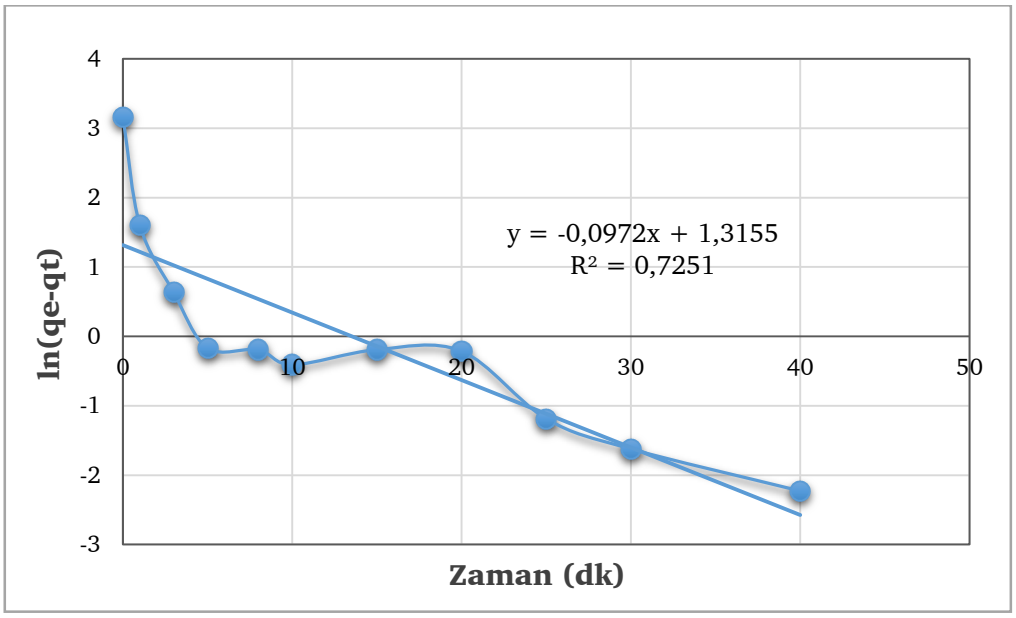
2019 yılında Nassar ve ark. yaptıkları çalışmada sentezledikleri silika nanoyapıları adsorban olarak kullanarak sulardan bir antibiyotik olan ciprokloxacin'in uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. İzoterm çalışmalarında benzer olarak sırası ile K_L, K_F, n ve R_L değerlerini 0,3086, 8,495, 3,775 ve 0,03139-0,2447 olarak bulmuşlardır [24].

6.2.7 Adsorpsiyon Kinetiği

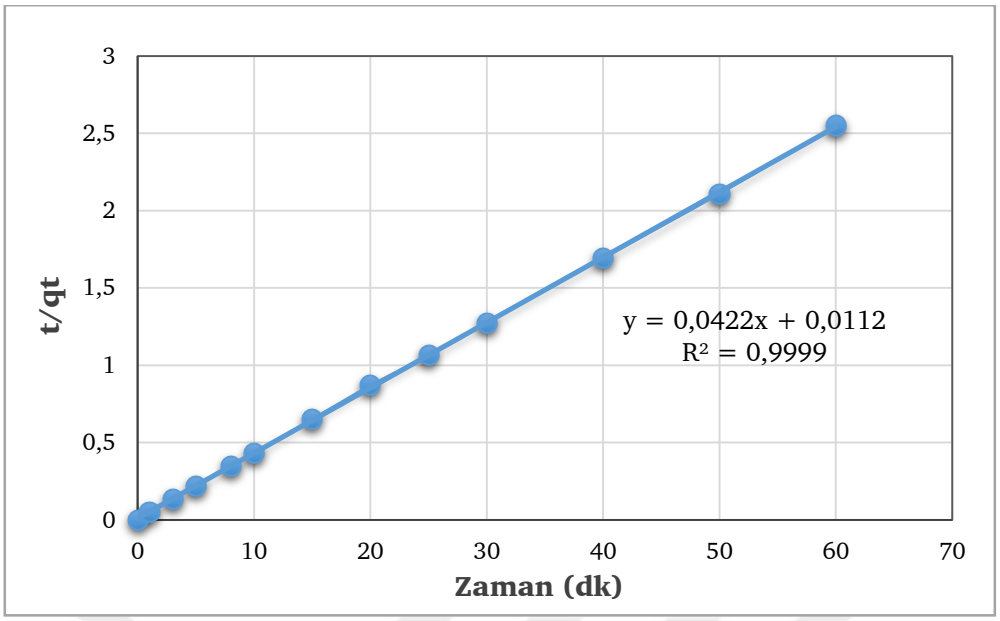
Adsorpsiyon işleminin kinetiğini incelemek için sulu çözeltilerde en çok kullanılan iki kinetik denklem olan yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe eşitlikleri kullanılmıştır. Ayrıca Parçacık içi difüzyon modeli de deneysel verilere uygulanmıştır. Kinetik çalışmalarda daha önceki çalışmalar sonucu belirlenen optimum koşullarda denemeler yapılmıştır. Bu koşullar; adsorban miktarı 20 mg /25 mL, adsorbat başlangıç konsantrasyonu 20 mg L^{-1}, sıcaklık 30°C ve başlangıç boya çözeltisi pH=7,0 şeklindedir.

- Pirinç Kabuğu

PK adsorbanı için yukarıdaki koşullarda yapılan deney sonucunda elde edilen grafikler Şekil 6.27 ve 6.28'de verilmiştir.



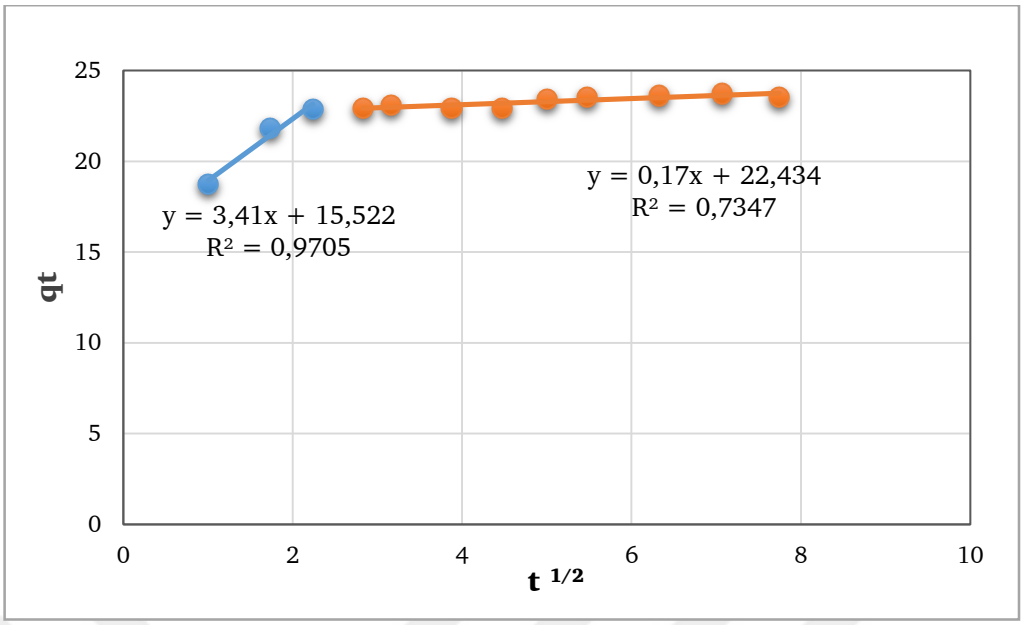
Şekil 6.27 PK adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği



Şekil 6.28 PK adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği

Çizilen kinetik grafiklerde adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebeye uyduğu belirgin bir biçimde görülmektedir. Yalancı birinci mertebe için R_2=0,7251 iken yalancı ikinci mertebe için bu değer R_2=0,9999'dur. Kinetik verilere ait değerler Tablo 6.5'de verilmiştir.

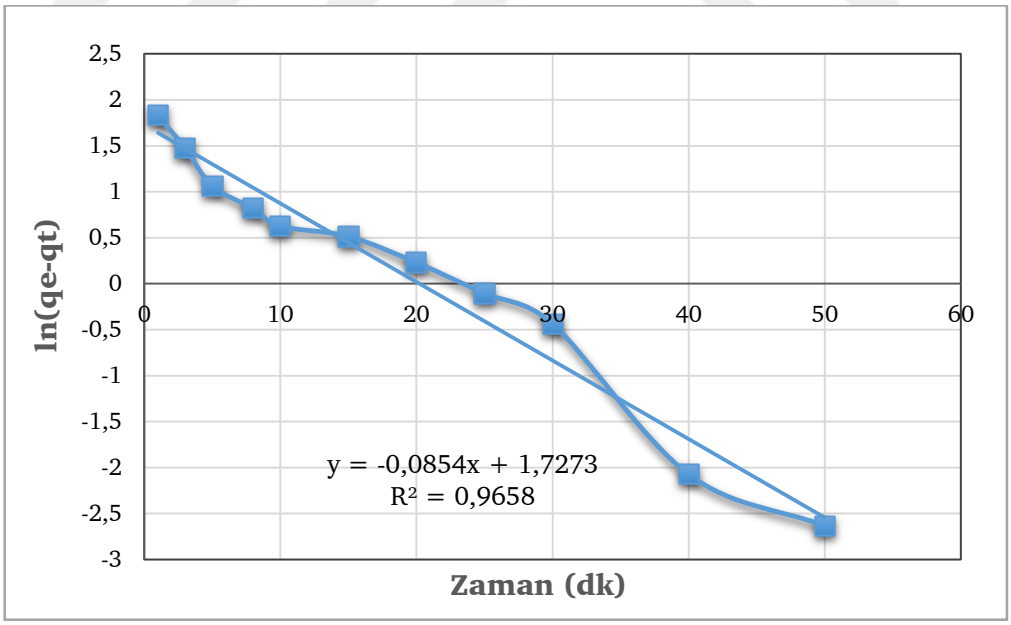
Parçacık içi difüzyon modeli kinetiği için $t^{1/2}$ değerleri q_t değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Sonuçta doğru orijinden geçmemiştir. Bununla birlikte grafik çok tabakalıdır. Bu da tüm adsorpsiyon işleminin sadece parçacık içi difüzyon mekanizması ile yürümediğini göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde kimyasal işlemler ve film difüzyonu söz konusu olabilmektedir.



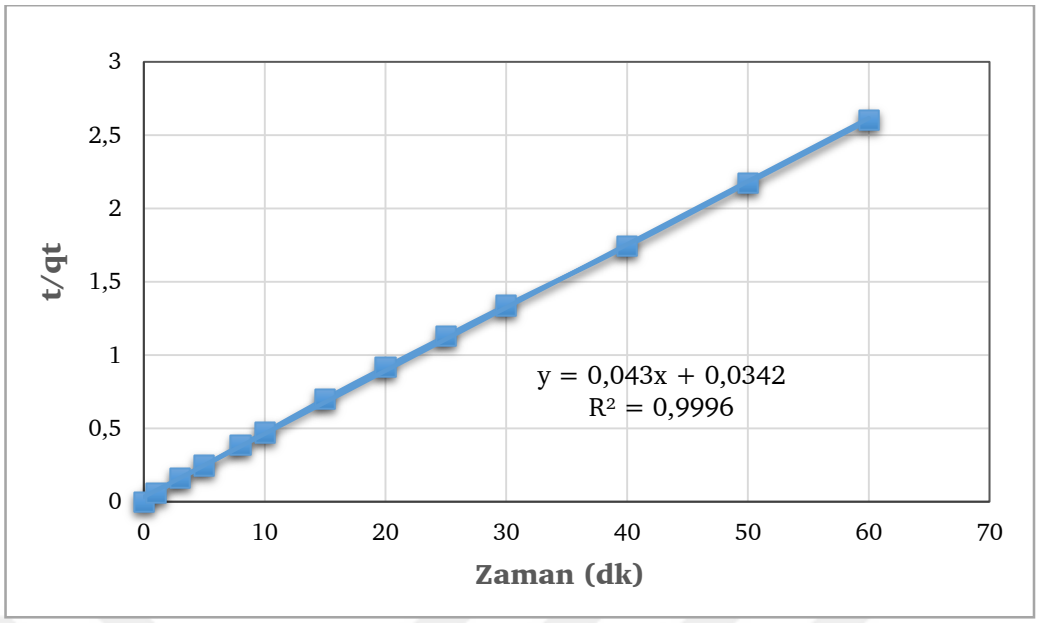
Şekil 6.29 PK adsorbanın PYb adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon kinetiği

- Pirinç Kabuğu Silikası

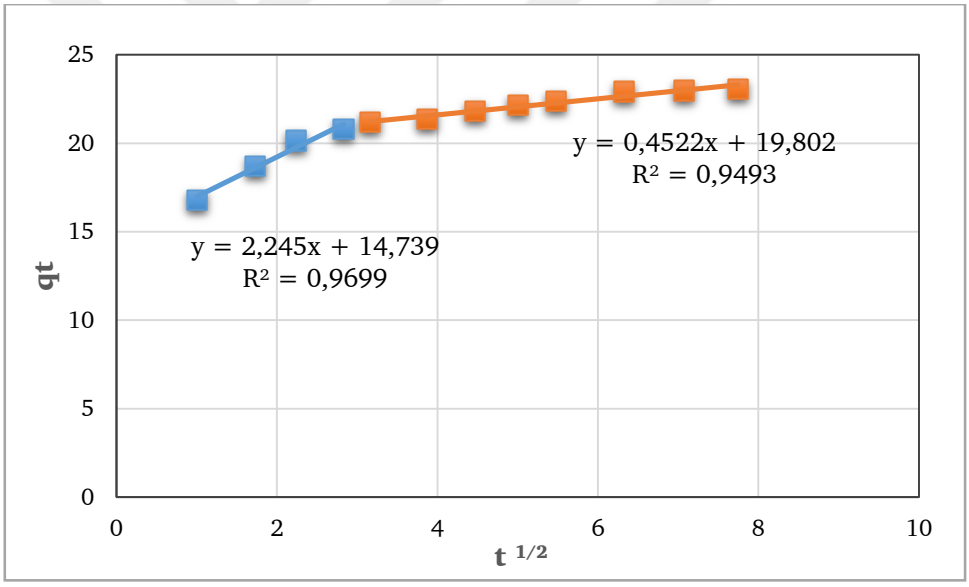
PK için yapılan kinetik çalışmalar aynı deneysel koşullarda PK-SiO_2 içinde yapılmıştır. Çizilen grafikler Şekil 6.30, 6.31 ve 6.32'de verilmiştir.



Şekil 6.30 PK-SiO_2 adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği



Şekil 6.31 PK-SiO_2 adsorbanın PYb adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği



Şekil 6.32 PK-SiO_2 adsorbanın PYb adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon kinetiği

PK-SiO_2 için bulunan kinetik sonuçlar PK ile yapılan adsorpsiyon kinetiğine benzer bulunmuştur. Kinetik olarak en uygun model R_2=0,9996 değeri ile yalancı ikinci mertebeye aittir.

2018 yılında yapılan bir derleme çalışmasında boya adsorpsiyonunda nanoparçacıklarla yapılan çalışmalar incelenmiştir. 46 çalışmadan sadece bir

tanesi yalancı birinci mertebeye uyarken diğer bütün çalışmalar yalancı ikinci mertebe kinetiği ile uyumlu bulunmuştur [90].

Lili Ding ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada pirinç kabuğu külleri ile Rodamin B boyarmaddesinin adsorpsiyon koşulları incelenmiş ve boya adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebeye uyduğu gözlenmiştir [72].

Tablo 6.5 PK ve PK-SiO_2 için kinetik hesaplama sonuçları

	Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model			**Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model**			
Adsorban	k_1 (dak^{-1})	q_e ($mg\ g^{-1}$)	R^2	k_2 ($dak^{-1}\ g\ mg^{-1}$)	q_e ($mg\ g^{-1}$)	R^2	$q_{e(deneysel)}$ ($mg\ g^{-1}$)
PK	0,092	3,7266	0,7251	0,1590	23,6966	0,9999	23,7413
PK-SiO_2	0,0854	5,6254	0,9658	0,0541	23,2558	0,9996	23,0579

Tablo 6.5'deki veriler incelendiğinde deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile yalancı ikinci mertebe hız eşitliğinden bulunan q_e değerleri birbiri ile uyumludur. PK ile yapılan deneysel çalışmadan elde edilen q_e değeri ile yalancı ikinci mertebe kinetik denklemden elde edilen q_e değeri arasındaki % hata, % 0,18 PK-SiO_2 için bu hata % 2,16 'dır.

Tablo 6.6 PK ve PK-SiO_2 için parçacık içi difüzyon kinetik sonuçları

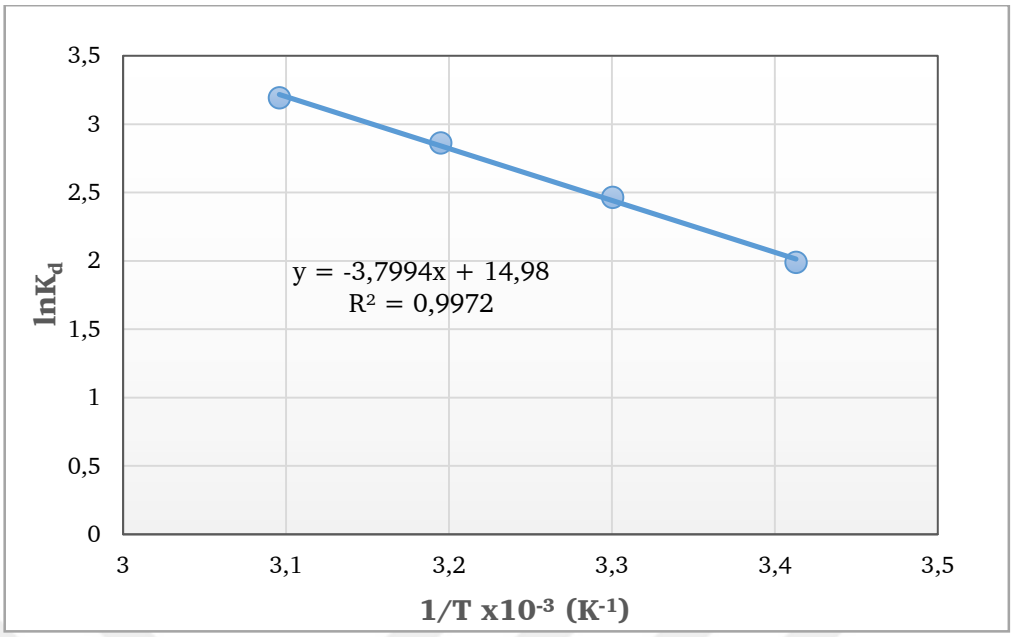
	Parçacık İci Difüzyon 1. Bölge			Parçacık İci Difüzyon 2. Bölge		
Adsorban	k_{pid} (mg $g^{-1}dak^{-1/2}$)	C	R^2	k_{pid} (mg $g^{-1}dak^{-1/2}$)	C (mg g^{-1})	R^2
PK	3,410	15,522	0,9705	0,170	22,434	0,7347
PK-SiO_2	2,245	14,739	0,9699	0,452	19,802	0,9493

6.2.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin termodinamik parametreleri olan ΔG^o Van't Hoff eşitliği yardımıyla hesaplanır. Bölüm 3.8'de verilen denklemde anlatıldığı gibi Gibbs serbest enerji değişimi, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon ısısı ve adsorpsiyon entropisi ile ilişkilidir. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi için sabit sıcaklık değerlerinde yapılan deneme sonuçları kullanılmıştır. Her iki adsorbat için miktar 0,2 g / 25 mL, başlangıç adsorbat konsantrasyonu 20 mg L^{-1} ve başlangıç çözelti pH'ı 7,0 olarak seçilmiştir.

- Pirinç Kabuğu

Pirinç kabuğu adsorbanı için deneysel çalışma sonuçlarından elde edilen verilerle oluşturulan Van't Hoff grafiği Şekil 6.33'de verilmiştir.



Şekil 6.33 PK üzerinde PYb'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği

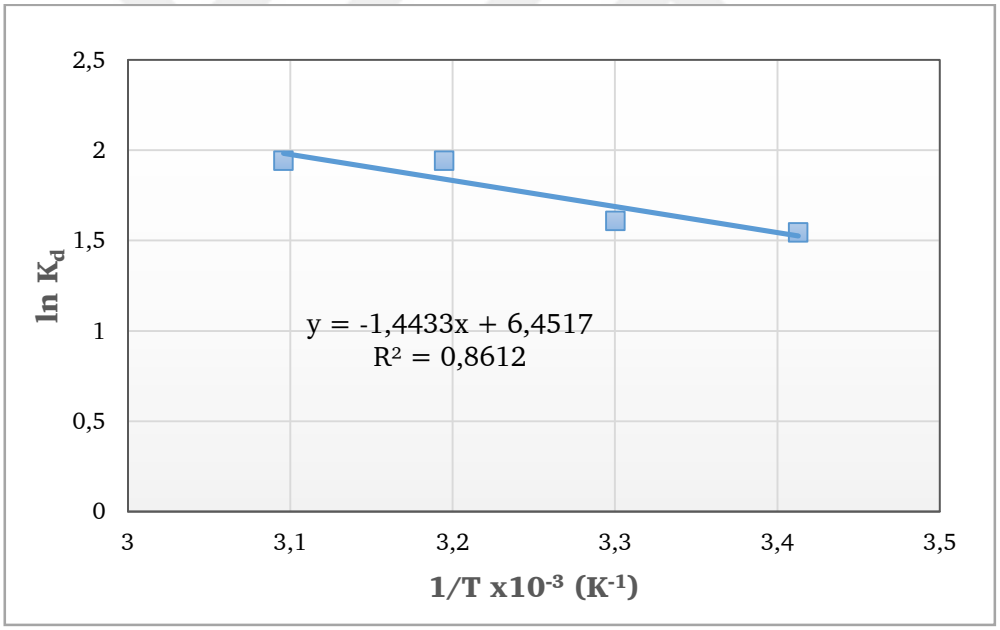
Şekil 6.33 verilen Van't Hof grafiğinden elde edilen değerler Tablo 6.7'de özetlenmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile adsorpsiyon daha kolay gerçekleştiğinden adsorpsiyon ısısı endotermiktir. Katı-sıvı sistemindeki adsorpsiyon işlemi iki işlemin bileşimi şeklindedir: a) öncelikle adsorplanmış çözücü (su) moleküllerinin desorpsiyonu b) boya moleküllerinin adsorpsiyonu. PYb iyonlarının adsorpsiyonu için birden fazla su molekülünün yerini değiştirmek zorundadır, bu durumda adsorpsiyon işleminin endotermik olmasına neden olur [53]. Entropi değerinin poztif olması, PK'nın PYb'ye doğru ilgisi ve adsorban ve adsorbatın bazı yapısal değişimleri ile katı / çözelti arayüzeyindeki rastgeleliğin artması sonucudur. Aynı zamanda ΔS^{o} değerinin pozitif olması adsorplanmış türlerin serbestlik derecesindeki artışa karşı gelir [91]. ΔG^{o} değerinin 20 kJ mol^{-1} den daha küçük bulunması da adsorpsiyon işleminin fizisorpsiyon şeklinde gerçekleştiğinin göstergesidir.

Tablo 6.7 PK tarafından PYb'nin adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ mol^{-1} K^{-1})
20	-4,903	+31,558	+0,124
30	-6,148		
40	-7,394		
50	-8,639		

- Pirinç Kabuğu Silikası

PK için belirlenen optimum koşullara göre, PK-SiO_2 için aynı şartlarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 6.34 ve Tablo 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.34 PK-SiO_2 üzerinde PYb'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği

Grafiktenden de görüldüğü gibi adsorpsiyon işlemi burada da endotermiktir. Adsorpsyon ısısı 11,999 kJ mol-1 olduğundan işlem fizisorpsiyon şeklinde gerçekleşmiştir. ΔS^o değeride pozitif olduğundan adsorpsiyon işleminde etkin olan yürütücü kuvvet entropidir. Pirinç kabuğu külü ile Parlak yeşil boyasının

adsorpsiyonunu inceleyen Mane ve arkadaşları da benzer sonuçları elde etmişlerdir. ΔH^o değerini 14,302 kJ mol^{-1}, ΔS^o değerini ise 0,147 kJ mol^{-1} K^{-1}, ΔG^o değerini ise 30°C için -29,541 kJ mol^{-1} olarak bulmuşlardır [53].

Tablo 6.8 PK-SiO_2 tarafından PYb'nin adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ mol^{-1} K^{-1})
20	-3,716	+11,999	+0,053
30	-4,253		
40	-4,789		
50	-5,325		

6.2.9 Desorpsiyon Çalışmaları

Her iki adsorban maddenin etkin bir şekilde PYb boyarmaddesini adsorpladığı ve adsorpsiyonun fizisorpsiyon şeklinde gerçekleştiği görüldükten sonra desorpsiyon çalışmalarına geçilmiştir. Boya ve adsorbat molekülleri arasında etkileşimler, zayıf asit veya bazik ortamda zayıflatılarak boyanın adsorbat yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

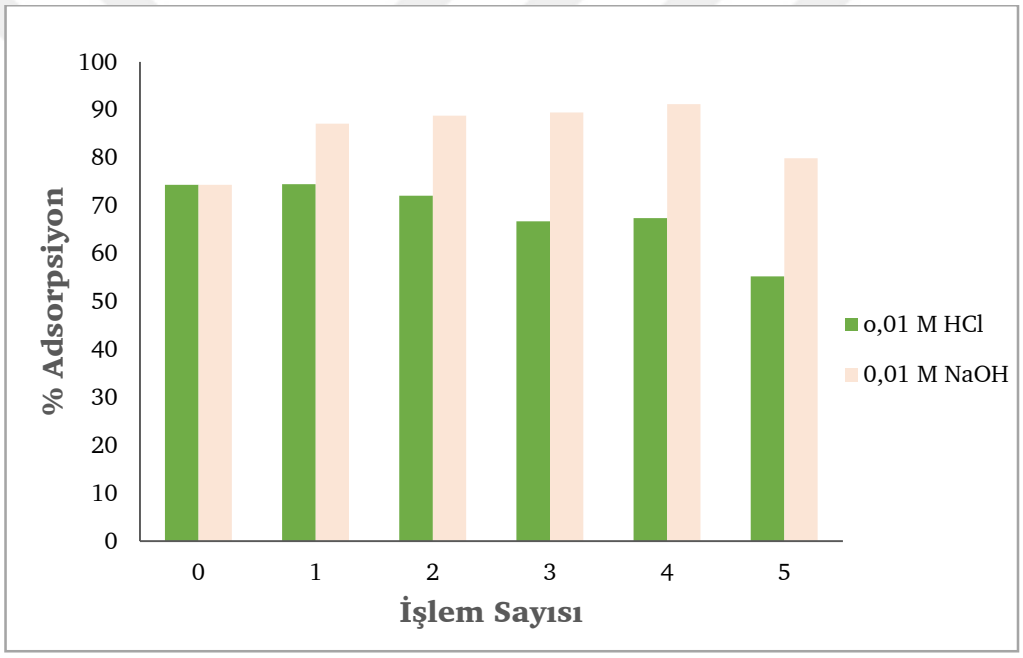
30°C de 20 mg / 25 mL adsorban ve PYb'nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg L^{-1} olacak şekilde ilk olarak adsorpsiyon işlemi (çözeltinin doğal pH değerinde) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sabit sıcaklıkta 2 saat boyunca yapılmış ve bu işlemde her iki adsorbat içinde % adsorpsiyon değerleri belirlenmiştir. Daha sonra adsorbanlar çözeltiden ayrılmıştır. Yüzeyde kalmış olan boyarmaddelerin giderilmesi için adsorbat molekülleri 100 mL bidistile su ile yıkanmıştır.

Desorpsiyon işlemi için 0,01 M'lık HCl ve 0,01 M'lık iki ayrı desorpsiyon çözeltisi ile çalışılmıştır. Herbir adsorban için 25 mL desorpsiyon çözeltisi kullanılmıştır. 30°C sabit sıcaklıkta desorpsiyon için adsorbat-desorpsiyon çözeltisinden oluşan

sistem 1 saat süre ile çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Adsorban yüzeyinden ayrılan boya molekülleri çözeltiden uzaklaştırıldıktan sonra adsorbanlar yine saf su ile yıkanmış, kurutulmuş, ikinci adsorpsiyon işlemi için hazır hale getirilmiştir. Bu çevrim tam beş kez tekrarlanmıştır.

- Pirinç Kabuğunun Desorpsiyonu

Yukarıda anlatılan şekilde yapılan desorpsiyon işlemleri sonucu elde edilen veriler Şekil 6.35'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.35'den de görüldüğü için birinci sütunda yeralan değerler PK üzerine PYb'nin normal adsorpsiyonudur. Diğer kolonlarda bulunan değerler ise desorpsiyon işleminden sonra PK üzerinde yapılan adsorpsiyon işlemleri sonucu elde edilen verilerdir.



Şekil 6.35 PK üzerinde PYb'nin adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

Başlangıçta PK üzerine PYb'nin adsorspiyonu 2 saat sonunda % 74,33 olarak bulunmuştur. 0,01 M HCl çözeltisi ile yapılan desorpsiyon işlemlerinden sonra adsorbanın, % adsorpsiyon değerlerinde belirgin azalma gözlenmemiştir. 2. desorpsiyondan sonra yapılan adsorpsiyondaki azalma sadece % 3,02'dir. 5. desorpsiyondan sonra ise % adsorpsiyondaki azalma miktarı % 25,71'dir.

0,01 M NaOH çözeltisi ile yapılan desorpsiyon işlemlerinde ise beş aşamada da başlangıç değerine göre bir artış görülmüştür. Bunun nedeni 0,01 M NaOH çözeltisinin PK adsorbanının yüzey yükünü değiştirmesinden kaynaklanabilir.

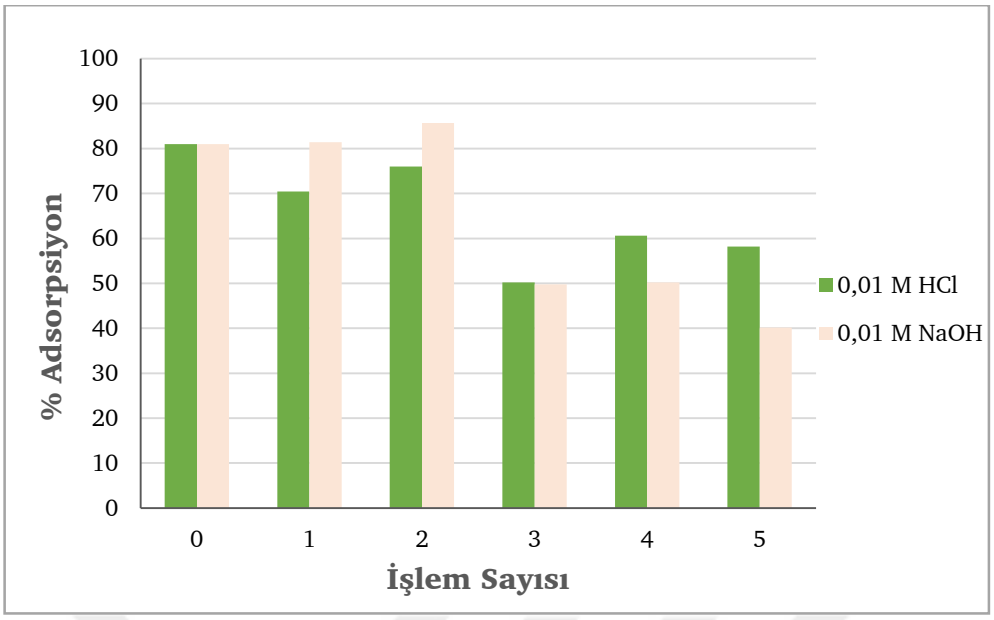
- Pirinç Kabuğu Silikasının Desorpsiyonu

PK-SiO_2 içinde PK ile yapılan işlemlerin aynısı tekrarlanmışır. Elde edilen veriler Şekil 6.36 ve Tablo 6.9'da gösterilmiştir.

Tablo 6.9 PK üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon değişimleri

Adsorpsiyon – Desorpsiyon Sayısı	% Değişim	
	0,01 M HCl	0,01 M NaOH
1	-0,16626	-17,1816
2	3,023471	-19,4185
3	10,2568	-20,3354
4	9,315943	-22,7246
5	25,71549	-7,51347

PK-SiO_2 üzerinde PYb'nin ilk adsorpsiyonun % adsorpsiyon % 80,97 olarak bulunmuştur. Bu da PK-SiO_2 adsorbanının, PK adsorbanına göre daha etkin olduğunu göstermektedir. 0,01 M HCl çözeltisi ile yapılan desorpsiyon işlemlerinden sonra yapılan adsorpsiyon işlemlerinde % adsorpsiyon değerlerinde azalma olmuştur. Ancak bu azalma değişken tabiatlidır. 5. desorpsiyon işleminden sonra yapılan adsorpsiyon işlemindeki azalma yüzdesi başlangıca göre % 28,12 ' dir.



Şekil 6.36 PK-SiO_2 üzerinde PYb'nin adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

0,01 M NaOH çözeltisi ile yapılan desorpsiyon çalışmalarında, ilk iki adsorpsiyonda başlangıç adsorpsiyon değerine göre belirgin değişim (2. adsorpsiyonda % 5,84 artış) olmamıştır. Ancak 3. adsorpsiyonda sonra PK-SiO_2 yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde % 50,36' ya varan bir düşüş gerçekleşmiştir.

Tablo 6.10 PK-SiO_2 üzerinde PYb'nin adsorpsiyon-desorpsiyon değişimleri

Adsorpsiyon – desorpsiyon sayısı	% Değişim	
	0,01 M HCl	0,01 M NaOH
1	12,98224	-0,55073
2	6,162428	-5,84985
3	38,01287	38,51556
4	25,1238	38,0038
5	28,12638	50,35917

Desorpsiyon işlemleri için kullanılan 0,01 M HCl ve 0,01 M NaOH çözeltilerinden, 0,01 M HCl'in her iki adsorban üzerine tutunmuş olan boya moleküllerini adsorban yüzeyinden desorbe etmek için uygun olduğu görülmüştür.

7
Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, kimya alanında özellikle tekstil ürünlerinin ve matbaacılık sektöründe boyama amaçlı kullanılan ve su ortamına karıştığında suların kirlenmesine neden olan Parlak Yeşil boyarmaddesinin, PYb, (Brilant Green, BG), doğal bir atık olan pirinç kabuğu ve bu pirinç kabuğundan elde edilen silikanın (amorf yapılı SiO_2) adsorban olarak kullanıldığı bir adsorpsiyon işlemi incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi kesikli bir sistemde gerçekleştirilmiştir.

Her iki adsorbanın öncelikle yapı ve yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Bunun için, ATR-FT-IR spektrumları, SEM görüntüleri, BET adsorpsiyon izotermleri ve yüzey alanları belirlenmiştir. Ayrıca iki adsorbanın sıfır yük noktaları deneysel olarak bulunarak aynı pH'da nasıl bir yüzey yüküne sahip oldukları tespit edilmiştir.

PK ve PK-SiO_2'inin adsorpsiyon etkinliğini belirlemek ve PYb boyarmaddesinin adsorpsiyon mekanizmalarını aydınlatmak için Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiş ve izotermlere ait katsayılar hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenebilmesi için ise yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modelleri ile parçacık içi difüzyon modelleri uygulanarak bulunan kinetik parametreler değerlendirilmiştir. Bunlara ilave olarak adsorpsiyon işlemi için optimum koşullar da belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde, PYb'nin başlangıç konsantrasyonu, her iki adsorbanın miktarı, sıcaklık temas süresi ve pH etkisi incelenmiştir. Dört farklı sıcaklık değerinde yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile de adsorpsiyon işlemine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Daha sonra bir asidik biri bazik olmak üzere iki çözelti sistemi ile boyarmaddelerin desorpsiyonu ve rejenere olan adsorban üzerine yeniden adsopsiyonu incelenmiştir.

7.1 Karakterizasyon Sonuçları

- Her iki adorbanın ATR-FT-IR spektrumları alınmış ve PK'nın bileşenlerine ait titreşim spektrumları ve amorf SiO_2'inin titreşim spektrumları yorumlanmıştır. Her iki adsorban da literatüre uygun yapı göstermiştir.
- PK ve PK'dan elde edilen SiO_2'in morfolojisi SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenmiştir. PK'nın ana bileşenleri % 44,5 C, % 35,3 O ve % 20,2 Si dur. PK-SiO_2'in ise çok noktalı EDS analizi sonucunda tüm yüzeyinin aynı bileşime sahip olmadığı bulunmuştur. 1.nokta için EDS analiz sonuçları % ağırlıkça olarak % 29,44 O, % 21,64 Na, % 30,53 Si ve % 18,40 S olarak bulunmuştur. Na ve S'ün işlem sırasında kullanılan NaOH ve H_2SO_4'ten kaynaklandığı düşünülmektedir.
- BET izoterm analizleri sonucunda PK'nın Tip II izotermine uyduğu görülmüştür. BJH yöntemi ile yüzey alanının 6,525 $m^2\ g^{-1}$, ortalama gözenek hacminin 0,023 cc g^{-1}, ortama gözenek çapının ise 3,189 nm olduğu saptanmıştır.

  PK-SiO_2'inin BET analizi sonucu Tip IV-a izotermine uyduğu ve histerizis gösterdiği görülmüştür. BJH yöntemi ile yüzey alanının 160,372 $m^2\ g^{-1}$, ortalama gözenek hacminin 0,230 cc g^{-1}, ortama gözenek çapının ise 2,514 nm olduğu saptanmıştır.

  Her iki adsorbanın gözenek çaplarına göre yapıları mezopor aralığındadır. IUPAC'a göre gözenek çapları 2-50 nm aralığında ise bu yapılar mezogözenek olarak kabul edilir. Özellikle PK-SiO_2'in gözenek çapı milipor yapısına daha yakın bulunmuştur.

- Deneysel olarak her iki adsorbanı sıfır yük noktaları bulunmuş, böylece yüzey yüklerinin hangi pH değerlerinde negatif olduğu saptanmıştır. PK ve PK-SiO_2 adsorbanları için sıfır yük noktaları sarasıyla 6,40 ve 6,72 olarak bulunmuştur. Her iki adsorban içinde;
  pH< s.y.n. için pozitif; pH>s.y.n için negatifdir.

7.2 Adsorpsiyon Sonuçları

- Her iki adsorban için optimum adsorban miktarı 0,8 g L^{-1} dir.
- Her iki adsorban içinde temas süresi incelendiğinde adsorpsiyon işleminin başlangıçta çok hızlı olarak gerçekleştiği bulunmuştur. İlk 30 dakika içinde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür. Uzun adsorpsiyon sürelerin de adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir artış olmamıştır.
- Optimum pH değeri 7,0 olarak belirlenmiştir.
- PYb'nin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon işleminden etkilenmektedir. Adsorban miktarı sabit tutulduğunda her iki adsorbanda da başlangıç konsantrasyonu artıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.
- Sıcaklık artıkça adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri artmakatdır. Bu da işlemin endotermik olduğunu göstermektedir.
- Her iki adsorban içinde adorpsiyonun Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu görülmüştür. Bu da adsorpsiyon işleminin çok tabakalı ve fizisorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini düşündürmüştür.
- Freundlich izotermi için bulunan "n" değerleri PK için 2,935, PK-SiO_2 için 1,763' dür. Bu değerler adsorpsiyon işlemlerinin tercih edilen bir işlem türü olduğunu göstergesidir.
- Her iki adsorban da kinetik model olarak yalancı ikinci mertebe modeline uymaktadır.
- Parçacık içi difüzyon kinetik modelinden işlemlerin bir kez daha çok tabakalı olarak gerçekleştiği bulunmuştur.
- Termodinamik açıdan dört sıcaklık değeri için yapılan hesaplamalarda Gibbs Serbest enerjisi negatif olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon reaksiyonun endotermik olması, adsorpsiyon işleminde yürütücü kuvvetin entropi olduğunu göstermiştir.
- Desorpsiyon işlemleri için 0,01 M HCl ve 0,01 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. 0,01 M HCl asit çözeltisinin desorpsiyon işlemi için uygun olduğu bulunmuştur. 0,01 M HCl çözeltisi ile beş kez yapılan adsorpsiyon-

desorpsiyon işleminde; PK'nın ancak beşinci kez olan işlemde başlangıca göre adsorpsiyon kapasitesinde % 25,72' lik bir azalma olmuştur.

- PK-SiO_2 adsorbanında ise 0,01 M HCl çözeltisi ile adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri sonucunda birinci adsorpsiyonda itibaren azalma olmuştur; adsorpsiyon yüzdesindeki azalma üçüncü işlem sonunda % 38,01 iken, beşinci işlem sonunda % 28,13 olarak bulunmuştur.

Doğal bir atık olan pirinç kabuğu ve pirinç kabuğundan elde edilen SiO_2'in, PYb'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımları uygundur. PK ve PK-SiO_2 adsorbanları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 32,36 ve 53,48 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

Sulu çözeltiden PYb'nin uzaklaştırılmasında Pirinç kabuğu külünün adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25,13 mg g^{-1} olarak bulunmuştur [53]

PK, basit yıkama, kurutma, öğütme ve elek analizi ile PYb'nin su ortamından uzaklaştırılması işleminde adsorban olarak kullanıma uygundur. Yine basit işlemlerle PK'dan elde edilen silikanında su ortamından PYb'nin uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olduğu görülmüştür. Her iki adsorban içinde küçük modifikasyonlar ile yüzey yapılarında yapılacak değişikliklerle PYb gibi katyonik yapıya sahip boyarmaddelerin su ortamından uzaklaştırılması ucuz ve kolay bir şekilde gerçekleştirilebilecektir.

Kaynakça

[1] N. T. Nguyen, S. S. Chen, N. C. Nguyen, H. T. Nguyen, H. H. Tsai, ve C. T. Chang, "Adsorption of methyl blue on mesoporous materials using rice husk ash as silica source," J Nanosci Nanotechnol, vol. 16, pp. 4108-14, Apr 2016.

[2] L. Bulgariu, L. B. Escudero, O. S. Bello, M. Iqbal, J. Nisar, K. A. Adegoke, vd., "The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review," Journal of Molecular Liquids, vol. 276, pp. 728-747, 2019.

[3] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, ve Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review," Environ Pollut, vol. 252, pp. 352-365, Sep 2019.

[4] F. Adam, J. N. Appaturi, Z. Khanam, R. Thankappan, ve M. A. M. Nawi, "Utilization of tin ve titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst ve adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous medium," Applied Surface Science, vol. 264, pp. 718-726, 2013.

[5] H. Ali, "Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review," Water, Air, & Soil Pollution, vol. 213, pp. 251-273, 2010.

[6] S. A. Jadhav, H. B. Garud, A. H. Patil, G. D. Patil, C. R. Patil, T. D. Dongale, vd., "Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water," Colloid ve Interface Science Communications, vol. 30, p. 100181, 2019.

[7] Y. C. Lee, E. J. Kim, J. W. Yang, ve H. J. Shin, "Removal of malachite green by adsorption ve precipitation using aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate," J Hazard Mater, vol. 192, pp. 62-70, Aug 15 2011.

[8] H. Ouni ve M. Dhahbi, "Spectrometric study of crystal violet in presence of polyacrylic acid ve polyethylenimine ve its removal by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration," Separation ve Purification Technology, vol. 72, pp. 340-346, 2010.

[9] W. E. Thung, S. A. Ong, L. N. Ho, Y. S. Wong, F. Ridwan, H. K. Lehl, vd., "Biodegradation of Acid Orange 7 in a combined anaerobic-aerobic up-flow membrane-less microbial fuel cell: Mechanism of biodegradation ve electron transfer," Chemical Engineering Journal, vol. 336, pp. 397-405, 2018.

[10] Z. Yang, H. Yang, Z. Jiang, T. Cai, H. Li, H. Li, vd., "Flocculation of both anionic ve cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide," J Hazard Mater, vol. 254-255, pp. 36-45, Jun 15 2013.

[11] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, ve V. J. P. Vilar, "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their

application to synthetic ve real wastewaters," Applied Catalysis B: Environmental, vol. 202, pp. 217-261, 2017.

[12] D. Clematis, G. Cerisola, ve M. Panizza, "Electrochemical oxidation of a synthetic dye using a BDD anode with a solid polymer electrolyte," Electrochemistry Communications, vol. 75, pp. 21-24, 2017.

[13] E. Sahinkaya, A. Sahin, A. Yurtsever, ve M. Kitis, "Concentrate minimization ve water recovery enhancement using pellet precipitator in a reverse osmosis process treating textile wastewater," J Environ Manage, vol. 222, pp. 420-427, Sep 15 2018.

[14] A. Srinivasan ve T. Viraraghavan, "Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review," J Environ Manage, vol. 91, pp. 1915-29, Oct 2010.

[15] A. Abedi, H. G. Taleghani, M. Ghorbani, ve H. S. Kenari, "Facile ve simple synthesis of triethylenetetramine-modified mesoporous silica adsorbent for removal of Cd(II)," Korean Journal of Chemical Engineering, vol. 36, pp. 37-47, 2018.

[16] M. Hu, X. Yan, X. Hu, R. Feng, ve M. Zhou, "Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent ve catalyst for methylene blue removal," Journal of Sol-Gel Science ve Technology, vol. 89, pp. 754-763, 2018.

[17] V. K. Gupta ve Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal--A review," J Environ Manage, vol. 90, pp. 2313-42, Jun 2009.

[18] S. S. Tahir ve N. Rauf, "Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay," Chemosphere, vol. 63, pp. 1842-8, Jun 2006.

[19] R. Ben Arfi, S. Karoui, K. Mougin, ve A. Ghorbal, "Adsorptive removal of cationic ve anionic dyes from aqueous solution by utilizing almond shell as bioadsorbent," Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, vol. 2, 2017.

[20] B. H. Hameed ve A. A. Ahmad, "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass," J Hazard Mater, vol. 164, pp. 870-5, May 30 2009.

[21] I. Anastopoulos ve G. Z. Kyzas, "Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature," Journal of Molecular Liquids, vol. 200, pp. 381-389, 2014.

[22] P. Janos, H. Buchtova, ve M. Ryznarova, "Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash," Water Res, vol. 37, pp. 4938-44, Dec 2003.

[23] S. G. Wang, Y. Ma, Y. J. Shi, ve W. X. Gong, "Defluoridation performance ve mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution," Journal of Chemical Technology & Biotechnology, vol. 84, pp. 1043-1050, 2009.

[24] M. Y. Nassar, I. S. Ahmed, ve M. A. Raya, "A facile ve tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions," Journal of Molecular Liquids, vol. 282, pp. 251-263, 2019.

[25] T. E. V. P. G. E. (TEPGE), "Tarım Ürünleri Piyasaları Çeltik", Ocak 2018.

[26] T. E. V. P. G. E. (TEPGE), "Tarım Ürünleri Piyasaları Çeltik", Ocak 2019.

[27] T. M. O. G. Müdürlüğü, "2018-Hububat sektör raporu", Ankara, 2019.

[28] Q. Guo, D. Huang, X. Kou, W. Cao, L. Li, L. Ge, vd., "Synthesis of disperse amorphous SiO_2 nanoparticles via sol–gel process," Ceramics International, vol. 43, pp. 192-196, 2017.

[29] H. Chen, L. Zhao, X. Wang, X. He, W. Fang, X. Wang, vd., "Hybrid one-dimensional nanostructure based on biomorphic porous SiO_2 through in-situ catalytic pyrolysis of rice husk," Ceramics International, vol. 41, pp. 6089-6097, 2015.

[30] Y. Liu, Y. Guo, Y. Zhu, D. An, W. Gao, Z. Wang, vd., "A sustainable route for the preparation of activated carbon ve silica from rice husk ash," J Hazard Mater, vol. 186, pp. 1314-9, Feb 28 2011.

[31] Y. Shen, "Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications," Renewable ve Sustainable Energy Reviews, vol. 80, pp. 453-466, 2017.

[32] D. An, Y. Guo, Y. Zhu, ve Z. Wang, "A green route to preparation of silica powders with rice husk ash ve waste gas," Chemical Engineering Journal, vol. 162, pp. 509-514, 2010.

[33] T. H. Liou ve C. C. Yang, "Synthesis ve surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash," Materials Science ve Engineering: B, vol. 176, pp. 521-529, 2011.

[34] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, ve H. M. Ang, "Dye ve its removal from aqueous solution by adsorption: A review," Adv Colloid Interface Sci, vol. 209, pp. 172-84, Jul 2014.

[35] N. Tara, S. I. Siddiqui, G. Rathi, S. A. Chaudhry, Inamuddin, ve A. M. Asiri, "Nano-engineered Adsorbent for the Removal of Dyes from Water: A Review," Current Analytical Chemistry, vol. 16, pp. 14-40, 2020.

[36] V. Katheresan, J. Kansedo, ve S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 6, pp. 4676-4697, 2018.

[37] S. Afroze ve T. K. Sen, "A review on heavy metal ions ve dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents," Water, Air, & Soil Pollution, vol. 229, 2018.

[38] C. Materials. Brilliant Green [Online]. Available: http://cameo.mfa.org/wiki/Brilliant_Green

[39] Wikipedia. Brilliant green (dye) [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Brilliant_green_(dye)

[40] V. S. Mane ve P. V. V. Babu, "Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust," Desalination, vol. 273, pp. 321-329, 2011.

[41] S. R. Shirsath, A. P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P. R. Gogate, ve S. H. Sonawane, "Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional ve ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study," Ultrason Sonochem, vol. 20, pp. 914-23, May 2013.

[42] Y. Kismir ve A. Z. Aroguz, "Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud," Chemical Engineering Journal, vol. 172, pp. 199-206, 2011.

[43] A. Ragab, I. Ahmed, ve D. Bader, "The removal of Brilliant Green dye from aqueous solution using nano Hydroxyapatite/Chitosan composite as a sorbent," Molecules, vol. 24, Feb 28 2019.

[44] PubChem. [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Brilliant-green

[45] S. Agarwal, V. K. Gupta, M. Ghasemi, ve J. Azimi-Amin, "Peganum harmala -L Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase," Journal of Molecular Liquids, vol. 231, pp. 296-305, 2017.

[46] N. Akter, M. A. Hossain, M. J. Hassan, M. K. Amin, M. Elias, M. M. Rahman, vd., "Amine modified tannin gel for adsorptive removal of Brilliant Green dye," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, pp. 1231-1241, 2016.

[47] M. S. U. Rehman, M. Munir, M. Ashfaq, N. Rashid, M. F. Nazar, M. Danish, vd., "Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay," Chemical Engineering Journal, vol. 228, pp. 54-62, 2013.

[48] M. P. Tavlieva, S. D. Genieva, V. G. Georgieva, ve L. T. Vlaev, "Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash," J Colloid Interface Sci, vol. 409, pp. 112-22, Nov 1 2013.

[49] N. Gupta, A. K. Kushwaha, ve M. C. Chattopadhyaya, "Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (Saraca asoca) leaf powder," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 43, pp. 604-613, 2012.

[50] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, vd., "A novel acorn based adsorbent for the removal of Brilliant Green," Desalination, vol. 281, pp. 226-233, 2011.

[51] B. K. Nvei, A. Goswami, ve M. K. Purkait, "Adsorption characteristics of Brilliant Green dye on Kaolin," J Hazard Mater, vol. 161, pp. 387-95, Jan 15 2009.

[52] V. S. Mane, I. D. Mall, ve V. C. Srivastava, "Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of Brilliant Green dye from aqueous solution," Dyes ve Pigments, vol. 73, pp. 269-278, 2007.

[53] V. S. Mane, I. Deo Mall, ve V. Chvera Srivastava, "Kinetic ve equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash," J Environ Manage, vol. 84, pp. 390-400, Sep 2007.

[54] K. Bhattacharyya, "Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder," Dyes ve Pigments, vol. 57, pp. 211-222, 2003.

[55] A. Dąbrowski, "Adsorption—from theory to practice," Advances in colloid ve interface science, vol. 93, pp. 135-224, 2001.

[56] Y.Artioli, Encyclopedia of Ecology: Elsevier, 2008.

[57] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, ve K. S. Sing, Adsorption by powders ve porous solids: principles, methodology ve applications: Academic press, 2013.

[58] Ö. Yildirim, "Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon Ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak Incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dali Fizikokimya Programi, Yildiz Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2016.

[59] A. Afzali, S. Maghsoodlou, ve B. Noroozi, "Nanoporous Polymer/Carbon Nanotube Membrane Filtration: The “How-To” Guide to Computational Methods," in Analytical Chemistry from Laboratory to Process Line, ed: Apple Academic Press, 2018, pp. 99-150.

[60] M. M. Mohamed, "Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk," J Colloid Interface Sci, vol. 272, pp. 28-34, Apr 1 2004.

[61] T. Islam, J. Liu, G. Shen, T. Ye, ve C. Peng, "Synthesis of Chemically Modified Carbon Embedded Silica ve Zeolite from Rice Husk to Adsorb Crystal Violet Dye from Aqueous Solution," Applied Ecology ve Environmental Research, vol. 16, pp. 3955-3967, 2018.

[62] B. A. Shah ve C. B. Mistry, "Solid Phase Extraction of Phenol on Zeolitic Material: Batch Sorption ve Column Dynamics," Separation Science ve Technology, vol. 48, pp. 1717-1728, 2013.

[63] Rahman, Muttakin, Pal, Shafiullah, ve Saha, "A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms," Energies, vol. 12, p. 4565, 2019.

[64] P. Gauden, A. Terzyk, P. Kowalczyk, G. Aranovich, M. Donohue, M. Ćwiertnia, vd., "Giles' classification of solute adsorption isotherms for binary non-electrolyte solutions via lattice DFT supported by experimental sorption data from aqueous solutions on carbonaceous materials," 2008.

[65] K. Y. Foo ve B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," Chemical Engineering Journal, vol. 156, pp. 2-10, 2010.

[66] Z. Zhang, L. Moghaddam, I. M. O'Hara, ve W. O. S. Doherty, "Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse," Chemical Engineering Journal, vol. 178, pp. 122-128, 2011.

[67] Q. Hu ve Z. Zhang, "Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis," Journal of Molecular Liquids, vol. 277, pp. 646-648, 2019.

[68] O. Tepe, "Adsorption of Remazol Brillant Green 6B (RBG 6B) on chitin: Process optimization using response surface methodology," Global NEST Journal, vol. 20, pp. 257-268, 2018.

[69] L. Eskvearian, M. Arami, ve E. Pajootan, "Evaluation of Adsorption Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes Modified by a Poly(propylene imine) Dendrimer in Single ve Multiple Dye Solutions: Isotherms, Kinetics, ve Thermodynamics," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 59, pp. 444-454, 2014.

[70] S. Sen Gupta ve K. G. Bhattacharyya, "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review," Adv Colloid Interface Sci, vol. 162, pp. 39-58, Feb 17 2011.

[71] R. Dutta, T. V. Nagarjuna, S. A. Mveavgane, ve J. D. Ekhe, "Ultrafast removal of cationic dye using agrowaste-derived mesoporous adsorbent," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 53, pp. 18558-18567, 2014.

[72] L. Ding, B. Zou, W. Gao, Q. Liu, Z. Wang, Y. Guo, vd., "Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon," Colloids ve Surfaces A: Physicochemical ve Engineering Aspects, vol. 446, pp. 1-7, 2014.

[73] B. İleri, "Ultrases Prosesi ile Modifiye Edilen Uçucu Kül Kullanılarak Metil Kırmızısı Boyasının Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi," Deu Muhendislik Fakultesi Fen ve Muhendislik, vol. 21, pp. 25-40, 2019.

[74] S. Y. Eynur, "Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kirmizisinin Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dali Fizikokimya Programi, Yildiz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016.

[75] E. Demir ve H. Yalçin, "Adsorbentler: sınıfandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler," Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, vol. 7, pp. 70-79, 2014.

[76] X. Liu, X. Chen, L. Yang, H. Chen, Y. Tian, ve Z. Wang, "A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash," Research on Chemical Intermediates, vol. 42, pp. 893-913, 2015.

[77] H. Chen, W. Wang, J. C. Martin, A. J. Oliphant, P. A. Doerr, J. F. Xu, vd., "Extraction of Lignocellulose ve Synthesis of Porous Silica Nanoparticles

from Rice Husks: A Comprehensive Utilization of Rice Husk Biomass," ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 1, pp. 254-259, 2012.

[78] B. O. Juliano, Rice in human nutrition: Int. Rice Res. Inst., 1993.

[79] E. Menya, P. W. Olupot, H. Storz, M. Lubwama, ve Y. Kiros, "Production ve performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review," Chemical Engineering Research ve Design, vol. 129, pp. 271-296, 2018.

[80] J. Prasara-A ve S. H. Gheewala, "Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review," Journal of Cleaner Production, vol. 167, pp. 1020-1028, 2017.

[81] S. Gu, J. Zhou, C. Yu, Z. Luo, Q. Wang, ve Z. Shi, "A novel two-staged thermal synthesis method of generating nanosilica from rice husk via pre-pyrolysis combined with calcination," Industrial Crops ve Products, vol. 65, pp. 1-6, 2015.

[82] S. Prabha, D. Durgalakshmi, P. Aruna, ve S. Ganesan, "Influence of the parameters in the preparation of silica nanoparticles from biomass ve chemical silica precursors towards bioimaging application," Vacuum, vol. 160, pp. 181-188, 2019.

[83] V. Vaibhav, U. Vijayalakshmi, ve S. M. Roopan, "Agricultural waste as a source for the production of silica nanoparticles," Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, vol. 139, pp. 515-20, Mar 15 2015.

[84] c. libretexts. How an FTIR Spectrometer Operates [Online]. Available: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_ve_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_ve_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates

[85] T. A. E. Kurumu. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) Nasıl Çalışır? Ne İşe Yarar? [Online]. Available: https://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html

[86] A. Paar. BET Theory [Online]. Available: https://wiki.anton-paar.com/tr-tr/bet-teorisi/

[87] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, ve B. K. Mishra, "Adsorption of organic molecules on silica surface," Adv Colloid Interface Sci, vol. 121, pp. 77-110, Sep 13 2006.

[88] N. S. C. Zulkifli, I. Ab Rahman, D. Mohamad, ve A. Husein, "A green sol–gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler," Ceramics International, vol. 39, pp. 4559-4567, 2013.

[89] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, ve P. Kushwaha, "Adsorption thermodynamics, kinetics ve isosteric heat of adsorption of malachite green

onto chemically modified rice husk," Desalination, vol. 265, pp. 159-168, 2011.

[90] I. Anastopoulos, A. Hosseini-Bveegharaei, J. Fu, A. C. Mitropoulos, ve G. Z. Kyzas, "Use of nanoparticles for dye adsorption," Journal of Dispersion Science ve Technology, vol. 39, pp. 836-847, 2018.

[91] R. Chang, Chemistry: Thermodynamic. Boston: McGraw-Hill, 1998.

[92] A. F. Hassan, A. M. Abdelghny, H. Elhadidy, ve A. M. Youssef, "Synthesis and characterization of high surface area nanosilica from rice husk ash by surfactant-free sol–gel method," J Sol-Gel Sci Technol, vol. 69, pp. 465–472, 2014.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: ozge.salihoglu.04@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. Salihoğlu, Ö., San, N., (2019), "Doğal Atık Pirinç Kabuğu Kullanılarak Su Ortamından Boyarmadde Uzaklaştırılmasının Fizikokimyasal Olarak İncelenmesi", 31. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül 2019, İstanbul, Türkiye.