



## RODAMİN 6G BOYARMADESİNİN PİRİNÇ KABUKLARI ÜZERİNE ADSORPSİYONU

Duygu ÖZDEŞ, Ali GÜNDOĞDU, Volkan Numan BULUT, Celal DURAN\*, Hasan Basri ŞENTÜRK

\*Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Trabzon cduran@ktu.edu.tr

Geliş Tarihi: 03.07.2009

Kabul Tarihi: 07.10.2009

### ÖZET

Bu çalışmanın amacı; endüstride yaygın olarak kullanılan katyonik bir boyarmadde olan Rodamin 6G (R6G)'nin sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında doğal pirinç kabuklarının adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle yürütülmüş olup, adsorpsiyon üzerine pH, denge süresi, başlangıç R6G konsantrasyonu, adsorban miktarı, iyonik şiddet ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon hızının ikinci mertebeden hız ifadesine uyduğu ve R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. Termodinamik verilerden; 10 ile 40°C sıcaklık aralığında adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir işlem olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, R6G'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında pirinç kabuklarının etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Boyarmadde, Rodamin 6G, Pirinç kabuğu

## ADSORPTION OF RHODAMINE 6G DYESTUFF ONTO RICE HUSKS

### ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the potential usage of natural rice husks as an adsorbent in removal of a cationic dyestuff, Rhodamine 6G (R6G), which is commonly used in industrial applications, from waters and waste waters. The adsorption experiments were carried out by batch technique and the influences of several experimental parameters including pH, contact time, initial R6G concentration, amount of adsorbent, ionic strength, and temperature upon the adsorption process were evaluated. The kinetics of adsorption followed by pseudo-second-order kinetic model and adsorption of R6G onto rice husks was well fitted with the Freundlich isotherm model. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption of R6G onto rice husks was spontaneous and exothermic in the temperature range of 0–40°C. The results of this study demonstrated that the rice husks can be used as an effective adsorbent for removal of R6G from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, Dyestuff, Rhodamine 6G, Rice husk

### 1. GİRİŞ

Organik kökenli çevresel kirliliğe yol açan kirleticilerin başında boyarmaddeler gelmektedir. Boyarmaddelerin çoğu toksik etki göstermekte olup doğrudan temas edilmesi halinde ise deride tahriş, kanser, mutasyon ve bazı alerjik durumların meydana gelmesine neden olur [1]. Tekstil, kozmetik, boya, kağıt, deri, gıda ve plastik endüstrisi gibi pek çok tesisin çevreye saldırdığı atık suların neden olduğu organik (proteinler, karbonhidratlar, yağ, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), inorganik (krom, çinko, kurşun, nikel, bakır, arsenik, civa, antimon, kadmiyum vb.) ve çeşitli boyar madde kirlilikleri insan sağlığını ve ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkilemektedir. Yaklaşık olarak 10.000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında yılda  $7 \times 10^5$  ton boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyarmaddelerin de yaklaşık %10-15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir [2,3]. Bu renkli atıklar, akarsu, göl ve denizlere özellikle de yüzey sularında yer

altı su sistemlerine karışarak içme sularını kirletmektedir. Bu nedenle, insan sağlığını ve çevreyi korumak amacıyla boyarmaddelerin sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Boyarmaddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla; adsorpsiyon, ters ozmoz, çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, vs. yöntemler geliştirilmiştir. Uygun bir adsorban kullanımıyla uygulanan adsorpsiyon tekniği; düşük maliyeti, yüksek seçiciliği ve kolay uygulanabilirliği açısından en etkili ve verimli yöntemlerden biri olarak görülmektedir [4]. Adsorban olarak kullanılacak olan maddeler; zehirli olmamalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı, adsorbatlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmamalı, geniş yüzey alanına sahip olmalı, suda çözünmemeli ve bilimsel olarak kullanılabilirliği kanıtlanmış olmalıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan adsorbanlardan biri aktif karbon olmasına rağmen, yüksek ekonomik değere sahip olması ve geri kazanımındaki zorluklar kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle boyarmadde kirliliklerinin giderilmesinde tarımsal atıkların kullanımı son yıllarda yaygın hale gelmiştir [5-7].

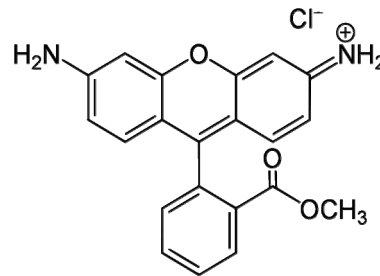
Bu çalışmada; tekstil, kağıt ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan ve sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde bile toksik etkilere sahip olan katyonik bir boyarmadde R6G kullanılmıştır. Adsorban olarak da, ucuz ve kolay elde edilebilen, endüstriyel değeri olmayan pirinç kabukları kullanılmıştır. R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonu; pH, denge süresi, başlangıç R6G konsantrasyonu, adsorban miktarı, iyonik şiddet ve sıcaklığın etkisi gibi çeşitli analitiksel değişkenler açısından araştırılmış ve yorumlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan pirinç kabukları Yusufeli'nden (Artvin-TÜRKİYE) temin edilmiştir. Kullanılmadan önce yüzeyindeki kirliliklerin giderilebilmesi için saf suyla birkaç kez yıkanıp, 40°C'de etüvde 3 gün süreyle kurutulmuş ve sonra 0.15 mm tanecik büyüklüğüne kadar öğütülerek deneylerde kullanılmak üzere cam şişelerde saklanmıştır. Pirinç kabukları, bu işlemlerden başka hiçbir fiziksel veya kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. Bu durum ucuz olan adsorpsiyon işleminin maliyetini daha da azaltmıştır.

Adsorbat olarak kullanılan R6G, kimyasal formülü;  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , mol kütlesi; 479.02 g mol<sup>-1</sup> ve maksimum absorptans değeri ( $\lambda_{maks}$ ); 547 nm olan suda çözünebilir katyonik bir boyarmaddedir. R6G'nin molekül yapısı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. R6G'nin molekül yapısı

### 2.2. Metot

Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt, Germany) ve Fluka (Buchs, Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri kesikli (batch) sistemle yürütülmüş olup deneyler için; 10 mL hacminde, 100–1050 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında bir seri R6G çözeltisi, pH değerleri 0.1 M NaOH veya HCl çözeltileriyle 7.0'ye ayarlandıktan sonra, 1-25 g L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki pirinç kabuğu süspansiyonlarıyla mekanik çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH) 400 rpm hızda dengeye ulaşmaya kadar (30 dakika) çalkalanmış ve süzöldükten sonra süzöntüde kalan R6G konsantrasyonu, UV spektrofotometresiyle (Unicam UV-2 Spectrophotometer), 547 nm dalga boyunda analiz edilerek

belirlenmiştir. Her test 3 kez tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Pirinç kabuklarının adsorpladığı R6G miktarı ve konsantrasyonu aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m_s} \quad (1)$$

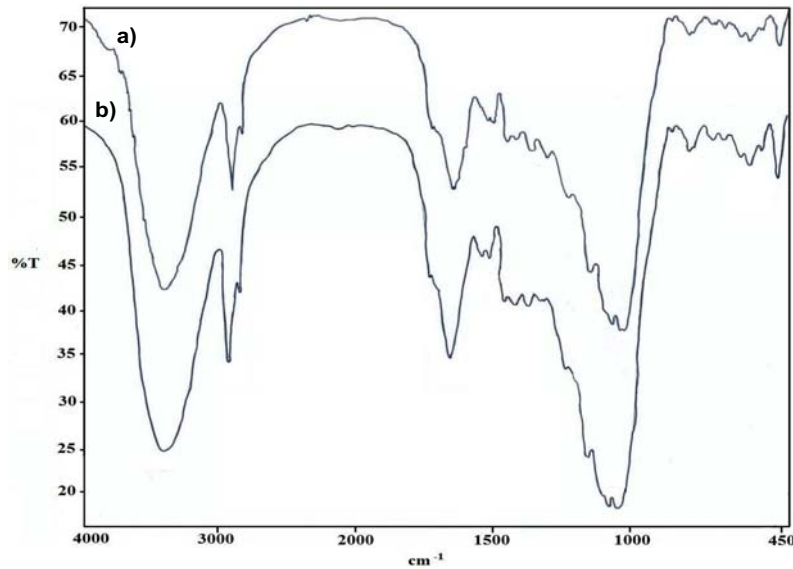
$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ); gram pirinç kabuğu başına adsorplanan R6G miktarı,  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ); R6G çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ); dengede sulu çözeltide kalan R6G konsantrasyonu,  $V$  (L); çözeltinin hacmi,  $m_s$  (g); pirinç kabukları miktarıdır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

Pirinç kabuğu ve R6G adsorplamış pirinç kabuğunun yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi ve adsorpsiyondan sonra kimyasal yapıda meydana gelebilecek olan değişmelerin gözlenebilmesi için FTIR spektrumları alınmıştır (Perkin Elmer 1600 FTIR Spektrometer).

Pirinç kabuğu ve R6G adsorplamış pirinç kabuklarına ait FTIR spektrumu Şekil 2(a) ve 2(b)'de verilmiştir. Adsorpsiyondan sonra pirinç kabuklarının yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların yapısı kayda değer ölçüde değişmemekle birlikte absorpsiyon geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür.  $3400 \text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pikler silanol (Si-OH) grupları ve silika yüzeylerinde adsorplanmış olan sudan (HO-H) kaynaklanan O-H gerilim pikleri ve  $1650 \text{ cm}^{-1}$ 'de H-O-H bükülme pikleri görülmektedir.  $2920$  ve  $2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bantlar metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri ile ilgilidir.  $1420 \text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pik  $-\text{NO}_2$ ,  $1050 \text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pik ise Si-O gruplarından kaynaklanan gerilim pikleri olduğu düşünülmektedir [8].

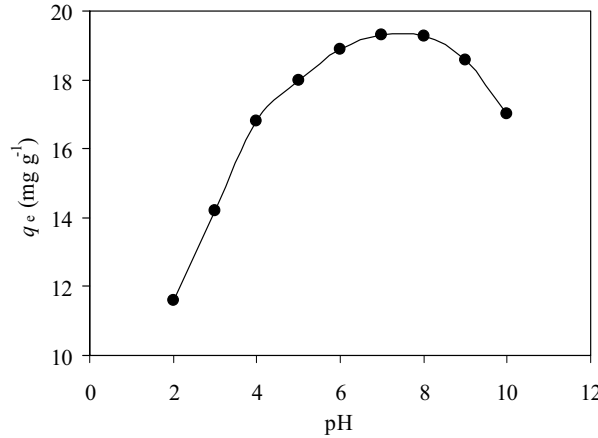


Şekil 2.a) Pirinç kabuklarına b) R6G adsorplamış pirinç kabuklarına ait FTIR spektrumu

#### 3.2. Başlangıç pH Etkisi

Pirinç kabuklarının yüzey yükü ve R6G'nin iyonlaşma derecesi sulu çözeltinin pH değerinden etkilenebileceği için adsorpsiyon üzerine pH etkisi incelenmesi gereken önemli bir parametredir. Başlangıç pH'ındaki artış, dengedeki R6G adsorpsiyonunu artırmış ancak belli bir pH artışından sonra adsorpsiyon verimi azalmıştır (Şekil 3). Kuvvetli asidik ortamlarda adsorbanların yüzeyleri  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları derişimi bakımından daha yoğundur. Bu nedenle  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları ile aynı yüke sahip olan R6G katyonları arasındaki elektrostatik itme adsorpsiyon verimini

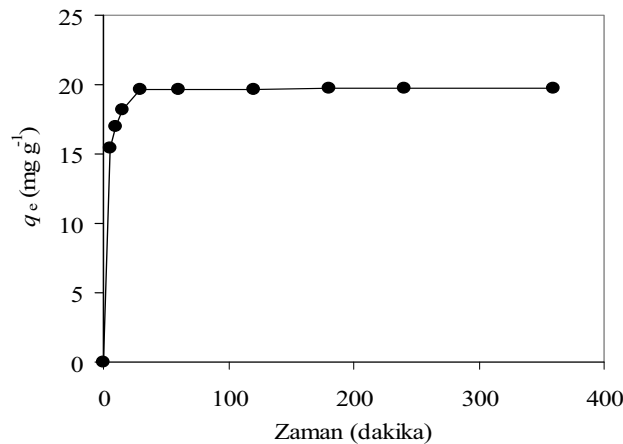
azaltmaktadır. Ortamın pH'nın artırılmasıyla adsorban yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu azalırken, negatif yük yoğunluğu ( $\text{OH}^-$  iyonlarından dolayı) artmaktadır. Dolayısıyla R6G katyonları ile pirinç kabuğu yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı R6G'nin yüzeye tutunma olasılığı artmaktadır [9]. pH 8'den sonra adsorpsiyon verimindeki azalma ise kuvvetli bazik ortamlarda R6G'nin kimyasal yapısında meydana gelen değişimlerden ve pirinç kabuğu yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerindeki olası deformasyonlardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Sonraki çalışma parametreleri için optimum pH 7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Başlangıç pH'nın etkisi (Başlangıç R6G kons.:100 mg L<sup>-1</sup>, pirinç kabukları kons.:5.0 g L<sup>-1</sup>)

### 3.3. Denge Süresinin Optimizasyonu

Maksimum R6G adsorpsiyonu için gerekli olan denge süresini tespit edebilmek için; başlangıç konsantrasyonları 100 mg L<sup>-1</sup> olan bir seri R6G çözeltisi (pH 7.0), 5.0 g L<sup>-1</sup> pirinç kabuğu süspansiyonlarıyla, 1-480 dakika zaman aralığında farklı çalkalama sürelerinde muamele edilmiştir. Sonuçlar; R6G adsorpsiyonunun 3 aşamada gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 4). İlk aşamada (1-5 dakika zaman aralığında), pirinç kabuğu yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin açık olmasından dolayı adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Bu aşamada R6G'nin fiziksel adsorpsiyonla (fizisorpsiyon) pirinç kabukları yüzeyine tutunduğu söylenebilir. Takip eden daha yavaş adsorpsiyon (5-15 dakika zaman aralığında), R6G'nin pirinç kabuğunun gözenek içlerine doğru difüzyonunun gerçekleştiğine işaret etmektedir. Son aşamada (15-480 dakika zaman aralığında) ise adsorpsiyon yüzeylerinin doygunluğa ulaşması sonucu adsorpsiyon hızında kayda değer bir değişme gözlenmemiştir. Bu nedenle R6G'nin pirinç kabukları yüzeyine adsorpsiyonu için gerekli olan denge süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Denge süresinin optimizasyonu (Başlangıç R6G kons.: 100 mg L<sup>-1</sup>, pH: 7.0, pirinç kabukları kons.: 5.0 g L<sup>-1</sup>)

### 3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak incelenmiştir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [10];

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ); sırasıyla dengede ve herhangi bir  $t$  anında adsorplanan adsorbat miktarı,  $k_1$  ( $\text{dak}^{-1}$ ); birinci mertebeden hız sabitidir.

İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [11];

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$ ); ikinci mertebeden hız sabitidir.

Parçacık içi difüzyon modeli ise [12];

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \quad (4)$$

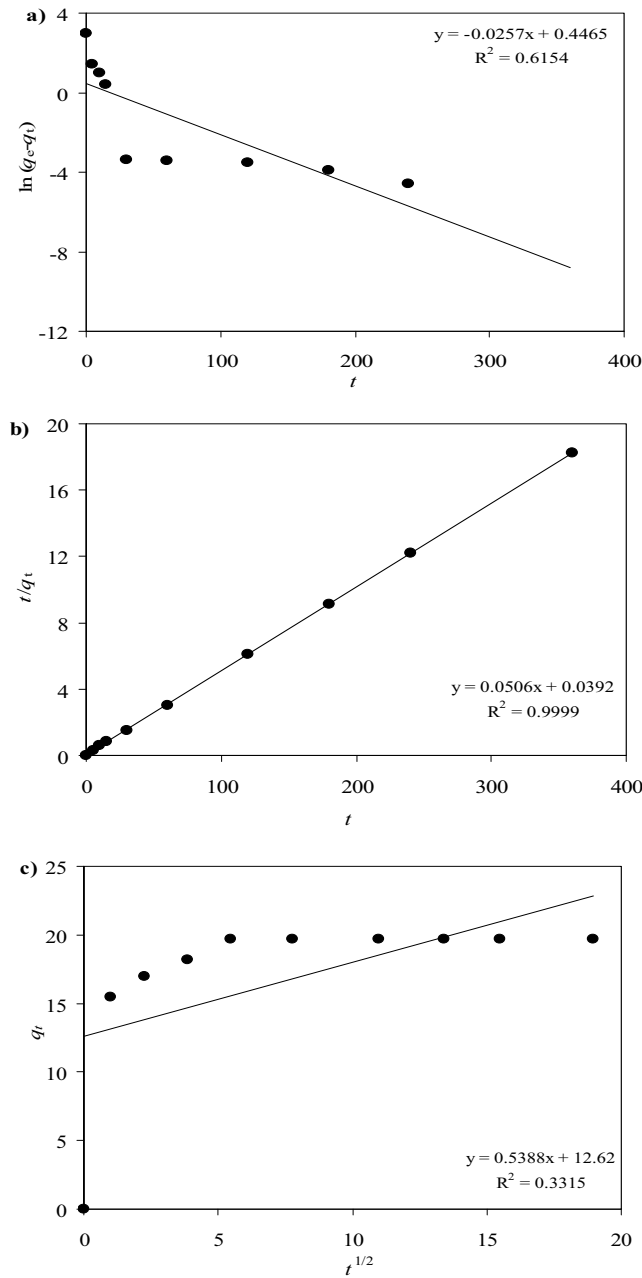
şeklinde ifade edilmektedir.  $k_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1/2}$ ) parçacık içi difüzyon modelinin hız sabitidir.

Birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabitleri ( $k_1$ ) ve dengede adsorplanan R6G ( $q_{e \text{ hes}}$ ) miktarlarının tespit edilebilmesi için  $t$ 'ye karşılık  $\ln(q_e - q_t)$  grafiği çizilmiş (Şekil 5a), çizilen grafiğin eğiminden  $k_1$  değeri ve ordinat eksenini kesim noktasından  $q_{e \text{ hes}}$  değerleri hesaplanmıştır (Tablo 1). Grafikten elde edilen  $q_{e \text{ hes}}$  değeri ile deneysel olarak bulunan  $q_{e \text{ den}}$  değerleri birbirlerinden oldukça farklı olup, korelasyon katsayısı 0.615 olarak bulunmuştur. İkinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabiti ( $k_2$ ) ve dengede adsorplanan R6G ( $q_{e \text{ hes}}$ ) miktarı,  $t$ 'ye karşılık  $t/q_t$  grafiği çizilerek (Şekil 5b), sırasıyla, grafiğin eğiminden ve ordinat eksenini kesim noktasından tespit edilmiştir. (Tablo 1). Korelasyon katsayısı oldukça yüksek olup ( $R^2 > 0.99$ ), grafikten elde edilen  $q_{e \text{ hes}}$  değeri, deneysel olarak hesaplanan  $q_{e \text{ den}}$  değeriyle uyum halindedir. Ayrıca parçacık içi difüzyon modeli hız sabiti ( $k_{id}$ ) ve  $C$  sabitinin tespit edilebilmesi için  $t^{1/2}$ 'ye karşılık  $q_t$  grafiği çizilmiştir (Şekil 5c). Grafiğin eğiminden  $k_{id}$  değerleri ve ordinat eksenini kesim noktasından  $C$  değerleri hesaplanmış ve sonuçlar ilgili korelasyon katsayısı değerleriyle Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Kinetik Parametreler

$q_{e \text{ den}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Birinci mertebeden kinetik			İkinci mertebeden kinetik		Parçacık içi difüzyon modeli			
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e \text{ hes}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_{e \text{ hes}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{id}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
19.72	-0.0257	1.563	0.6150	0.065	19.76	0.9999	0.54	12.62	0.331

\*\*\*\*tablodaki değerleri 4 anlamlı yapalım



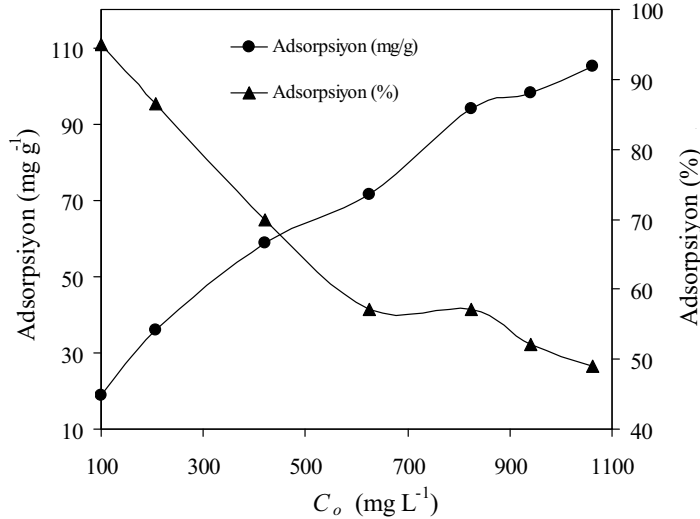
Şekil 5. a) Birinci mertebeden kinetik model b) İkinci mertebeden kinetik model c) Parçacık içi difüzyon modeli

Kinetik çalışma sonuçlarına göre; R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyon kinetiğinin oldukça yüksek bir korelasyon katsayısıyla ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

### 3.5. Başlangıç R6G Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon üzerine başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisini araştırmak için; 100-1050 mg L<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyon aralığındaki bir seri R6G çözeltisi, 5.0 g L<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki pirinç kabuğu süspansiyonuyla 30 dakika süreyle muamele edilmiş ve dengeye ulaştıktan sonra her bir sistemde çözeltide kalan R6G konsantrasyonları ölçülmüştür. Başlangıç R6G konsantrasyonu 100 mg L<sup>-1</sup>'den 1050 mg L<sup>-1</sup>'ye artırıldığında, adsorpsiyon verimi 19.0 mg g<sup>-1</sup>'den 105.0 mg g<sup>-1</sup>'a artarken, adsorpsiyon yüzdesi %95'ten %49'a azalmıştır

(Şekil 6). Sabit pirinç kabuğu konsantrasyonunda, başlangıç R6G konsantrasyonunun artışı, gram adsorban başına daha fazla R6G adsorplanmasına neden olur (adsorpsiyon için itici bir güç olarak konsantrasyon gradientinin oluşmasına neden olduğu için). Ancak pirinç kabuğu yüzeyindeki aktif bölgelerin yüksek R6G konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa ulaşmasından dolayı adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır [3].



Şekil 6. Başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisi (Pirinç kabuğu kons.: 5.0 g L<sup>-1</sup>, çalkalama süresi: 30 dakika)

### 3.6. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon prosesinin izoterm analizi, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelenmiştir.

Langmuir izoterm modeline göre; adsorban yüzeyi homojen bir yapıya sahip olup, her bir adsorpsiyon merkezine yalnızca bir molekül adsorplanabilmekte ve adsorplanmış moleküller arasında hiçbir etkileşim olmamaktadır [13]. Langmuir izoterm modelinin lineer şekli aşağıdaki gibidir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \quad (5)$$

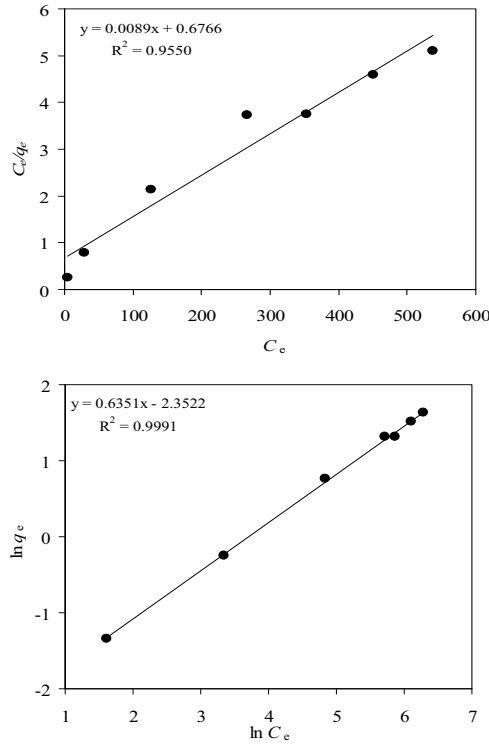
$q_e$  (mg g<sup>-1</sup>); birim adsorban başına adsorplanmış adsorbat miktarı,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>); dengede çözeltide kalan adsorbat miktarı,  $q_{max}$  (mg g<sup>-1</sup>); maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $b$  (L mg<sup>-1</sup>); adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir.

Freundlich izoterm modeline göre; bir adsorbanın yüzeyinde bulunan bütün adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır [14]. Freundlich izoterm modelinin lineer şekli aşağıdaki gibidir;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

$K_f$  (mg g<sup>-1</sup>) adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili,  $n$  ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabitlerdir.  $n$  değerinin 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu ifade eder.

Langmuir izoterm sabitleri olan  $q_{max}$  ve  $b$  değerleri  $C_e$ 'ye karşılık  $C_e/q_e$  grafiğinin çizilmesiyle tespit edilmiştir (Şekil 7a). Bu grafiğin eğiminden pirinç kabuklarının maksimum R6G adsorplama kapasitesi ( $q_{max}$ ) 112.36 mg g<sup>-1</sup> olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise  $b$  değeri 0.013 L mg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur ( $R^2=0.955$ ). Freundlich izoterm sabitleri olan  $K_f$  ve  $n$  değerleri  $\ln C_e$ 'ye karşılık  $\ln q_e$  grafiğinin çizilmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 7b). Bu grafiğin eğiminden  $K_f$  değeri 0.095 mg g<sup>-1</sup> olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise  $n$  değeri 1.575 olarak bulunmuştur ( $R^2=0.999$ ).

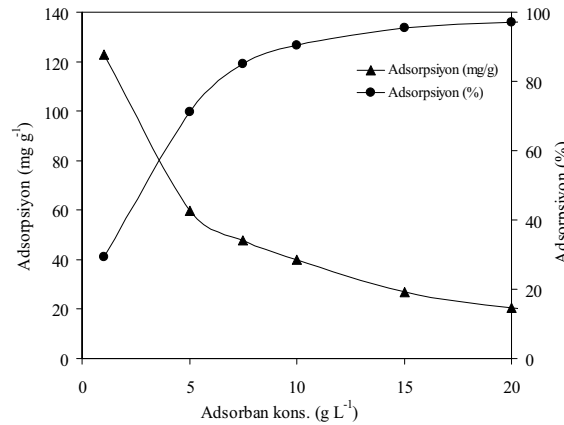


Şekil 7. Uygulanan izoterm modelleri a) Langmuir izoterm modeli b) Freundlich izoterm modeli

Elde edilen verilerden; R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonunun, Langmuir izoterm modelinden daha çok oldukça yüksek bir korelasyon katsayısıyla Freundlich izoterm modeliyle uyum sağladığı, dolayısıyla pirinç kabukları yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin heterojen bir dağılıma sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

### 3.7. Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorban konsantrasyonu  $1 \text{ g L}^{-1}$ 'den  $25 \text{ g L}^{-1}$ 'ye artırıldığında, adsorpsiyon kapasitesi  $123.0 \text{ mg g}^{-1}$ 'den  $16.4 \text{ mg g}^{-1}$ 'a azalırken, adsorpsiyon yüzdesi % 23.4'ten % 98.0'a yükselmiştir (Şekil 8). Adsorban konsantrasyonu arttıkça, aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması sonucu daha fazla R6G adsorplanacağından, adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Ancak, sabit R6G konsantrasyonunda, adsorban konsantrasyonunun artması doymamış adsorpsiyon yüzeylerinin oluşmasına neden olacağından gram adsorban başına adsorplanan R6G miktarı azalmaktadır [15].

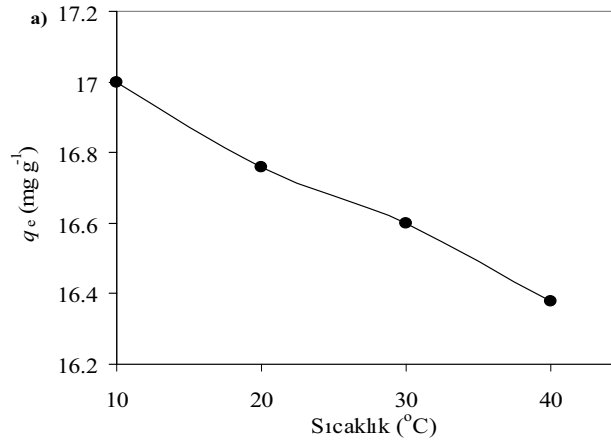


Şekil 8. Adsorban konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç R6G kons.:  $420 \text{ mg L}^{-1}$ , pH:7.0, çalkalama süresi: 30 dakika)



### 3.8. Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için adsorpsiyon deneyleri 10-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 10 °C'den 40 °C'ye artırıldığında, adsorpsiyon verimi 17.0 mg g<sup>-1</sup>'den 16.3 mg g<sup>-1</sup>'a azalması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir işlem olduğunu dolayısıyla R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda daha uygun olduğunu göstermiştir (Şekil 9). Pirinç kabukları yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri ile R6G arasındaki etkileşimler çoğunlukla Van der Waals kuvvetleriyle meydana geldiğinden, sıcaklık artırıldığında bu kuvvetlerin zayıflaması sonucu adsorpsiyon verimi azalmaktadır.



Şekil 9. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi (Başlangıç R6G kons.: 100 mg L<sup>-1</sup>, pH: 7.0, pirinç kabukları kons.: 5.0 g L<sup>-1</sup>)

### 3.9. Termodinamik Parametreler

Termodinamik parametreler olan Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ )'nin incelenmesi R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonunun uygulanabilirliği ve kendiliğinden gerçekleşebilirliğine karar verebilmek açısından önemlidir.  $\Delta G^\circ$  değeri aşağıdaki eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanabilir [16];

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$R$  (8.314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>); gaz sabiti,  $T$  (Kelvin); sıcaklık,  $K_d$  ise dağılım katsayısı olup aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır:

$$K_d = q_e / C_e \quad (8)$$

$q_e$  (mg L<sup>-1</sup>) ve  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) sırasıyla; dengede pirinç kabukları yüzeyine adsorplanmış olan ve çözeltide kalan R6G konsantrasyonlarıdır.

Entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ )'nin incelenmesi için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılır;

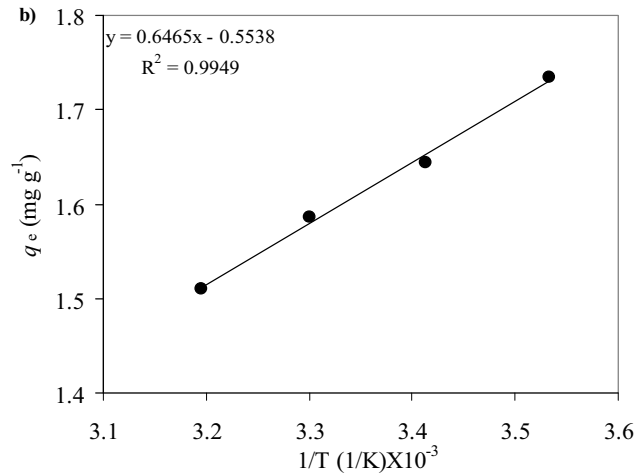
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Eşitlik 7 ve 9'un düzenlenmesiyle;

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

eşitliği elde edilir.

Termodinamik parametrelerden  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri,  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln K_d$  grafiği çizilerek, sırasıyla grafiğin eğiminden ve ordinatı kestiği noktadan hesaplanmış ve  $-5.38 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $-4.56 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Şekil 10).

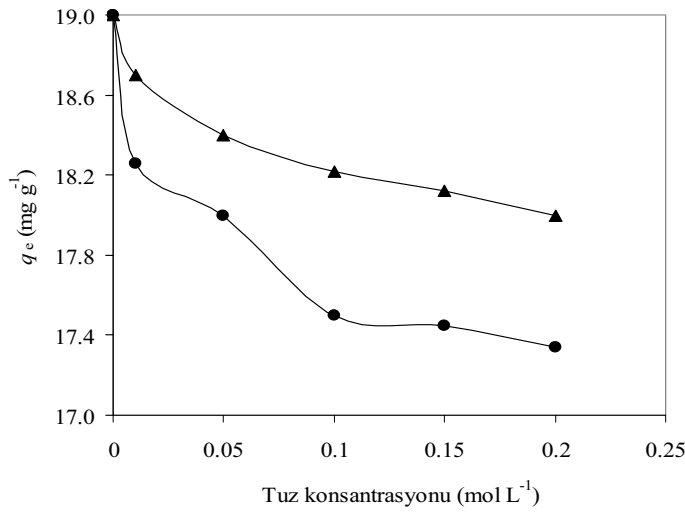


Şekil 10. Termodinamik parametreler için  $1/T-\ln K_d$  grafiği

Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir işlem olduğunu göstermiş olup bu sonuç sıcaklık arttıkça R6G adsorpsiyonunun azalmış olmasıyla desteklenmiştir.  $\Delta S^\circ$  değerinin negatif oluşu ise sistemin düzensizliğinin azalmasıyla açıklanabilir.  $\Delta G^\circ$  değerleri 10, 20, 30 ve 40 °C sıcaklık değerleri için sırasıyla; -4.08, -4.00, -3.99 ve -3.93  $\text{kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi serbest enerji değişimi çalışılan her sıcaklıkta sıfırdan küçük değere sahip olmakta ancak mutlak değer sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Bu durum çalışılan sıcaklık aralığında R6G'nin pirinç kabukları yüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen istemli bir olay olduğunu ancak sıcaklık arttıkça adsorpsiyon prosesinin istemliliğinin azaldığını göstermektedir.

### 3.10. İyonik Şiddetin Etkisi

Boyarmaddelerin adsorpsiyonu çözelti ortamında bulunabilecek elektrolitlerden etkilenebileceğinden, R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla;  $100 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyonundaki R6G çözeltileri ve  $5.0 \text{ g L}^{-1}$  derişimindeki pirinç kabuğu süspansiyonları, 0.01 ile 0.2 M konsantrasyon aralığındaki KCl ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltileriyle muamele edilmiştir. Ortama hiç tuz ilave edilmeden adsorpsiyon verimi  $19.0 \text{ mg g}^{-1}$  iken, 0.2 M KCl varlığında  $17.3 \text{ mg g}^{-1}$ 'a ve 0.2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  varlığında  $18.0 \text{ mg g}^{-1}$ 'a azalmıştır (Şekil 11). İyonik şiddetin, adsorpsiyona iki önemli zıt etkisi vardır. Bunlardan birincisinde tuz, adsorban ile boyarmadde arasına girerek boyarmadde ile adsorban arasındaki etkileşimi zayıflatmakta, dolayısıyla adsorpsiyon veriminde azalma olmaktadır. İkincisinde ise tuz, boyarmadde moleküllerinin ayrışma derecesini artırmakta ve bu iyonlaşma sonucunda adsorban ile boyarmaddenin etkileşimi artmakta, böylece adsorpsiyon veriminde bir artış olur. İyonik şiddetin adsorpsiyona net etkisi, bu iki etkiden hangisinin diğerine göre daha baskın olmasına bağlıdır. Bu çalışmada iyonik şiddetin, R6G ile pirinç kabukları arasındaki etkileşimi zayıflatarak adsorpsiyon verimini azalttığı gözlenmiştir.



Şekil 11. İyonik şiddetin etkisi (Başlangıç R6G kons.: 100 mg L<sup>-1</sup>, pH: 7.0, pirinç kabukları kons.: 5.0 g L<sup>-1</sup>)

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada toksik boyarmaddelerden olan R6G'nin, sulu ortamda pirinç kabuklarına adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilirliği incelenmiştir. Sonuçlardan; adsorpsiyonun pH'ya bağlı olduğu ve maksimum adsorpsiyonun pH 7.0'de gerçekleştiği, maksimum R6G adsorpsiyonu için gerekli olan denge süresinin 30 dakika olduğu tespit edilmiş olup kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmüştür. Pirinç kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak 112.4 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. İzoterm çalışmaları sonucunda R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonunun, Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi, pirinç kabukları konsantrasyonunun ve iyonik şiddetin artmasıyla azalmasına rağmen, başlangıç R6G konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiştir. Termodinamik çalışmalar; adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen, ekzotermik bir işlem olduğunu ortaya koymuştur.

Elde edilen deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde pirinç kabuklarının R6G adsorpsiyonu için uygun bir adsorban olduğu görülmüştür. Pirinç kabukları gibi doğal atıkların böyle bir amaç doğrultusunda değerlendirilebilmesi, hem bu atığı üreten kuruluşu mali bir yükten kurtaracak hem de atığa endüstriyel bir önem kazandırabilecektir. Pirinç kabuklarının kolay bulunabilen, bol ve ucuz bir adsorban olması rejenerasyon sorununu da ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon deneylerinde kullanılan pirinç kabuklarının hiçbir fiziksel veya kimyasal ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılması maliyeti daha da azaltacaktır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., "Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull", J. Hazard. Mater., 155:601–609 (2008).
- [2] Kertmen, M., Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniv. Fen Bilm. Ens., Kahramanmaraş, (2006).
- [3] Papić, S., Koprivanac, N., Božić, A.L., Meteš, A., "Removal of some reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process", Dyes Pigments, 62: 291-298 (2004).

- [4] King, P., Rakesh, N., Beenalahari, S., Kumar, Y. P., Prasad, V.S.R.K., “Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies”, J. Hazard. Mater., 142:340-347 (2007).
- [5] Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., “Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels”, J. Hazard. Mater., 154:639–648 (2008).
- [6] Hameed, B.H., Hakimi, H., “Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions”, Biochem. Eng. J., 39:338-343 (2008).
- [7] Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J., “Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree’s leaves”, J. Hazard. Mater., 141:156–162 (2007).
- [8] Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., Lataye, D. H., “Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye,” J. Environ. Manag., 90:710-720 (2009).
- [9] Sadhasivam, S., Savitha, S., Swaminathan, K., “Exploitation of *Trichoderma harzianum* mycelial waste for the removal of Rhodamine 6G from aqueous solution”, J. Environ. Manage., 85:155-161 (2007).
- [10] Lagergren, S., “About the theory of so-called adsorption of soluble substance”, Kung. Sven. Vetén. Hand., 24, 1–39 (1898).
- [11] Ho, Y.S., McKay, G., “Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood”, J. Environ. Sci. Health Part B: Process Saf. Environ. Prot., 76:183-191 (1998).
- [12] Weber Jr, W.J., Morriss, J.C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89:31-60 (1963).
- [13] Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, J. Am. Chem. Soc., 40:1361-1403 (1918).
- [15] Freundlich, H.M.F., “Über die adsorption in lösungen”, Ind. Eng. Chem. Fundam., 57:385-470 (1906).
- [16] Özer, A., Dursun, G., “Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon”, J. Hazard. Mater., 146:262-269 (2007).
- [17] Smith, J.M., Van Ness, H.C., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics fourth ed”, McGraw-Hill, Singapore, 1987.