



Buğday Kepeğiyle Asidik Boya Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi

M. Şaban TANYILDIZI¹, Serhat ELÇİÇEK¹, Yavuz DEMİRCİ^{2*},

¹ Fırat Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye

² Adiyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 02040, Adiyaman /Türkiye

ÖZET

Reaktif Sarı 145 boyar maddesinin buğday kepeğiyle giderimi iki aşamalı deneysel tasarım yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Placket-Burman tarama deneylerinin istatistiksel analizi sonucunda adsorbent dozu, başlangıç pH'sı, boyar madde konsantrasyonu ve temas süresinin boyar madde gideriminde etkin olduğu belirlenmiştir. Bu parametrelerin etkileşimi ve optimum değerleri (1.25 g/l adsorbent dozu, 0.5 başlangıç pH'sı, 100 mg/l boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi 256 dak.) Merkez Kompozit Dizayn deneyleri yardımıyla belirlenmiştir. Adsorbent dozu ile başlangıç pH'sı ve boyar madde konsantrasyonu arasındaki etkileşimin istatistiksel olarak önemli olduğu ANOVA sonuçlarına göre görülmüştür. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermleriyle incelenmiş ve Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi açıkladığı görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Deneysel tasarım, Reaktif Sarı 145, Buğday kepeği, Adsorpsiyon

Response surface methodology modeling of acidic dye removal with wheat bran (WB)

ABSTRACT

Removal of reactive yellow 145 with wheat bran (WB) has been investigated by using a two-stage experimental design. It was determined that adsorbent dosage, initial pH value, initial dye concentration and contact time are effective parameters on dye removal. Using a central composite design, it was also found that optimum values of these parameters are 1.25 g/l adsorbent dosage, 0.5 initial pH, 100 mg/l initial dye concentration and 256 min contact time. The interaction among adsorbent dosage, initial pH and initial dye concentration has been seen to be crucial statistically based on ANOVA. Adsorption equilibrium data were analyzed and it was determined that Langmuir isotherm model explained the adsorption mechanism in a better way. Meanwhile, it was also determined that adsorption kinetics is more suitable for pseudo second order kinetics model

Keywords: Experimental Design, Reactive Yellow 145; Wheat Bran; Dye Removal; Adsorption

1. Giriş

Dünyada gerçekleşen hızlı gelişim beraberinde çevresel sorunlar ve farklı kirlilik problemlerini de beraberinde getirmektedir. Diğer ihtiyaçların yanında tarımsal (%70), endüstriyel (%22) ve evsel (%8) su ihtiyaçlarında ki artış önemli miktarlarda atıksuların oluşmasına neden olmaktadır. Atıksularda bulunan önemli kirleticilerden biride sentetik ve kompleks yapıda bulunan biyobozunurluğu düşük olan endüstriyel boyar maddelerdir [1]. Günümüzde neredeyse yıllık bir milyon ton ve yüz binden fazla ticari olarak üretilen boyar madde vardır [1-3]. Tekstil, boya, kâğıt, gıda, kozmetik, plastik, solvent, mobilya,

* Sorumlu yazar : Tel: 90 416 223 38 00: ydemirci@adiyaman.edu.tr (Y Demirci)

deri gibi yüksek miktardaki boya tüketicisi olan sektörlerin atık suları büyük miktarlarda boyar madde içermektedir [2-3]. Örneğin tekstil ve deri sektöründe boyama işlemi sırasında kullanılan boyar maddenin %10-35'i atıksulara geçmektedir [3].

Boyar madde içeren atıksular yüksek toksisitesinden dolayı alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması gereklidir. Bu atıksular estetik sorunlar oluşturmasının yanında güneş ışığını absorplamasından dolayı tüm ekosistem için ciddi tehditler oluşturmaktadır. Tekstil boyar maddelerin kimyasal madde ve ışık etkisiyle solmaması için yıkama işlemlerinde yüksek sıcaklık ve enzimatik reaksiyonlara karşı dirençli olacak şekilde üretildiklerinden dolayı atıksularda bulunan boyar maddelerin parçalanma hızları oldukça yavaştır. Ayrıca aromatikler, metaller ve klorinler gibi parçalanma ürünleri oluşturduğundan dolayı canlı yaşamı içinde toksik etkilere sahiptir. Toksik ve yüksek COD içeren endüstriyel atıksular koagülasyon, flotasyon, iyon değiştirme, membran filtrasyon, ozonasyon, sorpsiyon ve biyosorpsiyon gibi çeşitli metotlarla arıtımına yönelik çalışmalar mevcuttur [2]. Bahsedilen her metodun zararlı ara ürünler, yavaş bozunma hızı, oluşan ikincil atıklar ve yüksek maliyet gibi kendine özgü dezavantajları bulunmaktadır.

Literatürde yapılmış çalışmalar incelendiğinde çeşitli yöntemlerle boyar maddelerin uzaklaştırılabileceği belirtilse de tüm boyar maddeleri düşük maliyetli şekilde uzaklaştırılabileceği bir metodoloji yoktur. Yine yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun kullanıldığı yada adsorpsiyonla birleştirilmiş boya giderim yöntemlerinin verimli olacağını belirtmektedir [1].

Boyar maddelerin gideriminde adsorbent olarak yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun kullanılması diğer yöntemlere göre verimli ve uygulaması kolay bir işlemdir. Ancak aktif karbon maliyetinin yüksek olmasından dolayı ucuz kolay bulunabilir farklı adsorbentlerin kullanımı araştırılmaktadır. Odun talaşı, papaya çekirdekleri, meyve artıkları, yapraklar, pirinç ve fıstık kabukları, mısır artıkları gibi tarımsal atıklar boyar madde gideriminde araştırılmıştır. [4-5] Boyar madde gideriminin de bu atıkların kullanımının avantajı çevresel bir sorunu çözerken neredeyse hiçbir mali değeri olmamasıdır. Bunun yanında genel olarak lignin, selüloz ve hemiselülozdan oluşan bu atık maddelerin farklı fonksiyonel grupları içeren kompleks yapısı adsorpsiyon işlemlerine destek olmaktadır [6].

Temel olarak yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi birçok kimyasal ortam ve çevre parametresiyle önemli şekilde değişmektedir. Literatürde adsorbent ve adsorban arasındaki etkileşim klasik yöntemler kullanılarak birçok çalışmada incelenmiş, kinetik ve izoterm model eşitlikleriyle analiz edilmiştir [7]. Klasik optimizasyon ile yapılan incelemelerde fazla sayıda deney incelenen proses hakkında daha az bilgi elde edilmektedir [8]. Elde edilen optimum şartlar değiştiği durumda giderim verimi ancak yapılacak yeni denemelerle belirlenebilecektir. Son yıllarda klasik optimizasyon yerine yoğun bir şekilde kullanılan deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak oluşturulacak matematiksel modellerle değişkenlerin renk giderimi üzerine etkileri ve en uygun değişken değerleri belirlenebilir. İncelenen bağımsız değişkenlerin birbiriyle etkileşimi de elde edilen model eşitliğin istatistiksel analizleriyle ortaya konulabilir.

Yapılan bu çalışmada sulu ortamlarda reaktif sarı 145 (RY145) boyar maddesinin buğday kepeğiyle gideriminin modellenmesi incelenmiştir. Yapılan model ifade istatistiksel olarak değerlendirilmiş ANOVA sonuçlarına göre etkin olan ortam parametrelerinin ayrıntılı modeli oluşturularak renk giderimiyle ilişkisi matematiksel olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi de incelenerek adsorpsiyon mekanizması açıklanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Adsorbent ve Adsorbat

Çalışmada kullanılan buğday kepeği Elazığ'da bulunan yerel bir un fabrikasından temin edilmiştir. Destile suyla yıkandıktan sonra 80°C'de 24 saat kurutulmuştur. Nemi giderilen buğday kepeği farklı boyutlara ayrıldıktan sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan RY145 boyarmaddesi yerel bir firmadan temin edilmiş ve saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda boyarmadde çözeltileri stok boyarmadde çözeltilisinden (1 gr boyar madde / litre) gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir

2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Hazırlanan stok çözelti (1000 ppm) uygun seyreltmeler yapılmış ve 0.1 M NaOH ve 0.1 M H₂SO₄ çözeltileriyle istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. Deneyler 250 ml. erlenmayerlerde 50 ml. çalışma hacmiyle çalkalamalı su banyosunda 25°C’de yapılmış çözelti ortamında boyar madde konsantrasyonu spektrofotometrik ($\lambda_{\max}=490$ nm, Chebios optimum one UV spektrofotmetre) olarak tayin edilmiştir. Sonuç parametresi olarak eşitlikte tanımlanan renk giderme verimi kullanılmıştır.

$$\% \text{ giderme} = (C_0 - C_s) \cdot \frac{100}{C_0} \quad (1)$$

2.3. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap yüzey yöntemi (CYY) cevap değişkeni ile bağımsız değişkenler arasında fonksiyonel bir ilişki kurulması için istatistiksel araç ve tekniklerin toplamı olarak özetlenebilir. Bir çok farklı alanda yaygın bir şekilde kullanılan CYY’nde sonuç parametresine fazla sayıda bağımsız giriş değişkenlerinin gerçek değerler ile tanımlayan karmaşık matematiksel eşitlikler oluşturmak zor veya imkansız olmaktadır. Bu durumda bağımsız değişkenlerinin bazı özel kombinasyonlarından elde edilen cevap değişkenine dayalı performans ölçümlerini tanımlayan bir ifade türetmekle mümkün olabilir. Bu amaçla X_i (Bağımsız değişkenin gerçek değeri), X_o (bağımsız değişkenin merkez noktasındaki değeri kullanılarak), x_i (bağımsız değişkenin boyutsuz değeri) olarak kodlamakta ve tanımlanan eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$x_i = \frac{X_i - X_o}{\Delta X_i}, i = 1, 2, 3, \dots, k \quad (E.1)$$

DeneySEL tasarım deneyleri iki aşamalı yapılmıştır. İlk aşamada Placket-Burman (PB) tarama deneyleri ikinci aşamada ise etkin olan parametrelerin sonuç değişkenine ve etkilerinin ortaya konulduğu Merkez kompozit dizayn (MKD) kullanılmıştır.

2.3.1. Placket Burman Dizaynı

Adsorpsiyon prosesinde etkin olan parametrelerin incelenen sistemde %90 güven düzeyinde araştırıldığı yöntemde Design Expert 8.0 yazılımı kullanılmıştır. Renk giderimini etkileyeceği düşünülen ve literatür verilerinden elde edilen bilgiler yardımıyla seçilen bağımsız yedi değişkenin (başlangıç boyar madde konsantrasyonu, başlangıç pH’sı, adsorbent dozu, ortam sıcaklığı, tanecik boyutu, çalkalama hızı ve temas süresi) renk giderimi verimine istenilen güven aralığında önemli olup olmadığı etkileri istatistiksel olarak program yardımıyla analiz edilmiştir. PB dizaynında seçilen bağımsız parametreler iki seviyede deney tasarımı Çizelge 1’de verilmiştir. Deneyler 3 paralel şekilde yürütülmüş ve ortalama değerler tabloda sonuç değişkeni olarak verilmiştir

2.3.2. Merkez Kompozit Dizayn

Tarama deneyi sonucuna göre etkin olan bağımsız parametrelerin sonuç üzerine etkileri ve bu parametrelerin birbirleriyle olan etkileşiminin ortaya konulması MKD kullanılarak belirlenmiştir. PB dizaynı sonuçlarına göre başlangıç boyar madde konsantrasyonu, başlangıç pH’sı, adsorbent dozu ve temas süresinin etkin parametreler olduğu ve buna göre oluşturulan 30 deney noktasından oluşan deneySEL tasarım ve deney sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

DeneySEL verilerin analizi sonucunda adsorpsiyon işlemini tanımlayan denklem çoklu regreasyon işlemiyle quadratik denklem formuna uygun olduğu Design Expert 8.0 yazılı yardımıyla belirlenmiştir. Varyans analizi ve üç boyutlu grafiklerle etkin parametreler ve etkileşimler belirlenmiştir.

Çizelge 1. Placket-Burman Deneysel Tasarım Tablosu

Deney No	A Ads. dozu (g/l)	B Baş. pH	C	D Sıc. (°C)	E Boya kons. (ppm)	F	G Tan. Boy. (Mesh)	H Karıştırma hızı (rpm)	J	K Temas süresi (dak)	L	% Renk Giderimi
1	0.75	1	-1	40	150	+1	-30	200	+1	10	+1	38.33
2	1.25	1	-1	20	150	+1	-100	100	+1	420	-1	95.75
3	1.25	3	-1	40	150	-1	-100	100	-1	10	+1	34.49
4	1.25	1	+1	20	50	-1	-100	200	+1	10	+1	75.91
5	0.75	3	+1	20	150	-1	-30	100	+1	420	+1	39.99
6	0.75	3	+1	40	50	+1	-100	100	+1	10	-1	32.03
7	0.75	1	-1	20	50	-1	-30	100	-1	10	-1	45.66
8	1.25	1	+1	40	50	+1	-30	100	-1	420	+1	91.08
9	0.75	1	+1	40	150	-1	-100	200	-1	420	-1	47.03
10	1.25	3	+1	20	150	+1	-30	200	-1	10	-1	37.99
11	0.75	3	-1	20	50	+1	-100	200	-1	420	+1	67.41
12	1.25	3	-1	40	50	-1	-30	200	+1	420	-1	96.12

C,F,J,L; Hayali değişken olarak tanımlanmıştır.

Çizelge 2. Merkez Kompozit Dizayn Deney Tablosu ve Deney sonuçları

Deney No	A	B	C	D	% Renk Giderme
	Adsorbant dozu (g/L)	Başlangıç pH'sı	Boya Konsantrasyonu (ppm)	Temas Süresi (dak)	
1	0.5	1.0	150	120	37.230
2	1.0	1.0	150	120	55.538
3	0.5	2.0	150	120	24.769
4	1.0	2.0	150	120	45.384
5	0.5	1.0	250	120	23.107
6	1.0	1.0	250	120	37.138
7	0.5	2.0	250	120	14.984
8	1.0	2.0	250	120	26.246
9	0.5	1.0	150	300	39.692
10	1.0	1.0	150	300	64.615
11	0.5	2.0	150	300	25.692
12	1.0	2.0	150	300	52.461
13	0.5	1.0	250	300	22.646
14	1.0	1.0	250	300	40.369
15	0.5	2.0	250	300	20.153
16	1.0	2.0	250	300	35.107
17	0.25	1.5	200	210	18.192
18	1.75	1.5	200	210	54.307
19	0.75	0.5	200	210	42.884
20	0.75	2.5	200	210	28.692
21	0.75	1.5	100	210	59.615
22	0.75	1.5	300	210	28.000
23	0.75	1.5	200	30	25.115
24	0.75	1.5	200	390	23.038
25	0.75	1.5	200	210	36.192
26	0.75	1.5	200	210	37.346
27	0.75	1.5	200	210	36.423
28	0.75	1.5	200	210	36.307
29	0.75	1.5	200	210	37.346
30	0.75	1.5	200	210	36.307

2.4. Adsorpsiyon mekanizmasına yönelik incelemeler

Buğday kepeği ile RY145 boyar maddesinin giderim mekanizmasının belirlenmesi amacıyla kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Kinetikle çalışma ilgili deneyler sabit sıcaklık, adsorbent boyutu, pH, adsorbent dozajı ve karıştırma hızında farklı konsantrasyonlarda (50, 75, 100, 125, 150 ve 200 ppm) belirli zamanlarda (5-120 dak) örnek alınarak yapılmıştır. Bu çalışma için sürekli karıştırılmalı kesikli ağız şilifli bir balon kullanılmış örnekler otomatik pipet yardımıyla (çözeltideki katı-sıvı oranı değişmeyecek şekilde) alınmıştır. Elde edilen sonuçlar yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri incelenmiştir.

İzoterm çalışmaları ile ilgili deneyler adsorbent dozajı ve boyutu, pH değeri, zaman ve karıştırma hızı sabit tutularak farklı konsantrasyon ve sıcaklıklar (20, 40, 60 °C) için yapılmıştır. Langmuir, Freundlich izoterm modelleriyle incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon termodinamiği belirlenmiştir.

3. Sonuç ve Tartışma

RY145 boyar maddesinin buğday kepeğiyle giderimi iki aşamalı deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. İlk tasarım adsorpsiyon giderim verimi üzerine etkin olduğu düşünülen yedi bağımsız parametre Çizelge 1’de verilen PB dizaynına göre incelenmiştir.

Çizelge 3. Placket-Burman dizaynında renk giderimi için ANOVA tablosu sonuçları

Model Kaynağı	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin ortalaması	F değeri	Prob>F	
Model	6452.511	7	921.787	6.854	0.040	Önemli
A	2157.133	1	2157.133	16.0398	0.016	
B	612.469	1	612.469	4.554	0.099	
D	46.531	1	46.531	0.346	0.588	
E	1095.003	1	1095.003	8.142	0.046	
G	0.991	1	0.992	0.007	0.935	
H	47.163	1	47.163	0.350	0.585	
K	2493.218	1	2493.218	18.538	0.012	
R ² = 0.92, adj R ² =0.78, Yeterli Keskinlik=7.47, Varyans Katsayısı=19.8						

PB dizaynına göre elde edilen lineer eşitliğin istatistiksel anlamı F-testiyle kontrol edilmiştir. Doğrusal modelin varyans analizi (ANNOVA) Çizelge3’de verilmiştir. Sonuçların anlamlı olabilmesi için modelde "Prob>F" diye ifade edilen t-testi için gözlenen önem değerinin 0,05’ten küçük olması gerekir. Bu değer 0,10’dan büyük olduğu durumlarda model cevap değişkenleri için anlamsız olur. F-değerinden ve çok düşük Prob>F değerinden anlaşıldığı üzere, model anlamlıdır.

Modelin uyum derecesi çoklu korelasyon katsayısı, R² nin değerine bakılarak kararlaştırılır. Önerilen doğrusal modelin cevap değişkenlerindeki değişimleri % 92 gibi yüksek bir oranda tanımlayabildiğini göstermektedir. Modelin açıklayıcılığının daha iyi tanımlandığı modele katkısı olmayan değişkenlerin daha gerçekçi düzeltilmiş R² terimi %79 olarak belirlenmiştir. Sinyal gürültü oranını temsil eden yeterli kesinlik (adequate precision) değerinin 4’ ün üstünde olması beklenir. Bu çalışmada bulunan sinyal gürültü oranı 7.4 olarak belirlenmiştir. Tanımlayıcı istatistik verilere göre elde edilen birinci dereceden model anlamlıdır.

İncelenen yedi parametreden dördünün (boyar madde konsantrasyonu, adsorbent dozu, başlangıç pH’sı ve temas süresi) %90 güven aralığında önemli olduğu ANOVA sonuçlarına göre belirlenmiştir (Çizelge 3).

PB dizaynı ile belirlenen parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesi Merkez Kompozit Dizaynı ile incelenmiştir. Bu yöntemle incelenen değişkenlerin sonuç parametresi üzerine etkisinin yanında bu parametrelerin birbiriyle olan etkileşimleri de ortaya

konulabilmektedir. MKD tasarımı ve incelenen parametrelerin araştırıldıkları aralıklara göre düzenlenmiş deneysel tasarım tablosu ve deney sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Tasarım 6 merkez nokta, 8 uç noktalar ve 16 faktöriyel tasarım noktaları olmak üzere 30 deneyden oluşmaktadır. Deney sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmesi ‘Design Exper 8.0’ yazılımıyla yapılmış ve varyans analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 4’de verilmiştir.

ANOVA analizinden elde edilen F-değeri önerilen modelin önemli olduğunu göstermektedir. P-değerinin 0.05’ten küçük olan parametreler istatistiksel olarak önemlidir. Adsorbans tozu, başlangıç pH’sı, boyar madde konsantrasyonu, ve temas süresiyle adsorpsiyon prosesinin lineer bir etkiye sahip olduğu model tarafından ifade edilmektedir. Ayrıca boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi değişkenlerinin üstel parametrelerinin model için önemli olduğu bu parametrelerde meydana gelecek değişimin renk giderme verimini önemli oranda değiştireceği görülmektedir. Adsorbent dozu ile başlangıç pH’sı ve boyar madde konsantrasyonu arasındaki etkileşimin önemli olduğu istatistiksel olarak ifade edilmektedir. Ayrıca Başlangıç pH’sıyla boyar madde konsantrasyonu arasındaki etkileşimin önemli olduğu görülmektedir.

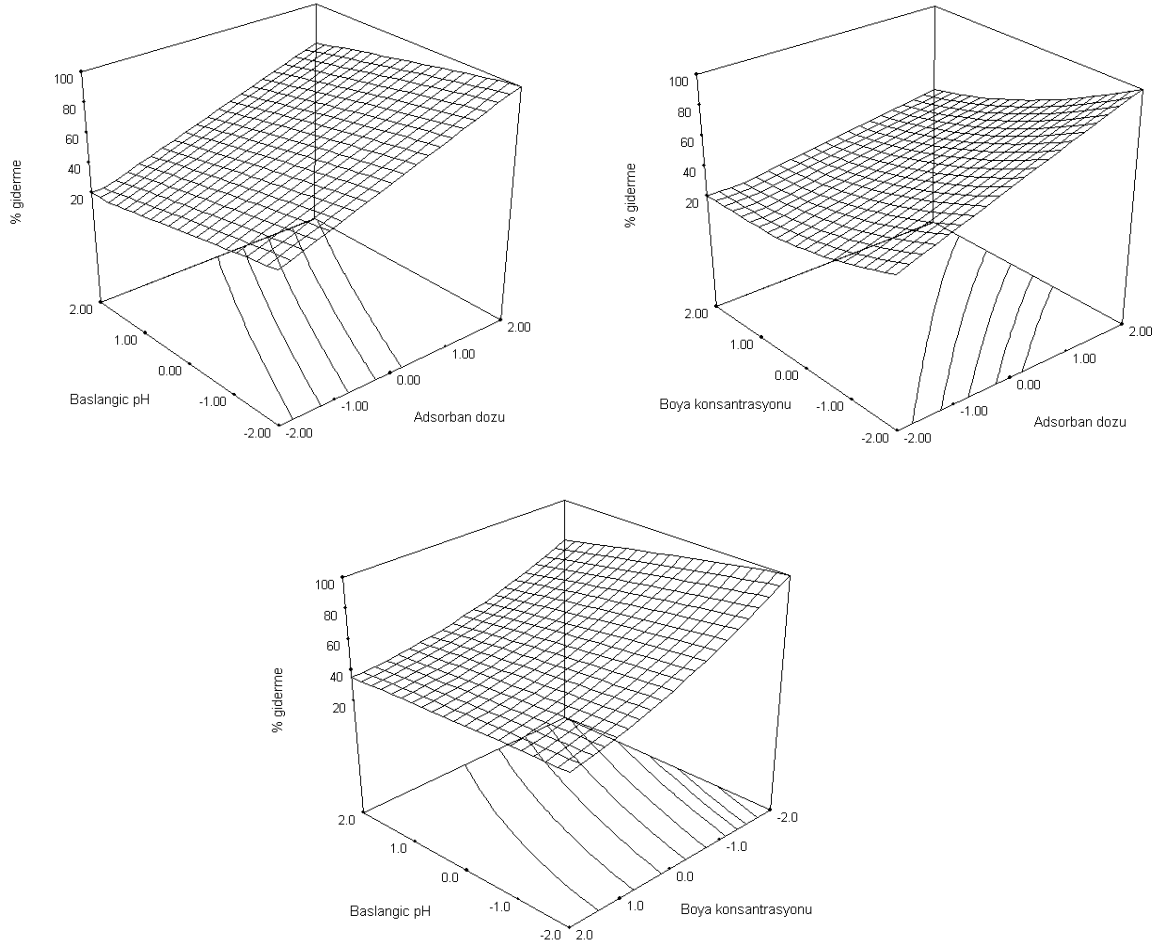
Çizelge 4. Merkez kompozit dizaynında renk giderimi için ANOVA tablosu sonuçları

Model kaynakları	KT	SD	O.K.	F değeri	Prob>F	
Model	4545.744	14	324.696	66.978	< 0.0001	Önemli
A (Adsorbant dozu, g/L)	2031.643	1	2031.643	419.086	< 0.0001	
B (Başlangıç pH)	450.000	1	450.000	92.825	< 0.0001	
C (Boya Konsantrasyonu, ppm)	1486.195	1	1486.195	306.571	< 0.0001	
D (Temas Süresi, dak)	43.160	1	43.160	8.903	0.0093	
A ²	0.053	1	0.0536	0.011	0.9176	
B ²	0.698	1	0.698	0.144	0.7095	
C ²	93.387	1	93.387	19.263	0.0005	
D ²	261.467	1	261.467	53.935	< 0.0001	
AB	0.119	1	0.1198	0.0247	0.8772	
AC	66.6107	1	66.610	13.740	0.0021	
AD	25.386	1	25.386	5.236	0.0370	
BC	30.250	1	30.250	6.239	0.0246	
BD	3.727	1	3.727	0.768	0.3944	
CD	0.468	1	0.468	0.0966	0.7601	
R ² = 0.98, adj R ² = 0.96, Varyans Katsayısı=6.2, Std. Spm.=2.2						

Varyans analizi sonucunda kodlu değerler cinsinden türetilen kvadratik denklem eşitlik 2’de görülmektedir. Denklem Montgonery yöntemiyle maksimum renk giderimi giderimi için çözüm noktaları; adsorbant dozu 1.25 gr/lt, başlangıç pH’ı 0.5, boya konsantrasyonu 100 ppm, temas süresi 256 dakika olarak bulunur. Bu değerlerde %90 olasılıkla adsorpsiyon giderimi %95 olarak önerilmiştir.

$$\text{Renk giderme yüzdesi} = 36.65 + 9.20 * A - 4.33 * B - 7.87 * C + 1.34 * D - 0.044 * A^2 - 0.16 * B^2 + 1.85 * C^2 - 3.09 * D^2 - 0.087 * A * B - 2.04 * A * C + 1.26 * A * D + 1.37 * B * C + 0.48 * B * D - 0.17 * C * D$$

Adsorpsiyon sistemini tanımlamak için adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri gereklidir. İzoterm çalışmalar 50 ile 200 ppm arasında 1gr/lt dozunda 20, 40 ve 60 °C sabit sıcaklıkta optimum süreyle temas ettirilmiştir. Elde edilen veriler Langimur ve Freundlich izotermine uygulanarak model sabitleri bulunmuştur (Çizelge 5). Regreasyon katsayısı ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleriyle daha uyumlu olan kinetik model olarak II. derece olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Merkez kompozit dizaynına göre oluşturulan ve bağımsız iki değişkenin birbiriyle etkileşimini gösteren grafikler.

Çizelge 5. Buğday kepeği ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik sabitleri.

Kons (ppm)	I. Dereceden Kinetik Model (Lagergren Denklemi)			II. Dereceden Kinetik Model			Deneysel Ads. kapasitesi qe (mg/g)
	R ²	k1,ad (1/dk)	qe,h (mg/g)	R ²	k2,ad (g/mg.dk)	qe,h (mg/g)	
50	0,86	0,0564	27,938	1	0,0205	48,780	48,167
75	0,99	0,0214	33,542	0,99	0,014	71,428	70,000
100	0,99	0,0262	24,991	0,99	0,0111	90,090	88,333
125	0,99	0,0168	45,889	0,99	0,0098	102,040	100,250
150	0,99	0,0211	36,460	0,99	0,0085	117,647	116,333
200	0,94	0,0178	42,898	0,99	0,0076	131,578	130,167

Adsorpsiyon sistemini tanımlamak için adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri gereklidir. İzoterm çalışmalar 50 ile 200 ppm arasında 1gr/L dozunda 20, 40 ve 60 °C sabit sıcaklıkta

optimum süreyle temas ettirilmiştir. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanarak model sabitleri bulunmuştur. Her iki izoterm regresyon katsayısı da 1'e yakın olmasına rağmen Langmuir izoterminden bulunan değerler daha sonuçlarla uyumludur. Sıcaklıkla adsorpsiyon gideriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesindeki artış prosesin endotermik olduğunu yani sağa doğru gerçekleştiği söylenebilir. Sıcaklığın artmasıyla gözeneklerin kısmen açılması ve böylece boyarmadde moleküllerin içine nüfusu kolaylaşır [9] Langmuir izotermine izotermine homojen tek tabaka adsorpsiyon kabulü inceleyen sistemin daha iyi tanımladığı söylenebilir (Çizelge 6).

Çizelge 6. Buğday kepeği ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı (°C)	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
	R ²	q _{max} (mg/g)	K (L/mg)	R ²	K _f (mg/g)	n
20	0,99	123,45	0,074	0,96	37,91	3,02
40	0,97	217,39	0,076	0,98	46,57	3,24
60	0,98	204,08	0,063	0,60	39,61	5,39

4. Genel Sonuçlar ve Öneriler

Kullanılan buğday kepeğiyle, RY145 boyar maddenin sulu ortamda giderilmesinin amaçlandığı ve adsorpsiyonun belli parametrelere bağlılığının incelendiği bu deneyde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Temas süresinin, adsorbent dozunun, başlangıç pH'sının ve boya konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesinde en etkin parametreler oldukları tarama deney sonucunda belirlenmiştir.
- Etkin olan tüm parametrelerin lineer bir etkilerinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir.
- Yapılan sıcaklık parametresine bağlı deneylerle adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla arttığı görülmüş, adsorpsiyon işleminin tek tabaka homojen yapıda Langmuir izoterm ile uyumluluğu belirlenmiştir.
- Deneylerle incelenen I. ve II. derece kinetik modellerden II. derece kinetik model ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. J. Environ. Manage. [Internet]. Elsevier Ltd; 2009 Jun [cited 2013 Sep 23];90: 2313–2342. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19264388>.
- [2] Liang L, Zhu Q, Wang T, Wang F, Ma J, Jing L, Sun J. The synthesis of core-shell Fe₃O₄@mesoporous carbon in acidic medium and its efficient removal of dye. Microporous Mesoporous Mater. [Internet]. Elsevier Inc.; 2014;197:221–228. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.025>.
- [3] Sinha K, Chowdhury S, Saha P Das, Datta S. Modeling of microwave-assisted extraction of natural dye from seeds of *Bixa orellana* (Annatto) using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). Ind. Crops Prod. [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;41:165–171. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.004>.

- [4] Saha P, Chowdhury S, Gupta S, Kumar I. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chem. Eng. J.* [Internet]. Elsevier B.V.; 2010;165:874–882. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.048>.
- [5] Körbahti BK, Tanyolaç A. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 2008;151:422–431. .
- [6] Chen H, Zhao J, Wu J, Dai G. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. *J. Hazard. Mater.* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011;192:246–254. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.014>.
- [7] Sinha K, Saha P Das, Datta S. Response surface optimization and artificial neural network modeling of microwave assisted natural dye extraction from pomegranate rind. *Ind. Crops Prod.* [Internet]. Elsevier B.V.; 2012;37:408–414. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.032>.
- [8] Pezoti Junior O, Cazetta AL, Gomes RC, Barizão ÉO, Souza IP a F, Martins AC, Asefa T, Almeida VC. Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;105:166–176. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.015>.
- [9] Çiçek F, Özer D, Özer A, Özer A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *J. Hazard. Mater.* 2007;146:408–416.