



Preparation of carbon-based adsorbents from paddy wastes for dye removal from waste water

Zeynep Cansu Ulutaş¹, Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu*¹, Müjgan Okur¹

Department of Chemical Engineering, Faculty Engineering, Gazi University, 06570, Ankara, Türkiye

Highlights:

- Preparation of carbon-based materials from rice wastes
- Evaluation of carbon-based materials in the adsorption of Acid Violet (AV 90) dye
- Paddy waste ash modified with CTAB provides high dye removal

Keywords:

- Paddy wastes
- Dye removal
- Adsorption
- Carbon-based sorbent
- CTAB

Article Info:

Research Article
Received: 17.02.2023
Accepted: 25.06.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1252497

Acknowledgement:

This study was financially supported by TUBITAK within the scope of 2209-A University Undergraduate Students Research Projects Support Program (1919B012004938).

Correspondence:

Author: Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu
e-mail: deslek@gazi.edu.tr
phone: +90 312 582 3551

Graphical/Tabular Abstract

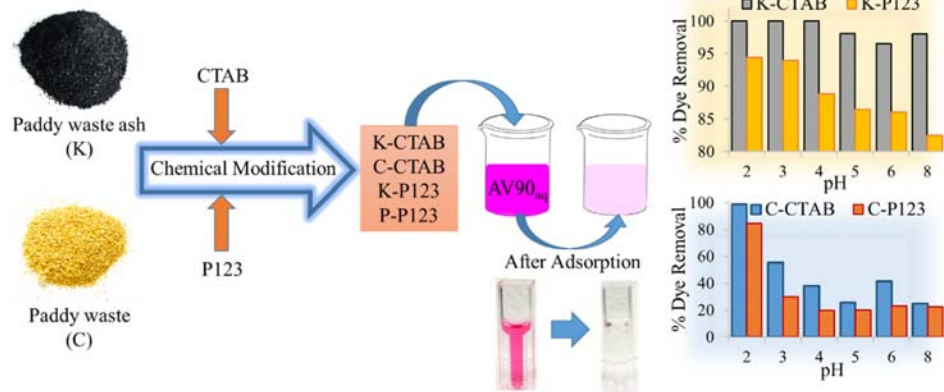


Figure A. Removal of Acid Violet (AV 90) dye using CTAB and P123 modified sorbents prepared from paddy wastes

Purpose: In this study, it is aimed to remove AV 90 dye, which is found in wastewater and widely used in the textile industry, with carbon-based sorbents.

Theory and Methods: Carbon-based materials were prepared from paddy waste (C) and paddy waste ash (K). The preparation of modified carbon materials mainly includes silica removal from wastes, carbonation and modification steps. Four different adsorbent materials were obtained by modifying both materials with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Pluronic P123. Sorbents prepared using these surfactants were named C-CTAB, K-CTAB, C-P123 and K-P123, respectively.

Results: It was evaluated by XRF analysis that paddy waste and paddy waste ash contained approximately 85% silica. The first step in the synthesis of carbon-based materials from paddy wastes was the silica removal step. For this purpose, NaOH extraction was applied to solid materials. While the presence of Si-O-Si and "cristobalite-SiO₂" peaks belonging to silicon was determined in K-CTAB and K-P123, it was observed that the peak intensities of silicon decreased significantly in C-CTAB and C-P123, despite the same extraction process. In the EDS analysis of these materials, approximately 8 wt.% of Si was determined in the samples prepared with paddy waste ash, while this ratio was approximately 2% in the samples prepared with paddy waste. These results were also confirmed by ATR/FT-IR analysis. The presence of alkyl, methyl, and amine groups in the CTAB-modified samples and methyl groups in the P123-modified samples indicated that the modification was carried out successfully. In the SEM images, it was seen that the samples prepared from paddy waste ash had a more porous structure. It was determined by N₂ adsorption-desorption analysis that the surface area and pore volume values of the samples prepared from paddy waste ash were approximately 10 times higher than those prepared from paddy waste. In the adsorption experiments, the highest AV 90 dye removal was obtained at pH=2 and as the pH value increased, the dye removal percentage decreased. The highest dye adsorption was obtained with the K-CTAB sample and over 95% removal was observed at all pH values (Figure A).

Conclusion: As a result, it was concluded that K-CTAB adsorbent prepared from paddy waste ash is an effective sorbent in the removal of AV 90 dye from wastewater in all pH environments.



Atık sulardan boyar madde giderimi için çeltik artıklarından karbon esaslı adsorbentlerin hazırlanması

Zeynep Cansu Ulutaş^{ID}, Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu*^{ID}, Müjgan Okur^{ID}

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Çeltik artıklarından karbon esaslı malzemelerin hazırlanması
- Karbon esaslı malzemelerin Asit Viyolet (AV 90) boyar maddesinin adsorpsiyonunda değerlendirilmesi
- CTAB ile modifiye edilen çeltik külünün yüksek boyar madde giderimi sağlaması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 17.02.2023

Kabul: 25.06.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1252497

Anahtar Kelimeler:

Çeltik artıkları,
boyar madde giderimi,
adsorpsiyon,
karbon esaslı adsorbent,
CTAB

ÖZ

Çeltik, ülkemizde fazla miktarda tarımı yapılan ve artıkları çevre için sorun teşkil eden bir tarım ürünüdür. Bu artıkların zengin silika ve karbon içeriği birçok alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu artıkların, çeltik artıklarından karbon malzemesinin hazırlanması ve boyar madde adsorpsiyonunda kullanılması amaçlanmıştır. Çalışmada, karbon esaslı malzemeler (C-CTAB, K-CTAB, C-P123, K-P123), ham çeltik (C) ve çeltik külünün (K) iki farklı yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve triblok kopolimer Pluronic (P123) ile modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan karbon esaslı malzemeler atık sulardan boyar madde giderimi amacıyla Asit Viyolet 90 (AV 90) boyar maddesinin giderimi için test edilmiştir. Bu çalışmada, hazırlanan malzemeler için XRF, FT-IR, SEM-EDS, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda, K-CTAB malzemesi için ortalama gözenek çapı 3,8 nm, toplam gözenek hacmi 0,26 cm³/g, BET yüzey alanı 180 m²/g bulunmuştur. Çalışılan bütün malzemelerde en yüksek boyar madde giderimi pH 2’de elde edilmiştir. K-CTAB adsorbenti çalışılan tüm pH değerlerinde %95’in üzerinde boyar madde giderimi sergilemiştir. Deneysel verilere Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmış ve Langmuir izoterm modelinin deney verileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak çeltik artıklarının atık sulardan boyar madde gidermek amacıyla adsorbent geliştirilmesinde etkin olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

Preparation of carbon-based adsorbents from paddy wastes for dye removal from waste water

H I G H L I G H T S

- Preparation of carbon-based materials from paddy wastes
- Evaluation of carbon-based materials in the adsorption of Acid Violet (AV 90) dye
- Paddy waste ash modified with CTAB provides high dye removal

Article Info

Received: 17.02.2023

Accepted: 25.06.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1252497

Keywords:

Paddy wastes,
dye removal,
adsorption,
carbon-based adsorbent,
CTAB

ABSTRACT

Paddy is an agricultural product that is cultivated in large quantities in our country and its residues pose a great problem for the environment. The rich silica and carbon content of this residue allows these residues to be used in many areas. In this study, it is aimed to prepare carbon-based materials from paddy wastes and use it in dye adsorption. In this study, carbon-based materials (C-CTAB, K-CTAB, C-P123, K-P123) were prepared by modifying paddy wastes (C) and paddy waste ash (K) with two different surfactants, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Pluronic P123. The prepared carbon-based materials were tested for the removal of Acid Violet 90 (AV 90) dye from wastewater. Synthesized materials were characterized by XRF, FT-IR, SEM-EDS, N₂ adsorption-desorption and zeta potential analyzes. As a result of these analyzes, the average pore diameter, total pore volume and BET surface area values for the K-CTAB adsorbent were found to be 3.8 nm, 0.26 cm³/g and 180 m²/g, respectively. The highest dye removal was obtained at pH 2 in all the studied materials. The K-CTAB adsorbent exhibited over 95% dye removal at all pH values. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were applied to the experimental data, and it was seen that the Langmuir isotherm model was in good agreement with the experimental data. As a result, it was concluded that paddy wastes can be used effectively in the preparation of carbon-based adsorbent for dye removal.

1. Giriş (Introduction)

Sulardaki kirlilikler insan sağlığı ve çevrede sebep olduğu zararlı etkilerden ötürü önlem alınması gereken bir konudur. Tekstil sektörü başta olmak üzere birçok endüstriden, tarımsal aktivitelerden ve belediyelerden kaynaklanan atık sularda ağır metaller, pestisitler, ilaçlar ve boyar maddeler gibi yüksek miktarda toksik, inorganik ve organik kirleticiler bulunmaktadır [1]. Temiz su kaynaklarına karışan kirleticiler belirli sınır değerleri aştıklarında birçok sağlık sorununa sebep olabilmektedirler. Özellikle sulara karışan boyar maddeler güneş ışınlarının suyla temasını engelleyerek sudaki canlıların fotosentetik aktivitelerini engellemektedirler [2]. Boyar maddelerin atık sulardan giderilebilmeleri için adsorpsiyon, fotokatalitik parçalanma, koagülasyon, iyon değişimi, kimyasal indirgeme, çözücü ekstraksiyonu, ters osmoz, biyolojik denitrifikasyon, elektrodializ ve kimyasal çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır [1-3]. Kullanılan bu yöntemler çoğu zaman yüksek işletme maliyetine, karmaşık ve uzun işlem basamaklarına sahip oldukları için bu yöntemlerin kullanımları kısıtlanmaktadır. Güncel çalışmalarda adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli olması, basit şekilde tasarlanabilmesi, yüksek giderim kapasitesi elde edilebilmesi, geniş uygulama alanlarında kullanılabilmesi gibi avantajları nedeniyle atık sulardan boyar madde gideriminde sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biridir [1, 2]. Boyar madde gideriminde kullanılan adsorpsiyon yöntemlerinde adsorbent olarak çeltik [4], dolomit [5], polianilin [6], palmye yaprakları [7], kırmızı toprak [8], talaş [9], aktif karbon [10] gibi malzemeler kullanılabilmektedir. Yürütülen bu çalışmada adsorbent hazırlanmasında çeltik artıkları kullanılmıştır.

Çeltik, mısır ve buğdaydan sonra en fazla ekimi yapılan ve buğdaygiller familyasına ait olan otsu bir bitki türüdür. Çeltik bitkisinin yaklaşık %60'ı samandır. Bu saman toprak seviyesinden kesildiğinde %53'ü yaprak ve pirinç tanesinin etrafını kaplayan kabuk kısmı olan kavuz, %44'ü kök ve %3'ü de salkım kısmıdır. Çeltik ülkemizde bol miktarda bulunan bir biyokütledir. Çeltiğin en önemli iki atığı kavuz ve saptır. Çeltik ağırlığının yaklaşık %20'si kavuzdan oluşmaktadır. Düşük besin değeri, düşük yoğunluğu ve sert yapıları nedeniyle çeltik kavuzlarının kullanımı sınırlıdır [11]. Ülkemizde çeltikten elde edilen kavuzlar genellikle tavuk çiftliklerinde yatak olarak kullanılmaktadır. Sap/saman kısımları ise yakılarak elektrik üretiminde veya bazı pirinç üretim tesislerinde pirincin kurutulmasında kullanılabilir. Ancak küldeki alkalın ve klor bileşenleri kazanı kirliletmekte ve hatlarda korozyona neden olmaktadır. Yakma işlemi ile elde edilen atık kül, yol yapımında ve çimento-tuğla imalatında dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Çeltik artıklarının bertarafı için kullanılan diğer bir yöntem ise artıkların tarlalarda yakılmasıdır. Yakma işlemi ise başta karbondioksit olmak üzere birçok sera gazı salınımına, hava kirliliğine ve büyük arazi kaybına neden olmaktadır [2, 11, 12, 13]. Özellikle çeltik yetiştirilen yörelerdeki arazi tahribatı sorununun çeltik tarımında giderek önemli bir problem haline geldiği görülmektedir. Giderek artan çeltik üretim miktarı ve çeltikten elde edilen artıkların miktarının fazlalığı düşünüldüğünde, alternatif kullanım alanlarının bulunmasının çevrenin korunması açısından gerekliliği önem kazanmaktadır.

Çeltik artıkları bu olumsuz etkilerinin yanı sıra birçok çalışma için önem teşkil edecek zengin karbon ve silika içeriğine sahiptir. Çeltik bitkisinin yapısı, tarımsal yöntemlere, ürünün yetiştirildiği bölgenin coğrafi yapısı ile iklim şartlarına göre değişebilmekle birlikte genel olarak selüloz, lignin, silika, hemiselüloz ve proteinden oluşmaktadır [2]. Literatür çalışmalarında enerji eldesi amacıyla çeltik kavuzları yakıldığında beşte biri oranında kül elde edildiği ve az miktarda diğer metalleri içeren bu külün silika bakımından zengin olduğu belirtilmiştir [14]. Elde edilen nano boyutlu silikanın ise yalıtım

malzemesi, kompozit malzeme dolgusu, mezogözenekli karbon üretimi, silisyum karbür, silisyum tetraklorür, zeolit, silisyum nitrid seramiklerinin üretimi vb. alanlarda kullanımına ilişkin çalışmalar mevcuttur [11]. Bunun dışında silika otomobil endüstrisi, bilgi teknolojileri, toz kimyası, malzeme bilimi alanlarında, polimerik malzemelerin üretimi, biyomedikal uygulamalar, hidrojen depolama çalışmaları, alkollerin parçalanma reaksiyonları, alkollerin üretimi, alkilleşme, eterleşme gibi çalışmalarda katalizör, adsorbent, destek malzemesi olarak kullanımı mümkündür [15]. Çeltik artıklarından elde edilen karbon esaslı malzemelerin süper kapasitörler [16, 17] ve katalizör [18] olarak kullanımına ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Bu malzemeler, doğal adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek yüzey alanları, mekanik ve kimyasal kararlılık özellikleri nedeniyle özellikle adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir [2].

Çeltik artıklarından elde edilen malzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olmaları, bu nedenle birçok boyar maddeye karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemeleri, düşük maliyetli ve kolay hazırlanabilir olmaları boyar madde adsorpsiyonunda sıklıkla tercih edilmelerine neden olmaktadır. Literatürde, çeltik kavuzları ile farklı boyar maddelerin giderimine ilişkin çalışmalara rastlanmıştır. Costa ve Paranhos [19], çeltik kavuzları ve çeltik kavuzlarını yakarak elde ettikleri külü Remazol Red boyar maddesinin gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyonda 30 dakikada dengeye ulaşıldığını, ayrıca pH ortamında çeltik kavuzu külünde bulunan OH⁻ grupları ile boyadaki sülfonik grupların elektrostatik etkileşimi ile adsorpsiyonun gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Tabassam vd. [2], çeltik kavuzlarından elde ettikleri biyokömürü sinamik asit ile modifiye etmişlerdir. Sinamik asit modifikasyonu ile yapıya karboksilik grupların katıldığını ve böylece katyonik bir boya olan metilen mavisinin adsorpsiyonunun daha etkin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Farklı pH değerlerinde yürütülen çalışmalarda en iyi adsorpsiyon kapasitesi pH 11'de ve 277,8 mg/g olarak bulunmuştur. Bir diğer çalışmada Haider vd. [4], çeltik kavuzlarından elde ettikleri silika malzemeler ile metilen mavisi adsorpsiyonunu araştırmışlar ve sonuçta 1,0 g silikanın 107 mg metilen mavisi adsorpladığını belirtmişlerdir [4]. Çeltik kavuzları ile katyonik boyar madde gideriminin araştırıldığı bir başka çalışmada, Quansah vd. [20], metilen mavisi ve Crystal Violet boyar maddeleri kullanılmıştır. Çalışmada çeltik kavuzlarına farklı sıcaklıklarda (75, 100, 300, 500 ve 700°C) termal işlem uygulanmış ve adsorpsiyon davranışları test edilmiştir. 75°C sıcaklıkta termal işlem gören çeltik kavuzlarının 300-700°C aralığında işlem gören adsorbentlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini belirtmişlerdir. Yüksek sıcaklıkta işlem gören çeltik kavuzlarında yüzeyde erime gerçekleştiğini ve yüksek silika içeriği nedeniyle kristobalit yapının oluştuğunu, bunun da gözeneklerde tıkanmaya neden olduğunu vurgulamışlardır. Homagai vd. [21], çeltik kavuzlarından hazırladıkları karbonlaştırılmış çeltik kavuzu (CRH) ve ksantat çeltik kavuzu (XRH) ile Crystal Violet boyar maddesinin giderimini çalışmışlardır. Adsorbent miktarı, konsantrasyon, pH ve temas süresi parametrelerinde deneyler gerçekleştirmişler ve en uygun pH değerini 10 olarak belirlemişlerdir. Yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaşıldığını belirtmişlerdir. CRH ve XRH malzemelerinin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 62,85 ve 90,02 mg/g olarak bulunmuştur. Literatürde adsorpsiyonla AV 90 boyar maddesinin giderimine ilişkin birkaç çalışma bulunmaktadır. Jilong vd. [22], AV 90 adsorpsiyonunu Mg-Al çift tabakalı hidroksit malzemeler ile çalışmışlar ve en yüksek giderim kapasitesini 999,78 mg/g olarak bulmuşlardır. Hashem vd. [23], AV 90 adsorpsiyonunda tarımsal atık olan şeftali çekirdeği kabuğunu kullanarak optimum olarak belirledikleri deneysel şartlarda (pH 7.0, 0.2 g/L adsorbent miktarı, 30°C sıcaklık) en yüksek giderim kapasitesini 94,92 mg/g olarak belirlemişlerdir. Okur ve Aktı [24], AV 90 boyar maddesinin gideriminde Manisa-Gördes zeoliti (M-GZ) ve sentetik bir zeolit olan moleküler elek 10 Å (Z-10A) malzemelerini

adsorpları olarak kullanmışlardır. Çalışmada, pH 2 ortamında en yüksek boyar madde giderimi Z-10A zeoliti ile %93 ve M-GZ zeoliti ile %73 olarak elde edilmiştir. Yüksek boyar madde konsantrasyonunda (150 mg/L) en yüksek adsorpsiyon kapasitesini M-GZ ve Z-10A için sırasıyla 51,4 mg/g ve 1461 mg/g olarak belirlemişlerdir. Bir diğer çalışmada Okur vd. [25], Polianilin/Aljinat (PANI/SA) adsorbent malzemesini hazırlayarak AV 90 gideriminde kullanmışlardır. Deneylerde 25-200 mg/L boyar madde konsantrasyon aralığında çalışılmış ve optimum pH ortamı 2 olarak belirlenmiştir. 0,06 g adsorbent ile 25 mg/L boyar madde konsantrasyonunda %100 giderim elde edilirken, 200 mg/L konsantrasyonda %63 giderim elde edilmiştir. Çalışılan konsantrasyon aralığında 25,9-134,3 mg/g giderim kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Çalışma grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmada Koyuncu ve Okur [26], hazırladıkları mezo gözenekli karbon malzeme ile AV 90 adsorpsiyonunu çalışmışlar ve en yüksek giderim kapasitesini 25°C sıcaklıkta pH 2 ortamında 360 mg/L boyar madde konsantrasyonunda 1311,5 mg/g olarak bulmuşlardır. Literatürde AV 90 boyar maddesinin çeltik artıklarıyla giderimine ilişkin çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada atık sularında bulunan ve tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan AV 90 boyar maddesinin, çeltik artıklarından hazırlanan karbon esaslı adsorbentlerle giderilmesi amaçlanmıştır. Bir artığın değerlendirilmesi ile boyar madde gideriminin sağlanıyor olması çalışmanın çevre güvenliği açısından önemini artırmaktadır. Çalışmada çeltik artığı olarak çeltik bitkisinde pirinç tanesinin dışını kaplayan kavuzlar ve çeltiğin kavuz, sap gibi tüm atıklarını enerji eldesi amacıyla yakan bir fabrikanın kül atıkları kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan karbon esaslı adsorbentler, bu çeltik artıklarından silikanın uzaklaştırılması, hidrotermal işlem uygulanması sonrası yapının setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve triblok kopolimer Pluronic (P123) yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilmesiyle elde edilmiştir. Çeltik artıkları ve sentezlenen malzemeler için XRF, FT-IR, SEM-EDS, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve zeta potansiyeli analizleri uygulanmıştır. Sentezlenen ve modifiye edilen malzemeler ile AV 90 boyar maddesi için farklı pH ortamlarında ve başlangıç boyar madde derişimlerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2. Deneysel Yöntem (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Çalışmada çeltik kavuzları (C) ve bir enerji üretim tesisinden alınan çeltik artığı külü (K) hammadde olarak değerlendirilerek karbon esaslı malzemeler hazırlanmıştır. Karbon esaslı malzemelerin modifikasyonunu gerçekleştirmek üzere setil trimetil amonyum bromür (CTAB, moleküler ağırlık = 364.45 g/mol, Merck, ≥%98) ve triblok kopolimer Pluronic P123 (poli(etilen-oksit)-poli(propilen-oksit)-poli(etilen-oksit), moleküler ağırlık~5800 g/mol, Sigma-Aldrich) yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Çeltik kavuz ve artıklarından silika giderme işleminde sodyum hidroksit (NaOH pellet, %98-100,5, Sigma-Aldrich) ve Pluronic yüzey aktif maddesinin çözünmesini sağlamak amacıyla hidroklorik asit (HCl, %37, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

2.2. Malzeme Sentezi (Synthesis of Materials)

Çeltik kavuzları ve çeltik artığı külü hammadde olarak değerlendirilerek karbon esaslı malzemeler hazırlanmıştır. Her iki malzeme setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve Pluronic P123 ile modifiye edilerek dört farklı adsorbent malzeme elde edilmiştir. Modifiye edilmiş karbon malzemelerin hazırlanması esas olarak silika uzaklaştırma, kalsinasyon ve modifikasyon basamaklarını içermektedir.

2.2.1. Silika uzaklaştırma işlemi (Silica removal)

Çalışmada ilk olarak çeltik kavuzları ve çeltik artığı külü için silika uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır. 10 g numune 2 M 200 mL NaOH çözeltisi ile geri soğutucu ortamında 100°C sıcaklıkta 2 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Katı kısım vakum filtrasyonu ile filtre edilmiştir. Elde edilen katıya yaklaşık 500 mL deiyonize su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Katı malzeme etüvde 90°C'de 24 saat kurutulmuş, kuvars cam borunun orta kısmına yerleştirilmiş ve kurutulan malzemeye tüp fırında 60 mL/dk argon gazı atmosferinde, 900°C sıcaklıkta 3 saat karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon sonrası malzemeler (çeltik kavuzu veya çeltik artığı külü) iki kısma ayrılarak birinci kısım P123 yüzey aktif maddesi ile, ikinci kısım ise CTAB yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiştir.

2.2.2. Malzemelerin P123 ile modifikasyonu (Modification of materials with P123 surfactant)

Silikası uzaklaştırılmış kavuz ve çeltik artığı külü malzemeleri P123 ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işleminde; 5 g P123 üzerine 175 ml deiyonize su ile 10 ml %37'lik HCl eklenmiş ve 40°C sıcaklıkta 800-1100 rpm karıştırma hızında P123 çözünene kadar karıştırılmıştır. P123 tamamen çözündüğünde çözeltiye 1 g çeltik kavuzu (veya çeltik artığı külü) eklenmiş ve karışım 40°C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında 48 saat karıştırılmıştır. Karışım vakum filtrasyonu ile süzülmüş, katı kısım 500 ml deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan katı 70°C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan malzemeler C-P123 ve K-P123 olarak adlandırılmıştır.

2.2.3. Malzemelerin CTAB ile modifikasyonu (Modification of materials with CTAB surfactant)

Silikası uzaklaştırılmış kavuz ve çeltik artığı külü CTAB ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işleminde; 5 g CTAB üzerine 175 ml su eklenmiş ve çözelti 30°C'de 500 rpm karıştırma hızında CTAB çözünene kadar karıştırılmıştır. CTAB tamamen çözündüğünde çözeltiye 1 g çeltik kavuzu (veya çeltik artığı külü) eklenmiş ve karışım 30°C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında 48 saat karıştırılmıştır. Karışım vakum filtrasyonu ile süzülerek sıvısından ayrılmış ve katı kısım 500 ml deiyonize suyla yıkanmıştır. Yıkanan katı 70°C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan malzemeler C-CTAB ve K-CTAB olarak adlandırılmıştır.

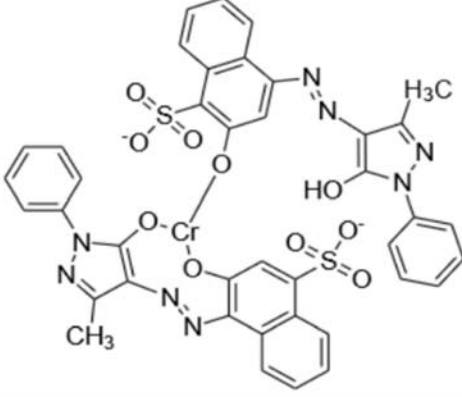
2.3. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of Materials)

Çeltik kavuzu ve çeltik artığı külünün kimyasal bileşimi Malvern Panalytical Epsilon-1 model X-Işını floresans (XRF) spektrometresi ile analiz edilmiştir. Hazırlanan malzemelerin yüzey morfolojisi QUANTA 400F marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Malzemelerin yapısal özelliklerinin ve içeriğindeki fonksiyonel grupların tayini için 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektrum taraması yapılmıştır. Analizler Jasco 4700 ATR/FT-IR spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri 77 K'de Quantachrome Autosorb-1C marka cihaz ile analiz edilmiştir. Malzemenin yüzey zeta potansiyeli MALVERN Zetasizer Nano ZS90 markalı cihaz kullanılarak ölçülmüştür.

2.4. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Modifikasyon sonrası elde edilen dört farklı malzeme (C-CTAB, C-P123, K-CTAB, K-P123) ile kesikli sistemde boyar madde giderimi çalışmaları yürütülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde AV 90 (C.I. Acid Violet 90) boyar madde çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 1'de

molekül yapısı verilen ve anyonik bir Cr-kompleks boyar madde türü olan AV 90 ($C_{40}H_{27}CrN_8Na_2O_{10}S_2$) tekstil endüstrisinde yün, poliamid, lif, ipek, deri vb. malzemelerde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan AV 90 boyar maddesi ERSA Color firmasından temin edilmiştir.



Şekil 1. AV 90 boyar maddesinin molekül yapısı (Molecular structure of AV 90 dye)

Adsorpsiyon deneyleri 50 mL, 50 mg/L boyar madde içeren çözelti ortamında, 0,05 g adsorbent kullanılarak, 30°C sıcaklıkta ve 100 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Boyar madde adsorpsiyon deneylerine pH etkisi incelemek için pH=2, 3, 4, 5, 6 ve 8 olarak değiştirilmiştir. Deneyler sırasında ortamdan alınan örneklerdeki boyar madde derişimi UV spektrofotometre cihazında 523 nm dalga boyunda absorpsansları ölçülerek belirlenmiştir. Absorbans biriminden konsantrasyon birimine geçebilmek için kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda (5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) AV 90 çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin 523 nm dalga boyundaki absorpsansları UV spektrofotometre cihazında okunmuş, absorpsansa karşı konsantrasyon grafiği çizilerek absorpsans ile konsantrasyon arasında ilişki kurulmuştur.

Adsorpsiyon deneylerinde malzemelerin dengedeki boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri (q_e , mg boyar madde/g adsorbent), “t” zamanındaki adsorpsiyon kapasiteleri (q_t , mg boyar madde/g adsorbent) ve giderim yüzdesi değerleri aşağıdaki eşitlikler (Eş. 1, Eş. 2, Eş. 3) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (3)$$

Burada, C_0 , C_t ve C_e sırasıyla başlangıçtaki, “t” zamanındaki ve dengedeki boyar madde derişimleri (mg/L), V çözelti hacmi (L), m ise kullanılan adsorbent miktarını (g) göstermektedir. Bu çalışmada CTAB ile modifiye edilen malzemeler ile gerçekleştirilen boyar madde adsorpsiyonu deneyleri çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş olup

15 dakikada adsorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. P123 ile modifiye edilen malzemelerde ise adsorpsiyon prosesinin dengeye gelme süresi 45 dakikadır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussion)

3.1. Karakterizasyon Sonuçları (Characterization Results)

Karbon esaslı malzeme sentezinde kullanılacak olan çeltik kavuzları ve çeltik artığı külünün kalitatif ve kantitatif olarak kimyasal içeriği XRF analizi ile belirlenmiştir. Tablo 1 bu malzemelerin karbon kaybı dışındaki XRF analizi sonuçlarını içermektedir. Çeltik ve çeltik külünün yaklaşık olarak %85 SiO_2 içerdiği görülmektedir. Karbon esaslı malzeme üretiminin amaçlandığı bu çalışmada ilk basamak bu miktardaki silikanın ekstraksiyonudur. Bu amaçla NaOH ile kaynatma işlemi gerçekleştirilmiş ve yapıda bulunan silikanın NaOH ile reaksiyona girerek sodyum silikat fazına geçmesi sağlanmıştır. Bu aşamada ekstrakte edilen silika, farklı çalışmalarda değerlendirilmek üzere çöktürülerek geri kazanılmıştır. Karbon esaslı kısım ise adsorbent hazırlanması için kullanılmıştır. Böylece bir artıktan sıfır atık ile malzeme sentezi gerçekleştirilmiştir.

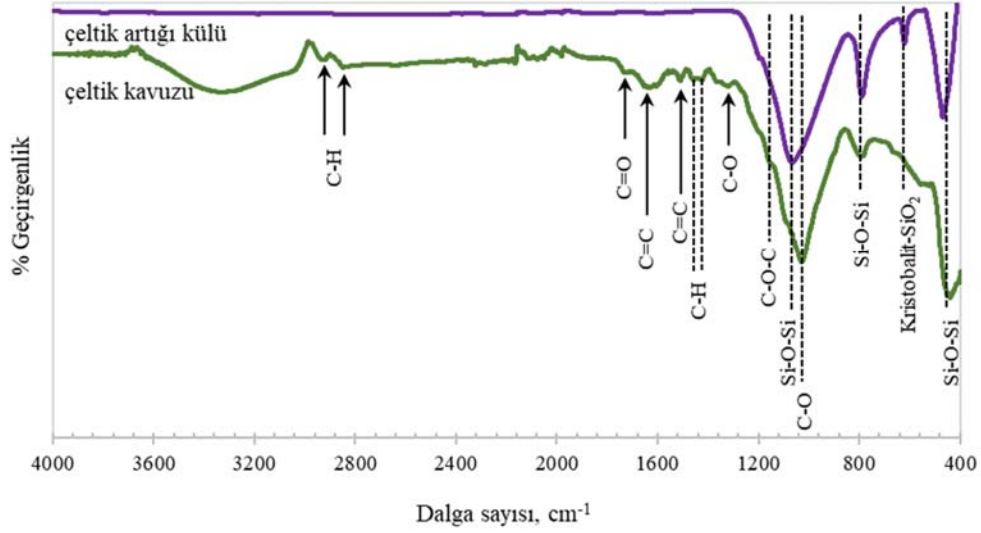
Ham çeltik kavuzu ve çeltik artığı külünde bulunan kimyasal bağlar ve fonksiyonel gruplar 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilen FT-IR analizi ile incelenmiştir. Şekil 2’de bu malzemelerin ATR/FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda yaklaşık 445, 795 ve 1060 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde Si-O-Si bağ yapısının simetrik eğilme, simetrik gerilme ve asimetrik gerilme titreşimleri dikkati çekmektedir. Literatürde Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimi yaklaşık 1050 cm^{-1} ’de keskin bir pik ve 1200 cm^{-1} ’de eşlik eden omuz ile karakterize edilmektedir [27-29]. Çeltik kavuzlarının FT-IR spektrumu silika yapısının yanı sıra fiziksel olarak adsorplanan su ile selüloz, hemiselüloz ve ligninin fonksiyonel gruplarına ilişkin pikleri içermektedir [30]. Bu malzemede 1030 ve 1150 cm^{-1} dalga sayısı değerlerindeki titreşimlerin sırasıyla selüloz yapısındaki C-O ve C-O-C bağlarına ait olduğu literatürde belirtilmektedir [31, 32]. 1315 cm^{-1} ’deki bant lignin yapısında bulunan C-O bağına aittir. 1421 ve 1458 cm^{-1} civarındaki pikler, CH_2 ’deki C-H bağının tipik eğilme ve deformasyon titreşimleri, 2918 cm^{-1} ’deki tepe noktası lignindeki - CH_3 - CH_2 gruplarının C-H bağının asimetrik gerilmesini ve 2849 cm^{-1} ’deki düşük şiddetli pik aynı bağın simetrik gerilmesini ifade etmektedir [30]. 1509 ve 1637 cm^{-1} ’deki bantlar lignin yapısındaki aromatik C=C bağları ve 1719 cm^{-1} civarındaki titreşim hemiselüloz ve ligninin aldehit grubunun C=O bağ gerilmesi ile ilişkilidir [30, 32]. Çeltik külünde, çeltiğin FT-IR spektrumunda bulunan karbonlu yapılara ait piklerin büyük bir kısmının kaybolduğu ve silika yapısına ait piklerin (468, 795 ve 1065 cm^{-1}) belirginleştiği görülmektedir. Yanı sıra çeltik külünde silikanın kristal fazı olan “kristobalit- SiO_2 ” yapısına ait pik 620 cm^{-1} değerinde izlenmiştir. Bu da yine yüksek sıcaklıkta çeltik artıklarının yakılmış olmasının bir sonucu olarak görülmektedir. Literatür verileriyle karşılaştırıldığında silika ve karbonlu yapılara ait piklerin 850-1200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çakışıyor olması ve çeltik artığı külünde bu aralıktaki geniş pikin izlenmesi bu yapılara ait bağların varlığını göstermektedir.

Tablo 1. Çeltik kavuzu ve çeltik artığı külünün XRF analizi ile belirlenen kimyasal içeriği (Chemical composition of paddy waste and paddy waste ash determined by XRF analysis)

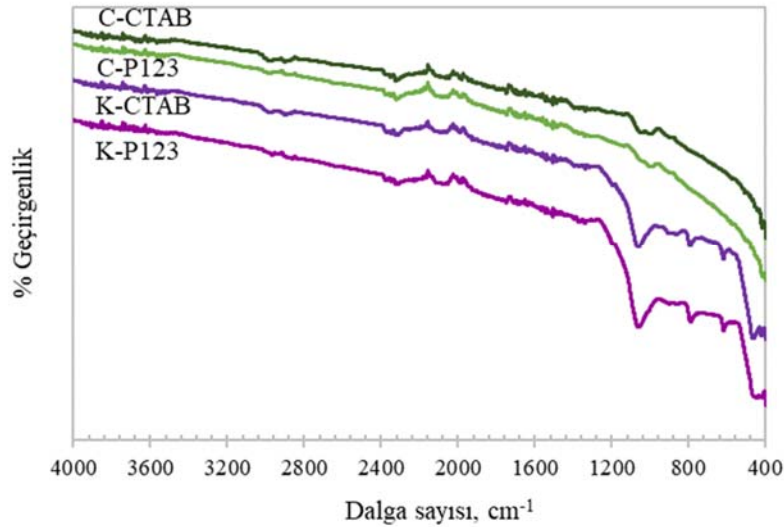
Malzeme	% Bileşen											
	SiO_2	K_2O	CaO	P_2O_5	MnO	Fe_2O_3	SO_3	Nd_2O_3	ZnO	Cl	Cr_2O_3	NiO
Çeltik kavuzu	84,5	4,4	3,5	2,5	1,0	2,1	1,1	-	0,2	0,4	0,2	0,1
Çeltik artığı külü	84,7	8,6	2,3	2,3	0,7	0,6	0,3	<0,1	<0,1	0,4	-	-

Çeltik kavuzu ve çeltik artığı külünden karbon esaslı malzeme sentezinde ilk basamak silika uzaklaştırma basamağıdır. Bu amaçla katı malzemeler için NaOH ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada beklenen yapıdaki silikanın NaOH fazına geçerek sodyum silikat oluşturması ve katının karbonca zengin olmasıdır. Sonraki basamakta ise yüksek sıcaklıkta karbonize edilen karbonca zengin katı CTAB ve P123 ile modifiye edilmiştir. Şekil 3'te modifiye edilmiş malzemelerin ATR/FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 2'de elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında K-CTAB ve K-P123 malzemelerinde silisyuma ait Si-O-Si ve "kristobalit-SiO₂" piklerinin varlığı değerlendirilmiştir. Çeltik ile hazırlanan C-CTAB ve C-P123 malzemelerinde ise aynı ekstraksiyon işlemi uygulanmasına rağmen silisyuma ait pik şiddetlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu malzemelerin EDS analizlerinde kül ile hazırlanan malzemelerde (K-CTAB ve K-P123) yaklaşık kütlece %8 oranında Si belirlenirken çeltik ile hazırlanan malzemelerde (C-CTAB ve C-P123) bu oranın yaklaşık %2 olduğu görülmüştür. CTAB ile modifiye edilen C-CTAB

ve K-CTAB malzemelerinin FT-IR spektrumlarında 2878 cm⁻¹ ve 2962 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde belirginleşen düşük şiddetli pikler CTAB yapısındaki alkil zincirinin -CH₂ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine aittir [33]. 1250-1500 cm⁻¹ bandındaki titreşimlerin metil grubunun C-H eğilme (CH₃-R) ve gerilme (CH₃-N) titreşimleri olduğu literatürde belirtilmektedir [34, 35]. 1600-1700 cm⁻¹ bandındaki küçük titreşimler malzemelerdeki C=O gruplarına aittir [35]. Literatürde yaklaşık 950 cm⁻¹ ve 910 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerindeki piklerin CTAB'deki N(CH₃)₂ yapısına ait olduğu belirtilse de bu bölgede Si-O-Si piklerinin bulunma ihtimali ve silisyum varlığının EDS ile değerlendirilmesi bu ayrımı zorlaştırmaktadır [36]. CTAB yapısına ilişkin diğer titreşimlerin varlığının modifikasyonun kanıtı için yeterli olduğu düşünülmektedir. P123 ile modifiye edilen malzemelerde 1250-1400 cm⁻¹ bandında beliren titreşimlerin P123 yapısındaki C-H bağları ve metil grubunun simetrik deformasyonu ile ilişkili olduğu, 2900 cm⁻¹ civarında belirginleşen pikin ise metil grubunun C-H gerilmesine ait olduğu



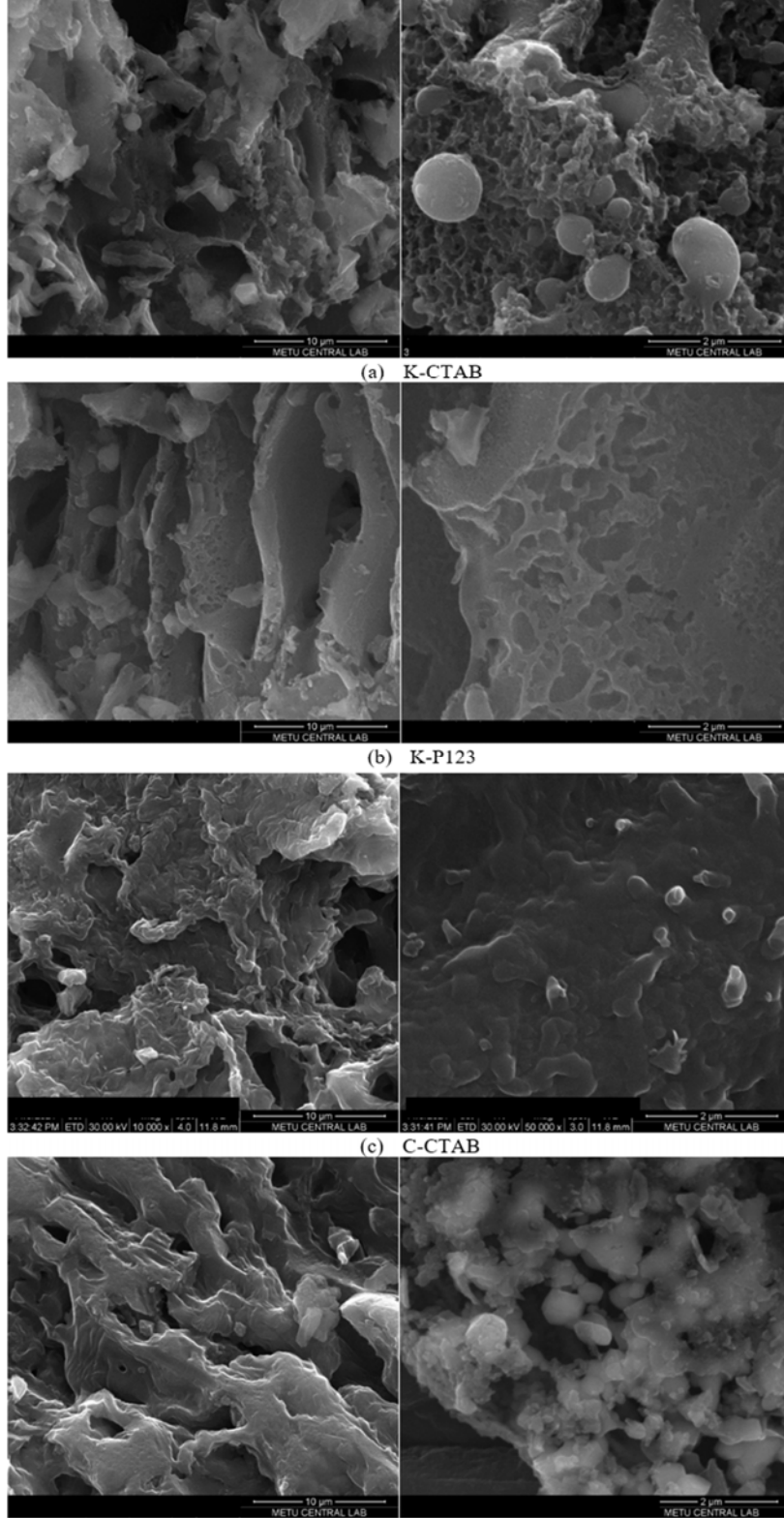
Şekil 2. Çeltik kavuzu ve çeltik artığı külünün ATR/FT-IR spektrumları (ATR/FT-IR spectra of the raw paddy waste and paddy waste ash)



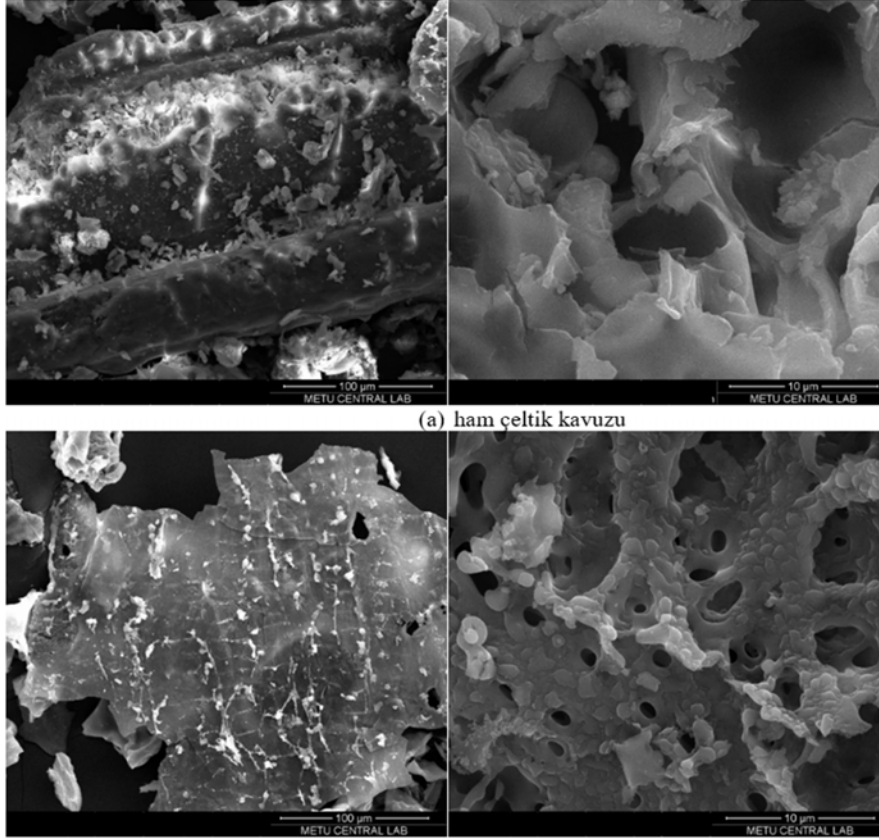
Şekil 3. Modifiye edilmiş malzemelerin ATR/FT-IR spektrumları (ATR/FT-IR spectra of the modified materials)

belirlenmiştir [37]. Bu sonuçlar malzemelerin P123 ve CTAB yüzey aktif maddeleri ile modifikasyonunun başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir. Şekil 4 ve Şekil 5'te K-CTAB, K-P123, C-CTAB, C-P123, ham çeltik kavuzu ve ham çeltik artığı külünün SEM

fotoğrafları görülmektedir. Çeltik külü ve çeltik külünden modifiye edilerek hazırlanan malzemelerin daha gözenekli yapıya sahip olduğu dikkati çekmektedir. Şekil 4a'da görülen küresel partiküllerin silika kürecikleri olduğu düşünülmektedir. Bu malzemelerde EDS analizi ile



Şekil 4. Hazırlanan modifiye karbon malzemelerinin SEM fotoğrafları (SEM images of the modified carbon samples)



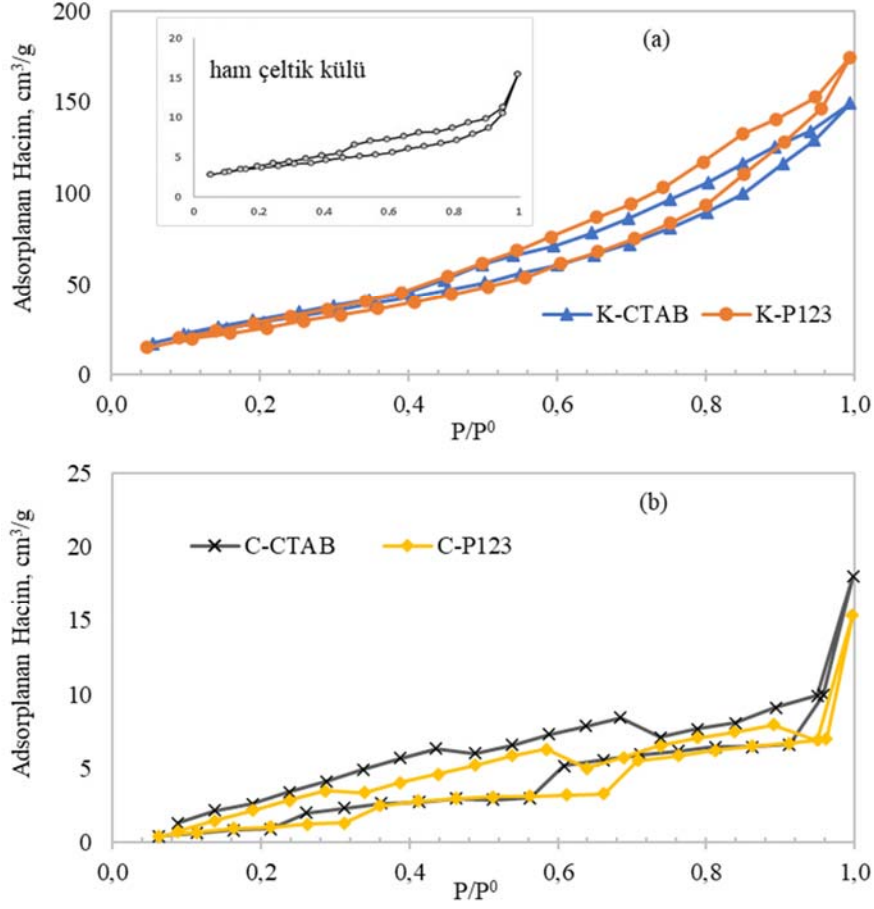
Şekil 5. Ham çeltik ve çeltik külünün SEM fotoğrafları (SEM images of, raw paddy waste and paddy waste ash)

doğrulandığı gibi silika içeriğinin yüksek olması bu yorumu doğrulamaktadır. Şekil 6 ve Şekil 7’de hazırlanan malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılım eğrileri verilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla ham çeltik külünün grafikleri iç şekil olarak verilmiştir. Ham çeltik külünün Tip-IV türü izoterm ve H3 türü histerezis sergilediği görülmektedir. Bu malzemenin adsorplanan hacim değerinin çok küçük olması düşük gözenek hacmine sahip olduğunu düşündürmektedir. Tablo 2’de malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi ham kül çok düşük gözenek hacmine sahiptir. Benzer bir durum çeltikten hazırlanan malzemelerde de izlenmiştir. C-CTAB ve C-P123 malzemelerinin çok düşük gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir (Tablo 2). Ayrıca bu malzemelerin izoterm eğrilerinde analiz edilen bağıl basınç aralığında farklı bölgelerde histerezis oluşumlarının görülmesi malzemelerin düzensiz ve farklı çaplarda gözeneklere sahip olduğunu ifade etmektedir. Bununla birlikte çeltik külünün modifiye edilmesiyle hazırlanan K-CTAB ve K-P123 malzemelerinden adsorplanan hacim değerinin ve dolayısıyla da yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinin yaklaşık olarak 10 kat arttığı belirlenmiştir. Bu durum gözeneksiz yapıdaki çeltik külünden gözenekli yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip malzemenin başarıyla sentezlenebildiğini göstermektedir.

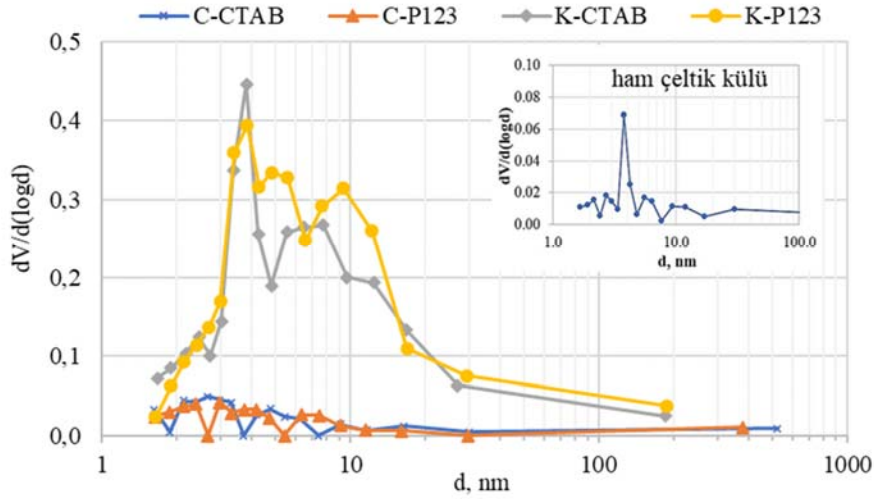
3.2. Çözelti pH’ının Adsorpsiyona Etkisi (The Effect of Solution pH on Adsorption)

Bu çalışmada çeltik kavuzları ve çeltik artığı külünden hazırlanan malzemeler AV 90 boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH değeri 2-8 aralığında değiştirilmiş ve ortam pH’ının boyar madde adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Hazırlanan malzemelere ait zeta potansiyeli ölçülmüş, boyar madde giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasitesi değerleriyle

ile Şekil 8’de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin % boyar madde giderimi sonuçları ile tutarlı olduğu görülmektedir. Çalışılan bütün malzemelerle en etkin boyar madde giderimi pH 2’de elde edilmiştir. Bunun nedeni bu pH’ta malzemelerin yüzey yüklerinin kationik olması ve boyar maddenin anyonik karakterde olmasıdır. K-CTAB ile en yüksek boyar madde adsorpsiyonu pH 2’de %100 olarak elde edilmiş ve pH arttıkça boyar madde giderim yüzdesi %98’e (pH=8’de) düşmüştür. Bu malzemeye ait zeta potansiyeli grafiğine bakıldığında pH 2’den 8 arttıkça zeta potansiyelinin 1,83 mV değerinden -2,71’e düştüğü görülmüştür. Bu malzemenin çalışılan pH aralığındaki boyar madde giderim yüzdesinin zeta potansiyeli değişimi ile orantılı olduğu görülmüştür. Benzer şekilde K-P123 ile adsorpsiyon çalışmalarında, pH 2’den 8’e arttırıldığında boyar madde giderim yüzdesi %94,4’ten %82,4’e düşmüştür. Bu sonuçlar K-P123’ün zeta potansiyeli eğrisi ile uyumludur. C-CTAB ile adsorpsiyonda pH 2’den 5’e arttıkça boyar madde giderimi yüzdesinin azaldığı, bu azalmanın pH 5-8 arasında daha yavaş olduğu görülmüştür. Bu değişimler zeta potansiyeli eğrilerindeki değişimler ile orantılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Diğer yandan C-P123 ile pH 2’den 4’e arttırıldıkça boyar madde giderim yüzdesi hızlı bir şekilde düşmüş, buna karşılık pH’ın 4’ten 8’e artışı ile giderim yüzdesi sabit kalmıştır. C-CTAB ile pH 2’de %98,9 ve C-P123 ile %84,5 giderim elde edilmiştir. pH 2’den 4’e arttırıldığında giderim yüzdesi C-CTAB ile %38 ve C-P123 ile %20 olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları değerlendirildiğinde kül ile hazırlanan adsorbentlerin boyar madde gideriminde daha etkin olduğu görülmüştür. Bu durumun bu malzemelerin yüksek yüzey alanları ve gözenek hacmi ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca her iki malzeme için CTAB ile modifiye edilen K-CTAB ve C-CTAB’nin P123 ile modifiye edilen malzemelere göre daha iyi performans sergilediği görülmektedir. Bu durumun CTAB yapısındaki amin gruplarından kaynaklandığı



Şekil 6. Hazırlanan malzemelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) K-CTAB ve K-P123 (b) C-CTAB ve C-P123 (N₂ adsorption-desorption isotherms of prepared materials (a) K-CTAB and K-P123 (b) C-CTAB and C-P123)



Şekil 7. Hazırlanan malzemelerin gözenek çap dağılım eğrileri (Pore size distributions of the prepared samples)

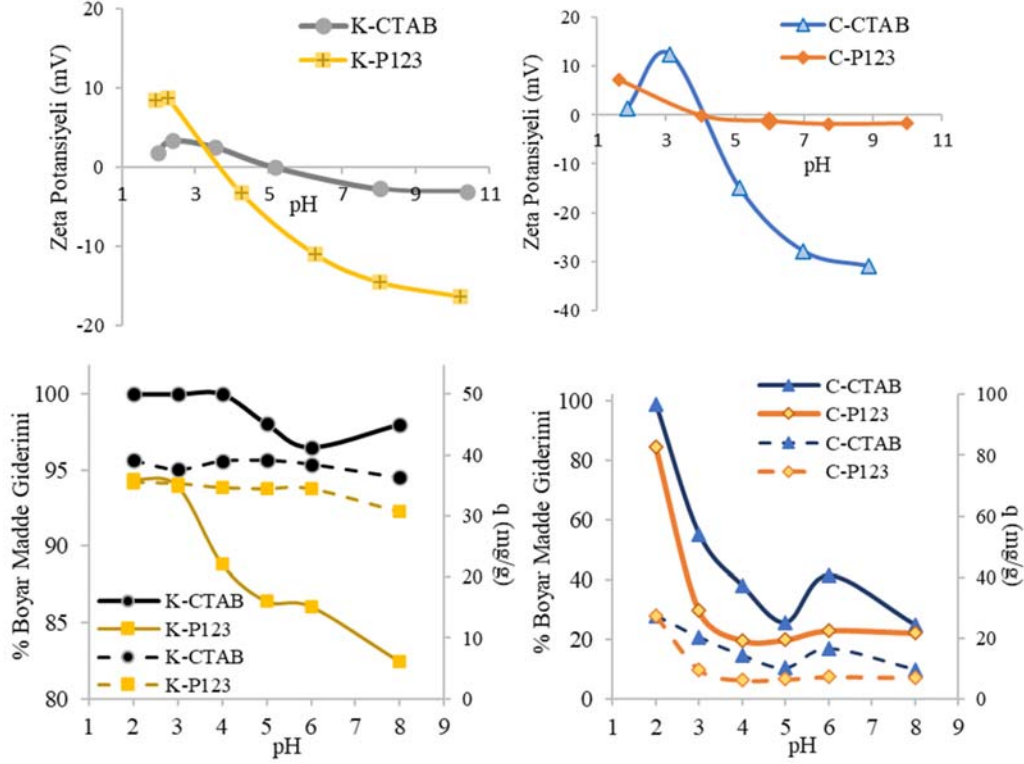
düşünülmüştür. Katyonik adsorbentlerin anyonik boyar maddelerin gideriminde etkin oldukları bilinmektedir. Hashem vd. [23], Acid Violet 90 adsorpsiyonu için şeftali çekirdeği kabuğu kullanmışlardır. Yapılan çalışmada pH etkisi 2-10 arasında incelenmiş olup en yüksek boyar madde giderimi pH 2'de elde edilmiş ve adsorpsiyon

mekanizmasının elektrostatik etkileşim yoluyla gerçekleştiği belirtilmiştir. AV 90'nın K1T-6 ile adsorpsiyonunun incelendiği diğer bir çalışmada, anyonik karakterdeki boyar madde için en yüksek adsorpsiyon pH 2'de elde edilmiştir [26]. Remazol Red anyonik boyar maddesinin çeltik kavuzları ile adsorpsiyonunda en yüksek boyar

Tablo 2. Hazırlanan malzemelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları
(N₂ adsorption-desorption isotherms of the prepared samples)

Malzeme	Ortalama gözenek çapı ^a <i>d_p, nm</i>	Toplam gözenek hacmi ^a <i>V_p, cm³/g</i>	BET yüzey alanı ^a <i>m²/g</i>
ham çeltik külü	3,8	0,02	16
K-CTAB	3,8	0,26	180
K-P123	3,4	0,30	194
C-CTAB	2,1	0,03	29
C-P123	2,1	0,04	27

^aBJH desorpsiyon verilerinden



Şekil 8. Adsorbent malzemelerin yüzey zeta potansiyeline, AV 90 boyar madde giderimine (düz çizgi) ve adsorpsiyon kapasitesine (kesikli çizgi) pH'nin etkisi (30°C, 50 mg/L boyar madde, 0,05 g adsorbent, 50 mL çözelti)
(The effect of pH on the surface zeta potential of the adsorbents, AV 90 dye removal (solid line) and the adsorption capacity (dashed line) (30°C, 50 mg/L dye, 0,05 g adsorbent, 50 mL solution))

madde adsorpsiyonunun pH 2'de elde edildiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmalar anyonik boyar maddelerin düşük pH değerlerinde yüksek adsorpsiyon verimleri elde edildiğini göstermektedir [19]. Pirbazari vd. [38] tarafından yapılan çalışmada, çeltik anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilerek sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Modifiye edilen adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi 296 mg/g bulunurken modifiye edilmeyen adsorbent 145 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Bu sonuç anyonik yüzey aktif madde modifikasyonun adsorpsiyon üzerine etkisini göstermiştir. Sonuç olarak pH etkisinin incelendiği bu bölümde çalışılan bütün adsorbent malzemelerle en yüksek boyar madde giderimi pH 2 ortamında elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın devamında deneyler pH 2'de gerçekleştirilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

pH etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek boyar madde adsorpsiyonu K-CTAB malzemesiyle elde edilmiştir. Bu malzeme ile pH 2 ortamında boyar madde derişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Şekil 9'da farklı boyar madde derişimlerinde elde

edilen % boyar madde giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları görülmektedir. Boyar madde derişimi 15-285,6 mg/L arasında değiştirilerek gerçekleştirilen deneylerde, başlangıç boyar madde derişim değeri arttıkça adsorbent tarafından uzaklaştırılan boyar madde miktarı artmış ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir. 15-80 mg/L başlangıç boyar madde derişimine sahip ortamda tüm boyar madde K-CTAB adsorbentine adsorbe olurken, daha yüksek boyar madde derişimlerinde (>80 mg/L) boyar madde giderim yüzdesi azalmıştır. Boyar madde derişimi 80 mg/L'den 285,6 mg/L'ye artırıldığında boyar madde giderimi %100'den %46 değerine düşmüştür (Şekil 9). Bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesi 79,2 mg/g'dan 131,9 mg/g'a yükselmiştir. 238,3 ve 285,6 mg/L boyar madde derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu durum çalışılan adsorbent miktarında boyar madde adsorplayıcı sitelerin boyar madde ile dolduğunu düşündürmektedir.

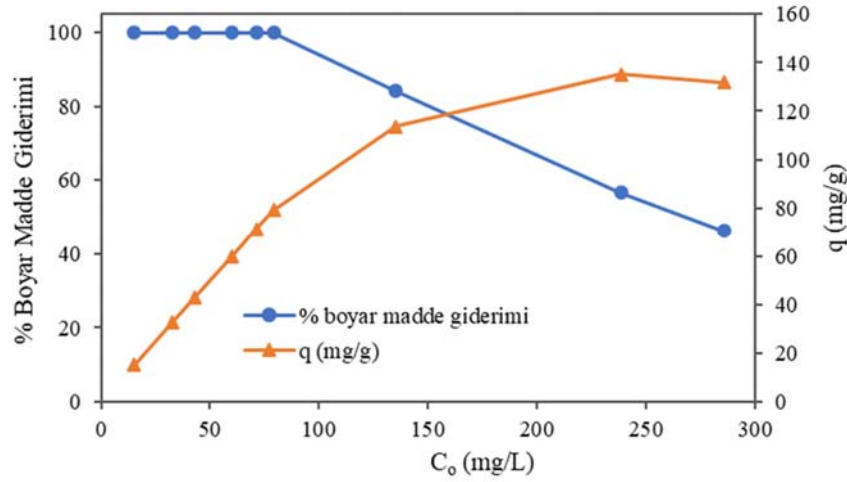
K-CTAB ile adsorpsiyon mekanizmasını inceleyebilmek için deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry izoterm modelleri uygulanmıştır (Tablo 3). Bu modellerin doğrusallaştırılmış hallerinin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen izoterm

sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 3’te verilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinin korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde Langmuir izoterm modelinin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür ($R^2 = 0,999$). Langmuir izoterm modeli adsorpsiyonun tek tabakada ve homojen yüzeylerde gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerinden adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{e,model}$) hesaplanmış ve deneysel q_e ile karşılaştırabilmek amacıyla C_e - q_e grafiği çizilmiştir

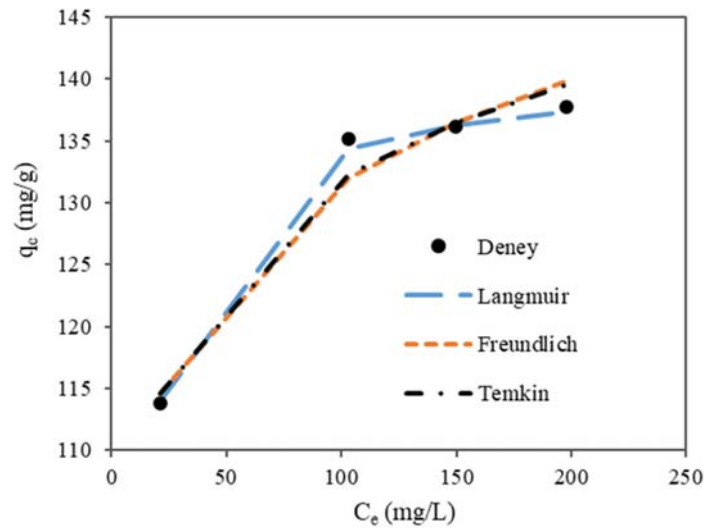
(Şekil 10). Şekil 10 deneysel veriler ile izoterm modellerinin uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modelindeki $1/n$ değeri yüzeyin heterojenlik seviyesini göstermektedir. Bu değerin 0–1 aralığında olması adsorbent yüzeyinin heterojen olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması adsorpsiyon olayının heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini göstermektedir. Temkin izoterm modeli adsorbent yüzeyine adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimi açıklamak için kullanılmaktadır.

Tablo 3. Adsorpsiyon izoterm model eşitlikleri [26, 39] ve sabitleri (Adsorption isotherm model equations [26, 39] and constants)

<i>Langmuir Modeli</i>	q_e : dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	q_m : 140,85 mg/g
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	q_m : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	K_L : 0,200 L/mg
	C_e : dengedeki boya konsantrasyonu (mg/L)	R^2 : 0,999
	K_L : Langmuir sabiti (L/mg)	
<i>Freundlich Modeli</i>	n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti	$1/n = 0,09$
$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$	K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti	K_F : 4,47 ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})
	$((mg/g)(L/mg)^{1/n})$	R^2 : 0,966
<i>Temkin Modeli</i>	K_T : Temkin izoterm sabiti (L/mg),	K_T : 1333,0
$q_e = q_T (\ln K_T + \ln C_e)$	q_T : birim bağlama enerjisi (RT/b _T) başına boya adsorpsiyonu için diferansiyel yüzey kapasitesi	q_T : 11,18 mg/g
		R^2 : 0,969



Şekil 9. Başlangıç boya madde derişiminin % boyar madde giderimi ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi (pH=2, 30°C , 0,05 g adsorbent, 50 mL çözelti) (The effect of initial dye concentration on % dye removal and adsorption capacity (pH=2, 30°C , 0,05 g adsorbent, 50 mL çözelti))



Şekil 10. Adsorpsiyon izoterm modellerin deneysel $q_{e,deney}$ ile karşılaştırılması (pH=2, 30°C , 0,05 g adsorbent, 50 mL çözelti) (Comparison of adsorption isotherm models with experimental $q_{e,experiment}$ (pH=2, 30°C , 0,05 g adsorbent, 50 mL çözelti))

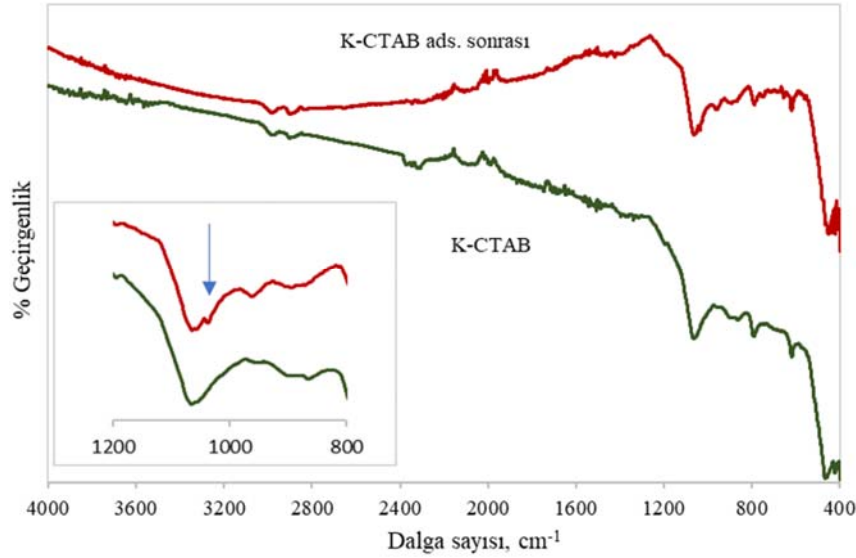
Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Haider vd. [4] tarafından çeltik kavuz külü ile metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich model ile ifade edildiği, adsorpsiyon işleminin tek ve çok tabakalı yüzeylerde gerçekleştiği belirtilmiş ve Langmuir modelden elde edilen en yüksek boyar madde adsorpsiyon kapasitesi 107,73 mg/g olarak verilmiştir. Çeltik kavuzu ile yapılan diğer bir çalışmada çeltik kavuz biyokömürü ile metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi Langmuir model ile ifade edilmekte olup bu modelden elde edilen en yüksek boyar madde adsorpsiyon kapasitesi 277,8 mg/g olarak belirtilmiştir [2]. Bunlara ilaveten Remazol Red boyar maddesinin çeltik kavuzları ile adsorpsiyonu Langmuir model ile ifade edilmekte ve bu modelden elde edilen q_m değerinin 11,83 mg/g olduğu belirtilmektedir [19]. Homagai vd. [21] yaptıkları çalışmada çeltik kavuzlarını yakarak modifiye etmişler ve elde edilen malzemeyi Crystal Violet boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir model ile edildiği belirtilmiştir (q_m Langmuir ; 90,02 ve 62,85 mg/g). Langmuir izoterm sabiti K_L kullanılarak R_L değeri hesaplanmıştır. R_L boyutsuz bir faktör olup 0-1 arasındaki değeri adsorpsiyon prosesinin uygun olduğunu, $R_L > 1$ uygun olmadığını, $R_L = 1$ lineer ve $R_L = 0$ iken tersinmez olduğunu göstermektedir [26]. Bu çalışmada elde edilen K_L değeri kullanılarak

elde edilen R_L değerlerinin (Eş.4) 0,0147-0,2461 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon prosesinin uygun ve gerçekleştirilebilir olduğunu göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Henry adsorpsiyon izoterm modeli en basit izoterm modeli olup, q_e ile C_e arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir ($q_e = K_H C_e$). Bu çalışmada q_e ile C_e arasındaki ilişki doğrusal olmadığı için Henry modeli deneysel verilere uymamıştır.

Şekil 11'de pH 2 ortamında 100 mg/L boyar madde konsantrasyonunda kullanılan K-CTAB adsorbentinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları görülmektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında yaklaşık 1038 cm^{-1} dalga sayısı değerinde pikin varlığı dikkati çekmektedir. Jilong vd. [22] Mg-Al çift tabakalı hidroksit malzemeler ile yürüttükleri çalışmada AV 90 adsorpsiyonu sonrasında malzemede gözlemedikleri bu pikin SO_2 gerilme titreşimine ait olduğunu ve AV 90 adsorpsiyonunu doğruladığını belirtmişlerdir. Adsorplanan boyar madde miktarı ppm seviyesinde olduğundan bu pik dışında herhangi bir belirgin pik izlenmemiştir. Tablo 4, bu çalışmada ve literatürdeki farklı adsorbentlerle elde edilen



Şekil 11. K-CTAB adsorbentinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ATR/FT-IR spektrumları (pH:2, 100 mg/L boyar madde konsantrasyonu, 0,05 g adsorbent, 50 mL çözelti)
(ATR/FT-IR spectra of K-CTAB adsorbent before and after adsorption (pH:2, 100 mg/L dye concentration, 0.05 g adsorbent, 50 mL solution))

Tablo 4. Bu çalışmada ve literatürdeki farklı adsorbentlerle elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri
(Adsorption capacities obtained in this study and obtained with different adsorbents in the literature)

Adsorbent	Boyar madde	q (mg/g)	Kaynak
Mg-Al içeren kalsine çift tabakalı hidroksitler	Asit Violet 90	999,78	[22]
Şeftali çekirdeği kabuğu	Asit Violet 90	94,92	[23]
Karbon-silika hibrit	Remazol Turquoise GN	26,00	[39]
Çeltik külünden elde edilen silika	Metilen mavisi	107,00	[4]
Sinnamik asit ile modifiye pirinç kabuğu biyokömürü	Metilen mavisi	277,80	[2]
SBA-16 (mısır koçanı külü)	Metilen mavisi	38,50	[40]
SBA-16 (çeltik atık külü)	Metilen mavisi	37,40	[40]
Montmorillonit bazlı nanokil	Kristal viyolet	224,63	[41]
Polianilin/ceviz kabuğu	Metilen mavisi	105,00	[42]
K-CTAB	Asit Violet 90	133,30*/39,10**	Bu çalışma
K-P123	Asit Violet 90	35,96**	Bu çalışma
C-CTAB	Asit Violet 90	27,45**	Bu çalışma
C-P123	Asit Violet 90	27,53**	Bu çalışma

*Langmuir modelinden elde edilen

**pH deneylerinden elde edilen

adsorpsiyon kapasitelerini içermektedir. Sonuçlar çeltik artığı külünden hazırlanan K-CTAB adsorbentinin AV 90 boyar maddesinin gideriminde etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada çeltik artıklarına genel olarak öğütme, silika uzaklaştırma, kalsinasyon ve modifikasyon işlemleri uygulanarak karbon esaslı malzemeler hazırlanmıştır. Hazırlanan karbon esaslı malzemeler, atık sulardan boyar madde giderimi amacıyla AV 90 boyar maddesinin giderimi için test edilmiştir. XRF analizi ile çeltik artığının içeriği değerlendirilmiş ve %85 oranında silika içerdiği görülmüştür. Malzemelerin FT-IR analizi değerlendirildiğinde çeltikte karbona ait spektrumlar elde edilirken çeltik külünde karbon spektrumlarının kaybolması silika yapısına ait spektrumların elde edildiği görülmüştür. Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta çeltik atıklarının yakılmış olmasının bir sonucu olarak çeltik külünde silikanın kristal fazı olan "kristobalit-SiO₂" yapısına ait spektrumlar da elde edilmiştir. CTAB ile modifiye edilmiş malzemelerde alkil, metil ve amin gruplarına ait spektrumlar, P123 ile modifiye edilmiş malzemelerde ise metil grubuna ait spektrumlar elde edilmiştir. Malzemelerde CTAB ve P123 yapısına ait spektrumların varlığı modifikasyonunun başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir. Malzemelerin SEM görüntülerinde çeltik külü ve çeltik külünden modifiye edilerek hazırlanan malzemelerin daha gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile çeltikten hazırlanan malzemelerin düşük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğu, çeltik külünün modifiye edilmesiyle hazırlanan malzemelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinin yaklaşık olarak 10 kat arttığı belirlenmiştir. Boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek boyar madde giderimi eldesi nedeniyle en uygun pH ortamının pH=2 olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında hazırlanan bütün malzemelerde ortamın pH değeri arttıkça boyar madde gideriminin düştüğü görülmüştür. Yürütülen çalışmalar sonucunda hazırlanan K-CTAB adsorbentinin atık sulardan AV 90 boyar maddesinin gideriminde çalışılan tüm pH değerlerinde etkin bir adsorbent olduğu değerlendirilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma 2209/A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destek Programı (1919B012004938) kapsamında TÜBİTAK tarafından finansal olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Sharma, P., Prakash, J., Kaushal, R., An insight into the green synthesis of SiO₂ nanostructures as a novel adsorbent for removal of toxic water pollutants, *Environmental Research*, 212, 113328, 2022.
- Tabassam, N., Mutahir, S., Khan, M. A., Khan, I. U., Habiba, U., Refat, M. S., Facile synthesis of cinnamic acid sensitized rice husk biochar for removal of organic dyes from wastewaters: Batch experimental and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, 288, 126327, 2022.
- Oasma J.F., Saravia V., Toca-Herrera J.L., Couto S.R., Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 900-905, 2007.
- Haider, J. B., Haque, M. I., Hoque, M., Hossen, M. M., Mottakin, M., Khaleque, M. A., Johir, M.A.H., Zhou, J.L., Ahmed, M.B., Zargar, M., Efficient extraction of silica from openly burned rice husk ash as adsorbent for dye removal, *Journal of Cleaner Production*, 380, 135121, 2022.
- Shirazi, E. K., Metzger, J. W., Fischer, K., Hassani, A. H., Simultaneous removal of a cationic and an anionic textile dye from water by a mixed sorbent of vermicompost and Persian charred dolomite, *Chemosphere*, 234, 618-629, 2019.
- Bianchi, C. L., Djellabi, R., Della Pina, C., Falletta, E., Doped-polyaniline based sorbents for the simultaneous removal of heavy metals

- and dyes from water: Unravelling the role of synthesis method and doping agent, *Chemosphere*, 286, 131941, 2022.
- Malhotra, A., Srivastava, S., Manjhu, S., Lokhande, R. S., Sahu, R., Jain, S. K., Sharma, K.B., Tripathi, B., Study of adsorbent characteristics of palm leaves powder as a bio sorbent for removal of malachite green (MG) dye, *Materials Today: Proceedings*, 67, 900-904, 2022.
 - Mohammady, M.S., Hashemian, S., Tabatabaee, M., Cu-ZIF@ red soil nanocomposite sufficient sorbent for dye removal, *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134566, 2023.
 - Ibrahim, N. A., Abdellatif, F. H., Hasanin, M. S., Abdellatif, M. M., Fabrication, characterization, and potential application of modified sawdust sorbents for efficient removal of heavy metal ions and anionic dye from aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production*, 332, 130021, 2022.
 - Reçber, Z. B., Burhan, H., Bayat, R., Nas, M. S., Calimli, M. H., Demirbas, Ö., Şen, F., Hassan, K. M., Fabrication of activated carbon supported modified with bimetallic-platin ruthenium nano sorbent for removal of azo dye from aqueous media using enhanced ultrasonic wave, *Environmental Pollution*, 302, 119033, 2022.
 - Chen, W.H., Lin, T.S., Guo, G.L., Huang, W.S., Ethanol production from rice straw hydrolysates by *Pichia stipitis*, *Energy Procedia*, 14, 1261-1266, 2012.
 - Sangon, S., Hunt, A. J., Ngernyen, Y., Youngme, S., Supanchaiyamat, N., Rice straw-derived highly mesoporous carbon-zinc oxide nanocomposites as high-performance photocatalytic adsorbents for toxic dyes, *Journal of Cleaner Production*, 318, 128583, 2021.
 - Gebretatios, A. G., Pillantakath, A. R. K. K., Witoon, T., Lim, J. W., Banat, F., Cheng, C. K., Rice husk waste into various template-engineered mesoporous silica materials for different applications: A comprehensive review on recent developments, *Chemosphere*, 136843, 2022.
 - Liou, T.H., Wu, S.J., Kinetics study and characteristics of silica nanoparticles produced from biomass-based material, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 8379-8387, 2010.
 - Okur, M., Koyuncu, D.D.E., Çeltik Artıklarının Sürdürülebilir Yeşil Teknoloji Ürünlerine Dönüşümü Güncel Multidisipliner Teknik Araştırmalar, Basım sayısı:1, Editör: Doç. Dr. Ali ÖZ, Strategic Researches Academy Academic Publishing, 105-132, 2022.
 - Yuan, Y., Sun, Y., Feng, Z., Li, X., Yi, R., Sun, W., Zhao, C., Yang, L., Nitrogen-doped hierarchical porous activated carbon derived from paddy for high-performance supercapacitors, *Materials*, 14, 318, 2021.
 - Horax, K.M., Bao, S., Wang, M., Li, Y., Analysis of graphene-like activated carbon derived from rice straw for application in supercapacitor, *Chinese Chemical Letters*, 28, 2290-2294, 2017.
 - Zhang, X., Li, Y., Li, G., Hu, C., Preparation of Fe/activated carbon directly from rice husk pyrolytic carbon and its application in catalytic hydroxylation of phenol, *RSC Advances*, 5, 4984-4992, 2015.
 - Costa, J.A.S., Paranhos, C.M., Evaluation of rice husk ash in adsorption of Remazol Red dye from aqueous media, *SN Applied Sciences*, 1, 397, 2019.
 - Quansah, J. O., Hlaing, T., Lyonga, F. N., Kyi, P.P., Hong S.H., Lee, C.G., Park, S. J., Nascent rice husk as an adsorbent for removing cationic dyes from textile wastewater, *Applied Sciences*, 10, 3437, 2020.
 - Homagai, P. L., Poudel, R., Poudel, S., Bhattarai, A., Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk, *Heliyon*, 8, e09261, 2022.
 - Jilong, X., Zheming, N., Li, Z., Qiaoqiao, W., Qian, X., Lulu, R., Haitao, Z., Adsorption characteristics of calcined layered double hydroxides over Acid Violet 90, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 39 (2), 2011.
 - Hashem, A., Aly, A.A., Abdel-Mohsen, A.M., Novel Agro-waste for adsorption of Acid Violet 90 from contaminated water: Isotherms and Kinetics, *Research Square*, 2022.
 - Okur M., Aktı F., The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 677-686, 2016.
 - Okur, M., Aktı, F., Çetintaş, A., Polianilin/aljinat malzemesinin Asit Violet 90 boyar maddesinin gideriminde kullanılması: Kinetik ve İzoterm Değerlendirmesi, *Gazi University Journal of Science Part C*, 6, 4, 729-740, 2018.
 - Koyuncu, D.D.E., Okur, M., Removal of AV 90 dye using ordered mesoporous carbon materials prepared via nanocasting of KIT-6: adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic analysis, *Separation and Purification Technology*, 257, 117657, 2021.

27. Kauldhar, B.S., Yadav S.K., Turning waste to wealth: A direct process for recovery of nano-silica and lignin from paddy straw agro-waste, *Journal of Cleaner Production*, 194, 158–166, 2018.
28. Merkache, R., Fechete, I., Maamache, M., Bernard, M., Turek, P., Al-Dalama, K., Garin, F., 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO₂) hydrogenation for energy and environmental applications, *Applied Catalysis A: General*, 504, 672–681, 2015.
29. Xu, J., Hong Y., Cheng, M.J., Xue, B., Li, Y.X., Vanadyl acetylacetonate grafted on ordered mesoporous silica KIT-6 and its enhanced catalytic performance for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Microporous & Mesoporous Materials*, 285, 223–230, 2019.
30. Cruz, G., Braz, C.E.M., Ferreira, S.L., Santos, A.M., Crnkovic, P.M., Physicochemical properties of Brazilian biomasses: potential applications as renewable energy source. 22nd International Congress of Mechanical Engineering, 2013.
31. Mamilla, J.L.K., Novak, U., Grilc M., Likozar, B., Natural deep eutectic solvents (DES) for fractionation of waste lignocellulosic biomass and its cascade conversion to value-added bio-based chemicals, *Biomass & Bioenergy*, 120, 417–425, 2019.
32. Mohammadi, M., Shafiei, M., Abdolmaleki, A., Karimi, K., Mikkola, J.P., Larsson, C., A morpholinium ionic liquid for rice straw pretreatment to enhance ethanol production, *Industrial Crops and Products*, 139, 111494, 2019.
33. Belachew, N., Hinsene, H., Preparation of cationic surfactant-modified kaolin for enhanced adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution, *Applied Water Science*, 10 (38), 2020.
34. Ismail, N.H.C., Bakhtiar, N.S.A.A., Akil, H.M., Effects of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the structural characteristic of non-expandable muscovite, *Materials Chemistry and Physics*, 196, 324-332, 2017.
35. Ntakirutimana, S., Tan, W., Wang, Y., Enhanced surface activity of activated carbon by surfactants synergism, *RSC Advances*, 9 (45), 26519–26531, 2019.
36. Purnawira, B., Purwaningsih, H., Ervianto, Y., Pratiwi, V. M., Susanti, D., Rochiem, R., Purniawan, A., Synthesis and characterization of mesoporous silica nanoparticles (MSNp) MCM 41 from natural waste rice husk, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 541, 012018, 2019.
37. Bala, T., Gunning, R. D., Venkatesan, M., Godsell, J. F., Roy, S., Ryan, K. M., Block copolymer mediated stabilization of sub-5 nm superparamagnetic nickel nanoparticles in an aqueous medium, *Nanotechnology*, 20 (41), 415603, 2009.
38. Pirbazari, A.E., Kisom, B.F., Khararoodi, M.G., Anionic surfactant-modified rice straw for removal of methylene blue from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 57 (39), 18202–18216, 2015.
39. Koyuncu D. D. E., Okur, M., Investigation of dye removal ability and reusability of green and sustainable silica and carbon-silica hybrid aerogels prepared from paddy waste ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, 127370, 2021.
40. Dhaneswara, D., Marito, H.S., Fatriansyah, J.F., Sofyan, N., Adhika, D.R., Suhariadi, I., Spherical SBA-16 particles synthesized from rice husk ash and corn cob ash for efficient organic dye adsorbent, *Journal of Cleaner Production*, 357, 131974, 2022.
41. Civan Çavuşoğlu, F., Bayazit, Ş.S., Salam, M.A., Montmorillonit bazlı nanokiller kullanılarak kristal viyolet boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi: Kinetik ve denge çalışmaları, 38 (3), 1907-1918, 2023.
42. Cerit A., Using polyaniline/walnut shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 1801-1816, 2021.