

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 031202 (889-898)

AKU J. Sci. Eng. 17 (2017) 031202 (889-898)

DOI: 10.5578/fmbd.66279

# Düşük Maliyetli Adsorbentler Üzerine Dispers Sarı 211 Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu

**Fatma Oğuz Erdoğan<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kocaeli.

e-posta: foerdogan@gmail.com

Geliş Tarihi:14.04.2016

; Kabul Tarihi:14.12.2017

## Özet

Bu çalışmada, tekstil boyası Dispers Sarı 211'in ekonomik olarak üretilen aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Aktif karbonlar kiraz çekirdeklerinden, kimyasal aktivasyon ajanı olarak NaOH ve KOH'in kullanıldığı kimyasal aktivasyonla üretilmişlerdir. Adsorpsiyon prosesi kesikli deneylerde, şu deneysel parametrelerle incelenmiştir: temas süresi, adsorbent miktarı, çözelti başlangıç pH'sı ve sıcaklık. Adsorbentlerin farklı pH'larda zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon prosesi için denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon denge ölçümleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi ile incelenmiş ve model parametreleri belirlenmiştir. DS 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu için AK1 ve AK2 adsorbentlerinin adsorpsiyon kapasiteleri ( $Q_0$ ) sırasıyla 373.1 ve 305.8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki adsorbentle yapılan çalışmada, adsorpsiyonu en iyi ifade edebilen kinetik modelin yalnızca ikinci derece kinetik model olduğu saptanmıştır. Hesaplanan termodinamik parametreler, adsorpsiyonun 30-50 °C aralığında kendiliğinden gerçekleşen endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak mikrodalga yöntemiyle KOH ve NaOH ile kiraz çekirdeklerinden üretilen aktif karbonların sulu çözeltilerden DS 211 tekstil boyasını adsorpsiyonunda düşük maliyetli ve etkili bir adsorbent olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

## Anahtar kelimeler

Kiraz çekirdeği;  
Aktif karbon;  
Tekstil boyası;  
Dispers sarı 211;  
Adsorpsiyon.

## Adsorption of Textile Dye Dispers Yellow 211 onto Low Cost Adsorbents

### Abstract

In this study, adsorption of textile dye Dispers Yellow 211 on to economically produced activated carbons has been investigated. Activated carbons have been prepared from cherry stone by the chemical activation using NaOH and KOH as chemical activating agents. The adsorption process has been investigated in batch experiments with the following experimental parameters: contact time, amount of adsorbent, solution pH and temperature. Zeta potential measurements of adsorbents at different pHs were performed. Additionally, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies were carried out for the DY 211 adsorption. Adsorption equilibrium measurements were treated with Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models and model parameters were determined. Adsorption capacity ( $Q_0$ ) of adsorbents AK1 and AK2 for DS 211 adsorption were found to be 373.1 and 305.8 mg/g, respectively. For both studied adsorbents, pseudo-second-order kinetic model was the best model to express the adsorption kinetics. Calculated thermodynamic parameters showed that, adsorption was a spontaneous endothermic process between 30 and 50 °C. As a result, activated carbon produced from cherry stones with microwave-induced activation by KOH and NaOH could be used as a low cost and effective adsorbent for the adsorption of disperse yellow 211 textile dye from aqueous solutions.

### Keywords

Cherry Stones;  
Activated carbon;  
Textil dye;  
Dispers yellow 211;  
Adsorption.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Boyalar tekstil, deri, kağıt, kozmetik ve otomotiv gibi birçok endüstride kullanılırlar. Yıllık 700000 ton boya madde 100000'den fazla farklı çeşidiyle

üretilmektedir. Dünyada her yıl 70000 tondan fazla boyarmadde tekstil ve ilgili endüstrilerden atılması nedeniyle doğal sular oldukça kirlenmektedir. Bu boyaları içeren atık sular birleştikleri doğal suları kirlenmelerinin yanında, ekosistemlerdeki ekolojik

döngünün bozulmasına da neden olmaktadır (Allen et al. 2004, Zhang et al. 2012). Atık sulardan boya ların giderilmesinde adsorpsiyon yöntemi ekonomik, başarılı ve etkili bir yöntemdir. Bunun yanında kullanılacak adsorbentin ucuz ve kolay bulunabilir olması önemlidir. Aktif karbonun üretim maliyetlerinin azaltılması amacıyla tarımsal yan ürünler ve atıklar hammadde olarak kullanılabilmekte ve üretim geleneksel fırınlar da değil de mikrodalga fırınlar kullanılarak yapılabilmektedir. Mikrodalga yöntemi kısa aktivasyon zamanı ve daha az kimyasal madde kullanımı sağlayarak enerji tasarrufu sağlamaktadır (Foo ve Hameed 2011; Erdogan ve Oguz Erdogan 2016). Son yıllarda mikrodalga yöntemi ile arıtma çamuru, pamuk sapları, bambu ve Hindistan cevizi kabuklarından ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonu ile aktif karbonlar üretilmiştir (Deng et al. 2010; Liu et al. 2010; Yang et al. 2010; Foo ve Hameed 2012a, 2012b; Lin et al. 2012). Önceki çalışmalarımızdan birinde kiraz çekirdeklerinden KOH ve NaOH aktivasyonu ile mikrodalga yöntemiyle aktif karbonlar hazırlanmış, aktivasyon sıcaklığının ve zamanının aktif karbonun yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların geniş yüzey alanlı ve yüksek gözenek hacimlerine sahip oldukları belirlenmiştir (Oguz Erdogan, 2016). Literatürü taradığımızda kiraz çekirdeklerinden KOH ve NaOH aktivasyonu ile mikrodalga yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonlar üzerine Dispers Sarı 211 boyasının adsorpsiyonuna rastlanmamıştır. Bu çalışma ile laboratuvarımızda elde ettiğimiz düşük maliyetli aktif karbonların C.I. Disperse Sarı 211 (DS 211) tekstil boyasını adsorplama kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. KOH ve NaOH aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonların DS 211 isimli tekstil boyasının adsorpsiyonuna farklı adsorbent miktarının, temas süresinin, pH'ın ve sıcaklığın etkisi çalışılmıştır. Denge verileri, Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanarak izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla termodinamik hesaplamalardan ve kinetik verilerden yararlanılmıştır. Kinetik veriler yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi

difüzyon model kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmada kullanılan C.I. Dispers sarı 211 (DS 211) boyasının molekül formülü C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>'dür ve Setaş Firması'ndan temin edilmiştir. Boyanın kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Stok boya çözeltisi 1000 mg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Boya derişimi (150 mg/L) bu stok çözeltiden seyreltme yöntemi ile hazırlanmıştır. Belirli konsantrasyonlar kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan DS 211 derişimi spektroskopik (LaboMed) olarak 491 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir. Boya çözeltilerinin pH'ları 0.1 N NaOH ve 0.1 N HCl ile ayarlanmıştır. Laboratuvarımızda daha önce KOH (AK1) ve NaOH (AK2) aktivasyonu ile mikrodalga yöntemiyle elde edilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanlı olanları bu çalışmada kullanılmıştır. Aktif karbon üzerine DS 211'in adsorpsiyon deneyleri, kesikli sistemde, 20 mL çalışma hacminde 50 mL'lik cam kaplarda ve 100 rpm hızında sıcaklık ayarlı çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üzerine DS 211 adsorpsiyonuna çözelti başlangıç pH'ının etkisi pH 3-11 aralığında, adsorbent miktarının etkisi 0.02-0.055 g/L aralığında ve sıcaklığın etkisi 30-50 °C aralığında incelenmiştir. Deneylerde aktif karbon ile boyanın temas sürelerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve bu sürenin 320 dakika olduğu tespit edilmiştir. Adsorbentlerin pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri Malvern Zetasizer Nano ZS cihazında yapılmıştır.

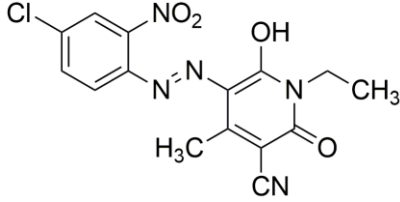
Deneysel aktif karbonların DS 211 adsorpsiyon kapasitesi, q<sub>e</sub> (mg/g) eşitlik 1'den hesaplanmıştır:

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

Bu eşitlikte C<sub>0</sub> ve C<sub>e</sub> sırasıyla başlangıçtaki ve dengedeki boya konsantrasyonu (mg/L), V çözelti hacmi (L), ve W kullanılan aktif karbon miktarıdır (g).

### 3. Bulgular ve Tartışma

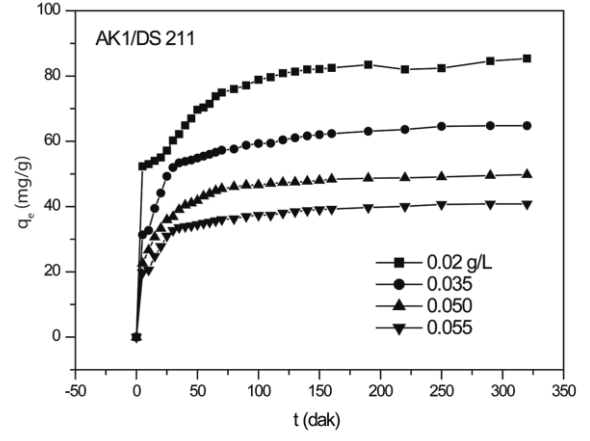
Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan DS 211 boyasının sulu çözeltiden adsorpsiyonu KOH ve NaOH ile üretilen yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar ile incelenmiştir. KOH ile üretilen aktif karbonun (AK1) BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve % mikrogözeneklilikleri sırasıyla 1380 m<sup>2</sup>/g, 2160 m<sup>2</sup>/g, 0.844 mL/g, 0.630 mL/g, 24.06 Å ve % 74.6 olarak bulunmuştur. NaOH ile üretilen aktif karbonun(AK2) BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve % mikrogözeneklilikleri sırasıyla 1276 m<sup>2</sup>/g, 1899 m<sup>2</sup>/g, 0.734 mL/g, 0.597 mL/g, 23.06 Å ve % 81.3 olarak bulunmuştur (Oguz Erdogan, 2016).



Şekil 1. DS 211 boyasının kimyasal formülü (Oğuz Erdoğan 2017).

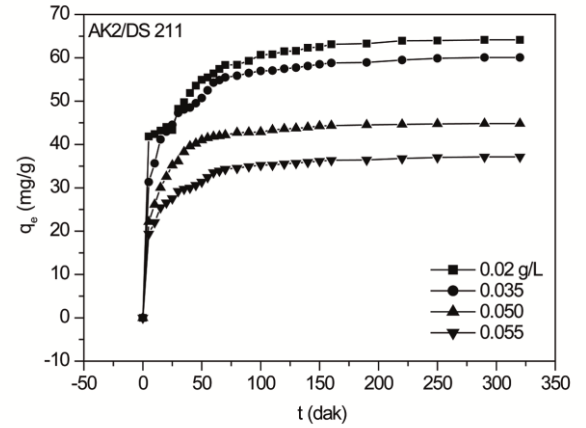
#### 3.1. Adsorbent miktarının ve adsorpsiyon süresinin etkisi

50 °C sıcaklıkta, boyar madde başlangıç konsantrasyonu 150 mg/L alınarak farklı adsorbent miktarlarının (0.02-0.055 g/L) ve temas süresinin etkisi çalışılmıştır. Şekil 2 ve Şekil 3'te sırasıyla AK1 ve AK2 üzerine dispers sarı 211 boyasının adsorpsiyonuna aktif karbonların miktarlarının ve etkileşim zamanının etkisi verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde adsorbent miktarı arttıkça, birim adsorbent başına adsorplanan tekstil boyası miktarı azalmıştır. Benzer durum Basic blue 3 boyar maddesinin bentonit kili üzerine adsorpsiyonunda da gözlemlenmiştir. Kil miktarı arttıkça adsorplama kapasitesi azalmıştır (Turabik, 2003). AK1 ve AK2 adsorbentleri için en iyi boya adsorpsiyonu 0.02 g/L adsorbent miktarında sağlanmıştır. Deneylerde aktif karbon ile boyanın temas sürelerinin adsorpsiyona etkisi incelendiğinde bu sürenin 320 dakika olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. AK1 üzerine DS 211'in adsorpsiyonuna adsorbent miktarı ve temas süresinin etkisi (C<sub>0</sub>=150 mg/L; sıcaklık=50 °C, m<sub>adsorbent</sub>= 0.02-0.055g/L).

Şekil 3 incelendiğinde de adsorbent miktarı arttıkça, birim adsorbent başına adsorplanan tekstil boyası miktarının azaldığı görülmektedir. Adsorbent miktarı 0.02 g/L'den 0.055 g/L'ye arttırıldığında birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı (q<sub>e</sub>) 64.15 mg/g'dan 37.14 mg/g'a azalmıştır.



Şekil 3. AK2 üzerine DS 211'in adsorpsiyonuna adsorbent miktarı ve temas süresinin etkisi (C<sub>0</sub>=150 mg/L; sıcaklık=50 °C, m<sub>adsorbent</sub>= 0.02-0.055g/L).

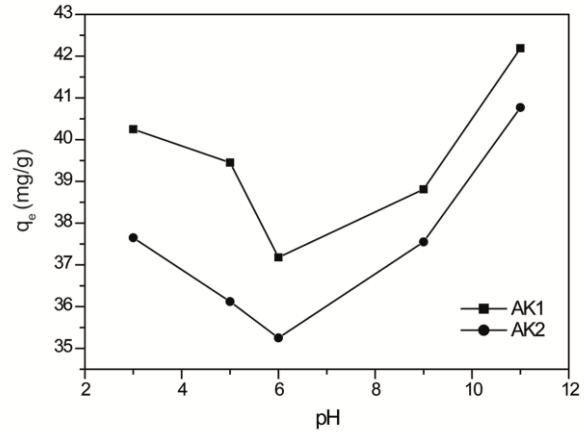
#### 3.2. DS 211 adsorpsiyonuna pH etkisi

Çözelti başlangıç pH'ı adsorpsiyon prosesleri ve adsorpsiyon kapasiteleri açısından oldukça önemlidir. AK1 ve AK2 isimli aktif karbonlar üzerine DS 211 tekstil boyasının adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin kesikli sistemde incelendiği deneyde aktif karbon miktarı 0.02 g ve boya konsantrasyonu 150 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Çözelti pH'ının

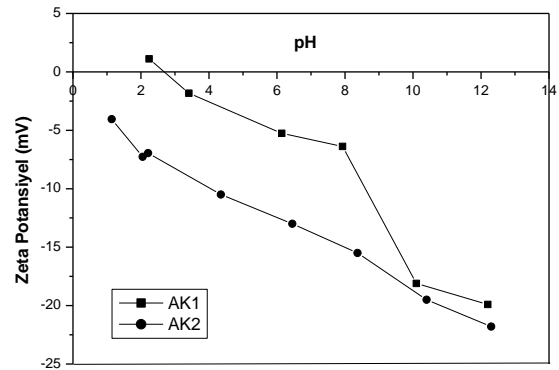
adsorpsiyona etkisini belirleyebilmek amacıyla pH'ı 3-11 aralığında değişen boya çözeltileri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. DS 211 boyası deprotonize olabilecek bir hidroksil grubuna sahiptir. Lozano-Álvarez et al. (2009) yaptıkları çalışmada dispers sarı 54 boyasının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada; DS 54 boyasının pH'ın 10.99'dan 11.78'e yükseltildiğinde deprotonize olabilecek 2 hidroksil grubuna sahip olduğu ve DS 54'ün hidroksil gruplarının pKa'sının bu pH aralığında yerleşmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir (Lozano-Álvarez et al. 2009). Adsorpsiyona pH'ın etkisi Şekil 4'de verilmiştir. Boya adsorpsiyonunda pH 6'dan 3'e düştüğünde adsorpsiyon miktarında bir artış, yine 6'dan 11'e çıktığında da daha fazla bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum kiraz çekirdeklerinden H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak mikrodalga yöntemiyle elde ettiğimiz yüksek yüzey alanlı aktif karbonun DS 211'i adsorpsiyonunda da gözlemlenmiştir (Erdogan ve Oguz Erdogan 2016). Bunun nedeni yüksek pH'larda adsorbent yüzeyinin negatif olarak yüklenmesiyle oluşan elektrostatik kuvvetlerle tutunmanın artması olabilir. Şekil 5'te verilen adsorbentlerin zeta potansiyel eğrilerinden de yüksek pH'larda her iki adsorbent yüzeyinin de negatif olduğu görülmektedir. AK1 adsorbenti pH 2.4'e kadar pozitif zeta potansiyel değerine sahipken bu pH değerinden sonra negatif zeta potansiyel değerine sahiptir. Ancak AK2 adsorbenti ölçülebilen tüm pH değerlerinde negatif yüzey yükü taşımaktadır. AK1'in sıfır yük noktası pH 2.4 iken, AK2 de ise sıfır yük noktası görülmemektedir. Sonuçlar incelendiğinde, dispers sarı 211 tekstil boyasının kiraz çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonla gideriminde, en uygun çözelti pH'ı 11 olarak belirlenmiştir.

Aktif karbonun asit modifikasyonu için farklı sıcaklık ve reaksiyon koşulları altında HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl ile muamele yaygın olarak kullanılır. Bu durumda, karboksilik asitler, alkoller ve laktonlar gibi aktif karbon yüzeyindeki asidik ve oksidatif fonksiyonel gruplar artmaktadır. Asidik fonksiyonel gruplar pH > pKa olan sulu ortamda iken, yüzey pozitif yüklü türlerin adsorpsiyonunu geliştiren negatif bir yük taşır (Sweetman et al. 2017). Aktif karbonun KOH, NaOH ve NH<sub>3</sub> gibi bazlarla muamelesi, amidlerin ve

aromatik aminlerin üretilmesi yoluyla aktif karbon yüzeyinde bazik fonksiyonel grupların artmasına neden olur (Sweetman et al. 2017). Amin gruplarının pKa değerleri 6-11 aralığında değişmektedir ve asidik pH değerlerinde protonlanmış halde bulunurlar, pozitif yüklüdürler (Cebecioğlu 2010). KOH ve NaOH aktivasyonu ile elde ettiğimiz aktif karbonların (AK1 ve AK2) düşük pH'larda yüksek pH'lara göre daha az negatif zeta potansiyeline sahip olmalarının nedeni amin gruplarının olabileceği düşünülmektedir. DS 211 boyasının yüksek pH'larda yüzeye daha çok bağlanmasının boyanın yapısındaki hidroksil grubunun bu pH'larda protonlanmış olması ve daha negatif adsorbent yüzeyine elektrostatik etkileşiminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. AK1 ve AK2 üzerine DS 211'in adsorpsiyonuna pH etkisi (C<sub>0</sub>=150 mg/L; sıcaklık=40 °C, m<sub>adsorbent</sub>= 0.055 g/L).

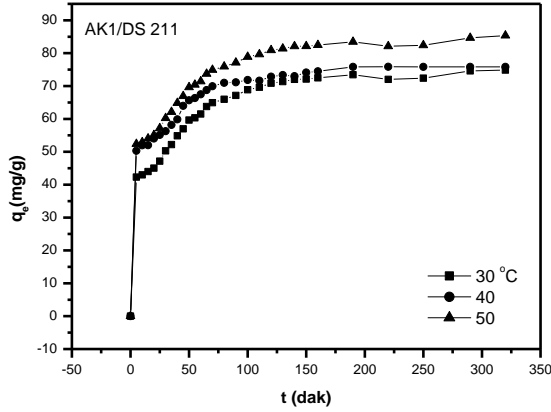


Şekil 5. Adsorbentlerin (AK1 ve AK2) pH'ya göre zeta potansiyel eğrileri.

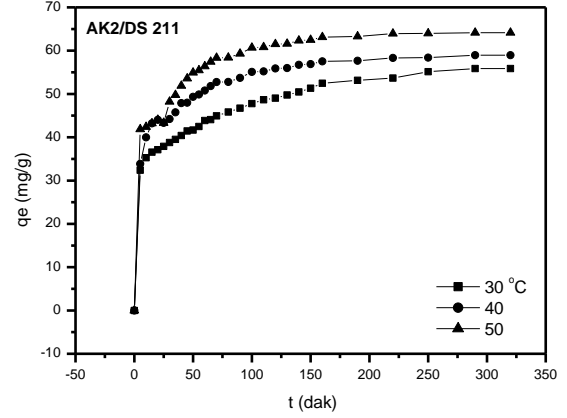
### 3.3. DS 211 adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

Sıcaklık adsorpsiyon prosesi için en önemli parametrelerden biridir. Yapılan çalışmalar

sonucunda bulunan adsorbent miktarı, temas süresi ve pH miktarı sabit tutularak farklı sıcaklıkların (30,40 ve 50 °C) DS 211 adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 6 ve Şekil 7’de verilen grafiklerden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı da artmıştır. Bu artış daha önceki bir çalışmamızda da gözlemlenmiştir (Erdogan ve Oguz Erdogan 2016). Bu durum, sıcaklık artışının DS 211 moleküllerinin çözültiden adsorbent yüzeyine difüzyon hızının artmasını sağlamasıyla açıklanabilir (Zhao et al. 2013). Sıcaklık arttıkça bizim sonuçlarımızda görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi artarsa, adsorpsiyonun kimyasal olduğu düşünülebilir. Eğer tersi bir durum gözlenirse, adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışı ile azalırsa adsorpsiyonun fiziksel olduğu anlamı çıkarılabilir (Cheah et al. 2013).



**Şekil 6.** AK1 üzerine DS 211’in adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (C<sub>0</sub>=150 mg/L; m<sub>adsorbent</sub>= 0.02 g/L, pH=11). Sıcaklık 30 °C’den 50 °C’ye çıkınca adsorpsiyon kapasitesi AK1 adsorbenti için 74.85 mg/g’den 85.36 mg/g’a; AK2 adsorbenti için ise 55.87 mg/g’den 64.15 mg/g’a yükselmiştir. Bu durum adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluğunu desteklemektedir (Cheah et al. 2013).



**Şekil 7.** AK2 üzerine DS 211’in adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (C<sub>0</sub>=150 mg/L; m<sub>adsorbent</sub>= 0.02 g/L, pH=11).

### 3.4. Denge izotermi ve kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon izotermi tekstil boyası molekülleri ile adsorbentler arasındaki etkileşimleri açıklayan önemli izotermidir. Bu çalışmada, boya molekülleri ile her iki adsorbent arasındaki adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Adsorpsiyon denge çalışmaları, 20 mL 150 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda farklı miktarda adsorbent kullanılarak yapılmıştır. Boya çözültüleri 100 rpm karıştırma hızında farklı sıcaklıklarda dengeye gelinceye kadar çalkalanmış ve adsorbent ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra, çözültide kalan boya miktarı spektroskopik olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model parametreleri Tablo 1’de verilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (Q<sub>0</sub>) AK1 ve AK2 adsorbentleri için sırasıyla 373.1 ve 305.8 mg/g olarak bulunmuştur. Daha önce yaptığımız çalışmada bu değer 283.3 mg/g olarak hesaplanmıştır (Erdogan ve Oguz Erdogan 2016). Bu yeni adsorbentlerle (AK1 ve AK2) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 31.7 ve % 7.9 artmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu net olarak açıklayamayabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R<sub>L</sub> hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Burada;  $C_0$  DS 211 tekstil boyasının başlangıç derişimi,  $K_L$  Langmuir sabitidir. Adsorpsiyon prosesi  $R_L > 1$  ise elverişli olmayan,  $R_L = 1$  ise lineer,  $0 < R_L < 1$  ise elverişli,  $R_L = 0$  ise tersinmezdir.  $R_L$  değerleri AK1 ve AK2 için sırasıyla 0.688 ve 0.726 olarak bulunmuştur. Buradan adsorpsiyon prosesinin her iki adsorbent için de elverişli olduğu anlaşılmaktadır.

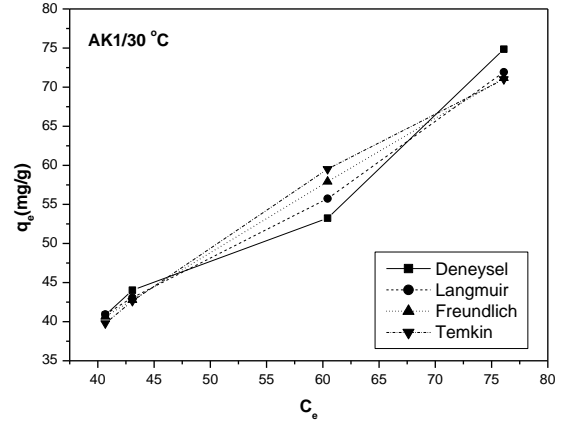
Freundlich izotermine göre,  $1/n$  değeri adsorpsiyon kuvvetinin bir fonksiyonudur ve adsorbent ile adsoplanan arasındaki afiniteyi gösterir.  $1/n$  değeri 1'den küçükse adsorpsiyon işleminin kimyasal olduğu; 1'den büyük olması durumunda ise adsorpsiyonun fiziksel olduğu belirtilmiştir (Prabhu et al. 2016, Tran et al. 2017). Tablo 1'e bakıldığında AK1 kullanılarak yapılan adsorpsiyonun kimyasal olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum kinetik ve termodinamik sonuçlar ile uyumlu görülmektedir. Tran ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada pirinç samanı ve atık çaylardan yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde etmişler. Bu adsorbentler (RSAC ve TWAC) üzerine  $Ni^{+2}$  iyonlarını adsorplamışlar ve  $1/n$  değerlerini sırasıyla 0.8572 ve 0.8181 olarak belirlemişlerdir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde, AK1 ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun korelasyon katsayısı AK2 adsorbentine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Her iki adsorbent için de korelasyon kat sayıları Langmuir>Freundlich>Temkin şeklinde sıralanmaktadır.

Tablo 1. 30 °C'de AK1 ve AK2 üzerine DS 211'in adsorpsiyon izoterm sabitleri

İzoterm	Adsorbent	Sabitler		
		$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>
Freundlich	AK1	1.479	0.893	0.952
	AK2	0.208	1.292	0.801
Langmuir		$Q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	R <sup>2</sup>
	AK1	373.1	0.0030	0.955
	AK2	305.8	0.0025	0.861
Temkin		A (L/g)	B	R <sup>2</sup>
	AK1	0.055	50.54	0.919
	AK2	0.032	39.19	0.751

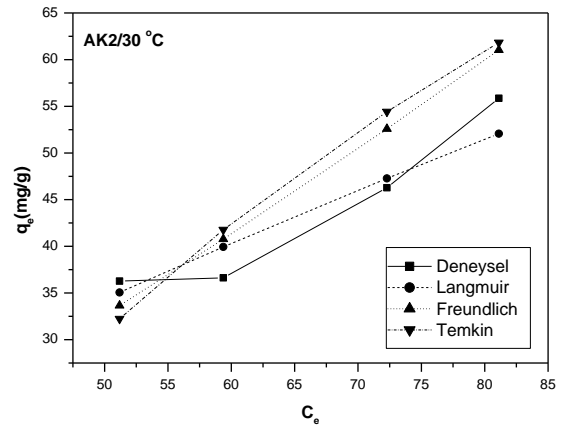
Aynı deney sonuçları birden fazla izoterm modeline uygulanabilir. Modellerin karşılaştırılmasında bazı hallerde lineerleştirme tekniği ile belirlenen model katsayılarında korelasyon katsayısı tek başına yeterli olmayabilir (Günay et al. 2014). Şekil 8 ve 9'da

deneysel sonuçların hangi modele daha uygun olduğunu belirlemek için 30 °C'de deneysel veriler ile izoterm modelleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 8. AK1 üzerine 30 °C'de DS 211'in adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler ile izoterm modellerinin karşılaştırılması ( $C_0=150$  mg/L; pH=11).

Şekil 8 ve 9 incelendiğinde; her iki adsorbent için korelasyon katsayılarına uygun olarak Langmuir izoterm modelinin en uygun model olduğu görülmektedir.



Şekil 9. AK2 üzerine 30 °C'de DS 211'in adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler ile izoterm modellerinin karşılaştırılması ( $C_0=150$  mg/L; pH=11).

Aktif karbonlar üzerine dispers sarı 211 adsorpsiyonu kinetiği üç farklı model kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Bu çalışmada denge verileri yalancı birinci derece kinetiği, yalancı ikinci

derece kinetiği ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Tablo 2 ve 3’de sırasıyla AK1 ve AK2 için farklı sıcaklıklarda kinetik modellerin hız sabitleri, korelasyon katsayıları ve deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerleri verilmiştir. AK1 için korelasyon kat sayıları yalancı ikinci derece > yalancı birinci derece > partikül içi difüzyon şeklinde sıralanmaktadır. Bu durumun istisnası sadece 50 °C’de 0.050 g/L adsorbent kullanılarak yapılan adsorpsiyon prosesinde partikül içi difüzyonun korelasyon katsayısı yalancı birinci derece modelinin katsayısından daha büyüktür. Korelasyon

katsayılarının daha yüksek olmasının yanında yalancı ikinci derece modelinden hesaplanan  $q_e$  değerleri deneysel  $q_e$  değerlerine daha yakındır. Bu sebeple AK1 adsorpsiyonu üzerine DS 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu yalancı ikinci derece hız modeline uygundur diyebiliriz. Bu durum dispers sarı 211 boyası moleküllerinin AK1 üzerine tutunmasının kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini desteklemektedir. Benzer sonuçlar daha önceki çalışmamızda da gözlemlenmiştir (Erdogan ve Oguz Erdogan 2016).

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda AK1 üzerine DS 211’in adsorpsiyonuna ait kinetik sabitler.

Sıcaklık (°C)	Yalancı birinci derece					Yalancı ikinci derece			Partikül içi difüzyon	
	$m_{ads}$ (g/L)	$q_e$ (mg/g) deneysel	$k_1$ (min) <sup>-1</sup>	$q_e$ (mg/g) hesaplanan	$R^2$	$k_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g) hesaplanan	$R^2$	$k_p$	$R^2$
30	0.02	74.85	0.0113	31.01	0.889	9.42E-4	77.76	0.999	6.004	0.740
	0.035	53.25	0.0051	25.15	0.776	1.44E-3	54.885	0.999	4.280	0.705
	0.050	44.03	0.0422	35.29	0.989	2.46E-3	45.579	0.999	3.688	0.655
	0.055	40.84	0.0287	18.133	0.915	3.37E-3	42.052	0.999	3.476	0.576
40	0.02	75.76	0.0123	32.35	0.884	9.11E-4	78.125	0.999	6.011	0.745
	0.035	58.82	0.0372	110.141	0.683	1.34E-4	61.05	0.999	4.782	0.694
	0.050	45.66	0.0392	81.154	0.704	1.92E-4	47.103	0.999	3.730	0.695
	0.055	42.19	0.0370	66.504	0.697	2.15E-3	43.86	0.999	3.490	0.677
50	0.02	85.36	0.0135	33.45	0.893	1E-3	87.64	0.999	6.914	0.692
	0.035	62.93	0.0377	109.7	0.709	1.43E-3	66.67	0.999	5.310	0.660
	0.050	48.77	0.288	46.26	0.588	1.97E-3	51.18	0.999	4.100	0.670
	0.055	45.56	0.0168	18.145	0.929	2.26E-3	41.98	0.999	3.343	0.660

Tablo 3 incelendiğinde 30 °C deneyleri için korelasyon kat sayıları yalancı ikinci derece > partikül içi difüzyon > yalancı birinci derece şeklinde sıralanmaktadır. 40 ve 50 °C deneyleri için ise AK1 adsorbenti ile benzer durum oluşmuş ve korelasyon kat sayıları yalancı ikinci derece > yalancı birinci derece > partikül içi difüzyon şeklinde sıralanmaktadır. Burada da korelasyon katsayılarının daha yüksek olmasının yanında yalancı ikinci derece modelinden hesaplanan  $q_e$  değerleri deneysel  $q_e$  değerlerine daha yakındır. Bu sebeple AK2 adsorpsiyonu üzerine DS 211 tekstil boyasının

adsorpsiyonu yalancı ikinci derece hız modeline uygundur. Bu durum dispers sarı 211 boyası moleküllerinin AK2 üzerine tutunmasının da kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini desteklemektedir. Cheah ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptığı çalışmada metil orange boyası asit ile modifiye edilmiş karbon yapı üzerine adsorplanmıştır ve bu adsorpsiyon da yalancı ikinci derece hız modeline uymuştur.

Tablo 3. Farklı sıcaklıklarda AK2 üzerine DS 211'in adsorpsiyonuna ait kinetik sabitler.

Sıcaklık (°C)	$m_{ads}$ (g/L)	Yalancı birinci derece				Yalancı ikinci derece				Partikül içi difüzyon	
		$q_e$ (mg/g) deneysel	$k_1$ (min) <sup>-1</sup>	$q_e$ (mg/g) hesaplanan	$R^2$	$k_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g) hesaplanan	$R^2$	$k_p$	$R^2$	
30	0.02	55.87	2.44E-3	45.918	0.738	1.07E-3	57.737	0.997	4.358	0.864	
	0.035	46.27	3.27E-3	37.222	0.785	1.04E-3	48.90	0.999	3.577	0.828	
	0.050	36.63	1.70E-3	33.08	0.554	2.71E-3	37.636	0.999	3.020	0.630	
	0.055	36.27	1.90E-3	34.879	0.700	1.69E-3	30.221	0.999	2.211	0.828	
40	0.02	58.95	2.88E-3	34.839	0.643	1.7E-3	60.606	0.999	4.867	0.638	
	0.035	57.17	0.0529	40.199	0.836	8.36E-4	59.595	0.999	4.343	0.828	
	0.050	43.91	0.0553	39.46	0.852	2.27E-4	45.434	0.999	3.647	0.673	
	0.055	40.77	6.4E-3	19.876	0.866	1.35E-3	36.832	0.999	2.685	0.828	
50	0.02	64.15	0.0209	30.697	0.977	1.58E-3	66.269	0.999	5.329	0.644	
	0.035	60.08	0.0403	36.944	0.954	1.84E-3	61.81	0.999	5.007	0.640	
	0.050	44.83	0.0219	16.575	0.956	3.26E-3	45.956	0.999	3.810	0.582	
	0.055	42.89	0.0186	15.200	0.957	2.97E-3	38.21	0.999	3.100	0.640	

### 3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Düşük maliyetli aktif karbon üzerine DS 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabitleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

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

Burada,  $\Delta G^\circ$  standart Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta H^\circ$  standart entalpi ve  $\Delta S^\circ$  standart entropidir.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  sırasıyla,  $\ln K_c$ 'ye karşı  $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve y eksenini kesim noktasından bulunur. Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e}$$

şeklinde ifade edilir. Burada,  $C_{ads}$  denge anında adsorplanan DS 211 konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$  ise denge anında çözelti ortamında kalan DS 211 konsantrasyonudur (mg/L) (Cheah et al. 2013). Bu hesaplamalara göre dispers sarı 211 boyasının adsorpsiyonuna ait hesaplanan termodinamik parametreler ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) Tablo 4 ve 5'te verilmiştir. Negatif değerdeki Gibbs serbest enerjisi aktif karbon üzerine DS 211 boyasının adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla,  $\Delta G^\circ$ 'nin daha büyük negatif değerlere sahip olması yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun kendiliğinden

yürdüğünü göstermektedir. Benzer durum metil orange boyasının çok duvarlı karbon nanotüp üzerine adsorpsiyonunda da belirtilmiştir (Yao et al. 2011). Adsorpsiyon işlemine ait hesaplanan entalpi değerinin pozitif olması ise, adsorpsiyonun 30-50 °C arasında endotermik olarak gerçekleştiğini desteklemektedir. Standart entalpi değeri 2.1-20.9 kJ/mol arasında ise fiziksel adsorpsiyon, 20.9-418.4 kJ/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir (Yuşan 2017). Bu çalışmada  $\Delta H^\circ$  değeri AK1 ve AK2 için sırasıyla 22.89 kJ/mol ve 24.82 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre AK1 ve AK2 adsorbentleriyle DS 211 adsorpsiyonu mekanizmasının kimyasal olduğu düşünülmektedir. Bu durum Bölüm 3.3'teki sıcaklık etkisini ve adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğunu desteklemektedir. Auta ve Hameed (2011) yaptıkları çalışmada atık çaydan aktif karbon üretmişler ve metilen mavisi ve asit mavi 29 boyalarını adsorplamışlardır.  $\Delta H^\circ$  değerleri metilen mavisi ve asit mavi 29 için sırasıyla 10.871 kJ/mol ve 27.12 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Ayrıca, düşük maliyetli aktif karbonlar üzerine DS 211 tekstil boyasının adsorpsiyon entropisinin pozitif olması, adsorpsiyon sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını göstermektedir. Ayrıca entropinin pozitif olması DS 211 boyasının AK1 ve AK2 adsorbentlerine olan ilgisini göstermektedir (Yuşan 2017). Kılıç ve arkadaşları 2014 yılında nohut samanı üzerine metilen mavisi boyasını adsorplamışlar ve negatif  $\Delta G^\circ$ , pozitif  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplamışlardır.



Cheah ve arkadaşlarına göre (2013) metil orange boyasının asit ile modifiye edilmiş karbon yapı üzerine adsorpsiyonunda da benzer durum belirtilmiştir.

Tablo 4. Farklı sıcaklıklarda AK1 üzerine DS 211'in adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>
30	-2.011			
40	-2.965	22.89	86.46	0.909
50	-4.075			

Tablo 5 incelendiğinde  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve R<sup>2</sup> değerlerinin AK1 üzerine DS 211 adsorpsiyonu termodinamik değerlerinden (Tablo 4) daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5. Farklı sıcaklıklarda AK2 üzerine DS 211'in adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	R <sup>2</sup>
30	-1.681			
40	-2.803	24.82	87.72	0.967
50	-3.423			

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışma sonucunda herhangi bir ticari değeri bulunmayan kiraz çekirdeklerinden mikrodalga yöntemiyle düşük maliyetle hazırlanan iki tür aktif karbonun tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan Dispers sarı 211 boyasının adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu adsorpsiyon prosesinin optimum koşullarının; pH 'ın 11, adsorbent miktarının 0.02 g/L, adsorpsiyon süresinin 320 dakika, sıcaklığın ise 50 °C olduğu belirlenmiştir. Her iki adsorbentle yapılan çalışmalarda (AK1 ve AK2) kinetik ve denge izotermelerinin hesaplamaları ile DS 211 tekstil boyasının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline, izoterm modellerinden ise Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda ise adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği ve adsorpsiyon sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığı belirtilmiştir. AK1 ve AK2 adsorbentleri üzerine DS 211 adsorpsiyonu için tek tabaka adsorpsiyon

kapasiteleri sırasıyla . 373.1 ve 305.8 mg/g olarak bulunmuştur. DS 211 adsorpsiyon kapasitelerine bakılarak her iki aktif karbonunda sulu çözeltilerden bu boyanın giderimi için uygun ve ekonomik adsorbentler olduğu sonucuna varılmıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. (Proje Numaraları:2011/062, 2014/113 HDP, 2016/019 HD, 2017/57 HD).

#### Kaynaklar

- Allen, S.J., Mckay, G. and Porter J.F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 322-333.
- Auta, M., Hameed B.H., 2011. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of methylene blue and acid blue 29 dyes using response surface methodology. . *Chemical Engineering Journal*, **175**, 233-243.
- Cebecioğlu, F.N., 2010. Reaktif orange 14 ve reaktif blue 2 tekstil boyalarının beyaz çürükçül fungus *Lentinus concinnus* ile giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 67.
- Cheah W., Hosseini S., Khan M.A., Chuah T.G. and Choong T.S.Y., 2013. Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **215-216**, 747-754.
- Deng, H., Zhang, G., Xu, X., Tao, G., and Dai, J., 2010. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 217-224.
- Erdogan, T., and Oguz Erdogan F., 2016. Characterization of the adsorption of disperse yellow 211 on activated carbon from cherry stones following microwave-assisted phosphoric acid treatment. *Analytical Letters*, **49**, 917-928.
- Foo K.Y., and Hameed B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy*, **35**, 3257-3261.
- Foo K.Y., and Hameed B.H., 2012a. A cost effective method for regeneration of durian Shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **193-194**, 404-409.
- Foo K.Y., and Hameed B.H., 2012b. Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the

- mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted  $K_2CO_3$  activation. *Chemical Engineering Journal*, **180**, 66-74.
- Günay A., Dikmen S., Ersoy B., and Evcin A., 2014. Bazik mavi-16 boyarmaddesinin kil üzerine adsorpsiyonu. *European Journal of Science and Technology*, **1**, 29-38.
- Kılıç M., Çepelioğullar Ö., Özsin G., Uzun B.B. and Pütün A.E., 2014. Nohut samanı tarla atığının sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde düşük maliyetli biyosorbent olarak değerlendirilmesi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, **29**, 717-726.
- Lin, Q.H., Cheng, H., and Chen, G.Y., 2012. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**, 113-119.
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., and Guo L., 2010. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, **31**, 233-238.
- Lozano-Álvarez J.A., Jáuregui Rincón J., Mendoza-Díaz G., Rodríguez-Vázquez R., Frausto-Reyes C., 2009. Study of sorption equilibrium of biopolymers alginic acid and xanthan with C.I. disperse yellow 54. *J. Mex. chem. Soc.*, **53 (2)**, 59-70.
- Oguz Erdogan, F., 2016. Characterization of the activated carbon surface of cherry Stones prepared by sodium and potassium hydroxide. *Analytical Letters*, **49**, 1079-1090.
- Oğuz Erdoğan, F., 2017. Comparison of textile dye adsorption properties of low-cost biowaste adsorbents. *Journal of Textiles and Engineer*, **24**, 181-187.
- Prabhu, K.B., Kini M.S., Sarovar, A., 2016. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the removal of Chromium (VI) using activated carbon prepared from *Cocos nucifera* roots as an adsorbent. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, **11**, 1-25.
- Sweetman, M.J., May, S., Mebberson, N., Pendleton, P., Vasilev, K., Plush, S.E., Hayball, J.D., 2017. Activated carbon, carbon nanotubes and graphene: materials and composites for advanced water purification. *Journal of Carbon Research*, **3(18)**, 1-29.
- Tran, V.T., Nguyen, D.T., Ho, V.T.T., Hoang, P.Q.H., Bui, P.Q., Bach, L.G., 2017. Efficient removal of  $Ni^{+2}$  ions from aqueous solution using activated carbons fabricated from rice straw and tea waste. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, **8**, 426-437.
- Turabik M., 2003. Basic Blue 3 boyar maddesinin bentonit kili üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi. *V. Çevre Mühendisliği Kongresi bildiriler Kitabı*, 593-601.
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., and Duan, X., 2010. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, **101**, 6163-6169.
- Yao, Y., He, B., Xu, F., Chen, X., 2011. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, **170**, 82-89.
- Yuşan, S., 2017. U(VI) iyonlarının ham ve modifiye edilmiş diyatomit üzerine adsorpsiyon özelliklerinin kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **13 (3)**, 761-768.
- Zhang, W., Li, H., Kan, X., Dong, L., Yan, H., Jiang, Z., Yang, H., Li, A., and Cheng, R., 2012. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. *Bioresource Technology*, **117**, 40-47.
- Zhao D., Zhang W., Chen C. and Wang X., 2013. Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. *Procedia Environmental Sciences*, **18**, 890-895.