

Meyve suyu endüstrisi katı atığından üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif kırmızı (procion red MX-5B) adsorpsiyonu için kullanımı

Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of reactive red (procion red MX-5B) from aqueous solutions

Eylem PEHLİVAN^{1*}

¹Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye.
eylem.onal@bilecik.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 09.11.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 30.06.2017
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.33497
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada; biyokütle olarak seçilen nar posasından kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretiminde sıcaklık, emdirme süresi, emdirme oranı parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Aktivasyon deneyleri, kimyasal (KOH) kullanılarak, 500 °C ve 700 °C'de 0.5/1; 1/1; 2/1 emdirme oranlarında, 24 ve 48 sa. emdirme süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar BET, FTIR, elementel ve SEM analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon (668.98 m²/g) seçilerek, sulu çözeltilerden boyar madde giderimi araştırılmıştır. pH, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin, adsorpsiyon üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. En yüksek giderim pH 1'te, 10 g/L adsorban varlığında, 50 ppm başlangıç derişiminde, 25 °C'de %96.60 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Nar posası, Kimyasal Aktivasyon, Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Modelleme

Abstract

In this study, activated carbon production from pomegranate pulp was carried out via chemical activation. The influences of parameters such as temperature, impregnation time, impregnation ratio on activated carbon production were investigated. Activation experiments were carried out using KOH at temperatures of 500 °C and 700 °C, with the impregnation ratio of 0.5/1; 1/1; 2/1 and impregnation duration of 24 or 48 hours. Activated carbons obtained from the experiments were characterized by BET, FTIR, elemental, and SEM. The activated carbon with the surface area of 668.9825 m²/g was obtained and used as an adsorbent for the removal of dye from the aqueous solutions. The influences of pH, adsorbent dose, initial dye concentration and temperature on adsorption were investigated. The maximum dye removal efficiency of 96.60% was obtained at the adsorbent dose of 10 g/L initial concentration of 50 ppm and a solution pH 1.

Keywords: Pomegranate pulp, Activated carbon, Adsorption, Modelling

1 Giriş

Tekstil endüstrisi dünya üzerinde pek çok ülkede önemli bir rol oynar. Bu endüstri atıksuların içine su kirliliğinin en açık göstergesi olan boya ve pigmentleri yayar. Birçok boya insan hayatı için tehlikelidir ve biyobozunmaya karşı dirençlidir [1]. İyon değiştirici, membran ayırma ve elektrokimyasal gibi prosesler boyalı atık sudan rengin uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılır, fakat bu proseslerin maliyeti bu tekniklerin uygulanmasında en önemli problemdir. Koagilasyon/flotasyon, oksidasyon ve filtrasyon gibi fizikokimyasal ve biyolojik işlem yöntemleri de atık suların boya uzaklaştırmada kullanılır. Fakat bu yöntemler kimyasal işlem olmaksızın boya uzaklaştırmada etkili değildir [2]. Adsorpsiyon metodu boya uzaklaştırmada etkili ve ekonomik olarak kullanılabilir. Seçilen adsorbent ekonomik ve çevre dostu olmalı ve yüksek uzaklaştırma verimi göstermelidir. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbon geniş bir aralıkta birçok boya türleri için, iyi gelişmiş gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ve diğerlerine göre yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı umut verici ve verimli bir adsorbent olmuştur [3]. Ticari aktif karbon üretimi odun, turba, linyit, hindistan cevizi gibi maddelerden yapılmaktadır. Bu adsorbent yüksek verimine karşın pahalı ve kullanıldıktan sonra geri kazanımı zordur. Bu nedenle, yeni araştırmalar

adsorpsiyon alanında esas olan, pahalı olmayan ve bol miktarda bulunan biyomateryallerin seçilmesine odaklanmıştır. Bolluk, bulunabilirlik, atıkların tekrar kullanımı ve bertarafı ve gibi nedenler tarım ve endüstriyel atıkların aktif karbon üretiminde iyi bir hammadde kaynağı olmasını sağlar. Atık biyokütlelerden elde edilen adsorbanlar ile adsorpsiyon; ucuz materyallerin kullanıldığı alternatif teknolojilerden biri olup, sulu çözeltilerden boyar madde uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [4].

Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal aktivasyon yolu ile olabilir. Fiziksel aktivasyon iki adımlı bir süreçtir. Madde inert atmosferde karbonize edilir ve sonra aktivasyon ajanı olarak buhar ya da CO₂ kullanılarak daha gözenekli yapılar üretmek için aktive edilir. Kimyasal aktivasyonda KOH, K₂CO₃, ZnCl₂, H₂SO₄ gibi aktivasyon ajanları emdirilmiş hammadde inert atmosferde ısıtılır. Karbonizasyon ve aktivasyon adımları aynı anda gerçekleşmiş olur. Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre avantajları düşük enerjisi ve operasyon maliyeti, daha yüksek karbon verimleri, geniş yüzey alanı ve daha gelişmiş yapısıdır [5].

Dünya nar üretiminde Türkiye, Hindistan ve İran'dan sonra 3. sırada yer almaktadır. Ülkemizde yıllık nar üretimi yaklaşık 208,000 ton olup ve bunun 114,400 tonu posa olarak açığa çıkmaktadır [6]. Bu çalışmada endüstriyel anlamda değerlendirilmeyen nar posasından elde edilen aktif karbonun

tekstil endüstrisinde yüksek miktarlarda kullanılan reaktif kırmızı boyar maddesinin aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Boya giderimi üzerine adsorban madde miktarının, pH, başlangıç boya derişiminin, temas süresi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik ve termodinamik olarak modellenmiştir.

2 Metot

2.1 Materyaller

İzmir Dimes meyve suyu fabrikasından sağlanan nar posası atığı laboratuvarında gölgede kurumaya bırakılmış; sonra öğütülmüş ve yedi farklı parçacık boyutu elde edecek şekilde elenmiş ve ortalama partikül boyutu (0.5245 mm) hesaplanmıştır. $C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$ kimyasal formülü ve 615.33 g/mol molekül ağırlığına sahip Reaktif Kırmızı (Procion Red MX-5B) Bursa'da faaliyet gösteren tekstil fabrikasından alınmıştır.

2.2 Aktif karbon üretimi

Aktivasyon işlemi için, aktivasyon aracı olarak KOH seçilerek hammaddeyle doyurulmuştur. Doyurma işlemlerinde 100 g ortalama partikül boyutundaki hammadde kullanılmıştır. Kütlece (0,5:1), (1:1), (2:1) (aktivasyon aracı/ hammadde) oranlarında KOH ile doyurma gerçekleştirilmiştir. Daha sonra iki farklı emdirme süresi belirlenerek (24 sa. ve 48 sa.) doyurulan hammaddeler, bu süre zarfında oda sıcaklığında bekletilip, 90 °C'deki etüvde 48 sa. kurutulmuş karbonizasyon için hazır hale getirilmişlerdir. Kimyasal ile doyurulmuş 10 g hammadde sabit yataklı borusal reaktörün içine yerleştirilmiştir. Reaktörün ayrıntıları daha önce başka bir çalışmada verilmiştir [7]. 100 cm³ dk⁻¹ azot gazı (N₂) akış atmosferinde, 10 °C/dk. ısıtma hızında son aktivasyon sıcaklıklarına (500 °C ve 700 °C) kadar ısıtılmış ve son sıcaklıkta 2 sa. tutulmuştur. Karbonizasyondan sonra katı ürün pH 7 ye ulaşınca kadar kimyasallardan arındırılması için sıcak saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 110 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Aktif karbon verimi aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

m_1 = kuru temelde kullanılan hammaddenin kütlesi (g),

m_2 = kuru temelde elde edilen aktif karbon kütlesi (g).

Üretilen aktif karbonların koşullara göre gösterim ve verimleri Tablo 1'de verilmiştir. Hammadde kullanılan kimyasalla tepkimeye girmektedir. Bu tepkimelerin başlıcaları dehidrasyon ve depolimerizasyon tepkimeleridir [8]. Kimyasal oranı arttıkça kütle kaybı artmıştır. En yüksek verim düşük sıcaklık ve kimyasal hammadde oranında gerçekleşmiştir. Emdirme süresi arttıkça kimyasal ile hammaddenin etkileşimi de artacağından yapıda daha fazla bozunma meydana gelerek, onu izleyen karbonizasyon basamağında kütle kaybı daha da artmaktadır. Emdirme süresinin artmasıyla aktif karbon veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Aktif karbonların karakterizasyonu

Hammadde ve aktif karbonların içerdiği fonksiyonel gruplarını belirlemek için Bruker Tensor 27 marka ve model FT-IR cihazı kullanılarak spektrumları; yüzey yapısının incelenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri Zeiss Evo 50 mikroskopu ile alınmıştır. Hammadde ve aktif

karbonların içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları Quantachrome Autosorb 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerin yüzey alanları BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0.01-0.2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır.

Tablo 1: Aktif karbonların verimleri.

AC	Sıcaklık °C	KOH/Hammadde	Süre (sa.)	Verim (%)
AC1	500	0.5/1	24	28.70
AC2	500	1/1	24	24.91
AC3	500	2/1	24	20.21
AC4	500	0.5/1	48	27.75
AC5	500	1/1	48	24.00
AC6	500	2/1	48	18.56
AC7	700	0.5/1	24	26.10
AC8	700	1/1	24	22.32
AC9	700	2/1	24	15.08
AC10	700	0.5/1	48	25.25
AC11	700	1/1	48	22.08
AC12	700	2/1	48	14

2.3 Adsorpsiyon deneyleri

Üretilen aktif karbonların reaktif kırmızı adsorpsiyonu kesikli süreçte gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı olarak kapaklı erlenler kullanılmıştır. Deneyler 120 rpm karıştırma hızı ve sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda (Thermal SN 11470) yürütülmüştür. Belirlenen temas süresi sonunda çözelti süzülerek boya madde konsantrasyonu 542 nm dalga boyunda UV spektrometresi (AgilentCary 60 UV-vis G6860A) yardımıyla belirlenmiştir.

Çözelti başlangıç PH değerinin etkisini araştırmak için; çözeltinin (50 mg/L; 200 °C) başlangıç pH değerleri (1-10) derişik /seyreltik NaOH ve HCl kullanılarak bir pH m (Mettler Toledo AG SevenGo) ile ölçülerek ayarlanmıştır. Adsorpsiyondan sonra sağlanan en yüksek boya giderim pH değeri belirlenmiştir. En iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamında. adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 1-10 g/L arasında farklı miktarda adsorban tartılarak. 50 mL 50 mg/L boya madde çözeltisi ile 2 sa. 20 °C'de bekletilmiştir. En iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamı ve adsorpsiyon miktarı seçilerek çözelti derişimi (50-400 mg/L). bekleme süresi (0-240 dk.) ve çözelti sıcaklığının (20-30 ve 40 °C) etkisi bir arada incelenmiştir. Boyar madde giderimi ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorblanan boya madde miktarı (qe) aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

$$\% \text{Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

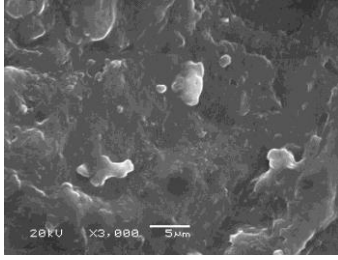
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \times 100 \quad (3)$$

Burada. c_0 ve c_e sırasıyla boya maddenin (Reaktif kırmızı) başlangıç ve denge derişimleri (mg/L). V çözelti hacmi (L) ve W adsorbanın kütlesidir (g) [9].

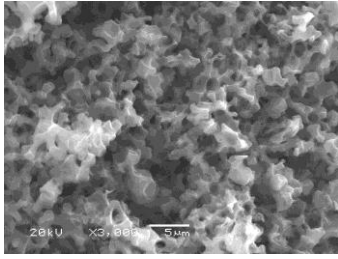
3 Sonuç ve tartışma

3.1 Aktif karbonların özellikleri

Tablo 2'de nar posası ve aktif karbonlarının elementel analiz sonuçları verilmektedir. Elementel analiz sonuçlarında yüksek karbon miktarları gözlemlenmiştir. Hammaddenin karbon oranı %48.80 iken aktif karbonda %71.591'e ulaşmıştır. Uygulanan işlemlerin karbonlaşmadaki olumlu etkisi gözlenmiştir. Elde edilen aktif karbonların yüzey karakteristikleri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanlarına bakıldığında, yüksek sıcaklıklarda daha yüksek yüzey alanlarına ulaşıldığı belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı 2/1 doyurma oranı. 24 sa. bekleme süresi ve 700 °C karbonizasyon sıcaklığında 668.98 m²/g olarak belirlenmiştir. Ticari aktif karbonların yüzey alanları 300-2000 m²/g olduğu düşünüldüğünde biyokütleden elde edilen aktif karbonun hem ekonomik hem de verimlilik açısından iyi bir alternatif olduğu sonucuna varılabilir. Kullanılan hammaddenin ve en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonun (AC9) SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Hammadde ile aktif karbonun SEM görüntüsü kıyaslandığında; kullanılan kimyasal ve ısıtma işleminin yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler görülmektedir. Aktivasyon işleminin kapalı kanalları açarak gözenek oluşumunu sağladığı saptanmıştır.



(a)

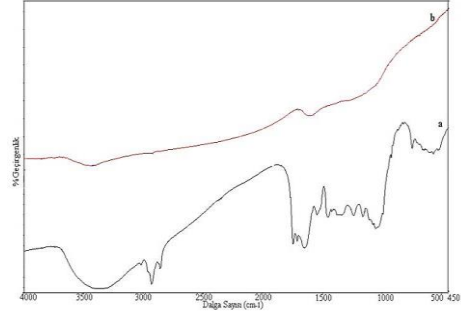


(b)

Şekil 1: SEM görüntüleri. (a): hammadde. (b): Aktif karbon (AC9).

Hammadde ve aktif karbona ait FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Spektrumda; 3300-3400 1/cm'de görülen geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 1/cm'de görülen ise asimmetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 1/cm civarında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden. 1050 1/cm civarında görülen şiddetli pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aktif karbonun FTIR spektrumu, hammaddelerin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu görülmektedir. 3400-3300 1/cm arasında görülen O-H titreşim bandına katı ürünlerde rastlanmamaktadır. Karbonizasyon ile birlikte hammaddede bulunan oksijenin

uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur.

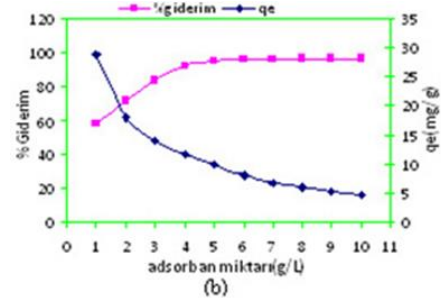


Şekil 2: Nar posası. (a): Aktif karbonun. (b): FTIR spektrumları.

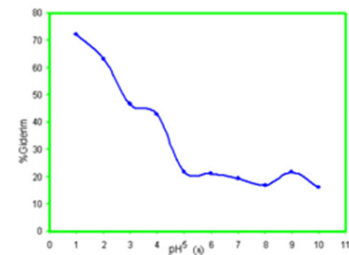
3.2 Başlangıç çözelti pH'ı ve adsorbent miktarının etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon olan AC9 seçilmiştir. Sıcaklığı 20 °C'de; 50 mg/L derişiminde çözeltinin başlangıç pH'ı (1-10) ayarlanmıştır. Çalışma sonucunda çözelti başlangıç pH'ının artması ile tutunma miktarının düştüğü görülmüş. en yüksek tutunma pH 1'de gerçekleşmiştir (Şekil 3). Nar posasından yapılmış bir çalışmada en yüksek giderime; çözelti pH ı 2'de ulaşmıştır [1]. Aktif karbonun düşük pH değerlerinde gideriminin yüksek olmasının nedeni, çözeltideki protonların fazlalığından dolayı yüzeyin negatif yükünün azalmasıdır. Sonuç olarak sistemin pH'ı azalır ve pozitif yüklü bölüm sayısı artar. Adsorbent yüzeyindeki pozitif yüklenmiş bölüm, elektrostatik çekime bağlı olarak boyar madde adsorpsiyonunu destekler [10].

Boyar maddenin aktif karbona adsorpsiyonunda; karbon miktarının adsorpsiyon kapasitesi (q_e mg/g) üzerindeki etkisi araştırılmış. sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Buna göre, adsorbent kullanımı arttıkça beklenildiği üzere adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Aynı başlangıç derişimi için farklı karbon miktarları ile çalışıldığında, daha fazla karbon daha fazla boyar madde adsorplayabilecektir. Dolayısıyla, 10 g/L karbon 1 g/L karbona göre daha fazla boya adsorplayabileceğinden, aynı boyar madde derişimi için daha az kapasite kullanacaktır. Bu nedenle adsorbent miktarı 2 g/L olarak seçilmiştir.



(b)



Şekil 3: Aktif karbonun boyar madde giderimine. (a): pH. (b): Adsorbent miktarının etkisi.

Tablo 2: Aktif karbonların elementel analiz sonuçları.

	(%) N	(%) C	(%) H	(%) O
Hammadde	1.75	48.80	6.96	42.49
AC1	2.07	67.26	4.10	26.52
AC2	1.50	68.63	4.18	25.67
AC3	1.42	69.11	3.77	25.69
AC4	1.69	71.59	4.59	22.11
AC5	1.54	70.16	4.80	23.48
AC6	1.47	65.83	4.71	27.96
AC7	1.47	70.30	3.49	24.73
AC8	1.23	64.18	3.36	31.21
AC9	1.10	63.00	3.31	32.58
AC10	1.25	67.78	3.14	27.81
AC11	1.11	63.54	3.17	32.15
AC12	0.98	64.53	2.67	31.80

Tablo 3: Aktif karbonların yüzey karakteristikleri.

Numune	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	$S_{dış}$ (m^2/g)	V_{Top} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{makro} (cm^3/g)	D_p (nm)
AC1	309.63	221.72	87.90	0.164875	0.102980	0.061895	193.77
AC2	266.3145	171.66	94.65	0.150585	0.079630	0.06189	225.29
AC3	293.03	208.43	84.59	0.162623	0.095600	0.07123	204.755
AC4	378.64	221.66	156.98	0.219327	0.101993	0.11733	158.46
AC5	617.10	442.97	174.13	0.394857	0.07706	0.31779	97.29
AC6	302.43	167.25	67.25	0.36307	0.1227	0.24037	99.59
AC7	369.66	314.45	55.2064	0.199409	0.145558	0.053851	162.31
AC8	516.03	448.14	67.8784	0.256573	0.209004	0.047569	116.27
AC9	668.98	571.07	97.9070	0.332209	0.264924	0.067285	89.69
AC10	468.31	403.09	65.2193	0.241295	0.187525	0.05377	128.12
AC11	549.14	493.99	55.1427	0.271463	0.228209	0.043254	109.261
AC12	471.92	401.93	69.9893	0.238581	0.186955	0.051626	127.139

3.3 Sıcaklık, başlangıç derişimi ve bekleme süresinin adsorpsiyona etkisi

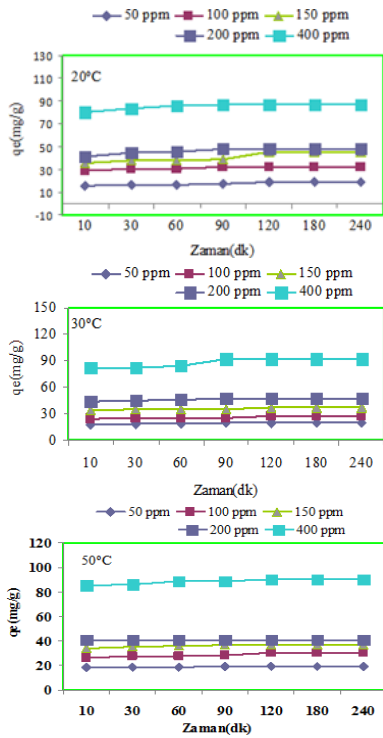
Reaktif kırmızının aktif karbona adsorbsiyonuna başlangıç boyar madde derişimi, temas süresi ve sıcaklığın etkisi, başlangıç pH'ı (1.0), adsorban miktarı (2.0 g/L) sabit tutulup aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4'te incelenmiştir.

Grafiklerden de görüldüğü gibi düşük derişimlerde tutulacak boyar madde miktarları da az olduğundan, adsorpsiyon

kapasitesi düşük seyretmiş; 400 mg/l derişimde 30 °C'de 92 mg/g değerleri ile en yüksek düzeye ulaşmıştır. 50 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesi ise 30 °C'de 19.6 olarak gerçekleşmiştir. Çözelti sıcaklığının ve temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelendiğinde; zamanla temas süresinin artırılması ile adsorblanan miktarların arttığı ve dengeye ulaşma süresinin 120 dk. olduğu bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde dikkate değer değişiklik olmamıştır. Bu çalışmada aktif karbon

üzerinde boyar madde adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Reaktif kırmızının tutunmasının büyük bir bölümü ilk 60 dk içinde gerçekleşmektedir. 50 °C'de 100 mg/L derişimde 60. dk'da 27.95 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Aynı sıcaklıkta 120. dk'da sonunda adsorpsiyon kapasitesi 30.25 mg/g gerçekleşmiştir. 20 °C için 50 mg/g başlangıç derişiminde 60. dk'da 16.85 adsorpsiyon kapasitesi sağlanırken; 120. dk'da adsorpsiyon kapasitesi 17.50 mg/g olarak gerçekleşmiştir.

Literatürde çalışılan çeşitli biyokütlelerin KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonlar ile boyar madde adsorpsiyonuna ilişkin çalışmalar Tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 4: Aktif karbonun boyar madde giderimine bekleme süresi, sıcaklık ve başlangıç derişiminin etkisi.

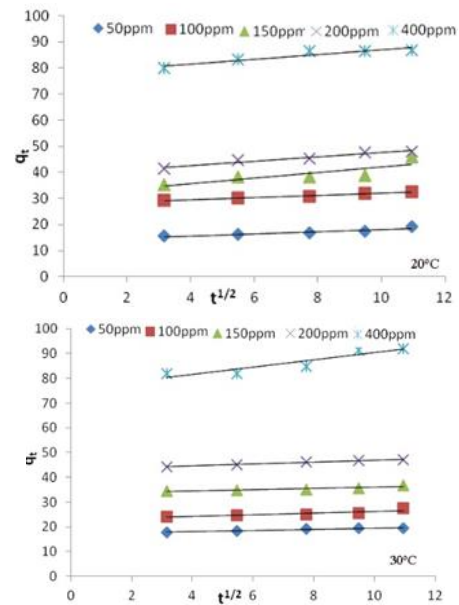
3.4 Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için deneysel çalışmadan elde edilen veriler sözde birinci derece [20], sözde ikinci derece [21], Elovich [22] ve parçacık içi difüzyon modellerine [23] uygulanmıştır. Elde edilen kinetik sonuçlar Tablo 5'te sunulmuştur. İdeal şartlarda, deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi (q_{exp}) değerinin hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_{cal}) değerine eşit olması gerekir. Tabloda q_{exp} ve q_{cal} arasında fark bulunması ve korelasyon katsayısı değerinin 1'e yakın olmaması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin sözde I. mertebeden hız ifadesine uygun olmadığı görülmektedir [24]. Sözde II. mertebeden kinetik model için ise çok yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda, bu modelde, deneysel verilerden elde edilen q_e değerleri ile teorik olarak bulunan q_e değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Bu sonuçlara göre, nar posasının KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunun ikinci mertebeden olduğu söylenebilir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [12],[25],[26]. Bu çalışmada aktivasyon enerjisi (E_a) 70.56 kJ/mol olarak bulunmuştur ve bu değere göre

adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği söylenebilir. Buna benzer sonuçlara literatürde rastlanmaktadır [27],[28]. Parçacık içi difüzyon modelinin hız sabitini tayin etmek için, q_t 'ye karşı $t_{1/2}$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5). Hesaplanan hız sabiti k_p ve kayma değerleri c Tablo 5'te sunulmuştur. Tablo 5'teki değerler ve grafikler incelendiğinde adsorpsiyon mekanizması hakkında bazı yargılara varmak mümkün olabilmektedir. Parçacık içine difüzyon bölgesine ait doğrusal grafikler incelendiğinde orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız parçacık içine difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir [29]. Ayrıca, başlangıç reaktif kırmızı derişiminin artışı ile tanecik içi difüzyon katsayısı (k_{id}) ve kayma değerlerinin (c) arttığı görülmektedir. Bu durum, reaktif kırmızının AC9'a adsorpsiyonunda iç ve dış kütle aktarım dirençlerinin azaldığının bir göstergesidir. Bazı çalışmalarda literatürde adsorpsiyon ile giderimde tanecik içi ve dışı difüzyonun etkili olduğu kaydedilmiştir [30],[31]. Tablo 5'teki korelasyon değerlerine de bakacak olursak parçacık içi difüzyonun ana hız kontrol basamağı olmadığı sonucuna varabiliriz. Süreç II. mertebeden kinetik modele göre gerçekleşirken parçacık içi difüzyon da kinetik basamağında etkilidir.

3.5 Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişim, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir [32],[33]. Reaktif kırmızı boyar maddesinin nar posasından üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Tablo 6'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde serbest enerji değişimi ΔG° negatif değerlerde hesaplanması; adsorpsiyonun istemli (kendiliğinden gerçekleşen) olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif entalpi değişimi (ΔH°), adsorpsiyon prosesinin endotermik olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir. Pozitif entropi değişimi (ΔS°) ise, adsorplanan bileşenlerin serbestlik derecesinde bir artış olduğunu ve sistemin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklikler ile stabil olarak yürümediğini göstermiştir. Literatürde benzer sonuçlar bulunmuştur [12],[34].



Şekil 5: Boyar madde adsorpsiyonuna ilişkin parçacık içi difüzyon kinetik modeli.

Tablo 4: Farklı biyokütlerden KOH kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların atık suların boyar gideriminde deneysel koşullar ve adsorpsiyon sonuçları.

	Yüzey Alanı (m ² /g)	pH	Sıcaklık (°C)	Başlangıç Derişimi (mg/g)
Rambutan posası [11]	971.74	2-12	30	50-400
Nar Posası [1]	941.02	2	30	50-500
Ayçiçeği kabuğu [12]	1277	2	25-55	20-100
Bagasse Pith [5]	-	2-10	20-70	100-600
Hayvan Gübresi [13]	2197	7	20	50-1800
Pirinç kabuğu [14]	272.5	3	30	-
Kanalizasyon Atığı [15]	336	5.74	40	50
Ananas Posası [16]	1006	7	30	50-500
Hindistancevizi kabuğu [17]	1356	7	30	50-500
Palmiye Kabuğu [18]	895	7	30	50-500
Hurma ağacı [19]	1032	-	25	50-2390
Bu çalışma	669	1-10	20-50	50-400

Tablo 5: Kinetik model sabitleri.

T(K)	Sözde 1. Model					Sözde 2. Model				Partikül İçi Difüzyon			Elovich Eşitliği	
	Co (mg/L)	qe.exp	qe.cal (mg/g)	k ₁ (1/min)	R ²	k ₂ (g/mgmin)	qe.cal (mg/g)	R ²	k _{id} (mg/gmin ^{1/2})	c	R ²	α	β	R ²
293	50	19.1	4.1257	0.01128	0.9839	0.009484	19.3050	0.9934	0.4136	13.994	0.9012	31983.92	0.8212	0.7963
	100	32.4	3.1354	0.01312	0.6804	0.01360	32.7868	0.9955	0.4013	27.984	0.9866	2.1886x109	0.8108	0.9498
	150	45.9	16.0694	0.01773	0.6699	0.003211	45.4545	0.9787	1.0872	31.233	0.7199	15328.88	0.3133	0.6326
	200	48.05	6.8643	0.02049	0.7258	0.007334	48.7804	0.9992	0.8298	39.298	0.933	1852981.13	0.3806	0.9533
	400	86.7	4.4761	0.02395	0.4456	0.01007	87.7192	1	0.8805	78.095	0.8808	3.96x1011	0.3483	0.9543
303	50	19.6	1.4484	0.01082	0.2811	0.02560	19.8412	0.9998	0.248	17.003	0.9622	683243526.8	1.2968	0.9482
	100	27.4	3.8450	0.00967	0.8971	0.01077	27.3972	0.9959	0.3596	22.692	0.7971	729216593.3	0.9549	0.6892
	150	36.85	2.6436	0.00783	0.9875	0.01504	36.9003	0.9989	0.2691	33.358	0.8139	8.33x1017	1.2827	0.6967
	200	47.15	2.6865	0.01289	0.6146	0.01655	47.3933	0.9999	0.3829	43.05	0.9946	1.29x1015	0.8380	0.9848
	400	92	18.0260	0.02786	0.7267	0.002964	94.3396	0.998	1.4901	75.475	0.8601	39981420.4	0.2296	0.7489
323	50	19.85	0.8657	0.00046	0.0157	0.03620	19.7238	0.9991	0.101	18.356	0.6875	7.8x1026	3.5075	0.5587
	100	30.25	4.1734	0.01082	0.9368	0.01050	30.3030	0.997	0.4228	25.006	0.8798	108774078.7	0.7852	0.814
	150	37	2.3762	0.01473	0.4257	0.01791	37.4531	0.9999	0.367	33.187	0.9775	9.6x1011	0.8713	0.9743
	200	41.25	69.8554	0.08221	0.9727	0.10274	41.3223	1	0.0501	40.671	0.9524	1.8x10116	6.6622	0.8724
	400	89.95	4.9192	0.01473	0.8859	0.009936	90.0900	0.9999	0.5931	83.391	0.9448	4.4x1019	0.5523	0.8975

Tablo 6: Boyar madde adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik sabitler.

t°C	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol K)	Ea (kJ/mol)	R ²
20	-1173.15				
30	-1501.37				
50	-1696.59	3638.79	16.63	70.56	0.8038

4 Sonuçlar

Bu çalışmada; seçilen tekstil boyası reaktif kırmızının (procion red MX-5B) gideriminde nar posasından üretilen aktif karbon kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi farklı konsantrasyon, sıcaklık ve pH koşullarında yapılarak çeşitli parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Uzaklaştırılan boya verimi; düşük başlangıç derişimi, asidik ortam, artan temas süresi ve adsorbent miktarı ile artış göstermiştir. Kinetik sürecin açıklanması için kullanılan eşitlikler içerisinde en yüksek regresyon katsayıları ile kinetik süreci tanımlayan modelin yalnızca ikinci derece kinetik model olduğu ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak; bol bulunabilen, ucuz ve çevre dostu bir atık olan nar posasının, seçilen boya maddesini içeren tekstil endüstrisi atık sularının adsorpsiyon yöntemi ile arıtımında etkin ve verimli bir adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

5 Kaynaklar

- [1] Ahmad MA, Puad AAN. "Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation". *Water Resources and Industry*. 6. 18-35. 2014.
- [2] Aksu Z. "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review". *Process Biochemistry*. 40(1). 997-1026. 2005.
- [3] Kayacan İ, Okur MT. "Tekstil atık sularındaki boyarmaddelerin at kestanesi ve ayçiçeği kabukları kullanılarak arıtımının araştırılması". *9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*. Ankara, Türkiye. 22-25 Haziran 2010.
- [4] Gerçel Ö, Gerçel HF. "Aktif karbon adsorpsiyonu ile boya giderimi". *7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir*. Türkiye. 5-8 Eylül 2006.

- [5] Gad HMM, El-Sayed AA. "Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution". *Journal of Hazardous Materials*. 168(1). 107-1081. 2009.
- [6] Deniz E, Yeşilören G, Özdemir N, İşçi A. "Türkiye'de gıda endüstrisi kaynaklı biyokütle ve biyok yakıt potansiyeli". *Gıda*. 40(1). 47-54. 2015.
- [7] Uzun BB, Sarıoğlu N. "Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks". *Fuel Process Technology*. 90(5). 705-716. 2009.
- [8] Yang J, Qui K. "Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal". *Chemical Engineering Journal*. 165(1). 209-217. 2010.
- [9] Ozmak M. Biyokütle Atıklarından Aktif Karbon Üretimi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi. Ankara. Türkiye. 2010.
- [10] Öztürk N, Bektaş TE. "Nitrate Removal From Aqueous Solution By Adsorption onto Various Materials". *Journal of Hazardous Materials*. 112(1). 155-162. 2004.
- [11] Njoku VO, Foo KY, Asif M, Hameed BH. "Preparation of activated carbons from rambutan (Nephelium lappaceum) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption". *Chemical Engineering Journal*. 250(1). 198-204. 2014.
- [12] Angin D, Kose TE, Selengil U. "Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff". *Applied Surface Science*. 280(1). 705-710. 2013.
- [13] Yuan G, Shiping X, Qinyan Y, Yuwei W, Baoyu G. "Chemical preparation of crab shell-based activated carbon with superior adsorption performance for dye removal from wastewater". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 61(1). 327-335. 2016.
- [14] Malik PK. "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36". *Dyes Pigments*. 56(1) 239-249. 2003.
- [15] Kaçan E. "Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal". *Journal of Environmental Management*. 166(1). 116-123. 2016.
- [16] Foo KY, Hameed BH. "Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation". *Microporous Mesoporous Material*. 148(1). 191-195. 2012.
- [17] Foo KY, Hameed BH. "Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance". *Chemical Engineering Journal*. 184(1). 57-65. 2012.
- [18] Foo KY, Hameed BH. "Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation". *Bioresource Technology*. 130(1). 696-702. 2013.
- [19] Merzougui Z, Addoun F. "Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters". *Desalination*. 222 (1). 394-403. 2008.
- [20] Lagergren S. "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens". *Handlingar*. 24(4). 1-39. 1898.
- [21] Ho YS, McKay G. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*. 34(1). 451-465. 1999.
- [22] Ho YS, McKay G. "Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash". *Journal of Environmental Science and Health Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 34(5). 1179-1204. 1999.
- [23] Weber Jr WR, Morris JC. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". *Journal of the Sanitary Engineering Division. ASCE*. 89. 31-59. 1963.
- [24] Ho YS, McKay G. "The sorption of Lead(II) on peat". *Water Research*. 33(1). 578-584. 1999.
- [25] Kılıç M, Apaydın-Varol E, Pütün AE. "Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics". *Journal of Hazardous Materials*. 189(1). 397-403. 2011.
- [26] Demiral H, Gündüzoğlu G. "Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse". *Bioresource Technology*. 101(1). 1675-1680. 2010.
- [27] Gerçel Ö, Özcan Adnan, Özcan AS, Gerçel HF. "Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions". *Applied Surface Science*. 253(1). 4843-4852. 2007.
- [28] Nollet H, Roels M, Lutgen P, Van der Meer P, Verstraete W. "Removal of PCBs from wastewater using fly ash". *Chemosphere*. 53(1). 655-665. 2008.
- [29] Thinakaran N, Paneerselvam P, Baskaralingam P, Elango D, Sivanesan S. "Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells". *Journal of Hazardous Materials*. 158(1). 142-150. 2008.
- [30] Hameed BH, Ahmad AA, Aziz N. "Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash". *Chemical Engineering Journal*. 133(1). 195-203. (2007).
- [31] Manjot T, Jin B. "Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye". *Chemical Engineering Journal*. 187(1). 79-88. (2012).
- [32] Uçun H, Bayhan YK, Kaya Y. "Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) by Pinus sylvestris Linn". *Journal of Hazardous Materials*. 153(1). 52-59. 2008.
- [33] Liu Y. "Is the free energy change of adsorption correctly calculated?". *Journal of Chemical & Engineering Data*. 54(7). 1981-1985. 2009.
- [34] Angin D. "Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions". *Bioresource Technology*. 168(1). 259-266. 2014.