



Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal

Türkan Kopaç*^{ID}, Elvan Sulu^{ID}

Department of Chemistry, Zonguldak Bülent Ecevit University, Zonguldak, 67100, Turkey

Highlights:

- Dye removal performances of activated carbons from Zonguldak coal
- Adsorption of Basic Red 46 textile dye
- Activated carbon obtained by thermal treatment with KOH

Keywords:

- Textile dye
- Basic Red 46
- Activated carbon
- Coal
- Adsorption

Article Info:

Research Article
Received: 07.12.2017
Accepted: 01.05.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460518

Correspondence:

Author: Türkan Kopaç
e-mail:
turkankopac@yahoo.com
phone: + 90 372 291 1383

Graphical/Tabular Abstract

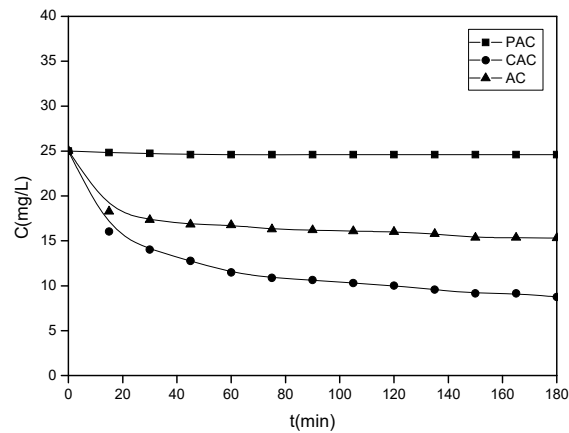


Figure A. Adsorption behavior of Basic Red 46 dye on PAC, CAC, and AC (C_0 : 25 mg L⁻¹; m_{ads} : 10 mg; T: 25°C)

Purpose: The purpose of the research was to evaluate the activated carbons obtained by physical and chemical activation techniques from Zonguldak-Kilimli region coal for the adsorption of a textile dye, Basic Red 46 from aqueous solutions. Investigating the effects of adsorbent preparation method, initial dye concentration and temperature on adsorption and comparing the color removal performance of activated carbons prepared by physical activation (PAC), chemical activation with KOH (CAC) and the commercial activated carbon (AC) were also aimed.

Theory and Methods:

The activated carbons obtained by physical and chemical activation techniques from Zonguldak-Kilimli region coal were used for the adsorption of Basic Red 46 textile dye from aqueous solutions. The effects of adsorbent preparation method, initial dye concentration and temperature on adsorption were investigated. The color removal performance of PAC, CAC and AC were compared. The batch adsorption experiments were carried out isothermally at 25, 30 and 35 °C. The equilibrium adsorption data were evaluated using the Langmuir and the Freundlich isotherm models. Kinetic data were analyzed using the pseudo- first and the second order kinetic models.

Results:

The adsorption capacities at 25, 30 and 35 °C were found as 62.7, 23.1, 19.6 (PAC); 201.6, 215.1, 231.5 (AC); and 277.8, 307.7, 323.6 mg g⁻¹ (CAC), respectively. It was found that the CAC sample having the highest micropore and surface area obtained by thermal treatment with KOH had the highest dye adsorption capacity. The results have shown that the adsorption of BR 46 exhibited an endothermic character on CAC and AC, and exothermic character on PAC. Kinetic data were adequately fitted by the pseudo- first order kinetic model.

Conclusion:

The study has shown that the activated carbon obtained by KOH treatment of coal could be effectively used for the adsorptive removal of BR 46 textile dye from wastewaters. The activated carbon obtained from Zonguldak coal with low cost, non toxic character and excellent adsorption performance has a high potential for sustainable commercial applications.



Bazık Kırmızı 46 tekstil boyasının Zonguldak kömüründen elde edilen farklı aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon davranışının karşılaştırılması

Türkan Kopaç*^{ID}, Elvan Sulu^{ID}

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Zonguldak, 67100, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Mikro elde edilen aktif karbonların boyar madde giderim performansları
- Bazık Kırmızı 46 tekstil boyası adsorpsiyonu
- KOH ile ıslı işlemle elde edilen aktif karbon

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 07.12.2017
Kabul: 01.05.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460518

Anahtar Kelimeler:

Tekstil boyası,
bazık kırmızı 46,
aktif karbon,
kömür,
adsorpsiyon

ÖZET

Zonguldak-Kilimli yöresinden alınan kömürlerin fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonlar Bazık Kırmızı 46 tekstil boyar maddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için kullanıldı. Adsorbent hazırlama yöntemi, başlangıç boya derişimi ve sıcaklığın boyar madde adsorpsiyon üzerine etkileri incelendi. Fiziksel aktivasyon (PAC) ve kimyasal aktivasyonla (CAC) elde edilen aktif karbonlarla, ticari aktif karbonun (AC) renk giderim performansları karşılaştırıldı. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde 25, 30 ve 35°C sabit sıcaklıklarda yürütüldü. Langmuir modelinden belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri 25, 30 and 35°C'de sırasıyla, 62,7, 23,1, 19,6 (PAC); 201,6, 215,1, 231,5 (AC); ve 277,8, 307,7, 323,6 (CAC) mg g⁻¹ olarak bulundu. KOH ile ıslı işlem uygulanarak elde edilen ve en yüksek mikrogözenek ve yüzey alanına sahip CAC numunesinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlendi. Sonuçlar BR 46'nın CAC ve AC üzerine adsorpsiyonunun endotermik, PAC üzerinde ise ekzotermik karakterde olduğunu gösterdi. Kinetik verilerin sözde-birinci merteye modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Yapılan çalışma, kömürün KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun atık suların BR 46 tekstil boyasının adsorpsiyonla arıtılmasında etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Zonguldak kömüründen elde edilen aktif karbon düşük maliyeti, toksik olmayan özelliği ve mükemmel adsorpsiyon performansı ile sürdürülebilir ticari uygulamalar için yüksek bir potansiyele sahiptir.

Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal

H I G H L I G H T S

- Dye removal performances of activated carbons from Zonguldak coal
- Adsorption of Basic Red 46 textile dye
- Activated carbon obtained by thermal treatment with KOH

Article Info

Research Article
Received: 07.12.2017
Accepted: 01.05.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460518

Keywords:

Textile dye,
basic red 46,
activated carbon,
coal,
adsorption

ABSTRACT

The activated carbons obtained by physical and chemical activation techniques from Zonguldak-Kilimli region coal was used for the adsorption of a textile dye, Basic Red 46 from aqueous solutions. The effects of adsorbent preparation method, initial dye concentration and temperature on adsorption were investigated. The color removal performance of activated carbons prepared by physical activation (PAC), chemical activation with KOH (CAC) and the commercial activated carbon (AC) were compared. The batch adsorption experiments were carried out isothermally at 25, 30 and 35°C. The adsorption capacities at 25, 30 and 35°C were found as 62.7, 23.1, 19.6 (PAC); 201.6, 215.1, 231.5 (AC); and 277.8, 307.7, 323.6 mg g⁻¹ (CAC), respectively. It was found that the CAC sample having the highest micropore and surface area obtained by thermal treatment with KOH had the highest adsorption capacity. The results have shown that the adsorption of BR 46 exhibited an endothermic character on CAC and AC, and exothermic character on PAC. Kinetic data were adequately fitted by the pseudo- first order kinetic model. The study has shown that activated carbon obtained by KOH activation of coal could be effectively used for the adsorptive removal of BR 46 textile dye from wastewaters. The activated carbon obtained from Zonguldak coal with low cost, non toxic character and excellent adsorption performance has a high potential for sustainable commercial applications.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Boya, tekstil, kâğıt, baskı, halı, plastik, gıda ve kozmetik gibi birçok endüstriyel ürünün renklendirilmesi amacıyla çeşitli boyar madde ve pigmentler kullanılır [1]. Ticari olarak birçok çeşidi bulunan boyar maddeler yapı, renk ve uygulama yöntemlerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yapı sistemiyle ilgili renk isimlendirmesinin karmaşıklığı nedeniyle, uygulama alanına dayalı sınıflandırma daha çok tercih edilmektedir [2]. Boyar maddeler genellikle sulu ortamda çözünmeleri esnasında verdikleri partikül yükü esasına göre de, katyonik (tüm bazik boyalar), anyonik (direkt, asit ve reaktif boyalar) ve iyonik olmayan (dispersif boyalar) [2, 3] boyar maddeler şeklinde sınıflandırılırlar. Üretim ve imalat işlemleri esnasında meydana gelen yaklaşık %10-20 oranındaki boyar madde kayıpları, önemli miktarda atık suların oluşmasına yol açar [4]. Endüstriyel tesislerden deşarj olan boyar madde içeren atıkların doğal su ortamını olumsuz etkilemeleri yanında, birçok boyanın zehirli, kanserojen ve insan sağlığına zararlı etkileri bulunmaktadır [5]. Boyar madde içeren atık suların çevreye yayılması suların renklenmesi, oksijenlenme kapasitesinin sınırlanması, güneş ışığı geçişinin azalması sonucu su ortamlarında fotosentetik faaliyetlerin azalmasına, kronik ve akut zehirlenmelere yol açar. Bu atık suların çevreye yayılması ayrıca, insan sağlığı üzerinde kanserojen etkilerin yanında, hipersensitif reaksiyonlar ve genotoksik etkilere yol açar [6]. Boya ve tekstil endüstrileri tüm endüstriyel sektörler arasında en fazla zehirli atıklar üreten ve en kirlenici olan sektörlerin başında gelmektedir.

Atık suların arıtılması boya yapılarının karmaşık olması nedeniyle basit değildir. Boyar maddelerin atık suların arıtılması için kullanılan yaygın yöntemler arasında çöktürme, kogülasyon, elektrokogülasyon, flotasyon, filtrasyon, iyon değişimi, membrane filtrasyonu, ileri oksidasyon, flotasyonla birlikte flokülasyon uygulanması, elektroflokülasyon, elektrokimyasal arıtma, fotodegradasyon, ışınlama ve ozonlama gibi fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler sayılabilir [2]. Fakat bu yöntemler genellikle renk gideriminde fazla etkin olmayıp, hem pahalı, hem de geniş bir aralıktaki boyar madde içeren atık sulara çok fazla uyarlabilir değildirler [7]. Endüstriyel atıksulardan boyar maddelerin arıtımında, eğer adsorbent pahalı değil ve kolay temin edilebiliyorsa, özellikle adsorpsiyon işlemi en etkin ve ekonomik bir işlem olarak ortaya çıkmaktadır [8].

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi üzerine literatürde yayınlanan birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bunların çoğu çeşitli kaynaklar, tarımsal veya endüstriyel atıklar veya yan ürünler gibi çeşitli kaynaklardan düşük maliyetli malzemelerin geliştirilmesi ve bu malzemeler üzerinde çeşitli türdeki boyar maddelerin adsorpsiyon özelliklerinin araştırılmasına yöneliktir. Araştırılan adsorbentler arasında aktif karbonlar [9], kömür kökenli aktif karbonlar [10], klinoptilolit [11], polimerik malzemeler [12], zeolitler [13], sepiolit [14], perlit [15],

kırmızı çamur [16], silika-alüminyum oksit [17] gibi metal oksitler, uçucu kül [18], çitosan [19], pirinç kabuğu [20], yumurta kabukları [21], çam odunu [22], meyve çekirdekleri, tuğla atıkları [23], nohut kabuğu [24], tarımsal atıklar [25], portakal kabuğu [26] gibi malzemeler sayılabilir. Yayınlanan çalışmalarda çeşitli kaynaklardan adsorbent sentezi için uygulanan yöntemler, adsorpsiyon mekanizmaları, adsorpsiyon kapasiteleri, toksik özellikler gibi kriterler tartışılmıştır. Boyar madde içeren atık suların arıtımında biyosorbentlerin ve nanomalzemelerin uygulanmasının araştırılması da son yıllarda ilgi çekmektedir. Araştırılan nanomalzemeler arasında karbon nanotüpler [27], karbon nanokompozitleri, nanoelmas, metalik nanomalzemeler, biyonanomalzemeler (nanoçitosan) sayılabilir [1]. Aktif karbona yüklenen bakır katkılı çinko sülfür [28], altın [29], bakır nanoteller [30], çinko sülfür [31] nanopartikülleri bu örnekler arasındadır.

Sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde biyosorbentler alternatif çevre dostu bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır [7]. Bu teknoloji tasarımının basit olması, çalışma kolaylığı, toksik maddelere duyarlı olmaması, kirlenici maddelerin seyreltik çözeltilerden bile tamamiyle arıtılabilir olması gibi birçok avantajlara sahiptir [5]. Boyar madde gideriminde literatürde çitosan [32], fungi [33], algler [34], bakteri [35], *Spirulina platensis* [5] gibi birçok biyosorbent rapor edilmiştir. Nanoteknoloji alanındaki son ilerlemeler ultra-küçük biyosorbentlerin boya gideriminde iyi birer alternatif olduğunu göstermektedir [36]. Anılan adsorbentlerin çoğunun atık suların sadece boyar madde değil, ağır metallerin adsorpsiyonla gideriminde de kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Düşük maliyetli adsorbent olarak zeytin küspesi [37], modifiye edilmiş kayısı çekirdekleri [38], *Verbascum cheiranthifolium* L. [39] gibi biyosorbentlerin ağır metallerin adsorpsiyonu için araştırıldığı çalışmalara verilecek örnekler arasındadır.

Atık suların boyar maddelerin adsorpsiyonla giderilmesi konusunda, görüldüğü gibi literatürde araştırılan birçok adsorbent bulunmasına rağmen, söz konusu adsorbentler için rejenerasyon yöntemleri, gerçek endüstriyel atık sularla çalışılması, ticarileşme potansiyeli gibi düşüncelerin de detaylı olarak araştırılması gereklidir. Kopaç vd [40] Zonguldak bitümlü kömürlerinden fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktif karbonlar sentezlemişler ve bu aktif karbonları Bazik Blue 41 (BB 41) tekstil boyasının sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanmışlar, farklı yöntemle üretilen aktif karbonların ve ticari aktif karbonun renk giderim performanslarını araştırmışlardır [10]. KOH ile ısıl işlem uygulanmasının, aktif karbonun gözenekliliğini ve yüzey alanını artırdığı görülmüştür. Farklı yöntemlerle elde edilen aktif karbonlar içerisinde en yüksek boyar madde adsorpsiyon kapasitesi 460,8 mg g⁻¹ ile 35 °C'de kömürün KOH aktivasyonu ile hazırlanan numuneyle bulunmuştur. Bu çalışmada ise Zonguldak kömüründen önceki çalışmalarda üretilen [40] ve Bazik Blue 41 tekstil boyasının adsorpsiyonunda kullanılan PAC, AC ve CAC aktif karbon numunelerinin [10] Bazik Red 46 (BR 46) tekstil boyasının

adsorpsiyonu için değerlendirilmesinin araştırılması amaçlanmıştır. Aktif karbon üretim yöntemi, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi gibi faktörlerin boyarmadde adsorpsiyonu üzerine etkileri, adsorpsiyon kinetiği ve dengesininin araştırılması ve adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri açısından karşılaştırılması amaçlanmaktadır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

2.1 Materyal (Material)

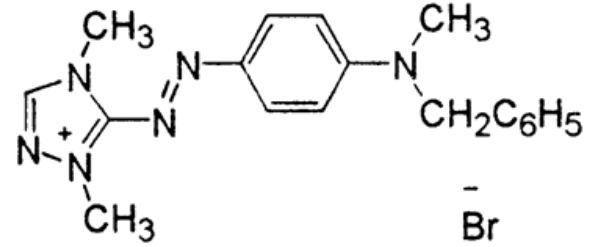
Çalışmalarda, ticari aktif karbon (AC-Aldrich), Zonguldak bölgesi kömürlerinden ısıl işlem uygulanmasıyla fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbon (PAC) ve kömürün KOH katkısıyla kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon (CAC) olmak üzere üç farklı adsorbent kullanılmıştır. Aktif karbon örneklerinin üretim yöntemleri önceki çalışmalarda detaylı olarak anlatılmıştır [40]. Kömür ocağından alınan ham kömürün öğütülerek 100–150 µm parçacık boyutuna getirilmesiyle hazırlanan örnekler, ilk önce kül içeriğinin azaltılması için 1 saat boyunca 60°C'de %15'lik HCl çözeltisi ile işleme sokulmuş; elde edilen çözeltinin süzülmesi, süzüntü çözeltisindeki klorür iyonlarının giderilmesi için saf su ile yıkanmasının ardından, 2 saat boyunca 60°C'de %25'lik HCl çözeltisi ile işleme sokulmuş, tekrar süzme ve yıkama işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonucu elde edilen örnekler, sıcaklık kontrollü bir tüp fırında 30°C/min ısıtma hızıyla N₂ altında 800°C'ye kadar 2 saat boyunca ısıl işlem uygulanarak piroliz edilmiş ve ardından N₂ altında soğumaya bırakılmıştır [40]. Bu işlem sonucu elde edilen örnekler PAC olarak adlandırılmıştır [10]. Fiziksel aktivasyon sonucu elde edilen örneklerin Soxhle cihazında 1 M KOH çözeltisi ile (4:1 KOH/kömür kütle oranında) ekstraksiyonuyla elde edilen örnekler 120°C'de kurutulup, N₂ akımı altında 2 saat boyunca bir tüp fırında 800°C'de piroliz edilmiştir. Daha sonra N₂ akımı altında soğutulan örnekler, KOH içeriğinin giderilmesi için nötr bir pH elde edilinceye kadar damıtık suyla yıkanmış, bu işlemi takiben 120°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur [40]. Bu işlem sonucu elde edilen örnekler ise CAC olarak adlandırılmıştır [10]. Elde edilen aktif karbon örneklerinin Quantachrome Gas Sorption Analyzer cihazı ile 77 K'de elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinin analiziyle belirlenen BET yüzey alanları PAC, AC ve CAC için sırasıyla 52,6, 824 ve 1312 m² g⁻¹; mikrogözenek hacimleri 0,02, 0,42 ve 0,57 cm³ g⁻¹'dir [10].

Bazık Kırmızı 46 boyası Alaplı'da bulunan AK- Al Tekstil Şirketinden elde edilmiştir. Maxilon Red GRL-BR %200 olarak da adlandırılan boyar maddenin molekül yapısı Şekil 1'de sunulmuştur. İstenen başlangıç derişiminde boyar madde çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ derişimindeki stok çözeltinin saf su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

2.2. Adsorpsiyon deneyleri (Adsorption Experiments)

Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sıcaklık etkisinin ve adsorbent tipinin boyar maddenin adsorpsiyonla giderilmesindeki etkisinin incelenmesi

amacıyla üç farklı sıcaklıkta (25, 30, 35°C) PAC, AC ve CAC aktif karbonları kullanılarak yapılmıştır. Her bir deney, 3,8–40,4 mg L⁻¹ aralığındaki farklı başlangıç derişimlerinde 200 mL boyar madde çözeltisi ve 10'ar mg aktif karbon kullanımıyla 500 mL kapaklı erlenlerde, BR 46 boyasının doğal pH'ı (7,1) ortamında, sıcaklık kontrollü bir çalkalamalı su banyosunda sabit çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Farklı zaman aralıklarında örneklerin alınarak analiz edilmesiyle, çözeltide kalan boyar madde derişimi, Shimadzu UV-1700 Model bir Spectrofotometre cihazının kullanılmasıyla λ_{max} = 530 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşmaya kadar sürdürülmüştür. Aktif karbonlar tarafından adsorplanan boyar madde miktarının hesaplanması için aşağıda Eş. 1 ile verilen bağıntı kullanılmıştır,



Şekil 1. BR 46'nın molekül yapısı (Molecular structure of BR 46)

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

burada q_e (mg g⁻¹) aktif karbon örneklerinin dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, C_e dengede çözeltideki BR 46 derişimi, V (L) boya çözeltisinin hacmi ve W (g) ise adsorbent miktarını göstermektedir.

Literatürde yer alan çalışmalarda boyar madde adsorpsiyonunda çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon denge verilerinin değerlendirilmesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde genellikle Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada da, deneysel adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri [41] kullanılarak analiz edilmiştir. Boyar madde adsorpsiyon kinetiğinin genellikle sözde-birinci merteye (Lagergren Modeli) ve ikinci merteye kinetik modellerine uyum sağladığı literatür çalışmalarında görülmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması için de, deneysel adsorpsiyon hız verileri bu iki model [42] kullanılarak analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Derişim, Sıcaklık Etkileri (Effects of Concentration, Temperature)

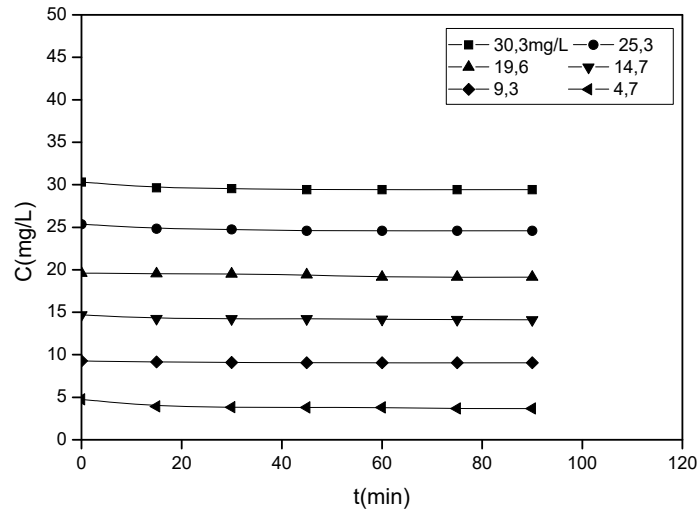
Başlangıç derişimi ve temas süresi atıksu arıtım sistemlerinin tasarımında önemli parametrelerdir. Boyar madde

adsorpsiyon miktarı büyük ölçüde boyarmadde başlangıç derişimine bağlıdır. Aktif karbon örnekleri üzerine BR 46 adsorpsiyonu gerekli adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için farklı başlangıç derişimlerinde zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Denge süresinin çabuk gerçekleşmesi incelenen adsorbentın verimli bir şekilde uygulanabilir olduğunun göstergesidir. BR 46 boyasının PAC, CAC ve AC aktif karbon örnekleri üzerindeki adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerdeki boyar madde çözeltilerinin zamana göre değişimleri örnek olarak 25 °C için, sırasıyla Şekil 2, 3 ve 4’de gösterilmiştir. Farklı başlangıç boya derişimlerinde, adsorpsiyonun başlangıç aşamalarında hızlı gerçekleştiği, daha sonra ise dengeye ulaşmaya kadar yavaşça azaldığı görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, BR 46’nın dengeye ulaşma süresinin 25°C’de PAC için yaklaşık 30 min (Şekil 2), CAC (Şekil 3) ve AC (Şekil 4) için ise 180 min dolaylarında olduğu görülmektedir. Farklı boyar madde başlangıç derişimleri için katı fazda adsorplanan boyar madde derişiminin zamanla değişimi, örnek olarak BR 46’nın CAC üzerindeki adsorpsiyonu için Şekil 5’te gösterilmiştir. Çözeltideki başlangıç boya derişimindeki artış tüm adsorbentler için, Şekil 5’te de görüldüğü gibi boya tutulumunun artmasını sağlamıştır. Başlangıç BR 46 derişiminin yükselmesiyle, dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_c) değerleri artmaktadır. Başlangıç boya madde derişimi etkisi, boya derişimi ile adsorbent yüzeyindeki mevcut bölgeler arasındaki ani ilişkiye bağlıdır. Genel olarak, başlangıç boya madde derişimi artarken, boya giderim yüzdesi azalır, bunun nedeninin adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanabileceği söylenebilir. Diğer yandan, başlangıç boya madde derişimi artışı, yüksek başlangıç boya madde derişimlerinde yüksek kütle transfer yürütücü kuvveti nedeniyle adsorbent kapasitesinin artmasına yol açacaktır [2, 10]. Tüm deneysel koşullarda, aktif karbon yüzeylere adsorplanan boya madde miktarı aşığıda verilen Eş. 2’den, % *adsorpsiyon* olarak hesaplanmıştır.

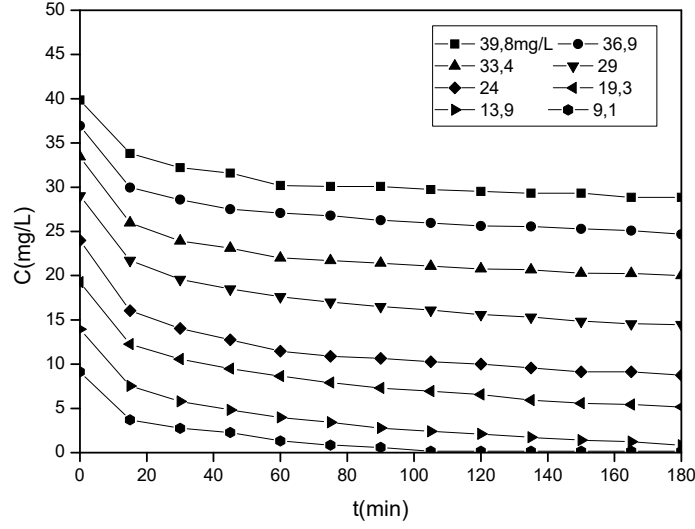
$$\% \text{ adsorpsiyon} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

burada C_o çözeltideki başlangıç BR 46 derişimi (mg L^{-1}); C_e çözeltide kalan BR 46 denge derişimini (mg L^{-1}) göstermektedir. BR 46’nın farklı boya madde başlangıç derişimleri ve sıcaklıklarda adsorbentler üzerindeki adsorpsiyon %’lerinin karşılaştırılması Tablo 1’de sunulmuştur. PAC üzerinde adsorplanan BR 46 miktarları CAC ve AC üzerinde adsorplanan boya madde miktarlarına göre çok düşüktür. CAC ve AC için, boya madde başlangıç derişimi arttıkça, adsorplanan boya madde yüzdelерinin azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. 25°C’de CAC üzerindeki adsorpsiyonda BR 46’nın başlangıç derişimi 9,10 mg L^{-1} ’den 39,80 mg L^{-1} değerine artarken, boya giderimi %98,52 ’den %25,50’ye düşmüştür. AC için BR 46’nın başlangıç derişimi 9,40 mg L^{-1} ’den 38,40 mg L^{-1} değerine artarken, boya giderimi %86,17 ’den %21,07’ye düşmüştür. Diğer sıcaklıklarda da, boya madde başlangıç derişimi arttıkça, adsorplanan boya madde yüzdeleri azalmaktadır. Adsorplanan boya madde yüzdeleri sıcaklığın artmasıyla da artış göstermektedir. En fazla adsorpsiyon yüzdesi en düşük başlangıç boya madde derişiminde olmaktadır. CAC ve AC için en fazla adsorpsiyon yüzdesi 35°C’de gerçekleşmiştir.

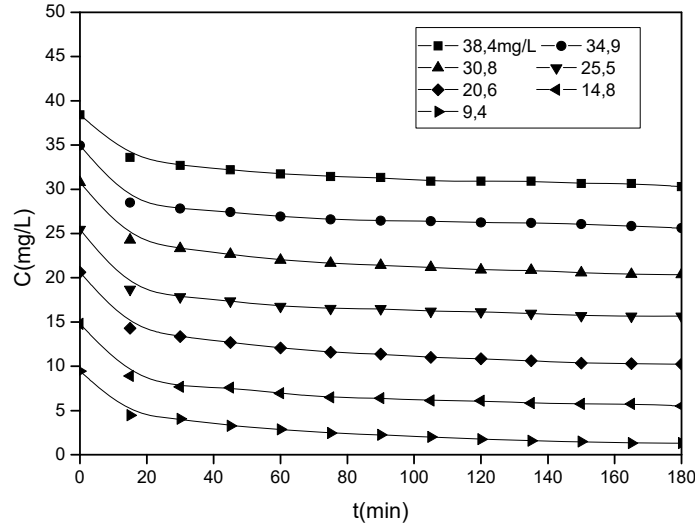
Şekil 2-5 boya madde adsorpsiyonunun başlangıç boya madde derişimi artarken arttığını göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir [2]. Metilen mavisinin buğday kabukları üzerindeki adsorpsiyonu [43], metil oranjin çitosan/alümina kompoziti üzerindeki adsorpsiyonu [44], metilen mavisinin çam ağacı yaprakları üzerindeki adsorpsiyonu [45], Reactive Blue 19 tekstil boyasının modifiye edilmiş bentonit üzerindeki adsorpsiyonu [46] gibi literatürde rapor edilen birçok çalışmada da başlangıç boya madde derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş, boya gideriminin boya madde başlangıç derişimine bağlı olduğu, boya madde adsorpsiyonunun başlangıç boya madde derişimi artarken arttığı ve yüksek boya başlangıç



Şekil 2. BR 46’nın PAC üzerindeki adsorpsiyonunda farklı boya madde başlangıç derişimleri için çözelti derişiminin zamanla değişimi (Change of solution concentration with time for adsorption of BR 46 on PAC for different initial concentrations of dye) (T: 25°C)



Şekil 3. BR 46'nın CAC üzerindeki adsorpsiyonunda farklı boyar madde başlangıç derişimleri için çözelti derişiminin zamanla değişimi (Change of solution concentration with time for adsorption of BR 46 on CAC for different initial concentrations of dye) (T: 25°C)

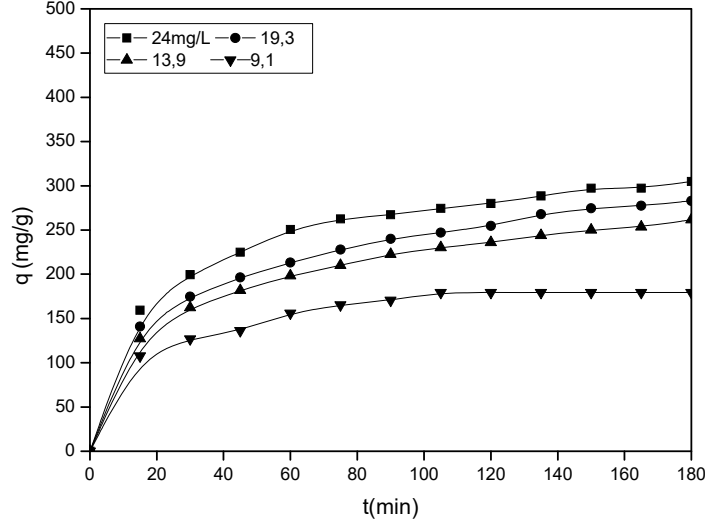


Şekil 4. BR 46'nın AC üzerindeki adsorpsiyonunda farklı boyar madde başlangıç derişimleri için çözelti derişiminin zamanla değişimi (Change of solution concentration with time for adsorption of BR 46 on AC for different initial concentrations of dye) (T: 25°C)

derişimlerinde başlangıç adsorpsiyon hızının daha yüksek olduğunu belirtilmiştir. Adsorpsiyon işlemi esnasında önemli olan diğer bir parametre de sıcaklıktır. Sıcaklık etkisinin araştırılması ve adsorpsiyon tipinin anlaşılması amacıyla, adsorpsiyon deneyleri tüm adsorbentler için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe, reaksiyonun özelliğine ve diğer kontrol eden değişkenlere bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi artabilir veya azalabilir. Sıcaklık adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin değişmesine neden olacağından dolayı, sıcaklık etkisi, önemli bir fiziko-kimyasal işlem parametresidir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı artarsa adsorpsiyon endotermik bir işlemdir. Bu artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon için aktif bölgelerin sayısının artması ve boyar madde moleküllerinin mobilitesinin artması nedeniyle olabilir. Diğer taraftan, artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorpsiyonun ekzotermik bir işlem olduğunu gösterir. Bu,

sıcaklık artışının adsorpsiyon miktarının azalması nedeniyle adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler ve boya molekülleri arasındaki adsorpsiyon kuvvetlerinin azalmasına yol açması nedeniyle [2].

BR 46'nın PAC, CAC, ve AC üzerinde 25, 30 ve 35°C'deki adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerden, sadece 25°C sonuçları Şekil 2, 3 ve 4'de örnek olarak sunulmuştur. BR 46'nın CAC ve AC üzerindeki adsorpsiyonunun sıcaklıkla artması, bu adsorbentler üzerindeki adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artışının, işlemin endotermik olduğunun göstergesi olması birçok çalışmada da belirtilmiştir [47]. Malachite greenin işlem görmüş zencefil atıkları üzerindeki adsorpsiyonu [48], Basic Fuchsin boyasının uçucu kül üzerindeki adsorpsiyonu [18], metilen mavisi boyasının Neem (*Azadirachta indica*) yaprak tozları



Şekil 5. BR 46'nın CAC üzerindeki adsorpsiyonunda farklı boyar madde başlangıç derişimleri için katı fazda adsorplanan boyar madde derişiminin zamanla değişimi

(Change of solid phase concentration with time for adsorption of BR 46 on CAC for different initial concentrations of dye) (T: 25°C)

Tablo 1. BR 46'nın farklı boyar madde başlangıç derişimleri ve sıcaklıklarda adsorbentler üzerinde adsorpsiyon %'leri (% adsorption for BR 46 adsorption on the adsorbents at different initial dye concentrations and temperatures)

PAC		CAC		AC	
C ₀ (mg L ⁻¹)	% ads	C ₀ (mg L ⁻¹)	% ads	C ₀ (mg L ⁻¹)	% ads
25°C					
30,3	2,87	39,80	27,50	38,40	21,07
25,3	2,77	36,90	33,00	34,90	26,59
19,6	2,35	33,40	40,06	30,80	33,86
14,7	3,95	29,00	50,10	25,50	38,63
9,3	2,65	24,00	63,50	20,60	50,24
4,7	21,90	19,30	73,26	14,80	62,70
-	-	13,90	94,10	9,40	86,17
-	-	9,10	98,52	-	-
30°C					
37,3	0,99	39,80	33,02	39,80	14,50
30,3	2,87	36,60	38,53	38,40	20,15
25,2	3,29	33,20	45,03	34,70	27,98
19,8	3,33	29,0	56,14	31,10	34,63
14,7	4,56	24,10	67,10	25,40	43,62
9,4	6,17	19,20	83,49	21,0	53,48
4	8,75	14,0	98,41	15,0	68,10
-	-	8,90	99,13	9,70	90,47
35°C					
38	1,89	39,80	12,81	40,40	15,22
34	1,12	37,30	40,11	38,40	20,16
30,1	3,82	33,60	45,15	35,40	27,97
24,9	2,85	29,20	63,73	31,10	36,21
20,1	3,78	24,50	72,00	26,10	43,26
14,6	2,88	19,20	87,34	20,70	58,02
9,1	4,07	14,20	98,53	15,30	73,27
3,8	5,00	8,80	99,32	9,70	96,19

üzerindeki adsorpsiyonu [49], metilen mavisinin çam ağacı yaprakları üzerindeki adsorpsiyonu [45], Basic Blue 9 ve Rhodamine B'nin şekerpançarı küspesi üzerindeki adsorpsiyonu [50], metilen mavisinin modifiye edilmiş

mezogözenekli kil üzerindeki adsorpsiyonu [51], metil oranjin aktifleştirilmiş kil üzerindeki adsorpsiyonu [52], tartrazin düşük maliyetli tarımsal yan ürünler üzerindeki adsorpsiyonu [53], metilen mavisinin pirinç saplarının

NaOH ile ön işlemden geçirilerek elde edilen mezogözenekli aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonu [54], Congo Red ve Naphthol Green B'nin atık çamur üzerindeki adsorpsiyonu [55], Reaktif Black 5'in aktif bambu üzerindeki adsorpsiyonu [56] endotermik işlemlere örnek olup, bu örneklerde sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitelerinin artış gösterdiğinin gözlemlendiği belirtilmiştir.

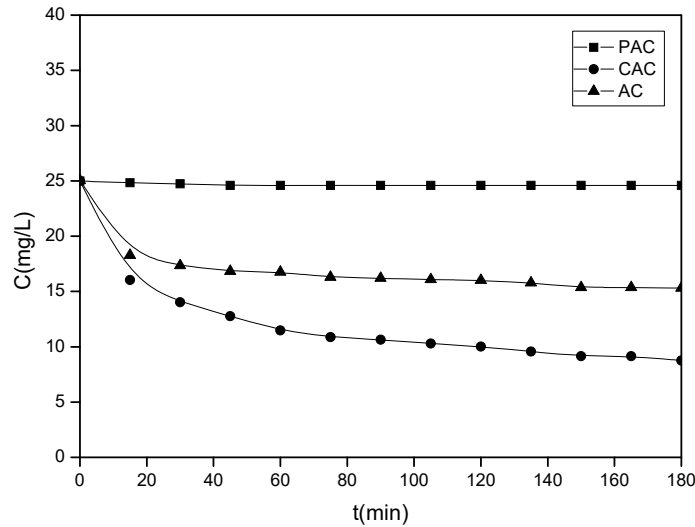
Adsorpsiyon işlemi esnasında, sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun azalma eğilimi göstermesi, birçok çalışmada da belirtildiği gibi adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Literatürde sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun azaldığı gözlenen Maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL boyalarının kaolinit üzerindeki adsorpsiyonu [57], Kongo Red boyasının farklı tipteki Avustralya kaolinitleri üzerindeki adsorpsiyonu [58], Tropaeoline 000 boyasının hindistan cevizi kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu [59] örneklerinin ekzotermik olduğu belirtilmiştir. Literatürde BR 46 boyarmaddesinin çeşitli adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonunun incelendiği çalışmalarda çam ağacı yaprakları [60], çam kozalağı [61], kanola kabuğu [62], jips üzerindeki adsorpsiyonun endotermik [63], princess ağacı yaprağı üzerinde ise ekzotermik [64] olarak gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Şekil 6'da, BR 46'nın PAC, CAC ve AC üzerinde 25°C'deki adsorpsiyonunda ($C_0: 25 \text{ mg L}^{-1}$), sulu çözeltide kalan boyar madde derişiminin zamana göre değişimleri verilmiştir. Adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonun karşılaştırılmasıyla, en fazla boyar madde adsorpsiyonunun CAC üzerinde meydana geldiği görülmektedir.

Adsorbentlerin BET yüzey alanları PAC, AC ve CAC için sırasıyla 52,6, 824 ve 1312 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$; mikrogözenek hacimleri ise 0,02, 0,42 ve 0,57 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 'dir. Kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, yüzey alanı ve mikrogözenek hacimlerinin fonksiyonu olduğu ve buna bağlı olarak, adsorpsiyon kapasiteleri açısından karşılaştırılmasının CAC > AC > PAC şeklinde olduğu görülmektedir.

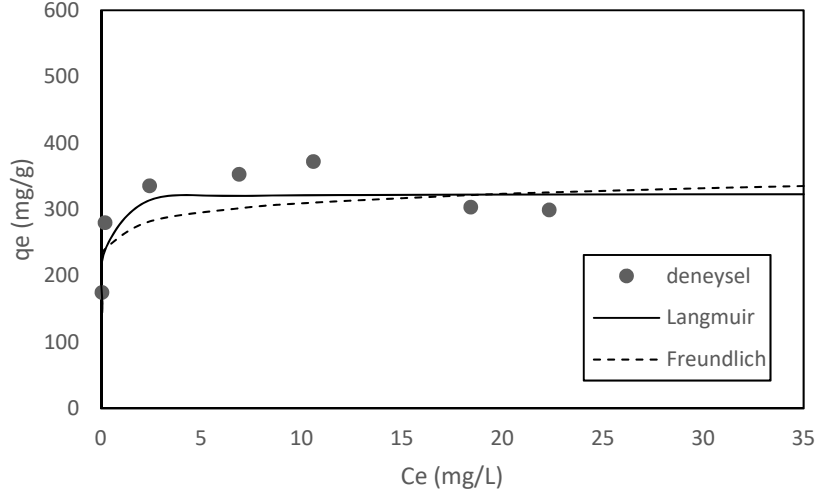
3.2. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Adsorpsiyon izotermi, adsorbent ile boyar madde moleküllerinin nasıl etkileştiklerini açıklaması, adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir vermesi ve adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynarlar. Birçok izoterm modeli arasından, Langmuir ve Freundlich modelleri en yaygın kullanılan modeller arasındadır [41, 42].

BR 46'nın 25, 30, 35°C'de PAC, AC ve CAC üzerindeki deneysel adsorpsiyon izotermelerinin değerlendirilmesi için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Model sabitleri ve r^2 (korrelasyon katsayısı karesi) değerleri hesaplanmış ve tüm sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur. Langmuir modelinin 0,83-0,97 aralığındaki r^2 değerleriyle, 0,59-0,92 aralığında r^2 değerleri veren Freundlich modelinden daha iyi uyum verdiği görülmektedir. Adsorbentin boyar madde adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri yani maksimum yüzey kaplanması değerine karşılık gelen Q_0 25, 30, 35°C sıcaklıklarda sırasıyla PAC için 62,7, 23,1, 19,6; AC için 201,6, 215,1, 231,5 ve CAC için 277,8, 307,7, 323,6 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Kullanılan adsorbentler arasında en fazla adsorpsiyon CAC ile 35°C'de elde edilmiştir. Bu nedenle, BR 46'nın CAC üzerindeki adsorpsiyonu için 35°C'deki deneysel adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modelleriyle karşılaştırılması, örnek olarak gösterilmiştir (Şekil 7). Adsorpsiyon kapasitesinin büyük ölçüde adsorbentin yüzey alanına bağlı olduğu görülmektedir. PAC, AC ve CAC için BET yüzey alanı değerleri sırasıyla 52,6, 741 ve 1325 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 'dir. En düşük yüzey alanına sahip olan PAC numunesi en düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Fiziksel aktif karbon PAC'den 15 kat daha büyük yüzey alanına sahip olan ticari aktif karbon AC, PAC'den 3-12 kat daha fazla boyar madde adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. KOH ilavesi ile kimyasal işlem uygulanması sonucunda, PAC'den 25, AC'den ise 2 kat daha fazla yüzey alanı elde edilmiştir. En yüksek



Şekil 6. Adsorbentler üzerinde BR 46 adsorpsiyonunun karşılaştırılması ($C_0: 25 \text{ mg L}^{-1}$ $m_{\text{ads}}: 10 \text{ mg}$ T: 25oC)
(Comparison of BR 46 adsorption on the adsorbents)



Şekil 7. BR 46'nın CAC üzerindeki adsorpsiyonunda deneysel adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir ve Freundlich modelleriyle karşılaştırılması

(Comparison of the experimental adsorption isotherms with the Langmuir and Freundlich models for BR 46 adsorption on CAC) (T: 35°C)

Tablo 2. Adsorpsiyon izoterm sabitleri (Adsorption isotherm constants)

İzoterm Modelleri	PAC			AC			CAC		
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
<i>Langmuir Modeli</i> $q_e = \frac{Q_o \cdot bC_e}{1 + bC_e}$									
Q_o (mg g ⁻¹)	62,7	23,1	19,6	201,6	215,1	231,5	277,8	307,7	323,6
b	0,04	0,11	0,07	3,12	4,98	10,46	18,23	15,66	13,49
r^2	0,89	0,89	0,92	0,88	0,83	0,966	0,94	0,89	0,87
<i>Freundlich Modeli</i> $q_e = K_f C_e^{1/n}$									
K_f	1,26	4,44	2,11	164,1	184,1	200,9	237,1	256,5	266,2
n	1,41	2,41	1,79	14,99	19,47	18,73	15,38	16,77	15,42
r^2	0,81	0,92	0,78	0,78	0,67	0,87	0,74	0,65	0,59

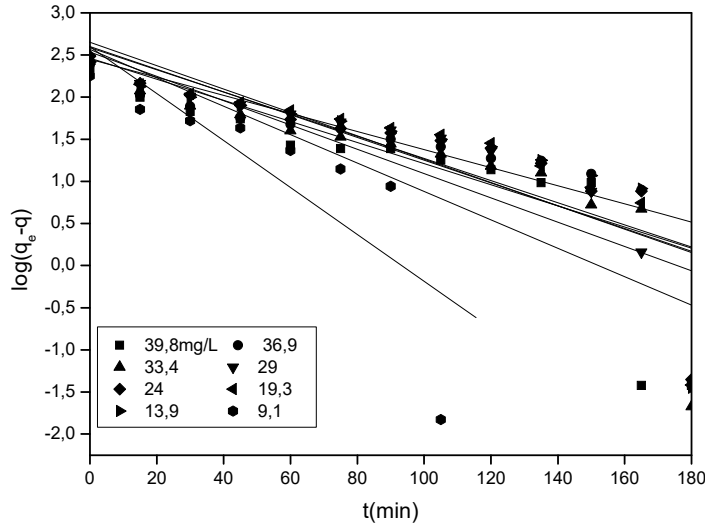
BR 46 adsorpsiyon kapasitesi, BB 41 boyarmaddesinin adsorpsiyonunun incelendiği önceki çalışmada elde edilen sonuçla [10] uyumlu olarak, KOH ile işlem sonucu elde edilen aktif karbonlar ile elde edilmiştir. Q_o 'ın sıcaklıkla artması BR 46'nın sıcaklığın artışıyla gözeneklere daha fazla nüfuz ettiğinin göstergesidir. CAC adsorpsiyon kapasitesi PAC'den 4,4-16,5 kat daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip, ticari aktif karbondan ise 1,4 kat daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Tablo 2'den, BR46'nın PAC üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça 62,7'dan, 19,6 mg g⁻¹ 'a düştüğü görülmektedir. Artan sıcaklıkla sorpsiyon etkinliğinin azalması sorpsiyon işleminin ekzotermik tabiatının göstergesidir. CAC ve AC için ise 25, 30, 35°C sıcaklık aralığında sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmektedir. Bu da BR46'nın CAC ve AC üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. CAC'un yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi PAC'dan çok daha büyüktür. KOH ile birlikte uygulanan ısıl işlem gözenek özelliklerinin özellikle mikrogözeneklerin ve yüzey alanının önemli ölçüde artmasını sağlamıştır. Yüzey analiz sonuçları fiziksel

aktivasyonun tek başına yüzey alanı ve mikrogözenek hacminin artmasına yeterli olmadığını, KOH ile birlikte uygulanan ısıl işlemin kömür örneklerinin yüzey alanı ve mikrogözenek özelliklerinin artırılmasında çok etkin olduğunu göstermiştir. Önceki çalışmada Bazik Blue 41 tekstil boyasının adsorpsiyonunda kullanılan PAC, AC ve CAC aktif karbon numunelerinin belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri 25, 30 and 35°C'de sırasıyla, PAC için 96,4, 52,1, 54,7 mg g⁻¹; AC için 262,5, 283,3, 293,3 mg g⁻¹ ve CAC için ise 420,2, 427,4, 460,8 mg g⁻¹ olup, en yüksek boyar madde adsorpsiyon kapasitesi bu çalışmada olduğu gibi 35 °C'de kömürün KOH aktivasyonu ile hazırlanan CAC numunesiyle bulunmuştu [10]. Literatürde BR 46 boyarmaddesinin çeşitli adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonunun incelendiği çalışmalarda da adsorpsiyon izotermilerinin Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğu, Langmuir modelinden belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin çam ağacı yaprakları için 71,94 mg g⁻¹ [60], çam kozalağı için 73,53 mg g⁻¹ [61], kanola kabuğu için 49,00 mg g⁻¹ [62], jips için 39,17 mg g⁻¹ [63], princess ağacı yaprağı için 43,1 mg g⁻¹ [64] olduğu rapor edilmiştir.

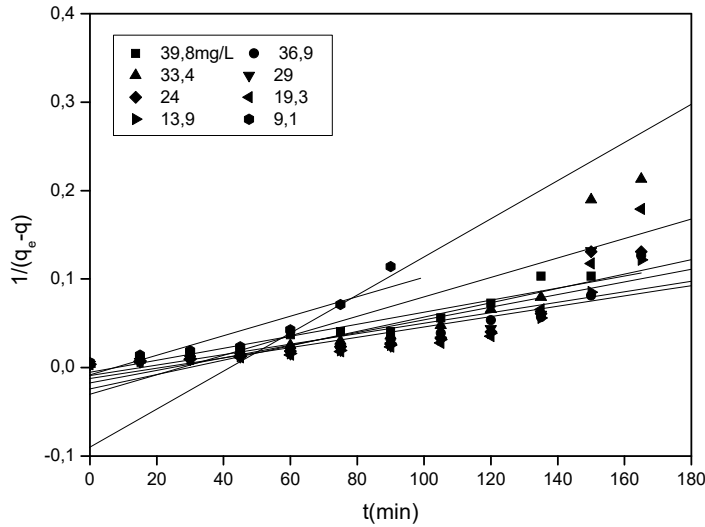
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

Kinetik veriler adsorpsiyon sisteminin tasarımında ve optimum koşulların belirlenmesinde gereklidir [41,42]. Boyar madde moleküllerinin hızı nasıl etkilendiği ve hızın boyar madde çözelti arayüzeyinde tutulma süresini nasıl kontrol ettiğini gösterir. BR 46'nın PAC, AC ve CAC üzerinde doğal ortam pH'ındaki adsorpsiyonunda tüm sıcaklıklar ve başlangıç boyar madde derişimi koşulları için kinetik analizler yapılmış, birinci mertbe kinetiğine karşılık gelen tipik Lagergren ve ikinci mertbe kinetik model eğrileri, örnek olarak 25°C'de CAC üzerindeki adsorpsiyon için sırasıyla, Şekil 8 ve 9'da verilmiştir. Yapılan kinetik analizler sonucunda, PAC için 25°C (C_0 30,3 mg L⁻¹), 30°C (C_0 30,3 mg L⁻¹) ve 35°C (C_0 30,1 mg L⁻¹)'de k_1 değerleri sırasıyla 0,839, 0,146 ve 0,041 min⁻¹; k_2 değerleri ise 0,199, 0,014 ve 0,005 g mg⁻¹ min⁻¹ olarak bulunmuştur. CAC için

25°C (C_0 33,4 mg L⁻¹), 30°C (C_0 33,2 mg L⁻¹) ve 35°C (C_0 33,6 mg L⁻¹)'deki k_1 değerleri 0,033, 0,022 ve 0,019 min⁻¹; k_2 değerleri 0,00011, 0,00011 ve 0,00058 g mg⁻¹ min⁻¹'dir. AC için ise 25°C (C_0 20,6 mg L⁻¹), 30°C (C_0 21,0 mg L⁻¹) ve 35°C (C_0 20,7 mg L⁻¹)'de k_1 değerleri sırasıyla 0,026, 0,023 ve 0,020 min⁻¹, k_2 değerleri 0,00033, 0,00018 ve 0,00010 g mg⁻¹ min⁻¹ olarak bulunmuştur. BR 46'nın PAC, AC ve CAC üzerinde farklı derişimlerde adsorpsiyon hız verilerinin daha yüksek r^2 değerleri ile birinci mertbe kinetiğine uyumlu olduğu ve hızın artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. BR 46'nın, $C_0 = 3,8 - 40,4$ mg L⁻¹ aralığındaki farklı başlangıç derişimleri için 25, 30, 35°C'de hesaplanan adsorpsiyon hız sabitlerinin ortalama değerleri ise Tablo 3'de sunulmuştur. Tabloda sunulan değerler, herbir sıcaklıkta farklı boyar madde başlangıç derişimlerinin tümü için belirlenen hız sabitlerinin ortalamasını göstermektedir. Literatürde bazık boyaların çeşitli adsorbentler üzerine adsorpsiyonunun



Şekil 8. BR 46'nın CAC üzerindeki adsorpsiyonunda birinci mertbe hız eğrileri (Pseudo-first order rate curves for adsorption of BR 46 on CAC) (T: 25°C)



Şekil 9. BR 46'nın CAC üzerindeki adsorpsiyonunda ikinci mertbe hız eğrileri (Pseudo-second order rate curves for adsorption of BR 46 on CAC) (T: 25°C)

Tablo 3. BR 46'nın aktif karbonlar üzerinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri
(Adsorption rate constants of BR 46 on activated carbons at different temperatures)

Kinetik Modeller				
Birinci merteye hız modeli			İkinci merteye hız modeli	
$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$			$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$	
T (°C)	k_1 (min ⁻¹)	r ²	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r ²
PAC				
25	6,42 x 10 ⁻¹	0,96	2,99 x 10 ⁻¹	0,95
30	1,03 x 10 ⁻¹	0,87	0,38 x 10 ⁻¹	0,96
35	4,62 x 10 ⁻²	0,89	12,51 x 10 ⁻³	0,91
CAC				
25	3,54 x 10 ⁻²	0,84	9,67 x 10 ⁻⁴	0,85
30	2,68 x 10 ⁻²	0,97	11,54 x 10 ⁻⁴	0,84
35	2,95 x 10 ⁻²	0,97	11,74 x 10 ⁻⁴	0,82
AC				
25	2,34 x 10 ⁻²	0,96	22,67 x 10 ⁻⁴	0,81
30	2,00 x 10 ⁻²	0,96	14,06 x 10 ⁻⁴	0,85
35	2,18 x 10 ⁻²	0,95	16,15 x 10 ⁻⁴	0,81

birinci merteye kinetiği ile uyumlu olduğunun rapor edildiği birçok çalışma bulunmaktadır Basic Fuchsin boyasının uçucu kül üzerindeki adsorpsiyonu [18], metilen mavisi boyasının Neem (Azadirachta indica) yaprak tozları üzerindeki adsorpsiyonu [49], metilen mavisi boyasının yer fıstığı kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu [65], Basic Blue 9 ve Basic Red boyalarının fosforik asitle modifiye edilmiş pirinç kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu [66], metilen mavisi boyasının aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu [67], Basic Blue 41 boyasının PAC, CAC ve AC üzerindeki adsorpsiyonu [10] birinci merteye kinetiğine uyumlu bulunmuştur. Diğer taraftan, literatürde BR 46 boyarmaddesinin çam ağacı yaprakları [60], çam kozalağı [61], kanola kabuğu [62], jips [63], princess ağacı yaprağı [64] üzerindeki adsorpsiyonunun araştırıldığı çalışmalarda, adsorpsiyon hızlarının ikinci merteye kinetik modeli ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir.

4. SİMGELER (SYMBOLS)

- b : Langmuir model sabiti, L mg⁻¹
C : t zamanında çözültideki BR 46 derişimi, mg L⁻¹
C₀ : çözültideki başlangıç BR46 derişimi, mgL⁻¹,mgL⁻¹
C_e : çözültideki BR 46 denge derişimi, mg L⁻¹
K_f : Freundlich model sabiti
k₁ : birinci merteye hız sabiti, min⁻¹
k₂ : ikinci merteye hız sabiti, g mg⁻¹ min⁻¹
n : Freundlich izoterm model sabiti
q : t zamanında aktif karbon üzerinde adsorplanan BR 46 derişimi, mg g⁻¹

- q_e : aktif karbon üzerinde üzerinde adsorplanan BR 46'nın denge derişimi, mg g⁻¹
r² : korrelasyon katsayısı karesi
Q₀ : Tek tabaka sorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Langmuir sabiti, mg g⁻¹
t : zaman, min
T : sıcaklık, °C
V : çözülti hacmi, L
W : adsorbent miktarı, g
λ_{max} : maksimum dalga boyu, nm

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Zonguldak Kilimli kömür ocağından alınan bitümlü kömürlerin kullanılmasıyla fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemiyle sentezlenen aktif karbonlar BR 46 tekstil boyasının sulu çözültiden adsorpsiyonla giderilmesi için araştırıldı. 52,6, 741 and 1325 m² g⁻¹ yüzey alanına sahip olan PAC, AC ve CAC numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinden bulunan BR 46 adsorpsiyon kapasiteleri 25, 30, 35°C'de sırasıyla 62,7, 23,1, 19,6 (PAC); 201,6, 215,1, 231,5 (AC); ve 277,8, 307,7, 323,6 mg g⁻¹ (CAC) olarak bulunmuştur. En düşük yüzey alanına sahip olan PAC numunesi en düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. En yüksek BR46 adsorpsiyon kapasitesi KOH ile işlem sonucu elde edilen CAC aktif karbonu ile elde edilmiştir. CAC adsorpsiyon kapasitesi PAC'den 4,4-16,5, ticari aktif karbondan ise 1,4 kat daha fazladır. BR 46'nın CAC ve AC üzerinde adsorpsiyonunda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin artması,

adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu, kimyasal adsorpsiyonun genel özelliği olarak sıcaklığın artmasıyla yüzey kaplanmasının arttığını, reaktif ve aktif bölgelerin oluştuğu ve genişlediğini göstermektedir. PAC üzerinde BR46 adsorpsiyonu için sıcaklık artışıyla sorpsiyon etkinliğinin azalması fiziksel adsorpsiyonla bağlantılı olarak sorpsiyon işleminin ekzotermik doğasını göstermiştir. Kinetik veriler birinci mertebe kinetik modeli ile iyi uyum sağlamıştır.

Bu çalışma CAC'nin BR 46 boyasının sulu çözeltilerden adsorpsiyonla giderimi için etkin bir adsorbent olduğunu göstermiştir. İncelenen adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri CAC > AC > PAC şeklinde bulunmuştur. Adsorplanan boya miktarının sıcaklık, adsorbent üretim yöntemi, temas süresi ve başlangıç boyar madde derişimine bağlı olduğu görülmüştür. CAC tüm koşullarda BR46 adsorpsiyonu için en etkin adsorbenttir. Yapılan çalışma, kömürün KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun atık sulardan BR 46 tekstil boyasının adsorpsiyonla arıtılmasında etkin olarak kullanılabilceğini; Zonguldak kömüründen elde edilen düşük maliyet, toksik olmayan özelliği ve mükemmel adsorpsiyon performansı ile sürdürülebilir ticari uygulamalar için yüksek bir potansiyele sahip bir adsorbent olduğunu göstermiştir. En önemlisi de, 278-323 mg g⁻¹ aralığında olduğu belirlenen adsorpsiyon kapasitesiyle literatürde rapor edilen birçok aktif karbon ile karşılaştırılabilir düzeyde olup, bir çoğundan daha üstündür.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Tan K.B., Vakili M., Horri B.A., Poh P.E., Abdullah A.Z., Salamatinia B., Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Sep.Purif.Technol.*, 150, 229–242, 2015.
2. Yagub M.T., Sen T. K., Afrose S., Ang H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, 172–184, 2014.
3. Vital R.K., Saibaba K.V.N., Shaik K.B., Gopinath R., Dye Removal by Adsorption: A Review. *J. Bioremediat Biodegrad*, 7 (6), 1000371, 1–4, 2016.
4. Gao J.F., Zhang Q., Wang J.H., Wu X.L., Wang S.Y., Peng Y.Z., Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules, *Bioresour. Technol.*, 102 (2), 805–813, 2011.
5. Dotto G.L., Lima E.C., Pinto L.A.A., Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis, *Bioresour. Technol.*, 103, 123–130, 2012.
6. Gao Y.L., Li C.M., Shen J.Y., Yin H.X., An X.L., Jin H.Z., Effect of food azo dye tartrazine on learning and memory functions in mice and rats, and the possible mechanisms involved, *J. Food Sci.*, 76 (6), T125–T129, 2011.
7. Srinivasan A., Viraraghavan T., Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.*, 91, 1915–1929, 2010.
8. Zhou Z., Lin S., Yue T., Lee T.C., Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles, *J. Food Eng.*, 126, 133–141, 2014.
9. Yener J., Kopaç T., Dogu G., Dogu T., Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 144, 400–406, 2008.
10. Kopaç T., Sulu E., Toprak A., Effect of KOH treatment on bituminous coal for the effective removal of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions, *Desalin. Water Treat.*, 57, 29007–29018, 2016.
11. Yener J., Kopaç T., Dogu G., Dogu T., Batch adsorber rate analysis of Methylene Blue on Amberlite and Clinoptilolite, *Sep. Sci. Technol.*, 41, 1857–1879, 2006.
12. Yener J., Kopaç T., Dogu G., Dogu T., Adsorption of Basic Yellow 28 dye from aqueous solutions with Clinoptilolite and Amberlite XAD-4, *J. Coll. Int. Sci.*, 294, 255–264, 2006.
13. 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.
14. Demirbaş Ö., Turhan Y., Alkan M., Thermodynamics and kinetics of adsorption of a cationic dye onto sepiolite, *Desalin. Water Treat.*, 54 (3), 707–714, 2015.
15. Demirbaş Ö., Alkan M., Adsorption kinetics of a cationic dye from wastewater, *Desalin. Water Treat.*, 53 (13), 3623–3631, 2015.
16. Sadler B.A., Light Metals, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using a Novel Granular Red Mud Mixed with Cement, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 1–133, 2013.
17. Wawrzekiewicz M., Wiśniewska M., Gun'ko V.M., Vladimir I., Zarko V.I., Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica–alumina oxide, *Powder Technol.*, 278, 306–315, 2015.
18. Mohan D., Singh K.P., Singh G., Kumar K., Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low- Cost Adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3688–3695, 2002.
19. Dotto G.L., Moura J.M., Cadaval T.R.S., Pinto L.A.A., Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption, *Chem. Eng. J.*, 214, 8–16, 2013.
20. Shabandokht M., Binaeian E., Tayebi H., Adsorption of food dye Acid red 18 onto polyaniline-modified rice husk composite: isotherm and kinetic analysis, *Desalin. Water Treat.*, 57, 27638–27650, 2016.
21. Okur M., Removal of metal-complex dye from textile wastewaters using eggshell, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (4), 777–785, 2013.
22. Al-Ghouti M.A., Issa A. A., Al-Saqarat B. S., Al-Reyahi A.Y., Al-Degs Y. S., Multivariate analysis of competitive adsorption of food dyes by activated pine wood, *Desalin. Water Treat.*, 57(57), 27651–27662, 2016.

23. Kooli F., Yan L., Al-Faze R., Al-Sehimi A., Removal enhancement of Basic Blue 41 by brick waste from an aqueous solution, *Arabian J. Chem.*, 8, 333–342, 2015.
24. Kılıç M., Çepelioğullar Ö., Özsin G., Uzun B.B., Pütün A.E., Evaluation of field debris of chickpea husk as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (4), 717–726, 2014.
25. Kadirvelu K., Palanival M., Kaplana R., Rajeswari S., Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater, *Bioresour. Technol.*, 74, 263–265, 2000.
26. Khaled A., El Nemr A., El Sikaily A., Abdelwahab, O., Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon, *Desalination*, 238, 210–232, 2009.
27. Li Y., Du Q., Liu T., Peng X., Wang J., Sun J., Wang Y., Wu S., Wang Z., Xia Y., Xia L., Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption onto Activated Carbon, Graphene oxide, and Carbon Nanotubes, *Chem. Eng. Res. Design*, 91, 361–368, 2013.
28. Asfaram A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A., Bazrafshan A.A., Simultaneous ultrasound-assisted ternary adsorption of dyes onto copper-doped zinc sulfide nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization by response surface methodology, *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 146, 203–212, 2015.
29. Roosta M., Ghaedi M., Shokri N., Daneshfar A., Sahraei R., Asghari A., Optimization of the combined ultrasonic assisted/adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design, *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 118, 55–65, 2014.
30. Ghaedi M., Shojaeipour E., Ghaedi A.M., Sahraei R., Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: Artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 142, 135–149, 2015.
31. Roosta M., Ghaedi M., Daneshfar A., Sahraei R., Asghari A.A., Optimization of combined ultrasonic assisted/tinsulfide nanoparticle loaded on activated carbon removal of erythrosine by response surface methodology, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 459–469, 2015.
32. Dotto G.L., Pinto L.A.A., Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 187 164–170, 2011.
33. Russo M.E., Di Natale F., Prigione V., Tigini V., Marzocchella A., Varese G.C., Adsorption of acid dyes on fungal biomass: equilibrium and kinetics characterization, *Chem. Eng. J.*, 162, 537–545, 2010.
34. Çelekli A., Geyik F., Artificial neural networks (ANN) approach for modeling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*, *Bioresour. Technol.*, 102, 5634–5638, 2011.
35. Yang Y., Wang G., Wang B., Li Z., Jia X., Zhou Q., Zhao Y., Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium YW 01*: kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling, *Bioresour. Technol.*, 102, 828–834, 2011.
36. Inbaraj B.S., Chen B.H., Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid), *Bioresour. Technol.* 102(19), 8868–8876, 2011.
37. Gök O., Mesutoğlu Ö.Ç., Olive pomace as a low-cost adsorbent for the removal heavy metals, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2), 507–516, 2017.
38. Köysüren H.N., Dursun Ş., The removal of heavy metal ions from the aquatic environment by modified apricot kernel shells, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (2), 427–436, 2013.
39. Dursun Ş., Köysüren H.N., The removal of lead and nickel ions from water with *Verbascum cheiranthifolium* L. material, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (3), 569–577, 2014.
40. Kopaç T., Toprak, A., Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 5005 – 5014, 2007.
41. Kopaç T., Bozgeyik K., Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Bovine Serum Albumin Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Eng. Commun.*, 203, 1198–1206, 2016.
42. Bozgeyik K., Kopaç T., Adsorption Properties of Arc Produced Multi Walled Carbon Nanotubes for Bovine Serum Albumin, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 14, 549–558, 2016.
43. Bulut Y., Aydın H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194 (1), 259–267, 2006.
44. Zhang J, Zhou Q, Ou L. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite, *J. Chem Eng Data*, 67, 412–419, 2012.
45. Yagub M.T., Sen T.K., Ang H., Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves, *Water Air Soil Pollut.*, 223 (8), 5267–5282, 2012.
46. Gök Ö., Özcan A.S., Özcan A., Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, *Applied Surf. Sci.*, 256, 5439–5443, 2010.
47. Kopaç T., Kulaç E., Investigation of the interactions and adsorption of ovalbumin with titanium dioxide and zirconia surfaces, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (12) 489–497, 2017.
48. Ahmad R., Kumar R., Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste, *J. Environ. Manage.*, 91, 1032–1038, 2010.
49. Bhattacharyya K.G., Sharma A., Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments*, 65, 51– 59, 2005.

50. Zhang Z., O'Hara I.M., Kent G.A., Doherty W.O.S., Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse, *Ind. Crop. Prod.*, 42, 41–49, 2013.
51. Auta M., Hameed B., Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chem. Eng. J.*, 198–199, 219–227, 2012.
52. Ma Q., Shen F., Lu X., Bao W., Ma H., Studies on the adsorption behavior of methyl orange from dye wastewater onto activated clay, *Desalin. Water Treat.*, 51, 3700–3709, 2013.
53. Banerjee S., Chattopadhyaya M., Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solution by a low cost agricultural by-product, *Arab. J. Chem.*, 10, S1629–S1638, 2017.
54. Lin L., Zhai S. R., Xiao Z. Y., Song Y., An Q. D., Song X. W., Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH pretreated rice husks, *Bioresour. Technol.*, 136, 437–443, 2013.
55. Attallah M., Ahmed I., Hamed M.M., Treatment of industrial wastewater containing Congo red and Naphthol Green B using low-cost adsorbent, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (2), 1106–1116, 2013.
56. Ahmad A., Idris A., Hameed B., Organic dye adsorption on activated carbon derived from solid waste, *Desalin. Water Treat.*, 51(13–15), 2554–2563, 2013.
57. Doğan M., Karaoğlu M.H., Alkan M., Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *J. Hazard. Mater.*, 165, 1142–1151, 2009.
58. Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Adsorption of congo red by three Australian kaolins, *Applied Clay Science*, 43 (3–4), 465–472, 2009.
59. Jain R., Shrivastava M., Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut- husk, *J. Hazard. Mater.*, 158, 549–556, 2008.
60. Deniz F., Karaman S., Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves, *Chem. Eng. J.*, 170 (1), 67–74, 2011.
61. Deniz F., Karaman S., Saygideger S.D., Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia* Ten: evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, *Desalination*, 270 (1), 199–205, 2011.
62. Mahmoodi N. M., Arami M., Bahrami H., Khorramfar, S., Novel biosorbent (Canola hull): surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations, *Desalination*, 264 (1), 134–42, 2010.
63. Deniz F., Saygideğer S.D., Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 262 (1), 161–165, 2010.
64. Deniz F., Saygideğer S.D., Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalination*, 268 (1), 6–11, 2011.
65. Gong R., Li M., Yang C., Sun Y., Chen J., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *J. Hazard. Mater.*, B121, 247–250, 2005.
66. Gong R., Jin Y., Chen J., Hu Y., Sun J., Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw, *Dyes and Pigments*, 73, 332–337, 2007.
67. Sharma Y.C., Upadhyay U.S.N., Gode F., Adsorptive Removal of a basic dye from water and wastewater by activated carbon, *J. Appl. Sci. Environ. Sanitation*, 4 (1), 21–28, 2009.