



**Makale/ Research Paper**

**Nar Kabuklarından Kimyasal Aktivasyon ile Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu**

**Nazan YILMAZ\*, Oğuzhan ALAGÖZ**

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 03200  
Afyonkarahisar/TÜRKİYE  
[nazanyilmaz@aku.edu.tr](mailto:nazanyilmaz@aku.edu.tr)

**Received/Geliş:** 27.06.2019

**Accepted/Kabul:** 27.08.2019

**Öz:** Bu çalışmada nar ekşisi yapımında atık olarak ayrılan nar kabuklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi yapılmış ve metilen mavisi adsorpsiyonu test edilmiştir. Ön analizleri yapılan nar kabukları kütlece 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1 KOH/nar kabuğu oranlarında KOH ile karıştırılıp (500-600 °C) farklı sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. Yapılan BET analizlerinde, 3:1 KOH/nar kabuğu oranında ve 600 °C karbonizasyon sıcaklığında hazırlanmış aktif karbonun en yüksek yüzey alanına (900,12 m<sup>2</sup>/g) sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında farklı başlangıç konsantrasyonunun, sıcaklığın ve pH'nın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Farklı pH'larda yapılan çalışmalar göstermiştir ki bazik ortamlarda MM(Metilen Mavisini) adsorpsiyonu artmıştır ve pH 12 (adsorpsiyon verimi % 95) ortamında en iyi MM giderimi sağlanmıştır. Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalar sıcaklığın 25 °C'den 35 °C'ye ve 45 °C'ye yükseltilmesi MM adsorplanma hızını arttırdığını göstermiştir. Başlangıç konsantrasyonundaki artış aynı miktar adsorban tarafından adsorplanan MM miktarını artırmıştır. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmış ve Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Aktif karbon, metilen mavisi, adsorpsiyon, nar kabuğu

**Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Prepared by Chemical Activation Method from the Pomegranate Husks**

**Abstract:** In this study, activated carbon production was carried out using chemically activated pomegranate husks, separated as waste of the pomegranate sour sauce products and the methylene blue adsorption test was conducted. The preliminary analyzed pomegranate husk were mixed with KOH at different ratios, 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1 KOH/pomegranate husk and mixtures were carbonized at different temperatures. The obtained activated carbon samples were characterized using BET and SEM analyses and exposed the largest surface area of 900,12 m<sup>2</sup>/g. The effects of different initial concentration, temperature and pH parameters on methylene blue adsorption were investigated during this study. It has been determined that the increase in temperature and initial concentration can increase the adsorption of methylene blue. The previous studies investigating the effects of pH on methylene blue adsorption showed that adsorption of MM (methylene blue) increased at high pH levels, if not significant. Thus, the maximum adsorption of MM (yield of 95 %) was reached at pH 12. In addition, the amounts of MM adsorption increased as temperature rised from 25 °C to 35 °C and 45 °C. The increase in the initial concentration increased the amount of MM adsorbed by the same amount of adsorbent. It has been determined that the methylene blue adsorption data corresponds to the Langmuir isotherm model.

**Keywords:** Active carbon, methylene blue, adsorption, pomegranate husk.

*Bu makaleye atıf yapmak için*

Yılmaz, N., Alagöz O., "Nar Kabuklarından Kimyasal Aktivasyon ile Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu" El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi 2019, 6(3); 817-829.

*How to cite this article*

Yılmaz, N., Alagöz O., "Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Prepared by Chemical Activation Method from the Pomegranate Husks" El-Cezerî Journal of Science and Engineering, 2019, 6(3); 817-829.

## 1. Giriş

Dünya nüfusunun hızlı artışının gerektirdiği yaşamsal ihtiyaçlar teknolojik gelişmeleri de beraberinde getirmiştir [1]. Teknolojideki bu artış kontrol edilmemesi durumunda çevre kirliliğine yol açmaktadır [2]. Çeşitli kaynaklardan çıkan radyoaktif, katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliği oluşmasına neden olmaktadır. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını temel yaşam ihtiyacı olan su kaynaklarının kozmetik, tekstil, boyama, baskı, gıda ve kâğıt sektörlerinden gelen boyar maddeler ile kirlenmesi oluşturmaktadır [3]. Boyar madde kirliliğinin, canlılar üzerindeki kanserojen ve toksikolojik etkileri, güneş ışığı geçişini engelleyerek sucul bitkilerin faaliyetlerini engellemesi ve sularda istenmeyen renkli görünüm oluşturmamasından dolayı sulu ortamlarda olması istenilmez [4,5]. Boyalar arasında metilen mavisi (MM) çeşitli sektörlerde yaygın kullanımı ve aynı zamanda adsorbanların boya adsorpsiyon kapasitesinin ölçümü için model bir bileşik olması sebebiyle önemlidir [6,7]. MM'nin bazı toksik etkileri, zihin karışıklığı ve kusma, solunduğunda nefes alma güçlüğü ve mide bulantısı, göz ile temasında gözde yanma şeklinde sıralanabilir [8]. Atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal işlemler uygulanmaktadır [9]. Atık sulardan renk giderimi için oksidasyon, iyon değiştirme [10], ozonlama, koagülasyon, flokülasyon [11], çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılmaktadır [12]. Bunların arasında adsorpsiyon basit, ekonomik ve verimli bir yöntem olması sebebi ile çok fazla tercih edilmektedir [13]. Atık sulardan adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde uzaklaştırılmasında aktif karbon, sahip olduğu özellikleri sebebiyle en çok tercih edilen adsorbanlardan biridir. Aktif karbonlar yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip malzemelerdir[14]. Aktif karbon muz kabuğu [15], çıralı çam talaşı [16], kayısı çekirdeği kabuğu [17], kabak çekirdeği kabuğu [18], atık çay [19], fındık kabuğu [20], mısır koçanı [21], zeytin atığı [22] gibi çeşitli biyokütlerden elde edilmektedir. Bu biyokütlerden aktif karbon en fazla fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile üretilmektedir [23].

Çalışmamızda, aktif karbon üretiminde ham madde olarak nar kabuğu atıkları kullanılmıştır. 2017 yılı üretimi 465.000 ton olan narın, insan sağlığındaki olumlu etkileri tüketimini artırmıştır. Çoğu zaman meyve suyu fabrikalarının etrafına bırakılan atık olarak ayrılan nar kabukları çevresel problemlere yol açmaktadır [24]. Yüksek karbon içeriğine sahip bu ucuz ve bol miktardaki atıkların, düşük maliyetli alternatif adsorban olarak değerlendirilmesi evsel yakıt olarak kullanımına göre daha iyi bir kullanım alanı olarak görülmektedir [25-27]. Nar kabuklarından aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmaları incelediğimiz de Hina Saeed [28] ve ark. Nar kabuklarında kimyasal aktivasyon ( $H_3PO_4$  ve  $ZnCl_2$ ) yöntemi ile aktif karbon üretmişler ve tabakhane atıklarından Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılmasında kullanmışlardır. Bir başka çalışmada ise nar kabukları HCl ile aktive edilip aktif karbon üretilmiş ve atık sulardan nikel uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [29]. Atık sulardan Pb, Cu ve Cr iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla yapılan çalışmada nar kabukları  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktive edilerek aktif karbon üretilmiştir [30]. Yapılan bir başka çalışmada; nar kabuklarından HCl ve NaOH ile kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmiş ve atık sulardan boyar madde uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [31]. Mohd Azmier Ahmad ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise nar kabuklarından aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyonda KOH ile kullanılmış ve karbonizasyon işlemi ise mikrodalga ile yapılmıştır [32]. Yapılan bu çalışmada literatürden farklı olarak nar kabukları KOH ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen bu aktif karbon atık sularda kirlilik oluşturan metilen mavisinin giderimi için kullanımı incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan nar kabukları, Mersin ilinde bulunan nar ekşisi imalatı yapan bir firmadan temin edilmiştir.

## 2.2. Materyal ve Metot

### 2.2.1. Nar Kabuğuna Yapılan Ön Analizler

Hammadde olarak kullanılan nar kabuklarını karakterize etmek amacıyla; boyut küçültme ve elek analizi, nem miktarı tayini, kül miktarı tayini, uçucu madde miktarı tayini, yağ miktarı tayini ve lignin tayini gibi ön analizler yapılmıştır.

### 2.2.2. Nar Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi

Biyokütleden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretiminde,  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$  ve  $KOH$  en çok kullanılan kimyasal reaktiflerdir [33]. Bu reaktifler arasında  $KOH$  kullanılması durumunda yüksek yüzey alanına sahip süper aktif olarak adlandırılan aktif karbonlar üretilebilmektedir [34]. Bu nedenle yapılan çalışmada kimyasal reaktif olarak  $KOH$  tercih edilmiştir. Nar kabuklarına, kütlece 0,5:1, 1:1, 2:1, 3:1 ( $KOH$ / Nar kabuğu) olmak üzere dört farklı oranda emdirme (ıslatma) işlemi uygulanmıştır. 24 saatlik emdirme işleminden sonra numuneler önce oda koşullarında sonra  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde zaman zaman karıştırılarak kurutulmuştur. Tamamen kuruyan numunelere kül fırınında  $500$  ve  $600\text{ }^\circ\text{C}$  olmak üzere iki farklı sıcaklıkta,  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızında bir saat karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon aşamasından sonra numuneler pH aralığı 6 – 7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmış ve etüvde  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur.

### 2.2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen aktif karbonların yüzey alanını belirleyebilmek için BET(Branauer- Emmet- Teller) analizi (Micromeritics marka Gemini 2360 cihazı ), morfolojisi hakkında bilgi edinmek için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) (LEO 1430 VP model SEM cihazı) analizleri yapılmıştır. Analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinden hizmet alımıyla yapılmıştır.

### 2.2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları  $0,1\text{ g}$  aktif karbon ve  $50-75\text{ ppm}$ 'lik başlangıç konsantrasyonlarına sahip  $100\text{ mL}$  metilen mavisi çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında metilen mavisi çözeltilerinden alınan örneklerin UV-VIS spektrofotometresinde  $664\text{ nm}$  dalga boyunda absorpsiyon ölçümü yapılmış ve hazırlanan kalibrasyon grafiği kullanılarak konsantrasyonları belirlenmiştir. Adsorplanan madde miktarı  $q_e$  ( $\text{mg/g}$ ) ve  $\%MM$ ;

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

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

eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte  $C_0$  metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu,  $C_e$ , t zamanındaki metilen mavisi konsantrasyonu,  $V$  örnek hacmini ve  $W$  ise adsorban miktarını ifade etmektedir[35].

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında aktif karbona metilen mavisi (MM) adsorpsiyonuna sıcaklığın, pH'nın ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

### 2.2.5. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sürecinin denge durumuna ulaştığında adsorbat moleküllerinin sıvı fazdaki ve adsorbentteki dağılımını açıklamak için kullanılır [36]. Adsorpsiyon

izotermelerinin deneysel verilerini tanımlamak için literatürde birkaç model yer almaktadır. Bunlardan Langmuir ve Freundlich izotermeleri en çok çalışılan modellerdir [35].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır [37,38]. Langmuir izotermi için eşitlik 3 ve eşitlik 4 kullanılmaktadır [39].

Langmuir izoterminin lineer eşitliği;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

Burada;

$K_L$ : adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

$q_{max}$ : adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (sabit, mg/g)

$C_e$ : adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/L)

$q_e$ : birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Langmuir izoterminin denge faktörü ( $R_L$ );

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

Bununla birlikte, Freundlich adsorpsiyon izotermi çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu heterojen yüzeyler için kullanılır. Buna göre adsorban yüzeyinde farklı türde adsorpsiyon noktaları bulunur ve bunlar homojen olarak dağılmamışlardır. Bu varsayımlara göre deneysel yollarla türetilen Freundlich denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir [40].

Freundlich izoterminin lineer eşitliği;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Burada;

$q_e$  : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

$K_F$  ,  $n$  : Deneysel sabitler

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Nar Kabuğuna Yapılan Ön Analiz Sonuçları

Nar kabuklarını karakterize etmek amacıyla yapılan ön analiz sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde çalışmamızda kullandığımız nar kabuklarının düşük kül içeriği (% 3,5), yüksek uçucu madde (% 27,9) ve sabit karbon (% 68,6) içeriğiyle aktif karbon üretimi için uygun olduğunu söyleyebiliriz.

Literatürde, uçucu madde içeriği % 20-67, Sabit karbon içeriği % 17-70 ve kül içeriği % 3-5 arasında bileşen içeren bitkisel atıkların aktif karbon üretiminde ham madde olarak kullanıldığı görülmektedir [41-44].

**Tablo 1.** Ön Analiz Sonuçları

Yapılan analizler	Sonuçlar
Parçacık Boyutu	0,85 mm elek üstü
Nem Miktarı Tayini	% 7,4
Kül Miktarı Tayini	% 3,5
Uçucu Madde Tayini	% 27,9
Sabit Karbon	% 68,6
Lignin Tayini	% 8,6

### 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları

#### 3.2.1. BET Yüzey Alanı

Aktif karbonun yüzey alanı; sıcaklık, kullanılan kimyasal, süre, kullanılan hammadde, tercih edilen aktivasyon yöntemi gibi etkenlere bağlı olarak değişen önemli bir parametredir [45]. KOH'in üretilen aktif karbonun yüzey özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda (500 ve 600 °C) ve kütlece farklı KOH:nar kabuğu oranlarında (0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1) çalışılmıştır. Elde edilen örneklerin yüzey alanı değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

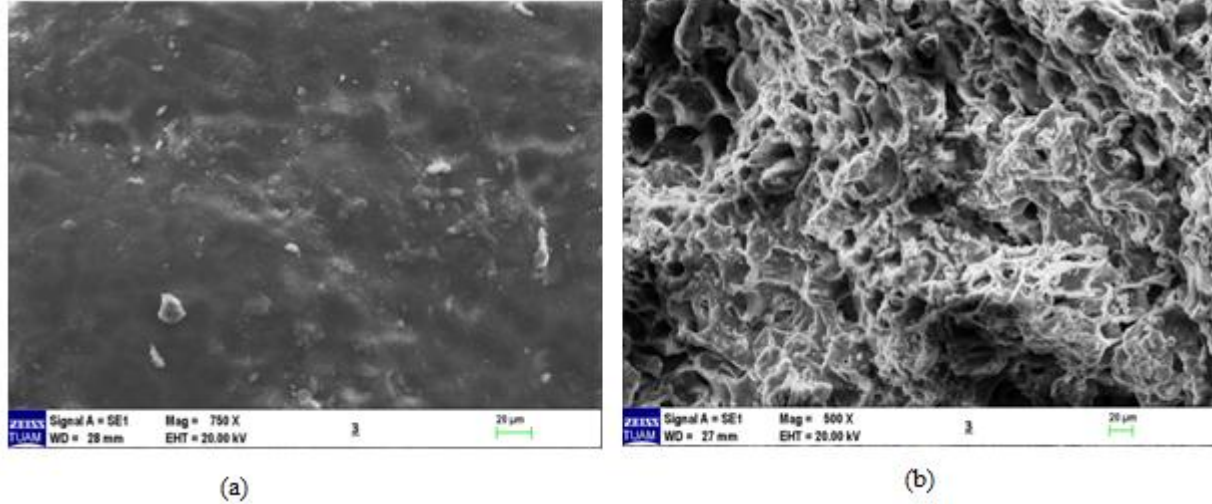
**Tablo 2.** BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Sıcaklık	Oran	Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
500	0,5:1	347,05
500	1:1	622,54
500	2:1	441,56
500	3:1	671,98
600	0,5:1	815,26
600	1:1	835,55
600	2:1	750,20
600	3:1	900,12

Tablo 2'yi incelediğimizde tüm KOH/nar kabuğu oranlarında artan karbonizasyon sıcaklığı ile yüzey alanının arttığı görülmektedir. Emdirilen KOH oranının yüzey alanı üzerine etkisini incelediğimizde ise her iki sıcaklıkta da 2:1 (KOH/nar kabuğu) oranında gerçekleştirilen emdirme işleminde yüzey alanında azalma gözlenmiş diğer oranlarda ise yüzey alanı artmıştır. Emdirilen kimyasal bileşenin oranın artması yeni gözeneklerin oluşmasını ve dolayısıyla mikro gözenek hacminin artmasını sağlayarak toplam yüzey alanını artırmasını sağlamaktadır [46]. Üretilen aktif karbonlar arasında, 3:1 KOH/nar kabuğu oranında ve 600 °C karbonizasyon sıcaklığında hazırlanmış aktif karbonun 900,12 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı ile en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Ham madde olarak kullanılan nar kabukları 5,04 m<sup>2</sup>/g [32] yüzey alanına sahip iken KOH ile aktive edildikten sonra yüzey alanı artmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon kullanılmıştır.

### 3.2.2. SEM Analizleri

Ham madde yüzeyinin morfolojisindeki değişimler ve yüzeyde oluşan mikro ve mezo gözenekler hakkında bilgi edinilebilmek amacıyla SEM analizi yapılmıştır [2]. Nar kabukları (a) ve KOH ile kimyasal aktivasyon işlemi sonrası üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbona (b) ait SEM görüntüleri Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Nar Kabuğu(a), Aktif Karbon (b)

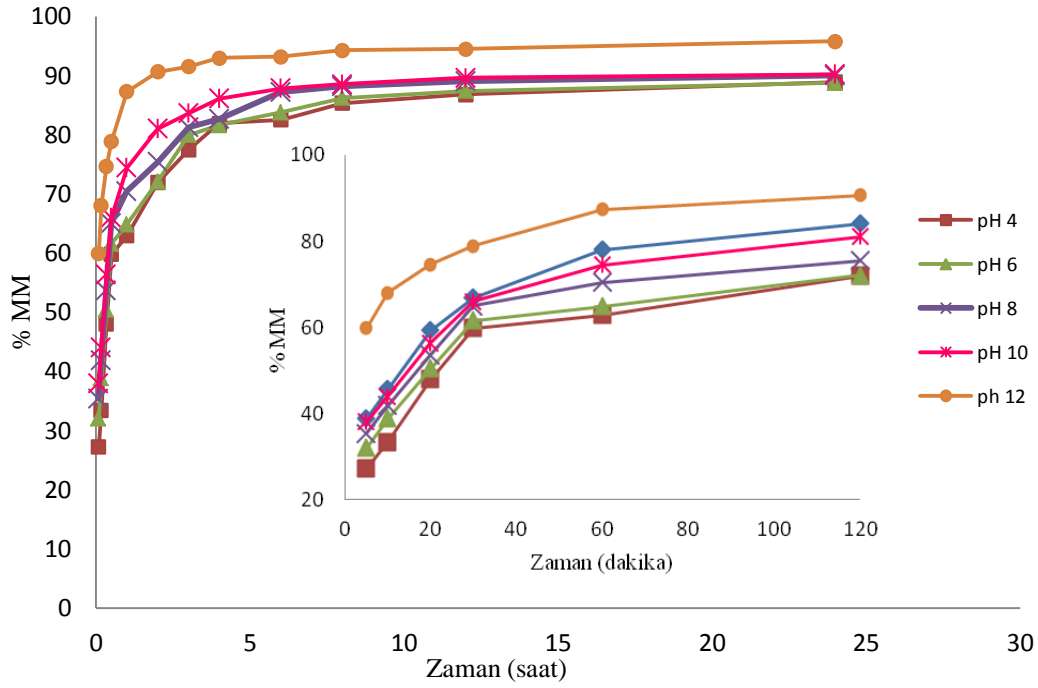
SEM görüntüleri incelendiğinde ham maddenin yüzeyi pürüzsüz bir yapıya sahip iken elde edilen aktif karbonun yüzeyinin düzensiz, girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve çok sayıda oyukların olduğu görülmektedir. Aktivasyon işlemi sonrasında yapıda oluşan bu gözenekler adsorban olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

### 3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

#### 3.3.1.MM Adsorpsiyonuna pH’ın Etkisi

MM’nin aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunda pH’nın etkisini incelemek amacıyla 4, 6, 8, 10 ve 12 başlangıç pH’larında, 25 °C’ de 50 ppm MM çözeltileri hazırlanmış ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler ile hesaplamalar yapılarak Şekil 2’de verilen grafik elde edilmiştir. 24 saatlik deneysel çalışmalarda; tüm pH’larda 10 saatten sonra adsorplanan metilen mavisi miktarının (%MM (a/a)) dengeye ulaştığı görülmektedir. İlk 2 saatteki asidik ve bazik pH’lardaki adsorplanan metilen mavisi miktarı incelendiğinde pH’nın artması ile MM adsorplanma hızının ve miktarının arttığı görülmüştür. pH 12 ortamında ilk 2 saatte % 91’e, 12 saatte ise % 95’e ulaşmış ve bu değerinde sabitlenmiştir. En yüksek MM adsorpsiyonun pH 12 ortamında gerçekleştiği görülmüştür.

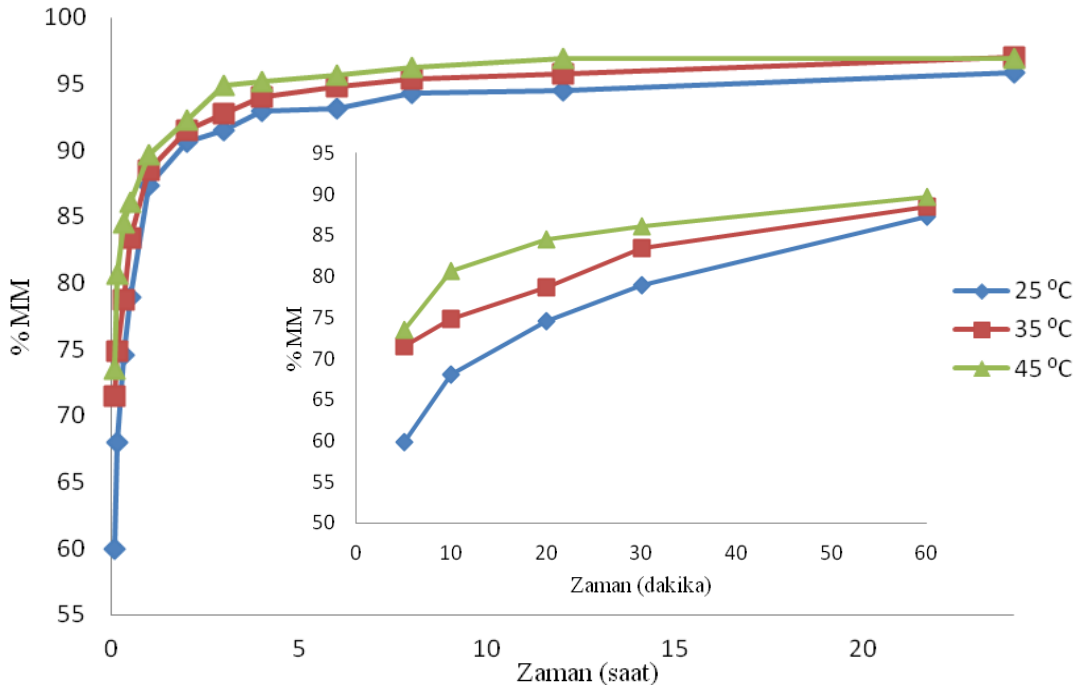
Düşük pH’larda adsorban yüzeyinin hidrojen ile sarılı olmasından dolayı MM iyonları adsorbandaki aktif bölgelere tutunamamaktadır [47]. Çözeltinin pH’ının artması, çözeltideki OH<sup>-</sup> iyonu miktarını arttırmaktadır. Bu nedenle aktif karbon yüzeyi de daha negatif hale gelmekte ve katyonik MM molekülleri ile aktif karbonun yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlenmektedir. Buna bağlı olarak da MM adsorpsiyonu artmaktadır [48].



Şekil 2. MM adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (25 °C, 50 ppm)

### 3.3.2. MM Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için 25 °C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ve pH 12 ortamında 50 ppm'lik MM çözeltisi kullanılarak deneyler yapılmıştır. 50 ppm başlangıç konsantrasyonundaki MM adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi Şekil 3'de verilmiştir.

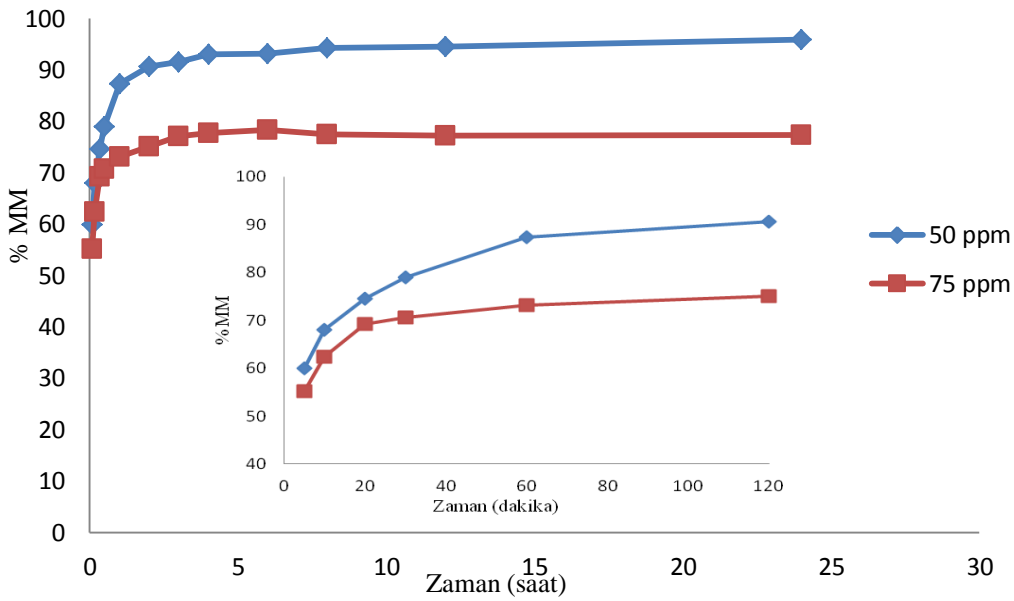


Şekil 3. MM adsorpsiyonuna Sıcaklığın etkisi (pH 12, 50 ppm)

Şekil 3 incelendiğinde; sıcaklığın artmasıyla birlikte ilk 10 dakikada MM adsorpsiyon hızının arttığı, sistem dengeye ulaştığında( 10 saat) ise tüm sıcaklıklarda adsorplanan MM miktarının aynı olduğu görülmüştür. İlk 10 dakikadaki adsorplanan MM miktarlarını karşılaştırdığımızda; 25 °C’de % 60 verimle gerçekleşen MM adsorpsiyonu, sıcaklığın 35 °C’ye artırılması ile % 70’e, 45 °C’ye artırılması ile de % 73’e yükselmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla birlikte viskozitenin düşmesinden dolayı adsorbe olan moleküllerin difüzyonunun artmasıyla açıklanabilir [49].

### 3.3.3. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonuna etkisini incelemek için pH 12’de, 25 °C sıcaklıkta 50 ve 75 ppm başlangıç konsantrasyonlarında iki farklı MM çözeltisi ile çalışılmıştır.



Şekil 4. MM adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi (pH 12, 25 °C)

Farklı başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonuna etkisinin ifade edildiği Şekil 4 incelendiğinde, ilk 10 dakika da 50 ppm’lik başlangıç konsantrasyonunda aktif karbonun, MM’nin 30 ppm’lik kısmını adsorpladığını, 75 ppm’lik başlangıç konsantrasyonunda ise 42 ppm’lik kısmını adsorpladığı görülmektedir. Her iki konsantrasyonda da dengeye ulaşılma süresi 10 saattir. Dengeye ulaşıldığında 50 ppm’lik başlangıç konsantrasyonu için adsorplanan MM miktarı 47 ppm (% 96) iken 75 ppm’lik için bu miktarın 58 ppm (% 77) olduğu belirlenmiştir. Yani başlangıç konsantrasyonu artırıldığında adsorplanan MM miktarı artmasına rağmen verim değeri azalmaktadır. Bu durum kullandığımız adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesinin üzerinde bir başlangıç konsantrasyonu ile çalışıldığını göstermektedir. Bir başka deyişle başlangıç konsantrasyonu 75ppm’in üzerindeki değerlere çıkarılırsa MM verim değeri daha da düşecektir [47].

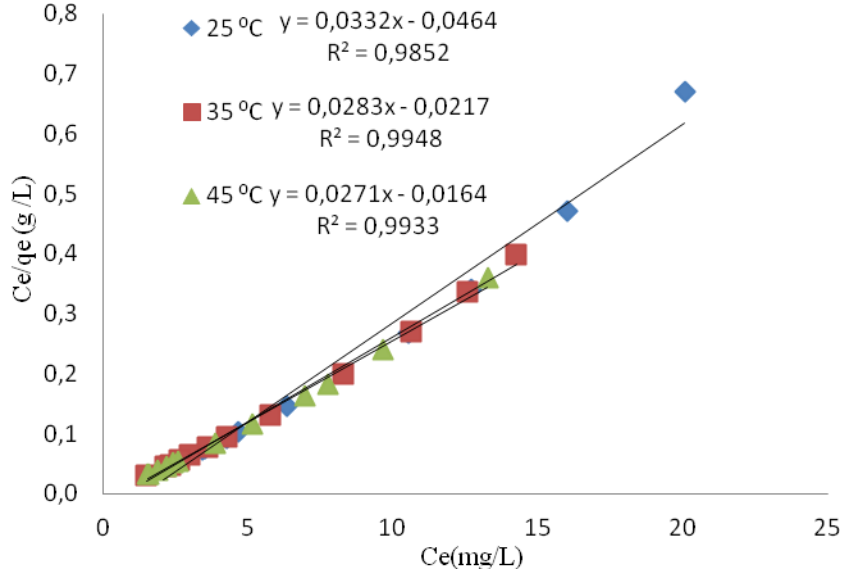
### 3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Bir denge prosesi olan adsorpsiyonun mekanizmasını açıklayabilmenin yollarından biri de adsorpsiyon izotermidir. Sabit sıcaklık altında adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarının adsorpsiyon miktarı ile değişimini gösteren bu izoterm deneySEL çalışmalarındaki veriler kullanılarak elde edilmektedir [26].



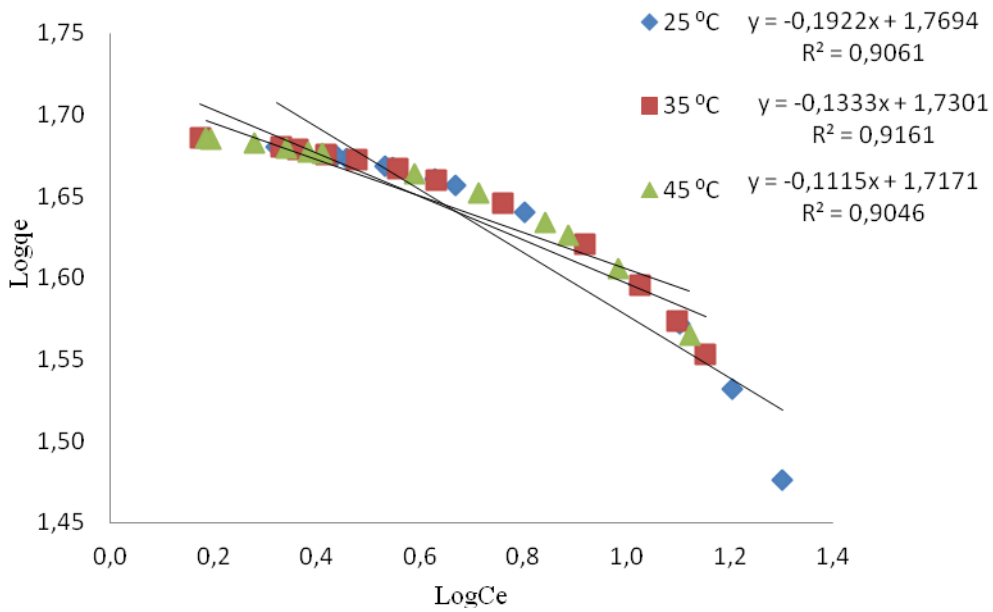
Çalışmada üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C pH 12, 50 ppm MM ortamı) elde edilen deneysel adsorpsiyon verileri adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması için kullanılmıştır. İzoterm verileri en çok kullanılan ve eşitlik 3, eşitlik 5 ile ifade edilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanarak incelenmiştir.

Şekil 5 ve Şekil 6’ de farklı üç sıcaklıkta elde edilen veriler ile lineer hale getirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermeleri verilmiştir.



Şekil 5. Adsorpsiyon denge verileri ile elde edilen Langmuir izoterm eğrisi

Şekil 5’de elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/q_{max}$  ve  $1/q_{max}K_L$  değerlerini vermektedir. Bu değerler kullanılarak Tablo 3’te verilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ), Langmuir izoterm sabiti ( $K_L$ ), kolerasyon sabiti ( $R^2$ ) ve eşitlik 4 kullanılarak da denge faktörü ( $R_L$ ) değeri hesaplanmıştır.



Şekil 6. Adsorpsiyon denge verileri ile elde edilen Freundlich izoterm eğrisi

Şekil 6’de elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/n$  ve  $\text{Log}K_F$  değerlerini vermektedir. Elde edilen doğru denklemi ve denklem 4 kullanılarak Freundlich sabitleri  $K_F$  ve  $n$  değerleri bulunmuştur.

Hesaplamalar sonucu eldedilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri Tablo 3’ de verilmiştir.

Tablo 3. Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri.

Sıcaklık ( $^{\circ}$ C)	Langmuir Sabitleri				Freundlich Sabitleri		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
25	30,12	0,72	0,03	0,98	58,80	5,20	0,90
35	35,34	1,30	0,02	0,99	53,72	7,50	0,91
45	36,90	1,65	0,01	0,99	52,13	8,97	0,90

Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin birlikte verildiği Tablo 3’ü incelediğimizde; Langmuir izotermine ait kolerasyon katsayısının ( $R^2$  0,99) Freundlich izoterminden elde edilen kolerasyon katsayısına ( $R^2$  0,90) göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenden dolayı aktif karbon üzerine MM adsorpsiyonu Langmuir modeli ile daha uyumludur ve bu sonuca göre adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiği söylenebilir.

Adsorpsiyon elverişliliğini bulmak için hesaplanan boyutsuz  $R_L$  (ayırma sabiti) sabiti tüm sıcaklıklarda 0 ile 1 arasında değerler alması aktif karbonun MM adsorpsiyonuna elverişli olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda Langmuir izotermine, metilen mavisinin aktif karbona ilgisini ifade eden  $K_L$  değerinin de yüksek olması bu izoterm ile uyumlu olduğunu desteklemektedir [2].

Tablo 3’ de verilen Freundlich sabitlerini incelediğimizde adsorpsiyon yoğunluğu ( $n$ ) değerlerinin tüm sıcaklıklarda 1’den büyük olduğu görülmektedir.  $n$  değerinin 1’den büyük olarak bulunması aktif karbonun adsorpsiyon işlemine uygun olduğunu ifade etmektedir [50].

#### 4. Sonuç

Yapılan bu çalışmada atık olarak ayrılan ve kullanımı olmayan nar kabuklarından KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun, atık sulardan metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanımı incelenmiştir.

Farklı KOH/Nar Kabuğu oranlarında ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında aktif karbon üretimi yapılmıştır. Üretilen aktif karbonların BET analizi ile yüzey alanları belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanına 3:1 KOH/Nar Kabuğu oranı ve 600  $^{\circ}$ C karbonizasyon sıcaklığında ulaşılmıştır (900,12  $\text{m}^2/\text{g}$ ). SEM analizi ile elde edilen görüntülerinde nar kabuklarının kimyasal aktivasyon sonrası yüzey morfolojisinin değiştiği ve yüzeyinin gözenekli bir hal aldığı görülmüştür.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH’ın, sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. pH’ın etkisinin araştırıldığı çalışmalar incelendiğinde pH’daki artış ile aktif karbon yüzeyine adsorplanan MM arttığı görülmüştür. En yüksek MM adsorpsiyonun pH 12 ortamında olduğu görülmüştür.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalar (25 ° C, 35 ° C ve 45 ° C ) sıcaklıktaki artışın MM adsorpsiyon hızını arttırdığını göstermiştir. Adsorban moleküllerinin aktivitelerinin artması ile adsorban ve adsorbatın karşılıklı etkileşimleri neticesinde yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının da artması ile açıklanabilir.

Başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği çalışmalara baktığımızda; konsantrasyonun 50 ppm'den 75 ppm'e yükseltilmesi ile birim adsorban başına uzaklaştırılan MM miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon işlemi sonucunda ulaşılan verilerle Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerini oluşturulmuş ve R<sup>2</sup> değerinin (0,99) yüksek çıkması MM adsorpsiyonun Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir.

## Kaynaklar

- [1]. Gökara, G., İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [2]. Şamdan, C. A., Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [3]. Karaçetin, G., Fındık çotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [4]. Acemioğlu, B., Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of colloid and interface science*, 2004, 274, 371-379.
- [5]. Karaoğlu, H. M., Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [6]. Djelloul, C., Hasseine, A., Ultrasound-assisted removal of methylene blue from aqueous solution by milk thistle seed, *Desalination and Water Treatment*, 2013,51, 5805-5812.
- [7]. Gadade, P. R., Sardare, M. D., Chavan, A. R., Studies of extraction of methylene blue from synthetic waste water using liquid emulsion membrane technology, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013,91(1), 84-89.
- [8]. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 2010, 177(1-3), 70-80.
- [9]. Albroomi, H. A., Elsayed, M. A., Baraka, A., Abdelmaged, M. K., Factors affecting the removal of a basic and azo dye from artificial solutions by adsorption using activated carbon, *J. Turk. Chem. Soc*, 2015, 2(1), 17-33.
- [10]. Kaykıoğlu, G., Kolemanit ve üleksit atığı ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi : kinetik ve izoterm değerlendirmesi, *CBÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 2016, 12(3), 499-509.
- [11]. Fatimah, I., Yahya, A., Sasti, R. A. T., Preparation of sodium dodecyl sulphate-functionalized activated carbon from Gnetum gnemon shell for dye adsorption, *In AIP Conference Proceedings*, 2017, 1823(1), 20125.
- [12]. Li, D. W., Zhu, X. F., Preparation and methylene blue adsorption characteristics of highly mesoporous rice husk active carbon prepared by an alkali-saving and equipment-friendly method, *In Applied Mechanics and Materials*, 2014, 448, 182-187.
- [13]. Saheed, I. O., Adekola, F. A., Olatunji, G. A., Sorption study of methylene blue on activated carbon prepared from Jatropha curcas and Terminalia catappa seed coats, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry* 2017, 4(1), 375-394.
- [14]. Özcan, Ö., Biyokütlenin yavaş piroliz yöntemiyle bozundurulması ve aktif karbon eldesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013, 73.

- [15]. Inam, E., Etim, U. J., Akpabio, E. G., Umoren, S. A., Process optimization for the application of carbon from plantain peels in dye abstraction, *Journal of Taibah University for Science*, 2017, 11(1), 173-185.
- [16]. Han, J., Kwon, J. H., Lee, J. W., Lee, J. H., Roh, K. C., An effective approach to preparing partially graphitic activated carbon derived from structurally separated pitch pine biomass, *Carbon*, 2017, 118, 431-437.
- [17]. Zhenisbekovna, U. S., Satayev, M. I., Viktorovich, S. V., Production of active carbons from apricot pit shells by thermal activation in the mixture of carbon dioxide and water vapors, *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 2016, 13(3), 1319-1325.
- [18]. Demiral, İ., Kabak çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden boyarmadde gideriminde değerlendirilmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Özel Sayı*, 2016, 212-217.
- [19]. Ustabaş, E., İşlenmiş ve Demlenen atık çaydan elde edilen aktif karbonun tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016, 83.
- [20]. Kumaş C., Fındık kabuğundan aktif karbon elde edilmesinde fosforik asit ve bor kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015, 34.
- [21]. Sych, N. V., Trofymenko, S. I., Poddubnaya, O. I., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk, D. O., Puziy, A. M., Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, *Applied Surface Science*, 2012, 261, 75-82.
- [22]. Bozkan, H., Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012, 56.
- [23]. Naeem, S., Baheti, V., Wiener, J., Marek, J., Removal of methylene blue from aqueous media using activated carbon web, *The Journal of The Textile Institute*, 2017, 108(5), 803-811.
- [24]. Vardin, H., Abbasoğlu, M., Nar ekşisi ve narın diğer değerlendirme olanakları, *Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, 2004, 23, 195-196.
- [25]. Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D., Kasselouri-Rigopoulou, V., Treatment of olive mill wastewater with activated carbons from agricultural by-products, *Waste Management*, 2002, 22(7), 803-812.
- [26]. Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S., Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource technology*, 2003, 87(1), 129-132.
- [27]. Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Kavitha, D., Yun, S. E., Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2, 4-dichlorophenol by palm pith carbon, *Bioresource Technology*, 2007, 98(4), 866-873.
- [28]. Saeed, H., Chaudhry, F. S., Rehman, S., Rashid, Z., Ijaz, A., Awan, J. A., Removal of toxic metallic ions Cr (VI), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) from waste water effluents of tanneries by using *Punica granatum* (pomegranate) membrane, *Iranica Journal of Energy and Environment*, 2016, 7(1), 52-57.
- [29]. Khawaja, M., Mubarak, S., Zia-Ur-Rehman, M., Kazi, A. A., Hamid, A., Adsorption studies of pomegranate peel activated charcoal for nickel (II) ion, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2015, 60(4), 2642-2645.
- [30]. Al-Qahtani, K. M., Heavy metals removal from polluted water by activated carbon prepared from pomegranate peel, *American- Eurasian journal of agricultural & environmental sciences*, 2015, 15 (4), 595-602.
- [31]. Chattree, T. a. A., Comparative study of adsorptive removal of red, green and violet fabric dyes from water bodies using pomegranate peel, *International Peer Reviewed Journal*, 2014, 3 (5), 2147-2156.
- [32]. Mohd Azmier Ahmad, N. v. O. S., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resources and Industry*, 2014, 6, 18-35.

- [33]. Karacan, F., Karacan, S., KOH ve  $ZnCl_2$  Aktivasyonu ile Çanakkale-çan linyitinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2014, 20(1), 1-8.
- [34]. Ahmadpour, A., Do, D. D., The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation”, Carbon, 1997, 35(12), 1723-1732.
- [35]. Hameed, B. H., Ahmad, A. L., Latiff, K. N. A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, Dyes and pigments, 2007, 75(1), 143-149.
- [36]. Geçgel, Ü., Özcan, G., Gürpınar, G. Ç., Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from pea shells (*Pisum sativum*), Journal of Chemistry, 2013, 9.
- [37]. Chowdhury, Z. Z., Zain, S. M., Rashid, A. K., Khalid, K., Linear regression analysis for kinetics and isotherm studies of sorption of manganese (II) ions onto activated palm ash from waste water, Orient. J. Chem, 2011, 27(2), 405-415.
- [38]. Vargas, A. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., Almeida, V. C., Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models”, Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2), 722-730.
- [39]. Naeem, S., Baheti, V., Wiener, J., Marek, J., Removal of methylene blue from aqueous media using activated carbon web”, The Journal of The Textile Institute, 2017,108(5), 803-811.
- [40]. Gao, J. J., Qin, Y. B., Zhou, T., Cao, D. D., Xu, P., Hochstetter, D., Wang, Y. F., Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies, Journal of Zhejiang University Science B, 2013, 14(7), 650-658.
- [41]. Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D., Toumert, I., Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by  $H_3PO_4$  chemical activation, Applied Surface Science, 2013, 280, 1-7.
- [42]. Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H., Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by  $ZnCl_2$  activation, Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 122(1-3), 189-194.
- [43]. Altıntığ, E., Arabacı, G., Bilgin, S., Preparation and Anti bacterial activity of silver coated carbon from rice husks, Res. J., Biotech. 2013, 8(9):17-21.
- [44]. Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S., Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by  $ZnCl_2$  activation, Applied Surface Science, 2009, 255(21), 8890-8896.
- [45]. Sarıcı-Özdemir, Ç., Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları, *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Sen Bilimleri Enstitüsü, 2008, 158.
- [46]. Özhan, A., Mikrodalga yönteminin kullanılmasıyla çam kozalağından aktif karbon üretimi ve metilen mavisi adsorpsiyonu, *Van Yüzüncüyıl Üniversitesi Dergisi*, 2014, 58-64.
- [47]. Şimşek, G., Fındık çotanağından sülfirik asitle hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015, 45.
- [48]. Pathania, D., Sharma, S., Singh, P., Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast, Arabian Journal of Chemistry, 2017,10, 1445-1451.
- [49]. El Haddad, M., Slimani, R., Mamouni, R., ElAntri, S., Lazar, S., Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 2013, 14(1), 51-59.
- [50]. İşkeçeli, M., Kestane Kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, 84.