

Kabak Çekirdeği Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltiden Boyarmadde Gideriminde Değerlendirilmesi

İlknur Demiral

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.
e-posta: idemiral@ogu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal (H_3PO_4) aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden Asit Mavi 193 boyarmaddesinin giderimindeki etkinliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde Asit Mavi 193'ün aktif karbon adsorpsiyonuna, başlangıç pH'ının (1,42-8,6), başlangıç boya derişiminin (25-250 mg/L), sıcaklığın (25, 35, 45 °C) ve adsorban miktarının (0,025-0,3 g) etkileri incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşulları; başlangıç pH'ı 1,42; sıcaklık 45 °C ve adsorban miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir. 25 °C sıcaklığındaki deney sonuçları sözde I ve sözde II. mertebe kinetik modellere uygulanarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların sözde II. mertebe kinetik modele uyduğu gözlenmiştir. Elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanarak izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel sonuçların Langmuir eşitliğine daha iyi uyduğu görülmüştür. Çalışmalar sonucunda kabak çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonun, sulu çözeltiden boyarmadde gideriminde etkili olduğu belirlenmiş ve adsorban olarak kullanılabilirliği ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler

Aktif karbon;
Boyarmadde;
Adsorpsiyon

Removal of Dyestuff from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Pumpkin Seed Shell

Abstract

In this study, the activated carbon was prepared from pumpkin seed shells by chemical activation (H_3PO_4) and the efficiency of the prepared activated carbon on the removal of Acid Blue 193 from aqueous solution was investigated. The effects of the initial pH (1,42-8,6), initial acid blue concentration (25-250 mg/L), temperature (25, 35, 45 °C) and the adsorbent dosage were examined in adsorption studies. The initial pH of 1.42, temperature of 45 °C and the adsorbent dosage of 0.2 g were determined as the optimum adsorption parameters. The pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic models were used to test the experimental data at 25 °C. The experimental data fitted the pseudo-first order kinetic model. Adsorption isotherm study was carried out on Langmuir and Freundlich isotherm models. The results indicate that Langmuir equation is well described with the adsorption data for acid blue 193 adsorption. The results show that the activated carbon from pumpkin seed shells can be effectively applied for the removal of Acid Blue 193 from aqueous solutions.

Keywords

Activated carbon;
Dyestuff;
Adsorption

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Dünya çapındaki nüfus artışı ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak artan çevre kirliliği yaşam kaynaklarının daha çok kirlenmesine neden olmaktadır. Yaşam kaynağı olan su, endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan kirlenmeler ile hava ve toprağa oranla daha yoğun bir kirlenmeye uğramaktadır (Bhatnagar and Sillanpaa 2010). Kullanım miktarı ve kimyasal bileşimi göz önüne alındığında boyarmadde üreten ya da tüketen

endüstrilerden kaynaklanan atık sular diğer sektörlerle göre daha fazla kirlenmeye sahiptir. Günümüzde 100000'in üzerinde farklı çeşitte sentetik boyarmadde kullanılmakta ve yılda 700000 tonun üzerinde boya üretimi yapılmaktadır (Singh *et al.* 2005). Boyarmaddeler tekstil, kağıt, kozmetik gibi çok çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır (Deniz, 2013). Karışıkları su kaynaklarının hem rengini değiştirdiğinden hem de çevre ve sağlık açısından tehlike oluşturduklarından, buldukları

atıksulardan arıtılmaları gerekir. Boyarmaddeleri içeren atık suların arıtımında koagülasyon, flokülasyon, elektrokimyasal arıtım ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Belirtilen yöntemler arasında adsorpsiyon işlemi kolay ve ucuz bir şekilde uygulanabildiğinden ve en etkin arıtım yöntemlerinden biri olduğu için boya gideriminde en çok kullanılan yöntem olarak bilinmektedir.

Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbonun geniş yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbanı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır. Aktif karbonlar çeşitli karbon içerikli hammaddelerden üretilmektedir. Ucuz, zengin karbon içerikli, çok miktarda yerel olarak temin edilebilen, düşük kül miktarına sahip biyokütlelerden ekonomik olarak aktif karbonlar elde edilmektedir (Girgis *et al.* 2007). Aktif karbonların kalitesi ve karakteristik özellikleri hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve aktivasyon metoduna bağlı olarak farklılık göstermektedir (Lua and Yang 2005). Bu çalışmada kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun boyarmadde giderimindeki etkinliği araştırılmıştır. Araştırmada tekstil endüstrisinde ve kağıt renklendirilmesinde yüksek miktarda kullanılan Asit Mavi 193 boya olarak seçilmiştir. Boya giderimi üzerine başlangıç pH derişimi, başlangıç boya derişimi ve sıcaklığın ve adsorban madde miktarının etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Aktif karbonun hazırlanması aşamasında kabak çekirdeği kabuğu 2:1 (g H₃PO₄/g kabak çekirdeği kabuğu) emdirme oranında, 75 °C de 6 saat süre ile ısıtıcı manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Süzülerek ayrılan katı kısım 24 saat etüvde kurutulmuştur. Aktivasyon işleminde bir tüp fırın içine yerleştirilmiş olan reaktör kullanılmıştır. Reaktör azot gazı ortamında 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda fırın azot gazı ortamında soğutulmuştur. Aktif karbon distile su ile

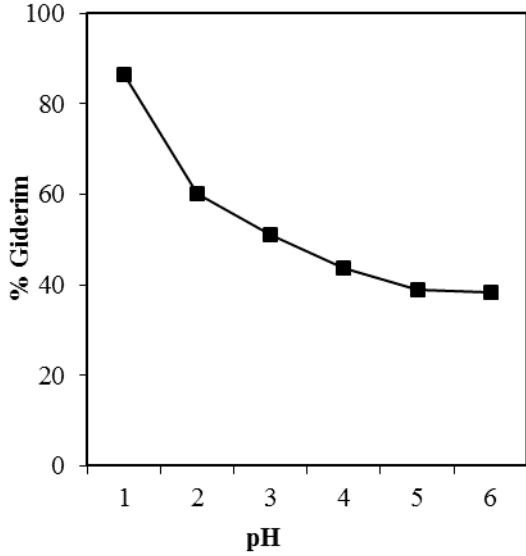
yıkılarak etüvde 105 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen aktif karbon 77 K sıcaklıkta N₂ gazı adsorpsiyonu ile analiz edilmiş ve aktif karbonun BET yüzey alanı belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltiden Asit Mavi 193 adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon yöntemiyle yapılan deneysel çalışmalarda adsorpsiyon denge süresi belirlenmiş, çözelti pH değeri, sıcaklık ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Çözeltide bulunan boya derişimleri spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ortam pH etkisinin incelendiği çalışmada aynı başlangıç derişimine sahip (100 mg/L) 50 mL'lik çözeltilerin pH'ları seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak farklı değerlere ayarlanmıştır. Denge süresini belirlemek için 100 mg/L derişimdeki 50 mL'lik çözeltiler üzerine 0,1 g aktif karbon konularak 25 °C'deki çalkalamalı su banyosunda bekletilmiş, belirli zaman aralıklarında numune alınarak çözeltilerin derişimleri ölçülmüştür. İzoterm çalışmalarında ise 25-250 mg/L derişime sahip 50 mL çözelti üzerine 0,1 g adsorban konulmuş ve 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden yararlanarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorban miktarının etkisinin incelendiği çalışmalarda başlangıç derişimi 250 mg/L seçilmiş ve 0,025-1 g aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonun etkinliği Asit Mavi 193 kullanılarak hazırlanan boya çözeltisinde denenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde daha önceden optimum koşul olarak belirlenen 2:1 emdirme oranı ve 500 °C karbonizasyon sıcaklığında aktive edilerek üretilmiş 1421 m²/g BET yüzey alanına sahip aktif karbonlar kullanılmıştır.

Aktif karbon üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için pH'ın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Çözeltinin pH değeri arttıkça % giderimin azaldığı görülmektedir. Çözeltinin pH değeri adsorbanın yüzey yükünü ve

adsorplananın iyonlaşma derecesini etkiler. Düşük pH değerlerinde ortamda daha çok proton mevcuttur, bu yüzden negatif yüklü boya anyonları ile pozitif yüklü adsorpsiyon merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşim artar. Bunun da boya adsorpsiyonunda bir artışa sebep olduğu söylenebilir. Farklı boyarmaddeler için de benzer sonuçlar gözlenmiştir (Vijayalakshmi *et al.* 2011; Timur *et al.* 2010).



Şekil 3.1. Asit Mavi 193 adsorpsiyonuna pH'in etkisi.

Adsorpsiyon kinetiği aşağıda verilen Langergren eşitlikleri kullanılarak sözde I. mertebe ve II. mertebe olmak üzere iki model üzerinden incelenmiştir.

I. derece kinetik eşitlik

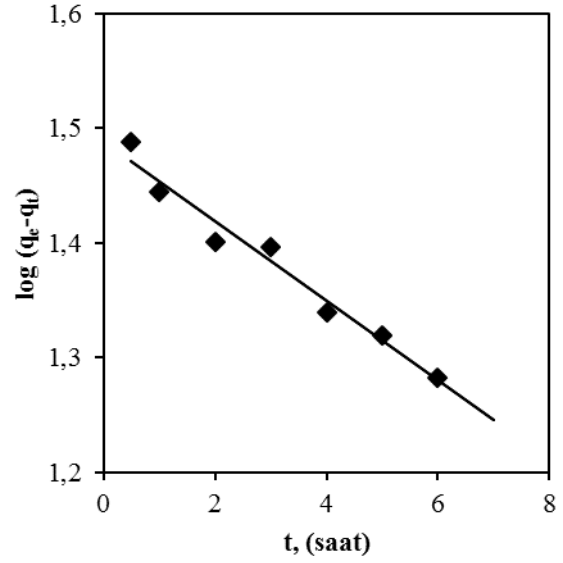
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

II. derece kinetik eşitlik

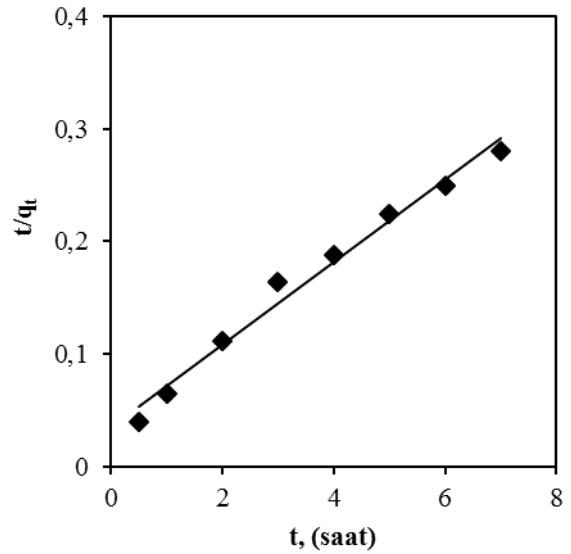
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 q_t : t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 k_1 : sözde I. mertebe kinetik hız sabiti (saat⁻¹)

k_2 : sözde II. mertebe kinetik hız sabiti (g mg⁻¹ saat⁻¹)



Şekil 3.2. Asit Mavi 193 adsorpsiyonu için sözde I. mertebe kinetik ifade.



Şekil 3.3. Asit Mavi 193 adsorpsiyonu için sözde II. mertebe kinetik ifade.

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla yukarıdaki verilen eşitlikler yardımıyla çizilen sözde I. ve II. mertebe hız ifadeleri sırasıyla Şekil 3.2 ve 3.3 de verilmiştir. Ayrıca adsorpsiyona ait kinetik model sabitleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çözeltiden Asit Mavi 193 adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.

Sözde I. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
30,77	25,92	0,079	0,9691
Sözde II. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
27,25	25,92	0,0347	0,9844

Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi sözde II mertebeden kinetik model için daha yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel verilerden elde edilen q_{ed} değerleri ile teorik olarak bulunan q_{eh} değerleri birbirine sözde II. Mertebeden kinetik modelde daha yakındır. Bu sonuçlara göre, kabak çekirdeği kabuğundan H₃PO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile çözeltiden Asit Mavi 193 adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir. Literatürde farklı boyarmaddeler ile yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Dursun *et al.* 2013; Angın *et al.* 2013).

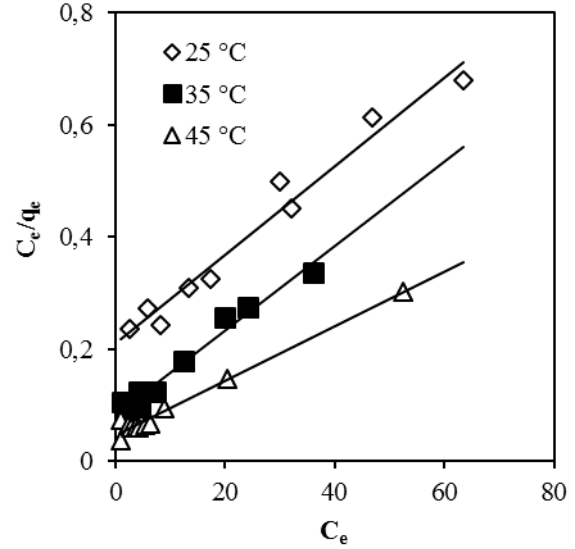
Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde (25-250 mg/L) ve farklı sıcaklıklarda (25-45°C) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Langmuir ve Freundlich denklemlerinin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

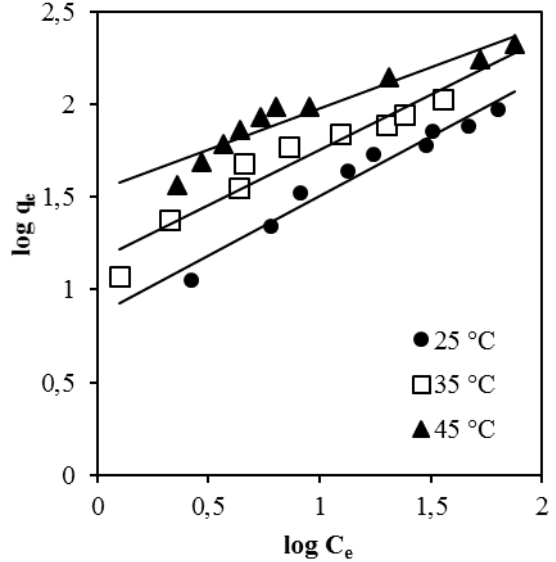
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri

kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil 3.4 ve 3.5'te Langmuir ve Freundlich izotermi yer almaktadır.



Şekil 3.4. Langmuir izotermi.



Şekil 3.5. Freundlich izotermi

Sıcaklığın 25 °C'den 45 °C'ye artırılmasıyla birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı görülmektedir. Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan q_m , b , K_f ve n adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları

Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

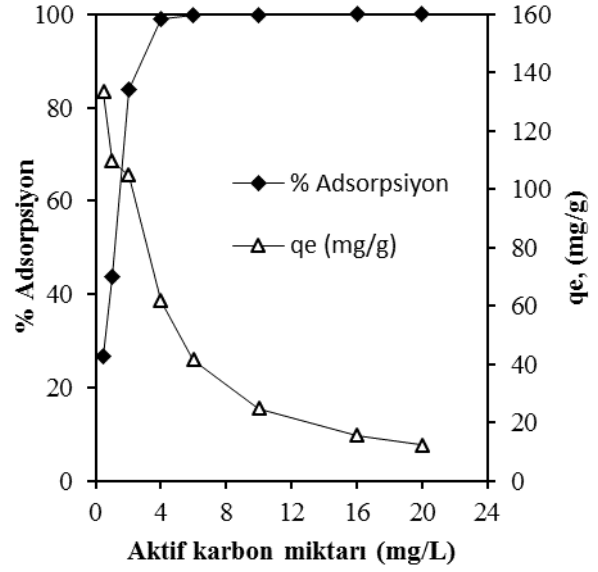
Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer 45°C ’de $204,08 \text{ mg/g}$ olarak elde edilmiştir. Elde edilen regresyon katsayıları karşılaştırıldığında genellikle sıvı çözültiden adsorpsiyon için kullanılan Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. Literatürde farklı boyarmaddeler ile yapılan çalışmada benzer sonuçlar bulunmuştur (Vijayalakshmi *et al.* 2011; Dursun *et al.* 2013). Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin 45°C ’de elde edildiği görülmüştür.

Çözültiden Asit Mavi 193 gideriminde adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmaların sonucu Şekil 3.6’da gösterilmektedir. Bu şekilde birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde ve dengede % adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişki verilmiştir. Şekil 3.6’dan görüldüğü gibi adsorban derişiminin 4 g/L değerine kadar artmasıyla birlikte % adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Aktif karbon miktarının artması sonucu adsorpsiyon yüzey alanının ve aktif bölgelerinin artmasının % adsorpsiyonu arttırdığı söylenebilir.

Çizelge 3.2. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

Sıcaklık	q_m	$b \text{ (L/mg)}$	R^2
25	126,58	0,0377	0,97
35	131,57	0,0929	0,97
45	204,08	0,1091	0,98

Sıcaklık	K_F	n	R^2
25	7,32	156	0,96
35	14,55	1,68	0,93
45	34,26	2,27	0,92



Şekil 3.6. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Asit Mavi 193 derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.

4. Sonuç

Adsorban derişimi daha fazla arttırıldığında % adsorpsiyon miktarının sabit kaldığı görülmüştür. Ancak adsorpsiyon yoğunluğu olarak da ifade edilen birim adsorban tarafından dengede adsorplanan Asit Mavi 193 miktarının adsorban derişiminin artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Sonuç kabak çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonun sulu çözültiden Asit Mavi 193 için etkin bir adsorban olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Angın, D., Köse, T.E. and Selengil, U., 2013. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff, *Applied Surface Science*, **280**, 705– 710
- Bhatnagar, A. and Sillanpaa, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, **157**, 277-296.
- Deniz, F., 2013. Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design. *Materials Science and Engineering*, **33**,

2821-2826.

Dursun, A.Y., Tepe, Ö., Uslu, G., Dursun, G. and Saatci, Y., 2013. Kinetics of Remazol Black B adsorption onto carbon prepared from sugar beet pulp. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 2472–2483.

Girgis, B.S., Attia, A.A. and Fathy, N.A., 2007. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**, 79-87.

Lua, A.C. and Yang, T., 2005. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **290**, 505-513.

Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P. and Banerjee, U.C., 2005. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35**, 219-238.

Timur, S., Kantarli, İ.C., Onenc, S., Yanik, J., 2010. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89**, 129–136.

Vijayalakshmi, P., Bala, V.S.S., Thiruvengadaravi., K.V., Panneerselvam, P., Palanichamy, M. and Sivanesan, S., 2011. Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from pistachio nut shell, *Separation Science and Technology*, **46**, 155–163.