

Sulu Ortamlardan Modifiye Çam Kozalağı Kullanılarak Boyar Madde Giderilmesi

*¹Mehmet Kalender ve ²Yavuz Demirci

¹Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Türkiye
²Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Türkiye

Özet

Bu çalışmada, Yellow 5GL tekstil boyar maddesi içeren sulu çözeltilerden sitrik asit ile modifiye edilmiş çam kozalağı kullanılarak giderilmesi incelendi. Deneysel çalışmalar kesikli olarak gerçekleştirildi. Bilinen konsantrasyonlarda hazırlanan belirli hacimlerdeki boya çözeltilerine modifiye edilmiş çam kozalağı eklenerek adsorpsiyon deneylerine başlandı. Zamanla çözeltilerin boya konsantrasyonları UV-spektroskopisi yöntemi ile ölçüldü. Adsorpsiyon deneyleri boya konsantrasyonunun değişmediği denge anına kadar sürdürüldü. Çalışmalar 25-55 °C sıcaklık aralığında yürütüldü. Sonuçta, çalışılan konsantrasyon aralığında her sıcaklık için deneysel adsorpsiyon izotermi oluşturuldu. Deneysel adsorpsiyon izoterm verileri çeşitli izoterm denklemleriyle kıyaslandı ve en iyi uyumun Langmuir izotermi ile gerçekleştiği görüldü. Boyar madde adsorpsiyonunun sıcaklıkla artması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterdi. Deneysel veriler için gerçekleştirilen kinetik analiz sonucu adsorpsiyon kinetiğini en iyi yalancı ikinci mertebe modelinin temsil ettiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Çam kozalağı, Yellow 5GL, adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetiği

Removal of Dyes from Aqueous Media by Modified Pine Cone

Abstract

In this study, the removal of Yellow 5GL textile dye in aqueous media was investigated by using pine cone modified with citric acid. The experimental studies were performed as batch. The adsorption experiments were started by addition of modified pine cone to the dye solutions prepared in a specific volume. The change of the dye concentrations with time was measured by UV-spectroscopy method. The adsorption experiments were continued until the equilibrium time that the dye concentrations didn't change with time. The studies were carried out in the temperature range of 25-55 °C. The experimental adsorption isotherms curves were created and compared with the some isotherm equations. It was observed that the Langmuir equation was the best fit to the experimental data. The adsorption was endothermic because the dye adsorption increased with increasing temperature. The kinetic analyses carried out showed that the adsorption kinetic data were in agreement with pseudo-second-order kinetic model.

Key words: Pine cone, Yellow 5GL, adsorption, adsorption kinetics

1. Giriş

Boya içeren atıksularsu başta olmak üzere tüm alıcı çevre ortamlarını ciddi derecelerde tehdit emektedir. Gıda, kâğıt, deri, kozmetik endüstrileri gibi tekstil endüstrisinde de boya içeren atıksular meydana gelir. Atıksulardaki bulunan boyalar en çok sentetik esastır. Tekstil atık sularında bulunan boyalar yapılarına göre anyonik, katyonik ve non-iyonik olarak sınıflandırılabilir. Dünyada yıllık olarak 0.7 milyon tondan fazla boya üretilmektedir. Yukarıda zikredilen endüstrilerde yaklaşık olarak 10.000 farklı türden boya ve pigmentin uygulamalarda kullanıldığı bilinmektedir. Boyalar içeriklerine bağlı olarak kanserojen, mutajen, teratojen etkilerin yanında insan, balık ve çeşitli mikroorganizmalara karşı toksik etki yapabilirler. Atıksularda bulunan boyar maddeler estetik görünümü bozmanın yanında fotosentez için gerekli ışık penetrasyonuna da engeller [1-7].

Tüm bu zararlı etkilerinden dolayı atıksulardaki boyar maddelerin uzaklaştırılmaları gerekir. Boya içeren atıksuların arıtılmasında koagülasyon/flokülasyon, ozonlama, iyon değişimi, biyolojik, oksidasyon, elektrokimyasal, fotokimyasal bozundurma, ters ozmoz ve ultrafiltrasyon gibi yöntemler kullanılır [7-10]. Bu yöntemlerin birçoğu pahalı olmaları, uygulama sonunda istenmeyen yan ürün ve atıkların oluşması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle etkin, düşük proses maliyetli ve çevre dostu yeni boya uzaklaştırma tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon boya içeren atıksuların arıtılmasında geleneksel yöntemlere alternatif en yaygın kullanılan tekniklerin başında gelmektedir. Adsorpsiyon işleminde en çok kullanılan adsorbent aktif karbondur. Fakat, aktif karbon diğer endüstriyel arıtım işlemlerinde de çok kullanıldığı için araştırmalar biyosorbentler gibi alternatif adsorbentler üzerine yoğunlaşmıştır. Düşük fiyatları, kolayca uygulanabilmeleri ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmaları biyosorbentlerin en önemli avantajları arasındadır [3, 6, 7, 10-13]. Tekstil atıksularından boya adsorpsiyonu için adsorbent seçimi adsorbent yüzey özellikleri ve boyanın yapısına göre belirlenmelidir.

Bu çalışmada, Yellow 5GL tekstil boyasının farklı sıcaklıklarda çam kozalağından elde edilen modifiye biyosorbentteki adsorpsiyon dengesi ve kinetiği araştırılmıştır.

2. Teori

2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorbent derişimine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Denge durumunda sabit sıcaklıkta çözültide adsorplanmadan kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan bileşen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen grafikler elde edilir [14]. Literatürde birçok adsorpsiyon izoterm denklemleri geliştirilmiş olup, en çok kullanılan adsorpsiyon izoterminden Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermi matematikselleştirilmiştir. Freundlich izotermi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

Burada, C_e adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_F ve n Freundlich sabitleridir.

Langmuir izotermi;

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (2)$$

Burada, q_m ve b Langmuir sabitleridir.

Temkin izotermi;

$$q_e = A \ln(BC_e) \quad (3)$$

Burada A ve B Temkin izotermi sabitleridir.

2.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Atıksu arıtımında biyosorpsiyon mekanizması ve hız kontrol adımları tasarım hesaplamalarında önemlidir. Sorpsiyon kinetiğini tanımlamada en çok kullanılan üç yöntem yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve partikül içi difüzyon denklemleridir[12]. Yalancı birinci merteye denklemi:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 \frac{t}{2.303} \quad (4)$$

Yalancı ikinci merteye denklemi:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Partikül içi difüzyon eşitliği ise;

$$q_t = K_{pi} t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

Eşit. 4, 5 ve 6'da, t zaman, q_t herhangi bir andaki birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı, K_1 , K_2 ve K_{pi} sırasıyla yalancı birinci merteye, ikinci merteye ve partikül içi difüzyonu adsorpsiyon hız sabitleri ve C_i sabittir.

3. Materyal ve Metot

3.1. Modifiye Çam Kozalağının Hazırlanması

DeneySEL çalışmalarda kullanılan çam kozalağı örnekleri Fırat Üniversitesi arazisinde bulunan çam ormanından temin edildi. -16+30 mesh ($0.6 < x < 1.2$ mm) boyutunda olacak şekilde

öğütülen çam kozalağı örnekleri ağırlığının üç katı kadar distile su ile yıkandı. Daha sonra 50 °C’ deki etüvde 24 saat süre ile kurutuldu. 100 g kurutulmuş çam kozalağı örnekleri 0.1 N 2 L NaOH çözeltisiyle saponifikasyon işlemine tabi tutuldu. Süzme işlemi ile çam kozalağı saponifikasyonun gerçekleştirildiği sıvı ortamdan ayrıldı. Ayrılan çam kozalağı her defasında 2 L yıkama suyu kullanmak suretiyle son süzüntü pH’ ı yaklaşık olarak 8 olana kadar distile su ile yıkandı. Yıkanmış ürün 50 °C’ deki etüvde yaklaşık 24 saat süreyle kurutuldu. Saponifikasyon işleminden sonra sitrik asit ile modifikasyon işlemi gerçekleştirildi. Örnekler ağırlıklarının 7 katı oranında 0.6 M sitrik asit ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$; Mercek %99’luk) çözeltisiyle karıştırıldı. Çözelti katı bünyesine iyice emdirildikten sonra 50 °C’ deki etüvde yaklaşık 24 saat süreyle kurutma işlemi gerçekleştirildi. Bünyede kalan su ve esterleşmeden oluşan suyun uzaklaştırılması amacıyla örnekler 120°C’deki etüvde 90 dakika süreyle ısıtıldı. Sitrik asidin fazlasının giderilmesi amacıyla her defasında örnek ağırlığının 40 katı oranında distile su ile yıkandı ve süzüldü. Süzüntüde sitrik asit olup olmadığı 0.1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisiyle test edildi. Modifiye edilmiş son ürün 50 °C’ deki etüvde yaklaşık 24 saat süreyle kurutulup adsorpsiyon deneylerinde kullanmak üzere kapaklı cam kaplarda muhafaza edildi.

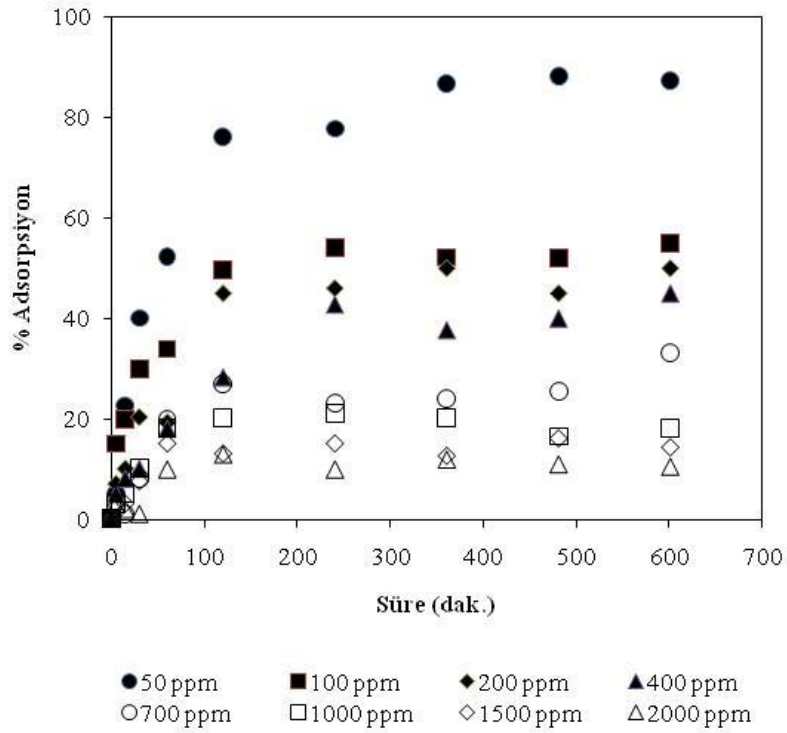
3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Çam kozalağı ile yapılan kesikli sistem çalışmalarında 200 ml boyar madde çözeltileri ve 0.4 g adsorbent kullanıldı. Tipik bir deneysel çalışma şöyle gerçekleştirilmiştir: Öncelikle başlangıçta hazırlanan belirli konsantrasyondaki çözeltiye 0.4 g adsorbent ilave edilerek sıcaklık ayarlı çalkalayıcıya yerleştirildi. 150 rpm’de çalışan çalkalayıcıda belirli zamanlarda örnekler alınarak konsantrasyon ölçümü yapıldı. Yaklaşık 600 dak. sürdürülen deneyler denge anına ulaşıldığında sonlandırıldı. Deneysel çalışmalar farklı boyar madde konsantrasyonlarında (50-2000 ppm), 25-55 °C sıcaklık aralığında yürütüldü. Boyar madde konsantrasyonları 440 nm dalga boyunda UV/visible (Schimadzu) spektroskopisi ile analiz edildi.

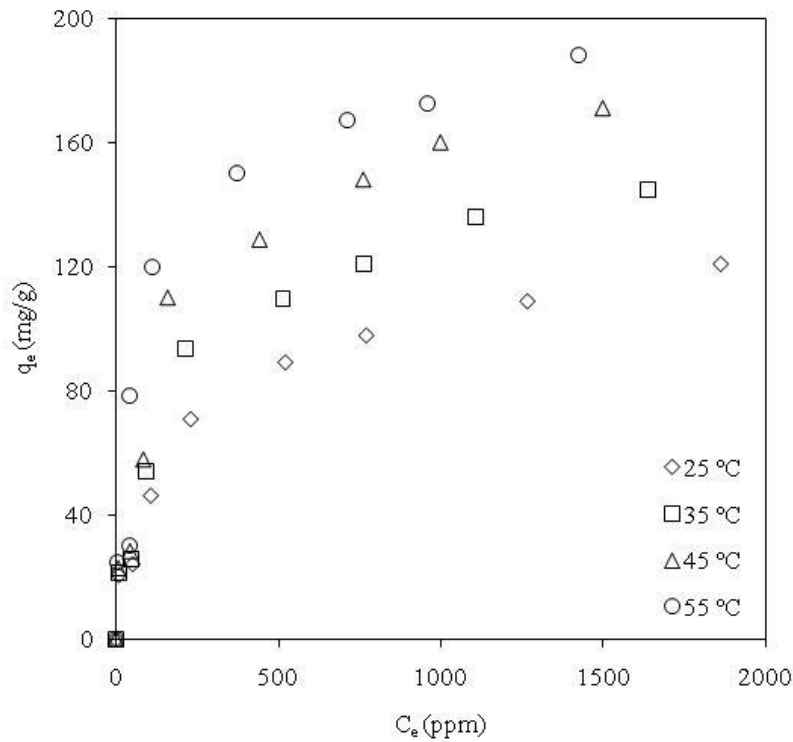
4. Sonuçlar

Yellow5GL’nin SMÇK’da kesikli sistemde adsorpsiyonu için 35 °C’de zamanla çözelti ortamındaki boya konsantrasyonu değişimini gösteren bir şekil Şekil 1’de gösterilmiştir. Şekil 1’den görüldüğü üzere çalışılan tüm konsantrasyonlarda SMÇK’da Yellow 5GL adsorpsiyon yüzde değerleri zamanla artmakta ve belirli bir süre sonunda sabit konsantrasyon değerlerinin sözkonusu olduğu denge anına ulaşılmaktadır. Artan başlangıç konsantrasyonu ile adsorplanma yüzde değerlerinin beklenildiği üzere azaldığı Şekil 1’de görülen bir diğer sonuçtur. Şekil 1’deki eğrilerden faydalanarak çalışılan tüm konsantrasyon değerleri için denge konsantrasyon değerleri (C_e) ve birim katı madde miktarı başına adsorplanan madde miktarı (q_e , mg/g) değerleri hesaplandı. Farklı sıcaklıklarda C_e - q_e deneysel izoterm grafikleri şekil 2’de gösterilmiştir.

Deneysel adsorpsiyon denge bilgileri bazı adsorpsiyon izotermine (Freundlich, Langmuir ve Temkin) uyulandı. Non-linear analiz ile hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Yellow 5GL'nin farklı başlangıç konsantrasyonları için SMÇK'da adsorpsiyon yüzde değerlerinin zamanla değişimi (35 °C)



Şekil 2. Yellow 5GL'nin SMÇK'da adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki deneysel adsorpsiyon izoterm eğrileri

Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda SMÇK'da Yellow 5GL adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

İzotermsabitleri	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir				
q_m	128.416	156.521	185.323	192.605
b	0.00491	0.00652	0.00815	0.01106
R^2	0.995	0.991	0.984	0.964
Freundlich				
K_F	10.02481	12.18660	14.66237	24.94271
n	2.971625	2.918917	2.902251	3.507730
R^2	0.975	0.963	0.952	0.929
Temkin				
A	26.31409	32.77465	39.17150	36.76810
B	0.054311	0.056412	0.060029	0.133199
R^2	0.998	0.991	0.982	0.955

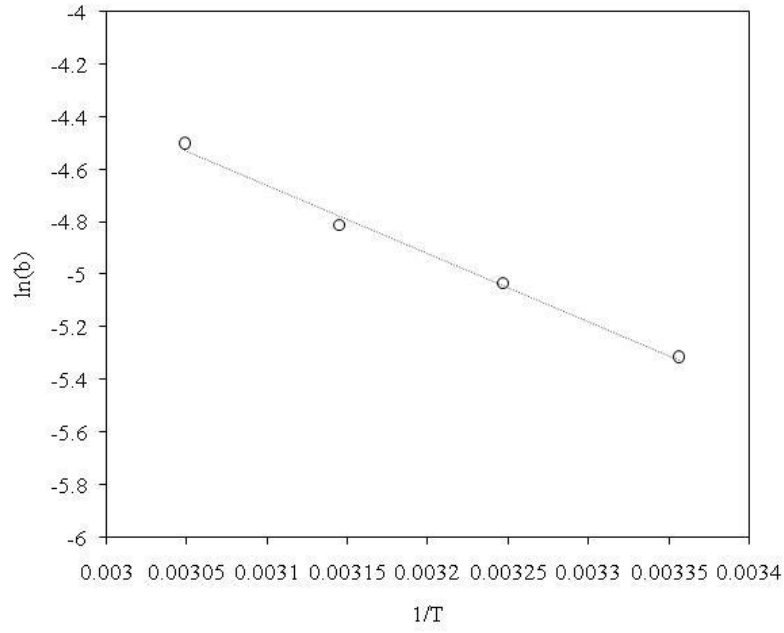
Tablo 1'den görüldüğü gibi deneysel adsorpsiyon denge verilerine uyan en iyi izoterm tüm sıcaklıklar göz önüne alındığında R^2 değerleri en yüksek olan Langmuir izotermidir. Langmuir sabiti b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametre olup aşağıdaki denklemle verilebilir:

$$\ln(b) = \ln(b^0) - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

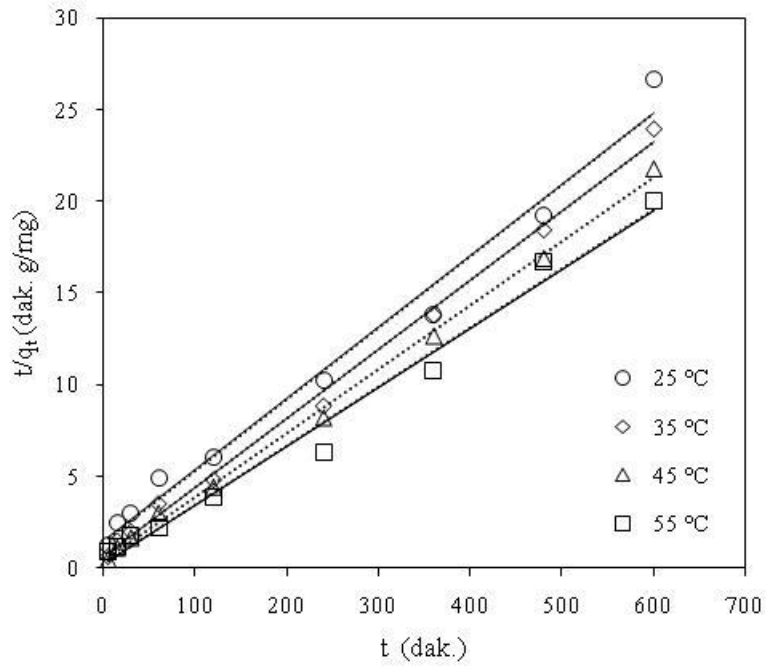
Eşit. 7'den $1/T - \ln(b)$ grafiğinin eğiminden adsorpsiyon ısısının hesaplanabileceği görülmektedir. Çalışılan sıcaklık aralığında $1/T - \ln(b)$ grafiği Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 3'deki doğrunun eğiminden adsorpsiyon ısısı 21.608 kJ/mol olarak hesaplandı.

Eşit. 4, 5 ve 6 dikkate alınarak oluşturulan $t - \log(q_e - q_t)$, $t - \frac{t}{q_t}$ ve $t^{1/2} - q_t$ grafiklerden

Yellow5GL'nin SMÇK'da adsorpsiyon kinetik modeli belirlenmeye çalışıldı. 100 ppm çözelti konsantrasyonu için bu şekilde oluşturulan grafiklerin R^2 değerleri yalancı birinci mertebe için 0.477 ile 0.605 arasında; yalancı ikinci mertebe için 0.985 ile 0.997 arasında; partikül içi difüzyon modeli için ise 0.725 ile 0.866 arasındadır. Böylece, adsorpsiyon kinetiğini en iyi yalancı ikinci mertebe modelinin temsil ettiği belirlendi. Yalancı ikinci mertebe hız eşitliğine göre oluşturulan $t - \frac{t}{q_t}$ grafiği Şekil 4'de gösterilmiştir. Bu grafikteki doğrulardan faydalanarak hesaplanan yalancı ikinci mertebe hız eşitliği parametreleri de Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil3.Yellow 5GL'nin SMÇK'da adsorpsiyonu için $1/T$ - $\ln(b)$ eğrisi



Şekil 4. Farklı sıcaklıklar için Yellow5GL'nin SMÇK'da adsorpsiyonunda yalancı ikinci mertebe hız eşitliği için t - t/q_t eğrileri (100ppm)

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda SMÇK'da Yellow 5GL adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe hız eşitliği parametreleri ve regresyon katsayıları (100 ppm)

	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
q_e (mg/g)	26.316	27.027	29.411	31.250
K_2 (g/mgdak.)	9.883×10^{-7}	0.00214	0.00293	0.00465
R^2	0.985	0.996	0.997	0.986

5. Tartışma

Yellow 5GL boyar maddesinin SMÇK kullanılarak adsorpsiyonlagideriminin incelendiği bu çalışmada Şekil 1'den görüldüğü gibi düşük konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon yüzde değerleri elde edildi. Bu durum SMÇK'nınYellow 5GL giderilmesinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Deneyel çalışmalar sonucunda elde edilen adsorpsiyon denge bilgisi verilerinin çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulanması ile Langmuir izoterminin en uygun model olduğu görüldü (Tablo 1). Langmuir izotermi adsorplanan iyonlar arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı ve böylece tek tabaka adsorpsiyonunun meydana geldiği varsayımına dayanarak türetilmiştir[15]. Deneyel adsorpsiyon denge bilgisinin en iyi Langmuir modeline uyması Yellow 5GL'nin SMÇK'da tek tabaka halinde adsorplandığını göstermektedir. Sıcaklık arttıkça Yellow 5GL'nin SMÇK'da daha iyi adsorplandığı Şekil 2'den görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon ısısının da pozitif olarak hesaplanması bu sonuçla uyumludur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun artması ayrıca kimyasal adsorpsiyonun da tipik göstergelerindedir [15].

Son olarak gerçekleştirilen kinetik analiz ile adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertbe hız eşitliğine uyduğu görüldü. Tablo 2'den görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça q_e değerleri artmaktadır. Yalancı ikinci mertbe denkleminde hesaplanan q_e değerlerinin deneyel q_e değerleriyle uyumlu olduğu bulundu. Sıcaklıkla adsorpsiyon hızının (K_2) beklenildiği gibi artması Tablo 2'den görülen başka bir sonuçtur.

Genel Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, Yellow 5GL boyar maddesinin SMÇK'da adsorpsiyonla giderilmesi araştırıldı. Genel olarak aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

- SMÇK Yellow 5GL adsorpsiyonu için kullanılabilir,
- Sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun arttığı gözlemlendi,
- Adsorpsiyon endotermik ve kimyasal olarak gerçekleşti,
- Zamanla birim adsorbent miktarı başına adsorplanan madde miktarının değişimini yalancı ikinci mertbe hız eşitliğinin temsil ettiği sonucu elde edildi.

Bu konu üzerine çalışma gerçekleştirecek bundan sonraki araştırmacılara iki ya da daha çok boyanın bulunduğu çözeltilerde SMÇK'da boya adsorpsiyonunun incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C., Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* 2011; 268: 117-125.
- [2] Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z., Narkiewicz, U., Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles, *Journal of colloid and interface science* 2013; 398: 152-160.
- [3] Cardoso, N. F., Lima, E. C., Pinto, I. S., Amavisca, C. V., Royer, B., Pinto, R. B., Alencar, W. S., Pereira, S. F., Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, *Journal of environmental management* 2011; 92: 1237-1247.
- [4] Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Walker, G. M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments* 2008; 77: 16-23.
- [5] Han, X., Wang, W., Ma, X., Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chemical Engineering Journal* 2011; 171: 1-8.
- [6] Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., Sahore, V., A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste, *Environmental monitoring and assessment* 2011; 183: 151-195.
- [7] Gupta, V., Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review, *Journal of environmental management* 2009; 90: 2313-2342.
- [8] Yu, L., Luo, Y.-m., The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014; 2: 220-229.
- [9] Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., Alkaim, A. F., Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arabian Journal of Chemistry* 2014;

[10] Deniz, F., Karaman, S., Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves, *Chemical Engineering Journal* 2011; 170: 67-74.

[11] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V., Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *Journal of colloid and interface science* 2010; 343: 463-473.

[12] Sadaf, S., Bhatti, H. N., Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014; 45: 541-553.

[13] Kayranli, B., Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal* 2011; 173: 782-791.

[14] Lin, C.-C., Liu, H.-S., Adsorption in a centrifugal field: Basic dye adsorption by activated carbon, *Industrial & engineering chemistry research* 2000; 39: 161-167.

[15] Ruthven, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons 1984.