

Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Çam Kozalağıyla Katyonik Boya Giderimi

M. Şaban TANYILDIZI*, H. Soner ALTUNDOĞAN

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü, 23119, ELAZIĞ
mtanyildizi@firat.edu.tr

Geliş/Received: 30.09.2016; Kabul/Accepted: 24.11.2016)

Özet

Bu çalışmada, sitrik asitle modifiye edilmiş çam kozalakları kullanarak Basic Blue 3 boyar maddesinin sorpsiyonuna başlangıç pH'sı, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini tanımlayan matematiksel bir eşitlik elde edilmiştir. Sonuç değişkeni olarak boya giderim yüzdesi takip edilmiştir. Önerilen ikinci derece model denklemin istatistiksel analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda incelenen parametreler arasında en etkin olanlar temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç pH'sındaki ve temas süresindeki değişimin üstel bir şekilde boya giderim yüzdesini etkilediği görülmüştür. Maksimum boya giderim verimi yüksek BB3 konsantrasyonunun minimumu, temas süresinin maksimum ve başlangıç pH'sının 7.50 olduğu noktada elde edilmiştir. Sorpsiyon mekanizması kinetik modellerle incelenmiş ve yalancı ikinci mertebeye kinetiğin diğer modellerden daha uygun olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bazik mavi 3, RSM, Modifiye adsorbent.

Removing Cationic Dye by Modified Pine Cow with Citric Acid

Abstract

In this study, a mathematical model equation was derived to determine effect of initial pH, contact time and initial dye concentration for adsorption of Basic Blue 3 on modified pine cow with citric acid. Dye removal efficiency (%) was selected as response. Predicted quadratic model equation was analyzed statically. According to statically analyze results, contact time and initial dye concentration the most important variables for adsorption process. It was shown that the change of contact time and initial concentration was effected efficiency of adsorption exponentially. The mechanism of adsorption was investigated by using different kinetics models. Pseudo second order model more suitable than others.

Keywords: Adsorption, Basic Blue 3, RSM, Modified adsorbent

1. Giriş

Boyar maddelerin önemli bir kısmı üretim sürecinde, tekstil, kâğıt, deri, gıda gibi birçok farklı endüstri kollarında kullanımı esnasında atık sulara karışarak çevreyi kirletmektedir. Yılda 700 bin tonun üzerinde üretilen 10000'den fazla boyanın % 5-15'i fikse olamamaktadır [1,2]. Boyaların geçtiği atık suların canlılarda kanserojenik etki ve mikrobiyal popülasyona olumsuz etki yapan kompleks kimyasal yapısından dolayı önemli çevresel sorunlar oluşturduğu bilinmektedir. Ayrıca atık sularda çok düşük boya konsantrasyonları bile renk oluşumuyla olumsuz estetik görünümün yanında ışığın yansıtılmasından dolayı su yaşamında sorun

oluşturmaktadır. Boya endüstrisinde önemli bir kısmı oluşturan katyonik boyaların boyama değeri yüksek olmakla birlikte anyonik boyalardan çok daha toksik olduğu bilinmektedir. Katyonik boyalar negatif yüklü hücre membran yüzeyleriyle kolaylıkla etkileşime girerek hücre içerisine girer ve hücre sitoplazmasında birikebilir [3].

Kullanım amaçlarından dolayı boyar maddeler biyobozunma hızı düşük ve çevresel koşullara dirençli yapıdadır. Boya içeren atıksuların çevreye bırakılmadan önce arıtılması zorunludur. Katyonik boyalar, koagülasyon, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, membranla ayırma ve biyolojik arıtım yöntemleri gibi konvensiyonel arıtım yöntemleri ile tamamen uzaklaştırılamamaktadır [4]. Ayrıca boya

bozunması sonucu ortaya çıkan ikincil bileşenlerin toksik etkisi çevre için risk oluşturmaktadır. Boyar madde içeren atıksu arıtımında kurulum maliyeti, tasarım basitliği, işletim kolaylığı ve toksik maddelere duyarlılığının olmaması, diğer giderim işlemlerine göre önemli avantajları olan adsorpsiyon işleminde genellikle yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip aktif karbon gibi adsorbentler kullanılmaktadır [5,6]. Kolay ve bol bulunabilen biyosorbentlerle bu tür atıkların giderimi düşük maliyeti ve uygulama kolaylığı açısından aktif karbonlara önemli bir alternatiftir.

Çam kozalağı dünyada çok büyük miktarlarda üretilen ormansal bir yan üründür. Odunsu yapısından dolayı yakıt olarak kullanılan çam kozalağının önemli bir endüstriyel kullanımı yoktur. Önemli miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren çam kozalağı poröz yapısı sulu ortamlardan organik maddelerin adsorpsiyonu için uygun bir adsorbenttir [7,8]. Ham ve farklı yöntemlerle modifiye edilmiş çam kozalağı ile sulu ortamlarda kirleticilerinin giderilmesi amacıyla yapılmış bazı çalışmalar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 . Ham ve modifiye çam kozalağıyla yapılmış çalışmalar.

Adsorbent	Adsorban	Ads kap.(mg/g)	Kaynak
Ham çam kozalağı	Kongo Kırmızısı	32.6	[1]
Asitle modifiye Çam kozalağı	Kongo Kırmızısı	40.2	[1]
Çam kozalağı	Asit Sarı 36	100.0	[7]
Çam kozalağı	Bakır iyonu	38.5	[9]
Çam kozalağı	Asit Siyah 26	62.9	[2]
	Asit yeşil 25	43.3	
	Asit Mavi 7	37.4	
Çam kozalağı	Metilen mavisi	109.9	[4]
Sitrik asitle modifiye çam kozalağı	Toplam sertlik(mgCaCO ₃ /g)	62.0	[8]
Ham çam kozalağı	Toplam sertlik(mgCaCO ₃ /g)	8.50	[8]

Doğal materyallerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesiyle boya giderme veriminin artırılması ve sorbent ile hedeflenen molekül arasındaki etkileşimi oluşturarak seçiciliği artırılması amaçlanmaktadır. Ayrıca rejenere edilerek sorbentlerin tekrar kullanılabilmesi gibi avantajlarından dolayı son yıllarda üzerinde araştırmaların olduğu bir alandır. Özellikle

tarımsal atıkların yüzey modifikasyonu ile ucuz ve çevre dostu iyon değiştirici madde elde etmeye yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Şeker pancarı küspesi [10], limon kabukları [11], çimen [12], kâğıt atıkları[13] gibi selüloz esaslı atıkların sitrik asit ile muamelesi sonucu elde edilen materyaller metal iyonu giderilmesi amacıyla incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda poli asitlerle (sitrik, tartarik, fosforik asit vb) tarımsal atıkların ılımlı sıcaklıklarda muamelesi ile metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin artırıldığı ifade edilmiştir [8].

Adsorpsiyon işlemlerinde etkin parametrelerin giderim yüzdesine etkisi ve maksimum giderimin olduğu şartlar genellikle klasik deney planlama ile yapılmaktadır. Bu yöntemde bir değişken incelenirken diğer tüm değişkenler sabit tutularak en yüksek giderimin olduğu şartlar sıra ile belirlenerek yapılmaktadır. Klasik deneysel çalışmalarda çok sayıda deney yapılmakla birlikte birbirini etkileyen değişkenlerin etkileri dikkate alınmayarak gerçek bir optimizasyon yapmak güçtür. Deneysel tasarım yöntemleri kullanarak çok daha az sayıda deney ile incelen proses hakkında çok daha fazla bilgi elde etme imkanı sağlayan deneysel tasarım yöntemleri yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Deneysel tasarım yöntemleri ile istatistiksel değerlendirmelerle birleştirilerek sonuç değişkeni ile bağımsız değişkenler arasında model ifadeler oluşturulabilmektedir. Elde edilen model ifadenin çözümü ile maksimum sonuç değişkeni için bağımsız değişkenlerin değerleri bulunabileceği gibi farklı bağımsız deney şartlarında ulaşılabilecek sonuç değişkeni model ifade yardımıyla incelenen aralıkta belirlenme imkânı da bulunmaktadır [5].

Bu çalışmada ligno-selülozik bir materyal olan çam kozalağından uygulanan bir sitrik asit modifikasyonu işlemi sonucunda katyonik bir reçinenin elde edilmesi ve elde edilen bu reçinenin sulu ortamdan BB3 boyar maddesinin giderilmesinde kullanılması araştırılmıştır. Çalışmada çam kozalağının reçineye dönüştürülmesi için modifikasyon malzemesi olarak çapraz bağ oluşturma eğilimi yüksek olan sitrik asitten faydalanılmıştır. Boyar madde gideriminde etkin olan başlangıç pH'sı, temas süresi ve boyar madde konsantrasyonu Merkez Kompozit Dizayn (MKD) yöntemine göre

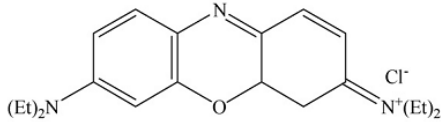
incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizması çeşitli kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Deneylerde kullanılan çam kozalağı Fırat üniversitesi arazisinde yer alan çam ormanından toplanarak temin edildi. Temin edilen kozalakların pul kısmı eksen kısmından ayrıldıktan sonra, bir blender ve bilyalı değirmen yardımıyla öğütüldü ve bir seri elekten geçirilerek elendi. Hazırlanan farklı boyut fraksiyonlarındaki çam kozalağı örnekleri, üç defa ağırlığının 20 katı oranında destile suyla yıkandı. Daha sonra 50 °C'deki etüvde bekletilerek yaklaşık 24 saat kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan -16 +30 mesh fraksiyonundaki çam kozalağı örnekleri, çalışma boyunca kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi.

Adsorpsiyon giderme verimi araştırılan model boya olarak Basic Blue 3 (BB3) bir tekstil firmasından temin edilmiş ve denemelerde saflaştırılmadan kullanılmıştır (Şekil1). Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.



Şekil 1. Bazik Blue 3 (C.I. = 51004) boyasının kimyasal yapısı.

2.2. Çam kozalağının modifikasyonu

Çam kozalağının modifikasyonu için Marshall vd. tarafından gerçekleştirilmiş olan iki basamaklı yöntem kullanıldı [14]. 10 g çam kozalağı 400 ml (0.1 N) NaOH çözeltisi ile mekanik karıştırıcıda 1 saat süreyle karıştırıldı. Süzülerek ayrıldıktan sonra destile suyla pH değişimi olmayıncaya kadar (pH~ 8) yıkama işlemi sürdürüldü. Yıkamış ürün, 50 °C'deki etüvde yaklaşık 24 saat süreyle kurutuldu. Daha sonra saponifiye kozalak örnekleri, sitrik asit çözeltisiyle esterleştirme işlemine tabi tutuldu. Bu amaçla örnekler, bir cam tepside ağırlıklarının 7 katı oranında 0.6 M sitrik asit (C₆H₈O₇.H₂O) çözeltisiyle karıştırıldı. Katı madde çözeltiyi emdikten sonra, karışım 50 °C'deki etüvde 24 saat süreyle bekletildi. Daha sonra bünyedeki su ile

esterleşmeden oluşan suyun giderilmesi için 120 °C'deki etüvde 90 dakika süreyle ısıtıldı. Elde edilen bu materyal, yıkama suyunda sitrik asit kalmayıncaya kadar her seferinde ağırlığının 40 katı oranında destile su ile 1 saat süreyle çalkalandı ve bu sürenin sonunda süzüntüler uzaklaştırıldı. Yıkama suyunda sitrik asit olup olmadığını belirlemek amacı ile 10 mL yıkama suyuna 10 mL 0.1 M Pb(NO₃)₂ çözeltisinden ilave edildi ve çökme (kurşun sitrat çökeleği) olup olmadığı gözlemlendi. Çökmenin gözlenmediği yıkama kademesinde, artık yıkama suyuna sitrik asidin geçmediğine karar verilip yıkama işlemine son verildi. Yıkamış bu ürün ince tabaka halinde serilerek 50 °C'deki etüvde yaklaşık 24 saat kurutuldu.

2.3. Adsorpsiyon deneyleri

Katyonik iyon değiştirici (2 g/l) ile BB3 sorpsiyonu kesikli olarak erlenlerde incelendi. Hazırlanan stok boya çözeltisi (1000 ppm) 0.1 M NaOH ve 0.1 M H₂SO₄ çözeltileriyle istenilen pH değerlerine ayarlandı. Deneyler 250 ml erlen mayerlerde 50 ml çalışma hacmiyle çalkalamalı su banyosunda 200 dev/dak çalkalama hızında 25°C'de yapılmıştır. Santrifüjle ayrımı yapıldıktan sonra sulu ortamda boya konsantrasyonu (λ_{maks}=654 nm) spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Eşitlik 1'de verilen ifadeyle giderim yüzdesi hesaplanmıştır. Tüm deneyler paralel üç numuneyle çalışıldı % 5'ten fazla sapan deneyler tekrar edildi.

$$\% \text{Giderme} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Eşitlikte tanımlanan C₀, başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l), C_t ise herhangi bir anda ortamda kalan boya konsantrasyonudur.

2.4. Deneysel tasarım

Deneysel tasarım proses çıktısı ile prosesi etkileyen değişkenler arasında matematiksel ilişki kurmak için geliştirilmiş istatistiksel araçlar ve tekniklerin bir toplamı olarak özetlenebilir [15]. Elde edilen model ifade yardımıyla proses değişkenlerinin optimizasyonu yapılabileceği gibi birbirleriyle olan etkileşimleri de tanımlanabilir.

Planlan deneysel çalışma incelenen bağımsız değişkenlerin etkileşiminin de tanımlanmasına imkân veren MKD kullanılmıştır. İyon değiştirici

materyal üzerine bazik boyanın adsorpsiyonunda en etkin olacak 3 bağımsız değişkenlerin (başlangıç pH'sı, boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi) beş noktayla tanımlanmış değerleri Tablo 2'de görülmektedir. Deneysel sonuçlar çoklu regreasyon işlemiyle model denklemlerine uygunluğu incelenmiştir. Deneysel tasarım ve istatistiksel analizler Design Expert 8.0 (State Ease) yazılımı yardımıyla yapılmıştır.

Tablo 2. İncelenen bağımsız parametreler ve incelenen değer aralıkları

Kod Değişkenler	-α	-1	0	+1	+α
X ₁ Başlangıç pH'sı	5.3	6.0	7.0	8.0	8.7
X ₂ Temas süresi, (dak)	158	240	360	480	561.7
X ₃ Boya Kons, (ppm)	15.9	50	100	150	184

2.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması kesikli olarak yapılan deney sonuçları birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik modellerine uyarlanarak incelenmiştir. Yalancı birinci merteye lineer model ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Denklemden q_e , q_t sırasıyla denge halinde ve herhangi bir anda tutulan edilen boyar madde miktarını (mg/g) temsil etmektedir. k_1 (dak⁻¹) birinci merteye hız sabiti $\log(q_e - q_t)$ ye karşı zamana karşı çizilen grafik yardımıyla bulundu.

Yalancı ikinci mertebenin lineerleştirilmiş model ifadesi eşitlik 3 te verilmiştir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Eşitlik 3 te tanımlanan k_2 (g/mg.dak) yalancı ikinci merteye hız sabitidir ve t/q_t 'ye karşı zaman grafiği yardımıyla bulundu.

2.6. Adsorpsiyon mekanizması

Por difüzyon modeli sorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Weber ve Morise (1963) göre adsorpsiyon prosesinin çoğunda uzaklaştırma zamandan ziyade $t^{1/2}$ ile orantılıdır [16]. Önerilen model ifade eşitlik 4 de verilmiştir.

$$q_t = k_{int} t^{0.5} + I \quad (4)$$

q_t , t anında adsorplanan miktarı, $t^{0.5}$ zamanın karekökü, k_{int} (mg/g.dak^{0.5}) ise tanecik içi difüzyon hız sabitini tanımlamaktadır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada çam kozalağının iyon değişim kapasitesini artırma amacıyla çapraz bağ oluşturucu olarak sitrik asit kullanılmıştır. Altundoğan vd tarafından hazırlanan iyon değiştiricinin ham çam kozalağına göre bakır adsorpsiyon kapasitesi 2,2 kat arttığı görülmektedir [8]. İyon değiştirici üzerindeki aktif bölgelere BB3 boyar maddesinin tutunması işleminde etkin olduğu düşünülen başlangıç pH'sı, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu değişkenlerinin incelenen aralıklar ve deney sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Design expert 8.0 yazılımı yardımıyla Tablo 3'de tanımlanan merkez kompozit tasarımına göre bağımsız parametrelerin gerçek değerleriyle sonuç değişkeni arasında eşitlik 3'te verilen ikinci derece model denklemi elde edilmiştir. Önerilen modelin regresyon katsayısının (R^2) 0.93 olduğu belirlenmiş ve model denklemin incelenen aralıkta sorpsiyon deney sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Düşük varyans katsayısının (CV=4.7) deneyin güvenilirliğin yeterli olduğunu göstermektedir. Tablo 4'de ikinci dereceden denklemin ANOVA sonuçlarına göre *Prop-F* değeri 0.05'ten küçük olan ifadeler sonuç üzerine etkin, 0.1'den büyük olanlar ise model için önemsiz olan terimlerdir. ANOVA analiz sonuçlarına göre incelenen parametrelerden temas süresi ve boya konsantrasyonunun lineer, başlangıç pH'sı ve başlangıç boya konsantrasyonu üstel olarak sorpsiyon verimini etkilediği görülmektedir. Sorpsiyon işleminde beklendiği gibi incelenen aralıktaki başlangıç pH'sı ve boyar madde konsantrasyonunda ki küçük değişimler boya giderim yüzdesini önemli oranda değiştirebilmektedir.

Tablo 3. MKD da incelenen bağımsız parametreler ve incelen değer aralıkları

Den. No	Baş. pH	Temas Sür. (dak.)	Baş. Kons (ppm)	Boya Gid. %
1	6.00	240.00	50.00	83.42
2	8.00	240.00	50.00	84.93
3	6.00	480.00	50.00	90.26
4	8.00	480.00	50.00	91.46
5	6.00	240.00	150.00	56.47
6	8.00	240.00	150.00	57.99
7	6.00	480.00	150.00	69.82
8	8.00	480.00	150.00	73.26
9	5.32	360.00	100.00	75.42
10	8.68	360.00	100.00	82.52
11	7.00	158.18	100.00	71.58
12	7.00	561.82	100.00	86.30
13	7.00	360.00	15.91	100.00
14	7.00	360.00	184.09	72.50
15	7.00	360.00	100.00	82.96
16	7.00	360.00	100.00	82.17
17	7.00	360.00	100.00	83.00
18	7.00	360.00	100.00	81.33
19	7.00	360.00	100.00	82.81
20	7.00	360.00	100.00	82.42

$$\text{Sorpsiyon Verimi (\%)} = 88.12 + 1.53 * \text{pH} + 5.21 * t - 10.84 * C + 0.21 * \text{pH} * t + 0.30 * \text{pH} * C + 2.04 * t * C - 2.52 * \text{pH}^2 - 2.53 * t^2 + 0.22 * C^2 \quad (5)$$

3 boyutlu grafiklerden bağımsız değişkenlerin eş zamanlı etkilerinin sorpsiyon üzerine etkileri görülebilmektedir. İncelenen 3 bağımsız değişken arasında etkileşimin önemli olmadığı hem ANOVA tablosundan hem de grafiklerden görülmektedir. Şekil 2'den görüldüğü gibi 3 boyutlu grafiklerden sorpsiyon veriminin en yüksek olduğu başlangıç pH değerinin 7.50 civarındadır. Boya konsantrasyonundaki artış boya giderme veriminde azalmaya neden olmaktadır.

Tablo 4. İkinci dereceden cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları

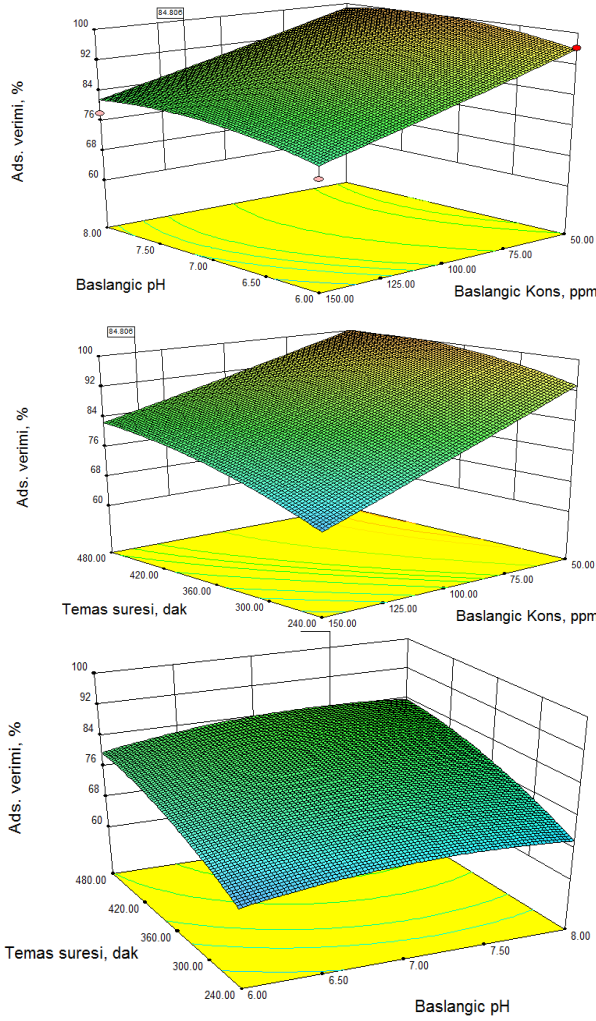
Kaynak	Karelerin Top.	Karelerin Ort.	F değeri	Prob > F
Model				<
X ₁ , pH	2215.45	246.161	15.474	0.0001
X ₂ , t	32.008	32.008	2.012	0.1865
X ₃ , C	370.918	370.918	23.317	0.0007
X ₁ X ₂	1604.26	1604.26	100.84	<
X ₁ X ₃	0.367	0.367	0.023	0.8824
X ₂ X ₃	0.728	0.728	0.046	0.8349
X ₁ ²	33.148	33.148	2.084	0.1795
X ₂ ²	91.498	91.498	5.752	0.0374
X ₃ ²	92.358	92.358	5.806	0.0367
	0.717	0.717	0.045	0.8362

$$R^2=0.39, CV=4.7.$$

Düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında dengelenme süresi yüksek boya konsantrasyonlarına göre daha erken bir sürede gerçekleşmekte ve zamanla giderim verimindeki artış düşmektedir (Şekil2). Model denklemin maksimum sorpsiyon verim değerini verdiği noktalar Design Expert programı yardımıyla belirlenmiştir. Bu noktalar boya konsantrasyonunun minimum, temas süresinin maksimum olduğu noktalara yakın iken başlangıç pH'sının 7,50 olarak bulunmuştur. Elde edilen model denklem yardımıyla farklı bağımsız değişkenlerde elde edilebilecek sorpsiyon veriminin tayininde veya istenilen bir giderim değeri için bağımsız değerlerin belirlenmesinde %7 lik bir hata ile uygulanabileceği ANOVA sonuçlarına göre görülmektedir.

Modifiye çam kozalağına bazik boyanın sorpsiyon işlemine kinetiğin ve mekanizmanın belirlenmesi amacıyla yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Deneysel sorpsiyon yoğunluğu ve model eşitliklerin lineerleştirilmiş formlarının grafikleri ve kinetik verileri Şekil 3 ve Tablo 5 de verilmiştir. BB3 boyar maddesi adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model regresyon katsayısı incelendiğinde, yalancı ikinci merteye kinetik modelin daha uygun olduğu görülmektedir. İkinci merteye modelden hesaplanan sorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel olarak bulunan değerlerle uyum içindedir. Birinci merteye kinetik modelden elde edilen sorpsiyon kapasite değerlerinin, deneysel olarak elde edilen sorpsiyon kapasite

değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 4’de ikinci mertebe hız sabitinin artan boyar madde konsantrasyonu ile azaldığı gözlenmektedir. Bu durum için düşük boya konsantrasyonlarında sorbentte bulunan aktif bölgelere BB3 bağlanmasında daha düşük bir rekabet içinde olduğu söylenebilir.



Şekil 2 (a) Başlangıç boya konsantrasyonu ve başlangıç pH’sının boya giderimine etkisi, (b) Başlangıç boya konsantrasyonu ve Temas süresinin boya giderimine etkisi, (c) Başlangıç pH’sı ve temas süresinin boya giderimine etkisi

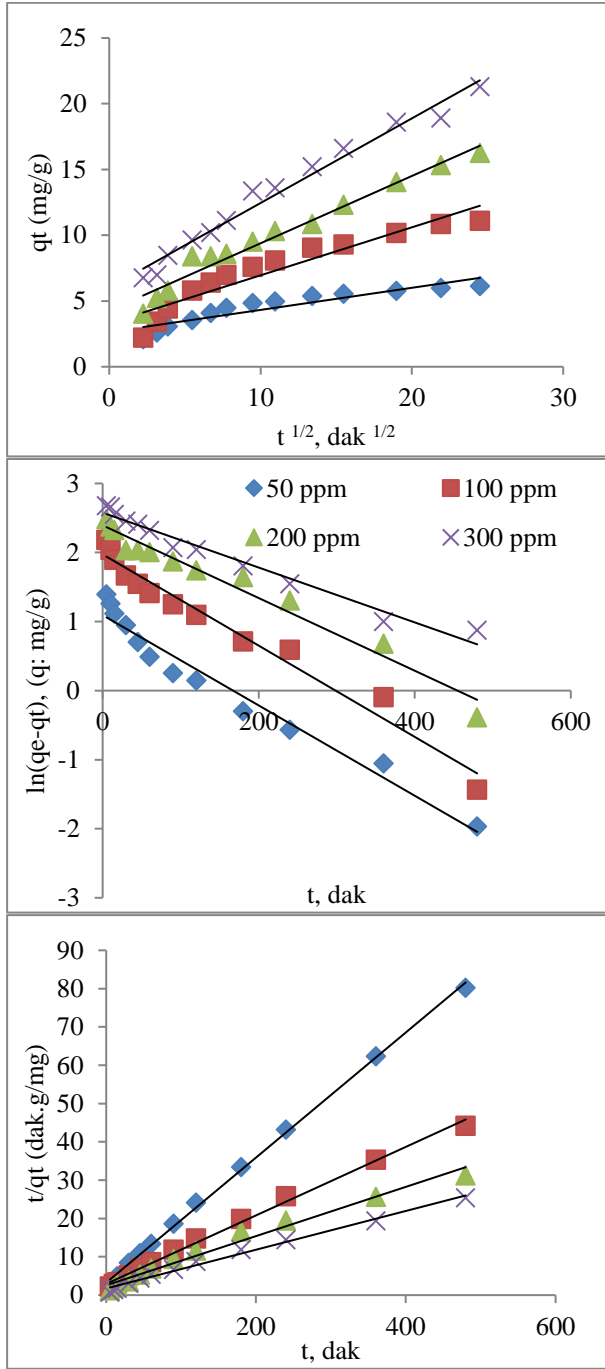
Sorpsiyon prosesinin tasarımı ve kontrolünde mekanizmanın bilinmesi önemlidir. Mekanizma, yığın akımdan sorbent yüzeyine boyanın taşınması, boyanın sınır tabakadan sorbent yüzeyine difüzyonu, aktif yüzey bölgelerinde boyanın tutunması ve daha iç yüzeylere boyar maddenin tanecik içi taşınım olmak üzere dört

adımlı olarak tanımlanabilir [1]. Toplam adsorpsiyon hızı bu mekanizmalardan en düşük olana göre yürür. En yavaş olan bu basamaklar genellikle ya film difüzyonu veya por difüzyonudur. BB3 boyar maddesinin modifiye çam kozalağına sorpsiyonu verilerine uyarlanan por difüzyon modeli yüksek regreasyon katsayısına sahiptir. Kısmen büyük tanecik boyutuna sahip modifiye sorbentte bu tanecik içi taşınımın etkin olması beklenen bir durumdur. Buna göre kinetik olarak yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyonun etkin olduğu ifade edilebilir.

Tablo 5. Modifiye çam kozalağıyla BB3 boyarmaddesinin giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı başlangıç boya madde konsantrasyonlarında kinetik model sabitleri

Kinetik model	Sabit	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm
Birinci mertebe	R^2	0.963	0.969	0.966	0.969
	k_1 , 1/dak	0.0065	0.0066	0.0053	0.004
Lagergren	q_e , mg/g	2.984	7.194	10.952	13.153
	R^2	0.998	0.985	0.979	0.990
Yalancı ikinci mertebe	k_2	0.0082	0.0027	0.0016	0.0015
	q_e , mg/g	6.124	11.186	15.576	19.762
Por difüzyonu	R^2	0.854	0.897	0.967	0.978
	k_{int} , mg/g.dak ^{1/2}	0.1682	0.3649	0.5118	0.6435
Deneysel	q_e , mg/g	6.217	11.097	16.271	21.313

Sorpsiyon prosesi basitliği, esnekliği ve atık çamur oluşturmaması gibi özelliklerinden dolayı atıksulardan renk giderme amacıyla en etkin yöntemlerden biridir. Yapılan çalışmada iyon değiştirici kapasitesinin artırılmış doğal bir materyalin BB3 gideriminde kullanılacağı görülmüştür. Ayrıca deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak farklı şartlarda giderim verimi değerini açıklayan ikinci derece bir matematiksel eşitlik elde edilmiştir. Boya konsantrasyonundaki azalma ve temas süresindeki artışın boya giderimine etkisi matematiksel olarak tanımlanmıştır. En uygun başlangıç pH’sı olarak 7.50 belirlenmiştir. Sorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebe kinetik modelle uyumlu olduğu görülmüştür. Tanecik içi taşınımın etkin olduğu por içi difüzyon modeliyle ortaya konulmuştur. Sorbentin tekrar kullanımı ve iyon değişim kapasitesinin artırılmasıyla iyon değiştirici reçinelerin bu tür kirleticilerin gideriminde daha avantajlı olacaktır.



Şekil 3 (a) 1. Mertebe kinetik model grafiği, (b) Yalancı 2.mertebe model grafiği, (c) Por difüzyon model grafiği

5. Kaynaklar

1. Dawood S, Sen T.K. (2013), Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Research*, **46**: 1933-1946.

2. Mahmood N,M, Hayati B., Arami M, Lan C. (2011) Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* **268**: 117–125.
3. Bayramoglu G., Altintas B., Arica M. Y. (2009), Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal* **152**(2–3): 339–346.
4. Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M. (2011) Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water Air Soil Pollut.* **218**: 499-515.
5. Tanyıldızı M.Ş. (2011) Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull, *Chem. Eng. J.I.*, **168**: 3, 1234-1240.
6. Yao, Z. L., Wang, J., & Qi. (2009) Biosorption of methylene blue from aqueous solution using a bioenergy forest waste: *Xanthoceras sorbifolia* seed coat. *Clean*, **37**(8); 642–648.
7. Mohammadi A.S, Sardara M, Mohammadib A, Azimia F, Nurieh N. (2013) Equilibrium and Kinetic Studies on the Adsorption of Acid Yellow 36 Dye by Pinecone, *Archives of Hygiene Sciences* **2**(4):158-164.
8. Altundogan H S., Topdemir A, Çakmak M., Bahar N. (2016) Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **58**: 219–225.
9. Adeyemo A.O., Adebawale K.O., Olu-Owolabi B.I. (2014) Adsorption of Copper by Raw Pinecone , *American Chemical Science Journal* **4**(6): 992-1000.
10. Altundogan HS, Arslan NE, Tümen F. (2007) Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *J Hazard Mater*, **149**:432–9.
11. Arslanoglu H, Altundogan HS, Tümen F. (2008) Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals. *Bioresour Technol*, **99**: 2699– 705.
12. Arslanoglu H, Altundogan HS, Tümen F. (2009) Heavy metals binding properties of esterified lemon. *J Hazard Mater*, **164**:1406–13.
13. Pitsari S, Tsoufakis E, Loizidou M. Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid, *Chem Eng J* 2013;223, 18-30
14. Marshall E.E., Wartell L. E., Boler D.E., Johns M.M., Toles C.A. (1999) Enhanced Metal Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid, *Bioresource Technol.*, **69**, 236-268.

Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Çam Kozalağıyla Katyonik Boya Giderimi

15. Dronnet V.M., Renard C.M.G.C., Axelos M.A.V., Thibault, J.-F. (1996) Characterization and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar beet pectins, Carbohyd. Polym. 30 253–263.
16. Weber, W. J.; Morris, J. C. J. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution Sanit Eng Div, **89**, 31.