

## Çam Kozalağıyla Bazik Mavi 3 Adsorpsiyonu

M. Şaban TANYILDIZI, M. Ali UYGUT\*

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü, 23119, Elazığ

\*muygut@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 22.02.2016; Kabul/Accepted: 17.06.2016)

### Özet

Çalışmada çam kozalakları kullanarak Basic Blue 3 boyar maddesinin adsorpsiyonunun matematiksel olarak tanımlayan bir eşitlik elde edildi. İncelenen bağımsız parametreler olarak başlangıç pH'sı (3.6-10.4), temas süresi (117-722 dak) ve başlangıç boya konsantrasyonu (16-184 mg/l) ve kesikli adsorpsiyon işlemi sonucunda incelenen sonuç parametresi olarak adsorpsiyon kapasitesi seçildi. Elde edilen model ifadenin istatistiksel analizleri yapıldı. Önerilen ikinci derece quadratik denklemin adsorpsiyon prosesinin tanımlanmasında kullanılabilceği belirlendi. Model ifadenin optimizasyonu ile, başlangıç boya konsantrasyonunun ve temas süresinin maksimum değerlerine yakın (150 ppm, 600 dak) noktalarda, en uygun başlangıç pH'sı 9.0 olarak belirlendi. Adsorpsiyon datası farklı kinetik modellere uygulanarak, incelenen tüm konsantrasyon aralıklarında, en uygun kinetik modelin birinci mertebe model olduğu belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Bazik Mavi 3, CYY, Modelleme

## Adsorption of Basic Blue 3 by Raw Pinecone

### Abstract

In this study, a mathematical equation was obtained for adsorption of Basic Blue 3 dye by using pine cone powder. Initial pH (3.6-10), contact time (117-722 min), initial dye concentration (16-184 mg/l) was selected as independent variables. The result was selected adsorption capacity in batch experiments. It was found that, the quadratic equation was described for adsorption process according to statically analysis. The result of optimization of the model equation was found as 150 mg/l, 600 min, 9.0 for initial dye concentration, contact time and initial pH, respectively. The kinetic dye sorption process fit a first order kinetic model.

**Keywords:** Adsorption, Basic Blue 3, RSM, Modelling.

### 1. Giriş

Boyalar tekstil, gazete, kauçuk, plastik, kozmetik ve gıda endüstrisi gibi birçok farklı endüstri kolunda giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda 10000 den fazla tür boyanın kullanıldığı belirtilmektedir [1]. Bu endüstrilerin atık suları önemli miktarda boyar madde içermektedirler. Renk yoğunluğunun fazla olması ve su ortamlarında ciddi kirlilik oluşturan reaktif kimyasal maddelerin kirletici özelliklerinden dolayı arıtılması zorunludur. Bu tür atıkların atıldığı ortamlarda oluşturduğu renk kirliliği oluşturması yanında parçalanma ürünlerinin suda yaşayan canlılara toksik, kansorejenik ve mutajenik etkilerinden dolayı atık sularda bulunması istenmemektedir [3,4]. Bu tür atıklar içerisinde bazik boyalar en toksik atıklar arasında

sayılmaktadır [5]. EPA ve OECD ye göre fikse olmayan bazik boyaların % 1 ile % 2-3 atık sulara deşarj edilmektedir [6].

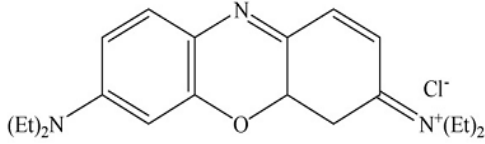
Membranla ayırma, kimyasal çöktürme, oksidasyon, iyon değiştirme, flotasyon, flokülasyon, oksidasyon ve biyolojik arıtım gibi uzaklaştırma yöntemleri arasında adsorpsiyon uygulama kolaylığı, maliyeti açısından öne çıkmaktadır. Fiziksel ve kimyasal prensiplere dayanan adsorpsiyon atık sulardan renk giderimi açısından et etkin yöntem olarak tanımlanmaktadır. Genellikle adsorbent olarak büyük yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar tercih edilmesine rağmen bunların üretim maliyetleri yüksektir. Son yıllarda sulu ortamlardan boya giderilmesi amacıyla tarımsal artıkların adsorbent olarak kullanılması üzerine birçok araştırma yapılmıştır [7, 8].

Çam kozalağı ormanlarda büyük miktarlarda atık olarak bulunmaktadır. Bileşimi esas olarak lignin, selüloz, hemiselüloz, reçine ve tanenden oluşan çam kozalağı ucuz ve bol bulunabilen bir orman ürünüdür [9]. Bu çalışmada çam kozalağına bazik mavi boyar maddesinin adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesiyle etkin olan parametreler arasında matematiksel bir model, Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) yardımıyla elde edildi ve maksimum giderim şartları belirlendi. BB3'ün adsorpsiyon mekanizması, zamana bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon datası farklı kinetik modellere uygulanarak incelendi.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Adsorbent ve adsorban

Adsorpsiyon kapasitesi araştırılan model boya olarak Basic Blue 3 (BB3) yerel bir tekstil firmasından temin edildi ve bu boya denemelerde saflaştırılmadan kullanıldı (Şekil 1). Hazırlanan stok çözelti (1000 ppm) 0.1 M NaOH ve 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileriyle istenilen pH değerlerine ayarlandı.



Şekil 1. Bazik Blue 3 (C.I. = 51004) boyasının kimyasal yapısı [10].

Adsorbent olarak kullanılan çam kozalağı (*Pinus nigra*) Fırat Üniversitesi kampüs alanından toplandıktan sonra yıkanıp kurutuldu. Çam kozalakları bir blender yardımıyla parçalandıktan sonra farklı partikül fraksiyonları standart bir elek serisinden elenerek elde edildi. Deneylerde kullanılan -30 +50 mesh fraksiyonu 50°C'de 24 saat kurutulduktan sonra kapalı kaplarda muhafaza edildi.

### 2.2. Adsorpsiyon deneyleri

Deneyler ağzı kauçuk tıpayla kapalı 250 ml'lik erlenmayerlerde, 50 ml çalışma hacmiyle çalkalamalı su banyosunda 25°C'de 200 rpm hızda çalkalanarak yapıldı. Çalkalama deneyleri sonunda katı adsorbent, bir santrifüj yardımıyla

(Nüve) ayrıldıktan sonra sıvıda boyar madde konsantrasyonu spektrofotometrik olarak (Shimadzu UV-1650) ( $\lambda_{maks}=654$  nm ) tayin edildi. Tüm deneyler paralel üç numuneyle gerçekleştirildi ve deney sonuçları % 5'ten fazla sapan deneyler tekrar edildi. Sonuç parametresi olarak seçilen adsorpsiyon kapasitesi ( $q_t$ , mg boya/g $\times$  adsorbent) eşitlik 1 kullanılarak hesaplandı.

$$q\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{(C_o - C_t)}{m} V \quad (1)$$

Eşitlikte C<sub>o</sub>, C<sub>t</sub> boyar maddenin başlangıçtaki ve herhangi bir andaki konsantrasyonunu, m adsorbentın kütlesini, V ise sıvı ortam hacmini temsil etmektedir.

### 2.3. Deneysel tasarım

Cevap yüzey yöntemi (CYY) tasarım değişkenleri ile cevap değişkeni arasında uygun fonksiyonel ilişkilerin kurulması amacıyla istatistiksel araçlar ve tekniklerin bir toplamı olarak özetlenebilir [11]. CYY ile giriş değişkenlerinin özel kombinasyonlarında elde edilen cevap değişkeni değerlerine dayalı uygun matematiksel model ifadeler elde edilebilmektedir.

Deneysel çalışma Merkez Kompozite Dizayn (MKD) kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesini etkileyen 3 önemli değişken (başlangıç pH'sı, boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi) yapılan ön denemeler sonucunda belirlenen değer aralığı beş noktayla tanımlanmış değerleri Tablo 1 de görülmektedir. Oluşturulan deneysel tasarım matrisi 2<sup>3</sup> faktöriyel nokta, 6 uç nokta ve 6 merkez noktadan oluşmaktadır. Elde edilen deneysel sonuçlar çoklu regreasyon işlemiyle model denklemlerine uygunluğu incelenmiştir. En uygun model denklem olarak genel formu Eşitlik 2'de verilen quadratik denklemle tanımlanmıştır.

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Denklemden  $\beta_0$  değeri sabit,  $\beta_i$  giriş değişkenlerinin lineer veya eğim değerlerini,  $\beta_{ii}$  değeri giriş değişkenlerinin quadratik etkisini ve  $\beta_{ij}$  değeri ise incelenen bağımsız değişkenlerin lineer etkileşimlerini tanımlayan sabitler olarak tanımlanmaktadır. Y ise sonuç değişkeni olarak

tanımlayan adsorpsiyon kapasitesini ( $q$ , mg boya/g $\times$  adsorbent) tanımlamaktadır. Son model ifadenin doğrulama deneyleri yapılarak test edilmiştir.

**Tablo 1.** İncelenen bağımsız parametreler ve incelen değer aralıkları

Kod Değişkenler	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
X <sub>1</sub> Başlangıç pH'sı	3,64	5,0	7,0	9,0	10,36
X <sub>2</sub> Temas süresi, (dak)	117	240	420	600	722,7
X <sub>3</sub> Boya Kons, (ppm)	15,91	50	100	150	184

## 2.4. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve partikül içi difüzyon modelleri kullanıldı. İncelenen modellerin lineerleştirilmiş formları Tablo2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** İncelenen model eşitliklerin lineer formları

1. merteye model	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Yalancı 2. merteye model	$\frac{q}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Por difüzyon modeli	$q = k_{int} t^{0.5} + C$

Modellerde  $q_e$ ,  $q_t$  sırasıyla dengede ve herhangi bir  $t$  anında birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarını (mg/g) tanımlamaktadır.  $k_1$  (dak<sup>-1</sup>),  $k_2$  (g/mg.dak), sırasıyla birinci ve yalancı ikinci merteye hız sabitini,  $k_{int}$  (mg/g.dak<sup>0.5</sup>) ise tanecik içi difüzyon hız sabitini tanımlamaktadır.

## 3. Sonuçlar

Adsorpsiyon üzerine etkin olan parametrelerin (başlangıç pH'sı, temas süresi, boya konsantrasyonu) incelenen değer aralığında MKD göre programın önermiş olduğu noktalar ve deneysel sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Model uyumluluğunu test eden istatistiksel veriler ise Tablo 4'de verilmiştir. Model uyumluluğu oldukça yüksek bulunmuştur. Eşitlik 3'te verilen model ifade cevap değişkenindeki değişikliği %97'sini açıklama yeteneğinde olduğunu göstermektedir. Varyans katsayısının küçük değeri (7,6) deneyin güvenilirliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

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

Deney No	Baş. pH X <sub>1</sub>	Temas Sür, (dak.) X <sub>2</sub>	Baş. Kons (ppm) X <sub>3</sub>	Ads. Kap. q (mg/g)
1	5,00	240,00	50,00	20,84
2	9,00	240,00	50,00	21,61
3	5,00	600,00	50,00	23,06
4	9,00	600,00	50,00	19,12
5	5,00	240,00	150,00	40,86
6	9,00	240,00	150,00	41,94
7	5,00	600,00	150,00	49,61
8	9,00	600,00	150,00	59,61
9	3,64	420,00	100,00	34,92
10	10,36	420,00	100,00	41,10
11	7,00	117,28	100,00	27,55
12	7,00	722,72	100,00	43,44
13	7,00	420,00	15,91	7,82
14	7,00	420,00	184,09	64,45
15	7,00	420,00	100,00	39,68
16	7,00	420,00	100,00	41,73
17	7,00	420,00	100,00	40,57
18	7,00	420,00	100,00	39,57
19	7,00	420,00	100,00	40,21
20	7,00	420,00	100,00	41,34

$$q \text{ (mg/g)} = 40.57 + 1.34 * X_1 + 3.87 * X_2 + 14.84 * X_3 + 1.78 * X_1 * X_3 + 3.34 * X_2 * X_3 - 1.25 * X_1^2 - 2.14 * X_2^2 - 1.91 * X_3^2 \quad (3)$$

**Tablo 4.** Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

Standart Sapma:	2,8	R <sup>2</sup> :	0,975
Ortalama:	36,95	Adj R <sup>2</sup> :	0,958
Varyans Katsayısı (C.V):	7,6	Pred R <sup>2</sup> :	0,870

Deneysel tasarımın önermiş olduğu deney planından elde edilen deney sonuçlarına göre programın önermiş olduğu quadratik denklemin ANOVA sonuçları Tablo 5'de verilmiştir. *Prob-F* değerinin 0.05'ten küçük değerlerine sahip durumların sonuç üzerine önemlidir. Buna göre temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunda ki değişimin lineer ve üssel etkisi sonuç üzerine önemlidir. Ayrıca temas süresi ile başlangıç boya

konsantrasyonunun incelen aralıklarda etkileşiminin önemli olduğu belirlenmiştir.

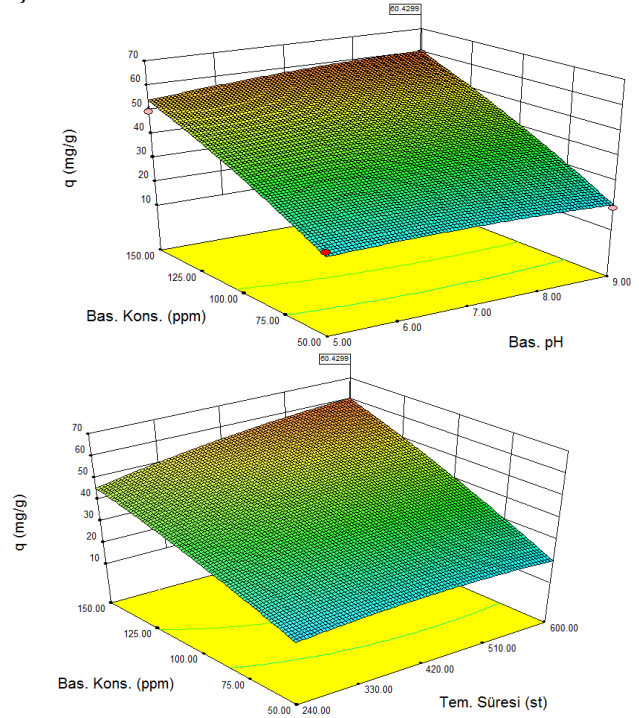
**Tablo 5.** Amilaz üretiminde ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin amilaz üretimi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Karelerin TOP.	Karelerin Ort.	F değeri	Prob > F
Model	3469,69	433,71	54,93	< 0,0001
X <sub>1</sub>	24,52	24,52	3,11	0,1057
X <sub>2</sub>	204,46	204,46	25,90	0,0004
X <sub>3</sub>	3006,78	3006,78	380,82	< 0,0001
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	25,38	25,38	3,21	0,1005
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	89,06	89,06	11,28	0,0064
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	22,53	22,53	2,85	0,1193
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	65,89	65,89	8,34	0,0147
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	52,78	52,78	6,68	0,0253

ANOVA analiz sonuçlarına göre incelenen parametrelerden temas süresi ve boya konsantrasyonunun lineer ve üstel olarak adsorpsiyon kapasitesini etkilediği, temas süresi ile boya konsantrasyonu arasındaki etkileşimin sonuç üzerine etkisinin önemli olduğu görülmektedir.

Çizilen 3 boyutlu grafiklerden bağımsız parametrelerin eş zamanlı etkilerinin adsorpsiyon kapasitesine etkileri görülmektedir (Şekil2a-b). Bu grafiklerden düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında başlangıç pH değerinin adsorpsiyona etkisi yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarına göre çok az olduğu görülmektedir. Benzer bir eğilimin temas süresi ile başlangıç boya konsantrasyonu arasında çizilen grafikte de görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesini değiştiren en önemli değişken olarak başlangıç boya konsantrasyonu ortam pH'sı görülmektedir. Yüksek boya konsantrasyonu birim adsorbent tarafından tutulan adsorban miktarını artırmaktadır. Azalan boya konsantrasyonu ile doymamış sorpsiyon bölgelerinden dolayı adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmektedir. Çam kozalağının yüzeyinde artan pH değeriyle yüklenen negatif yükler katyonik özellik gösteren boya madde adsorpsiyonunu artırmakta ancak bu artış yüksek pH değerlerinde kısmen azalmaktadır. Ortamda aşırı bulunan OH<sup>-</sup> iyonu adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerde boya madde ile bir rekabet oluşturmaktadır.

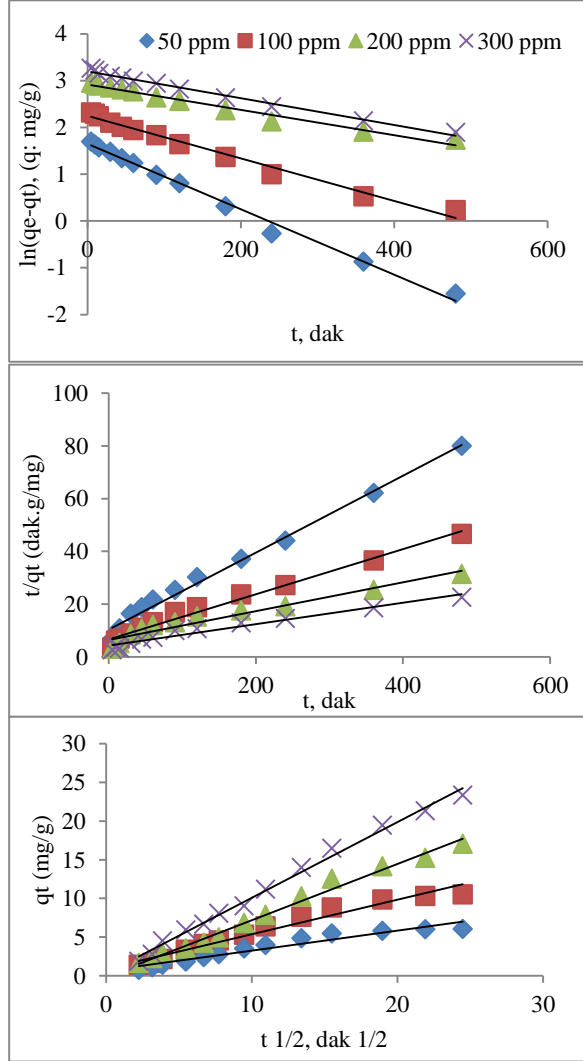
Elde edilen quadratik denklem Meyers ve Montgomery tarafından önerilen sayısal çözümleme yöntemiyle optimize edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren giriş değişkenlerinin değerleri program yardımıyla bulundu. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi başlangıç pH'sı 9.00, temas süresi 600 dak ve başlangıç konsantrasyonu 150 ppm olarak bulundu. Beklendiği gibi dengelenme süresinin uzun süreli olması ve başlangıç konsantrasyonundaki artış adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. İncelenen parametrelerin üst limit değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu görülmektedir. Deneysel değerlerle yüksek uyumluluk gösteren model denklem yardımıyla farklı boya madde konsantrasyonunda, ortam pH'sında ve sürelerde giderebilecek kirletici miktarının belirlenmesi açısından önemlidir.



**Şekil 2.** a) Başlangıç pH'sı ile Başlangıç boya konsantrasyonunun, b) Başlangıç konsantrasyonu ile temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Deneysel adsorpsiyon yoğunluğu ve lineerleştirilmiş formlarının grafikleri ve kinetik verileri Şekil 3 ve Tablo 6'da verilmiştir. BB3 boya maddesi adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model regresyon katsayısı incelendiğinde birinci mertebe kinetik modelden hesaplanan kinetik sabitlerin tüm konsantrasyonlarda daha

yüksek olduğu görüldü. Por difüzyon modelinde de yüksek konsantrasyonlarda belirlenen yüksek regresyon katsayısı konsantrasyondaki artışla por içi difüzyonun giderimde etkin olduğunu göstermektedir. Bu daha önce belirlenen MKD dizayndaki verilerle de uyum içerisindedir. Yüksek BB3 konsantrasyonlarında yalnızca ikinci mertebe modeldeki sapmalar görülmektedir.



Şekil 3 a: Birinci mertebe kinetik model grafiği, b: Yalancı ikinci mertebe model grafiği, c: Por difüzyon model grafiği.

Çam kozalağıyla bazı boyar madde gideriminin ortam pH'sı ve boyar madde konsantrasyonu ile önemli oranda etkilendiği görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde (9.0) maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

**Tablo 6.** Çam kozalağıyla BB3 boyarmaddesinin giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında kinetik model sabitleri

Kinetik model	Sabit	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm
Birinci mertebe	$R^2$	0,992	0,983	0,976	0,988
	$k_1$ , l/dak	0,007	0,0046	0,0027	0,0029
	$q_e$ , mg/g	5,219	9,467	18,48	24,44
Yalancı ikinci mertebe	$R^2$	0,992	0,983	0,945	0,959
	$k_2$	0,0021	0,0011	0,0005	0,0004
	$q_e$ , mg/g	6,86	11,7	18,28	24,69
Por difüzyonu	$R^2$	0,932	0,962	0,988	0,993
	$k_{int}$ , mg/g.dak <sup>1/2</sup>	0,2597	0,4448	0,726	0,979
Deneysel Değer	$q_e$ , mg/g	6,217	11,559	20,932	27,971

Birinci mertebe kinetik incelenen aralıklarda adsorpsiyon kinetiğini en iyi tanımlayan model denklem olarak belirlenmiştir. Mali bir değeri olmayan çam kozalağının çevre için zararlı boyar maddelerin sulu ortamda girilmesi amacıyla kullanılabilirliği görülmektedir. Ayrıca elde edilen quadratik matematiksel model ( $R^2 > 0.97$ ) yardımıyla kirleticinin farklı konsantrasyonunda boyar madde giderim miktarının hesaplanması mümkündür.

## 5. Kaynaklar

- Altinişik A., Gür E., Seki Y. (2010). A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye., *J. Hazard. Mater.*, **179**: 658–64.
- M. Muruganandham, M. Swaminathan (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process, *Dye. Pigment.*, **68**: 133–142.
- Suteu D., Zaharia C., Malutan T. (2011). Removal of orange 16 reactive dye from aqueous solutions by waste sunflower seed shells, *J. Serbian Chem. Soc.*, **76**: 607–624.
- 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.
- Marungrueng K., Pavasant, P., (2006), Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*, *J. Environ. Manage.* **78**: 268–274.

6. Hessel C., Allegre C., Maisseu M., Charbit F., Moulin P. (2007), Guidelines and legislation for dye house effluents, *J. Environ. Manage.* **83**: 171–180.
7. 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.
8. Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F. And Trouvé G. (2011), Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination*, **271**: 80–87.
9. Uçun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F. (2003), Biosorption of lead (II) from aqueous by cone biomass of *pinus sylvestris*. *Desalination* **154**: 233-238.
10. Crini, G., Gimbert F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Crini, N.M., Giorgi F., Badot, P.M. (2008), The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies, *J. Haz. Mat.*, **153**: 96-106.
11. Tanyıldızı M.S., Özer D., Elibol M. (2005), Optimization of  $\alpha$ -amylase production by *Bacillus* sp. using response surface methodology, *Process Biochem.*, **40**: 2291–2296.