



Doğal ve Asitle Aktive Edilmiş Siirt/Koçpınar Kili Kullanılarak Atık Sulardan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Uzaklaştırılması

Ali Rıza KUL¹ ve Veysel BENEK¹

How to cite: Kul, A. R., & Benek, V. (2022). Doğal ve asitle aktive edilmiş Siirt/Koçpınar kili kullanılarak atık sulardan malahit yeşili boyar maddesinin uzaklaştırılması. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(1), 41-56. <https://doi.org/10.33484/sinopfbid.1016061>

Araştırma Makalesi

Sorumlu Yazar
Veysel BENEK
vbenek@yahoo.com

Yazarlara ait ORCID
A.R.K: 0000-0001-9331-775X
V. B: 0000-0002-8523-6922

Received: 28.10.2021
Accepted: 28.02.2022

Öz

Bu çalışmada, genellikle akvaryumculukta, sıklıkla da pamuk ve elyaf gibi ürünlerin boyanmasında kullanılan toksik ve kanserojen bir boyar madde olan malahit yeşilinin atık sulardan Siirt/Koçpınar kili kullanılarak uzaklaştırılması incelenmiştir. Çalışmamızın ilk aşamasında adsorbent herhangi bir modifiyeye maruz bırakılmadan (K1) gerekli çalışmalarda kullanılmış, ardından aynı işlemler nitrik asit ile modifiye edilen adsorbent (K2) ile tekrar edilmiştir. Çalışmada başlangıç pH'nın (2.0 – 8.0 aralığı), adsorbent miktarının (0.05 g - 1 g aralığı), derişimin (50 ppm - 150 ppm aralığı), sıcaklığın (298 K - 323 K aralığı) ve temas süresinin (0 dk. - 120 dk. aralığı) etkinliği de araştırılmış ve elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, D-R izoterm modellerine uygulanmıştır. Çalışma sonucunda en iyi verim pH 5 başlangıç değeri ile 0.2 g adsorbent kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilmiş ve çalışma neticesinde de K1 adsorbenti için %63.05, K2 adsorbentin de %91.99 giderim sağlanmıştır. İzoterm hesaplamaları sonucunda Freundlich izoterm modeline ait korelasyon katsayısı tüm sıcaklıklarda 0.98'den büyük bulunmuştur. D-R izoterm modeli yardımıyla hesaplanan D-R adsorpsiyon serbest enerjisi ise her iki kil ve tüm sıcaklıklar için 8 kJ/mol değerinden küçük bulunmuştur. Termodinamik hesaplamalar yardımıyla bulunan Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden meydana geldiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, izoterm, karakterizasyon, malahit yeşili, termodinamik

Removal of Malachite Green Dye from Wastewater Using Natural and Activated Siirt/Koçpınar Clay

¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye

Abstract

In this research, the removal of malachite green, which is a toxic and carcinogenic dyestuff, which is often used in aquaria and in the dyeing of products such as cotton and fiber, from wastewater by using Siirt/Koçpınar clay was investigated. In the first stage of our study, the adsorbent was used without any modification (K1) in the necessary studies, then the same processes were repeated with the nitric acid modified adsorbent (K2). In the study, initial pH (2.0 – 8.0 range), adsorbent amount (0.05 g - 1 g range), concentration (50 ppm - 150 ppm range), temperature (298 K - 323 K range) and contact time (0 min. - 120 min interval) was also investigated and the data obtained were applied to Langmuir, Freundlich, DR isotherm models. As a result of the study, the best efficiency was obtained in the studies using 0.2 g adsorbent with the

Bu çalışma Creative Commons Attribution 4.0 International License ile lisanslanmıştır

initial value of pH 5, and as a result of the study, 63.05% for K1 adsorbent and 91.99% removal for K2 adsorbent were achieved. As a result of isotherm calculations, the correlation coefficient of the Freundlich isotherm model was found to be greater than 0.98 at all temperatures. The D-R adsorption free energy calculated with the help of the D-R isotherm model was found to be less than 8 kJ/mol for both clays and all temperatures. The negative Gibbs free energy values found as a result of thermodynamic calculations showed that the adsorption process occurred spontaneously.

Keywords: Adsorption, isotherm, characterization, malachite green, thermodynamics

Giriş

Canlıların su olmadan yaşamlarını devam ettirmeleri imkânsız olmasına rağmen [1], hayati öneme sahip içme sularının her geçen gün daha fazla kirletilmesi büyük bir problem olarak karşımızda durmaktadır. Bu durum tatlı su kaynaklarının da zamanla azalmasıyla, insanları temiz ve içilebilir su bulma yolunda yeni arayışlara yönlendirmiştir. Arayışlar neticesinde bilim insanları, kirli suların, özellikle endüstriyel atık sularının arıtılmasının iyi bir seçenek olarak değerlendirilebileceğini görmüşlerdir çünkü önceki yüzyılda dünya genelinde kişi başına düşen yıllık su miktarının %5.71'lik kısmını sadece endüstriyel atık suları oluşturmaktaydı [2]. Boyar maddeler; endüstride kumaş, pamuk ya da elyaf gibi malzemeleri renklendirmek amacıyla oldukça sık kullanılan, sentetik veya organik maddelerdir [3]. Dünyada her yıl yaklaşık 7×10^4 ton boyar maddenin üretildiği [4] ve bunun da neredeyse %54'lük kısmının tekstil endüstrisinde kullanıldığı tahmin edilmektedir [5]. Bu miktarın da %15-20'lik gibi önemli bir kısmı atık sulara aktarılmaktadır [4]. Katyonik boyar madde grubunda yer alan malahit yeşili (MY), endüstride boyama işlemlerinde oldukça fazla kullanılmakla [6] beraber balıklarda fungusit olarak da tercih edilmektedir. Fakat bu boyar maddenin, mikroorganizmalar tarafından zor parçalanıyor olması, sucul ve karasal canlılar için toksik özellik göstermesi [7], bazı çalışmalarda kanserojen etki göstermesi [8] nedeniyle atık sulardan uzaklaştırılması elzemdir. Uzaklaştırılma işlemlerinde birçok yöntem kullanılmakla beraber bilim insanları maliyet açısından diğer yöntemlere göre daha fazla avantaj sağlayan adsorpsiyonu [9] tercih etmektedirler. Adsorpsiyon; pomza [10], sediment [11], aktif karbon [12], kil [13] gibi gözenekli yapıların, çözeltildeki kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu çalışmamızda adsorbent olarak Siirt iline bağlı Koçpınar köyünden temin edilen kil kullanılmıştır. MY'nin uzaklaştırılması amacıyla öncelikle orijinal kil (K1, modifikasyona tabi tutulmamış) üzerinde çalışılmış, ardından aynı işlemler HNO_3 ile aktive edilen (K2, modifikasyona tabi tutulmuş) kil kullanılarak tekrar edilmiştir. İşlem boyunca diğer parametreler sabit tutularak; pH, adsorbent miktarı, temas süresi ve derişimin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Deneysel Çalışma

Kimyasallar

Çalışmada kullanılan malahit yeşili (C₅₂H₅₄N₄O₁₂) boyar maddesi, hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), nitrik asit (HNO₃) Sigma – Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasallar ve sorbentler analitik saflıkta olduğundan deneysel çalışmalarda saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

K1 ve K2 adsorbentlerinin fizikokimyasal özellikleri, literatürde [14] bildirilen yöntemler kullanılarak belirlendi. K1 ve K2 adsorbentlerinin yapısındaki fonksiyonel grupların tayin edilmesi amacıyla fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi (500 – 4500 cm⁻¹ aralığı) kullanıldı. Yüzeylerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss) cihazı ile belirlendi. Yüzey alanı ölçümü, Brunauer–Emmett–Teller (BET, Nova 2200e Quantachrome Instruments) cihazında gerçekleştirildi. Çözeltide kalan maddenin derişimi UV-Vis. spektrofotometresi (Pg instruments, T80+ için λ_{max}=617 nm'lik) kullanılarak belirlendi. Santrifüj işlemlerinde Nüve Nf 200 marka cihaz kullanıldı.

Deneylerde Kullanılan Cihazlar

pH metre (Selecta, pH-2005 pH meter), ısıtmalı su banyosu (Julabo, Model ED), manyetik karıştırıcı (Thermo Scientific, Telesystem 15.07 with Telemodul 15).

Doğal Adsorban ve Özellikleri

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan doğal kil, Siirt iline bağlı Koçpınar köyünün 3 km doğusunda yüzeyden yaklaşık 10 cm altından (adsorbentın kontaminasyonunu bertaraf etmek adına) alınmış ve bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla X-Işını Fraksiyonu (XRF) analizi yapılmıştır. XRF verileri incelendiğinde adsorpsiyon işleminde kullandığımız doğal adsorbentın saf olmadığı farklı kil mineralleri içerdiği görülmüştür. XRF analizi sonucunda doğal adsorbentini meydana getiren mineraller; kalsit, dolomit, kuvars, plajiyoklas, mika minerali, illit, kolorit, koalinit, paligorskit olduğu görülmüştür. XRF analizi sonucu Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Doğal Siirt/Koçpınar adsorbentinin XRF analizi (Bileşenlerin % değerleri)

A.Za	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
27.00	6.3	31.7	3.7	1.2	4.9	0.1	0.2	0.1	24.0	0.6

K1 Adsorbentinin Hazırlanması

Doğal kilden 10 g, öncelikle safsızlıkların giderilmesi için 1.7 L distile su ile 12 saat 150 rpm çalkalama hızında yıkandı. Ardından sıvı ve katı faz birbirinden ayrılınca kadar oda sıcaklığında bekletildi. Katı ve sıvı faz birbirinden ayrıldıktan sonra süzülen kil, bir hafta boyunca oda sıcaklığında kurumaya

bırakıldı. Kurutma işleminden sonra numuneler desikatörde, kullanıma hazırlanmak amacıyla saklandı [15].

K2 Adsorbentinin Hazırlanması

Asit ile aktivasyon işlemi, geri soğutucuya bırakılan 50 g K1 adsorbenti üzerine 5 N ve 250 mL HNO₃ konulmak suretiyle 105 °C sıcaklıkta 3 saat süre boyunca kaynatılarak yapılmıştır. Aktivasyondan sonra kil, distile su ile son pH değeri yaklaşık 6.80 oluncaya kadar yıkanmıştır. 20 defa tekrar edilen yıkama işleminden sonra kilde asit kalmadığı anlaşılmış ve kurutma işlemine geçilmiştir. Kurutma işlemi, 60 °C'de 48 saat süreyle yapılmıştır. Topaklanmanın giderilmesi için havanda dövülen kil, 235 mesh elekten geçirilmiştir [16].

DeneySEL Çalışmalarının Yapılması

Adsorpsiyon çalışmasında, MY boyar maddesinin ortamdaki uzaklaştırılması için çeşitli parametrelerin (pH, derişim, sıcaklık, adsorbent miktarı ve temas süresi) etkinliği incelenmiştir.

Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Denge süresinin hesaplanması, izoterm ve termodinamik hesaplamaların yapılması için oldukça büyük bir önem arz etmektedir. Bu amaçla 100 ppm derişim ve 250 mL hacimlerde iki adet MY çözeltisi hazırlanarak su banyosuna bırakılmıştır. Çözeltiler sabit çalkalama hızında (400 rpm) denge sıcaklığına (30 °C) ulaşıncaya kadar bekletilmiştir. Sıcaklık dengeye ulaştıktan sonra çözeltilerden birine 0.5 g K1, diğerine ise 0.5 g K2 adsorbenti ilave edilmiştir. İlave işleminden sonra karıştırma süresi boyunca çözeltiden 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90, 120. dakikalarda 1.5 mL numune alınarak 2000 rpm'de 3 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Ardından bu numuneler UV-Vis. spektrofotometre cihazında 617 nm dalga boyunda okunmuştur.

Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisini gözlemleyebilmek amacıyla; 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g ve 1 g kütleli yedi adet numune tartılmıştır. Ardından 100 ppm derişim ve 100 mL hacimlerde hazırlanan yedi ayrı çözelti, sabit çalkalama hızında (400 rpm) denge sıcaklığına (30 °C) ulaşıncaya kadar bekletilmiştir. Sıcaklık dengeye ulaştıktan sonra her bir çözeltiye tartılan killer bırakılarak denge zamanında çözeltilerden 1.5 mL'lik numuneler alınmıştır. Bu numuneler daha sonra 2000 rpm'de 3 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında numuneler UV-Vis. spektrofotometre cihazında 617 nm dalga boyunda okunmuştur. Böylece çözeltide kalan derişim (C_e) hesaplanmıştır.

Başlangıç pH'ının Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak için, başlangıç pH değerleri 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 olacak şekilde 100 ppm derişim ve 100 mL hacminde yedi ayrı çözelti hazırlanmıştır. Her bir çözelti için 0.2 g

kilin kullanıldığı çalışma sırasında çözeltiler sabit sıcaklık (30 °C) ve çalkalama hızı (400 rpm) altında denge süresine (60 dk.) kadar bekletilmiştir. Belirlenen süre sonunda her bir çözeltiden 1.5 mL'lik numuneler alınarak 2000 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Son olarak bu numuneler UV-Vis. spektrofotometre cihazında 617 nm dalga boyunda okunarak çözeltide kalan derişim (C_e) hesaplanmıştır.

Derişim ve Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Derişimin, K1 ve K2 adsorbentleri üzerindeki etkinliğini belirlemek için 100 mL hacimlerde ve 50 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm ve 150 ppm derişimlerde beş adet çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler öncelikle 298 K sıcaklıkta, sabit karıştırma hızı (400 rpm) ve dozda (0.2 g) denge süresine (60 dk.) kadar bekletilmiştir. Çözeltinin dengeye ulaştığı sırada ortamdan 1.5 mL'lik numune alınarak 2000 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüj edilmiş ardından santrifüj edilen numuneler UV-Vis. spektrofotometre cihazında 617 nm dalga boyunda okunmuştur böylece çözeltide kalan derişim (C_e) hesaplanmıştır. Aynı işlemler 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıkları için de tekrar edilmiştir. Çalışma sonunda yüzde adsorplanan miktar, denge anında birim yüzeyde tutunan madde miktarı (q_e) ve birim zamanda birim yüzeyde tutunan madde miktarı (q_t) aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır [11], [17].

$$\% \text{ ads.} = \frac{(C_i - C_e) * 100}{C_i} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) * V}{m} \quad (3)$$

Burada; C_i : başlangıç boyar madde derişimini (ppm), C_e : adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan boyar madde derişimini (ppm), V : çözeltinin hacmini (L), m : adsorbentin kütlesini (g) ifade etmektedir.

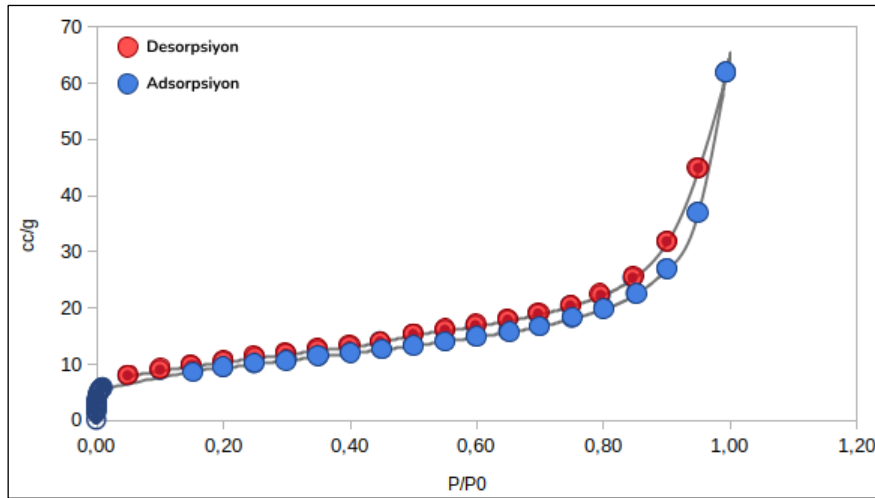
Bulgular ve Tartışma

K1 ve K2 Killerinin Karakterizasyonu

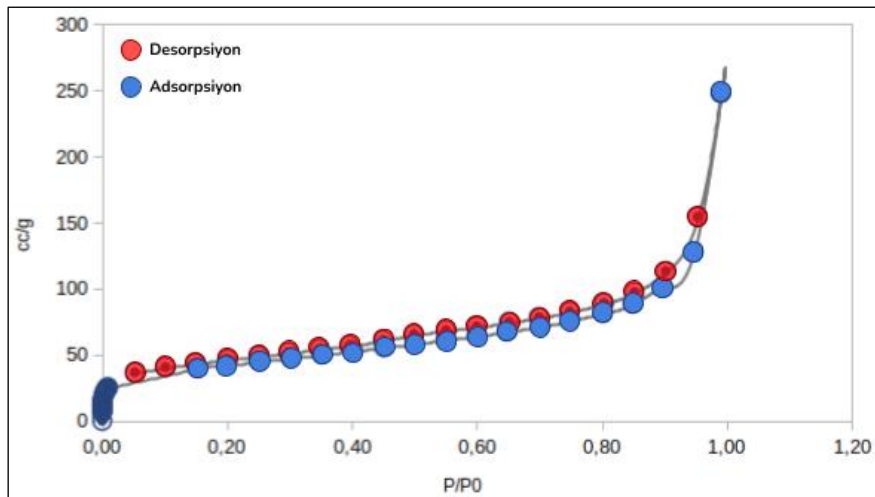
BET Analizi

K1 ve K2 kilerinin yüzey alanları azot gazı (N_2) ortamında BET yöntemi ile belirlenmiş, hesaplama sonucunda, K1 için spesifik yüzey alanı 33.026 m²/g olarak bulunmuştur. Bu değer K2 adsorbenti için ise 147.957 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu artış, asit aktivasyonu sonucunda kilin yapısında bulunan karbonat gruplarının karbondioksit olarak uzaklaşmasının ardından meydana gelen yeni gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Şekil 1 ve Şekil 2'de verilen adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiklerine baktığımızda ise adsorbent izotermelerinin tip 3 izoterm tipine uyduğu görmekteyiz ayrıca killerin gözenek hacimleri hakkında bilgilerin verildiği Tablo 2 yardımıyla mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek alanının yaklaşık olarak 7, dış yüzey alanının ise yaklaşık 4 kattan fazla arttığı ifade edilebilir. Bununla beraber toplam gözenek hacminde artışın meydana geldiği hesaplama neticesinde ortalama gözenek çapının ise

azaldığı görülmüştür. Killerin ortalama gözenek çaplarının 20 Å'dan büyük olmaları ise bizlere adsorbentlerin mezo gözenek yapıları olduğunu göstermiştir.



Şekil 1. K1 adsorbentinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 2. K2 adsorbentinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafiği

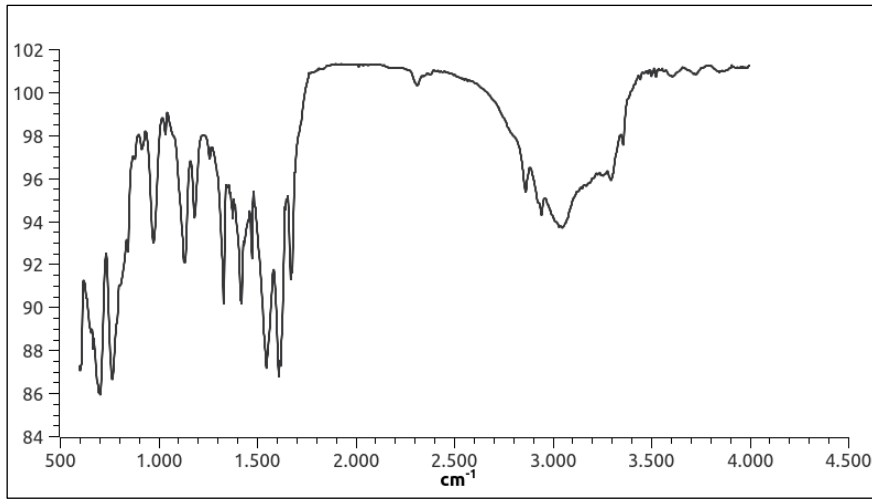
Tablo 2. K1 ve K2 adsorbentlerine ait BET analizleri

	K1	K2
Mikro gözenek hacmi (cc/g)	0.002	0.014
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	4.275	29.637
Dış yüzey alanı (m ² /g)	28.751	118.321
Toplam gözenek hacmi (cc/g)	9.575e-02	3.844e-01
Ortalama gözenek yarıçapı (Å)	5.7980e+01	5.1960e+01

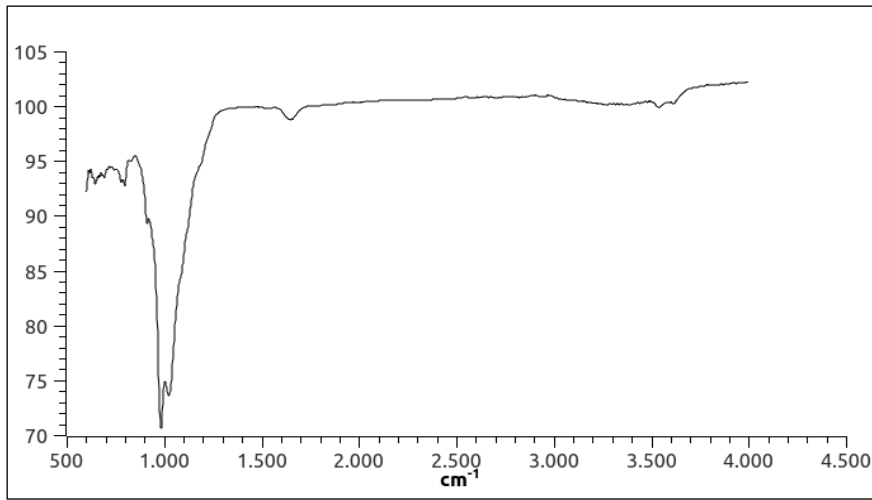
FTIR Analizi

K1 ve K2 adsorbentlerine ait FTIR grafiklerinin verildiği Şekil 3 ve Şekil 4'e baktığımız zaman 3026 cm⁻¹'deki pikin geniş ve yayvan olması onun karakteristik OH grubuna ait olduğunu gösterir. CO₂'ye ait

atmosferik pikse 2307 cm^{-1} 'de görülmektedir. Kil içinde adsorbe edilen su moleküllerine ait pikse 1611 cm^{-1} 'dedir. Kalsit titreşimine ait pik 1416 cm^{-1} 'de görülürken, Si-O'ya ait pikse 1128 cm^{-1} bandında görülmüştür. Al-OH-Al, 970 cm^{-1} bölgesinde deformasyon titreşimini gösterdi. 760 cm^{-1} ve 696 cm^{-1} 'de sırasıyla farklı Si-O ve Si-O-Al titreşimlerine sahip kuvars tepe noktaları tespit edildi. Ayrıca adsorbent yapısında bulunan kuaterner amonyum tuzunun organik zincirinden CH_2 gruplarının sırasıyla simetrik ve asimetrik uzamasına karşılık gelen 2940 ve 2857 cm^{-1} bölgelerinde bantlar gözlemlendi. K1 malzemesinin FTIR spektrumunda kalsit titreşimlerine ait pikler K2 spektrumunda kaybolmuştur. Bunun sebebi K1 malzemesinin HNO_3 ile muamelesi sonucunda malzemedeki karbonatların parçalanıp CO_2 olarak ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca elde edilen bulgular karşılaştırıldığında K1 kilinin K2 kiline nazaran daha nemli olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen pikler literatüre uygundur [18], [19].



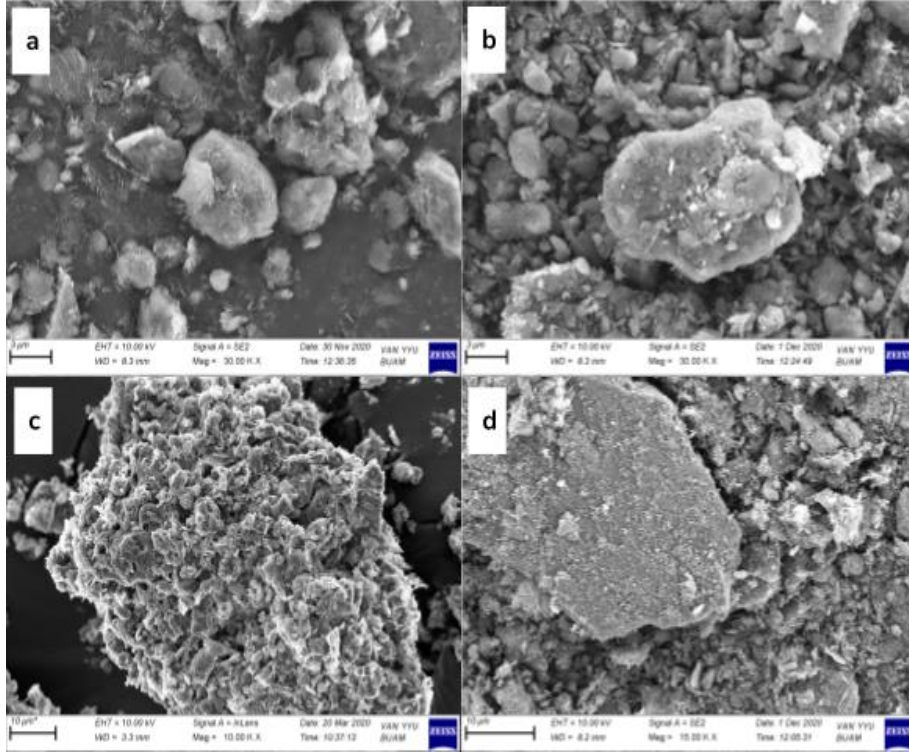
Şekil 3. K1 adsorbentine ait FTIR grafiği



Şekil 4. K2 adsorbentine ait FTIR grafiği

SEM Analizi

K1 ve K2 killerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri Şekil 5'de verilmiştir.



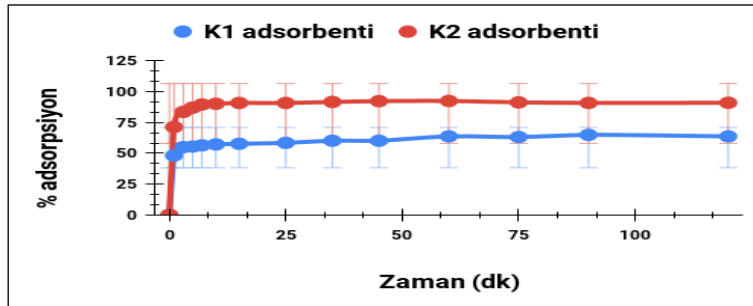
Şekil 5. K1 ve K2 killerine ait SEM görüntüsü (a. K1 adsorbenti, b. MY ile muamele edilmiş K1 adsorbenti, c. K2 adsorbenti, d. MY ile muamele edilmiş K2 adsorbenti)

Adsorpsiyon öncesinde, heterojen bir karakterde olan yüzeyin kısmen küresel gözeneklere, kısmen de silindirik ve kompakt oluşumlara sahip olduğu belirtilebilir. Adsorpsiyon sonrasında ise, gözeneklerin uzaklaştırılan madde ile kaplandığı ve dolayısıyla heterojenliğin kısmen kaybolarak homojen bir yüzey özelliğine doğru değişim gösterdiği ifade edilebilir.

Adsorpsiyon Çalışmaları

Temas Süresinin MY Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

K1 ve K2 adsorbentleri için adsorpsiyona temas süresinin (0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90 ve 120 dk.) etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir.



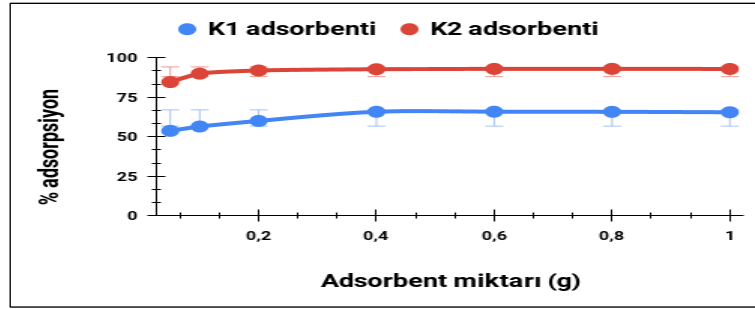
Şekil 6. K1 ve K2 adsorbentleri için adsorpsiyona temas süresinin etkisi (T: 303 K, m: 0.5 g, V: 0.25 L, doğal pH)

Grafiğe bakıldığı zaman K1 adsorbentinin yüzeyine başlangıçta hızlı bir şekilde madde tutunmasının olduğunu fakat zamanla bu hızın azaldığını ve yaklaşık 25. dakikadan sonra ise bu tutunmanın yatay bir

pozisyon seyrettiğini görüyoruz. Aynı durum K2 adsorbenti için de geçerli olmaktadır. Bu yatay izlenim 60. dakikaya kadar hafif bir yükselme göstermesine rağmen bu dakikadan sonra kayda değer bir yükseliş görülmemiştir. Bunun nedeni adsorbentlerin sahip olduğu gözeneklerin zamanla hızlı bir şekilde dolması ve belirli bir süre sonunda doyuma ulaşmasıdır [20].

Adsorbent Miktarının MY Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

Adsorbentlerin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisini gösteren grafik, Şekil 7’de verilmiştir.

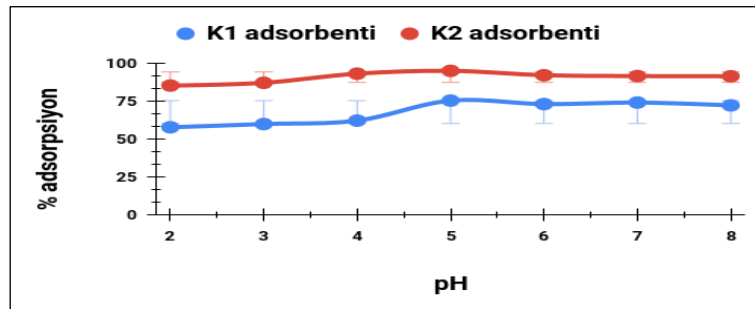


Şekil 7. K1 ve K2 adsorbentleri için adsorpsiyona adsorbent miktarının etkisi ($T: 303\text{ K}$, $V: 0.25\text{ L}$, doğal pH)

Başlangıçta adsorbent miktarının artması, adsorpsiyon miktarının da artmasına neden olmaktadır fakat bu yükseliş sürekli değildir çünkü bir noktadan sonra çözeltideki adsorbentlerin üst üste yığılmalarından kaynaklanan durum gözeneklerin daha fazla madde almasına engel olmaktadır [21]. Bu durum literatür çalışmaları [21], [22] ile uygunluk göstermektedir.

Başlangıç pH’ının MY Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

Şekil 8’de gösterilen başlangıç pH’ının MY boyar maddesinin uzaklaştırılmasındaki etkisine bakıldığında zaman hem K1 hem de K2 adsorbentleri için pH 5’te en yüksek giderimin sağlandığı görülmektedir.



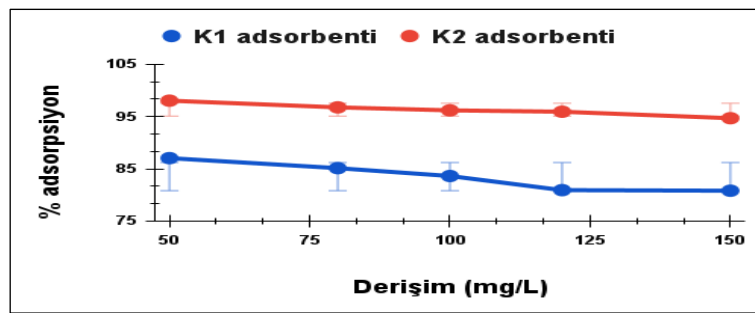
Şekil 8. pH’ın MY boyar maddesinin uzaklaştırılması üzerindeki etkisi ($C_i: 100\text{ ppm}$, $m: 0.2\text{ g}$, $V: 0.1\text{ L}$, $T: 303\text{ K}$)

pH 5’ten büyük ortamlarda adsorpsiyonun azalması, muhtemelen ortamda bulunan OH^- iyonunun fazla bulunması ve boyarmaddenin katyonik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bazik pH ortamlarında OH^- iyon fazlalığı katyonik bir boyarmadde olan MY ile kompleks oluşturup adsorpsiyonu azalttığı gibi daha düşük pH değerlerinde adsorbentin negatif yük bölgeleri azalmasıyla birlikte yüzeydeki pozitif yük bölgelerinin artması katyonik yapıdaki boyar maddenin elektrostatik itme

sonucunda daha az adsorpsiyona uğramasına neden olmuştur. Bu durum pH 5 değerinden daha düşük ve daha yüksek ortamlarda adsorpsiyonun azalmasına neden olduğu söylenebilir [23-25].

Derişimin MY Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

Derişimin MY boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkisini gösteren grafik Şekil 9'da gösterilmiştir. Boyar madde derişimi arttıkça hem K1 hem de K2 adsorbentlerinin MY adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Bu durum diğer tüm sıcaklıklar (298 K, 313 K, 323 K) için de aynıdır. Bunun nedeni derişim arttıkça killerin yüzeyinde tutunma kapasitesinin azalması ve verimin buna oranla azalmasıdır. Benzer durum [26-28] çalışmalarında da elde edilmiştir. Bununla beraber K2 adsorbentinin adsorpsiyon yüzdesi tüm derişimler için K1 adsorbentinden daha fazladır.



Şekil 9. K1 ve K2 killerin üzerine MY boyar maddesinin derişim etkisi (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L, T: 303 K)

İzoterm Hesaplamaları

Denge anında adsorbent yüzeyinde tutunan MY derişimi ile çözeltilde kalan MY derişimi arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla veriler, Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygulandı. İzoterm hesaplamalarında Tablo 3'de verilen bağıntılar kullanılmıştır. Tabloda; **K_L**: Langmuir sabitini (L/mg), **C_e**: denge anında çözeltilde kalan maddenin derişimini (ppm), **q_m**: Langmuir sabitini (mg/g), **C_e**: denge anında çözeltilde kalan maddenin derişimini (ppm), **R**: İdeal gaz sabitini (8.314 j/mol.K), **T**: sıcaklığı (K), **D**: D-R izoterm sabitini (mol²/kJ²), **ε**: Polanyi potansiyelini, **E**: D-R adsorpsiyon serbest enerjisini (kJ/mol) ifade etmektedir. Tablo 3'te verilen bağıntıları kullanılarak hesaplanan izoterm verileri Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 3. Hesaplama kullanılan izoterm bağıntıları

İzoterm modeli	Lineer bağıntı	Grafik	Sabitler	Eşitlik	Ref.
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right)$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e	K_L : Eğim/Kesme noktası, q_m : (Eğim) ⁻¹	(4)	[17]
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$	K_F : exp(Kesme noktası), n : (Eğim) ⁻¹	(5)	[16]
D-R	$\ln q_e = \ln q_m - D \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	$\ln q_e$ vs ε^2	D : -Eğim, q_m : exp(Kesme noktası) $E = \frac{1}{\sqrt{2D}}$	(6)	[16]

Tablo 4. K1 ve K2 adsorbentleri üzerine MY boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.2 g)

		K1 adsorbenti				K2 adsorbenti			
		298 K	303 K	313 K	323 K	298 K	303 K	313 K	323 K
Langmuir	K_L	0.026	0.034	0.060	0.081	0.172	0.268	0.425	0.651
	q_m	130.655	117.166	91.146	85.246	118.893	101.530	95.592	86.934
	R^2	0.948	0.950	0.947	0.945	0.979	0.965	0.990	0.986
Freundlich	n	1.427	1.508	1.820	1.999	1.630	1.938	2.064	2.435
	$1/n$	0.700	0.663	0.550	0.500	0.614	0.516	0.484	0.411
	K^f	5.457	6.409	9.379	11.557	19.914	24.440	29.702	34.308
	R^2	0.995	0.992	0.986	0.987	0.985	0.996	0.996	0.997
D-R	q_m	53.131	53.183	51.545	51.118	63.093	58.570	60.589	59.127
	E	0.234	0.258	0.337	0.426	0.905	1.285	1.577	2.082
	D	9.120	7.467	4.396	2.750	0.609	0.302	0.201	0.115
	R^2	0.894	0.893	0.873	0.845	0.913	0.836	0.879	0.860

K1 ve K2 killeri için adsorpsiyon izoterm hesaplamalarında modelin uygunluğunu gösteren korelasyon katsayısı (R^2), Freundlich izoterm modelinde tüm sıcaklıklarda 0.98'den büyük bulunmuştur. Bu nedenle adsorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeline daha fazla uyduğu söylenebilir. Bu durum bizlere adsorpsiyon işleminde tutunmanın çok tabakalı olduğunu ve bu tutunmanın adsorbent her yerinde aynı olmadığını göstermektedir. Freundlich izoterm sabitleri olan n ve $1/n$ değerlerinin sırasıyla 1-10 ve 0-1 arasında olması çalışmamızın Freundlich izoterm modeline uygunluğunu göstermesi açısından ayrıca önemlidir [29]. Son olarak D-R izoterm modelinde hesaplanan E değerlerinin tüm sıcaklık ve killerde 8 kJ/mol'dan küçük olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir [30].

Termodinamik Hesaplamalar

Adsorpsiyon işleminin enerji değişimini gözlemlemek amacıyla termodinamik hesaplamalar da yapılmıştır. Burada ΔG° (kJ/mol), ΔH° (kJ/mol) ve ΔS° (kJ/mol.K) değerlerinin bilinmesi adsorpsiyonun işleyişi hakkında bize fikir verir. ΔG° Gibbs serbest enerji olarak bilinir. Bu değer negatif olması işlemin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Bir sıcaklıktaki ΔG° değerini hesaplamak için K_c değerinin hesaplanması gerekir [31].

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan K_c , 8 numaralı bağıntıda yerine yazılarak ΔG° hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\ln K_c = \left[\frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{T} \right] \frac{1}{R} \quad (9)$$

Son olarak eşitlik 9 bağıntısında, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff Eşitliği) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'yi verecektir.

Eşitlik 7, eşitlik 8 ve eşitlik 9 yardımı ile hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. K1 ve K2 adsorbentleri üzerine MY boyar maddesi adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.2 g)

Derişim, ppm	T (K)	K1 adsorbenti			K2 adsorbenti		
		ΔG° , KJ/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , KJ/mol.K	ΔG° , KJ/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , KJ/mol.K
50	298	-2.7190			-6.9465		
	303	-3.0012	21.0717	0.0797	-7.9760	35.1342	0.1419
	313	-3.6882			-8.7881		
	323	-4.3324			-9.8222		
80	298	-2.3888			-6.5793		
	303	-2.6047	14.1117	0.0554	-6.6972	25.0485	0.1058
	313	-3.1010			-7.7567		
	323	-3.4626			-8.3914		
100	298	-2.0547			-5.9313		
	303	-2.3217	7.3793	0.0319	-6.2793	20.5524	0.0890
	313	-2.4374			-7.1637		
	323	-2.6828			-7.4525		
120	298	-1.7771			-5.9933		
	303	-1.8618	5.1458	0.0232	-6.1080	14.7013	0.0693
	313	-1.9374			-6.7567		
	323	-2.2010			-7.0559		
150	298	-1.7328			-5.2641		
	303	-1.8442	4.9870	0.0226	-5.4167	9.9988	0.0513
	313	-1.9162			-5.9140		
	323	-2.1485			-5.9817		

K1 ve K2 killeri üzerine MY boyar maddesi adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik verilere bakıldığında zaman tüm derişimler için ΔG° değerleri negatif olarak bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyon işleminin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Bununla beraber ΔH° değerlerinin pozitif

olması prosesin endotermik olduğunu, ΔS° değerlerinin pozitif olması ise düzensizliğin arttığını göstermektedir [32]

Sonuçlar

MY boyar maddesinin K1 ve K2 adsorbentleri üzerindeki etkisi dört farklı sıcaklık (298 K, 303 K, 313 K ve 323 K), beş farklı derişim (50, 80, 100, 120, 150 ppm), 0.1 g - 1 g arasında değişen farklı adsorbent miktarı ve yedi farklı başlangıç pH değerinde (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) araştırılmıştır. MY boyar maddesinin adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, adsorplanan boyar madde miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir ve yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 60 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. K1 ve K2 adsorbentlerinin mikro ve mezo gözenek alanlarının BET yöntemi ile hesaplandığı analizlerde bu değerler K1 adsorbenti için sırasıyla 4.275 m²/g, 28.751 m²/g olarak bulunmuşken, K2 adsorbenti için sırasıyla 29.637 m²/g, 118.321 m²/g olarak bulunmuştur. Adsorbent miktarı ile MY boyar maddesinin adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi belirlemek için yaptığımız çalışma neticesinde 0.2 g K1 adsorbent miktarı ile %63.05 oranında giderim sağlanırken, bu oran aynı miktar K2 adsorbentinde %91.99 olarak hesaplanmıştır. pH çalışması, MY boyar maddesinin uzaklaştırılmasında araştırdığımız diğer bir yöntemdir. İşlem sonucunda hem K2 hem de K2 adsorbentlerinde en iyi giderimin pH 5’de yapılan çalışma neticesinde elde edildiği görülmüştür. Zamanın sabit tutularak, sıcaklık ve derişim arasındaki ilişkiyi anlamamıza yardımcı olan izoterm çalışmaları sonucunda her iki adsorbent için adsorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeli uyduğu görülmüştür. Freundlich izoterm modeline ait hesaplanan n değerlerinin 1-10 arasında olması ve 1/n değerlerinin 0-1 arasında olması istenen durumdur. Çalışmamızın verilerinin istenen değerlere uyum sağlanması adsorpsiyon işlemlerimizin Freundlich modeline uyduğunu gösteren başka bir yöntemdir. Bu durum adsorpsiyon işlemlerimizin heterojen bir yüzeyde meydana geldiğini ve tutunmanın ise çok tabakalı olduğu kabulü ile açıklanmaktadır. Termodinamik verilerin hesaplanması sonucunda hesaplanan tüm ΔG değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca bulunan tüm ΔH değerleri pozitifdir. Bu durum çalışmamızın ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir. ΔS değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun entropisinin arttığını göstermekle beraber boyar madde derişimi arttıkça entropi önceki derişime göre daha az artış göstermektedir.

Teşekkür Bu araştırma makalesi “Bazı Boyar Maddelerin Doğal ve Modifiye Edilmiş Kil Minerali Koçpınar/Siirt Üzerindeki Adsorpsiyonunun İzoterm Kinetik ve Termodinamik Analizi” isimli tez çalışmasından derlenmiştir. YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2018-7334 No’lu proje olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı ilgili kuruma teşekkür ederiz.

Fon/Finansman bilgileri Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2018-7334 No’lu proje olarak desteklenmiştir.

Etik Kurul Onayı ve İzinler Çalışma, etik kurul izni ve herhangi bir özel izin gerektirmemektedir.

Çıkar çatışmaları/Çatışan çıkarlar Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Yazarların Katkısı Tüm yazarlar, bu çalışmanın planlanmasına, yürütülmesine veya analizine yazar olarak dahil edilmek üzere yeterince katkıda bulunmuştur. Tüm yazarlar makalenin son halini okumuş ve onaylamıştır.

Kaynaklar

- [1] Atasoy, N., Mercan Y., Kömüroğlu, A. U., Alacabey, İ., & Kul, A. R. (2011). Levels of heavy metals and certain macro elements in potable and tap water at Van city center. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 39(4), 391–396.
- [2] Kaftan, A. (2010). Entegre et tesislerinde atık suyun yeniden kullanımı. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 2(1), 81-88. [https://doi.org/ 10.1501/Csaum_0000000027](https://doi.org/10.1501/Csaum_0000000027)
- [3] Karadağ, R. (2001). Doğal boyamacılıkta kullanılan boyarmadde kaynakları ve mordan maddelerinin boyamaya etkisi. *Öneri Dergisi*, 4(16), 145-150. [https://doi.org/ 10.14783/maruoneri.728223](https://doi.org/10.14783/maruoneri.728223)
- [4] Önal, Y., & Tantekin, T. (2018). Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 9(2), 837-847.
- [5] Oyar, B. (2020). *Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Atık Sulardan Boyarmadde Gideriminin Araştırılması*. (Tez no. 639357) [Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi].
- [6] Belibağlı, P. & Uysal, Y. (2020). Atık yumurta kabuklarından sentezlenen hidroksiapatitler ile sulardan malahit yeşil giderimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3), 141-152. [https://doi.org/ 10.17780/ksujes.753116](https://doi.org/10.17780/ksujes.753116)
- [7] Tanyol, M. (2017). Malahit yeşili içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk gideriminde işletme parametrelerinin optimizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(1), 183-191.
- [8] Srivastava, S., Sinha, R., & Roy, S. (2004). Toxicological effects of malachite green, *Aquatic Toxicology*, 66(3), 319-329.
- [9] Kul, A. R., & Koyuncu, H. (2010). Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 332-339.
- [10] Elik, H., Kul, A. R., & Benek, V. (2019). Van pomzası üzerinde kurşun iyonunun adsorpsiyon kinetiği. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 35(2), 26-31.
- [11] Alacabey, İ., Kul, A. R., Ece, Ş., & Alkan, H. (2020). Van Gölü doğal sediment ve modifiye sediment üzerine krom (III) adsorpsiyonu (izoterm ve termodinamik analiz çalışması). *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 11(3), 1225-1232. [https://doi.org/ 10.24012/dumf.731216](https://doi.org/10.24012/dumf.731216)
- [12] Depci, T., Alkan, S., Kul, A. R., Önal, Y., Alacabey, İ., & Dişli, E. (2011). Characteristic properties of adsorbed catalase onto activated carbon based adiyaman lignite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 2371-2378.

- [13] Kausar, A., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z., Bhatti, H., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- [14] Kul, A., Depci, T., Alacabey, İ., Alkan, S., & Önal, Y. (2011). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of nickel adsorption onto natural and modified kaolinites. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 1155-1166.
- [15] Alacabey, İ. (2006). *Bazı Ağır metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları*. (Tez no. 182669) [Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi].
- [16] Alacabey, İ. (2014). *Doğal ve Aktive Edilmiş Van Gölü Sediment (Dip Çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi*. (Tez no. 390572) [Doktora Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi].
- [17] Behnamfard, A., & Salarirad, M. M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.124>
- [18] Ece, M. Ş. (2021). Synthesis and characterization of activated carbon supported magnetic nanoparticles (Fe O₄/AC@SiO₂@Sulfanilamide) and its application in removal of toluene and benzene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 617, Article 126231. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126231>
- [19] Rezende, J. C. T., Ramos, V. H. S., Oliveira, H., Oliveira, R., & De Jesus, E. (2018). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using clay from calumbi geological formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. *Materials Science Forum*, 912, 1-6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.912.1>
- [20] Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Gökırmak S. E., & Alacabey, İ. (2011). Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.058>
- [21] Padmavathy, K. S., Madhu, G., Haseena, P. V. (2016). A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Procedia Technology*, 24, 585-594. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.127>
- [22] Öter, Ç. (2021). Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(1), 480-492. <https://doi.org/10.29130/dubited.800876>
- [23] Ceyhan, A., Baytar, O., Güngör, A., Sayginli, E., & Celal, S. (2013). Formaldehit ile modifiye edilmiş iğde çekirdeği kullanılarak sulu çözeltilerden malahit yeşilinin uzaklaştırılması. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2), 1-8.
- [24] Çelebi, H. (2020). Doğal kabak çekirdeği kabuğunun bor adsorpsiyon kapasitesi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(4), 1698-1710. <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.667331>
- [25] Şenol, Z. M. (2020). Kitosan-vermikülit kompoziti kullanılarak sulu çözeltilerden etkin kurşun giderimi: denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 15-21. <https://doi.org/10.21541/apjes.531737>

- [26] Demir, B., & Kalpaklı, Y. (2020). İşlem görmemiş Kütahya Ca-bentonitinin bazik mavi 41 (BB41) adsorpsiyon karakteristiğinin incelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(1), 309-319. <https://doi.org/10.21597/jist.556691>
- [27] Gürkan, E. H., & Çoruh, S. (2017). Atık döküm kumu ile katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyon çalışmaları. *Celal Bayar University Journal of Science*, 13(2), 515-521. <https://doi.org/10.18466/cbayarfbe.319947>
- [28] Kopaç, T., & Sulu, E. (2019). Bazik Kırmızı 46 tekstil boyasının Zonguldak kömüründen elde edilen farklı aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon davranışının karşılaştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(3), 1227-1240. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.460518>
- [29] Ekinci, S. & İlter, Z. (2021). Sulu çözeltiden alizarin sarısı boyarmaddesinin nanoadsorbent (MNPs-G1-Mu) vasıtasıyla adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 11(1), 27-42. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/buyasambid/issue/63446/915311>.
- [30] Kırkan, B., & Bekaroğlu, M. (2019). Modifiye edilmiş pomza kullanılarak sulu ortamlardan adsorpsiyon prosesi ile arsenat (V) giderimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(2), 356-366. <https://doi.org/10.19113/sdufenbed.467165>
- [31] Lacin, O., Haghghatnia, A., Demir, F., Sevim, F., & Laçın, O. (2019). Adsorption characteristics and behaviors of natural red clay for removal of BY28 from aqueous solutions. *International Journal of Trend in Scientific Research and Development*, 3, 1037-1047. <https://doi.org/10.31142/ijtsrd21544>.
- [32] Çiçekçi, A., Dönmez, B., Kavcı, E., & Laçın, Ö. (2020). Malahit yeşilinin şeftali çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyon izotermi ve termodinamiği. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 103-111. <https://doi.org/10.33484/sinopfbd.701059>