



H₂SO₄ İle Aktive Edilen Keşan Yöresi Bentonitinin Di Azo Boyar Madde Bazık Sarı 28 Denge Adsorpsiyonu Karakteristiklerinin İncelenmesi

Investigation of Equilibrium Adsorption Characteristics of Di Azo Dyes Basic Yellow 28 of H₂SO₄ Activated Kesan Region Bentonite

Yasemen Kalpaklı¹ , Şilan Ekinci¹ , Dilan Ertaş¹ 

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34220 İstanbul, TÜRKİYE

Başyuru/Received: 12/07/2019

Kabul / Accepted: 13/11/2019

Çevrimiçi Basım / Published Online: 31/12/2019

Son Versiyon/Final Version: 31/01/2020

Öz

Bu çalışmada Keşan yöresi asit aktive Ca-Bentoniti adsorbant olarak kullanılmıştır. Tekstil, kozmetik, gıda, kâğıt, halı ve plastik gibi endüstri alanlarında geniş çapta kullanımı olan boyar maddelerden di azo kromorf yapısına sahip Bazık Sarı 28'in (BY28) adsorpsiyon karakteristiği incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerinde doğrudan etkili pH, adsorbant miktarı, denge zamanı ve başlangıç konsantrasyonu gibi koşullar BY28 adsorpsiyonu için optimize edilmiştir. Denge adsorpsiyon koşulları olarak pH= 6, 0,05 g adsorbant miktarı ve denge zamanı olarak 40 dakika elde edilmiştir. Denge adsorpsiyon koşullarında elde edilen deneysel sonuçlar lineerleştirilmiş Langmuir modeli ($R^2=0,9987$), Freundlich modeli ($R^2=0,8887$) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) ($R^2=0,5594$) karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Keşan yöresine ait asit aktive Ca-bentonitin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 116,3 mg/g olarak elde edilmiştir. 25 °C denemeler için Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) hesaplanmış ve BY28'in asit aktive bentonit üzerine adsorpsiyon mekanizmasının istemli bir reaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler

“BY 28, asit aktive bentonit, adsorpsiyon”

Abstract

In this study, acid activated Ca-Bentonite of Keşan region was used as adsorbent. Adsorption characteristics of Basic Yellow 28 (BY28) which has di azo chromorph structure, which is widely used in industry such as textile, cosmetics, food, paper, carpet, and plastic were investigated in batch system. Conditions such as pH, adsorbent amount, equilibrium time, and initial concentration which are directly effective on adsorption were optimized for BY28 adsorption. pH = 6, 0.05 g adsorbent amount and 40 minutes of equilibrium time were obtained as equilibrium adsorption conditions. Experimental results obtained under equilibrium adsorption conditions were interpreted by comparing linearized Langmuir model ($R^2 = 0.9987$), Freundlich model ($R^2 = 0.8887$), and Dubinin-Radushkevich (D-R) ($R^2 = 0.5594$). The single layer adsorption capacity of acid activated Ca-bentonite of Keşan region was obtained as 116.3 mg / g. Gibbs free energy (ΔG°) was calculated for experiments at 25 ° C and it was concluded that the adsorption mechanism of BY28 on acid activated bentonite is a voluntary reaction.

Key Words

“Basic Yellow 28, acid activated bentonite, adsorption”

1. Giriş

Günümüz teknoloji çağı enerji ve su kaynaklarını tehdit eder hale gelmiştir. Yeşil kimya uygulamaları ile çevreyi koruma politikası benimseyen sürdürülebilir teknolojik süreçlerin tasarlanması ve endüstriyel uygulamaları hedeflenmektedir (Clark vd. 2013). Ancak, nüfusun hızla artması, mevcut kaynakların artan talebi karşılayacak oranda kullanılması ve entegre atık yönetiminin uygulanmaması çevre kirliliği nedenleri arasında sayılabilir. Sanayi yoğun bölgelerin en büyük sorunu olan çevre kirliliğinin gözlemlendiği ana faktör ise su kirliliği olarak karşımıza çıkmaktadır (Jadhav & Phugare, 2012). Atık sular organik bileşikler, karbonhidratlar, yağlar, proteinler ve üre gibi farklı seviyelerde ve özellikle kirleticiler içermektedir (Gönüllü, T. 2004).

Sentetik boyar maddelerin yoğun olarak kullanıldığı tekstil endüstrisi, su kirliliğine sebep olan en büyük endüstri kollarının başında gelmektedir. Boyama prosesinde kullanılan boyar maddelerin yaklaşık %20-40'ını içeren tekstil atık suları çoğunlukla renklidir (Kooli vd. 2019). İşlem basamakları sonucu kimyasal katkılarla dolu hale gelen tekstil atık suları, boya ve transfer maddelerini içermektedir. Boyar madde olarak kullanılan 3.200 azo boyaların 130'unun bozunma işlemi sırasında kanserojen aromatik aminler oluşturduğu bilinmektedir (Dawood & Sen, 2014). Ayrıca, atık sularındaki boyar maddeler güneş ışığının geçişine engel olduğu için fotosentezi engeleyerek ötrofikasyona yol açmaktadırlar.

Yer altı içme suyu rezervlerimizin korunması amacıyla da asidik, bazik, dispers, azo gibi çeşitleri bulunan boyar madde içeren atıkların kontrollü bir şekilde bertaraf edilmesi önemlidir. Bu boyaların kimyasal yapısı nedeniyle fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerle parçalanmaya dayanıklıdır. Ayrıca bu işlemler esnasında az miktarda da olsa toksik ve kanserojen ürünler ortaya çıkabilmektedir (Turabik, M. 2008).

Büyük hacimli atık sularındaki boyar maddelerin giderimi için adsorpsiyon (Olgun & Atar 2009), iyon değişimi; Levchuk vd. (2018), koagülasyon; Wang vd. (2005), membran filitasyonu; Madsen, H.T. (2014), aerobik ve anaerobik arıtma; Mattiasson vd. (2011) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon nispeten daha pratik, verimli ve ekonomik olması nedeniyle yaygın olarak uygulanmaktadır (Obiageli, 2016). Adsorbant olarak aktif karbon, polimerik ve oksidik adsorbantlar, sentetik zeolitler ve doğal adsorbantlar; Worch, E. (2012) kullanılmaktadır. Doğal adsorbantlar sınıflandırılmasına mensup olan killerden bentonit (montmorillonit), ülkemizde yaygın olarak bulunmaları ve düşük maliyetleri ile özel bir konuma sahiptir. Bentonitler alkali (sodyum) bentoniti, yarı alkali (sodyum-kalsiyum) bentoniti ve toprak alkali (kalsiyum) bentoniti; Avcı, S.B (2009) olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır.

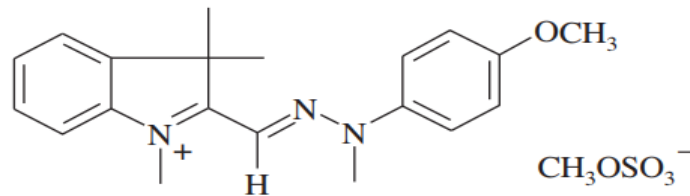
Doğal bentonitler adsorplama yeteneğini arttırmak için çeşitli yöntemler kullanılarak modifiye edilmektedirler. Kullanılan yöntemler arasında sodayla (Huang vd., 2017), çeşitli asitlerle ve EDTA (Etilen diamin tetraasetik asit) (Castro vd., 2018) ile aktive edilmesi sayılabilir. Bununla birlikte asitle aktive edilmiş bentonit killerinin yüzey alanının çok daha büyük olması ve büyük moleküllü boyar maddeleri daha kolay adsorplamaları, adsorbant olarak seçilmelerine neden olmaktadır (Javed vd., 2018).

Sunulan çalışmada atık sularından Bazik Sarı 28 (BY28) adıyla bilinen katyonik yapıya sahip boyar maddenin, H₂SO₄ ile aktive edilmiş Keşan yöresi Ca-bentoniti ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarına yön veren başlangıç pH'sının, denge süresinin ve optimum adsorbant miktarının belirlenmesi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu değişimiyle adsorpsiyon prosesi verimi ve kapasitesinin incelenmesi konularında literatürdeki kısıtlı araştırmaların boşluklarını doldurmak amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Method

2.1. Deneysel Çalışma Prosedürü

Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi amaçlanan boyar madde BY28 adıyla bilinen yapısal formül Şekil 2.1.'de gösterilen di azo yapıda boyar maddedir.



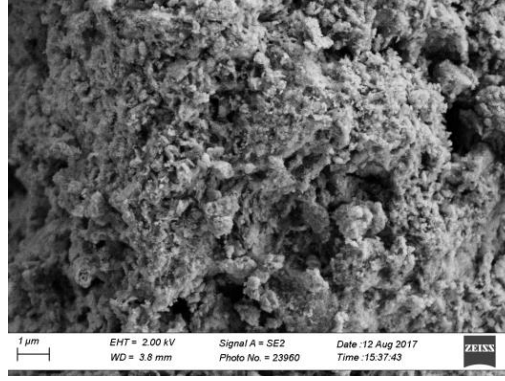
Şekil 2.1. BY28 Moleküler Yapısı (Zermane vd., 2010)

BY28'in molekül ağırlığı 433,52 g/mol ve molekül formülü C₂₁H₂₇N₃O₅S 'dür. Bazik Sarı 28, sulu çözelti içerisinde iyonize edildiğinde, pozitif yük taşır ve katyonik boya olarak adlandırılır. Fiziksel özellikleri Tablo 1.'de verilmektedir. BY28, pamuk ve poliakrilonitril boyamak için kullanılan en yaygın boya maddeleri arasındadır ve bu nedenle bilinen endüstriyel kirleticilerdir. Deneysel çalışmalarda kullanılan BY28 kodlu Bazik Sarı 28 maddesi Alptekin Boya A.Ş.'den tedarik edilmiştir.

Tablo 1. BY28 Fiziksel Özellikleri (Yener vd., 2006)

Boya özellikleri	Golden Yellow GL 200%
Renk İndeksi	Basic Yellow 28
Şekil	Toz %200, partikül %200, sıvı %20
K Değeri	3
F Değeri	0,46
Çözünürlük	363 K, 80 g/L 333 K, 60 g/L 303 K, 40g/L
pH Kararlılığı	3 ile 10 arası
λ_{max}	415 nm

Tekstil atık sularından BY28 adlı boyar maddenin giderilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada NEDEX firmasından alınan, Keşan yöresine ait H₂SO₄ ile aktive edilmiş Ca-bentonit adsorbant olarak kullanılmıştır. Quantacherome marka Autosorb Automated Gas Sorption System ile tek standart-nokta yöntemi kullanılarak belirlenen BET yüzey alanı 300,9739 m²/g, por çapı ise 8,2580 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 2.2.'de ise H₂SO₄ ile aktive edilmiş Keşan yöresi bentonitine ait SEM görüntüsü yer almaktadır.

**Şekil 2.2.** H₂SO₄ İle Aktive Edilmiş Keşan Yöresi Bentonitine Ait SEM Görüntüsü

Asit aktive bentonit'in Tablo 2.'de verilen kimyasal analizi incelendiğinde kullanılan materyalin kalsiyum bentoniti olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. Asit Aktive Bentonit (%) Kimyasal Bileşimi

Kimyasal bileşim (%)	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	AZ.
Asit aktive bentonit	80,74	6,45	1,193	0,673	1,19	1,07	0,91	0,79	6,97

BY28'in sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda kesikli çalışma prosedürü uygulanmıştır. Asit aktive bentonit 100 µm elekten geçirilip 100°C etüvde 45 dakika kurularak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Denemelerde 80-120 mg/L aralığında seçilen başlangıç konsantrasyonlarının pH değerleri 0.1N NaOH ve 0.1N HNO₃ ile ayarlanmıştır. Reaksiyon 150 rpm sabit çalkalama hızında orbital çalkalayıcıda oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan katı fazın filtrasyonu amacıyla çalkalayıcıdan alınan erlenler, 45 mL'lik santrifüj tüplerine konularak 1000 rpm ve 15 dakika santrifüj ile ayırma işlemine tabi tutulmuştur.

Çözelti fazındaki BY28 konsantrasyonu spektrofotometrik ($\lambda_{max}=415\text{nm}$ dalga boyunda) olarak tayin edilmiştir. Denemelerde kullanılan cam eşyaların tümü önce temizleme asidi ile ardından da saf su ile muamele edilerek kullanılmıştır.

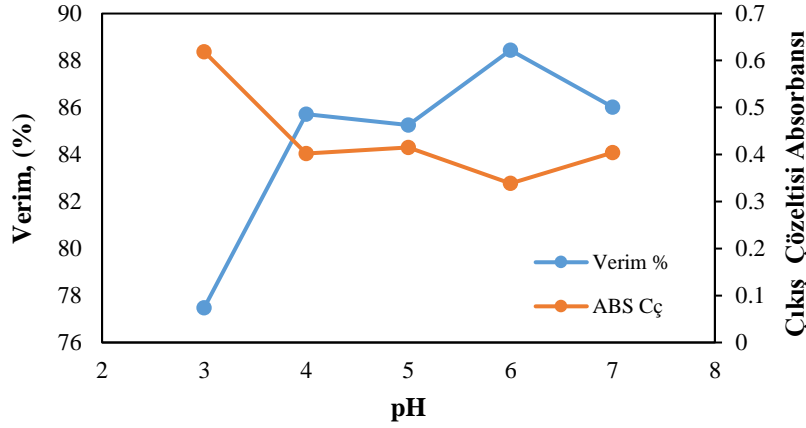
2.2 Kullanılan Cihazlar

Asit aktive bentonit 100µm altına elenerek kullanılmıştır. Ca-bentonitin serbest nemi Binder marka etüv kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Denemeler için gerekli tartımlar Ohaus marka AS 200 model 0,1 mg hassasiyete sahip olan hassas teraziye gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamalarını ve ölçümlerini gerçekleştirmek üzere WTW model pH metre kullanılmıştır. Reaksiyon 150 rpm sabit çalkalama hızında Wise Shake marka orbital çalkalayıcıda oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Süspansiyon çözeltisindeki faz ayrımını gözlemleyebilmek amacıyla NÜVE marka NF-400 model 1500 devir/dak kapasiteli santrifüj kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan katyonik yapı BY28 boyar maddesinin konsantrasyonu Perkin Elmer marka Lambda 35 model UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

3. Bulgular

3.1 Adsorpsiyon Kapasitesine pH'ın Etkisi

Çözelti pH'ı, boyar maddenin seçilen adsorbant üzerine adsorpsiyonunda önemli bir etkiye sahiptir. BY28'in asit aktive bentonit üzerine adsorplanma koşullarını optimize etmek amacıyla pH 3-7 aralığında hazırlanan çözeltilerin (%) verim ve çıkış çözeltileri absorbansı değişimi incelenmiştir. Bu amaçla, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonda numuneler hazırlanıp 0,05 gram asit aktive bentonit ile 30 dakika temas süresinde ve 150 rpm karıştırma hızında reaksiyona sokulup çıkış çözelti konsantrasyonu spektrofotometre ile ölçülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalarda pH değişiminin verim üzerindeki etkisi Şekil 3.1.'de verilmektedir.

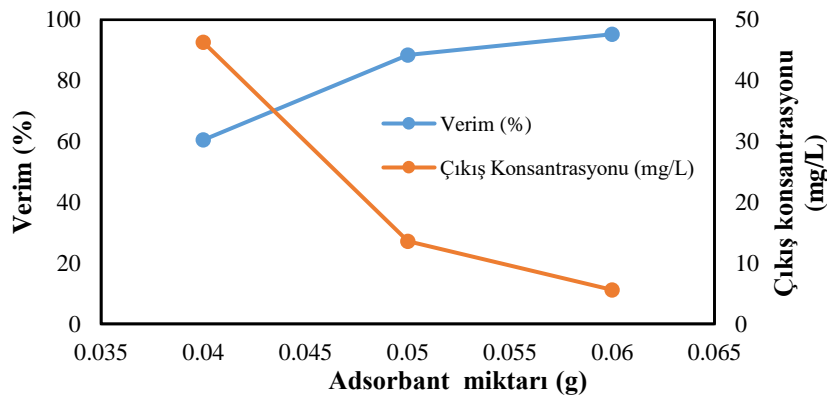


Şekil 3.1. pH'a Bağlı Çıkış Çözeltisi Absorbansı Ve Adsorpsiyon Verimleri
(T = 25 °C, karıştırma hızı = 150 rpm)

Düşük pH değerlerinde ortam pozitif yükler açısından zengin olduğu için katyonik yapılı boyar madde ile yüzey yükü pozitif olan asit aktive bentonit arasında elektrostatik bir itme meydana gelir. Çözelti pH'ının artışına paralel olarak ortamda OH⁻ iyonları artışı meydana gelmekte ve adsorbant yüzeyindeki H⁺ iyonları kademeli olarak azalmaktadır. Yüzey negatif yüklenmekte ve buna bağlı olarak asit aktive bentonitin yüzeyi ile BY28 arasında elektrostatik çekim artmaktadır (Pawar vd., 2016). Şekil 3.1. incelendiğinde adsorpsiyon verimi pH 3-6 değerleri aralığında belirli miktarda artış gösterirken, 6-7 aralığında düşüş göstermektedir. Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi, pH 6 iken %88,44 ile en yüksek (%) verim ve 0,33845 ile en düşük absorbans (ki bu değer 13,6 mg/L ile en düşük çıkış çözeltisi konsantrasyonuna karşılık gelmektedir) değeri elde edilmiştir. Bu durum BY28'in asit aktive bentonit üzerinde adsorpsiyon mekanizmasının pH ile kontrol edilebilirliğini göstermektedir.

3.2 Adsorpsiyon Kapasitesine Adsorbant Miktarının Etkisi

Asit aktive bentonitin adsorbant olarak kullanıldığı bu çalışmada pH'ı 6'ya ayarlanmış 100 mg/L BY28'in 30 dakika süreyle 150 rpm karıştırma hızında 0,04-0,06 g arasında değişen Ca-bentonit miktarlarıyla reaksiyona sokularak alıkonma veriminin adsorbant miktarı ile değişimi incelenmiştir. Şekil 3.2.'de adsorpsiyon sonunda elde edilen verim ve çıkış konsantrasyonlarının bentonit miktarına karşı çizilen grafiği yer almaktadır.



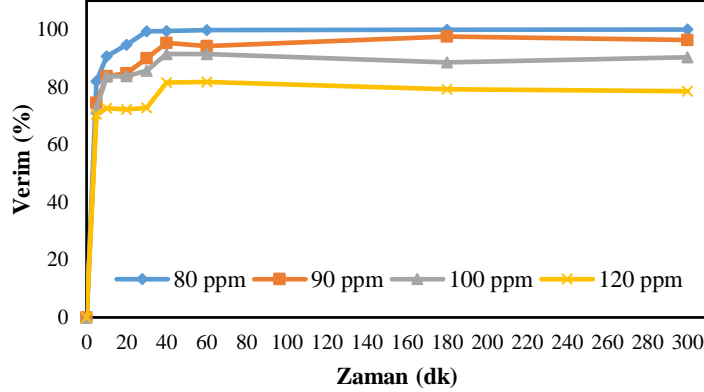
Şekil 3.2. Adsorbant Miktarının Verim Ve Çıkış Konsantrasyonuna Etkisi

Asitle aktive bentonitin ham bentonite göre daha yüksek (%) verime sahip olduğu literatür incelemesi ile tespit edilmiştir (Javed vd., 2018). Yapılan çalışmada bentonit miktarı artışıyla birlikte meydana gelen verim artışı oldukça yüksektir. 0,06 g adsorbant miktarı ile en yüksek verim olan %95 ve 5,6 mg/L ile en düşük çıkış konsantrasyonu elde edilmiştir. Elde edilen veriler göz önüne alındığında, adsorpsiyon kapasitesi artışının, adsorbant miktarının artmasıyla mevcut yüzey alanının artması ve daha fazla adsorpsiyon bölgesinin mevcut olmasının bir sonucu olarak meydana geldiği sonucuna varılmıştır.

Sonraki çalışmalarda optimum adsorbant miktarı olarak 0,04 g alınmıştır. Bunun sebebi ise 0,06g alınarak 100 mg/L BY28'in 30 dakika süreyle reaksiyonu sonucunda %95 verim elde edilmesinin kinetik çalışmalar için çalışma zorluğu getireceğidir.

3.3 Adsorpsiyon Kapasitesine Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisini incelemek amacıyla başlangıç boyar madde konsantrasyon değerleri olarak 80, 90, 100 ve 120 mg/L için 0,04 gram asit aktive bentonit kullanılarak, pH 6 ve 150 rpm karıştırma hız koşullarında 15-300 dakika temas süresi aralığında çalışma gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3.'de zamana karşılık değişen konsantrasyon değerlerinin adsorpsiyon verimine etkisi görülmektedir.

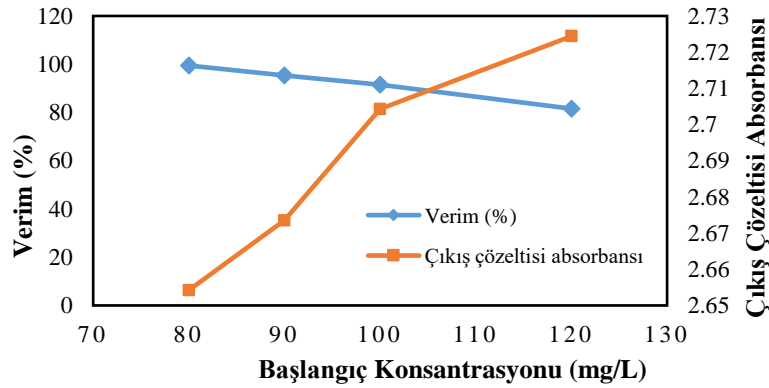


Şekil 3.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Çalışılan konsantrasyonlarda 40 dakikaya kadar artan temas süresiyle verimde artış görülmektedir. Ancak 40 dakikadan sonra artan temas süresiyle verimde çok az değişiklik meydana geldiği görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın 40 dakika temas süresinde dengeye geldiği sonucuna varılmıştır. 40 dakika temas süresi için 80, 90, 100 ve 120 mg/L için elde edilen verim değerleri sırasıyla %99,45, %95,37, %91,50, %81,57 'dir.

3.4 Adsorpsiyon Kapasitesine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

BY28 boyar maddesinin 80-120 mg/L aralığı başlangıç konsantrasyonu olarak seçilerek optimum pH olarak belirlenen pH=6 değerinde denge temas süresi olan 40 dakika boyunca 150 rpm karıştırma hızında 0,04 gram asit aktive bentonit ile reaksiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.4.'te verilen giriş konsantrasyonu değişimi ile (%) verim ve absorbans değerleri değişimi grafiğinde yer almaktadır.



Şekil 3.4. Denge zamanı olan 40 dakikada çözelti başlangıç konsantrasyonunun adsorplanan madde miktarına etkisi

Şekil 3.4.'de verilen deney sonuçları incelendiğinde boyanın başlangıç konsantrasyonunun 80 mg/L'den 120 mg/L'ye artması ile adsorpsiyon verimi %95,45'den %81,57'ye düştüğü gözlenmektedir. Düşük konsantrasyonlarda yüzey kütle transferi nedeniyle boyanın adsorpsiyonu hızla ilerlemektedir. Adsorbant yüzeyindeki boş alanların bağlanma kapasitesi giriş çözelti konsantrasyonu artışı ile azalmaktadır. Boya giriş konsantrasyonunun artması ile boya molekülleri arasındaki rekabet artmakta bu durumun sonucu olarak konsantrasyon gradyentinin itici gücü düşmektedir. Bu durum ise boya giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır (Boudechiche vd., 2019).

3.5 Denge Adsorpsiyon İzotermi

Buhar yada çözelti fazındaki bir kimyasal türün (adsorbat), bir katı maddenin (adsorbantın) yüzeyi veya gözeneklerinin üzerindeki konsantrasyonuyla karakterize edilen bir yüzey olgusu olan adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi kullanılarak karakterize edilir. Denge Adsorpsiyon İzotermi adsorbantın adsorbat ile nasıl etkileşimde bulunduğunu açıklamakta ve kullanılan adsorbantın kapasitesi konusunda yorum yapılmasına yardımcı olmaktadır. Bir başka deyişle, adsorpsiyon dengesi çalışmaları sıvı fazdaki denge adsorpsiyon kapasitesini q_e (mg/g) ve denge çıkış konsantrasyonunu (C_e) ilişkilendirmek için kullanılmaktadır (Amin vd., 2015).

BY28 boyar maddesinin asit aktive Ca-bentoniti üzerine adsorpsiyon davranışı Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) gibi iki parametrelili izoterm modelleri kullanılarak yorumlanmıştır.

Lineerleştirilmiş şekli aşağıdaki denklem ile verilen Langmuir izoterm eşitliği homojen spesifik yüzeye tek tabaka adsorpsiyonunu ifade etmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Adsorbant üzerindeki denge boya konsantrasyonunun miktarı (mg/g),

C_e : Çözeltide kalan denge boya konsantrasyonu (mg/L),

q_{\max} : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg) dir.

Spesifik olmayan heterojen alanlar için geçerli olan Freundlich izotermi eşitliği ise $1/n$ heterojenlik faktörü ile karakterize edilir. Bu eşitliğin lineerleştirilmiş şekli aşağıdaki şekildedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (2)$$

Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana gelen fiziksel adsorpsiyonun ifadesidir ve tek tabaka oluşumu ile sınırlanmaz. Tersinir bir adsorpsiyonu tanımlar. Freundlich eşitliğinde;

q_e : Adsorbant üzerindeki denge boya konsantrasyonunun miktarı (mg/g),

C_e : Çözeltide kalan denge boya konsantrasyonu (mg/L),

K_F : Freundlich sabiti (L/mg) ve

$1/n$: Heterojenlik faktörünü tanımlamaktadır.

Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi ise seçilen yüzeyi homojen ve adsorpsiyon potansiyelini sabit kabul etmez. Bu modele göre adsorpsiyon karakteristikleri adsorbantın gözenekli yüzeyi ile ilgilidir. Gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir (Worch, 2012). Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi (3) numaralı denklem ile ifade edilmektedir;

$$q = \frac{V_0}{V_m} \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^2 \quad (3)$$

ε , adsorpsiyon potansiyeli, 4 numara ile ifade edilen eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_e}{C} \quad (4)$$

Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm denkleminde;

E : adsorpsiyonun serbest enerjisi

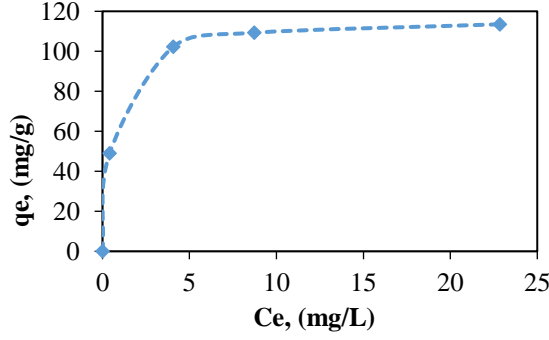
V_0 : cm^3/g

V_m : cm^3/mol

ε : adsorpsiyon potansiyelidir.

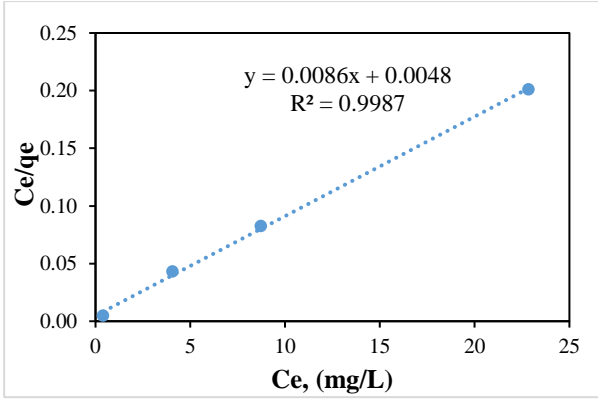
Şekil 3.5 de verilen BY28'in asit aktive bentonit üzerine adsorpsiyon izotermi; pH=6,0'da, 0,04 g sabit adsorbant miktarında ve çeşitli BY28 başlangıç konsantrasyonlarında (80, 90, 100, 120 mg/L), 40 dakika denge zamanı seçilerek oda sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerin sonuçları incelendiğinde, Giles vd., (1960)'daki yayınlarında belirtildiği gibi L2-şekilli adsorpsiyon

izotermine uyumludur. Bu sonuç, çözücü ve boya molekülleri arasında güçlü bir rekabetin olduğu ve boya moleküllerinin asit aktive bentonit yüzeyini kapladığı şeklinde yorumlanabilir.

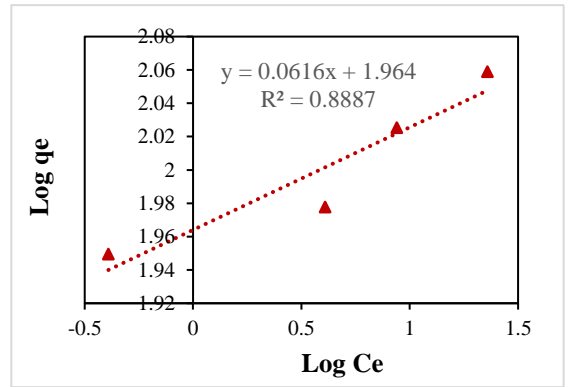


Şekil 3.5. BY28'in asit aktive bentonit üzerine adsorpsiyon izotermi

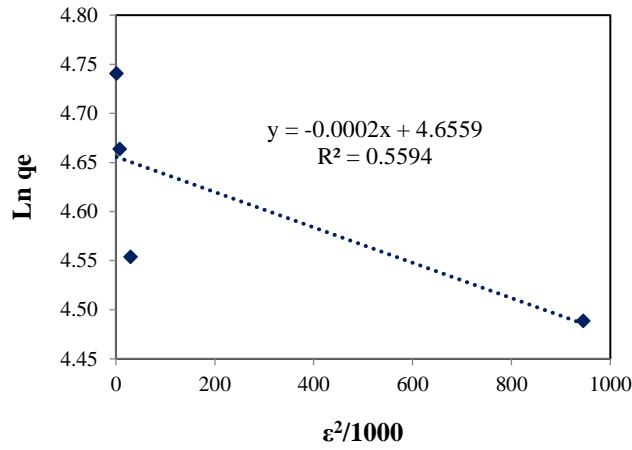
Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermelerinin bu çalışma için uygulanmış lineer değişimi Şekil 3.6'de verilmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 3.6. (a)Langmuir, (b)Freundlich ve (c)Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermeleri

Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) adsorpsiyon izoterm modellerinin lineer halleri deneysel sonuçları yorumlamak üzere kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.'de verilmiştir.

Şekil 3.6. ve Tablo 3.'e göre; denge sonuçlarından elde edilen R^2 değerleri Langmuir izotermi ile ($R^2=0,9987$) oldukça uyumlu iken Freundlich izotermi için ($R^2=0,8887$) ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli için ise ($R^2=0,5594$) uyumsuzdur.

Tablo 3. Asit aktive bentonit üzerine BY28 adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	Parametreler	Değerler
Langmuir	q_{\max} (mg /g)	116,3
	K_L (L /mg)	1,79
	R^2	0,9987
Freundlich	K_F (L/g)	92,04
	n	16,23
	R^2	0,8887
Dubinin–Radushkevich (D–R)	q_{D-B} (mg/g)	105,20
	R^2	0,5594
	E (J /mol)	40,82

Freundlich adsorpsiyon kapasitesi $K_F=92,04$ L/g ve adsorpsiyon yoğunluğunu yansıtan “ $1/n$ ” değeri 0,0616 olarak hesaplanmıştır. Adsorbant yüzeyinin heterojenliğini yansıtan bu değer 0 ile 1 arasında olması asit aktive bentonit yüzeyinin etkili bir adsorpsiyon için yeterince heterojen ve büyük olduğunu ifade eder (Worch, 2012).

Lineerleştirilmiş Dubinin-Radushkevich (D–R) İzoterm modeli kullanılarak adsorpsiyonun serbest enerjisi $E = 40,82$ J/mol hesaplanmıştır. Bu değer 8 ile 16 kJ/mol arasında olması ise kimyasal adsorpsiyon olarak gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Ayrıca, Tablo 4. de verilmekte olan R_L katsayıları elverişlilik aralığındadır.

Tablo 4. Farklı başlangıç konsantrasyonu için ayırma faktörü

C_0 (mg/L)	80	90	100	120
R_L - BY28	0,006887	0,006131	0,005525	0,004613

4. Genel Sonuçlar

Tablo 3. incelendiğinde korelasyon katsayısının 1'e daha yakın olan Langmuir izoterminin asit aktive bentonit üzerine BY28'in adsorpsiyonu için daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir izotermi bentonit yüzeyinin tamamen kaplanmadığı tek tabaka halinde adsorpsiyonlandığı durumlara sınırlıdır. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyonu tek tabaka halinde gerçekleştiği söylenebilmektedir. Langmuir izoterminden hesaplanan K_L değeri boyanın asit aktive bentonite bağlanma ilgisini gösterir. K_L 'nin büyük bir değeri de güçlü bağlanmayı temsil eder. Ayrıca hesaplanan q_{\max} değerine bakıldığında asit aktive bentonit yüksek tek tabakalı kaplama kapasitesi göstermiştir.

Freundlich izoterminin korelasyon katsayısı da yüksek bir değerdedir bu nedenle kısmen de olsa adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygunluğu söylenebilir. Freundlich izotermiminde yer alan $1/n$ sabiti kullanılan adsorbantın yüzey heterojenliğini temsil eder. Hesaplanan n değeri 1'den büyüktür bu durum katyonik yapı BY28 boyar maddesinin asit aktive bentonit tarafından uygun bir şekilde adsorbe edildiğini gösterir. K_F değerinin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesi olan asit aktive bentonitin BY28 boyasını kolay bir şekilde adsorpladığını göstermektedir.

Adsorpsiyon mekanizmasının incelenebilmesi için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklığa karşı verdiği tepki irdelenmektedir (Bilgiç, 2013). Sabit sıcaklık ve basınç altında yapılan çalışmalarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği üzerine çalışılmaktadır. Prosesin kendiliğinden gerçekleştiği negatif ΔG° değerine ulaşılarak belirlenebilmektedir (Koçkaya, 2016).

Gibbs serbest enerji değişimi reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesinin temel kriteridir. Tablo 5'de verilen her bir konsantrasyon için hesaplanan ΔG° değeri negatif değerdedir. Bu adsorpsiyonun oda sıcaklığı olan 25 °C 'de kendiliğinden gerçekleştiğinin kanıtıdır. Adsorpsiyonun denge sabiti $K = C_{ads}/C_e$ olarak tanımlanır. C_{ads} , denge temas süresinde çözeltinin litre başına adsorbantına adsorbe edilen boya (mg) miktarıdır ve C_e denge konsantrasyonudur (Turabik, 2008). Değişen giriş konsantrasyonuna karşılık Gibbs serbest enerjisi ve denge sabiti değişimi Tablo 5.'de verilmektedir.

Tablo 5. Değişen giriş konsantrasyonuna karşılık Gibbs serbest enerji değişimi

Konsantrasyon (mg/L)	K	ΔG° (J/mol)
80	192,4018	-13031,00
90	17,8363	-7138,47
100	10,7624	-5886,85
120	4,5873	-3774,08

Adsorpsiyonun denge sabiti K' 'nin boyar madde giriş konsantrasyonu ile artmaktadır, modifiye killer ile yapılan çalışmalar incelendiğinde çözünen maddenin başlangıç konsantrasyonunun " K " parametresinin değeri üzerinde etkili olduğu sonucu çıkmaktadır. K parametresinin değeri yığın çözelti içerisindeki çözünenin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla düşmektedir (Ismadji & Soetaredjo & Ayucitra, 2015). Tüm konsantrasyonlar için katyonik yapıyla BY28 boyar maddesinin asit aktive bentonit üzerine adsorplanması kendiliğinden gerçekleşen istemli bir reaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada BY28 adsorpsiyonu için çalışılan diğer adsorbanların q_{max} (mg/g) değerleri Tablo 6.'da karşılaştırılmıştır ve asit aktive bentonitin BY28 adsorpsiyonu için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 6. Çeşitli adsorbantlar için BY28'in maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max})

Adsorbant	q_{max} (mg/g)	pH	Referans
Keşan yöresi asit aktive Ca-Bentonit	116,3	6	Sunulan çalışma
Klinoptilolit	59,6	6-6,5	(Yener vd., 2006)
Amberlit XAD-4	14,9	6-6,5	(Yener vd., 2006)
Bor endüstrisi atıkları	75,0	9	(Olgun & Atar, 2009)
Bentonit	256,4	8	(Turabik, 2008)
Yeşil algler	27,0	8	(Gupta & Suhas, 2009)

Sunulan çalışma 25°C oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup giriş ve çıkış konsantrasyonları için pH değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen çıkış pH değerleri 6-7 aralığında bulunmuştur. Bu değer aralığı boyar madde içeren atık suların çevreye bırakılması için gerekli olan pH ve sıcaklık standart değeri aralığındadır.

Kaynaklar

Amin, M. T., Alazba, A. A., & Shafiq, M. (2015). Adsorptive Removal of Reactive Black 5 from Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics, *Sustainability*, 7, 15302-15318.

Avcı, S. B. (2009). Soda Ve Mgo İle Aktiflendirilmiş Aratıp Bentonitlerin Sondaj Ve Döküm Bentoniti Karakteristiklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Bilgiç, Ö. (2013). Akrilik Asit Fonksiyonel Grupları İçeren Çapraz Bağlı Kopolimer Kullanarak Sulu Çözeltilerden Sr(II) Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Boudechiche, N., Fares, M., Ouyahia, S., Yazid, H., Trari M., & Sadaoui, Z. (2019). Comparative Study on Removal of Two Basic Dyes in Aqueous Medium by Adsorption Using Activated Carbon from Ziziphus Lotus Stones. *Microchemical Journal*, 146, 1010–1018.

Castro, M., Abad, M., Sumalinog, D., Abarca, R., Paoprasert, P., Luna, M. (2018). Adsorption of Methylene Blue dye and Cu (II) ions on EDTA-modified bentonite: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Sustainable Environment Research*, 28, 197-205. doi:10.1016/j.serj.2018.04.001

Clark, J., Macquarrie, D., Gronnow, M., & Budarin V. (2013). *Green Chemistry Principles*. K. Boodhoo, (Ed.), Process Intensification for Green Chemistry (33-55). England: John Wiley & Sons, Ltd.

Dawood, S., & Sen, T.K. (2014). Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1: 104, 1-11.

Giles C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa S. N., & Smith D. (1960). *Studies in Adsorption*. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and In Measurements of Specific Surface Areas of Solids, 3973–3993.

Gönüllü, T. (2004). Endüstriyel İşlemler. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü (13-29). İstanbul: Birsen Basın Yayın.

Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017

Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., Gao, L., & Zhang, Y. (2017). Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 266-276. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.09.028

- Ismadji, S., Soetaredjo, E., F., & Ayucitra, A. (2015). Clay Materials for Environmental Remediation, Green Chemistry for Sustainability (113-118). London, Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht.
- Jadhav, J., & Phugare, S. (2012). Textile Dyes: General Information And Environmental Aspects. A. Nemr, (Ed.), Non-Conventional Textile Waste Water Treatment (1-29). United States: Nova Science Publications.
- Javed, S., Zahir, A., Khan, A., Afzal, S. & Mansha, M. (2018). Adsorption Of Mordant Red 73 Dye On Acid Activated Bentonite: Kinetics And Thermodynamic Studies. *Journal of Molecular Liquids*, 254, 398–405. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.100
- Koçkaya, G. (2016). Anilin Mavisinin Atıksulardan Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorbent Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kooli, F., Liu, Y., Abboudi M., Hassani, H.O., Rakass, S., Ibrahim, S.M., & Al Wadaani, F. (2019). Waste Bricks Applied as Removal Agent of Basic Blue 41 from Aqueous Solutions: Base Treatment and Their Regeneration Efficiency, *Applied Sciences*, 9, 1237. doi:10.3390/app9061237
- Levchuk, I., Marquez, J. & Sillanpaa, M. (2018). Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange - A review. *Chemosphere* 192, 90-104.
- Madsen, H. T. (2014). Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Chapter 6. Membrane Filtration in Water Treatment (199-248). Elsevier.
- Mattiasson, B., Murto, M., Kumar, N. & Jonstrup, M. (2011). Sequential Anaerobic–Aerobic Treatment Of Azo Dyes: Decolourisation And Amine Degradability. *Desalination*, 280, 339-346.
- Obiageli, A. (2017). Adsorption Of Cationic Dye Onto Low-Cost Adsorbent Synthesized From Bentonite Clay Part I. Kinetic And Thermodynamic Studies. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52, 3, 491-504.
- Olgun, A., & Atar, N. (2009). Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 148–156. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.064
- Pawar, R., Gupta, P., Lalmunsiama, Bajaj, H., & Lee, S. (2016). Al-Intercalated Acid Activated Bentonite Beads For The Removal Of Aqueous Phosphate. *Science of the Total Environment*, 572, 1222–1230. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.08.040
- Turabik, M. (2008). Adsorption Of Basic Dyes From Single And Binary Component Systems Onto Bentonite: Simultaneous Analysis Of Basic Red 46 And Basic Yellow 28 By First Order Derivative Spectrophotometric Analysis Method. *Journal of Hazardous Material*, 158, 52-64. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.033
- Wang, L., Hung, Y., Shammass, N. (2005). *Physicochemical Treatment Processes*. New Jersey: Humana Press Inc
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment; Fundamentals, Proc. and Mod.*, Dresden-Germany.
- Yener, J., Kopaç, T., Doğu, G., & Doğu, T. (2006). Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, 255-264. doi:10.1016/j.jcis.2005.07.040
- Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., & Basly, J. (2010). Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 350, 315–319. doi:10.1016/j.jcis.2010.06.040