

## İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi

Buket DEMİR<sup>1</sup>, Yasemen KALPAKLI<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu araştırmanın amacı, katyonik azo boyar madde olan ve Bazik Mavi 41 (BB41) olarak isimlendirilen boyar maddenin sulu çözeltilerden işlem görmemiş Kütahya Ca-Bentoniti üzerine adsorpsiyon karakteristiğinin incelenmesidir. Kesikli çalışma yöntemiyle, temas süresi (0-300dak.), pH (3-8), Ca-Bentonit dozu (0.01-0.1 g) ve başlangıç boya konsantrasyonu (40-100 mg L<sup>-1</sup>) gibi deneysel parametrelerin giderim verimi üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Deneysel verilerden optimum koşullar, 40 (mg L<sup>-1</sup>) başlangıç konsantrasyonu için; pH:4.0, temas süresi: 90 dak. ve 0.02 g adsorbant miktarı olarak elde edilmiştir. İki parametrelili adsorpsiyon izoterm modelleri (Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich) deneysel olarak elde edilen sonuçlara uygulanıp model sabitleri hesaplanmıştır. En iyi denge modeli lineer regresyon korelasyon katsayısı, R<sup>2</sup>'ye bağlı olarak seçilmiştir. BB41'in denge adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş Langmuir modeli (R<sup>2</sup>~1) ile Freundlich modeli (R<sup>2</sup>=0.9333) karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 119.4 mg g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, bentonit, boyar madde giderimi, adsorpsiyon izotermi, Bazik Mavi 41.

### Investigation of Adsorption Characteristic of Basic Blue 41 (BB41) onto Raw Kütahya Ca-Bentonite

**ABSTRACT:** The objective of this research concerns the adsorption characteristic of the cationic azo dye namely Basic Blue 41(BB41) from aqueous solution was investigated on raw Kütahya Ca-Bentonite. In batch configuration, the effects of experimental parameters, such as contact time (0–300 min.), pH (3–8), Ca-Bentonite dose (0.01–0.1 g) and initial dye concentration (40–100 mg L<sup>-1</sup>) on the removal efficiency were studied. Optimum conditions from experimentally data, to be concentration of 40 mg L<sup>-1</sup>, pH: 4.0, contact time: 90 min. and amount of adsorbent to be 0.02 g were obtained. Two parameter (Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich) adsorption isotherm models were applied on obtained experimental result and the model constant were calculated. The best equilibrium model was chosen based on the linear square regression correlation coefficient, R<sup>2</sup>. The experimental data for the adsorption equilibrium of BB41 has been interpreted with the linearized Langmuir model (R<sup>2</sup>~1) compared to Freundlich one (R<sup>2</sup>=0.9333). Maximum adsorption capacity of bentonite was obtained 119.4 mg g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Adsorption, bentonite, dye removal, adsorption isotherms, Blue Basic 41

<sup>1</sup>Buket DEMİR (Orcid ID: 0000-0002-5399-3427), Yasemen KALPAKLI (Orcid ID: 0000-0002-1300-2289) Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yasemen KALPAKLI, kalpakli@yildiz.edu.tr;

\*Bu çalışma Buket DEMİR'in Lisans Bitirme tezinin bir bölümünden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Su kaynaklarının kıtlığı günümüzde önemli ve evrensel bir problem haline gelmiştir. Atık suların geri dönüşümü sürdürülebilir bir geleceği korumak için dünya çapında bir zorunluluktur. Sağlıkta modaya pek çok alanı kapsayan, 10 000'den fazla çeşit boyanın kullanıldığı ve 5000 ton/yıl ile çevreye deşarj edildiği tekstil endüstrisi küresel bir pazardır (Pirkarami ve Olya, 2017; Uysal ve Kereci, 2016). Bu pazarın 2015-2020 yılları arasındaki yıllık bileşik büyüme hızının %4.8 olması beklenmektedir. Bu büyüme oranı aynı zamanda değerli kaynakları kullanarak üretim yapan tekstil endüstrisinin gelecekte çevre kirliliği üzerinde yüksek atık oluşturma potansiyeline sahip olduğu anlamına da gelmektedir (Sivaram ve ark., 2019). Alıcı sucul ortama arıtılmadan bırakılan boyar maddeler, kimyasal yapıları nedeniyle suda yaşayan canlılara ve insan yaşamına mutajenik ve kanserojen, alerjik, dermatit döküntü ve ateşlenme etkisi gibi nedenlerle zarar vermektedirler (Lian ve ark., 2009; Ghanei ve ark., 2018). Tekstil endüstrisindeki boyar madde içeren atık sular sentetik kökenli ve biyolojik olarak parçalanmaları zor ve karmaşık olan aromatik molekül yapıya sahiptirler (Nwodika ve Onukwuli, 2017). Boyar maddeleri sucul ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan, koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran filtrasyonu gibi fiziksel-fizikokimyasal yöntemler, kimyasal oksidasyon ve ozonlama gibi kimyasal yöntemler, aerobik ya da anaerobik parçalanma gibi biyolojik yöntemler ve elektrokimyasal yöntemler olmak üzere dört sınıf konusudur. Fiziksel bir yöntem olan adsorpsiyon; uygun başlangıç maliyetine ve sade bir tasarıma sahip olması, kolay kullanımı, daha az enerji ihtiyacı ile çevre dostu olması özellikleriyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır (Namal, 2017; Ghanei ve ark., 2018).

Yapılarında bir kromofor grup olan ( $-N = N-$ ) grubu bulunan azo bileşiklerin boyama özelliğine sahip olanlarına azo boyar madde denir. Bu maddeler doğal olarak bulunmaz, sentetik olarak elde edilirler. Azo boyalar tüm boyar maddeler içinde en önemli kısmı oluştururlar. Başta tekstil sanayi olmak üzere lak-boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yaklaşık yarısı azo boyalardır (Kılıçaslan, 1999). Bazik Mavi 41 (BB41) su içerisinde çözündüğünde ortama pozitif yüke sahip (katyonik) boya molekülü veren mono azo boyarmadde olup, kanserojen etkiye sahiptir (Abadulla ve ark., 2000).

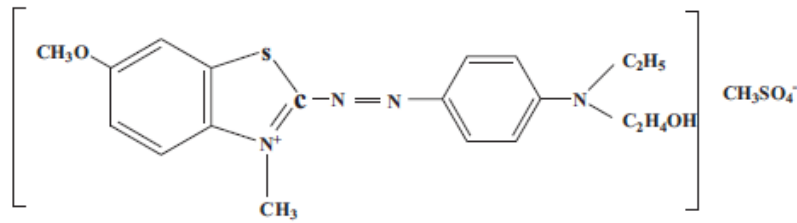
Adsorpsiyon yönteminin etkinliği kullanılan adsorbantların kapasitelerine ve maliyetlerine bağlıdır. Düşük maliyetli adsorbant malzemeler arasında kil mineralleri; kolay ve bol bulunur olması ve yüksek adsorpsiyon özellikleri nedeniyle önem kazanmaktadır. Kil mineralinde net negatif yüklerin varlığı, bazik boyaların adsorpsiyonunu desteklemektedir (Kooli ve ark., 2015b). Boyaları atık sudan ayıran kaolinit, montmorillonit-bentonit gibi yaygın olarak kullanılan pek çok kil bulunmaktadır (Kooli ve ark., 2015a). Dünya bentonit kaynağı rezervi 2.5 milyar tondur. Bu miktarın %80'inden fazlası Ca-bentonit'tir (Lian ve ark., 2009).

Bu çalışmada, Kütahya yöresinden alınmış Ca-bentonitin sulu çözeltilerden BB41 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında adsorbant olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. BB41 bazik bir boyadır, suda çözündüğünde protonlanmış amin veya sülfür içeren grupların varlığına bağlı olarak net pozitif yük (katyon) taşır (Kooli ve ark., 2015b). Yapılan deneysel çalışmalarda adsorpsiyon özellikleri; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, adsorbant miktarı, temas süresi gibi ortam parametrelerinin etkisi kesikli sistemde incelenerek belirlenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Adsorbant ve BB41

Yapılan deneysel çalışmada sulu çözeltilerdeki BB41 boyar maddesinin uzaklaştırılması için Eczacıbaşı/ESSAN firmasından temin edilen Kütahya yöresine ait bentonit cevheri kullanılmıştır. Bentonit cevheri XRF, XRD, katyon değişim kapasitesi (KDK) ve yüzey alanı ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir (Kalpaklı, 2018). Bentonit deneyde kullanılmadan önce 100°C'de etüvde 45 dakika neminden arındırılarak deneysel çalışma süresince desikatörde muhafaza edilmiştir. Bentonit'in kimyasal bileşimi, bir Spectro-IQ2 tipi XRF spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Mineralojik içerik, X-ışınları analizi PRO'Pert X Panalytical™ cihazı ile 40 mA ve 40 kV ayarı kullanılarak, 2θ aralığı 0-90 arasında yapılmıştır. Yüzey alanı Quantacherome marka Autosorb Automated Gas Sorption System ile tek standart-nokta yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Kalpaklı, 2018). Deneysel çalışmalarda kullanılan BB41 kodlu Bazik Mavi 41 maddesi Alptekin Boya A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Molekül yapısı Şekil 1'de gösterilen BB41 bir mono-azo boyar maddedir.



Şekil 1. Basic Blue 41'in molekül yapısı (Jiang ve ark., 2013)

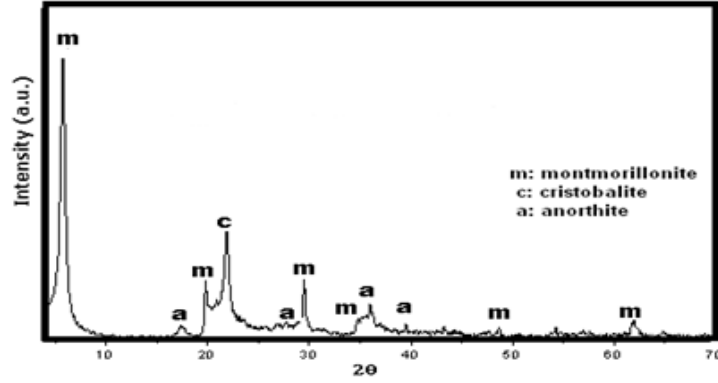
### Deneysel Yöntem

Sulu çözeltilerdeki BB41 boyar maddesini uzaklaştırmak için kesikli çalışma metodu kullanılmıştır. Optimum koşulları belirlemek amacıyla pH, adsorbant miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi incelenmiştir. Denemelerde 40-100 mg L<sup>-1</sup> aralığında seçilen başlangıç konsantrasyonlarının pH değerleri 0.1N NaOH ve 0.1N HNO<sub>3</sub> ile seçilen değere ayarlanmıştır. Kesikli sistemde gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarında ön işlemleri tamamlanan adsorbant 250 mL'lik erlenlere tartılarak BB41 sulu çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyon 140 rpm sabit çalkalama hızında Wise Shake marka orbital çalkalayıcıda oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Çalkalayıcıdan alınan erlenler, 45 mL'lik santrifüj tüplerine konularak 1000 rpm ve 15 dakika NF 400 marka santrifüj ile ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminden sonra katı ve sıvı kısım birbirinden tamamen ayrılmış, sıvı kısım deney tüplerine alınmıştır. Çözelti ortamındaki boyar madde konsantrasyonu Uv-Vis spektrofotometrik ( $\lambda_{\max}=617$  nm dalga boyunda Perkin Elmer marka Lamda 35 model spektrofotometre) olarak tayin edilmiştir. Uv-Vis cihazının BB41 için 0-300 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında doğrusal cevap verdiği gözlemlenmiştir. Kalibrasyon grafiği çizilmiş ve adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasındaki boya konsantrasyonları aralarındaki fark belirlenerek uzaklaştırılan BB41 miktarı hesaplanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Ca-bentonitin Karakterizasyonu

Kütahya bölgesi Ca-bentonitinin mineralojik bileşimi XRD analizi yoluyla belirlenmiştir. Şekil 2.'de verilen XRD analizi incelendiğinde; montmorillonit, kristobalit ve anortitin ana pikleri sırasıyla ( $2\theta= 5,729^\circ$ ), ( $2\theta= 21,48^\circ$ ), ( $2\theta= 28,032^\circ$ ) değerlerinde tanımlandığı belirlenmiştir (Kalpaklı, 2018).



Şekil 2. Ca-bentonitin XRD grafiği (Kalpaklı, 2018)

Ca-bentonitin kimyasal bileşimi Çizelge 1.'de verilmektedir. En bol bulunan  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mineralleri iken diğer mineraller eser miktarlardadır.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranının yüksek olması numunenin kristobalite içeriğinden kaynaklı olabilir (Kalpaklı, 2018).

Çizelge 1. Ca-bentonitin (%) kimyasal bileşimi (Kalpaklı, 2018)

Kimyasal bileşim (%)	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	AZ.*
Ca-bentonit	66.40	13.15	0.69	0.02	4.18	3.5	0.13	0.58	11.25

\*Ateş Zayıtı

Çalışmada kullanılan Kütahya yöresine ait işlem görmemiş Ca-bentonitin katyon değişim kapasitesi (KDK)  $95.2 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$ , BET yüzey alanı ise  $74.05 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür (Kalpaklı, 2018).

### Optimum Proses Koşullarının Belirlenmesi

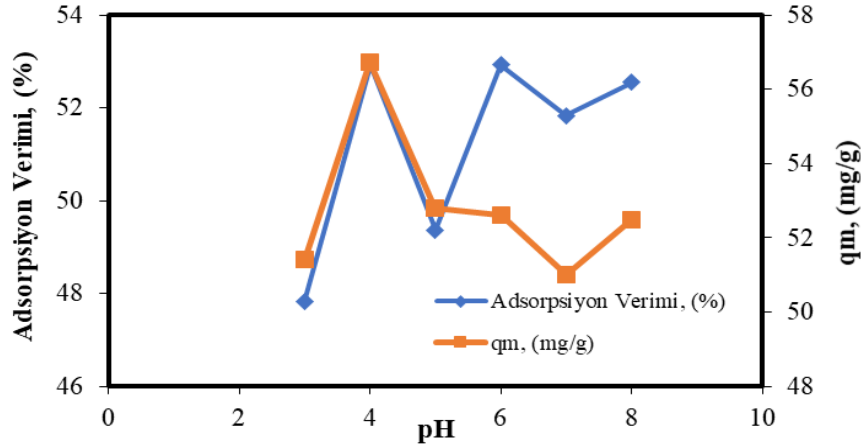
#### BB41 boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisi

BB41 giderimi üzerine başlangıç çözelti pH'sının etkisinin belirlenmesi amacıyla Çizelge 2.'de verilen ortam koşullarında çalışılmıştır.

Çizelge 2. BB41 adsorpsiyonuna pH etkisi çalışma şartları

İncelen pH aralığı	Başlangıç Konsantrasyonu	Adsorbant Miktarı	Reaksiyon Süresi
3-8	$40 \text{ mg L}^{-1}$	$0.02 \text{ g L}^{-1}$	25 dakika

Bentonit, tetrahedral tabakadaki  $\text{Al}^{+3}$  için  $\text{Si}^{+4}$  ve oktahedral tabakadaki  $\text{Al}^{+3}$  için  $\text{Mg}^{+2}$ 'nin izomorf yer değiştirmesi (ikamesi) nedeniyle ortaya çıkan kalıcı negatif yüklere sahiptir. Bu nedenle Ca-bentonit,  $\text{H}^+$  iyonlarını negatif yük merkezine çekerek çözeltinin asidik pH'sını nötralize edebilir (Lian ve ark., 2009; Günay ve ark., 2014). Ayrıca 10'un üzerindeki pH değerlerinde, boyar maddenin  $\text{OH}^-$  grupları bazik çözelti ile reaksiyona girer ve kahverengi çökelti oluşur (Kooli ve ark., 2015a). Bu nedenler göz önünde bulundurularak 3 ile 8 değerleri arasındaki pH'lara sahip BB41 çözeltileri incelenmiştir. Şekil 4.'te verilen birim adsorbant başına kapasite ve (%) adsorpsiyon veriminin pH ile değişim grafiği incelendiğinde pH=4'te sırasıyla  $56.72 \text{ mg g-kil}^{-1}$  ve % 52.92 olarak elde edildiği görülmektedir. Artan pH ile adsorpsiyon kapasitesi bir miktar düşmektedir. pH= 6 ise adsorpsiyon verimi % 52.92 ile sabit kalır iken adsorpsiyon kapasitesi  $52.59 \text{ mg g-kil}^{-1}$ 'e düşmektedir.



Şekil.4 Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T=25 °C, karıştırma hızı= 140 rpm)

Bu çalışmanın orijinal yönü Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonunun literatürde bulunmayışıdır. Ancak, Kalpaklı ve ark. (2014) çalışmasında Ca-bentonit ile Bazik Sarı 28 adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada Ca-bentonit yüzeyi pH titrasyonu ile karakterize edilmiş ve  $pH_{PZC}=8.38$  olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan Soleimani-Gorgani ve Taylor (2011) çalışmasında BB41'in alkali koşullar altında ve kromofor grupların bozunması sonucu stabil olmadığını ve güçlü boya özelliğinin pH=4'te olduğunu belirtmişlerdir.

Salleh ve ark, 2011 yılındaki derleme makalelerinde ise bir katyonik boyar madde olan metilen mavisini 2-12 pH aralığında incelemiş ve pH=4'te en yüksek kapasitenin elde edildiğini sonrasında ise bu değer pek fazla değişmediğini belirtmiştir. Ncibi ve ark, 2007 yılındaki Metilen Mavisinin Posidonia oceanica (L.) fiberi ile biyosorpsiyon çalışmasında ise pH 3-9 aralığı incelenmiş ve birim adsorban başına adsorplanan madde miktarının pH=3 'ten 5'e kadar arttığı ve pH=5-9 aralığında ise neredeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir. Literatürde, BB41 boyarmaddesinin adsorbant olarak işlenmemiş antibiyotik atığı, N ve F'nin birlikte doplandığı çiçek benzeri mikroküre yapıdaki  $TiO_2$ , tuğla atığı ve Sudi Arabistan bölgesi kiline ait adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır (Yeddou-Mezenner, 2010; Jiang ve ark, 2013; Kooli ve ark., 2015a; Kooli ve ark., 2015b).

Sunulan çalışma kapsamında pH=4 'te adsorpsiyon kapasitesinin artmasını; katyonik yapıya sahip Bazik Mavi 41 boyar maddesinin bu pH'ta kararlı iyonize olabilme özelliği sonucunda boyar madde moleküllerinin daha çok sayıda kil ile etkileşiminden kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanabilir. pH=4'te adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olması nedeniyle bundan sonraki çalışmalarda optimum pH olarak seçilen pH=4'te çalışılmıştır.

Karıştırma hızı, adsorpsiyon hızını ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol eder. Sunulan çalışmada 140 rpm karıştırma hızı boyar madde moleküllerinin oluşan film tabakasını geçerek, Ca-bentonit parçacıklarının içerisine boyar madde iyonlarının adsorpsiyonunu sağlayacak şekilde seçilmiştir (Kayacan, 2007).

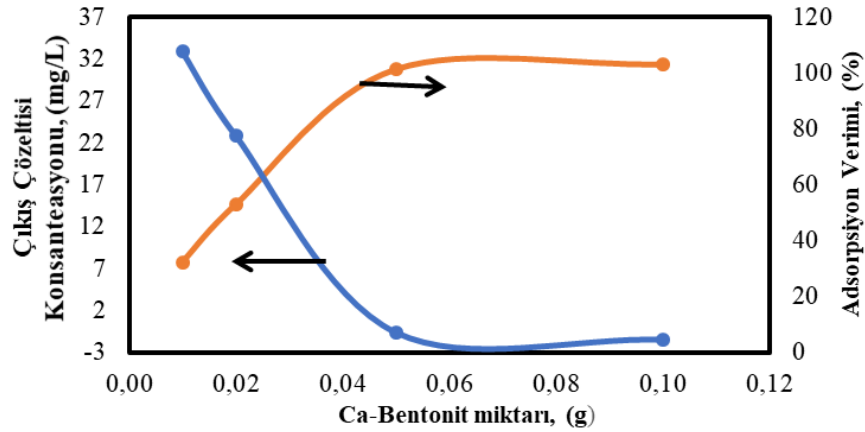
### BB41 boyar madde adsorpsiyonuna adsorbant madde miktarının etkisi

BB41 giderimi üzerine adsorbant miktarının belirlenmesi amacıyla Çizelge 3'te verilen ortam koşullarında çalışılmıştır.

### Çizelge 3. BB41 adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi çalışma şartları

İncelen adsorbant miktarı aralığı	Başlangıç Konsantrasyonu	Reaksiyon Süresi	pH
0.01-0.1 g L <sup>-1</sup>	40 mg L <sup>-1</sup>	25 dakika	4.0

Adsorbant miktarının adsorpsiyon verimine (%) ve adsorplanan BB41 konsantrasyonuna ( $\text{mgL}^{-1}$ ) etkisi Şekil 5.'te verilmektedir.



Şekil.5 Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonuna adsorbant miktarının etkisi ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , karıştırma hızı= 140 rpm)

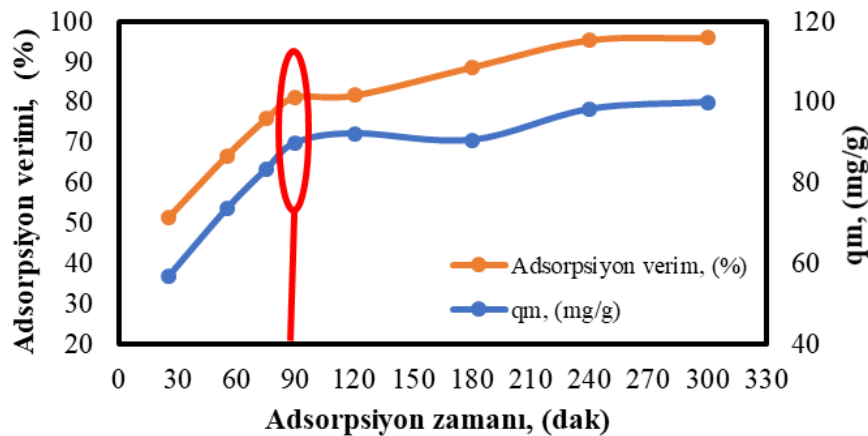
Şekil 5'ten, ortamda bulunan adsorbant miktarının artması ile adsorbantın toplam kullanılabilir yüzey alanı ve adsorpsiyon bölgesi arttığı için adsorpsiyon veriminin adsorbant miktarı ile arttığı gözlemlenmektedir (Ghanei ve ark., 2018). Fakat 0.05 g'dan daha yüksek dozlarda adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşmaktadır. Bu nedenle sonraki adsorpsiyon işlem basamakları için optimum adsorbant miktarı 0.02 g seçilmiştir.

### Çözeltideki BB41 konsantrasyonunun zamanın fonksiyonu olarak değişimi

Çizelge 4. BB41 adsorpsiyonuna temas süresi etkisi çalışma şartları

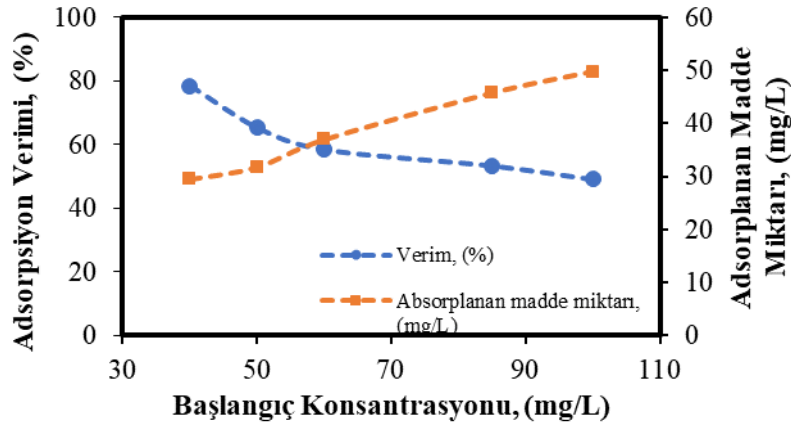
İncelenen reaksiyon süresi aralığı	Başlangıç konsantrasyonu	Adsorbant miktarı	pH
25-240 dakika	$40\text{ mg L}^{-1}$	0.02 g	4.0

Şekil 6.'da verilen sonuçlar incelendiğinde reaksiyonun 90 dak.'da dengeye ulaştığı ve adsorpsiyon kapasitesinin bu değerden sonra büyük bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Bu nedenle adsorplanmış BB41 konsantrasyonu 90 dakikanın sonunda denge değerlerini verdiği kabul edilerek denge zamanı olarak 90. dakika seçilmiştir.



Şekil.6 Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonuna temas süresi etkisi ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , karıştırma hızı= 140 rpm)

Şekil 7.'de verilen deney sonuçları incelendiğinde boyanın başlangıç konsantrasyonunun  $40\text{ mg L}^{-1}$ 'den  $100\text{ mg L}^{-1}$ 'ye artması ile adsorpsiyon verimi %80'den %49'a düşmektedir. Düşük konsantrasyonlarda boya moleküllerinin birbirleri ile etkileşimde bulunmaması nedeniyle yüzey kütle transferi yüksek olmakta ve boyanın adsorpsiyonu hızla ilerlemektedir.

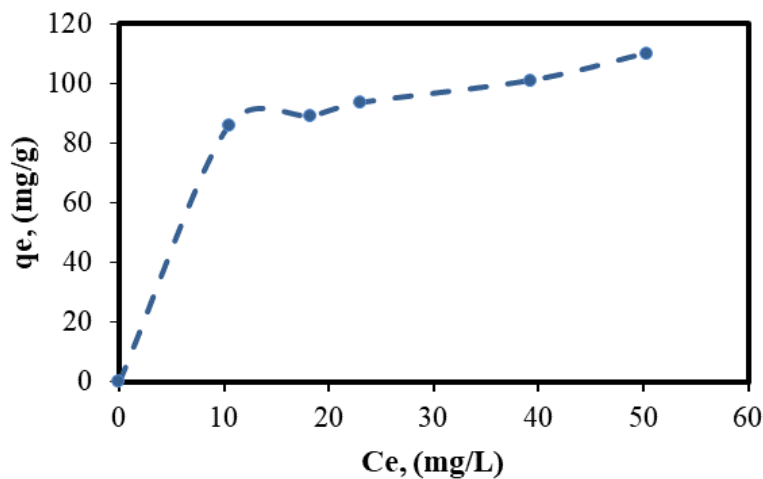


Şekil 7. Denge zamanı olan 90.dakikada çözelti başlangıç konsantrasyonunun adsorplanan madde miktarına etkisi (T=25 °C, karıştırma hızı= 140 rpm)

Buna karşılık konsantrasyon yükseldikçe adsorpsiyon alanlarındaki bağlanma kapasitesi azaldığından ve başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla boya molekülleri arasındaki rekabet arttığından konsantrasyon gradyeni oluşup boya giderim verimini düşürmektedir. Ayrıca, Şekil 7’de boyanın başlangıç konsantrasyonu artışıyla adsorplanan maddenin konsantrasyonundaki artış açıkça görülmektedir. Benzer etki Boudechiche ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada da belirtilmiştir.

### Adsorpsiyon İzotermi

pH=4.0’te, 0.02 g L<sup>-1</sup> sabit adsorbant miktarında ve çeşitli BB41 başlangıç konsantrasyonlarında (40, 50, 60, 85 ve 100 mg L<sup>-1</sup>), 90 dak. denge zamanı seçilerek oda sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerin sonuçları Şekil 8.’de verilmektedir. Şekil 8. incelendiğinde Giles ve ark, 1960’daki yayınlarında belirttikleri gibi L-şekilli adsorpsiyon izotermine uyduğu, bunun çözücü ve boya molekülleri arasında güçlü bir rekabetin olduğu ve boya moleküllerinin Ca-bentonit yüzeyini işgal ettiği anlamına gelmektedir (Yeddou-Mezenner, 2010; Jiang ve ark, 2013; Kooli, 2015a; Kooli, 2015b; Humelnicu ve ark, 2016; Afshin ve ark, 2018).



Şekil 8. BB 41'nin Ca-bentonit üzerine adsorpsiyon izotermi (T=25 °C, karıştırma hızı= 140 rpm)

Adsorpsiyon izotermi, sıvı fazdaki (çözelti) çözünen moleküller ile katı fazdaki dengeli ve etkileşimi açıklar. Bu çalışmadaki denge değerleri çözültideki boya konsantrasyonunun adsorbant konsantrasyonu ile dinamik bir denge oluşturduğu zaman belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorbant yüzeyinin BB 41 mono azo boyar maddeye karşı ilgisi ve özelliklerini yorumlamamızı sağlamıştır.

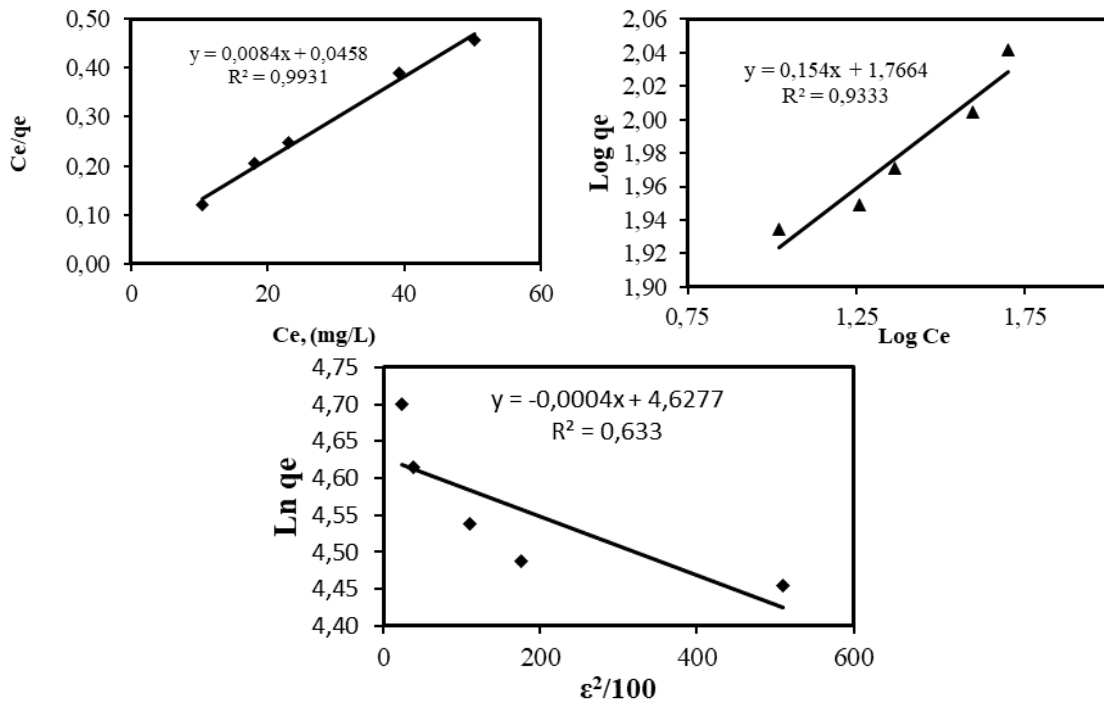
BB41 boyar maddesinin işlem görmemiş Kütahya Ca-bentoniti üzerine adsorpsiyon davranışı Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri kullanılarak yorumlanmıştır. Langmuir modeli adsorbantın homojen spesifik yüzeyine tek tabaka adsorpsiyonu ile karakterize edilir. Freundlich izotermi ise spesifik olmayan heterojen alanlar için geçerlidir. 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. Aynı zamanda mikro gözenekli adsorbantlarla buhar adsorpsiyonu için geliştirilmiş mikro gözenekli hacim teorisine dayanmaktadır. Diğer bir deyişle adsorbantın gözenek yapısı ile ilgili bilgi verir (Worch, 2012). Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermilerinin lineer değişimi Şekil 9. da verilmektedir. Şekil 9. ve Çizelge 6.'e göre; denge sonuçlarından elde edilen  $R^2$  değerleri Langmuir izotermi ile ( $R^2 \sim 1$ ) çok uyumludur. Ayrıca, Çizelge 5.da verilmekte olan  $R_L$  katsayıları elverişlilik aralığındadır.

**Çizelge 5.** Farklı başlangıç konsantrasyonu için ayırma faktörü

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	40	50	60	85	100
$R_L$ - BB41	0.101	0.099	0.083	0.061	0.052

Aynı zamanda Freundlich İzotermine deneysel sonuçlarının da BB41 için  $R^2 = 0.9333$  ile uyumlu iken Dubinin-Radushkevitch İzotermi  $R^2 = 0.7779$  ile uyumlu değildir.

Freundlich adsorpsiyon kapasitesi  $K_F = 5.85 \text{ L g}^{-1}$  ve adsorpsiyon şiddetini gösteren “n” 6.50 olarak belirlenmiştir.  $1/n$ 'in 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyon yatkınlığını ve yüzey heterojenliğini göstermektedir. “n” değerinin sıfırın altında olması adsorbantın oldukça heterojen olduğunu göstermektedir (Worch, 2012).



**Şekil 9.** (a)Langmuir, (b)Freundlich ve (c)Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi

Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) adsorpsiyon izoterm modellerinin lineer halleri deneysel sonuçları yorumlamak üzere kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.'da verilmiştir.



Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modeli kullanılarak elde edilen E değeri adsorbatın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade etmektedir. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon tipi iyon değiştirme ile açıklanabilir. Eğer adsorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol'den düşük ise fiziksel adsorpsiyon olarak değerlendirilir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). BB41'in Ca-bentonit üzerine adsorpsiyonu  $E=35.35$  (J/mol) elde edilmiştir.

**Çizelge 6.** Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	Parametreler	Değerler
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	119.40
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.183
	$R^2$	0.9931
Freundlich	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	5.85
	n	6.50
	$R^2$	0.9333
Dubinin–Radushkevich (D–R)	$q_{D-B}$ (mg g <sup>-1</sup> )	102.27
	$R^2$	0.633
	E(J/mol)	35.35

## SONUÇ

- Atık sularda bulunan BB41'nin kesikli bir yöntem kullanılarak Ca-bentonit üzerine adsorpsiyonunda 40 mg L<sup>-1</sup> giriş konsantrasyonu için optimum çalışma koşulları; %52.91 verimle pH=4.0, denge süresi olarak % 78.44 verimle 90 dak. ve adsorbant miktarı ise %98.90 verimle 0.02 (g L<sup>-1</sup>) olarak belirlenmiştir.
- Ca-bentonitin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi belirlenen optimum koşullarda çalışılarak BB41 iyonları için 85.7 (mg g<sup>-1</sup>) olarak hesaplanmıştır.
- Freundlich izoterm modeline göre BB41 için  $K_F$  ve n sırasıyla 5.85 (Lg<sup>-1</sup>) ve 6.5 olarak elde edilmiştir.
- Langmuir izoterm denkleminde elde edilen pH=4 ve 25°C'deki " $q_{\max}=119.4$  (mg g<sup>-1</sup>)" değerinin literatürdeki çeşitli adsorbantlarla karşılaştırılması Çizelge 7.'de verilmektedir.

**Çizelge 7.** Sulu çözeltilerden BB41 adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbantların kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbant	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referans
İşlenmemiş antibiyotik atığı	111.0	(Yeddou-Mezenner, 2010)
Sodyum aljinat	12.25	(Mahmoodi ve ark., 2012)
N-F'nin birlikte doplandığı mikro TiO <sub>2</sub>	142.86	(Jiang ve ark, 2013)
Gözenekli olmayan silika (NPS)	345.0	(Zarezadeh-Mehrzi ve Badiei, 2014)
Sentezlenmiş Çinko Oksit nano tozları	16.50	(Hassan ve ark., 2014)
Tuğla atığı	60.0	(Kooli ve ark., 2015a)
Suudi yerel kil minerali	50.0	(Kooli ve ark., 2015b)
Aktive edilmiş Suudi yerel kil minerali	73.0	(Kooli ve ark., 2015b)
Ham pirinç kabuğu	24.4	(Faraji ve ark., 2016)
Modifiye pirinç kabuğu	34.6	(Faraji ve ark., 2016)
Volkanik Tüf (Nereju, Romanya)	192.31	(Humelnicu ve ark., 2016)
Aktif Karbon	125.0	(Afshin ve ark., 2018)
Kütahya yöresi işlem görmemiş Ca-Bentonit	119.4	Sunulan çalışma

**KAYNAKLAR**

- Abadulla, T., Tzanov, S., Costa, K. H., Robra, A., Cavaco-Paulo, G. G., 2000. Decolorization and Detoxification of Textile Dyes with a Laccase from *Trametes Hirsuta*, *Applied Environmental Microbiology* 66: 3357-3362.
- Afshin A, Mokhtari S. A, Vosoughi M, Sadeghi H, Rasthbari Y, 2018. Data of Adsorption of BB41 Dye from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Filamentous Algae, *Data in Brief*, 21: 1008-1013.
- Boudechichea N, Faresb M, Ouyahiab S, Yazida H, Traric M, Sadaouia 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.
- Dubin, M. M, Radushkevich, L.V, 1947. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Chem. Zentr*, 1: 875.
- Faraji H, Mazloomi S, Mohammadi F, Ahmadi, Soheil Arezoomand HR, 2016. Raw and Modified Rice Husk Performance in Removal of Basic Blue 41 from Aqueous Solutions. *Journal of Occupational and Environmental Health*, 1(1): 41-49.
- Ghanei M, Rashidi A, Tayebi H, Yazdanshenas M, 2018. Removal of Acid Blue 25 from Aqueous Media by Magnetic-SBA-15/CPAA Super Adsorbent: Adsorption Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(9), 3592–3605.
- 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.
- Günay A, Dikmen S, Ersoy B, Evcin A, 2014. Bazik Mavi-16 Boyar Maddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1 (2): 29-38.
- Hassan H. M, Elkady, M. F, El-Shazly A.H, Bamufleh H. S, 2014. Formulation of Synthesized Zinc Oxide Nanopowder into Hybrid Beads for Dye Separation. *Journal of Nanomaterials*.
- Humelnicu I, Baiceanu A, Ignat M, Dulman V, 2016. The Removal of Basic Blue 41 Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Natural Zeolitic Tuff: Kinetics and Thermodynamics. *Process Safety and Environment Protection*, 105: 274-287.
- Jiang Y, Luo Y, Zhang F, Guo L, Ni L, 2013. Equilibrium and Kinetic Studies of C.I. BB41 Adsorption onto N, F-Codoped Flower-like TiO<sub>2</sub> Microspheres. *Applied Surface Science*, 273: 448-456
- Kalpıklı Y, 2018. İşlem Görmemiş Ca-Bentonit Üzerine Çinko Adsorpsiyonunun Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi. *ÖHÜ Müh. Bilim. Derg.* 7 (2): 1004-1012.
- Kalpıklı Y, Toygun Ş, Köneçoğlu G, Akgün M, 2014. Equilibrium and Kinetic Study on the Adsorption of Basic Dye (BY28) onto Raw Ca-bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 52: 7389-7399.
- Kayacan S, 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kılıçaslan, R, 1999. Yeni Bazı Azo Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kooli F, Yan L, Al-Faze R, Al-Sehimi A, 2015a. Removal Enhancement of Basic Blue 41 by Brick Waste from an Aqueous Solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 333-342.
- Kooli F, Yan L, Al-Faze R, Suhaimi A, 2015b. Effect of Acid Activation of Saudi Local Clay Mineral on Removal Properties of BB41 from an Aqueous Solution. *Applied Clay Science* 116-117: 23-30.
- Lian L, Guo L, Guo C, 2009. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 126–131.
- Mahmoodi N. M, Hayati B, Arami M, 2012. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Ternary System Dye Removal Using a Biopolymer. *Industrial Crops and Products*, 35: 295-301.
- Namal O, 2017. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6 (Özel Sayı): 388-396.

- Ncibi M. C, Mahjoub B, Seffen M, 2007. Kinetic and Equilibrium Studies of Methylene Blue Biosorption by *Posidonia Oceanica* (L.) Fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 139: 280-258.
- Nwodika C, Onukwuli O, 2017. Adsorption Study of Kinetics and Equilibrium of Basic Dye on Kola Nut Pod Carbon. *GU J Sci*, 30(4): 86-102.
- Pirkarami A, Olya M, 2017. Removal of Dye from Industrial Wastewater with an Emphasis on Improving Economic Efficiency and Degradation Mechanism. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21: 179–186
- Salleh M. A. M, Mahmoud D. K, Karim W. A. W. A, Idris A, 2011. Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review. *Desalination*, 1(3): 1-13.
- Sivaram, N. M., Gopal, P. M. 2019. Toxic Waste from Textile Industries. *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation Cambridge: Woodhead Publishing* pp. 44-54.
- Soleimani-Gorgani A, Taylor J. A, 2011. Synthesis and Evaluation of a Novel Blue Cationic Reactive Dye for Modified Nylon 6.6 ‘Tactel Coloursafe’. *Society of Dyers and Colourists / Coloration Technology*, 127: 227-234.
- Uysal Y, Kereci F, 2016. Tekstil Atık Külü ile Tekstil Atık Suyundan Renk Giderimi. *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(3): 82-86.
- Worch E, 2012. Adsorption Technology in Water Treatment; Fundamentals, Proc. and Mod. pp. 41-58, Dresden-Germany.
- Yeddou-Mezenner N, 2010. Kinetics and Mechanism of Dye Biosorption onto an Untreated Antibiotic Waste. *Desalination*, 262: 251-259.
- Zarezadeh-Mehrizi M, Badieli A, 2014. Highly Efficient Removal of BB41 with Nanoporous Silica. *Water Resources and Industry*, 5: 49-57.