



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Reaktif Red 141 Boyasının Cloisite 20A Kili Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Investigation on the Adsorption of Reactive Red 141 Dye on Cloisite 20A Clay

Nuriye KERTMEN¹, E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR¹, Saadet YAPAR²

¹Ege Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

²Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online):30 Haziran 2019 (30 June 2019)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Nuriye KERTMEN, E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR, Saadet YAPAR (2019): Reaktif Red 141 Boyasının Cloisite 20A Kili Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Tekstil ve Mühendis, 26: 114, 125-131.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920192611402>

Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :

<https://orcid.org/0000-0001-5295-9131>



Araştırma Makalesi / Research Article

REAKTİF RED 141 BOYASININ CLOISITE 20A KİLİ ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Nuriye KERTMEN¹

<https://orcid.org/0000-0003-2925-9078>

E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR^{1*}

<https://orcid.org/0000-0001-5295-9131>

Saadet YAPAR²

<https://orcid.org/0000-0003-4237-6869>

¹Ege Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

²Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 08.11.2018

Kabul Tarihi / Accepted: 21.05.2019

ÖZET: Endüstrileşmeyle birlikte artan atık miktarı, çevresel sorunları ve kirlilikleri beraberinde getirmektedir. Çağımızın en önemli sorunlarından biri de, canlıların yaşaması için en temel gereksinimlerden olan suyun endüstriyel kullanım sonunda aşırı kirlenmesidir. Renkli ve zehirli bileşenler içeren tekstil atık sularının arıtılması oldukça zordur. Bu çalışmada tekstil atık sularının renginin uygun maliyetli ve etkili bir yöntem olarak bilinen adsorpsiyonla giderilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada adsorbent olarak montmorillonit esaslı ticari bir organokil olan Cloisite 20A kullanılmış ve Reaktif Red 141 boyasının adsorpsiyonu incelenmiştir. Boyanın adsorpsiyon kinetiğini ve izoterm davranışını tespit etmek amacıyla kesikli yöntemle adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemelerden önce ve sonra alınan Cloisite 20A örnekleri FTIR ve SEM analizlerine tabi tutularak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresinin başlangıç derişiminden bağımsız, uzaklaştırılan boyarmadde yüzdesinin ise başlangıç derişimine bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Cloisite 20A, Reaktif Red 141, İzoterm, Kinetik Model.

INVESTIGATION ON THE ADSORPTION OF REACTIVE RED 141 DYE ON CLOISITE 20A CLAY

ABSTRACT: The increasing amount of industrial wastes as a result of industrialization causes severe environmental problems and pollution. Pollution of clean water resources, which is one of the most fundamental requirements for living bodies, is one of the most important problems of our time. The treatment of textile waste water containing colored and toxic components is very difficult. In this work, the removal of colored substances from textile wastewater through the adsorption known as non-expensive and effective treatment method is targeted. For this aim, the adsorption behavior of Reactive Red 141 on a commercial organoclay, Cloisite 20A, was studied. Batch adsorption experiments were conducted to determine the adsorption kinetics and isotherm behavior of the dye. The used and unused adsorbent samples were subjected to FTIR and SEM analyses for characterization. The results of the experiments showed that the adsorption kinetics is independent of initial dye concentration whereas the percentage dye removal depends on the initial dye concentration.

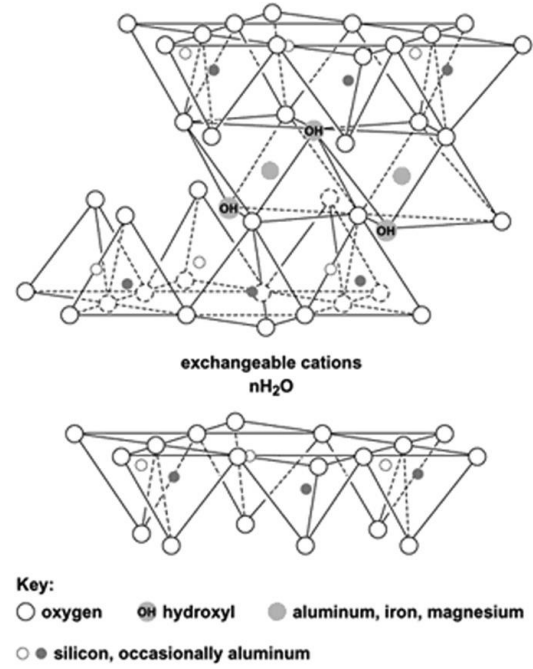
Keywords: Adsorption, Cloisite 20A, Reactive Red 141, Isotherm, Kinetic Model.

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: perrin.akcakoca@ege.edu.tr

DOI: 10.7216/1300759920192611402, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi, çevre kirliliğine neden olan endüstriler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Tekstil işletmeleri tarafından deşarj edilen atık sular, ciddi tehlikeler oluşturabilmekte ve atık sularındaki bileşenler bozduklarında çevresel açıdan tehlikeli olabilecek yan ürünler açığa çıkarmaktadır [1]. Özellikle boyama işlemlerinden sonra oluşan ve içeriğinde fazla miktarda tuz, alkali, yardımcı kimyasallar ve boya bulunan atık suların kirlilik derecesi çok yüksektir [4]. Boyalı atık sularda baş edilmesi en zor etmenlerden biri de renkliliktir. Özellikle koyu renkli atık sular, güneş ışığının geçişine izin vermediklerinden suda yaşayan bitkilerin ve hayvanların yaşamsal faaliyetlerini engellemektedir [3, 14]. Ayrıca bu boyalar, toksik özellikte olmasalar bile çevresel koşulların etkisiyle toksik metabolitlere dönüşebilmekte [6] ya da canlılardaki bağırsak ya da mikro flora gibi mikro boyuttaki ortamlarda kanserojen etkilere sebep olabilmektedir [7]. Boyaların ve parçalandıklarında açığa çıkan yan ürünlerin canlılar üzerinde ani toksik etkilere sebep olma olasılığı kanıtlanmış bir durumdur [8, 9, 10]. Avrupa Birliği, aromatik amin içeren 24 boya ürününü zehirli olarak tanımlamış ve tekstil endüstrisinde kullanımını yasaklamıştır [1, 11]. Reaktif boyarmaddeler % 20-30'luk pazar payı ile tekstil endüstrisinde en çok kullanılan boyarmaddelerdir [5]. Sentetik boyalar içerisinde en sık tercih edilen boyalardan biri olarak reaktif boyaların, yarattıkları çevresel kirlilik dikkat çekicidir ve geleneksel yöntemlerle atık sulardan giderilmeleri zordur [2]. Bu zorluk, reaktif boyaların suda çözünbilme özelliğinden kaynaklanmaktadır [1]. Bazı reaktif boyaların içerdiği toksik ağır metaller çevreye yayıldıklarında besin zincirine de etki etmekte ve kötü sonuçlar doğurmaktadır [3]. Tüm bu nedenlerden dolayı tekstil atık sularının arıtılması büyük bir önem taşımaktadır. Tekstil atık sularından renk gideriminde, adsorpsiyon yöntemi uygun maliyetli ve oldukça etkili bir metot olarak ön plana çıkmaktadır [6] ve adsorpsiyon yöntemiyle arıtılan suların kalitesi yüksek olmaktadır [12]. Adsorpsiyon işleminin esasını, sulu çözeltide çözülmüş katı bir maddenin kütle transferi yoluyla adsorban olarak kullanılan katı maddenin yüzeyine taşınması oluşturmaktadır. Dolayısıyla atık sudan uzaklaştırılmak istenen bileşenler, adsorbanın yüzeyinde birirmektedir. Diğer bir tanıma göre adsorpsiyon işleminde; sulu çözeltide bulunan adsorbe edilebilir özellikteki çözülmüş madde, gözenekli bir katı ile temas ettiğinde katı ile arasında oluşan etkileşim sonucunda katı yüzey üzerinde toplanmaktadır. Adsorpsiyon sırasında, katı yüzey üzerinde tutulan bileşiğe adsorbat; üzerinde bileşiği tutan katı maddeye ise adsorban adı verilmektedir. Adsorban üzerinde adsorbat birikimi olması ise adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [12, 13]. Kil mineralleri, düşük maliyetli ve yaygın olarak bulunabilen, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, doğal adsorbanlardır ve reaktif boyaların adsorpsiyonunda sıklıkla tercih edilmektedirler [13, 17]. Montmorillonit (Şekil 1), en önemli kil türlerinden biri olup modifiye edilmek suretiyle adsorpsiyon kapasitesi daha da artırılabilir [19].



Şekil 1. Montmorillonitin yapısı [14]

Montmorillonit tabakaları arasında polar veya iyonik yapıya sahip olan organik bileşiklerin girmesi ile organo-montmorillonit kompleksi oluşturulabilmektedir. Adsorplanan organik moleküllerin boyutlarına göre organo-montmorillonit yüzey yapısı ve tabakalar arası uzaklıklar da değiştirilebilmektedir [15]. Montmorillonit killeri kullanılarak tekstil atık sularından renk giderimi amacıyla yapılmış çalışmalardan bazıları incelendiğinde; Wibulswas (2004), işlem görmemiş ve tetrametil amonyum klorür, tetradecil trimetil amonyum bromür, heksadesil trimetil amonyum bromür ve benzil dimetil heksadesil amonyum klorür olmak üzere dört farklı kuarterner amin bileşiği ile modifiye edilmiş montmorillonit killeri kullanarak atık sulardan metilen mavisi giderimi konusunda çalışmıştır. Çalışmaları hem kesikli sistemde hem de kolon düzeneğinde yürütmüştür [23]. Yang ve Han (2005), Cloisite 10A, 15A, 30B ve Cloisite Na⁺ nanokilleri ile çalışma yapmışlar; bu killerin C.I. Acid Red 266, Direct Red 80, Reactive Blue 19, Basic Red 2 ve Disperse Red 65 boyaları için adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Çalışma sonunda nanokillerin boyarmaddelerin gideriminde oldukça etkili olduklarını ve 1 gram nanokilin 600 mg'ın üzerinde boya adsorplayabildiğini ifade etmişlerdir [24]. Wang ve Wang (2008), oktil trimetil amonyum bromid (OTAB), dodesil trimetil amonyum bromid (DTAB), setil trimetil amonyum bromid (CTAB) ve stearyl trimetil amonyum bromid (STAB) ile modifiye edilmiş montmorillonitler ile (MMT) işlem görmemiş montmorillonit kilinin Kırmızı Kongo boyası için (Congo Red) adsorpsiyon yeteneklerini kıyaslamışlardır. Killerin adsorpsiyon kapasiteleri, işlem görmemiş montmorillonit için 10,2 mg/g, OTAB-MMT için 31,1 mg/g, DTAB-MMT için 83,6 mg/g, STAB-MMT için 127 mg/g ve CTAB-MMT için 229 mg/g olarak bulunmuştur. Böylece CR boyarmaddesi için en uygun adsorbanın CTAB-MMT olduğunu söylemişlerdir [25]. Elemen vd. (2012), heksadesil trimetil amonyum bromid (HDTMA) ile

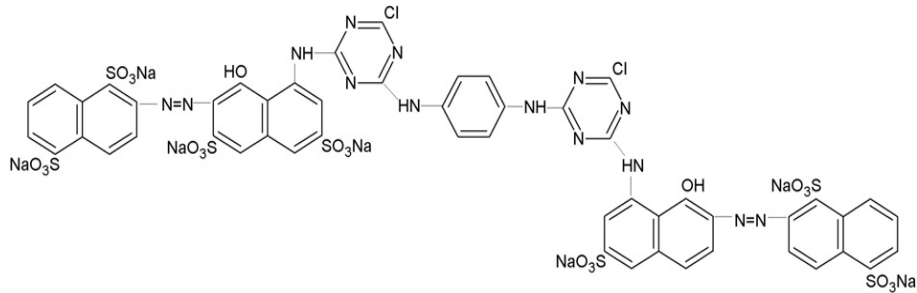
modifiye edilmiş kil kullanarak adsorpsiyon çalışması yapmışlar ve bu çalışma ile Reaktif Red 141 boyasının yaklaşık % 80'ini giderebilmişlerdir [16]. Jamshidi vd. (2014), montmorillonit kilini, dietilentriamin (DETA) ile modifiye etmişler ve Reaktif Blue 29 (RB 29) boyasının uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışma kapsamında süre, pH, çalkalama oranı ve adsorban miktarının adsorpsiyona hangi oranda etki ettiğini incelemişlerdir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; pH 3 olduğunda ve sıcaklık 25 °C iken adsorpsiyon en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Ayrıca en uygun adsorban miktarını 23,4 mg/g; optimum çalkalama hızını ise 110 rpm olarak ifade etmişlerdir [26]. Kaur ve Datta (2014), Reaktif Red 2 (RR2) boyasının montmorillonit ile giderimi konusunda çalışmışlardır. Sentezledikleri organofilik killerin boyayı adsorpsiyonu, neredeyse pH'tan bağımsız olarak bulunmuştur ve işlem görmemiş montmorillonite kıyasla daha başarılı olmuştur [27]. Vanaamudan vd. (2014), setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş, H₂SO₄ ile asit-aktifleştirilmiş ve işlem görmemiş, doğal montmorilloniti Reaktif Blue 21 (RB21) boyasının adsorpsiyonunda kullanmışlardır ve süre, pH ve adsorban miktarının adsorpsiyona olan etkisi üzerine yoğunlaşmışlardır. Sonuç olarak, adsorpsiyonun pH, adsorban miktarı ve süreye bağlı olduğunu ifade etmişlerdir [28]. Elde edilen bu sonuçlara göre montmorillonit killeri, tekstil atık sularından renk gideriminde oldukça etkili bir adsorbandır. Bu çalışmada ise montmorillonit esaslı bir organokil olan Cloisite 20A kullanılarak, Reaktif Red 141 boyasının tekstil atık suyundan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması üzerine odaklanılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Ticari adı Cloisite 20A olan malzeme esas olarak; 100 gram montmorillonitin 95 milieşdeğer gram dimetil, dihidrojenlenmiş alkil zinciri içeren bir kuaterner amonyum klorür (2M2HT) türevi ile modifiye edilmesi ile hazırlanmış bir organokil türüdür [22]. Çalışmada ticari ismi Procion HE7B olan ve Dystar firmasından temin edilen Reaktif Red 141 (RR 141) boyası kullanılmıştır. RR 141 boyasının kimyasal yapısı Şekil 2'de verilmektedir.

Reaktif boyamalarda tuz ve alkali kullanıldığı için adsorpsiyon çözeltilerine Sodyum Sülfat (Na₂SO₄) (45 g/l) ve Sodyum Karbonat (Na₂CO₃) (10 g/l) ilave edilmiştir.



Şekil 2. Reaktif Red 141 boyasının kimyasal yapısı [16]

2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Kinetik çalışmalar; 50, 100, 120, 140, 160 ve 200 mg/l başlangıç boya konsantrasyonlarında, 100 ml boya çözeltisine 0,1 gram Cloisite 20A ilave edilerek kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir ve dispersiyonlar, 10 ila 1440 dakika arasında değişen bir süre boyunca sabit bir hızda çalkalanmıştır. Karşılaştırmak amacıyla hazırlanan şahit boya çözeltileri de aynı koşullarda çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sürelerinin sonunda, örnekler çalkalayıcıdan alınmış, katı ve sıvı fazları santrifüjlenerek ayrılmıştır. Sıvı fazındaki boya derişimleri, Perkin-Elmer Lambda 25 model UV-spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle farklı derişimlerde boya içeren bir seri standart çözelti hazırlanmış çözeltilerin absorbens değerleri RR 141'in maksimum absorbens verdiği 519 nm'de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Çalkalama sonunda elde edilen sıvı örneklerin absorbens değerleri de aynı koşullarda ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak derişimleri saptanmıştır. Tüm deneyler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır. Adsorplanan boya miktarlarını hesaplamada aşağıda verilen eşitlik (1) kullanılmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Bu eşitlikte C_i, başlangıç boya derişimini (mg/l); C_e, çalkalama süresi sonunda çözeltide kalan boya konsantrasyonunu (mg/l); V, toplam çözelti hacmini (l) ve m, kil miktarını (g) ifade etmektedir [16].

2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyonu amacıyla Cloisite 20A kilinin ve boyanın FTIR analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. Perkin Elmer Universal ATR marka FTIR cihazı ile kile ve boyaya yapılan analizlerde tarama aralığı 4000-650 cm⁻¹ dalga boyudur ve çözünürlük değeri, 4'tür. FTIR analizlerinde numunelerin transimiyon değerleri ölçülmüştür. SEM görüntülerini almak amacıyla Thermoscientific-Apreos marka SEM cihazı kullanılmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri alınmadan önce altın kaplama işlemi uygulanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

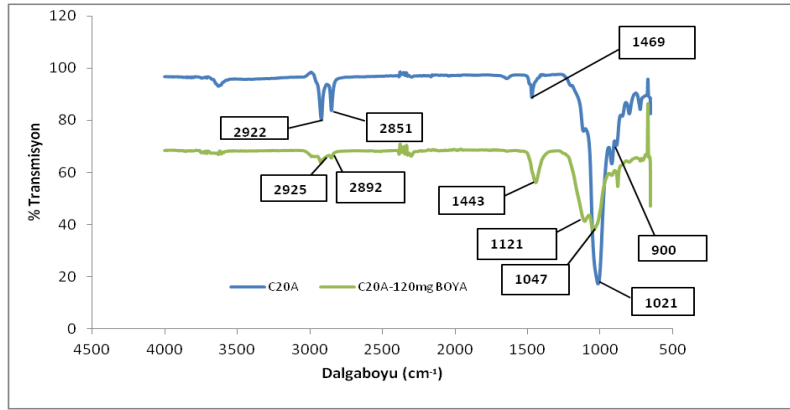
3.1. Cloisite 20A ve RR 141 Boyasının Karakterizasyonu

3.1.1. FTIR Analizi

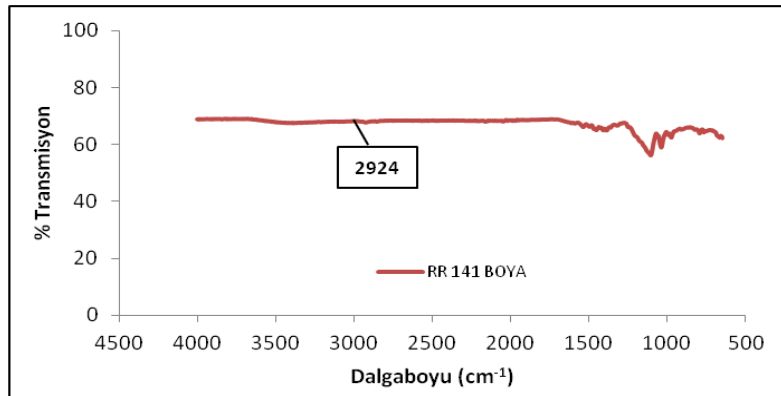
Şekil 3'te Cloisite 20A ve adsorpsiyonda kullanılmış Cloisite 20A; Şekil 4'te ise RR141 boyası için elde edilen FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, boya adsorplamış Cloisite 20A kiline ait spektrumda, adsorpsiyonda kullanılmamış Cloisite 20A kiline ait pik değerlerinden bazılarının kayma yaptığı ve yeni pikler oluştuğu görülmektedir. Tablo 1'de montmorillonit ve organomontmorillonitin FTIR spektrumlarında gözlenen tipik bantlar ve ilgili bağ yapıları verilmektedir [20-21].

Cloisite 20A'da 1469 cm^{-1} civarında gözlenen ve Tablo 1'de verildiği gibi C-C etkileşimlerine işaret eden pik boya adsorplamış Cloisite'te 1443 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. Piklerdeki

kayma boyanın; modifikasyon sırasında kile adsorplamış olan organik bileşiğin hidrokarbon zinciri ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Cloisite 20A için 2922 ve 2851 cm^{-1} 'de ve RR 141 boyası için 2924 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen piklerin, boya adsorplamış kil için 2925 ve 2892 cm^{-1} 'de gözlenmesi de boyanın kil üzerine adsorplanan organik bileşiğin hidrokarbon zincirleri ile etkileşime girdiğini doğrular niteliktedir. Ayrıca Cloisite 20A için 1021 cm^{-1} dalga boyunda alınan pik, boya adsorplamış kilde kayarak 1121 ve 1047 cm^{-1} dalga boylarında iki yeni pik oluşturmuştur. Tablo 1'de verildiği gibi $1100-900\text{ cm}^{-1}$ aralığında kilin Si-O gerilmelerine ait bantlar gözlenmektedir. Cloisite 20A'nın FTIR spektrumunda 1021 cm^{-1} ve boya adsorpsiyonundan sonra 1121 ve 1047 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler, modifikasyonda kullanılan organoğün kilin siloksan yüzeyi ile etkileşimi olduğunu ve boyanın da bu yüzeyde bulunan tabaka ile etkileştiğini göstermektedir.



Şekil 3. Cloisite 20A ve RR 141 adsorplamış Cloisite 20A için FTIR spektrumları



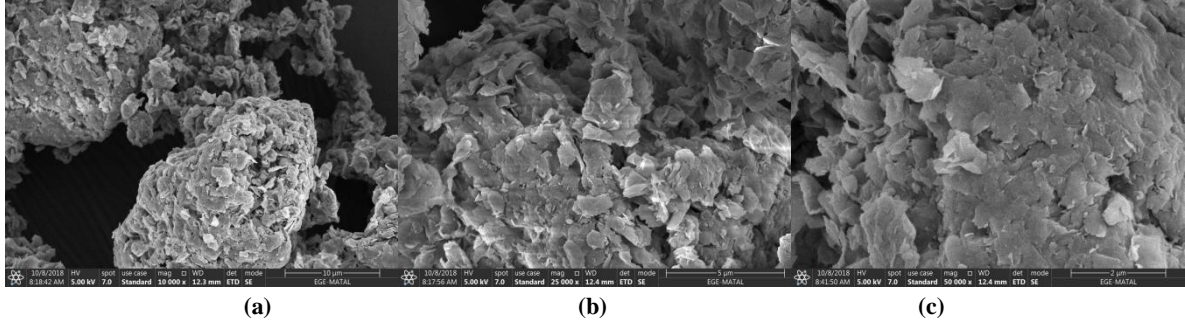
Şekil 4. RR141 boyası için FTIR spektrumu

Tablo 1. Organokillerde gözlenen tipik bantlar ve ilgili bağ yapıları

Dalga boyu (cm^{-1})	Dalga boyuna karşılık gelen bağ türü
3626	Yapısal OH gruplarından kaynaklanan OH gerilmesi
3400	Hidrojen bağlı sudan kaynaklanan OH gerilmesi
2925	C-H bağlarının asimetric gerilmesi
2853	C-H bağlarının simetric gerilmesi
1634-1629	Suyun OH deformasyonu
1487	C=C aromatik halkanın bükülme titreşimi ve CH_2 makaslaması
1102-1116	Si-O gerilmesi
1041-992	Si-O gerilmesi

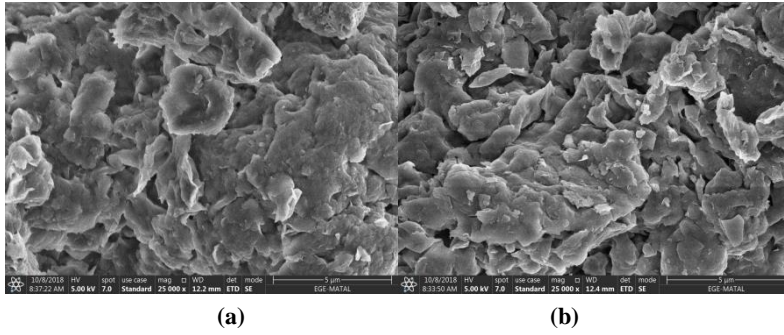
3.1.2. SEM Analizi

Şekil 5'te Cloisite 20A kilinin SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 5. Cloisite 20A'nın 10000 (a), 25000 (b) ve 50000 (c) kez büyütülmüş SEM görüntüleri

Cloisite 20A'nın küçük boyuttaki taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Büyütme oranı artırıldığında Cloisite kilinin karakteristik kıvrımlı kenarları ve aglomerat oluşturmuş birleşik ve gözenekli yapısı açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 6'da başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/l (Q: 54,23 mg/g) (a) ve 200 mg/l (Q: 126,42 mg/g) (b) için adsorpsiyon sonrasında boya adsorplamış killerin 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 6. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarına göre boya adsorplamış Cloisite 20A killerin SEM görüntüsü

Yukarıda verilen analiz sonuçları karşılaştırıldığında farklı başlangıç konsantrasyonu değerleri için SEM görüntüleri arasında belirgin bir fark bulunamamıştır. Bu durum, boyanın kilde bulunan tabakalar arasına adsorplanmasından ve SEM görüntüleri yüzeyden alındığı için kil tabakaları arasındaki boyaların detaylı bir şekilde görüntülenememesinden kaynaklanmaktadır. Yine de adsorpsiyonda kullanılmamış kille kıyaslandığında, kilin kendine has kıvrımlı görüntüsünün bir miktar azaldığı ve bu durumun da kildeki boşluklu yapıya boya moleküllerinin yerleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

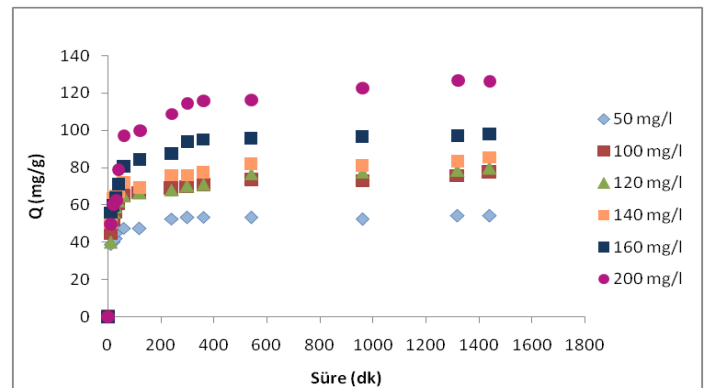
3.3. Adsorpsiyonun Kinetik ve İzoterm Modellemeleri

Adsorpsiyon işlemini, adsorpsiyon süreleri bakımından karakterize etmek amacıyla farklı modeller kullanılsa da en çok tercih edilenler; yalancı 1. dereceden ve yalancı 2. dereceden kinetik modellerdir. Sırasıyla iki model için aşağıda verilen lineer eşitlikler (2, 3) kullanılmaktadır:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

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

Eşitlikte verilen Q_e , denge anında 1 gram adsorbantın adsorpladığı boya miktarını (mg/g); Q_t , t anında adsorplanmış boya miktarını (mg/g); t, adsorpsiyon süresini; k_1 ve k_2 ise hız sabitlerini ifade etmektedir. Zamana bağlı olarak adsorplanan boya miktarındaki değişim Şekil 7'de verilmektedir.

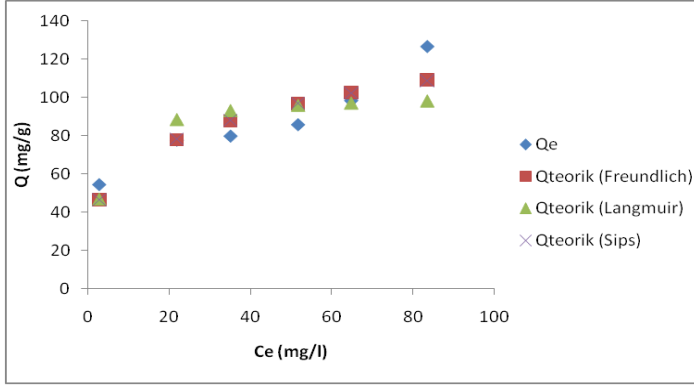


Şekil 7. Zamana bağlı olarak adsorplanan boya miktarları

Şekil 7'de gösterildiği gibi 2-3 saatte adsorpsiyon dengeye ulaşmaktadır. Elde edilen veriler, 2 ve 3'ü eşitliklerde yerine konularak adsorpsiyon kinetiği modellenmeye çalışılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonunda deneysel verilerin yalancı 2.

dereceden kinetik modele daha çok uyduğu görülmüş ve elde edilen model parametreleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2 incelendiğinde, başlangıç adsorpsiyon hızlarının ($1/k_2Q_e^2$), incelenen aralıkta hemen hemen sabit yani konsantrasyondan bağımsız olduğu görülmektedir. Hız sabitleri ve başlangıç konsantrasyonu arasında belirli bir ilişki saptanmamıştır.



Şekil 8. Q_e (mg/g) ve Freundlich, Langmuir ve Sips izotermine ait teorik Q değerleri

Kinetik denemelerde 24 saat çalkalama sonunda elde edilen denge değerleri ve Langmuir, Freundlich ve Sips (Langmuir-Freundlich) eşitlikleri kullanılarak adsorpsiyon modelleri yapılmıştır [16]. Her üç model de non-lineer formları kullanılarak çözümlenmiş ve bulunan Q_e değerleri, deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 3).

Ayrıca, her bir izoterm için sapma değerleri (ΔQ) hesaplanmıştır. ΔQ değerlerinin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlik (4) kullanılmıştır [16]:

$$\Delta Q = \frac{1}{N} \sum [(Q_e - Q_{model}) / Q_{model}] \quad (4)$$

N , deney sayısını; Q_{model} ise izoterm modellerinden elde edilen Q (mg/g) değerlerini ifade etmektedir. Deneysel ve model adsorpsiyon izotermi Şekil 8’de karşılaştırılmaktadır.

Freundlich, Langmuir ve Sips izoterm modellerinden elde edilen veriler ve modellere ait ΔQ değerleri kıyaslandığında, adsorpsiyonun en çok Sips izoterm modeli ile benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır. Bu modele göre Q_{max} değeri yaklaşık 758 mg/g olarak bulunmuştur.

4. SONUÇ

Bu çalışmada Reaktif Red 141 boyasının ticari bir kil türü olan Cloisite 20A üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorplanan boya miktarının yanı sıra 24 saat çalkalama süresi sonunda giderilen boya miktarı hesaplanmış ve giderilen boya miktarının konsantrasyonun artması ile azaldığı gözlenmiştir. Örneğin, en düşük başlangıç boya konsantrasyonu olan 50 mg/l için boyanın % 94’ü giderilmişken; 200 mg/l boya konsantrasyonu için bu değer % 60 olmuştur. Bu durum kullanılan adsorbent miktarı ve dolayısıyla kilin adsorpsiyon için yüzey alanının sabit olması ile açıklanmıştır. Adsorpsiyonun dengeye gelme süresi yaklaşık 2-3 saat arası olup, bu durum tüm konsantrasyonlar için geçerlidir. Denge anından itibaren adsorpsiyon çok yavaş bir hızla devam etmektedir. Cloisite 20A’nın adsorpsiyonu, yalnızca 2. dereceden kinetik modele uymaktadır ve en çok Sips izotermi ile benzerlik göstermiştir. Cloisite 20A’nın ve RR 141 boyasının karakterizasyonu amacıyla FTIR analizi yapılmış ve kilin SEM görüntüleri incelenmiştir. Sonuç olarak, Cloisite 20A kilinin RR 141 boyasının uzaklaştırılması için uygun bir adsorbent olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 2. Cloisite 20A kiline ait yalnızca 2. dereceden kinetik veriler

C_i (mg/l)	Adsorbent Dozu (g/l)	Q_e (mg/g)	$1/k_2Q_e^2$ (mg/g h)	k_2 (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	R^2
50	1	54,23	0,002	0,162	0,999
100		77,46	0,003	0,06	0,999
120		79,60	0,004	0,04	0,999
140		85,56	0,003	0,04	0,999
160		98,12	0,002	0,05	0,999
200		126,42	0,003	0,02	0,999

Tablo 3. Cloisite 20A kilinin izoterm modelleri

C_i (mg/l)	Q_e (mg/g)	$Q_{Freundlich}$	$Q_{Langmuir}$	Q_{Sips}
50	54,23	46,15	46,74	46,42
100	77,46	77,65	88,43	78,23
120	79,60	87,6	93,15	87,95
140	85,56	96,73	95,88	96,72
160	98,12	102,46	97,09	102,14
200	126,42	109,34	98,2	108,6
ΔQ		Freundlich İzotermi	Langmuir İzotermi	Sips İzotermi
		-0,01	0,061	0,0011

KAYNAKLAR

1. Rawat, D., Mishra, V., Sharma, R.S., (2016), *Detoxification of Azo Dyes in The Context of Environmental Processes*, Chemosphere, 155, 591-605.
2. Soutsas, K., Karayannis, V., Poullos, I., Riga A., Ntampeglitis, K., Spiliotis, X., Papapolymerou, G., (2010), *Decolorization and Degradation of Reactive Azo Dyes via Heterogeneous Photocatalytic Processes*, Desalination, 250, 345-350.
3. Hassan, M. M., Carr, C. M., (2018), *A Critical Review on Recent Advancements of The Removal of Reactive Dyes from Dyehouse Effluent by Ion-exchange Adsorbents*, Chemosphere, 209, 201-219.
4. Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., White, M., (2015), *A Review on Developments on Dyeing Cotton Fabrics with Reactive Dyes for Reducing Effluent Pollution*, Journal of Cleaner Production, 87, 50-57.
5. Papic, S., Vujevic, D., Koprivanac, N., Sinko, D., (2009), *Decolourization and Mineralization of Commercial Reactive Dyes by Using Homogeneous and Heterogeneous Fenton and UV/Fenton Processes*, Journal of Hazardous Materials, 164, 1137-1145.
6. Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S. (2003), *The Toxicity of Textile Reactive Azo Dyes after Hydrolysis and Decolourisation*, J. Biotechnol., 101, 49-56.
7. Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi U.S., Baltes W., (1999), *Formation of a Carcinogenic Aromatic Amine from an Azo Dye by Human Skin Bacteria in Vitro*, Hum. Exp. Toxicol., 18, 552-559.
8. Copaciu, F., Opris, O., Coman, V., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., Copolovici, L. (2013), *Diffuse Water Pollution by Anthraquinone and Azo Dyes in Environment Importantly Alters Foliage Volatiles, Carotenoids and Physiology in Wheat (Triticum Aestivum)*, Water Air Soil Pollut., 224.
9. Puvaneswari, N., Muthukrishnan, J., Gunasekaran, P. (2006), *Toxicity Assessment and Microbial Degradation of Azo Dyes*, Indian J. Exp. Biol., 44, 618-626.
10. Umbuzeiro, G. A., Freeman, H. S., Warren, S. H., De Oliveira, D. P., Terao, Y., Watanabe, T., Claxton, L.D., (2005), *The Contribution of Azo Dyes to the Mutagenic Activity of the Cristais River*, Chemosphere, 60, 55-64.
11. ETAD, (2008), *The Restrictions on the Marketing and Use of Azo Colourants According to the European Legislation Following the Directive 2002/61/EC* (19th Amendment of Council Directive 76/769/EEC).
12. Rashed, M.N., (2013), *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater*, Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment, 7, 167-194.
13. Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., Bello, O. S., (2017), *Adsorption of Dyes Using Different Types of Clay: a Review*, Appl Water Sci, 7, 543-568.
14. Grim, R. E., (1953), *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, <https://www.accessscience.com/search?q=Montmorillonite&rows=10&mode=AND&newSearch=Y>, 15.09.2018.
15. Öncü, E.M., (2006), *Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye*, 105 s.
16. Elemen, S., Akçakoca Kumbasar, E. P., Yapar, S., (2012), *Modeling the Adsorption of Textile Dye on Organoclay Using an Artificial Neural Network*, Dyes and Pigments, 95, 102-111.
17. Gürses, A., Doğar, C., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., (2006), *The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye, Methylene Blue, Onto Clay*, Journal of Hazardous Materials, 131, 217-228.
18. Inthorn, D., Singhtho, S., Thiravetyan, P., Khan, E., (2004), *Decolorization of Basic, Direct and Reactive Dyes by Pre-treated Narrow-leaved Cattail (Typha angustifolia Linn.)*, Bioresource Technol, 94, 299-306.
19. Gisi, S. D., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., (2016), *Characteristics and Adsorption Capacities of Low-Cost Sorbents for Wastewater Treatment: A Review*, Sustainable Materials and Technologies, 9, 10-40.
20. Güney, G., Yapar, S., (2013), *Removal of Cu⁺² by Adsorption-Flocculation*, Gazi University Journal of Science, 26, 579-590.
21. Madejova, J., Komadel, P., (2001), *Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods*, Clays and Clay Minerals, 49, 410-432.
22. (BYK, 2018). <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/cloisite-20-a.php>, 17.03.2019.
23. Wibulswas, R., (2004), *Batch and Fixed Bed Sorption of Methylene Blue on Precursor and Qacs Modified Montmorillonite*, Separation and Purification Technology, 39, 3-12.
24. Yang, Y., Han, S., (2005), *Nanoclay and Modified Nanoclay As Sorbents for Anionic, Cationic and Nonionic Dyes*, Textile Research Journal, 75, 622-627.
25. Wang, L. Wang, A., (2008), *Adsorption Properties of Congo Red from Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Montmorillonite*, Journal of Hazardous Materials, 160, 173-180.
26. Jamshidi, A., Rafiee, M., Jahangiri-Rad, M., (2014), *Adsorption Behavior of Reactive Blue 29 Dye on Modified Nanoclay*, Trends in Applied Sciences Research, 9, 303-311.
27. Kaur, M., Datta, M., (2014), *Adsorption Behaviour of Reactive Red 2 (RR2) Textile Dye onto Clays: Equilibrium and Kinetic Studies*, Eur. Chem. Bull., 3, 838-849.
28. Vanaamudan, A., Pathan, N., Pamidimukkala, P., (2014), *Adsorption of Reactive Blue 21 from Aqueous Solutions onto Clay, Activated Clay, and Modified Clay*, Desalination and Water Treatment, 52, 1589-1599.