

Sepiyolite Aromatik (BDMHDA-Cl) ve Alifatik (HDTMA-Cl) Amin Adsorpsiyonu

Eyüp SABAH, Erkut GÜNEY

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.
esabah@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:15.07.2013; Kabul Tarihi:21.10.2013

Özet

Anahtar kelimeler
Sepiyolit, Adsorpsiyon,
Alifatik ve aromatik
amin

Bu çalışmada, sulu ortamda aromatik ve alifatik amin türlerinden benzildimetilhegzadesil amonyum-klorür (BDMHDA-Cl) ve hegzadesiltrimetilamonyum-klorürün (HDTMA-Cl) sepiyolite adsorpsiyonu araştırılmıştır. Sepiyolite amin adsorpsiyonu volumetrik ve UV-spektrofotometrik analizleri ile belirlenmiştir. BDMHDA'nın sepiyolite olan afinitesinin (ilgi) HDTMA'ya nazaran daha yüksek olduğu, BDMHDA-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit sistemlerinde amin adsorpsiyonunun doğal pH'da, artan ortam sıcaklığına bağlı olarak tedricen azaldığı tespit edilmiştir.

Adsorption of Aromatic (BDMHDA-Cl) and Aliphatic (HDTMA-Cl) Amine by Sepiolite

Abstract

Key words
Sepiolite, Adsorption,
Aliphatic and aromatic
amine

It is therefore the objective of this study to investigate the adsorption of aromatic and aliphatic amines like benzyl dimethyl hexadecylammonium chloride (BDMHDA-Cl) and hexadecyl trimethylammonium chloride (HDTMA-Cl) from aqueous solutions on to sepiolite. Adsorption of amines is determined by volumetric and UV-Spectrophotometric methods on sepiolite. It was determined that the affinity of BDMHDA on the sepiolite is higher than the HDTMA. In the BDMHDA and HDTMA/sepiolite systems, gradually decreasing of amine adsorption with the increased environmental temperature at the naturel pH was determined.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Sepiyolit; $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ formülü (Brauner and Preisinger, 1956) ile ifade edilen, magnezyum hidrosilikattan meydana gelen doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Rodriguez et al., 1994). Tabiatta iki değişik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü denizköpüğünü andıran lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolittir (Sariz ve Nuhoğlu, 1992). Diğer bir deyişle pratik ve ticari anlamda işlemeye elverişli, yumru biçimli olanı α -sepiyolit ve tabakalı bir

yapıya sahip olanı ise β -sepiyolittir (Sabah ve Çelik, 1998). Farklı iki poliformik yapıda çökelen sepiyolit, esas elementleri ve fiziksel özellikleri bakımından birbirinden farklılık gösterir.

Dünyada sedimanter sepiyolit üretiminin büyük bir kısmı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA)'nın değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye'de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolit varlığı tespit edilmiştir. Özellikle Eskişehir, sepiyolit kaynakları açısından çok zengin bir ilimizdir (Sabah ve Çelik, 1998).

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fizikokimyasal aktivitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım

alanına sahiptir. Son yıllarda, çevre uygulamalarında kil minerallerinin yoğun bir ilgi gördüğü gözlenmektedir. Sepiyolit hidrate bir kil minerali olup, özellikle lifsi yapısı ile dikkat çekmektedir. Mikro porların ve kanalların varlığı, tanelerin uzun ve ince olması, yüksek yüzey alanı, çeşitli organik ve inorganik iyonların barınması için zemin teşkil etmektedir.

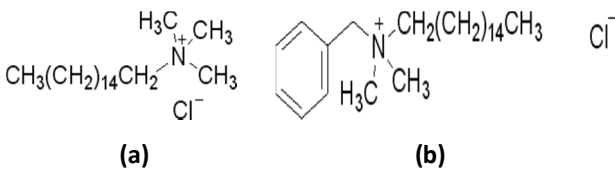
Amin türü katyonik reaktiflerinin oksit ve silikat flotasyonunda kullanımı proses sularının kontaminasyonu ile sonuçlanır. Bu tür alifatik ve aromatik bileşikler, aynı zamanda pigmentlerin, kauçuk ve pestisitlerin üretiminde kullanılarak geniş çaplı organik atıklara neden olmaktadır. Bu atıkların bertarafı günümüzde çevresel nedenlerle zorunluluk haline gelmiştir.

Bu çalışmada sepiyolit örnekleri aromatik (Benzildimetilheksadesilamonyum-Cl) ve alifatik (hekzadesiltrimetilamonyum-Cl) kuvarterner amin tuzlarını adsorplama performansı araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda Kurtşeyh-Sivrihisar yöresinden alınan sepiyolit numuneleri kullanılmıştır. Numune orijinal halde, yatağında %40 oranında nem içermektedir.

Adsorbat olarak, aynı zincir uzunluğuna ve farklı polar yapıya sahip katyonik reaktiflerle çalışılmış, benzildimetilhegzadesil amonyumklorür (BDMHDA-Cl) ve hegzadesiltrimetil amonyumklorür (HDTMA-Cl)'ün yapıları Şekil 1'de verilmiştir. HDTMA-Cl'nin analizinde sodyumdodesil sülfat (SDS) kullanılmış olup, tüm reaktifler Fluka marka ve yüksek saflıktadır.



Şekil 1. (a) HDTMA-Cl ve (b) BDMHDA-Cl'ün molekül yapısı.

Tüm deneyler, iletkenliği 0,067 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olan saf su ile ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Sepiyolit kimyasal analizi Rigaku marka ZSX Primus XRF ile yapılmış olup, SEM ölçümleri LEO 1430VP model cihazda, yüzey alanı ölçümleri ise Quanta Chrome marka BET cihazında gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri "laser doppler velocimeter" metodu ile Malvern Nano-Z cihazında yapılmıştır.

Adsorpsiyon testlerinde, sepiyolite adsorplanan amin miktarlarını tespit etmek amacıyla volumetrik (titrimetrik) ve UV-Spektrofotometrik yöntemler kullanılmıştır. Titrimetrik yöntemin kullanıldığı bütün deneylerde, titrasyon aparatı olarak Vitlab marka otomatik büret, berrak çözelti (alikota) almak için ise 5 mL'lik otomatik pipet kullanılmıştır. UV-Spektrofotometrik yöntemin uygulandığı UV ölçümleri, mikro işlemci destekli Shimadzu UV mini-1240 Spektrofotometre cihazı ile 262,5 nm'de gerçekleştirilmiştir. Titrimetrik işlemlerde dönüm noktası çift indikatör çözeltisi ile belirlenmiştir.

Adsorbat olarak BDMHDA-Cl ve HDTMA-Cl gibi kuvarterner aminlerin kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde, sepiyolit numuneleri ile değişik reaktif konsantrasyonlarında ve katı oranlarında süspansiyonlar hazırlanmıştır. 40 mL'lik cam şişelerde hazırlanan süspansiyonlar, dengeye ulaşıncaya kadar 420 devir/dakika sabit karıştırma hızında, sallantılı bir karıştırıcıda karışmaya bırakılmış ve bu işlemi takiben 9000 devir/dakikada 15 dakika santrifüjleme ile katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Daha sonra süspansiyonun berrak kısmından çözelti alınarak titrimetrik ve UV-spektrofotometrik yöntemle adsorbatın denge konsantrasyonu tespit edilmiştir. Sonuçta ilk ve son adsorbat konsantrasyonları arasındaki fark, katı yüzeyinde adsorplanan miktar olarak 1 nolu Eşitlik yardımıyla bulunmuştur (Cichos and Eidner, 1989).

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_D) \cdot V}{m \cdot S \cdot 1000}$$

(1)

Γ : Adsorpsiyon yoğunluğu (M/m^2)

C_i : Adsorbatın ilk konsantrasyonu (mol/L)

C_D : Adsorbatın denge veya son konsantrasyonu (mol/L)

m: Kullanılan adsorban (katı) miktarı (g)

V: Çözelti hacmi (L)

S: Adsorbanın özgül yüzey alanı (m²/g)

3. Bulgular

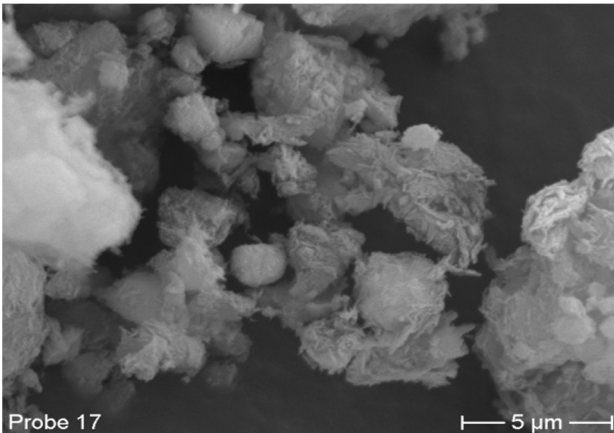
3.1. Karakterizasyon testleri

İki aşama kırma ve öğütme işlemiyle ortalama (*d*₅₀) 15,4 µm tane boyutuna ufalanan sepiyolit BET yöntemi ile belirlenen özgül yüzey alanı 207,15 m²/g olup, kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1’de, SEM görüntüleri ise Şekil 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Sepiyolit kimyasal analizi.

Bileşen	(%)
SiO ₂	37,420
Al ₂ O ₃	1,450
Fe ₂ O ₃	0,760
MnO	0,007
MgO	23,270
CaO	13,210
Na ₂ O	<0,010
K ₂ O	0,230
TiO ₂	0,090
P ₂ O ₅	0,030
A.Z. (Ateş yaiatı)	24,940

Ateş yaiatının %24,94 olması, sepiyolit yapısında dolomit ve benzeri karbonatların olduğuna işaret etmektedir. Nitekim, kalsiyum oranı da oldukça yüksektir. SiO₂ içeriğinin düşük olması nedeniyle teorik SiO₂/MgO oranı (1,61) da düşüktür.

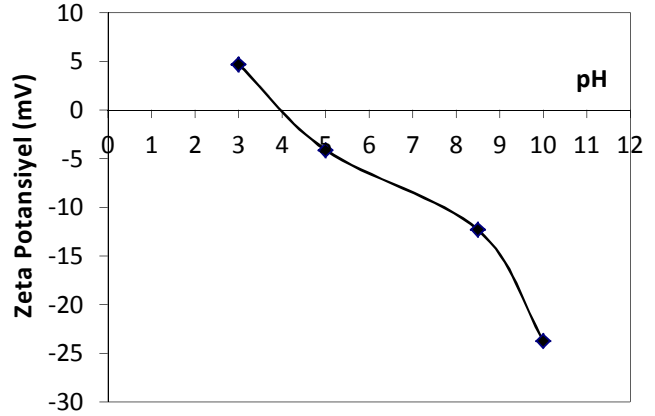


Şekil 2. Öğütülmüş sepiyolit SEM görüntüsü.

Öğütülmüş sepiyolit SEM görünümü, sepiyolitik bünyede bulunan ve öğütme işlemi sonrasında kısmen serbestleşen liflerin yassı tanelere ve pullara dönüştüğünü göstermekte ve bu durum, öğütme esnasında oluşan amorf tabaka yüzeylerinin birbirine yapışması veya öğütme sonucu yapısı bozunmuş ve boyutu küçülmüş liflerin ortamda çimento etkisi yaparak büyük boyutta aglomera olmuş taneciklerin şekillenmesine neden olmaktadır (Cornejo and Hermosin, 1988; Perez-Rodriguez et al., 1988).

3.2. Zeta potansiyel ölçümleri

Sepiyolit pH’ya bağlı zeta potansiyel değişimi Şekil 3’de verilmiştir.



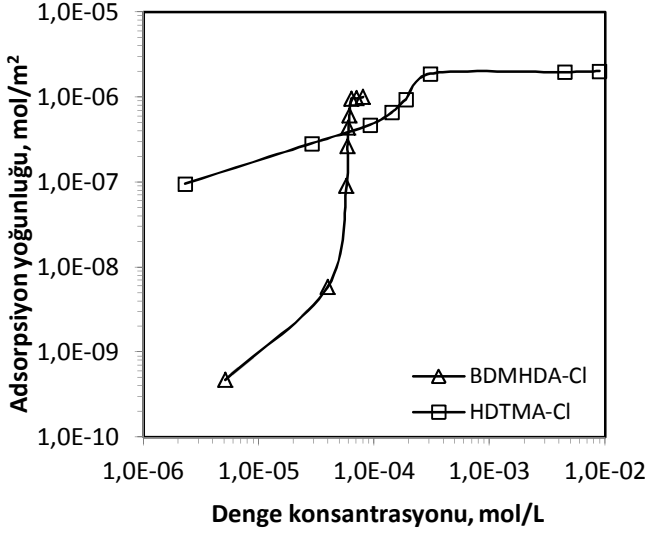
Şekil 3. Sepiyolit pH’ya bağlı zeta potansiyel değişimi.

Yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde sepiyolit sıfır yük noktası (zpc) pH=4,0 olduğu ve pH artışına bağlı olarak negatif yükün mutlak değerinin arttığı, sepiyolit doğal pH’sında (pH=8,5) yüzey elektrik yükünün -12,3 mV’a ulaştığı tespit edilmiştir. Silikat mineralleri için potansiyeli tayin eden iyonların H₃O⁺ ve OH⁻ iyonları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle süspansiyon pH’sında olabilecek herhangi bir değişim, sadece potansiyelin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretin de değişmesine neden olmaktadır.

3.3. Adsorpsiyon deneyleri

Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabildiği literatürde yapılan çalışmalardan bilinmektedir (Sabah, 1998). Farklı polar yapıya ve

aynı zincir uzunluğuna sahip alifatik ve aromatik aminlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon testlerinden elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4’de verilmiştir. Çeşitli kuvarterner amin varlığında sepiyolit süspansiyonlarının katı/sıvı oranı ve sepiyolit adsorpsiyon kinetiğine ilişkin literatür verilerinden (Sabah and Çelik, 2002; Sabah et al., 2002; Özdemir et al., 2007) hareketle adsorpsiyon deneyleri %5 katı/sıvı oranı ve 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir.

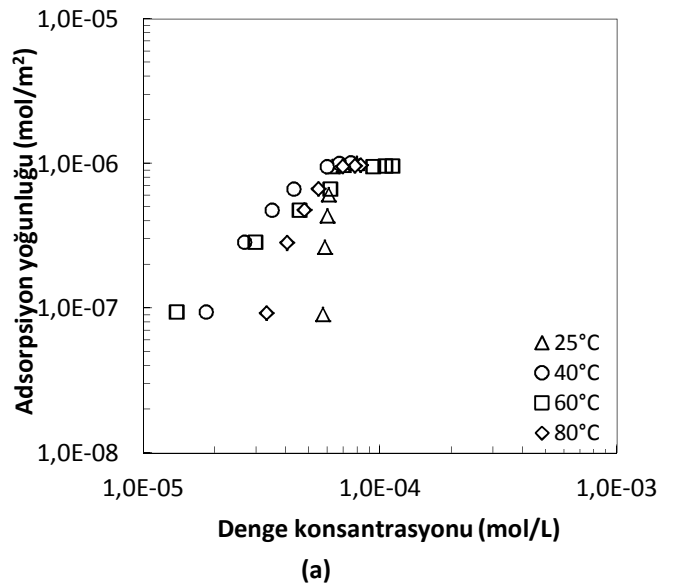


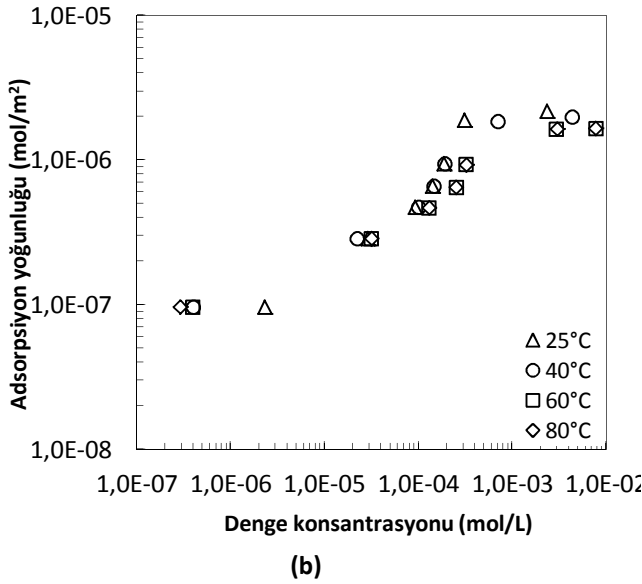
Şekil 4. Sepiyolit/BDMHDA ve /HDTMA sistemlerinin adsorpsiyon izotermi (C_i : 1×10^{-3} mol/L, pH: 8,5, K/S: %5, T: 25°C).

Şekil 4’de verilen BDMHDA-Sepiyolit ve HDTMA-Sepiyolit sistemlerinin 25°C’deki adsorpsiyon izotermelerinden, adsorplanan maksimum BDMHDA miktarının $\Gamma_{max}=9,59 \times 10^{-7}$ mol/m², HDTMA miktarının ise $\Gamma_{max}=1,9 \times 10^{-6}$ mol/m² olduğu görülmektedir. Heriki reaktif için izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktalarda süspansiyonun denge konsantrasyonu BDMHDA için $6,32 \times 10^{-5}$ mol/L ve HDTMA için ise $3,06 \times 10^{-4}$ mol/L’dir. Şekil 4’de HDTMA’ya ait izoterm eğrisinde, sepiyolit tarafından adsorplanan madde miktarı düşük konsantrasyonlarda tedrici bir artış gösterirken, yüksek konsantrasyonlarda bu artış daha da keskinleşmektedir. Ancak, izoterm eğrilerinde sözü edilen doymuşluk noktasına (plato bölgesi), benzen halkasına sahip olan BDMHDA ile HDTMA’ya nazaran daha düşük çözelti konsantrasyonlarında ulaşılmaktadır. Orta ve yüksek çözelti konsantrasyonlarında sepiyolite %95-99 arasında

değişen oranlarda BDMHDA adsorplandığı tespit edilmiştir. Bu durum, benzen halkasına sahip aromatik bileşiklerin sepiyolite afinitesinin daha yüksek olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, her iki reaktifin plato adsorpsiyon yoğunluğu değerlerinin birbirine yakın olması, sepiyolit doyumluğa ulaştığını ve misel etkileşimlerinin de plato bölgesinde mümkün olduğunu göstermektedir. Sabah (1998) tarafından arayüzey adsorpsiyonu ile yüzey gerilimi arasındaki ilişkiyi belirlemek için yapılan bir çalışmada, kritik misel konsantrasyonu (kmc) değerine düşük konsantrasyonda ulaşılması, muhtemelen çözelti içinde Mg^{+2} iyonları dışında Al^{+3} ve Fe^{+3} gibi iyonların varlığına atfedilmiştir. Zira, kmc’nin bu denli düşmesi ancak ortamda yeteri kadar çok değerlikli iyonların bulunması ile mümkündür.

Sepiyolit/aromatik ve alifatik amin sistemlerinde, ortam sıcaklığının (25, 40, 60 ve 80°C) adsorpsiyon yoğunluğuna etkisi incelenmiş ve sepiyolit yüzeyine BDMHDA ve HDTMA adsorpsiyonunun farklı ortam sıcaklıklarındaki değişimi, Şekil 5’de verilmiştir. Sepiyolit/BDMHDA sisteminde adsorplanan BDMHDA miktarı artan ortam sıcaklığıyla azalmakta, ancak sıcaklık artışının maksimum adsorpsiyon yoğunluğuna önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Sepiyolit/HDTMA sisteminde ise sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğu kısmen azalmaktadır.





Şekil 5. Sepiyolit/BDMHDA (a) ve sepiyolit/HDTMA (b) sistemlerinin farklı ortam sıcaklıklarında elde edilen adsorpsiyon izotermi (C_i: 1x10⁻³ mol/L, pH: 8,5, K/S: %5).

Genellikle çözüldüden katı yüzeyine adsorpsiyonda çözelti sıcaklığının adsorpsiyona etkisi, adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde faydalı olmaktadır. Sıcaklık artışı ile azalan adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun; aksi ise kimyasal adsorpsiyonun varlığına işaret eder (Atkins, 1994). Sepiyolit tarafından adsorplanan BDMHDA ve HDTMA gibi organik maddelerin miktarlarında, ortam sıcaklığının artışına bağlı olarak tespit edilen azalma fiziksel adsorpsiyonun varlığına işaret etmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Kurtşeyh-Sivrihisar yöresinden alınan sepiyolit kimyasal analiz sonuçlarına göre SiO₂/MgO oranı 1,61 olup, SiO₂ oranı düşük kalsiyum oranı ise yüksektir.

Öğütülmüş sepiyolite ait SEM görüntüsü, sepiyolitik bünyede bulunan ve öğütme işlemi sonrasında kısmen serbestleşen liflerin yassı tanelere ve pullara dönüştüğü yani liflerin aglomera olduğunu göstermektedir.

Elektrokinetik potansiyel ölçümlerinden, sepiyolitın sıfır yük noktası (zpc) pH değerinin yaklaşık 4,0 olduğu ve pH artışına bağlı olarak negatif yükün

mutlak değerinin arttığı belirlenmiştir. Sepiyolitın denge pH'sında (pH=8,5) yüzey elektrik yükü negatif (-12,3 mV) olup, amin adsorpsiyonu için uygundur.

Sonuç olarak, sepiyolite aromatik "benzildimetilhegzadesil amonyumklorür (BDMHDA-Cl)" ve alifatik "hegzadesiltrimetil amonyumklorür (HDTMA-Cl)" amin adsorpsiyonunda;

➤ Her iki reaktif eşit zincir uzunluğuna sahip olmasına rağmen, polar yapılarının farklı olması nedeniyle benzen halkasına sahip BDMHDA, HDTMA'ya göre daha kısa sürede dengeye ulaştığı ve sepiyolite afinitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

➤ 25°C'de BDMHDA ve HDTMA ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde, 207,15 m²/g'lık özgül yüzey alanına sahip sepiyolit tarafından adsorplanan maksimum BDMHDA miktarının $\Gamma_{max}=9,59 \times 10^{-7}$ mol/m² ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada süspansiyonun denge konsantrasyonunun 6,32x10⁻⁵ mol/L olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde HDTMA için bulunan maksimum adsorpsiyon yoğunluğu değeri $\Gamma_{max}=1,9 \times 10^{-6}$ mol/m² olup, bu noktadaki denge konsantrasyonu değeri 3,06x10⁻⁴ mol/L'dir.

➤ Sepiyolit/BDMHDA sisteminde adsorplanan BDMHDA miktarının doğal pH'da (8,5) artan ortam sıcaklığıyla azaldığı, ancak sıcaklık artışının maksimum adsorpsiyon yoğunluğuna önemli bir etkisinin olmadığı, sepiyolit/HDTMA sisteminde ise sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğunun kısmen azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, her iki amin türünün sepiyolite adsorpsiyonunun fiziksel olduğuna işaret etmektedir.

Kaynaklar

- Atkins, P.W., 1994. Physical Chemistry. 5th Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Brauner, K. und Preisinger, A., 1956. Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **6**, 120-140.

- Cichos, C. und Eidner, D., 1989. Zu Fragen der Optimierung von Sammlerregimen bei der Flotation. *Freiberger Forschungshefte*, **790**, 101-104.
- Cornejo, J. and Hermosin, M.C., 1988. Structural alteration of sepiolite by dry grinding. *Clay Minerals*, **16**, 151-162.
- Özdemir, O., Çınar, M., Sabah, E., Arslan, F. and Celik, M.S., 2007. Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 625-632.
- Perez-Rodriguez, J.L., Sanchez Del Villar, L.M. and Sanchez-Soto, P.I., 1988. Effects of dry grinding on pyrophyllite. *Clay Minerals*, **23**, 399-410.
- Rodriguez, V.M.A., Gonzales, L.J.D. and Munoz, B.M.A., 1994. Acid activation of a Spanish sepiolite, physicochemical characterization, free silica content and surface area of the solids obtained. *Clay Minerals*, **29**, 361-367.
- Sariz, K. ve Nuhoğlu, İ., 1992. *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 338-343.
- Sabah, E., 1998. Çeşitli amin türleri kullanılarak sepiyolit adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 245.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S., 1998. *Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri ve Kullanım Alanları*, İnci Ofset, Afyonkarahisar, 18-85.
- Sabah, E. and Çelik, M.S., 2002. Adsorption mechanism of quaternary amines by sepiolite. *Separation Science and Technology*, **37(13)**, 3081-3097.
- Sabah, E., Turan, M. and Çelik, M.S., 2002. Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid and heat activated sepiolite. *Water Research*, **36**, 3957-3964.