



Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu[&]

Ahmet Günay¹, Sedef Dikmen², Bahri Ersoy^{3*} ve Atilla Evcin⁴

¹Istanbul Büyükşehir Belediyesi, Atık Yönetimi Daire Başkanlığı, 34360, Şişli, İstanbul,

²Anadolu Üniversitesi, Fen Fak., Fizik Böl., 26470-Eskisehir.

³Afyon Kocatepe Üniversitesi, Müh. Fak, Maden Müh. Böl., 03200- Afyonkarahisar.

⁴Afyon Kocatepe Üniversitesi, Müh. Fak, Malzeme Müh. Böl., 03200- Afyonkarahisar.

(Dergiye gönderilme tarihi: 6 Şubat 2014, kabul tarihi 20 Haziran 2014)

Özet

Katyonik bir boya olan bazik mavi-16 (BB16)'nın kesikli bir sistemde montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonu çalışıldı ve adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon mekanizmaları incelendi. Bu kapsamda farklı sıcaklıklarda, farklı boya başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı pH'larda adsorpsiyon testleri uygulandı. Ayrıca farklı sıcaklıklarda zeta potansiyel (ZP) ölçümleri yapıldı ve adsorpsiyondan önce ve sonra kilin FTIR spektrumları alındı. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerine, iki parametrelili (Freundlich, Langmuir, Tempkin, Dubinin-Radushkevich (D-R)) ve üç parametrelili (Redlich-Peterson(R-D), Sips, Toth and Khan) adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanarak modellendi ve izoterm sabitleri hesaplandı. İki parametrelili izoterm modelleri içerisinde Freundlich ve üç parametrelili izoterm modelleri içerisinde ise Sips ve Khan modelleri deney verilerine en uygun modeller oldu. Giriş konsantrasyonu 1400 mg/l BB16 için montmorillonitik kilin maksimum adsorplama kapasitesi 15, 25 ve 35 °C sıcaklıklar için sırasıyla 509,7, 525,0 ve 570,7 mg/g'dır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak adsorpsiyon gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpisi(ΔH^0) ve entropisi (ΔS^0) hesaplandı. Elde edilen negatif ΔG değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. BB16'nın montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonunu sağlayan olası mekanizmalar hidrojen bağı oluşumu, elektrostatik etkileşim ve boya-boya etkileşimi şeklinde sıralanabilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon; Bazik Boya; Montmorillonit; Izoterm; Termodinamik; FTIR

Adsorption of Basic Blue-16 Dye onto Clay

Abstract

Cationic dye, basic blue 16 (BB16), adsorption onto montmorillonitic clay was studied in a batch system, and adsorption equilibrium, thermodynamics and mechanism were investigated. In this scope, adsorption tests were carried out at various temperatures, initial dye concentrations and pHs. Also, zeta potential measurements at different temperatures were performed and FTIR spectrums of clay samples were obtained before and after dye adsorption tests. Three-parameter (Redlich-Peterson, Sips, Toth and Khan) and two-parameter (Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich) adsorption isotherm models were applied on the obtained experimental results and the model constants were calculated. Three-parameter isotherms showed relatively higher regression coefficients and lower relative errors (<5%) than two-parameter isotherms. Of the two-parameter isotherms, the Freundlich isotherm best described the experimental data while the best fitting isotherms were Sips and Khan for three-parameter isotherms. Maximum experimental adsorption capacity was found to be 509.7, 525.0 and 570.7 mg/g for 15, 25 and 35 °C, respectively, for the initial BB16 concentration of 1400 mg/l. Gibbs adsorption free energy(ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy(ΔS^0) were calculated using the adsorption isotherms obtained at various temperatures. Negative Gibbs free energy shows the BB16 dye adsorption onto clay is spontaneous. The possible interaction mechanisms causing to dye adsorption between the dye molecule and clay can be listed as hydrogen bonding, electrostatic interaction and dye-dye interaction.

Key Words: Adsorption; Basic dye; Clay; Isotherm; Thermodynamic; FTIR

* Yazışmacı Yazar: E-posta: bersoy@aku.edu.tr, Tel:05053582816, Fax:02722281422

1. Giriş

Killer demir, alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Ca, Mg vb.) metallere gibi ana elementler içeren, hidrate halde kristalin alüminyum silikatlarıdır. Kristal yapılarına göre üç boyutlu, iki boyutlu (tabakalı) ve tek boyutlu (fiber yapı) olarak sınıflandırılmaktadır (Wypych, 2004). Kil mineralleri oluşumu sırasında yüksek valanslı (mesela Al^{3+}) iyonlar ile düşük valanslı (mesela Mg^{2+}) iyonların yer değiştirmesi sebebiyle sahip olduğu daimi negatif yükü ve yüksek yüzey alanı sayesinde, pozitif yüklü inorganik veya organik maddelere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler (Crini, 2006). Tabakalı kil minerallerinden olan montmorillonit ise, iki alüminyum oktahedral (O) tabaka ve aralarında bir silisyum tetrahedral (T) tabakasından oluşan temel birime (T-O-T) sahiptir ve bu temel birim tekrarlanarak montmorillonit meydana gelir. Bu temel birimler arasında yaklaşık 0.1-1 nm (1-10 Å) boşluk vardır ve bu boşlukta su molekülleriyle beraber değişebilir katyonlar (Ca^{2+} , Na^+ vb.) yer alır (Grim, 1968). Bu katyonlar iyon değiştirme mekanizması ile montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesine ciddi katkı sağlarlar.

Basic Blue 16 (BB16) sentetik bir boyar madde (dye) olup, su içerisinde çözündüğünde ortama pozitif yüke sahip (Katyonik) boya molekülü verir. BB16 gibi kimyasal yapısında azo ($N=N$) grubu içeren boyarmaddeler canlılar üzerinde kanserojen etkiye sahiptir ve bu bakımdan sudan giderimi önemlidir (Abadulla vd., 2000). Çeşitli katyonik boyarmaddelerin (Rhodamine B, Rhodamine-6G, Basic Blue 41, Crystal violet, Methyl green, Basic Green 5, Methylene Blue gibi) montmorillonit türü killer üzerine adsorpsiyonu konusunda bir çok çalışma yapılmıştır (Gemeay, 2002; Ogawa vd., 2003; Klika vd., 2004; Roulia vd., 2005; Selvam vd., 2008; Eren, 2009). Literatürden de bilindiği gibi bir adsorpsiyon prosesinde adsorbatın moleküler yapısı ve buna bağlı özellikleri (molekül boyutu ve şekli, polar karakteri, hidrofobik karakteri, iyonik veya noniyonik olması, iyonik ise yük merkezlerinin sayısı ve cinsi vb.) adsorpsiyonu doğrudan etkilemektedir (Leja, 1982; Ersoy ve Çelik, 2003). Bu nedenle her farklı molekül yapısına sahip boya molekülünün adsorpsiyon davranışı, adsorplanma miktarı, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği farklı olabilir.

BB16 azo-boyarmaddesinin montmorillonit veya diğer kil mineralleri üzerine adsorpsiyonu konusunda literatürde bir çalışma yapılmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada BB16'nın montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonu, adsorpsiyon mekanizması ve termodinamiği ile beraber detaylı olarak incelenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1 Malzeme

Deneylerde kullanılan montmorillonitik kil numunesi Mihalıççık (Eskişehir-Türkiye) yöresine ait olup, Dolsan A.Ş'den temin edilmiştir. Toz halindeki kil numunesinin X-ray difraksiyon (XRD) yöntemiyle mineralojik (Rigaku RINT 2200), XRF yöntemiyle kimyasal analizi (Bruker Tiger S8), tane boyut dağılımı (Malvern Master Sizer 2000), BET yöntemiyle özgül yüzey alanı ve kümülatif gözenek boyut dağılımı analizleri (Quantachrome Nova-2200)

gerçekleştirilmiş ve gerçek yoğunlukları (Quantachrome, Ultracycrometer 1000) ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Verilere göre numune Ca-montmorillonitik kil olarak adlandırılmıştır. Numunenin nisbeten yüksek özgül yüzey alanı dikkat çekmektedir ki bu özellik, adsorpsiyon proseslerinde yüksek kapasite için önemli bir faktördür. Kullanılan katyonik boya madde bazik mavi-16 (BB16) Sigma-Aldrich Co. firmasından satın alınmış olup, özellikleri Tablo 2'de ve kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH ayarlamaları için Merck kalite NaOH ve HCl'den hazırlanan 0.1 M'lık çözeltiler kullanılmıştır.

2.2 Yöntem

Adsorpsiyon çalışmaları öncesinde 2000 mg/l'lik BB16 boya çözeltisi hazırlanıp, boyanın tamamen çözünmesini sağlamak için 2 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırma işlemi uygulandı ve böylece stok çözelti hazırlandı. Sonra aşağıda verilen sırayla adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

İlk aşamada, sabit 750 mg/l BB16 başlangıç konsantrasyonunda, boya çözeltisinin tabii pH'sında (~ pH 3.6), 25 °C sabit sıcaklıkta, 140 d/dak karıştırma hızında (not: bu çalışmadaki tüm adsorpsiyon deneylerinde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.) ve 1-10 g/l aralığında farklı adsorban dozajları kullanılarak 24 saat süreyle adsorpsiyon yapıldı ve optimum adsorban miktarı 2 g/l olarak belirlendi. Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinin tamamında bu adsorban dozajı kullanıldı. Yapılan ön deneylere göre 24 saatde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirlendi ve bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinin tamamında bu süre kullanıldı. Daha sonra 2 g/l adsorban dozajında ve yukarıda verilen şartlarda pH'nın adsorpsiyona etkisi irdelendi. PH ayarlamaları boya çözeltisine adsorban katmadan önce yapıldı. PH'nın adsorpsiyona etkisi çalışması hariç diğer tüm adsorpsiyon deneylerinde herhangi bir pH ayarlaması yapılmadı ve çözeltinin tabii pH'sında (~ pH 3.6) çalışıldı. İkinci aşamada, 15, 25 ve 35 °C'lerde adsorpsiyon çalışmaları yapılarak adsorpsiyon izotermi çıkarıldı. Bunun için 2000 mg/l'lik BB16 stok çözeltisi kullanılarak, konsantrasyonları 150-1400 mg/l arasında değişen 50 ml'lik boyarmadde çözeltileri türetildi ve üzerlerine 0.1'er g montmorillonitik kil numunesi koyup, 24 saat boyunca karıştırılarak adsorpsiyon işlemi uygulandı. Sonra 10000 dev/dak'da 2 dak süreyle santrifüj edilerek katı-sıvı ayırımı yapıldı ve berrak kısımdan numune alınarak UV-Spektrofotometre (Jenway UV-Visible Spectrophotometer) ile 589 nm dalga boyunda çözeltide kalan boya konsantrasyonu analiz edildi. Her analizden önce spektrofotometrenin kalibrasyonu yenilendi. Elde edilen adsorpsiyon verilerine farklı adsorpsiyon izoterm modelleri uygulandı. Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen bu adsorpsiyon verileri kullanılarak montmorillonitik kil üzerine BB16 adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri hesaplandı.

Katyonik boyarmaddenin montmorillonitik kil üzerine adsorplanma mekanizmalarını belirlemek için adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra kil numunelerinin FTIR spektrumları (Perkin-Elmer Spectrum BX-2) alındı ve ayrıca boya konsantrasyonuna göre zeta potansiyel ölçümleri Lazer doppler (4mW He-Ne, $\lambda=633$ nm) elektroforesiz tekniği ile çalışan zetametre (Malvern Nano-ZS90 Zetasizer) ile yapıldı. 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlükte KBr pelet yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen FTIR analizlerinde peletler, KBr/numune oranı kütlece 1/100 olacak

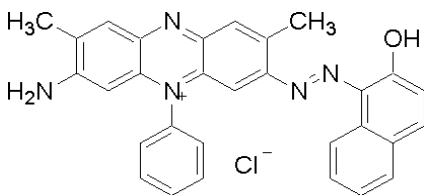
şekilde agat havanda karıştırılıp, hidrolik presde 10 tonluk basınç uygulanarak hazırlandı. Boya adsorplanmış kil numunelerinin FTIR analizleri öncesinde, numuneler iki kez distile su ile yıkandı ve etüvde 80 °C'de kurutuldu.

Tablo1. Montmorillonitik kil numunesinin kimyasal ve mineralojik kompozisyonu ve bazı fiziksel özellikleri.

Bileşen	Birim	Değer
Kimyasal Analiz		
SiO ₂	%Ağ.	60.90
Al ₂ O ₃	%Ağ.	11.67
CaO	%Ağ.	4.33
MgO	%Ağ.	3.30
Fe ₂ O ₃	%Ağ.	0.79
K ₂ O	%Ağ.	0.79
TiO ₂	%Ağ.	0.07
MnO	%Ağ.	0.05
Diğerleri	%Ağ.	0.10
KK*	%Ağ.	18
Toplam	%Ağ.	100.00
Mineralojik Analiz†		
Montmorillonit	%Ağ.	52.35
Kristobalit	%Ağ.	27.51
Kalsit	%Ağ.	9.10
Kaolinit	%Ağ.	8.08
Kuvars	%Ağ.	3.95
Fiziksel Özellikler		
Gerçek yoğunluk	g/cm ³	2.33
Özgül yüzey alanı	m ² /g	74
Tane boyut dağılımı		
D90	µm	30.71
D50 (ortalama)	µm	10.08
D10	µm	2.81
Gözenek boyut dağılımı	nm	5-30 (ortalama 14)
Porozite	%Hacim	24.5

*KK: Kızdırma kaybı †: Rietveld yöntemiyle hesaplanmıştır.

Montmorillonitik kil numunesinin zeta potansiyel (ZP) ölçümleri iki farklı koşulda gerçekleştirildi. Birincisi boyasız ortamda pH'ya bağlı ZP ölçümü olup, bu ölçümler 10⁻³ M sabit NaCl çözeltisi varlığında, 25 °C sıcaklıkta ve 1 g/l katı konsantrasyonunda gerçekleştirildi ve ölçüm öncesi süspansiyon 10 dak süreyle karıştırılarak homojenize edildi. İkincisi ise 20 ve 40 °C sıcaklıklarda boya konsantrasyonuna bağlı ZP ölçümleridir. Boya konsantrasyonuna bağlı bu ZP ölçümleri daha önce anlatılan adsorpsiyon deneylerinde kullanılan numuneler üzerinde gerçekleştirildi ve adsorpsiyon sonrası süspansiyon aynı sıcaklıklarda 2 saat bekletildikten sonra yeteri kadar numune alınarak zetametredeki hücreye kondu ve zeta potansiyeli ölçüldü.



Şekil 1. BB16 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

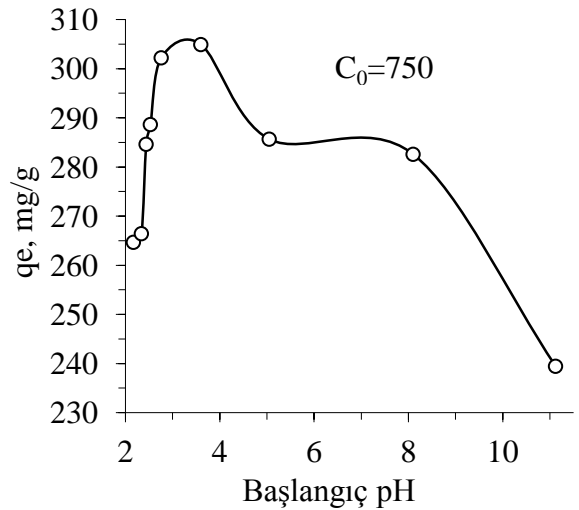
Tablo 2. BB16 boyarmaddesinin özellikleri.

Boyarmadde	Bazik Mavi-16 (BB16)
Mol Ağ.(g/mol)	506
Max. absorpsiyon. dalga boyu λ _{max} (nm)	589
Formülü	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ NaO ₄ S
Renk indeksi	12210
Boya içeriği	%70

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1 Çözelti PH'sının Etkisi

BB16'nın montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonunda pH'nın etkisi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. PH 2'de adsorpsiyon değeri (q_e) 265 mg/g-kil iken, bundan sonra hızla artarak pH 3.6'da maksimum seviyesine (305 mg/g) ulaşmaktadır. PH 3.6 çözeltinin doğal pH'sı olup, elde edilen bu sonuç montmorillonitik kil üzerine maksimum BB16 boya adsorpsiyonu için pH ayarlamasına gerek kalmadığını ortaya koymaktadır. Ancak, eğriye göre çözeltinin başlangıç pH'sı 3.6'dan sonra daha da arttıkça adsorpsiyon azalmakta ve pH 11'de yaklaşık 240 mg/g'a düşmektedir. Bu sonuç literatürde verilen sonuçlara göre terstir. Literatürde daha önce yapılan, kil üzerine farklı katyonik boyarmadde adsorpsiyon çalışmalarına göre pH'nın artmasıyla adsorpsiyon artmaktadır (Nandi vd., 2009; Selvam vd., 2008). Bu durum muhtemelen katyonik boyarmaddenin düşük pH'larda muhtemelen daha iyi iyonize olabilmesi nedeniyle daha çok sayıda boya molekülü kil ile ekileşmesinden kaynaklanmaktadır. Literatüre göre katyonik yapıdaki yüzey aktif maddeler veya organik bileşikler nötr ve düşük pH'larda çok iyi iyonize olurken yüksek pH'larda (pH 10-11 gibi) iyonizasyon derecesi ciddi oranda azalabilmektedir (Leja, 1982). Ancak aşırı asidik ortamlarda (pH 2 civarında) adsorpsiyonun azalması ise ortamdaki H⁺ iyonlarının kilin negatif yük merkezlerine adsorplanarak negatif yüzey şarjını azaltması ve boya-kil elektrostatik ekileşimini olumsuz etkilemesiyle izah edilebilir.



Şekil 2. Montmorillonit üzerine BB16 adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T=25 °C, karıştırma hızı 140 d/dak).

3.2 Adsorpsiyon İzotermilerinin Modellenmesi

Su ortamındaki herhangi bir bileşenin adsorplayıcılar üzerindeki birikimini ifade eden, bir kısmı ampirik birçok izoterm modeli geliştirilmiştir. Bu izotermi bilinmeyen parametre sayısına göre, iki-parametrelili ve üç-parametrelili olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür (Günay vd., 2007). BB16'nın farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verileri ve bu verilere uygulanan adsorpsiyon modelleri Şekil 3'de ve adsorpsiyon izoterm sabitleri, ortalama rölatif hatalar ve korelasyon katsayıları Tablo3'de verilmiştir.

3.2.1 İki parametrelili izotermiler

Freundlich Modeli

Heterojen olmayan bir yüzeyde tekdüze olmayan bir dağılımı ifade eder ve ampirik bir ifadedir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Burada q_e denge durumunda katı faz üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_F Freundlich sabiti (l/mg), n adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden izoterm parametreleri, C_e ise adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/l) ifade etmektedir (Freundlich, 1906). Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilirse;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

ifadesi elde edilir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur.

Langmuir Modeli

Langmuir izotermi modeline göre, adsorplanan moleküller adsorbantın yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur ve adsorplanan moleküller sabit olup adsorbant yüzeyinde hareket etmezler. Ayrıca adsorplama hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Langmuir izotermi modeli şu denklemle ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m a_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

Burada, q_e birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin denge konsantrasyonu (mg/l), a_L ve K_L sırasıyla adsorbata bağlı sabit ve adsorplama enerjisine bağlı olan Langmuir izoterm sabitidir (l/mg). q_m ise tek tabakalı adsorbant kapasitesi (mg/l)'dir.

$$q_m = \frac{K_L}{a_L}$$

şeklinde ifade edilir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) Modeli

D-R izotermi adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak üzere heterojen bir yüzey üzerinde potansiyeldeki değişim kuramına göre geliştirilmiştir. D-R izotermi:

$$q_e = q_s \exp\left(\frac{(RT \ln(1 + 1/C_e))^2}{-2E^2}\right)$$

eşitliği ile ifade eldir. Burada, q_s maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve E adsorpsiyon enerjisidir (kJ/mol). C_e adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l), q_e ise birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarıdır (mg/g). E değerinin büyüklüğü adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmeye yarar. 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).

Tempkin Modeli

Tempkin izotermine göre adsorpsiyon ısısındaki azalma lineer, bağlanma enerjisi ise homojendir (Tempkin ve Pyzhev, 1940). Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorplama ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Tempkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterildiği gibidir:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(K_{Te} C_e)$$

Bu denklemi doğrusal hale getirirsek,

$$q_e = B_1 \ln K_{Te} + B_1 \ln C_e$$

eşitliği elde edilir. Burada;

$$B_1 = \frac{RT}{b}$$

olarak ifade edilir. K_{Te} denge durumunda bağlanma sabiti (l/mg), B_1 ise adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir.

3.2.2 Üç Parametrelili İzotermiler

Redlich-Peterson

Redlich-Peterson izotermi düşük konsantrasyonlarda Henry kanununa yaklaşır ve yüksek konsantrasyonlarda Freundlich izotermi gibi davranır. Redlich-Peterson izotermi;

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$$

şeklinde ifade edilir. Burada, K_R (l/g) ve a_R (l/mg)^{1/β} Redlich Peterson izoterm sabitleri ve β ise 0-1 arasında değişen bir üstel ifadedir (Redlich ve Peterson, 1959).

Sips Modeli

Sips izotermi heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu daha iyi tarif etmek üzere Langmuir ve Freundlich izotermilerinin kombinasyonudur. Düşük konsantrasyonlarda Freundlich izotermi, yüksek konsantrasyonlarda monolayer adsorpsiyon kapasitesini tahmin ederek Langmuir izotermi karakteristik özelliklerini yansıtır.

$$q_e = \frac{q_m a_S C_e^{1/n}}{1 + a_S C_e^{1/n}}$$

Burada q_m tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), a_S adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Sips sabitidir (mg/l)^{-1/n} (Sips, 1948).

Toth Modeli

Toth izotermi Langmuir tabanlıdır ve şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(K_{To} + C_e^n)^{1/n}}$$

Burada, K_{To} Toth model sabiti, n ise 0-1 arasında değişen üstel bir sayıdır. $n=1$ değeri için Toth izotermi Langmuir izotermine dönüşür (Toth, 1971).

Khan Modeli

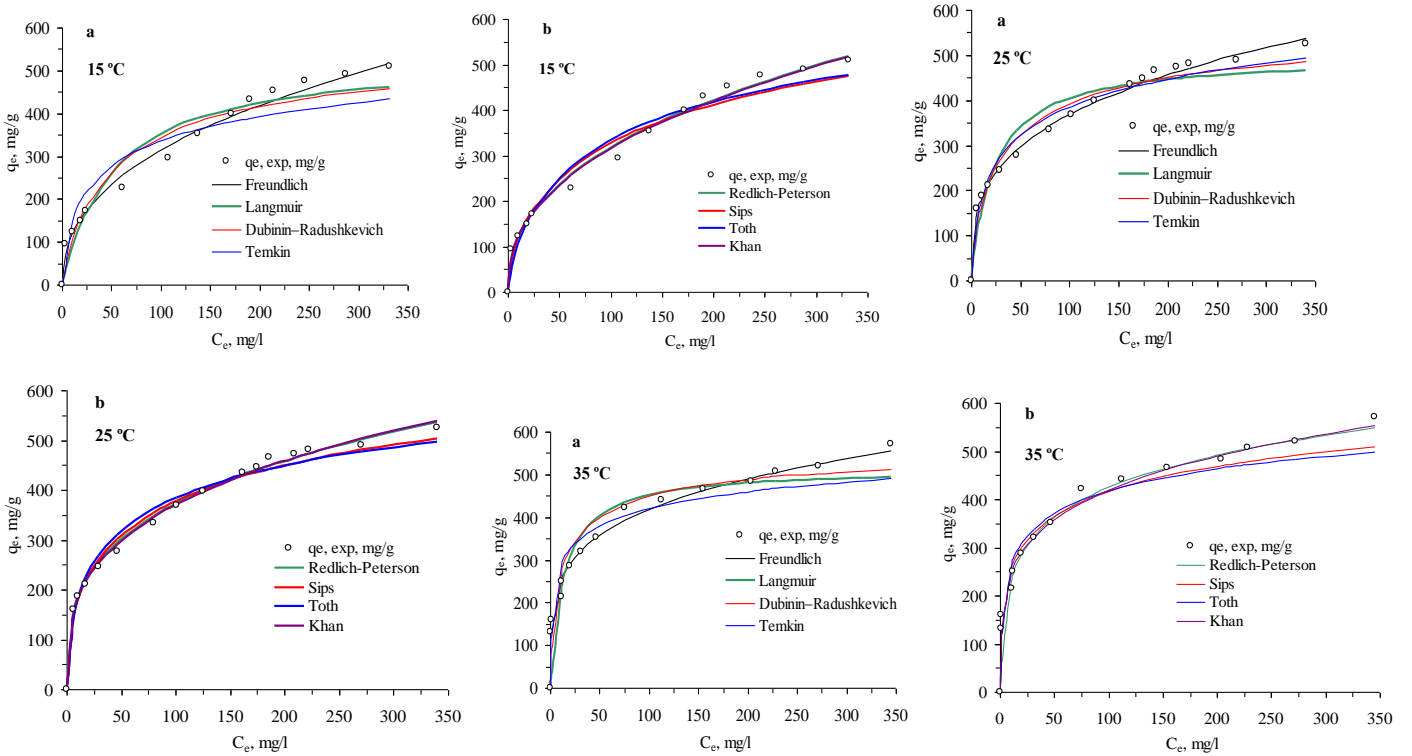
Khan izotermi şu şekildedir:

$$q_e = \frac{q_m b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}}$$

Burada, q_m ve b_K Khan modeli sabitleridir. a_K üstel bir sayıdır (Khan vd., 1996).

3.3 İzoterm Modellerinin Karşılaştırması

Aynı deney sonuçları birden fazla modele tatbik edilebilir. Modellerin karşılaştırılmasında, bazı hallerde lineerleştirme tekniği ile belirlenen model katsayılarında korelasyon katsayısı tek başına yeterli olmayabilir. Deney sonuçlarının hangi modele daha iyi uyduğunu istatistiksel olarak değerlendirmek gerekir. Bu değerlendirme ile ilgili olarak birçok yöntem vardır. En yaygın değerlendirme tekniği, her ölçüm sonucuna karşılık hesaplanan model sonucunun bağlı hatasını hesaplayıp ortalamasını belirlemektir. Ortalama bağlı hata %5'ten düşük olduğu zaman deney sonuçları ile modelin iyi uyduğu kabul edilebilir. Buna göre Tablo3'de verilen veriler gözönüne alındığında iki parametrelili izoterm modelleri içerisinde Freundlich ve üç parametrelili izoterm modelleri içerisinde ise Sips ve Khan modelleri deney verilerine en uygun modeller olduğu görülmektedir. Ayrıca, üç parametrelili izoterm modelleri iki parametrelili izoterm modellerine göre daha nispeten yüksek korelasyon katsayısı (r^2) ve daha düşük bağlı hata (Δq (%)) vermiştir.



Şekil 3. Montmorillonitik kilin farklı sıcaklıklarda BBI6 adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler ile izoterm modellerinin karşılaştırılması (a) iki parametrelili izoterm (b) üç parametrelili izoterm.

Tablo3. Montmorillonitik kil üzerine BB16 adsorpsiyonunda iki ve üç parametrelili izoterm modellerine ait izoterm parametrelerinin, bağıl hataların, korelasyon katsayılarının ve HİBRİT değerlerinin karşılaştırılması .

İki parametrelili izoterm	15 °C			25 °C			35 °C		
	15 °C	25 °C	35 °C	15 °C	25 °C	35 °C	15 °C	25 °C	35 °C
$q_{exp.} (mg/g)$	509.7	525.0	570.7						
Freundlich				Redlich-Peterson					
$K_F (l/mg)$	47.04	88.99	148.66	$K_R (l/g)$	247.72	211.47	130.69		
$1/n$	0.413	0.309	0.225	$a_R (l/mg)^{1/\beta}$	4.94	2.10	0.71		
				β	0.596	0.711	0.811		
r^2	0.99	0.993	0.985	r^2	0.985	0.992	0.961		
HİBRİT	155.0	30.0	134.7	HİBRİT	198.1	45.7	1201.2		
$\Delta q (\%)$	4.1	2.5	4.6	$\Delta q (\%)$	4.2	3.0	11.6		
Langmuir				Sips					
$K_L (l/mg)$	10.25	21.42	37.53	$q_m (mg/g)$	838.6	846.5	890.7		
a_L	0.019	0.043	0.073	$a_s (mg/l)^{-1/n}$	0.042	0.084	0.187		
$q_m (mg/l)$	534.9	498.8	514.3	$1/n$	0.592	0.490	0.336		
r^2	0.929	0.907	0.900	r^2	0.966	0.984	0.965		
HİBRİT	986.1	548.7	2034.6	HİBRİT	426.2	102.2	344.6		
$\Delta q (\%)$	11.1	10.5	17.6	$\Delta q (\%)$	7.4	4.6	8.2		
Dubinin–Radushkevich				Toth					
$q_s (mg/g)$	530.8	538.3	545.0	$q_m (mg/g)$	820.3	864.0	931.5		
$E (kJ/mol)$	6.41	7.50	9.91	K_{To}	5.76	1.68	0.52		
				n	0.502	0.353	0.217		
r^2	0.934	0.957	0.921	r^2	0.957	0.975	0.946		
HİBRİT	751.7	233.3	823.5	HİBRİT	622.3	154.8	513.2		
$\Delta q (\%)$	9.8	7.0	13.5	$\Delta q (\%)$	7.5	5.7	10.4		
Tempkin				Khan					
$K_{Te} (l/mg)$	0.62	0.73	14.00	$q_m (mg/g)$	2.9	16.9	47.3		
b	30.35	27.61	44.23	b_K	823.7	214.6	164.3		
				a_K	0.587	0.691	0.775		
r^2	0.896	0.964	0.919	r^2	0.986	0.993	0.985		
HİBRİT	1252.0	210.2	652.3	HİBRİT	170.6	32.5	150.6		
$\Delta q (\%)$	16.5	6.8	12.0	$\Delta q (\%)$	4.08	2.54	4.43		

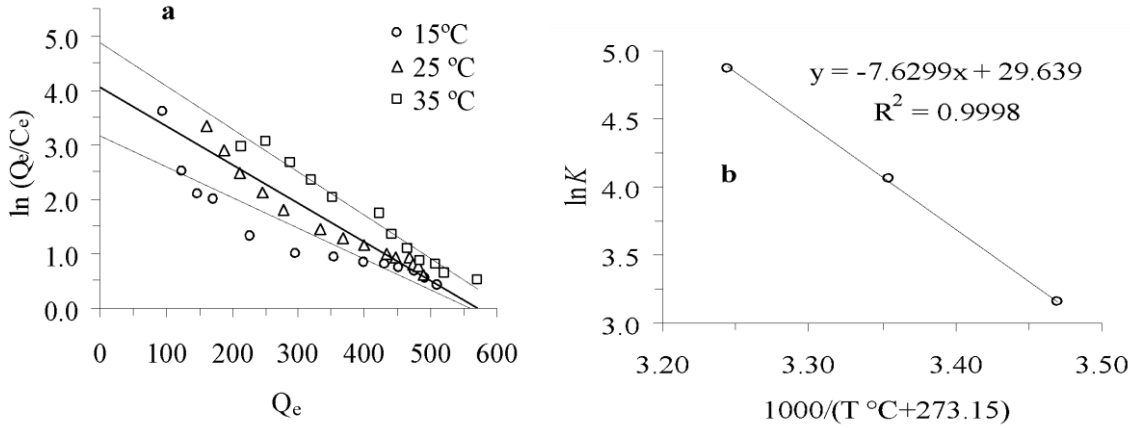
deney sonuçlarını içine alan yöntemdir. Detayları daha önce daha önce verildiği şekilde q_e 'ye karşı $\ln(q_e/C_e)$ bir doğru

3.4 Adsorpsiyonun Termodinamik Parametreleri

BB16'nın Montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler iki farklı yöntemle hesaplanmıştır. Birincisi Khan ve Singh (1987) tarafından önerilen ve termodinamik denge sabitinin belirlenmesinde tüm

üzerine işaretlenerek (Şekil 4), y-eksenini kesme noktası termodinamik denge sabiti olarak alınır. Termodinamik parametreler, ikinci bir yöntem olan dağılım katsayısı yöntemine göre de hesaplanmıştır. Bu yöntemde termodinamik denge sabiti şu bağıntı ile belirlenir:

$$K_D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{V}{m} = \frac{q_e}{C_e}$$

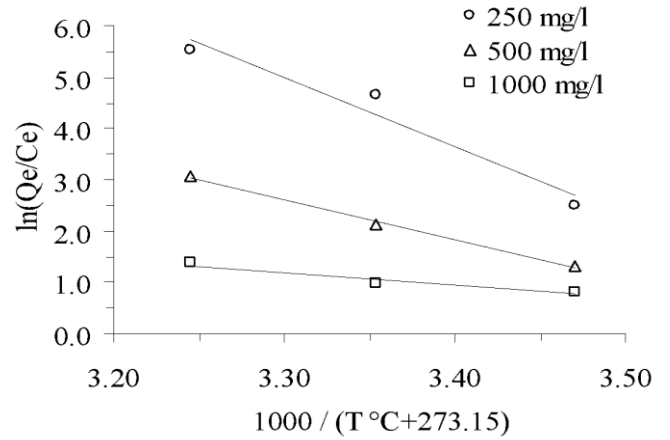


Şekil 4. Khan ve Singh yöntemine göre termodinamik parametrelerin belirlenmesi (a) Termodinamik denge sabitinin belirlenmesi için q_e 'ye karşı $\ln(q_e/C_e)$ (b) $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği.

Tablo 4. Khan ve Singh yöntemine göre BB16'nın montmorillonit üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler

Sıcaklık (°C)	K	Eğim* 10^{-3}	Kesme noktası	r^2	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol-K)
15 °C	23.412				-7.55		
25 °C	58.139	-7.63	4.06	1.000	-10.07	63.44	246.43
35 °C	142.185				-12.70		

Burada; V numune hacmi (l) ve m adsorban miktarıdır (g). Bu yöntemde farklı başlangıç konsantrasyonları için farklı denge sabitleri elde edilir. Burada 250, 500 ve 1000 mg/l başlangıç konsantrasyonları için termodinamik denge sabitleri belirlenerek termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Buna göre, $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln(q_e/C_e)$ değerleri lineer ilişkiyi ortaya koymuştur (Şekil 5). Bu yönteme göre hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 5'de verilmiştir ve Khan ve Singh yöntemine göre hesaplanan değerlerle uyumludur. ΔH° değeri pozitif olduğunda montmorillonit-BB16 etkileşimi endotermiktir. Bütün sıcaklıklarda ve farklı başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan ΔG° değerleri negatif olduğundan montmorillonit-BB16 arasında gerçekleşen reaksiyon kendiliğinden gerçekleşebilmektedir.



Şekil 5. BB16'nın montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_0$ ($=\ln(Q_e/C_e)$) lineer (Van't Hoff) doğruları.

Tablo 5. BB16'in montmorillonit üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler

C_0 (mg/l)	ΔH° (kJ/mol)			ΔS° (J/mol-K)			ΔG° (kJ/mol)		
	15 °C	25 °C	35 °C	15 °C	25 °C	35 °C	15 °C	25 °C	35 °C
250	112.72	413.50	-6.43	-10.57	-14.70				
500	64.21	233.57	-3.09	-5.43	-7.76				
1000	20.15	76.43	-1.87	-2.64	-3.40				
Ortalama	65.69	241.17	-3.80	-6.21	-8.62				

3.4 Adsorpsiyon Mekanizması

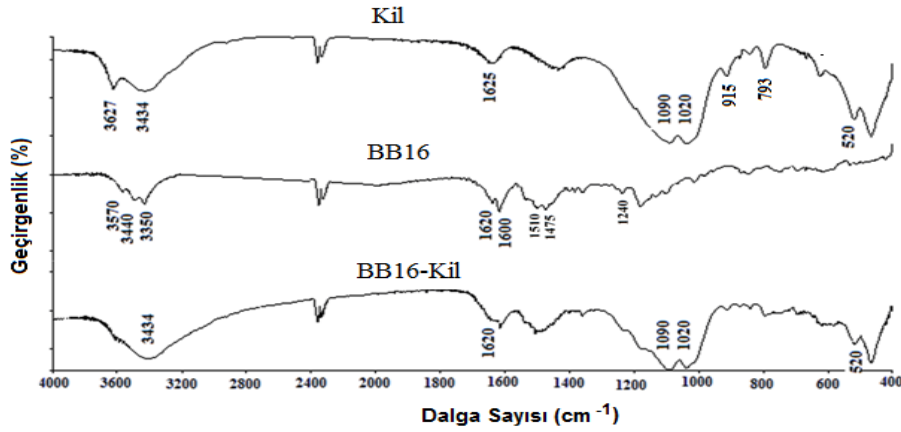
Katyonik boyarmaddenin montmorillonitik kil üzerine adsorplanmasını sağlayan mekanizmaları belirlemek için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları (Şekil 6)

çekildi ve BB16 konsantrasyonuna göre zeta potansiyel ölçümleri (Şekil 7) yapıldı. Bu analizlerden elde edilen sonuçlara göre BB16 ile montmorillonitik kil arasında gerçekleşen olası adsorplanma mekanizmaları Şekil 8'da temsili olarak gösterildi.

Literatürden de bilindiği üzere boya, sürfaktan, polimer vb çeşitli organik bileşiklerin kil, zeolit, uçucu kül vb. çeşitli adsorbanler üzerine adsorplanma mekanizmalarının belirlenmesinde FT-IR titreşim spektroskopisinden yararlanılmaktadır (Akyüz ve Akyüz, 2006; Güngör ve Karaoğlan, 2001; Acemioğlu, 2004; Özcan vd., 2007; Zaman vd., 2002). Montmorillonitik kilin FTIR spektrumu incelendiğinde 3627 cm^{-1} de yapısal OH gerilme piki görülmektedir. 3434 cm^{-1} de ve 1625 cm^{-1} de görülen yayvan pikler kil tarafından adsorplanan serbest su moleküllerine ait olan OH gruplarının sırasıyla gerilme ve eğilme pikleridir. 1090 cm^{-1} de tabakalı yapıdaki kilin düzlem dışı Si-O gerilme piki, 1020 cm^{-1} de ise düzlem içi Si-O gerilme piki ve 520 cm^{-1} de ise Si-O eğilme piki görülmektedir (Tyagi vd., 2005; Grim 1968). Katyonik boya BB16'nın

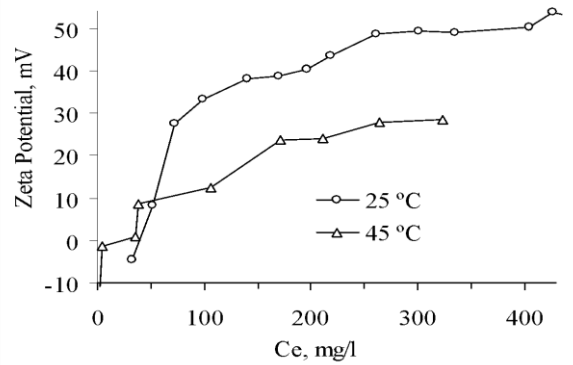
FTIR spektrumunda $3580\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, moleküldeki OH ve NH_2 gruplarına ait gerilme titreşim

bandları görülmektedir. 1620 cm^{-1} deki pikler C=N, 1620 cm^{-1} deki pikler ise aromatik gerilme titreşimleridir. 1510 cm^{-1} deki pikler moleküldeki N=N gerilme titreşimleridir. 1240 cm^{-1} deki pik ise C-O titreşim pikleridir. Adsorpsiyon sonrası boya molekülünün yaklaşık $3330\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ deki OH ve NH_2 gruplarına ait pik şiddetlerinin oldukça azaldığı görülmektedir. Benzer şekilde BB16'nın 1500 ve 1600 cm^{-1} civarında görülen pik çiftleri de yine adsorpsiyondan sonra yayvanlaşarak tek pik haline gelmiştir. Boyanın spektrumlarındaki bu değişimler katyonik boya molekülü (BB16) ile kil arasındaki etkileşimin bir göstergesidir. Bu da boya molekülündeki OH ve NH_2 grupları ile kil kenar yüzeyindeki OH grupları veya oktahedral tabakasında yer alan yapısal OH grupları arasında meydana gelen hidrojen bağlarına işaret etmektedir. Literatürden de bilindiği gibi organik moleküllerin killere etkileşimi sonrasında bu moleküllerin IR spektrumlarında değişimler (pikin genişlemesi, azalması, kayması gibi) olmakta ve bu değişimlere yol açan en önemli etkileşimin organiklerin fonksiyonel grupları ile kilin yapısal OH'ları veya kil kenar yüzeyindeki aluminol (Al-OH) veya silanol(Si-OH) gruplarındaki OH'lar arasında meydana gelen hidrojen bağıdır (Güngör ve Karaoğlan, 2001; Wang ve Somasundaran, 2006; Akyuz ve Akyuz, 2006).



Şekil 6. (a) Montmorillonitik kil (b) Katyonik boya (BB16) (c) 354 mg/g boyarmadde adsorplanmış kilin FTIR spektrumları.

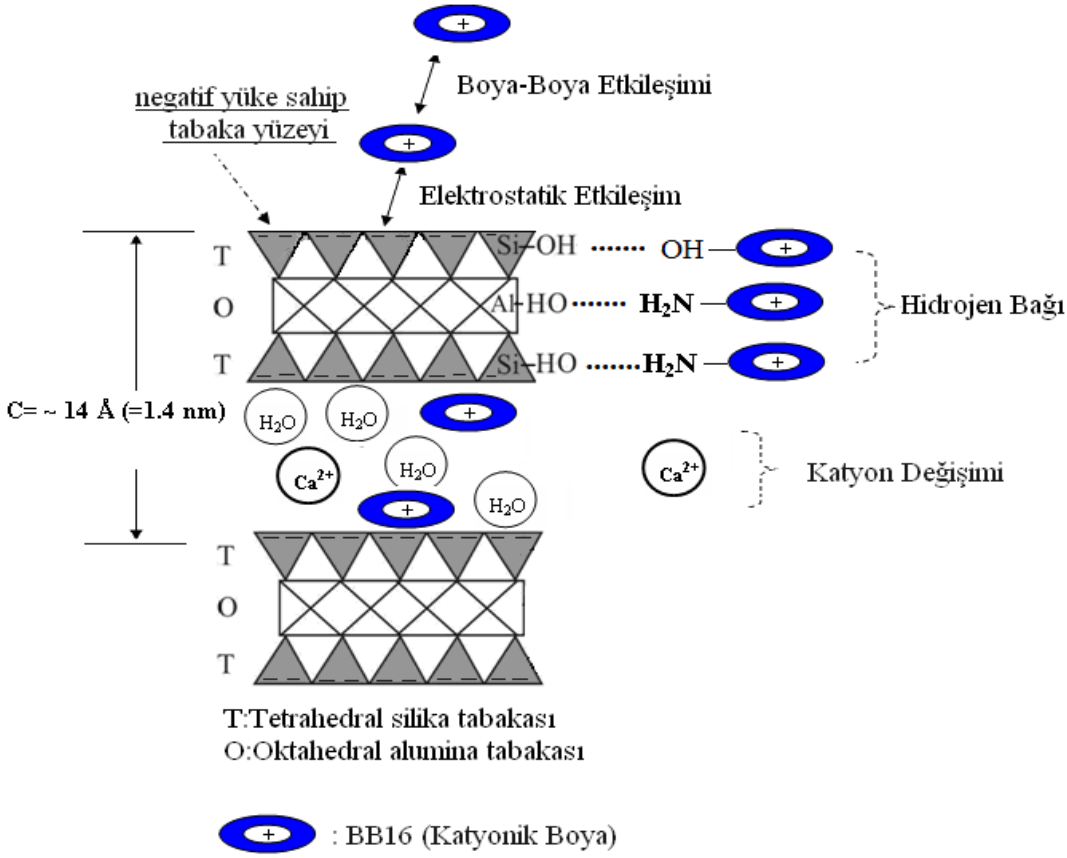
Literatürden iyi bilindiği üzere zeta potansiyel (ZP), özellikle iyonik yapıdaki adsorbat ile adsorban herhangi bir mineral (veya katı) partikülü arasında ya da mineral/su arayüzeyinde meydana gelen reaksiyonları belirlemek için önemli bir araçtır (Hunter, 1988). Bu yüzden, özellikle iyonik yüzey aktif maddelerin (sürfaktanların) adsorplanma mekanizmalarının izahında yaygın olarak kullanılmaktadır (Somasundaran ve Fuerstenau, 1966; Xu ve Boyd, 1995; Ersoy ve Çelik, 2003). Şekil 7'de verilen BB16 konsantrasyonuna göre kilin zeta potansiyel değişimi grafiği katyonik boya moleküllerinin, negatif yüzey yüküne sahip kil yüzeyine (özellikle de kilin tabaka yüzeyine) elektrostatik etkileşimle adsorplanarak (Şekil 8) kilin zeta potansiyelini hızla negatiften pozitif çevirdiği görülmektedir. Çok dar bir konsantrasyon aralığında kilin yüzey yükünün pozitif dönüşmesi BB16 adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşimin ön planda olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir. ZP eğrilerinin genel eğilimi ve durumu Şekil 3'deki adsorpsiyon izotermiyle uyumlu gözükmemekte, ancak 50 mg/l denge konsantrasyonundan sonra sıcaklık arttığında adsorpsiyonun artmasına rağmen ZP'in azalması bir terslik oluşturmaktadır. Bunun nedeni izah edilememiştir.



Şekil 7. BB16 denge konsantrasyonuna göre montmorillonitik kilin zeta potansiyel değişimi.

BB16 adsorpsiyonunda önerilen diğer mekanizmalar ise kilin tabaka boşluklarında yer alan değişebilir metal katyonları ile boyarmadde arasındaki iyon değiştirme ve hali hazırda kil yüzeyine adsorplanmış boya molekülü ile çözeltideki diğer boya molekülü arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin ve/veya boya moleküllerinin OH grupları arasındaki olası

hidrojen bağı kuvvetlerinin etkisi altında gerçekleşebilecek boya-boya etkileşimidir.



Şekil 8. Montmorillonitik kil ile kationik boya (BB16) molekülleri arasındaki olası etkileşimler.

4. Sonuçlar

- 1400 mg/l BB16 başlangıç konsantrasyonunda montmorillonitik kilin maksimum adsorplama kapasitesi 15, 25 ve 35 °C'de sırasıyla 509,7; 525,0 ve 570,7 mg/g'dır. Adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça artması prosesin endotermik olduğuna işaretler.
- Literatür sonuçlarının aksine kationik boyanın kile adsorpsiyonu, boya çözeltisinin kendi tabii pH değerinde (~pH 3.6) maksimum seviyesine ulaşmaktadır. Bundan daha düşük ve daha yüksek pH'larda adsorpsiyon azalmaktadır.
- Adsorpsiyon denge izotermi iki ve üç parametrelilik denklemler kullanılarak analiz edilmiştir. BB16'nın kil üzerine adsorpsiyonu için, iki parametrelilik izoterm modelleri içerisinde Freundlich ve üç parametrelilik izoterm modelleri içerisinde ise Sips ve Khan modelleri deney verilerine en çok uyan adsorpsiyon modelleridir.
- BB16'nın kil üzerine adsorpsiyon prosesi sırasındaki sistemin serbest enerji değişimi negatiftir ve bu prosesin kendiliğinden (spontane) olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ΔG° ve E_a değerleri BB16'nın montmorillonit üzerine adsorpsiyonunun fiziksel olduğuna işaret etmektedir.
- BB16'nın montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonunda rol oynayan olası etkileşim mekanizmaları elektrostatik

etkileşim, hidrojen bağı oluşumu ve boya-boya etkileşim mekanizmalarıdır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir (Proje Kodu: 109Y163).

&Bu makale Adsorption[19:757–768 (2013)] dergisinde yayımlanan İngilizce makalenin, bazı kısaltmalar ve ilavelerle yeniden düzenlenmiş ve Türkçe olarak hazırlanmış halidir.

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.
- Acemioğlu, B., 2004. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Calcium-Rich Fly Ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371-379.
- Akyüz, S., Akyüz, T., 2006. FT-IR Spectroscopic Investigations of Adsorption of 2-, 3- and 4-Pyridinecarboxamide on Montmorillonite and Saponite from Anatolia, *Vibrational Spectroscopy*, 42, 387-391.
- Crini, G., 2006. Non-conventional Low-cost Adsorbents for Dye Removal: a Review, *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.

- Dubinina, M. M., Radushkevich, L.V., 1947. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Chem. Zentr.* 1, 875.
- Eren, E., 2009. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 88-93.
- Ersöz, B. ve Çelik, M. S., 2003. Effect of Hydrocarbon Chain Length on Adsorption of Cationic Surfactants onto Clinoptilolite, *Clays and Clay Minerals*, 51, 2, 173-181.
- Gemeay, A. H., 2002. Adsorption characteristics and the kinetics of the cation Exchange of rhodamine-6G with Na⁺-Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 251, 235-241.
- Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, İ., 2007. Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362-371.
- Güngör, N., Karaoğlan, S., 2001. Interactions of Polyacrylamide Polymer with Bentonite in Aqueous Systems, *Material Letters*, 48, 168-175).
- Hunter, J. R., 1988. *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*, Academic Press: San Diego, p. 342
- Khan, A. R., Al Waheab, I. R., Al-Haddad, A. A., 1996. Generalized Equation for Adsorption Isotherms For Multicomponent Organic Pollutants in Dilute Aqueous Solution, *Environmental Technology*, 13-23.
- Klika, Z., Weissmannova, H., Capkova, P. And Pospisil, M., 2004. The rhodamin B intercalation of montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 243-250.
- Leja, J., 1982. *Surface Chemistry Of Froth Flotation*. Plenum Press, New York.
- Nandi, B.K., A. Goswami and M.K. Purkait, 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by Kaolin: Kinetics and equilibrium studies. *Applied Clay Sci.*, 42: 583-590.
- Ogawa, M., Ishii, T., Miyamoto, N., Kuroda, K., 2003. Intercalation of a cationic azobenzene into montmorillonite, *Applied Clay Science*, 22, 179-185.
- Özcan, A., Ömerođlu, C., Erdođan, Y., Özcan, A. S., 2007. Modification of Bentonite with A Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173-179.
- Redlich, O. J., Peterson, D. L., 1959. A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1026.
- Rouliá, M. and Vassiliadis, A.A., 2005. Interaction between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 37-44.
- Selvam, P.P., Preethi, S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A. and Sivanesan, S., 2008. Removal of rhodamin B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 39-44.
- Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface, *Journal of Chemical Physics*, 16 (5), 490-495.
- Somasundaran, P., Fuerstenau, D. W., 1966. Mechanisms of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface. *Journal of Physical Chemistry*, 70, 90-96.
- Toth, J., 1971. State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chimica Hungary*, 69, 311-317.
- Wang, J. and Somasundaran, P., 2006. Mechanism of ethyl (hydroxyethyl) cellulose-solid interaction: Influence of hydrophobic modification, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 322-332.
- Wypych, F., 2004. *Clay Surfaces, Fundamental and Applications* (Eds.: F. Wypych, K.G. Satyanarayana) *Chemical Modification of Clay Surfaces*, p.578.
- XU, S., Boyd, S. A., 1995. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding, *Environmental Science & Technology*, 29, 312-320.
- Zaman, A., Tsuchiya, R., Moudgil, B. M., 2002. Adsorption of a low-molecular-weight polyacrylic acid on silica, alumina and montmorillonite, *Journal Colloid and Interface Science*, 256, 73-78.