

## Ünye Bentoniti ile Sulu Ortamdan Amonyum (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) Adsorpsiyonu

Ramazan SEREZLI<sup>1\*</sup>, Ahmet TABAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Izmir Katip Celebi University, Faculty of Fisheries 35620 Izmir- TURKIYE

<sup>2</sup>Recep Tayyip Erdogan University, Department of Chemistry 53100 Rize- TURKIYE

\*Corresponding author: rserezli@gmail.com

### Özet

Bu çalışmada sucul canlılar için problem olan amonyumun (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) sulu ortamdan bentonit ile uzaklaştırılması araştırıldı. Oda sıcaklığında yürütülen bu çalışmada, sulu çözeltiden farklı konsantrasyonlarda amonyum iyonlarının adsorpsiyonu incelenerek, adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulandı. Buna ilaveten adsorpsiyonun deneysel sonuçları termodinamik denklemlere uygulanarak, adsorpsiyon işleminin serbest entalpi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri bulunarak, adsorpsiyonun istemli olup olmadığı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi araştırıldı. Ayrıca termik analiz ve infrared (IR) teknikleri kullanılarak ham ve amonyum ile muamele edilmiş bentonit (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonit) numunelerinin karakterizasyonu ortaya konuldu.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, amonyum, FTIR, termal analiz, Ünye bentoniti.

### Adsorption of Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) From Aqueous Solution by Ünye Bentonite

#### Abstract

In this study, ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) removal from aqueous media was investigated by using bentonit clay. Different concentrations of ammonium ion adsorption from aqueous solutions were examined at a room temperature. Adsorption data were applied to Langmuir and Freundlich models. In addition, the experimental results of adsorption applied to thermodynamic equations of free enthalpy of adsorption process, enthalpy and entropy values were found. Thus, whether voluntary and adsorption effects of temperature on adsorption or not was investigated. In addition, raw and treated clay ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonite) characterization of samples were established by using thermal analysis and infrared (IR) techniques.

**Keywords:** Adsorption, ammonium, FTIR, thermal analysis, Ünye bentonite.

Serezli R, Tabak A (2013) Adsorption of Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) From Aqueous Solution by Ünye Bentonite. Ekoloji 22 (87): 35-42.

### GİRİŞ

Ana bileşeni montmorillonit kil minerali olan hidro alümina silikatlar bentonit olarak isimlendirilir. Ticari anlamda ise suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktifleştirilebilen, geniş yüzey alanına sahip maddeler bentonit kili olarak bilinirler (Grim 1968). Bentonit 2:1 (tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) yapılı simektit aile grubuna ait bir kil olup, doğada genellikle sodyum (Na) veya kalsiyum (Ca) bentonit halinde bulunur.

Türkiye'deki bentonit sahaları Biga-Gelibolu yarımadası, İç Anadolu, Kelkit vadisinin kuzeyi, Doğu Karadeniz, Malatya-Elazığ bölgeleridir. Bunların dışında bu bölgelere yakın çevrelerde de küçük miktarlarda kil rezervleri bulunabilmektedir. Dünya bentonit rezervlerinin %20'sine sahip olan ülkemizde en önemli beyaz bentonit yatakları ise Ordu'nun Ünye-Fatsa ilçelerinde bulunur (Akbulut 1996, İpekoğlu ve ark. 1997).

Bentonitin ucuz ve kolay bulunabilir olması nedeniyle endüstride pek çok kullanım alanı mevcuttur. Bentonit kilinin bileşim ve yapısına bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar, endüstriyel uygulamalarını da farklı kılmaktadır. Tanecik boyutu, şekli, dağılımı, yüzey kimyası, yüzey alanı ve yüzey yükü kullanımda farklılığa sebep olan başlıca özellikleridir. Bunun yanında renk, parlaklık, viskozite, adsorpsiyon, elastikiyet ve geçirgenlik gibi özellikler de endüstriyel kullanımını yakından etkilemektedir (Tabak 2003, İpekoğlu ve ark. 1997). Billhassa mühendislik (su ürünleri, jeoloji, biyomühendislik) ve sağlık alanlarında doğal ve özellikleri geliştirilmiş bentonitlere duyulan ihtiyaç, bentonitlerin doğal haliyle veya çeşitli kimyasal maddelerle aktifleştirilerek (asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle etkileştirme) kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir (Önal ve Sarıkaya 1997, Dalgıç ve

Geliş: 31.05.2011 / Kabul: 24.01.2013

Kavak 2004, Eren 2008, Hoşçakır ve Dölgen 2008, Kabak ve Başıbüyük 2012). Bentonitin sulu ortamlarda bulunan çeşitli maddeleri tutmaya olan etkinliği belirlendikten sonra, kullanım alanları daha da genişlemiştir. Günümüzde ise sulu ortamlardan farklı maddelerin uzaklaştırılmasında kil ve kil minerallerinden yararlanılmaktadır (Uğurlu ve ark. 2010).

Amonyak ( $\text{NH}_3$ ) sulu ortamda toksik bir madde olup, ortama bitkisel ve hayvansal atıklardan, organik parçalanmadan, gübreleme ve endüstriyel atıklardan geçebilmektedir (Serezli 2011). Yine sulu ortamda balıklar, metabolik faaliyetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkarttıkları amonyağı solungaçlarından suya bırakmaktadır (Evans ve ark. 2005).

Suda amonyak pH'a bağlı olarak 2 formda ( $\text{NH}_3$  ve  $\text{NH}_4^+$  olarak) bulunmakta ve toplam amonyak olarak ölçülebilmektedir. Amonyak ile ilgili çalışmalarda toplam amonyum azotu (TAN),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  değerleri kullanılmaktadır (Ip ve ark. 2001). Amonyanın balıklardaki toksik değerleri balık türüne ve büyüklüğüne göre (Randall ve Tsui 2002) farklılık gösterebilir, bu etki pH, suyun sertliği ve suyun oksijen içeriği gibi özellikleri ile yakından ilgilidir (MacIntyre ve ark. 2008). Thurston ve Russo (1983) gökkuşağı alabalığında yaptığı çalışmada  $\text{NH}_3\text{-N}$  nin 96 saatlik LC50 (%50'sini öldüren doz) değerini 0,16 mg/L  $\text{NH}_3\text{-N}$  ile 1,1 mg/L  $\text{NH}_3\text{-N}$  arasında bulmuş, Meade (1985) ise bu değeri 0,32 mg/L  $\text{NH}_3\text{-N}$  olarak hesaplamıştır. Tolere edilen en yüksek  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonun 0,020 mg/L olduğu Haywood (1983) tarafından bildirilmektedir.

Sulu ortamda esas toksik olan madde amonyak olarak bilinse de vücut içinde toksik olan madde amonyumdur ( $\text{NH}_4^+$ ). Vücutta birçok organ ve dokunun pH'ı 7,0-7,8 arasında değişir, bu pH değerinde amonyak %95 oranında iyonize amonyak halinde bulunur. Vücut içine iyonize olmamış olarak giren amonyak bu pH değerinde iyonize hale dönüşerek akut veya kronik etkiler gösterir (Ip ve ark. 2001).

Yapılan bu çalışmada adsorban (tutucu) olarak Ünye bentoniti kullanılarak adsorpsiyon yoluyla sulu ortamdan canlılar için toksik özelliği bulunan amonyumun uzaklaştırılması ve adsorpsiyon işleminin karakterizasyonu incelenmiştir. Tutulan amonyum miktarları UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak hesaplanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan bentonit Ordu-Ünye yöresinden alınmıştır. Adsorpsiyon işleminden önce öğütülen bentonit numunesi birkaç defa bentonit /saf su oranı 1:10 olacak şekilde yıkanmış ve ardından süzülerek elde edilen bentonit örneği bir gece 60°C'de kurutulmuştur. RIGAKU 2200 difraktometresinde ( $\lambda=1.54050 \text{ \AA}$  dalga boylu Cu  $\text{K}\alpha/40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ ) x-ışınları kırınım tekniği kullanılarak alınan XRD spektrumu, Ünye bentonitin ana bileşen montmorillonit kil minerali, kil dışı bileşenler dolomit ve kuartz ve, diğer minerallerden meydana geldiğini ortaya koymuştur (Çağlar ve ark. 2009, Tabak ve ark. 2011). Antwerp Üniversitesi'nde (Belçika) X-ışını floresans spektrometresi ile aynı bentonit numunesinin kimyasal bileşimi (Epsilon 5, PANalytical) belirlenerek, Tablo 1'de verilmiştir (Çağlar ve ark. 2009).

Ham ve amonyum ile muamele edilmiş bentonit ( $\text{NH}_4^+$ -bentonit) numunelerinin termik analiz eğrilerinin elde edilmesinde, PRIS Diamond TG/DTA-DSC cihazı kullanılmıştır. Tüm numunelerin TG, DTA ve DSC eğrileri, Pt kroze içerisinde, 10°C/dak ısıtma hızında, statik havada, 25-1000°C sıcaklık aralığında ve sinterleşmiş  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  referansına karşı alınmıştır. Ham ve  $\text{NH}_4^+$ -bentonit numunelerinin termik analiz eğrilerinden amonyum etkileştirilmesi öncesi ve sonrası termal davranış farklılıkları ve termal kararlılıktaki değişimler belirlenmiştir. Ham ve  $\text{NH}_4^+$ -bentonit numunelerinin IR spektrumları Spectrum 100 (Perkin Elmer) spektrofotometresiyle 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.

Phillips (1985)'in belirttiği gibi amonyum standartları, amonyum sülfat [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] kullanılarak saf su içinde litrede 200 mg/L  $\text{NH}_4\text{-N}$  olacak şekilde amonyum stok çözeltisinden hazırlanmış ve pH 7,2 ye ayarlanmıştır. Bu çalışma pH'ı, balıkların yaşam şartlarının uygunluğu dikkate alınarak seçilmiştir. Örneklerin absorpsiyonları Shimadzu UV 1800 model spektrofotometre ile kolorimetrik olarak  $\lambda_{\text{max}}=525 \text{ nm}$ 'de ölçülmüştür. Adsorplama işleminden sonra bentoniti ortamdaki uzaklaştırılmak için süspansiyon, 14000 devirde 5 dakika santrifüj edilmiş, ardından 0,22 mikron filtreden süzölmüştür. Bentonit tarafından adsorplanan amonyum miktarı  $q_d=(C_0-C_d)/m$  (1) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Burada  $q_d$  birim bentonit miktarı tarafından adsorplanan amonyum miktarı;  $C_0$  ve  $C_d$

amonyumun başlangıç ve adsorpsiyon denge konsantrasyonları (mg/L) ve m ise kullanılan bentonit miktarını (g) belirtmektedir.

### BULGULAR ve TARTIŞMA

#### Ham ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin IR ve Termal Analizleri

Ünye bentonitinin IR spektrumu ve bu spektruma ait titreşim pikleri sırasıyla Tablo 2 ve Şekil 1a da sunulmuştur. 3700-3200 cm<sup>-1</sup> aralığında bentonit yapısına ait OH gerilme pikleri, 1300-440 cm<sup>-1</sup> aralığında ise Si-O gerilme pikleri ve OH eğilme pikleri Madejova ve ark. (1998), Madejova (2003)'ün bulgularıyla uyusmaktadır. Spektrumda 3620 cm<sup>-1</sup>'de gelen pik Al-Al-OH gerilme titreşiminden, 3434 cm<sup>-1</sup> deki pik ise H- bağlı suyun OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 1a). Kuartzın ve silikanın Si-O gerilmesi 790 cm<sup>-1</sup> deki, dolomitin Si-O gerilmesi ise 698 cm<sup>-1</sup>'deki piklere atfedilebilir. Bunlara ilaveten 1638 cm<sup>-1</sup>'deki pik, yapıdaki hidrat suyunun OH eğilme, 1111 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise Si-O gerilme bantlarına karşılık gelmektedir (Şekil 1a).

Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme piki ve Al-O-Si gerilme pikleri de sırasıyla 1031 ve 520 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli olarak gözlenmiştir. Oktahedral yer değiştirmenin göstergesi olan Al-Al-OH ve Al-Mg-OH eğilme pikleri sırasıyla 910 ve 834 cm<sup>-1</sup>'de belirgin halde görülmüştür (Şekil 1a).

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin IR spektrumuna bakıldığında, ham Ünye bentonitin IR spektrumundan farklı olarak 3203 cm<sup>-1</sup> de yayvan, ~1400 cm<sup>-1</sup> civarında ise keskin bir pik gözlenirken, 1460 cm<sup>-1</sup>'de küçük bir omuz karşımıza çıkmaktadır (Şekil 1b). 3203 cm<sup>-1</sup> de gözlenen yayvan pik amonyum iyonuna ait N-H gerilmesinden, 1460 cm<sup>-1</sup>'deki omuz ise N-H eğilmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 1b). 1403 cm<sup>-1</sup> de karşımıza çıkan pik ise H-N-H eğilmesini işaret etmektedir (Şekil 1b) (Tabak ve Afşin 2001).

Bentonit minerallerinin termik analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıkta su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları görülmektedir. Ham Ünye bentonitin termik analiz verileri Tablo 3 ve Şekil 2a'da verilmiştir. Bentonitin TG eğrisinde 25-200°C aralığında toplam %16,2'lik kütle azalmasına karşılık gelen iki adet su kaybı basamağı yer almaktadır. TG eğrisinde 25-150°C aralığında %14,1'lik kütle kaybı ile gözlenen ve tutunmuş suyun uzaklaşmasından kaynaklanan ilk basamak, DTA eğrisinde 92°C maksimumlu endotermik bir pik vermektedir (Şekil

2a). İkinci basamak ise 150-200°C aralığında %2,1'lik kütle kaybı ile tabakalar arasındaki katyonlara bağlı suların uzaklaşmasından kaynaklanmakta olup, DTA eğrisinde 162°C maksimumlu endotermik pik ile karşımıza çıkmaktadır. Bu bulgular Tabak ve ark. 2005 ve Tabak ve ark. 2007 ile benzerlik göstermektedir (Şekil 2a).

Yine ham bentonitin TG eğrisinde 200-500°C aralığında gözlenen %1,3 lük kütle kaybı bentonit yapısındaki bentonit dışı bileşenlerden kaynaklanmaktadır. 500-750°C aralığındaki kütle kaybı ise bentonitin dehidroksilasyonuna karşılık gelmekte ve DTA eğrisinde 682°C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmektedir (Şekil 2a ve Tablo 3) (Tabak ve ark. 2007).

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin termal analiz verileri de Tablo 3'de sunulmuştur. Şekil 2b'deki NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin termal analiz eğrilerine bakıldığında, amonyumun bentonitin iç tabaka boşluğundaki yer değiştirebilir katyonların yerine geçerek, bentonit yapısına girdiği ve yapıda yüksek sıcaklıklara kadar kararlılığını koruduğu sonucuna varılabilir.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin TG eğrisi incelendiğinde; 25-200°C aralığında %12,6'lık kütle azalmasına karşılık gelen su kaybı, DTA eğrisinde 73°C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmektedir (Şekil 2b). Ham Ünye bentonitte iki basamakta gerçekleşen su kaybı, amonyum bentonitte tek basamaklı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sonuç, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitte, amonyum iyonlarının kilin yer değiştirebilir katyonların bir kısmı ile yer değiştirmesine bağlı olarak, katyonlara koordine olan su çevresinin değişmesi şeklinde yorumlanabilir (Tabak ve ark. 2007, Tabak ve ark. 2011 ). Ünye bentonitten farklı olarak NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin TG eğrisinde 200-350°C aralığında gözlenen %3,8'lik kütle kaybı amonyumun bentonit yapısına dahil olduğunun diğer bir delilidir (Şekil 2b). TG eğrisinde 500°C'ye kadar devam eden bu bozunmaya, DTA eğrisinde 247°C'deki endotermik pik karşılık gelmektedir. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonit, ham Ünye bentonit ile karşılaştırıldığında, 200-500°C aralığında daha yüksek toplam kütle kaybı (%3,9) gözlenmesi, kil dışı (kuartz, dolomit) bileşenlerle birlikte amonyumun yapıdan ayrıldığına işaretidir (Tablo 3). Aynı zamanda, Ünye bentonitin alınan XRD spektrumunda da ana bileşen montmorillonit ve bu kil dışı bileşenler kuartz ve dolomitin varlığını teyit edebilmek mümkündür (Cağlar ve ark. 2009).

Ham ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin elde edilen DSC ve

DDSC eğrileri de diğer termal analiz verileriyle paralellik göstermektedir (Şekil 3 a-b). Ham Ünye bentonitin DSC eğrisinde 101 ve 170°C maksimumlu endotermik piklerin sırasıyla, yüzey suyu ve iç tabaka suyunun uzaklaşmasına karşılık geldiği açıkça görülmektedir (Şekil 3a). NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin DSC eğrisinde ise 81 ve 112°C maksimumlu endotermik pikler de bu suların taşınması temsil etmektedir (Şekil 3b). Bu iki farklı suyun NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitte daha düşük sıcaklıklarda yapıyı terk etmesinden, amonyum iyonlarının iç tabaka boşluğunda bazı yer değiştirilebilir katyonların yerine geçtiği ve etrafında yeni bir su çevresinin meydana geldiği sonucu rahatlıkla çıkarılabilir. Bunlara ilaveten, Ünye bentonitinden farklı bir şekilde NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin DSC eğrisinde izlenen 245°C maksimumlu endotermik bozunma piki, bentonit yapısına dahil olan amonyum katyonlarının varlığına diğer bir işaret olarak alınabilir (Şekil 3b) (Tabak ve ark. 2011).

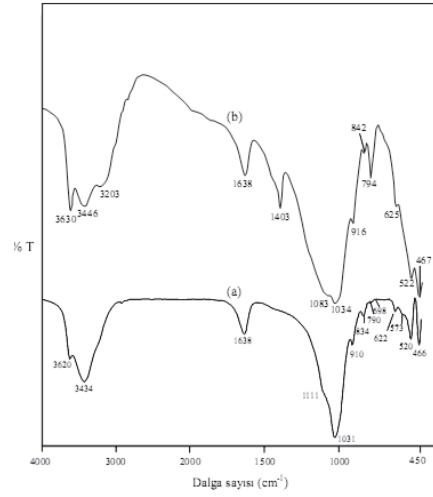
#### Adsorpsiyon İzotermi

Bentonit yüzeyinde sulu çözülden amonyumun adsorpsiyonuna ait, adsorpsiyon izotermi tür III'e uyar (Şekil 4). Bu izotermde adsorplanan moleküller-arasındaki çekim kuvvetleri, adsorplanan-adsorplayıcı moleküller-arası çekim kuvvetlerinden daha fazla olup, bu tür izotermelere nadir olarak rastlanılır (Sheng Boyd 1998, Khalifaoui ve ark. 2003). Böyle bir sistemde, adsorplanacak moleküller başlangıçta yavaş adsorplanırken, adsorplanmış ve adsorplanmamış serbest moleküller arasındaki etkileşme ile birlikte adsorpsiyon hızında artış gözlenir.

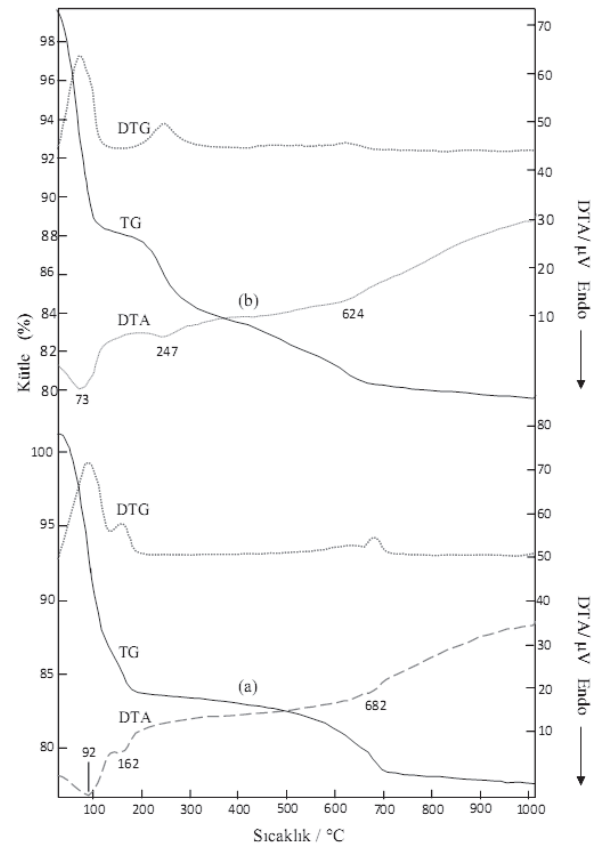
Adsorpsiyon verilerinin aşağıda verilen Langmuir denkleminin uygulanması ile çizilen  $C_d/q_d$ 'ye karşı  $\frac{C_d}{q_d}$  grafiğinin eğim ve kesim noktalarından sırasıyla  $q_m$  ve  $K_L$  sabitleri belirlenebilir (Şekil ve Tablo gösterilmemiştir).

$$C_d/q_d = C_d/q_m + 1/K_L q_m \quad (1)$$

Burada  $C_d$  sulu çözültide amonyum türlerinin denge konsantrasyonu (mg/L),  $q_d$  ise bentonitin g olarak birim kütlesi başına adsorplanan amonyum miktarıdır (mg).  $q_m$  de tek tabaka kaplanmayı temsil eden maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). Ayrıca  $K_L$  adsorpsiyon enerjisine karşılık gelen denge sabitidir (Al-Kananni ve Mackenzie 1991). Bir başka ifadeyle, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın birim kütlesinin yüzeyini tamamen kaplamak için gerekli adsorplananın miktarını temsil ederken, yüksek Langmuir denge sabiti değerleri ise



Şekil 1. a) Ham Ünye bentonitin b) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin IR spektrumları.



Şekil 2. a) Ham Ünye bentonitin b) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin termik analiz eğrileri.

Tablo 1. Ünye bentonitin kimyasal bileşimi.

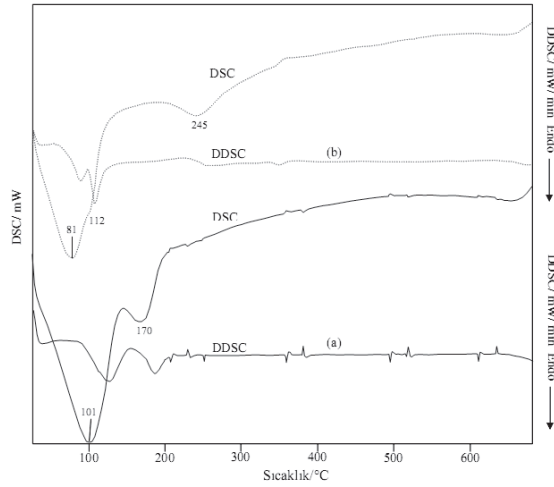
SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)
62,70	20,10	2,16	2,29	3,64	0,27	2,53

**Tablo 2.** Ham Ünye bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.

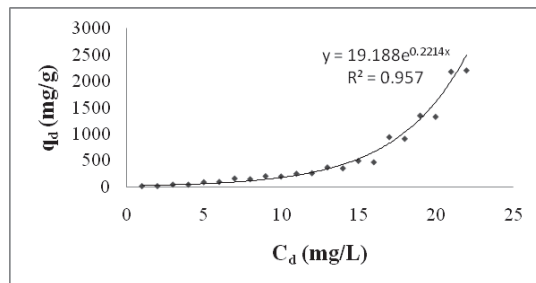
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim türü
3620	Al-Al-OH OH gerilmesi
3434	H-O-H hidrojen bağlı su gerilmesi
1638	Suyun OH eğilmesi
1111	Si-O gerilmesi
1031	Si-O-Si gerilmesi
910	Al-Al-OH gerilmesi
834	Mg-Al-OH eğilme
790	Si-O gerilmesi (kuartz)
698	Si-O gerilmesi (dolomit)
520	Al-O-Si gerilmesi

**Tablo 3.** Ham Ünye bentonitin ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin termal analiz verileri.

Maddeler	Sıcaklık (°C)	Kütle Kaybı (%)
Ünye Bentonit	25-150	14,1
	150-200	2,1
	200-500	1,3
	500-750	4,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Bentonit	25-150	11,8
	150-200	0,8
	200-350	3,8
	350-500	1,4
500-750	2,4	



**Şekil 3.** a) Ham Ünye bentonitin b) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin DSC/DDSC eğrileri.



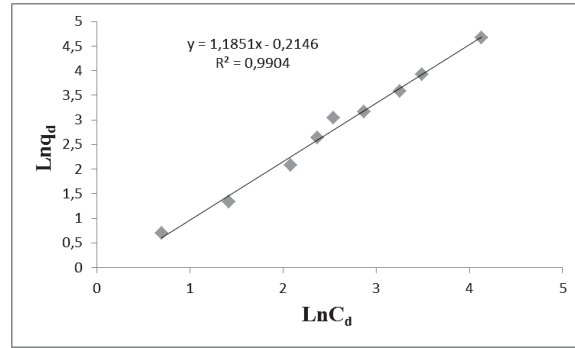
**Şekil 4.** Ünye bentonit tarafından sulu çözeltideki amonyum iyonlarının adsorpsiyon izotermi.

**Tablo 4.** Ünye bentonit yüzeyi tarafından sulu çözeltiden amonyum adsorpsiyonunun Freundlich izoterm verileri.

n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
0,843	0,806	0,990

**Tablo 5.** Ünye bentonit yüzeyi tarafından sulu çözeltiden amonyum adsorpsiyonunun termodinamik verileri.

		ΔG (Jmol <sup>-1</sup> )							
ΔH (Jmol <sup>-1</sup> )	ΔS (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K	R <sup>2</sup>
-20542	-8,23	-18129,4	-18088,2	-18047,1	-18005,9	-17964,8	-17923,6	-17882,5	0,99



**Şekil 5.** Ünye bentonit tarafından sulu çözeltideki amonyum iyonlarının Freundlich adsorpsiyon izotermi.

adsorpsiyon prosesinin istemliliğini karakterize eder. Bununla birlikte deneysel verilere dayanarak çizilen Langmuir izoterm eğrisinin korelasyon sabiti değerinin (R<sup>2</sup>=0,514) düşük olması, amonyum adsorpsiyon izotermine Langmuir modeline iyi uymadığını göstermektedir.

Adsorpsiyon denge verileri aynı zamanda aşağıda denklemi verilen Freundlich adsorpsiyon modeline uygulandı (Freundlich 1906).

$$1nq_d = 1nK_F + (1/n)1nC_d \quad (2)$$

Buradaki K<sub>F</sub> ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetini temsil eden sabitlerdir. Deneysel verilerin yukarıda verilen denklemde kullanılmasıyla çizilen ln C<sub>d</sub>'ye karşı ln q<sub>d</sub> grafiğinin eğiminden 1/n, kesim noktasından ise K<sub>F</sub> değerleri hesaplanır (Şekil 5 ve Tablo 4). 0-1 arasında değişen 1/n değeri, adsorpsiyonun lineerlikten sapmasının ve yüzeyin heterojenliğinin bir ölçüsü olarak alınabilir (İraçlı ve İraçlı 2000). Eğer 1/n < 1 ise adsorpsiyon prosesi istemli olmakla birlikte, 1/n > 1 değerlerinde adsorpsiyon istemsiz hale gelir ve adsorplanan-adsorbe eden türler arasında zayıf etkileşimlerden bahsedilebilir. Buna ilaveten, büyük K<sub>F</sub> değerleri birim kütle başına daha fazla adsorplanan madde miktarına karşılık gelen yüksek

adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Tablo 4’de görüldüğü üzere daha yüksek R<sup>2</sup> değerli (R<sup>2</sup>=0,991) Freundlich adsorpsiyon izotermi, Langmuir adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırıldığında, adsorpsiyon sonuçlarının Freundlich modeline daha iyi uyduğu tespit edilmiştir.

#### Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Aşağıda verilen termodinamik denklemleri ve serbest entalpi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) hal fonksiyonlarını kullanarak adsorpsiyon prosesinin istemli olup olmadığı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenebilir.

$$K_d = q_d / C_d \quad (3)$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

Burada K<sub>d</sub> adsorpsiyon için dağılım sabiti, T Kelvin şeklinde sıcaklık (K) ve R (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ideal gaz sabitidir. 1/T’ye karşı ln K<sub>d</sub> grafiğinin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$  ve kesim noktasından  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanmıştır (Şekil gösterilmemiştir) (Tablo 5).

20-50°C sıcaklık aralığındaki adsorpsiyon verileri sıcaklık arttıkça bentonit tarafından tutulan amonyum miktarının azaldığını ortaya koymuştur. Bu sonuç sıcaklık artışıyla aktif bentonit yüzeyi ile etkileşen amonyum türlerinin sayısındaki azalma şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca, bu durum yüzeye tutunmuş amonyum türlerinin sıcaklıkla kararlılığının azaldığını ve tutunmanın daha çok fiziksel olduğunu da ortaya koymaktadır. Daha önce verilen tür III adsorpsiyon izotermi de bu sonucu desteklemektedir (Şekil 4). Bununla birlikte sıcaklık artışına bağlı olarak bulunan negatif adsorpsiyon entalpisi, entropideki azalmaya galip gelerek serbest entalpinin negatif yönlendirilmesinde etkin rol oynar (Tablo 5). Bu sonuçlar Juang ve ark. (1997), Alkan ve ark. (2004), Tabak ve ark. (2009)’un bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

Amonyum adsorpsiyonu için 20-50°C sıcaklık

aralığında hesaplanan negatif serbest entalpi değerleri, bentonit yüzeyindeki adsorpsiyon prosesinin istemli olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır.

#### SONUÇ

Bu çalışma, ülkemizde doğal olarak bulunan ve son zamanlarda kedi kumu şeklinde amonyak kokusunun bertaraf edilmesinde diatomit ve sepiolit gibi ticari olarak da kullanılan Ünye bentonitin, laboratuvar şartlarında amonyum (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin elde edilmesi için gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda oldukça bol ve ucuz olan Ünye bentonitin, sudaki amonyumu adsorpladığı ve amonyumun uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerinden amonyumun adsorpsiyon izotermine, Freundlich modeline daha iyi uyduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca sıcaklık arttıkça aktif bentonit yüzeyi ile etkileşen amonyum türlerinde azalmaya bağlı olarak, bentonit tarafından tutulan amonyum miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

Bunlara ilaveten, ham Ünye bentonitten farklı olarak NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin IR spektrumunda, amonyum iyonuna ait N-H gerilme ve eğilme pikleri ve aynı örneğin TG eğrisinde 200-350°C aralığında gözlenen %3,8’lik kütle kaybı amonyumun bentonit yapısına dahil olduğunu açık bir şekilde ortaya koymuştur. Ayrıca NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bentonitin DSC eğrisinde aynı sıcaklık aralığında izlenen endotermik bozunma pikinin bu sonucu desteklediği tespit edilmiştir.

Bu tarz çalışmaların nitrit ve ağır metaller üzerinde denenmesi, ayrıca bentonitin aktive edilerek (asitle veya çeşitli organik maddelerle modifikasyon) daha da fazla amonyum tutmasının sağlanıp sağlanamayacağı araştırılmalıdır. Bu çalışmalara müteakip bu malzemenin özellikle akvaryum sektörüne tanıtılarak kullanımı araştırılmalıdır.

#### KAYNAKLAR

- Akbulut A (1996) Bentonit. MTA Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim serisi No: 32, Ankara.
- Alkan M, Demirbaş Ö, Çelikçapa S, Doğan M (2004) Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials* 116: 135–145.
- Al-Kananni T, Mackenzie AF (1991) Sorption and Desorption of Orthophosphate and Pyrophosphate by Mineral Fractions of Soils, Goethite and Kaolinite. *Canadian Journal of Soil Science* 71: 327–338.
- Çağlar B, Afsin B, Tabak A, Eren E (2009) Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal* 149: 242–248.
- Dalgıç A, Kavak O (2004) Kil Mineralleri ve Sağlık. *Dicle Tıp Dergisi* 31(2): 73–78.

- Eren E (2008) Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 162, 235–244.
- Evans DH, Piermarini PM, Choe KP (2005) The multifunctional fish gill: dominant site of gas exchange, osmoregulation, acid-base regulation, and excretion of nitrogenous waste. *Physiological Reviews* 85:97-177.
- Freundlich H (1906) Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 57: 385-470.
- Grim RE (1968) *Clay mineralogy*. McGraw-Hill, New York.
- Haywood GP (1983) Ammonia Toxicity in Teleost Fishes. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 1177: 1-35.
- Haşçakır B, Dölgen D (2008) Utilization of Clay Minerals in Wastewater Treatment: Organic Matter Removal with Kaolinite. *Ekoloji* 17(66): 47-54.
- Ip YK, Chew SF, Randall DJ (2001) Ammonia toxicity, tolerance, and excretion. In: Wright P, Anderson P (eds), *Nitrogen Excretion* Academic Press, Orlando, Florida 109-148.
- Iraqi USM, Iraqi E (2000) Sorption of the Pesticide Endosulphan on Two Indian Soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 224: 155-161.
- İpekoğlu B, Kurşun İ, Bilge Y, Barut A (1997) Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse H, Arslan V (eds), 16-17 Ekim 1997, İzmir, 51-69.
- Juang RS, Wu FC, Tseng RL (1997) The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions *Environmental Technology* 18(5): 525-531.
- Kabak H, Basibuyuk M (2012) Adsorption of Diclofenac and Paracetamol by Activated Sludge. *Ekoloji* 21(85): 41-48.
- Khalfaoui M, Knani SM, Hachicha A, Lamine AB (2003) New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid Interface Science* 263(2): 350-356.
- MacIntyre C, Ellis T, North BP, Turnbull JF (2008) The influences of water quality on the welfare of farmed trout: a review. In: Branson E (ed), *Fish Welfare*, Blackwell Scientific Publications, London, 150-178.
- Madejova J (2003) FTIR Techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31: 1-10.
- Madejova J, Bujdak J, Janek, M, Komadel, P (1998) Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A* 54:1397-1406.
- Meade JW (1985) Allowable ammonia for fish culture. *Progressive Fish Culturist* 47: 135-145.
- Önal M, Sarıkaya Y (1997) Isıl işlem ve asit aktivasyonun Kütahya bentonitinin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi. VIII. Işık İ (ed), *Ulusal Kil Sempozyumu*, 24-27 Eylül 1997, Kütahya, 213-220.
- Phillips MJ (1985) Analysis of nutrients. In: Stirling HP (ed), *Chemical and biological methods of water analysis for aquaculturists*, Institute of Aquaculture University of Stirling, Scotland 69-84.
- Randall DJ, Tsui TKN (2002) Ammonia toxicity in fish. *Marine Pollution Bulletin* 45:17-23.
- Serezli R (2011) Sularda Amonyak ve Sucul Canlılarda Etkileri. *Yunus Araştırma Bülteni* 3: 5-7.
- Sheng GY, Boyd SA (1998) Relation of Water and Neutral Organic Compounds in the Interlayers of Mixed Ca/Trimethylphenylammonium-Smectites. *Clays and Clay Minerals* 46(1): 10-17.
- Tabak A, Afsin B, (2001) Firmly Adsorbed Ammonia and Pyridine Species at Activated Kaolinite Surfaces. *Adsorption Science and Technology* 19: 673-679.
- Tabak A (2003) Çeşitli Organo ve Anorgano Killerin Ara Yüzey Özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-Gör, HPLC ve Termik Analiz Teknikleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun. 180 s.
- Tabak A, Afsin B, Aygün SF, Icbudak H (2005) Phenanthroline Cu (II) bentonite composite characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81: 311-314.
- Tabak A, Afiin B, Aygun SF, Koksal E (2007) Structural characteristic of organo-modified bentonites of different origin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87: 375-381.
- Tabak A, Eren E, Afsin B, Caglar B (2009) Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 161: 1087-1094.

Tabak A, Yilmaz N, Eren E, Çağlar B, Afsin B, Sarihan A (2011) Structural analysis of naproxen-intercalated bentonite (Unye). *Chemical Engineering Journal* 174: 281-288.

Thurston RV, Russo RC (1983) Acute toxicity of ammonia to rainbow trout. *Transactions of the American Fisheries Society* 112: 696-704.

Ugurlu M, Karaoglu MH, Kula I (2010) The Color Removal and Photocatalytic Degradation of Olive Mill Waste Water by Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Sep. Nanoparticle. *Ekoloji* 19 (77): 97-106.