

The Investigation of Kinetic and Thermodynamic Properties of the Adsorption of Trypan Blue Dye by Chitosan and Chitosan Phthalate

Selma Ekinçi (Corresponding author)
Batman University, Faculty of Science and Art, Department of Chemistry, Batman, Turkey
E-mail: selma.ekinci@batman.edu.tr

Fuat Guzel
Dicle University, Faculty of Education, Department of Chemistry, Diyarbakir, Turkey
E-mail: fuat.guzel@dicle.edu.tr

Abstract

In this article, toxic Trypan Blue dye was uptaken from water by adsorption method. Chitosan and synthesized chitosan phthalate were used as adsorbents. Adsorption processes were consisted of kinetic and thermodynamic studies. First kinetical experiments were made and the results were practiced to Lagergren, Weber- Morris and Ho- Mckay equations. Adsorption rate constants (k_{ads}) and pore diffusion rate constants (k_p) were calculated. Then, thermodynamic experiments were performed at different temperatures. Some thermodynamic parameters (ΔH , ΔG and ΔS) and adsorption isotherms were determined. Because Langmuir adsorption isotherms were more suitable, Langmuir constants were calculated. These experiments were performed with both chitosan and chitosan phthalate and the results were evaluated.

Keywords: Trypan blue, Chitosan, Chitosan phthalate, Adsorption

Tripan Mavisi Boyarmaddesinin Kitosan ve Kitosan Ftalat ile Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

Özet

Bu makalede, toksik tripan mavisi boyar maddesi adsorpsiyon yöntemiyle sudan uzaklaştırılmıştır. Kitosan ve kitosanın sentezlenen türevi adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kinetik ve termodinamik çalışmalardan oluşmuştur. İlk önce kinetik deneyler yapılmış ve sonuçları Lagergren, Weber- Morris and Ho- Mckay denklemlerine uygulanmıştır. Böylece adsorpsiyon hız sabitleri ve gözenek difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Daha sonra termodinamik deneyler farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Bu deney sonuçlarına göre de bazı termodinamik parametreler (ΔH , ΔG and ΔS) ve adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Langmuir izotermi adsorpsiyon sonuçlarına daha fazla uyduğu için Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Bu deneyler hem kitosanla hem de kitosan ftalat ile yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

1. Giriş

Sentetik boyarmaddeler birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeleri içeren atık sular oldukça renklidir ve su kirliliğine sebep olmaktadır. Atık sularda bulunan bu boyarmaddeler çözünmezler. Bu yüzden atık sulardan uzaklaştırılmaları oldukça zor olmaktadır. Üstelik boyarmaddelerin düşük konsantrasyonlardaki varlığı bile oldukça görünürdür ve çevreye zarar vermektedir. Adsorpsiyon, yüksek verimli ve kolay olması nedeniyle renk gideriminde geniş uygulanabilirliğe sahiptir (Rafatullah vd., 2010, Suchada vd., 2017, Auta vd., 2012). Son zamanlarda, boya atık suları için düşük maliyetli adsorbent aramak için birçok çalışma yapılmıştır. Bunlara örnek

olarak yer fıstığı kabuğundan elde edilen tarımsal atıklar (Gong vd., 2005) ve şeker kamışı torbası (Low vd., 2011) verilebilir. Bununla birlikte üzerinde her zaman çalışma yapılmış bilinen ve kullanılan etkili bir adsorbent olma özelliğine sahiptir. Kitosan, karides ve yengeç kabuklarından elde edilir ve bir polisakarittir. Çevre dostu ve uygun maliyetli bir biyopolimer olduğundan ve fizikokimyasal özellikleri çeşitli kimyasal reaksiyonlarla kolayca değiştirilebildiğinden dolayı oldukça çok kullanılır (Mi vd., 2015). Asidik pH'larda çözünmemesi için veya yeni fonksiyonel grupların yapısına katılması için daha çok Amin grupları kullanılarak modifiye edilebilir. Bu sayede kimyasal özelliği değiştirilir ve hedef kirleticiler için seçiciliği geliştirilmiş olur (Al-Saidi vd., 2016). Kitosana yeni fonksiyonel gruplar eklendiği zaman adsorpsiyon bölgeleri arttırılmış olur (Kyzas vd., 2015). Bu polimer, doğal haliyle, biyoyuymululuk, çok işlevlilik, toksik olmayan ve biyolojik bozunabilirlik nedeniyle atık suların boyarmaddelerin çıkarılması için mükemmel bir biyo-emicidir (Hua vd., 2017). Bununla birlikte, gerçek atık su arıtma sistemlerinde uygulanabilmesiyle ilgili asidik pH'larda yüksek şişme kabiliyeti ve çözünürlüğü olması gibi bazı dezavantajları vardır (Silva vd., 2018).

Bu çalışmada kitosanın adsorbent olarak kullanılmasıyla sudan toksik tripan mavisi boyarmaddesi adsorpsiyon işlemiyle uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kitosan modifiye edilmiş ve elde edilen türevi kitosan ftalat ile de yine aynı adsorpsiyon işlemleri yapılmış ve her ikisinin adsorpsiyon özellikleri kıyaslanmıştır. Deneyler iki veya üç farklı sıcaklıkta (298, 313, 393 K) yapılmıştır. Kinetik çalışma sonrası elde edilen sonuçlar, Lagergren, (Lagergren, 1898) Ho-Mckay (Mckay ve Ho, 1999) ve Weber-Morris (Weber ve Morris, 1963) kinetik denklemlerine uygulanmıştır. Böylece adsorpsiyon hız sabitleri ve gözenek difüzyonu hız sabitleri hesaplanmıştır. Kinetik deneyler sonrası adsorpsiyonun denge temas süresinin belirlenmesinin ardından izoterm deneyleri yapılmıştır. Bunun sonucunda da adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve Langmuir izotermine uyduğu görülerek Langmuir sabitleri q_m ($mg\ g^{-1}$) ve b ($l\ mg^{-1}$) hesaplanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyaller

Bu çalışmada Chitosan (Sigma- Aldrich), Trypan Blue (Sigma- Aldrich), asetik asit (Merck), NaOH (Merck), ftalik anhidrit (Sigma- Aldrich), NaCl (Merck), aseton ((Merck) ve dietil eter (Merck) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Absorbans ölçümü için Shimadzu UV cihazı, adsorpsiyon deneyleri için de çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır.

2.2. Metod

Adsorpsiyon çalışmalarına başlamadan önce Tripan mavisi boyarmaddesinin maksimum çalışma dalga boyu $\lambda_{max} = 602\ nm$ olarak belirlenmiştir. Daha sonra tripan mavisinin farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanarak absorbansları ölçülmüştür. Farklı derişim değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri (A) Lambert- Beer denkleminde uygun olarak grafiğe geçirilerek tripan mavisi boyarmaddesi için çalışma grafiği oluşturulmuştur.

$$A = \epsilon l C$$

(1.1)

2.2.1. Kinetik Deneyler

200 $mg\ l^{-1}$ başlangıç derişimli tripan mavisi çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1 gram kitosan ilave edilerek 293, 313 ve 393 K sıcaklıklarında, 150 rpm çalkalama hızında 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Farklı zamanlarda çözeltilerden alınan numunelerin absorbansı ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri çalışma grafiği sonucunda elde edilen denklem kullanılarak konsantrasyon değerine çevrilmiş böylece çözeltide kalan tripan mavisi konsantrasyonu (C) bulunmuştur. Zamana karşı- konsantrasyon grafiği çizilmiş ve grafik aracılığıyla adsorpsiyonun dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmanın sonucunda elde edilen veriler Lagergren (denklem 2.1), Ho-McKay (denklem 2.2) ve Weber-Morris (denklem 2.3) denklemlerine uyarlanmıştır. Böylece adsorpsiyon hız sabitleri k_{ads} ve gözenek difüzyon hız sabitleri k_p hesaplanmıştır.

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} \cdot t$$

(2.1)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(2.2)

$$q = k_p \cdot t^{1/2}$$

(2.3)

2.2.2. İzoterm Deneylemleri

Kinetik deneyler sonrası adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gereken zaman bulunmuş olur. Daha sonra izoterm çalışması bu süre belli olduktan sonra yapılır. Bunun için farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanan tripan mavisi çözeltilerine 0,1'er gram kitosan ilave edilmiştir. 150 rpm çalkalama hızında 293 ve 333 K sıcaklıklarında dengeye ulaşma süreleri boyunca çalkalanmıştır. Bu süre sonunda çözeltide kalan tripan mavisi konsantrasyonları (C_e) belirlenmiştir. Adsorplanan tripan mavisi miktarı (q_e) ise aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (2.4)$$

burada;

q_e : adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_0 : Başlangıç derişimi (mg l^{-1})

C_e : Çözeltide kalan madde miktarı (mg l^{-1})

V: hacim (l)

m: adsorbent miktarı (g)

olarak bilinir.

q_e değerleri hesaplandıktan sonra (C_e - q_e) grafiği çizilmiştir.

İzoterm çalışması verileri Langmuir çizgisel izotermine (denklem 2.5) uyarlanmıştır ve Langmuir izotermine uyduğu görüldüğünden Langmuir sabitleri q_m (mg g^{-1}) çizgisel izoterm eğiminden ve b (l mg^{-1}) çizgisel izoterm kayma değerinden hesaplanmıştır. Ardından Langmuir sabiti b Clausius-Clapeyron (denklem 2.6) denklemi ve denklem 2.7'de yerine konularak adsorpsiyonun entalpi değişimi ΔH ve serbest entalpi değişimi ΔG hesaplanmıştır. ΔH ve ΔG değerlerinin birlikte olduğu denklem 2.8'den de adsorpsiyonun serbest entropi değişimi ΔS hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm.b} + \frac{C_e}{qm} \quad (2.5)$$

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303 R T} \quad (2.6)$$

$$\Delta G = -RT.\ln b \quad (2.7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T. \Delta S \quad (2.8)$$

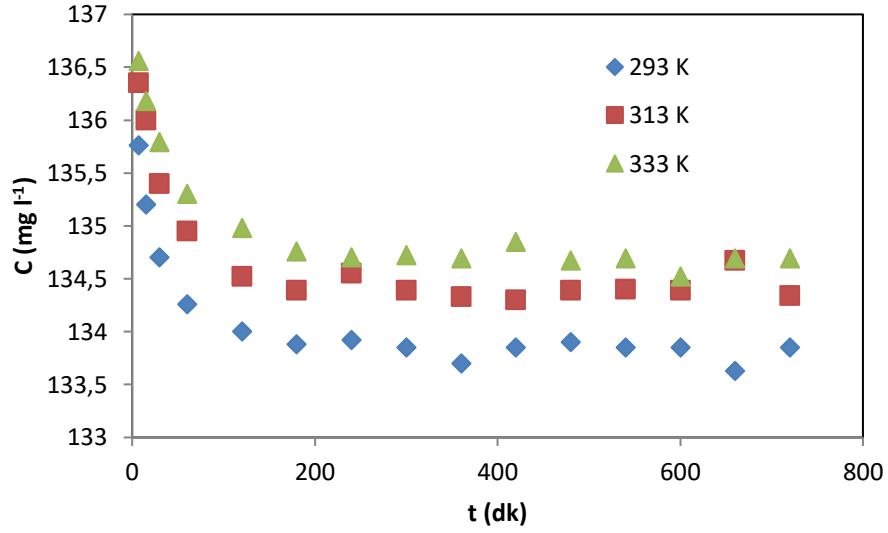
2.2.3. Kitosan Ftalat'ın Hazırlanması

100 ml % 1'lik asetik asit çözeltine 1 gram kitosan eklenerek çözülmüştür. Karışıma önceden 5 ml pridin içinde olan 6,25 mmol ftalik anhidrit çözeltisi ilave edilmiş ve 24 saat süresince magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 M NaOH yardımıyla çözeltilerin pH'ı 7 olarak ayarlanmıştır. Bundan 40 dk sonra 200 ml NaCl (% 20'lik) çözeltisi eklenerek reaksiyon bitirilmiştir. Oluşan çökelti süzülüp aseton ve dietil eterle yıkanmış ve kitosan ftalat vermek üzere kurutulmuştur (Birlik vd., 2006).

3. Sonuçlar

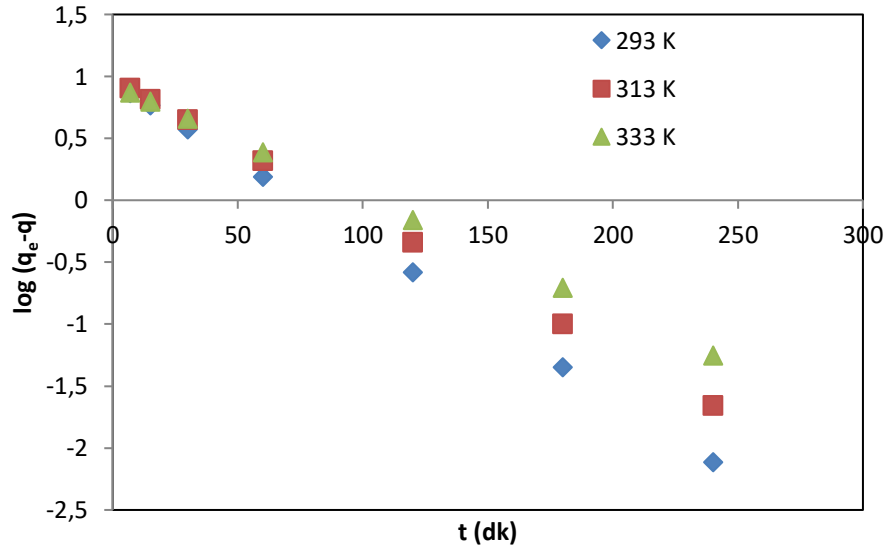
3.1. Kinetik Deney Sonuçları

Şekil 1'de kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Buna göre kitosan yüksek sıcaklıkta daha az tripan mavisi adsorplanmıştır. Adsorpsiyon 3 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır.



Şekil 1. Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Kinetik çalışma sonucu çıkan sonuçların Lagergren denklemine uygulanmasıyla şekil 2 'de görülen grafik çizilmiştir.



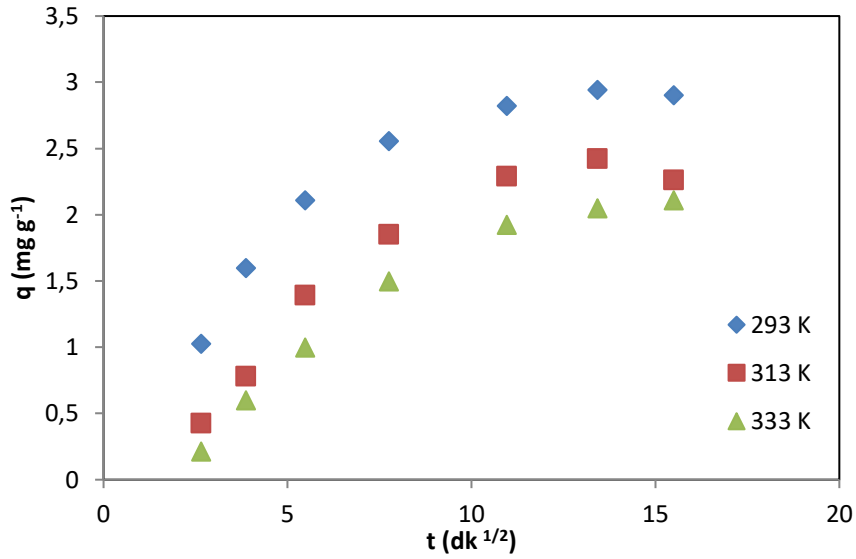
Şekil 2. Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunda kinetik verilerin Lagergren çizimleri.

Lagergren grafiğinin eğiminden adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır (Tablo 1).

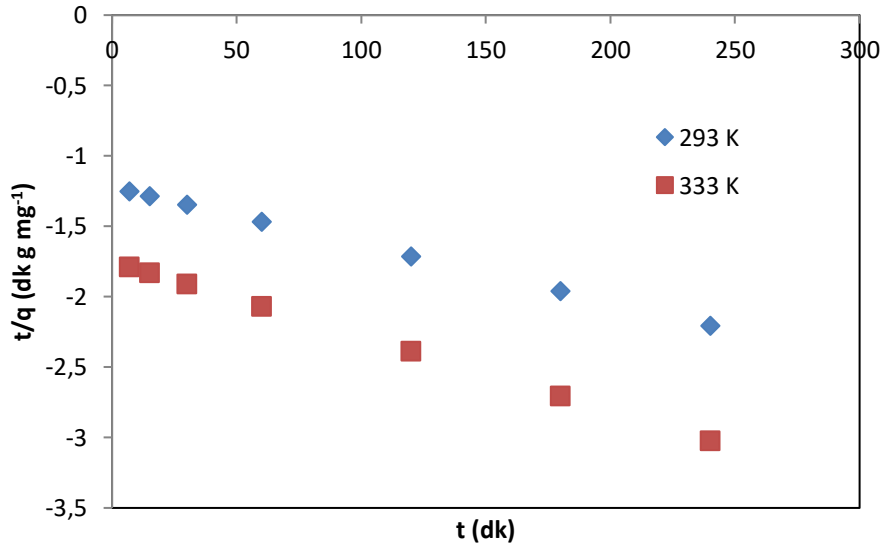
Tablo 1. Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunun hız sabitleri

T (K)	k_{ads} (dk ⁻¹)
293	0,0295
313	0,0253
333	0,0210

Weber-Morris denkleminde ait grafiğin (Şekil 3) eğiminden (k_p) gözenek difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir.



Şekil 3. Kitosan ile tripan mavisinin adsorpsiyonunun Weber-Morris çizimleri.



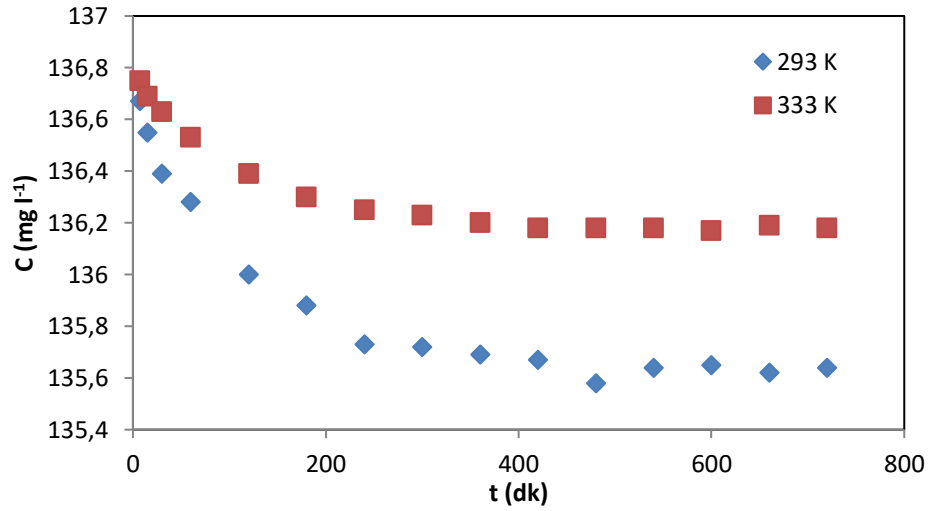
Şekil 4. Kitosan tripan mavisinin adsorpsiyonu için Ho-Mckay çizimleri

Adsorpsiyon hız sabitleri (Tablo 1) ve gözenek difüzyon hız sabitlerine (Tablo 2) bakılırsa da kitosanın tripan mavisini düşük sıcaklıkta daha fazla adsorpladığı görülebilir. Kitosanın Tripan mavisini düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplaması muhtemelen adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterir.

Tablo 2. Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunun gözenek difüzyon hız sabitleri

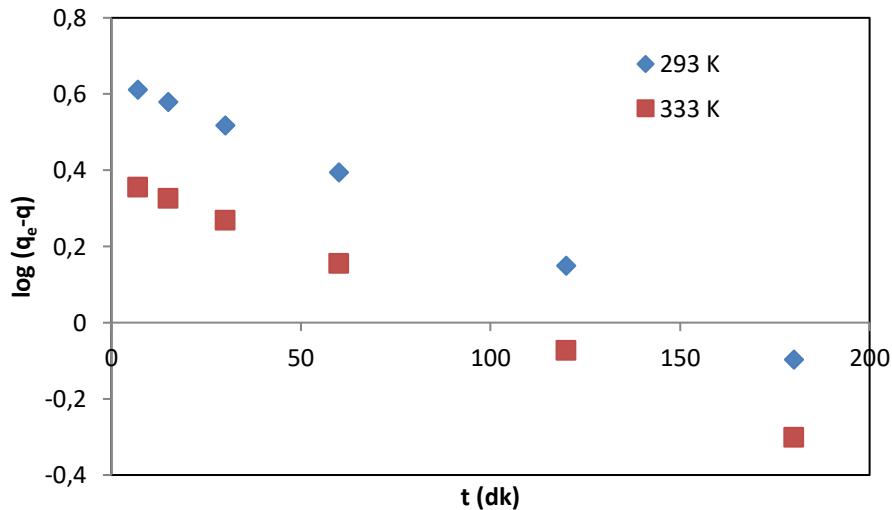
T (K)	k_p (dk ^{-1/2})
293	0,04077
313	0,2723
333	0,2319

Şekil 5'te kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi grafiği görülmektedir. Buna göre kitosan ftalat da düşük sıcaklıkta daha fazla tripan mavisi adsorplamıştır.

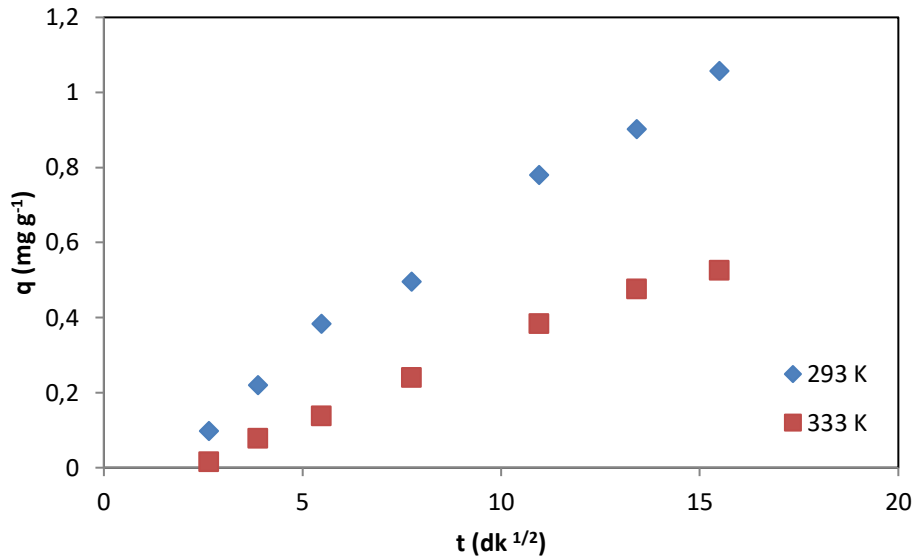


Şekil 5. Kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonunun kinetik deney sonuçlarının Lagergren denklemine uygulanmasıyla Şekil 6, Weber-Morris denklemine uyarlanmasıyla da Şekil 7 'de görülen grafikler çizilmiştir. Bu grafiklerin eğiminden sırasıyla adsorpsiyon hız sabitleri ve gözenek difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır (Tablo 3). Tablo 3'deki sonuçlar da kitosan ftalatın daha düşük sıcaklıkta daha fazla tripan mavisi adsorpladığını kanıtlamaktadır.



Şekil 6. Kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonu için kinetik verilerin Lagergren çizimleri.



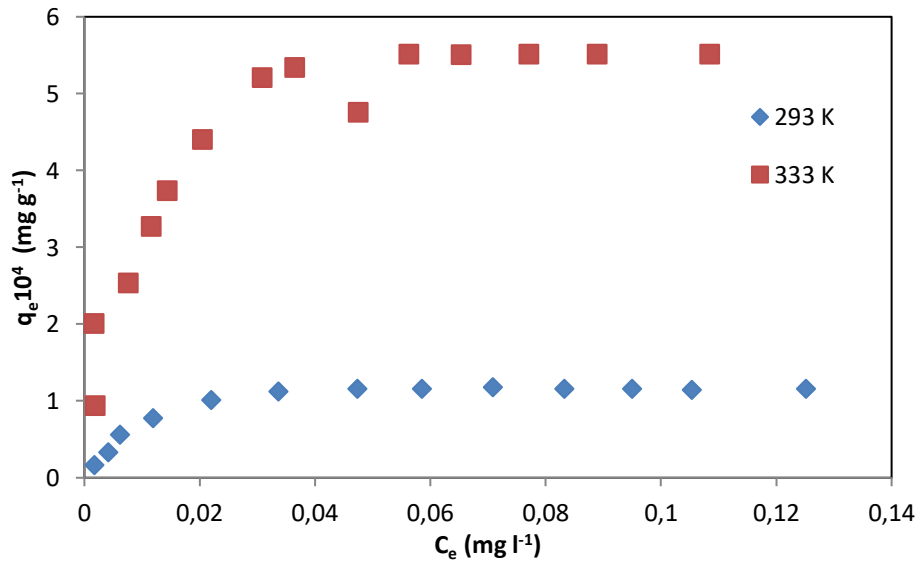
Şekil 7. Kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonunun Weber-Morris çizimleri.

Tablo 3. Kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonunun hız sabitleri ve gözenek difüzyon hız sabitleri

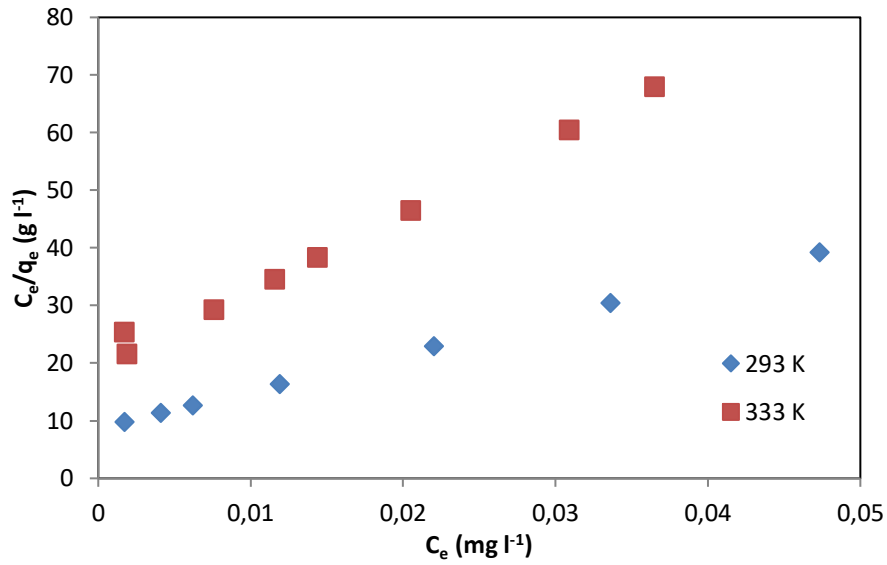
T (K)	k_{ads} (dk ⁻¹)	k_p (dk ^{-1/2})
293	0,0094	0,0681
313	0,0088	0,0426

3.2. İzoterm Deney Sonuçları

Şekil 8’de kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonu için dengede çözeltilerde kalan madde derişimine karşı adsorplanan madde miktarı grafiğı görölmektedir. Deneysel veriler izotermelerin çizgisel denklemlerine uygulandığında doğrusal olan Langmuir izotermi olduğu için adsorpsiyon Langmuir izotermine uymaktadır (Şekil 9). Langmuir çizgisel izoterminden eğiminden q_m Langmuir sabiti, kayma değerinden ise b Langmuir sabiti hesaplanmıştır (Tablo 4).



Şekil 8. Kitosan ile Tripan mavisi adsorpsiyon izotermi



Şekil 9. Kitosan ile Tripan mavisi adsorpsiyonunun Langmuir çizgisel izotermi

Tablo 4. Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunun Langmuir sabitleri

293 K		333 K	
q_m (mg g ⁻¹)	b (l mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	b (l mg ⁻¹)
0,0015	74,8844	0,00074	70,9439

Her iki sıcaklık değeri için hesaplanan b sabiti değerleri Clausis-Clapeyron (denklem 2.6) denkleminde yerine yazılarak kitosan tripan mavisi adsorpsiyonuna ait entalpi değeri ΔH , denklem 2.7 de yerine yazılarak ise ΔG hesaplanmıştır. Bulunan ΔH ve ΔG değerleri de denklem 2.8’de yerine yazılarak adsorpsiyonun serbest entropi değeri ΔS hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 5 ve 6’da verilmektedir.

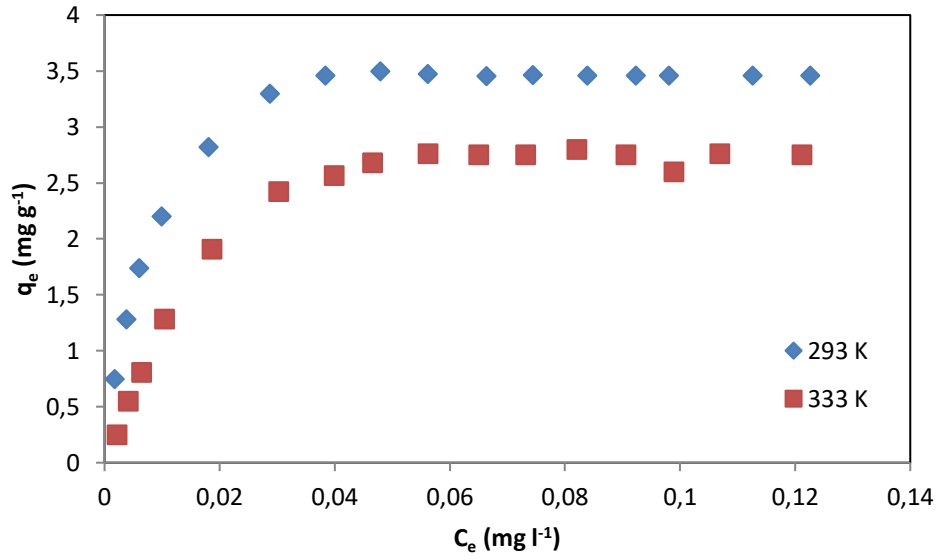
Tablo 5. Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunun Langmuir b sabitinin Clausis-Clapeyron denkleminde uygulanması

$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	Log b (l mg ⁻¹)
3,4130	1,8747
3,0030	1,8509

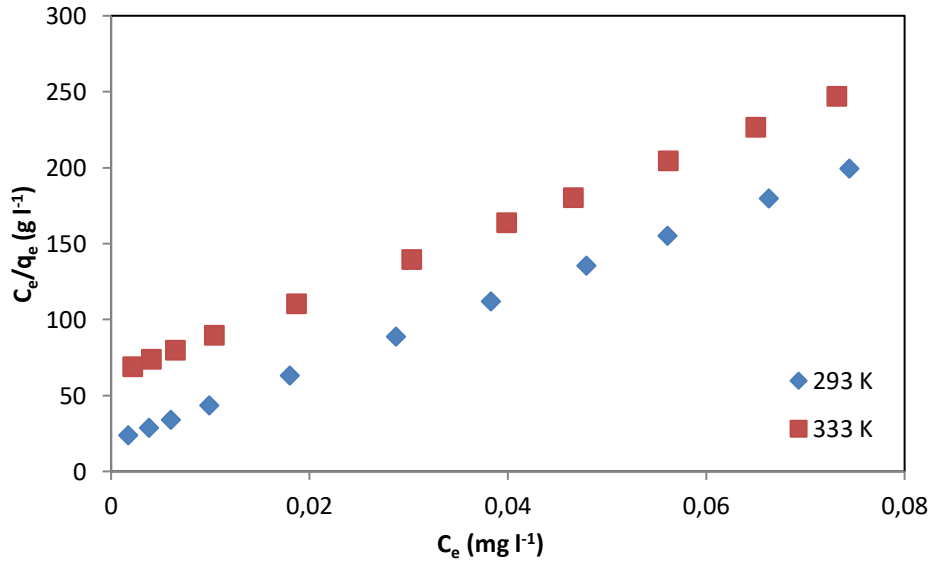
Tablo 6. Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

293 K			333 K		
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)
-1,096	-10,513	0,032	-1,096	-11,799	0,0321

İzoterm deneylerine ait sonuçlar kitosan flalat ile tripan mavisi adsorpsiyonu için de aynı şekilde uygulanmıştır. Kitosan flalat ile tripan mavisi adsorpsiyonu da Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir (Şekil 10,11). Bu sebeple yine langmuir sabitleri q_m ve b hesaplanmıştır (Tablo 7).



Şekil 10. Kitosan flalat ile Tripan mavisi adsorpsiyon izotermi



Şekil 11. Kitosan flalat ile Tripan mavisi adsorpsiyonunun Langmuir çizgisel izotermi

Tablo 7. Kitosan flalat ile tripan mavisi adsorpsiyonunun Langmuir sabitleri

293 K		333 K	
q_m (mg g^{-1})	b (l mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})	b (l mg^{-1})
0,00041	123,263	0,00039	39,4868

Kitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler, aynı şekilde kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonu için de hesaplanmıştır (Tablo 8,9).

Tablo8. Kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonunun Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde uygulanması

$1/T \cdot 10^3 (K^{-1})$	Log b ($l \cdot mg^{-1}$)
3,4130	2,09
3,0030	1,596

Tablo 9. Kitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

293 K			333 K		
$\Delta H (kJ.mol^{-1})$	$\Delta G (kJ.mol^{-1})$	$\Delta S (kJ.mol^{-1}K^{-1})$	$\Delta H (kJ.mol^{-1})$	$\Delta G (kJ.mol^{-1})$	$\Delta S (kJ.mol^{-1}K^{-1})$
-23,05	-11,723	-0,038	-23,05	-10,177	-0,0386

Sonuç olarak, kitosan ve sentezlenen türevi kitosan ftalat tripan mavisi boyarmaddesini sudan uzaklaştırmada başarılı olmuştur. Her iki adsorbent de düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplamıştır.

4. Kaynaklar

- Al-Saidi, H.M., 2016, " Biosorption using chitosan thiourea polymer as an extraction and preconcentration technique for copper prior to its determination in environmental and food samples by flame atomic absorption spectrometry: Synthesis, characterization and analytical applications" International Journal of Biological Macromolecules, 93, 390-401.
- Auta M. and Hameed, BH., 2012, "Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue" Chemical Engineering Journal, 198,219–227.
- Birlik, E., Buyuktiryaki S., Ersöz, A., Denizli, A., Say, R., 2006, "Selective Separation of Thorium Using Ion Imprinted Chitosan Phthalate Particles via Solid Phase Extraction" Separation Science and Technology, 41, 3109-3121.
- Gong RM, Ding Y, Li M, Yang C, Liu HJ, Sun YZ., 2005, " Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution" Dyes Pigments, 64, 187–192.
- Hua, R. Zhang, F. Bai, P. Lu, X. Liang, 2017, "Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using quaternized chitosan microspheres" Chinese Journal of Chemical Engineering, 25 (2), 153-158.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999, "Pseudo-second order model for sorption processes" Process Biochemistry 34, 451-465.
- Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., 2015, " Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review" Marine Drugs, 13 (1), 312-337.
- Lagergren, S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1-39.

- Low LW, Teng TT, Alkarkhi Abbas FM, Ahmad A, Morad N., 2011, “ Optimization of the Adsorption Conditions for the Decolorization and COD Reduction of Methylene Blue Aqueous Solution using Low–Cost Adsorbent” *Water Air Soil Pollute*, 214, 185–195.
- Mi, F.L., Wu, S.J., Lin, F.M., 2015, “Adsorption of copper(II) ions by a chitosan–oxalate complex biosorbent” *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 136-144.
- Moreira, A.L.S.L, Pereira, A.S.,Speziali, M.G., Novack, K.M., Gurgel, L.V.A., Gil, L.F., 2018, “Bifunctionalized chitosan: A versatile adsorbent for removal of Cu(II) and Cr(VI) from aqueous solution” *Carbohydrate Polymers* 201, 218-227.
- Rafatullah, M, Sulaiman, O., Hashim, R. and Ahmad, A., 2010, “ Adsorption on methylene blue on low cost adsorbent : A review” *Journal of Hazardous Materials* 177, 70-80.
- Suchada Sawasdee, Hathairat Jankerd, Prachart Watcharabundit, 2017, “ Adsorption of dyestuff in household-scale dyeing onto rice husk” *Energy procedia*, 138, 1159-1164.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963,” Kinetics of Adsorption on carbon from solution” *J. San. Eng. Div. A.S.C.E*, 89, 31-59.