

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEY AKTİF KATYONLARLA MODİFİYE EDİLMİŞ
ÜNYE BENTONİT ve TARTRAZİN BOYARMADDESİ
ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLERİN XRD, TG/DTA, FTIR
ANALİZ TEKNİKLERİNİN KULLANILMASIYLA ve
ADSORPSİYON VERİLERİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİYLE İNCELENMESİ**

HAŞİME PELTEK

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet TABAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE-2012

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜZEY AKTİF KATYONLARLA MODİFİYE EDİLMİŞ ÜNYE BENTONİT ve
TARTRAZİN BOYARMADDESİ ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLERİN XRD, TG/DTA,
FTIR ANALİZ TEKNİKLERİNİN KULLANILMASIYLA ve ADSORPSİYON
VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİYLE İNCELENMESİ

HAŞİME PELTEK

KİMYA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11/06/2012

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 12/07/2012

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Ahmet TABAK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Şükrü ÇELİK

Jüri Üyesi : Yrd.Doç.Dr. Muammer KAVANOZ

Enstitü Müdürü: Doç.Dr. Fatih YILMAZ

RİZE, 2012



ÖNSÖZ

Benden bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme, özellikle babam İbrahim PELTEK 'e ve annem Pakize PELTEK 'e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Ahmet TABAK 'a teşekkür ederim.

Üniversite hayatım boyunca beni yetiştiren ve bana her konuda destek olan Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi' nin tüm hocalarına teşekkür ederim.

Ayrıca hem üniversite hayatımda, hemde tez çalışmam sırasında her konuda bana destek olan Araş. Gör. Arife Pınar EKİNCİ' ye, Araş. Gör. Mustafa EMİRİK' e, Araş. Gör. Kaan KARAOĞLU' na, Araş. Gör. Mehmet KAYA' ya, Araş. Gör. Ömer SUNGUR' a, Şeyma ŞENSOY KARAOĞLU' na, Nesibe SOSAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca laboratuvarımızın değerli öğrencileri Elif TAVLI, Sinem USTA ve Gökhan ULUOCAK' a teşekkür ederim.

Ve son olarak tez çalışmam boyunca benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Fatih AYDINLI' ya teşekkür ederim.

HAŞİME PELTEK
2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Kil Nedir?	1
1.2. Kil Mineralleri ve Yapıları	2
1.2.1. Tetrahedral birim	3
1.2.2. Oktahedral birim	4
1.2.3. Montmorillonit Minerali	6
1.3. Bentonit	8
1.3.1 Bentonitin Özellikleri	9
1.3.1.1 Şişme Özelliği	9
1.3.1.2 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	9
1.3.1.3 Plastiklik Özelliği	11
1.3.1.4 Reolojik Özelliği	11
1.3.1.5 Adsorplama Özelliği	11
1.3.2. Bentonitin Kullanım Alanları	12
1.3.3. Türkiye'deki Bentonit yatakları	14
1.4. Killerin Modifikasyonu	14
1.4.1. Organobentonitler	15
1.4.2. Katyon Değişimi, Araya Girme ve Genişleme	16
1.5. Adsorpsiyon	20
1.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon	21
1.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon	21
1.5.3. İyonik Adsorpsiyon	22
1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	22
1.7. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	24

1.7.1	Langmuir izoterm modeli	26
1.7.2	Freundlich izoterm modeli	27
1.7.3.	Brauner-Emmet-Teller (BET) izoterm modeli	28
1.8.	Adsorpsiyon Termodinamiği	29
1.9.	Adsorpsiyon Kinetiği	31
1.9.1.	Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model	32
1.9.1.	Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model	32
1.10.	Boya ve Boyar Maddeler	33
1.10.1.	Boyarmaddelerin sınıflandırılması	34
1.10.2.	Asit Boyarmaddeler	35
1.10.3.	Azo Boyarmaddeleri	35
1.11.	Literatür Özeti	36
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	41
2.1.	Kullanılan Kimyasallar	41
2.1.1	Setil piridinyum klorür(SP) ve Hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMAB) yüzey aktif maddeleri	41
2.1.2.	Tartrazin	42
2.2.	Orgonokil ve Organokil-boya Kompozitlerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	42
2.3.	Deneyler	43
2.3.1.	Ham Bentonitin Hazırlanması	43
2.3.2.	Kasyon Değişirme Kapasitesinin Bulunması	43
2.3.3.	Setil piridinyum (SP)-bentonitin ve Hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMAB)-bentonitin Hazırlanması	43
2.3.4.	SP-bentonit-Tartrazin ve HDTMAB-bentonit-Tartrazin kompozitlerinin Sentezlenmesi	44
2.3.5.	Çeşitli Konsantrasyonlarda Hazırlanan Tartrazin Çözeltilerinin SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit Tarafından Adsorplanması	44
2.3.6.	SP-bentonit ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine Kil Miktarının Etkisi.....	45
2.3.7.	SP-bentonit ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	45

2.3.8.	SP-bentonit ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine İyon Şiddetinin Etkisi	46
2.3.9.	SP-bentonit ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi	46
2.3.10.	SP-bentonit, SP-bentonit-Tartrazin ve HDTMAB-bentonit, HDTMAB-bentonit- Tartrazin Kompozitlerinin Karakterizasyonu	46
3.	BULGULAR	48
4.	SONUÇ ve TARTIŞMA	66
4.1.	Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları	66
4.2.	SP-bentonit, HDTMAB-bentonit, SP-bentonit-tartrazin ve HDTMAB-bentonit -tartrazin Kompozitlerinin Karakterizasyonu	66
4.2.1.	XRD Analizi Verileri	66
4.2.2.	IR Spektrumları	68
4.2.3.	Termal Analiz	69
4.2.4.	Adsorpsiyon İzotermi	70
4.2.5.	SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin Adsorpsiyonuna Kil Miktarının Etkisi	73
4.2.6.	SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	74
4.2.7.	SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin Adsorpsiyonuna İyon Şiddetinin Etkisi	74
4.2.8.	SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi	75
4.2.9.	Adsorpsiyon Kinetiği	76
5.	ÖNERİLER	78
6.	KAYNAKLAR	79
	ÖZGEÇMİŞ	85

ÖZET

Bu çalışmada, setil piridinyum (SP) ve hegzadesiltrimetil amonyum (HDTMA) katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş Ünye bentonitler (SP- ve HDTMA-bentonitler) kullanılarak sulu çözeltilerden Tartrazinin uzaklaştırılması, adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklık, pH, kil miktarı ve iyonik şiddetin etkileri ele alınarak incelendi. Ayrıca modifiye edilmiş kil-boya kompozitlerinin termal kararlılık ve yapısal özellikleri X-ışınları toz kırınım (XRD), termal analiz (TG/DTA) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) ölçüm teknikleri kullanılarak incelendi.

Ana bileşeni Ca-montmorillonit olan ham Ünye bentonitin XRD spektrumunda 6,10(2 θ) 'da d_{001} uzaklığı 14,47Å iken, SP-ve HDTMA-bentonitler için bu d_{001} uzaklığı sırasıyla 22,34 Å ve 18,42 Å değerlerine artmıştır. SP- ve HDTMA-bentonit-Tartrazin kompozitlerinde ise d_{001} uzaklığı değerleri sırasıyla 22,74 Å ve 18,69 Å olarak tespit edilmiştir. Ham Ünye Bentonitin TG eğrisinde 20-160 °C sıcaklık aralığında iç tabaka katyonlara bağlı suların uzaklaşmasını temsil eden toplam % 8,1'lik ve 160-800 °C sıcaklık aralığında ise yapısal hidroksil grupları ve kil dışı bileşenlerin taşınmasına karşılık gelen toplam % 7,5' luk kütle kayıpları tespit edilmiştir. Ham Ünye bentonitten farklı olarak, SP- ve HDTMA-bentonit kompozitlerinin TG eğrilerinde 160-800 °C sıcaklık aralığında organik katyonun kademeli olarak uzaklaştığını gösteren sırasıyla % 29,9 ve % 43,1 kütle kayıpları görüldü. Aynı şekilde SP- ve HDTMA-bentonit-Tartrazin kompozitleri için ise organik yapıların uzaklaşmasına karşılık gelen sırasıyla % 31,9 ve % 45,5 kütle kayıpları tespit edilmiştir. SP- ve HDTMA-bentonitlerin IR spektrumlarında ise yüzey aktif katyonların varlığını teyit eden 2918 ve 2850 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H gerilmeleri, 1488 ve 1470 cm^{-1} 'de alkil gruplarının C-H düzlem içi eğilme pikleri gözlenmiştir. SP- ve HDTMA-bentonit-Tartrazin kompozitlerinin IR spektrumlarında, kilden gelen Si-O gerilme pikleri ve su bandlarının maskeleyesinden ötürü, boyarmadde moleküllerine ait pikler tam anlamıyla gözlenememiştir.

Modifiye edilmiş bentonit tarafından Tartrazin adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermi ve kinetik verileri en iyi şekilde, SP-bentonit için Langmuir adsorpsiyon izotermi ve yalancı ikinci derece; HDTMA-bentonit için ise Freundlich adsorpsiyon izotermi ve yalancı birinci derece kinetik modelle tanımlandı.

25-55 °C sıcaklık aralığında Gibbs enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri, hem SP-bentonit ve hem de HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazinin adsorpsiyon işleminin istemli olduğunu açık bir şekilde ortaya koydu. Ayrıca pH ve iyonik şiddet arttıkça, modifiye edilmiş bentonitler tarafından adsorplanan Tartrazin miktarında azalma olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Organobentonit, Tartrazin, Adsorpsiyon, Termodinamik, Kinetik, XRD, FTIR, TG/DTA

SUMMARY

INVESTIGATION of INTERACTIONS BETWEEN CATIONIC SURFACTANTS MODIFIED UNYE BENTONITE and TARTRAZINE DYESTUFF by USING of XRD, TG/DTA, FTIR TECHNIQUES and EVALUATION of ADSORPTION DATA

In this study, the removal of Tartrazine from aqueous solution using cetylpyridinium (CP) and hexadecylammonium (HDTMA) cationic surfactant materials modified Unye bentonites (CP- and HDTMA-bentonites) was investigated with particular reference to the effects of pH, temperature, clay amount and ionic strength on adsorption process. In addition, thermal stabilities and structural properties of modified dye-clay composites were illuminated by XRD, TG/DTA and FTIR techniques.

The d_{001} basal spacing values of CP- and HDTMA-bentonites were increased to 22.34 Å and 18.42 Å, respectively, while the d_{001} basal spacing value in the XRD spectrum of Unye bentonite with major Ca-montmorillonite component was 14.47 Å at 6.10 (2 θ). In addition, those of CP- and HDTMA-bentonite-Tartrazine composites were determined as 22.74 Å and 18.69 Å, respectively. In the TG curve of raw Unye bentonite, the total mass losses by 8.1 and 7.5 % in the temperature ranges 20-160 °C and 160-800 °C, respectively, due to thermal evolution of water species coordinated to the interlayer cations and removal of structural OH groups and external clay components, respectively, were determined. However, the total mass losses by 29.9 and 43.1 % in the temperature range 160-800 °C corresponding to the gradual decomposition of the organic cation for the TG curves of CP- and HDTMA-bentonite composites, respectively, were observed. Similarly, the total mass losses for CP- and HDTMA-bentonite-Tartrazine composites increased 31.9 % and 45.5 %, respectively, because of organic substance decomposition. The C-H stretching and in plane bending peaks of alky groups at 2918 and 2850 cm^{-1} ; 1488 and 1470 cm^{-1} , respectively, seen in the of FTIR spectra of CP- and HDTMA-bentonites can be attributed to the presence of cationic surfactant species. The IR bands of dye molecules are clearly not observed for CP- and HDTMAB-bentonite-Tartrazine complexes, which is probably due to overlapping by water and Si-O stretching peaks of bentonite.

Adsorption isotherms and kinetic data for adsorption of Tartrazine by CP-bentonite were well described by the Langmuir and pseudo-second order kinetic model, respectively, while those of HDTMA-bentonite fitted well the Freundlich and pseudo-first order kinetic model, respectively.

The Gibbs energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) changes observed the temperature range 25-55 °C shows clearly that the adsorption of Tartrazine both on CP- and HDTMAB-bentonites is a thermodynamically feasible process.

Furthermore, the decreases in the amounts of Tartrazine adsorbed by modified bentonites (CP- and HDTMA-bentonites) with increasing pH and ionic strength were determined.

Keywords: Organobentonite, Tartrazine, Adsorption, Thermodynamics, Kinetic, XRD, FTIR, TG/DTA .

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Kil boyutları ve yüzey alanları	2
Şekil 2.	Tetrahedral yapı	3
Şekil 3.	Tetrahedral yapının üç boyutlu gösterimi	3
Şekil 4.	Oktahedral yapı	4
Şekil 5.	Oktahedral yapının üç boyutlu gösterimi	4
Şekil 6.	Birim hücre yapıları	5
Şekil 7.	Montmorillonit minerali	6
Şekil 8.	Montmorillonitin yapısı	6
Şekil 9.	Türkiye'deki kil yatakları haritası	14
Şekil 10.	Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı	15
Şekil 11.	Alkil amonyumların kil tabakaları arasında bulunma şekilleri	19
Şekil 12.	Adsorplanan ve adsorplayan katı	20
Şekil 13.	Adsorplanan ve adsorplayan katı	21
Şekil 14.	Kimyasal Adsorpsiyon	21
Şekil 15.	Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi	25
Şekil 16.	Sıvı-katı ara yüzey adsorpsiyon izotermi	26
Şekil 17.	Langmuir izoterm modeli	26
Şekil 18.	Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize sekli	27
Şekil 19.	Freundlich izoterm modeli	27
Şekil 20.	Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize sekli	28
Şekil 21.	Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı	30
Şekil 22.	Adsorban üzerine boyar madde iyonlarının adsorpsiyonunun örnek diyagramı	36
Şekil 23.	Tartrazin gıda boyarmaddesinin molekül yapısı	42
Şekil 24.	Ünye bentonitin x-ışınları spektrumu	49
Şekil 25.	SP-bentonitin x-ışınları spektrumu	50
Şekil 26.	HDTMAB-bentonitin x-ışınları spektrumu	50
Şekil 27.	SP-bentonit-Tartrazin kompozitinin x-ışınları spektrumu	51
Şekil 28.	HDTMAB-bentonit-Tartrazin kompozitinin x-ışınları spektrumu	51
Şekil 29.	a.) Ünye bentonitin b.) SP-bentonitin c.) HDTMAB-bentonitin d.) Ünye bentonit-Tartrazin e.) SP-bentonit-Tartrazin kompleksinin f.)HDTMAB- bentonit-Tartrazin kompleksinin IR spektrumları	53

Şekil 30.	a.) Ünye bentonitin, b.) HDTMAB-bentonit ve c.) SP-bentonit komplekslerinin termal analiz eğrileri	55
Şekil 31	a.)HDTMAB-bentonit-Tartrazin ve b.) SP-bentonit-Tartrazin komplekslerinin termal analiz eğrileri	56
Şekil 32.	Tartrazin çözeltilerinin adsorbsiyon kalibrasyon grafiği	57
Şekil 33.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden denge Adsorpsiyon izotermi	57
Şekil 34.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Langmuir izotermi ..	58
Şekil 35.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi ..	58
Şekil 36.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna kil miktarının etkisi	59
Şekil 37.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna pH ın etkisi	59
Şekil 38.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	59
Şekil 39.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonunda dağılma katsayısının sıcaklığa bağlılığı	60
Şekil 40.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği	60
Şekil 41.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği	61
Şekil 42.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden denge adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 43.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Langmuir izotermi	62
Şekil 44.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi	63
Şekil 45.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna kil miktarının etkisi	63
Şekil 46.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna pH ın etkisi	64
Şekil 47.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi ...	64
Şekil 48.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonunda dağılma katsayısının sıcaklığa bağlılığı	64
Şekil 49.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği	65
Şekil 50.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği	65

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.	Smektit kil minerallerinin sınıflandırılması	5
Tablo 2.	Bazı kil minerali türleri	7
Tablo 3.	Bentonitin özelliklerine göre kullanım alanları	12
Tablo 4.	Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	22
Tablo 5.	Çalışmada Kullanılan Yüzey Aktif Maddeler ve Özellikleri	41
Tablo 6.	Ünye bentonitin kimyasal bileşimi	48
Tablo 7.	Ünye bentonitin x-ışınları toz kırınım verileri	49
Tablo 8.	Ünye bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bandları	52
Tablo 9.	SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin komplekslerinin IR spektrumuna ait titreşim bandları	52
Tablo 10.	Ünye bentonitin, HDTMAB-bentonitin, SP-bentonitin, HDTMAB-bentonit-Tartrazin ve SP-bentonit-Tartrazin komplekslerinin termal analiz verileri ...	54
Tablo 11.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait veriler	57
Tablo 12.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Langmuir izoterm sabitleri	58
Tablo 13.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler	60
Tablo 14.	SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait kinetik veriler	61
Tablo 15.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait veriler	62
Tablo 16.	HDTMAB-bentonitin farklı sıcaklıklardaki Tartrazine adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm sabitleri	63
Tablo 17.	HDTMAB-bentonitin Tartrazine adsorpsiyonuna ait termodinamik verileri	65
Tablo 18.	HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait kinetik veriler	65

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

DTA : Diferansiyel Termik Analiz

XRD : X-ışını toz kırınım yöntemi

IR : Infrared Spektroskopisi

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

UV-VİS : Ultraviyole Görünür Spektroskopisi

TG : Termogravimetri

DTG : Diferansiyel Termogravimetri

q_e : Denge de 1g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_e : Denge de çözeltide kalan çözünmüş maddenin denge derişimi (mg L^{-1})

K_L : Langmuir izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)

q_m : Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})

K_f : Freundlich izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)

N : Freundlich izoterm sabiti

C_e : Adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

C_s : Adsorbatın çözelti içerisinde doyunluk konsantrasyonu, (mg/l)

B : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti

$(x / m)_0$: Tek tabakanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

dk : dakika

R : Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak Sıcaklık (K)

KDK : Katyon Değişirme Kapasitesi (meq/100g)

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart Entropi değişimi (kJ/mol.K)

R^2 : İzoterm için elde edilen korelasyon sabiti değeri

CEC : Katyon Değişim Kapasitesi

Θ : Kaplanan yüzeyin kesri

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Kil Nedir?

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yanıcı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlarıdır. $m \text{ Al}_2\text{O}_3$, $n \text{ SiO}_2$, $p \text{ H}_2\text{O}$ genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat adını alır.

Kil mineralleri de, belirli sıcaklık ve basınçlarda iyonlar vb. gibi spesifik jeokimyasal ve fiziksel şartların konfigürasyonu sonucunda oluşur. Genellikle kil mineralleri şu beş tip jeokimyasal süreçler içinde oluşabilir; ayrışma, sedimentasyon, gömülme, diyajenez ve hidrotermal alterasyon. Kil mineralleri genellikle tek mineralli yataklar oluşturmazlar.

Killerin özellikleri; kation değiştirme kapasitesi, suyla etkileşim, organik bileşiklerle etkileşim, plastisite, emülsiyon vb. gibi kendilerine özgü olan mineralojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri ile doğrudan veya dolaylı yoldan ilişkilidir. Bu özellikler killeri endüstri için çok yönlü, kullanışlı malzemeler kılar. Kil suyla karıştırıldığında plastiklik gösterir ve şekillendirilen ürünün kurutma veya pişmeden sonra bu şeklini korumasını sağlar.

Bu nedenle kil seramik bünyede aşağıda verilen fonksiyonları yerine getirir:

- Alümina (Al_2O_3) ve silikanın (SiO_2) ucuz bir kaynağını oluşturur.
- Bağlayıcı olarak görev yapar.
- Ürüne yaş ve kuru halde iyi mekanik mukavemet verir.

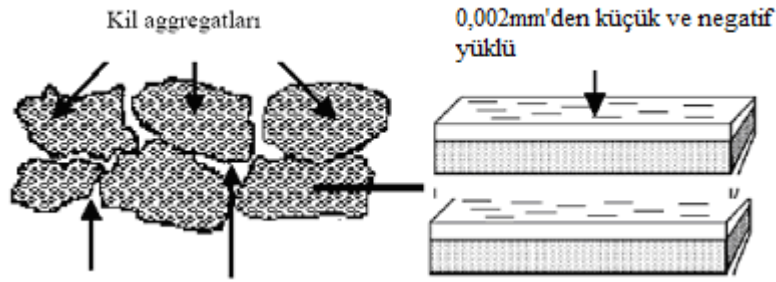
Killer tane boyutu, tane şekli ve bünyelerinde buldukları sudan dolayı plastik karakterlidirler. Sudan başka alkali oksitlerin yanı sıra karbon, kükürt ve karbonatlarında içerirler. Bu nedenle pişirim esnasında birçok reaksiyon gerçekleşir. Isıtıldığında 200°C 'ye kadar fiziksel suyunu atar. 200°C ile 650°C arasında karbonatlar ve sülfatlar parçalanır. 980°C ve üzerinde faz geçişleri gözlenebilir. Bu sıcaklıktan itibaren camlaşma başlar.

1.2. Kil Mineralleri ve Yapıları

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Bu tanım şu şekilde formüle edilebilir;

$KİL = \text{Ana kil minerali} + \text{Diğer kil mineralleri} + \text{Eser organik maddeler}$

Kil tanecik büyüklüğü 0,002 mm'den küçük olanların çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikatların oluşturduğu karışımlardır.



Şekil 1. Kil boyutları ve yüzey alanları

Kil mineralleri çok küçük taneli olduğundan basit laboratuvar mikroskopları kristal morfolojisi çalışmaları için yetersizdir. Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla yapılır. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilmekte, kimyasal bileşimleri tam olarak aydınlatılabilmekte ve kil minerallerinin bir sınıflandırması yapılabilmektedir (Yücel, 1992).

Kili meydana getiren kil mineralinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin özelliklerine etkisi yönünden son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir etki oluşturur. Her kil çeşidinin özellikleri bunların yapı ve bileşimine bağlıdır. Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Örneğin, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killerde, kuvars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kağıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir.

Organik maddeler killerin içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarında adsorbe edilmiş durumda olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı bile geniş ölçüde boya etkisi yapabilir.

Kil malzemesinde çözünebilen tuzların ve yer değiştiren iyonların varlığı büyük ölçüde killerin kullanım alanlarını etkiler. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar, fakat bazı endüstriyel uygulamalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları

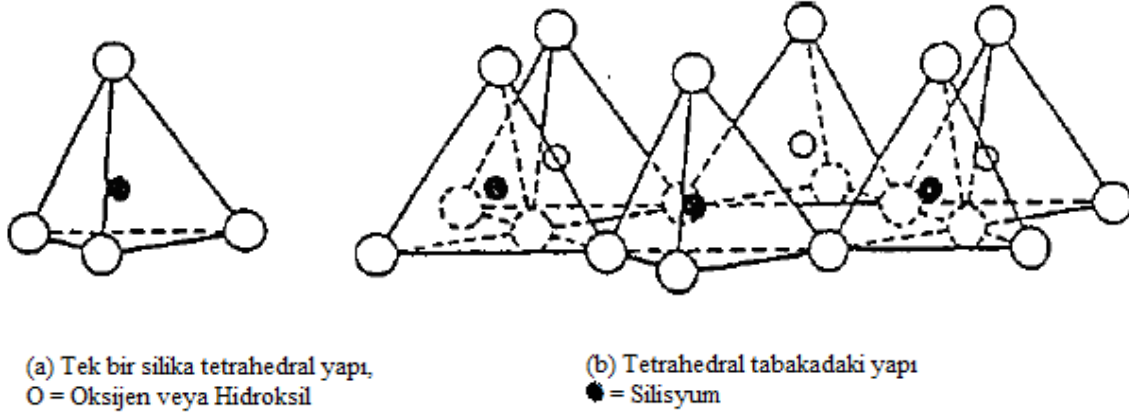
istenir. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pişme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime uğratılabilir. Kil malzemesinin özellikleri bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilen iyonların varlığı ile açıklanabilir.

Doku da kil malzemesinin özelliklerine etki eden önemli bir faktördür. Killerde tanecikler arası olan ilişki şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışına, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kağıt, kaplamada ve dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılışındaki bir değişiklik kilin özelliklerine etki eder (Akıncı, 1968).

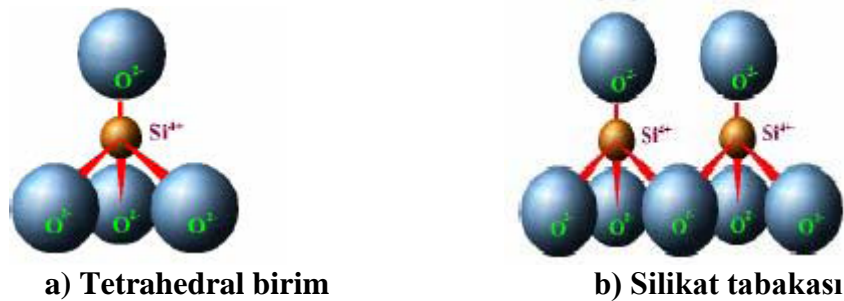
Killer tabakalı yapıda minerallerdir. Kil minerallerinin tabakaları tetrahedral birim ve oktahedral birim olmak üzere iki değişik yapı biriminin birleşmesinden oluşmaktadır.

1.2.1. Tetrahedral birim

Geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir.



Şekil 2. Tetrahedral yapı

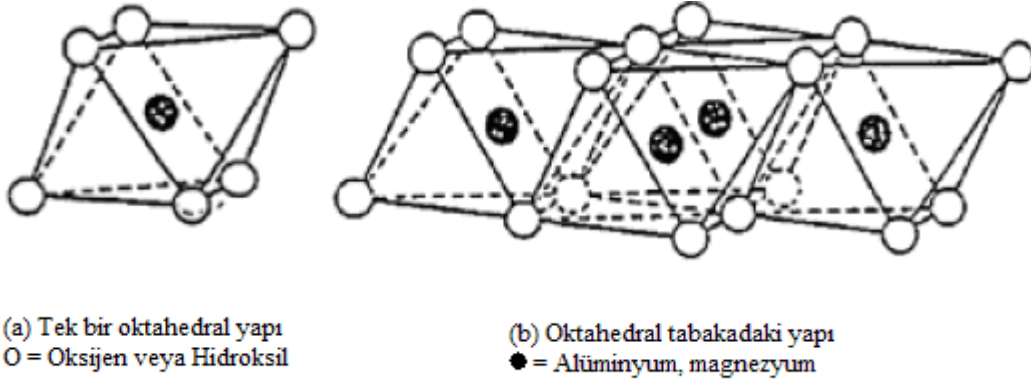


Şekil 3. Tetrahedral yapının üç boyutlu gösterimi (URL-1).

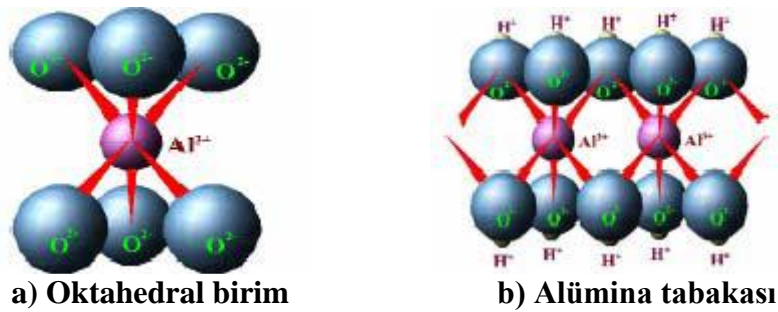
Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında $0,55 \text{ \AA}$ çapında bir boşluk oluşur. Çapı $0,50 \text{ \AA}$ olan Si atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktedir. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur.

1.2.2. Oktahedral birim

Geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum veya magnezyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur.



Şekil 4. Oktahedral yapı

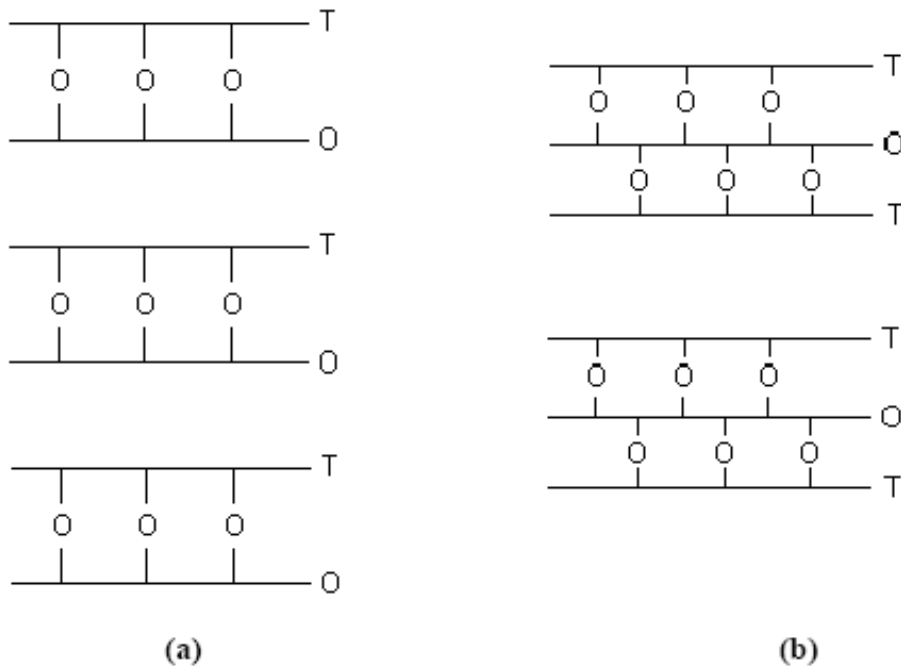


Şekil 5. Oktahedral yapının üç boyutlu gösterimi (URL1-)

Yukarıda değinilen dörtyüzlü ve sekizyüzlülerin oluşturduğu düzlemler farklı şekillerde üst üste gelerek kil minerallerini oluştururlar. Düzgün dörtyüzlülerin aynı düzlemde olmayan dördüncü oksijeni, sekizyüzlü tabaka tarafından ortaklanmıştır. Yani bu dördüncü oksijen atomu aynı zamanda sekizyüzlü tabakasına da aittir. Bunun sonucunda da bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabaka bir sekizyüzlü tabakaya bağlanır. Böylece bir sekizyüzlü tabaka ile bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşan yapıya birim tabaka

denir. Kil minerallerinin çoğu bu birim tabakaların birbirleriyle paralel istiflenmesi sonucu oluşur. Her birim tabakanın yana doğru tekrarlanmasıyla tam bir birim oluşur. Referans kabul edeceğimiz bu birime, birim hücre denir.

Birim hücreler başlıca iki türdür. Bunlardan birincisi, bir sekizyüzlü tabaka ile iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Diğeri ise bir sekizyüzlü tabaka ile bir düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Şekil 6'da bu birim hücreler görülmektedir.



Birim hücreler (Caine ve ark. 1999)

(a) 1:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral (T:O)

(b) 2:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral : Tetrahedral (T:O:T)

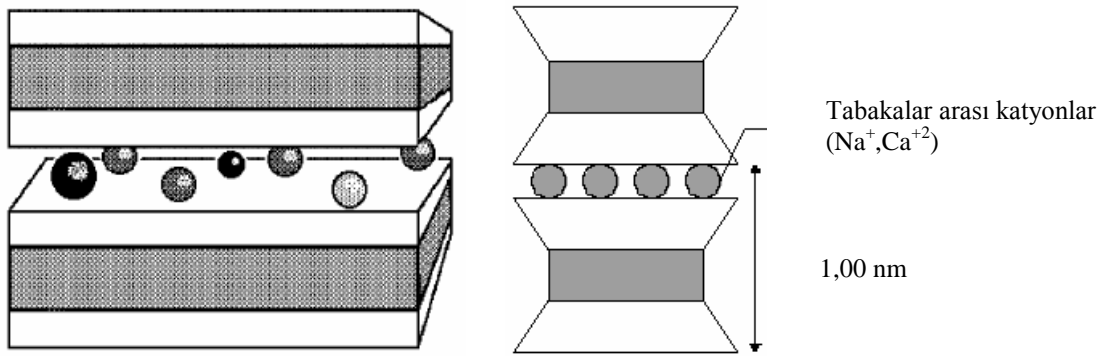
Şekil 6. Birim hücre yapıları

Tablo 1. Smektit kil minerallerinin sınıflandırılması (Tabak A, 2003)

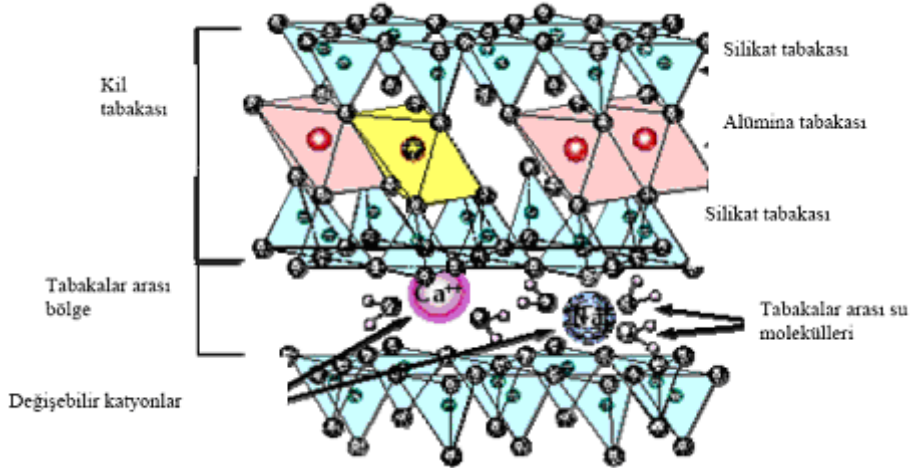
Tabaka Tipi	Grup	Alt Grup	Mineral Türleri
2-1	Smektit	Dioktahedral smektit	Montmorillonit, Beidelit, Nantronit
		Trioktahedral smektit	Saponit, Hektorit, Saukonit

1.2.3. Montmorillonit Minerali

İki Si tetrahedralinin arasına Al oktahedralinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Birim hücreler birbirlerini Van der Waals bağlarıyla tutarlar. Bu bağların çok zayıf olması sonucu kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakırlar. Montmorillonit içeren killer yüksek plastiklik özeliği taşır. Montmorillonit mineralinin diğer önemli bir özeliği de su ile şişmesidir. Şişme, suyun tabakalar arasında adsorplanmasından ileri gelir. Montmorillonit grubu mineralleri, 0,05 μm 'den daha küçük tane büyüklüğüne sahiptir.



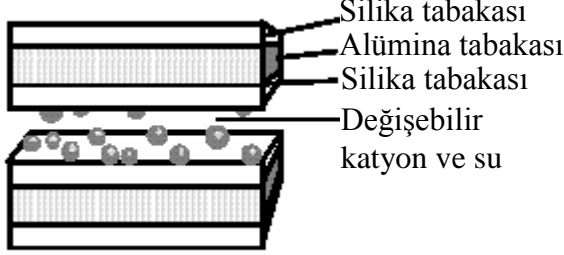
Şekil 7. Montmorillonit minerali



Şekil 8. Montmorillonitin yapısı(URL-2)

İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir. Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur. Montmorillonit mineralinin, belirli yapısal özellikleri Tablo 2. 'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Bazı kil minerali türleri (URL-3)

Kil Mineral Türü	Özellikleri
<p>Montmorillonit(smectite)</p>  <p>$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+0,66}nH_2O$ M^+: değişebilir katyonlar, n: katmanlar arası suyun mol olarak miktarı</p>	<p>Na -montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneciklerdir ve genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 1nm'dir.</p> <p>Ca-montmorillonit partikülleri Na-montmorillonite göre daha büyüktür ve 8-10 kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 20-30 nm'dir.</p> <p>Na- montmorillonit şişme özeliği gösterir. Ca- montmorillonit az şişme özeliğine gösterir.</p>

Tabakaları van der Waals bağlarıyla birarada tutulur. Birimler arasındaki bağlar çok zayıf olduğundan aralarına su veya diğer polar moleküller kolaylıkla girebilirler (Caine ve ark., 1999). En genel yer değiştirmeler Mg^{+2} ve Fe^{+3} katyonları ile gerçekleşmekte olup; Zn^{+2} , Ni^{+2} , Li^{+} ve Cr^{+3} vb. katyonlar ise daha az yer değiştirirler. Yer değiştirmeler sonucu, Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Al^{+3} yerine de Mg^{+2} 'nin geçmesi, montmorillonit yapısında pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik, OH^{-} yerine O^{-2} geçmesi veya oktahedral tabakalar içine fazla sayıda katyon girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutundukları için iyonlarla hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kil mineralinin, iyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir (yaklaşık $0,9 \text{ mek.g}^{-1}$) (Erdem, 2004; Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Montmorillonitte; Al^{+3} , Zn^{+2} ile yer değiştirirse sosenit, demir ile yer değiştirirse nontronit, Mg^{+2} ile yer değiştirirse hektorit oluşur. Hektorit aynı zamanda lityum da içermektedir (Kayıkçı, 1989). Böylece montmorillonit miktarı yüksek olan killer içerdikleri değişebilir katyonların doğasına bağlı olarak önemli miktarlarda şişme veya büzülme gösterirler (Yalçın, 1997). Şişme özeliği $200^{\circ}C$ 'ye kadar korunabilir. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit minerallerinin özeliğine göre su ile az veya çok şişerler. Örneğin; sodyum bentonitleri, kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özeliği gösterirler. Montmorillonitin birim tabakaları arasına polar veya iyonik yapıya sahip olan organik bileşikler de girebilir. Organik bileşiklerin adsorpsiyonu sonucu organo-montmorillonit kompleksi oluşur. Bu komplekste düzgün bölgelerin ve aralıkların oluşması, adsorbe edilen organik moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Bu komplekslerin katalizör

olarak önemli kullanım alanları vardır. Montmorillonit grubu minerallerinin diğer minerallerle karışımına ve bunların özelliklerini bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit; zamanla yatak değiştirerek başka yabancı maddelerle bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına ise bentonitik kil denir. Kimya kaynaklarında montmorillonit yerine bentonit adı da kullanılmaktadır. Oysa bentonit bir kayanın adı olup kaynağı volkanik küllerdir. Bir bentonitin koloidal çözeltisi ile bir montmorillonitin koloidal çözeltisi birbirinin aynıdır. Ancak bentonit bir mineral adı değil bir kayanın adıdır. Mineral adı ise montmorillonittir (Zeytinbaş, 2003).

1.3. Bentonit

Yapılan çalışmada kullanılan kil çeşidi, bentonit kili olduğundan bu bölümde bentonit kilinin önemli özellikleri üzerinde durulacaktır.

Bentonit, volkanik kilin kimyasal ayrışmasıyla meydana gelen ve büyük oranda montmorillonit (smektit grubu) kil minerali içeren, kısmen koloidal silisten ibaret, su ile oldukça fazla şişebilen, yumuşak, şekillenebilir, sanayide, tarımda, madencilikte, mühendislik teknolojisi ve tıpta birçok kullanım alanı bulan kil taşıdır. Bentonitin Ca-montmorillonit (şişmeyen), Na-montmorillonit (şişen) ve Na-Ca montmorillonitten (ara bentonit) oluşmasına bağlı olarak jeolik özellikleri değişir. Örnek olarak Na- ve Na-Ca bentonitler sondaj, demir tozu peletlemesi gibi işlerde kullanılırken Ca-bentonitler ağartma vb. işlerde kullanılmaktadır (Tabak, 2003). Şişme özelliği olan Na-bentonitler bünyelerine yaklaşık 1-15 kat su alabilme özelliğine sahiptirler. Su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik sıvı ortamda hacimce şişmesi bu killere geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır. Şişmeyen killere olarak adlandırılan Ca-bentonitlerde ise tabakalar arasında değişebilen iyonlarda kalsiyum mevcuttur. Bilhassa mühendislik ve sondaj gibi kullanım alanlarında özellikleri geliştirilmiş bentonitlere duyulan ihtiyaç bentonitlerin çeşitli kimyasal maddelerle aktifleştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bentonitlerin asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle etkileştirilerek özellikleri daha da geliştirilebilir. Bentonitlerin organik maddelerle etkileşimi sonucunda mineral katmanları arasına büyük organik moleküller girmekte; katmanlar arasındaki uzaklık artmakta ve bentonitin adsorplama ve reolojik özellikleri büyük ölçüde değişmektedir.

Doğal bentonit yapısındaki değişebilir inorganik katyonlar basit iyon değişim tepkimeleri ile birçok organik katyonla da etkileşebilir. Bunun sonucunda bentonit yüzeyi, hidrofilikten (su sever) hidrofobiğe (su sevmez) dönüşür. Bundan dolayı organobentonitler,

atık sudaki organik kirleticilerin adsorpsiyonunda, doğal bentonitlere göre daha etkilidir. Organobentonit oluşumu sırasında organik katyonun bentonit katmanları arasındaki yerleşimi, katyonun boyutuna ve kilin KDK (Katyon Değişim Kapasitesi) 'ne bağlı olarak değişmektedir. İyon değişim tepkimesi sonucunda, kilin katmanları arasındaki değişebilir katyonlar yerine büyük organik katyonlar geçer ve katmanlar arası uzaklık artar (Tabak, 2007).

1.3.1. Bentonitin Özellikleri

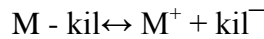
1.3.1.1. Şişme Özelliği

Bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özelliğidir. Şişme, bentonitin bünyesine fiziksel suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütlesinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir ve bu suyu 100- 150 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybeder. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri döner. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özelliğini kontrol eden en önemli faktördür.

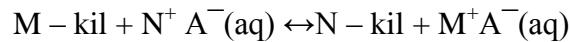
1.3.1.2. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Katyon değişimi ilk kez Thompson ve Roy (1850) tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında, toprakların amonyakla karıştırılıp su ile özütlendikten sonra amonyağın büyük bir kısmının geride kaldığını bulmuşlar ve topraklarda katyon değişiminin silikat bileşikleriyle ilişkili olduğunu göstermişlerdir.

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı M^+ katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmaktadır. M^+ tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır:

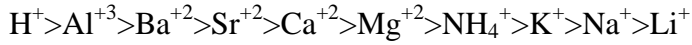


M^+ katyonunun, N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi olasıdır. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



N^+ ile yer değiştiren M^{+} 'nin miktarı kullanılan NA çözeltilisinin derişimine, M^+ ve N^+ kasyonlarının boyutlarına, her iki kasyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünlüğüne bağlıdır.

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyon denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri adsorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürür. Her kasyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de olanaksızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kilin özelliklerine bağlıdır. Kasyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir sıralama aşağıdaki gibi verilebilir.



Buna göre; H^+ veya Ca^{+2} , Na^+ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekteşemez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin NaCl çözeltisi kullanılarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ 'nın Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir. Killerde en yaygın değişebilir kasyonlar; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise; SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} ve NO_3^- 'dir.

Bir kasyonun diğeriyle değişimi "kasyon değişim" veya "baz değişimi" olarak bilinir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek kasyonun miktarı "kasyon değişim kapasitesi" olarak adlandırılır (Albayrak, 1990).

KDK, 100 g mineralin adsorpladığı kasyonun miliekivalent gramı (mek/100 g) olarak ifade edilir. Killerde kasyon değişimin nedenleri şöyle özetlenebilir:

- 1) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir kasyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artar.
- 2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış kasyonlarla dengelenmiştir.
- 3) Açıktaki hidroksitlerin hidrojeni değişebilir kasyonlarla yer değiştirebilir (Sabah ve Çelik, 1998). Kasyon değişimi kilin doğasına, kasyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır.

İyonun değerliği arttıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya +3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşır.

Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkiler. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenir.

Katyon değişiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde, doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yı fazla etkilemez. Sıcaklığın KDK üzerine etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalır ama azalma tek düze değildir. Ortam pH'sının azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur (Albayrak, 1990).

Katyon değişim kapasitesi, Si⁺⁴ iyonunun üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün telafi edilmesi gereksinimine ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde, KDK'nin en önemli etkenidir.

1.3.1.3. Plastiklik Özelliği

Kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı bir özelliktir. Kildeki su miktarının azalması kilin katılaşması, kildeki su miktarının artması ise kile akıcılık özelliği kazandırır.

1.3.1.4. Reolojik Özelliği

Bentonitler akma noktası, akış tipi, viskozite gibi reolojik özelliğe sahiptir. Bu özellik kilin su içeriği ile değişir. Bentonitlerin birçok kullanımının temelinde, katkı maddelerinin eklenmesi ile viskozite ve tiksotropi (görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi) özelliklerindeki değişim gelmektedir.

1.3.1.5. Adsorplama Özelliği

Montmorillonit kil minerali diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ($\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özelliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir.

Tablo 3. Bentonitin özelliklerine göre kullanım alanları

Özellikler	Kullanım Alanları
Şişme Özelliği	İnşaat Mühendisliği (temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığında)
Kasyon Değiştirme Kapasitesi	Harç yapımı, Yapıştırıcılar, Seramik
Plastiklik Özelliği	Boya Sanayii, Seramik, Sondajda sondaj çamuru jelleştirmede
Reolojik Özelliği	Gübre Yapımı, Ağartma toprağı Hazırlanması
Adsorplama Özelliği	Yemeklik ve Sıvı yağların ağartılmasında, Berraklaştırma İşlemlerinde(şarap ve meyve suları), Kağıt Sanayii, Sabun Üretimi, İlaç Sanayii, Atık Suların Temizlenmesi

1.3.2. Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonit endüstride çeşitli kullanım alanları olan birçok ticari ürünün bileşenidir. Bentonitin başlıca kullanım alanları kısaca şunlardır:

- 1) Döküm endüstrisi:** Bentonitin koloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullanıldığı yerlerden birisi döküm endüstrisidir.
- 2) Petrol endüstrisi:** Bentonitin en çok kullanıldığı bir diğer endüstri alanıdır. Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kükürtün, katalizör zehiri olabilecek zararlı elementlerin, istenmeyen asfaltitlerin ve reçinemsı maddelerin petrol ürünlerinden uzaklaştırılmasında, petrol stoklarında kalan asitin nötralize edilmesinde ve arıtım işlemlerinde suyun giderilmesinde de bentonit kullanılmaktadır.
- 3) Gıda endüstrisi:** Şarap, likör, bira, meyva suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin giderilmesinde bentonitler kullanılmaktadır. Ayrıca bentonitler şarapta bulunan demir içeriğini de düşürür. Negatif yüklü kil tanecikleri bulanıklık veren maddelerle birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitin sodyum bentoniti olması ve yapısında demirin çok az olması gerekir. Şeker kamışının renginin giderilmesinde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında, yağların ağartılmasında, nötralleştirilmesinde, su ve kokularının giderilmesinde yine bentonitler kullanılmaktadır.

- 4) Seramik endüstrisi:** Bentonit seramik hamurunun plastisitesini arttırarak çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Seramik çamurunun homojen karışmasını sağlar, kuruma çatlamlarını ve seramiğin piştikten sonraki kırılmasını azaltır.
- 5) Çimento üretimi:** Portland çimentosuna %1-2 oranında bentonit eklenmesi, beton ve çimento harçlarının çalışılabilirlik özelliğini arttırarak, homojenliği sağlar, hava ve su geçirme özelliğini ve betonun dayanımını arttırır ve donma zamanını azaltır.
- 6) Boya ve mürekkep üretimi:** Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağ esaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Bu amaçla bentonitin süspansiyon, koyulaştırıcı ve emülsiyon yapıcı etkisinden yararlanılmaktadır.
- 7) Kağıt endüstrisi:** Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte kağıt hamuru harcına %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinemsin maddelerin toplanmasını önleyici etki yapmaktadır. Ayrıca eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, bentonit adsorban olarak kullanılmaktadır.
- 8) İlaç, farmasotik ve kozmetik endüstrisi:** Bentonitler; morfin, kokain ve nikotin toksisitesinde antidotal etki gösterirler, radyolojik ölçümler için kullanılan BaSO₄ süspansiyonlarını iyileştirirler ve vitamin derişimlerinin hazırlanmasında ve saflaştırılmasında kullanılırlar. Ayrıca bazı antibiyotiklerin kararlılığını arttırmada, diş macunlarında, mantar ilaçlarında ve pestisitlerde bentonit etkindir.
- 9) Temizlik malzemeleri üretimi:** Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadırlar.
- 10) Lastik ve kauçuk üretimi:** Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı maddesi olarak katılmalarının yanı sıra kauçuk esaslı boyalarda ve kauçuk yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizatörü olarak kullanılmaktadırlar.
- 11) Yangın söndürücü olarak:** Bentonitin yapısında su tutma özelliğinden yangın söndürücülerde yararlanılmaktadır.
- 12) Yapıştırıcı üretimi:** Bentonitler yüksek dispersiyon ve süspansiyon özellikleri nedeniyle lateks ve asfaltit gibi maddeler için üretilen bazı yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.
- 13) Su arıtımı:** Bentonitler dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atık suların arıtımında kullanılmaktadır.
- 14) Tarım ve hayvancılıkta:** Bentonitler adsorplama, su tutma ve bitki besinlerini tutma özellikleri bakımından bitkiler için kullanılan topraklarda tercih edilirler. Ayrıca bentonitler peletlenmiş hayvan besinlerinde bağlayıcı ve ıslak-lapa tipi hayvan

yiyeceklerinde süspansiyon yapıcı madde olarak ve ayrıca hayvan altlığı ve koku giderici olarak da kullanılmaktadır.

15) Radyoaktif atıkların arıtımı: Yüksek katyon değişim kapasitelerinden dolayı bentonitik killeri bir deri hastalığına sebep olan ^{137}Cs ve sütün bozulmasına yol açan, kemik ve dokularda birikmeye yol açan ^{90}Sr izotoplarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar (Albayrak, 1990).

1.3.3. Türkiyedeki Bentonit yatakları

Türkiye bentonit yatakları açısından %1’lik dilimle önemli bir yere sahiptir. Ülkemizde bulunan bentonit yatakları, İç Anadolu, Marmara, Karadeniz ve Ege bölgelerine dağılmış durumdadır (Şekil 9) Ülkemizde kalsiyum bentonit (Ca-B) yatakları açısından, sodyum bentonit (Na-B) yataklarına göre daha zengindir.



Şekil 9. Türkiye’deki kil yatakları haritası.

1.4. Killerin Modifikasyonu

Kil mineralleri toprakta bol miktarlarda bulunurlar ve yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptirler. Bu yüzden iç ve dış yüzeylerinin içine organik ya da inorganik moleküller girebilir (Lee vd., 2004).

Modifikasyon, çeşitli yollarla adsorban yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak tanımlanabilir. Yüzey modifikasyonu termal (ısı işlem), hidrotermal ve kimyasal yolla olmak üzere üç grupta incelenebilir. Adsorbent yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır.

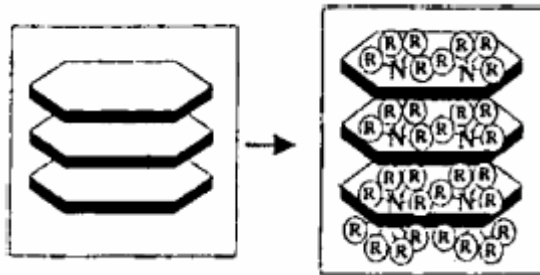
Doğal killeri apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorban değildirler. Doğal killerin Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi değişebilen inorganik katyonları suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri oluşturur. Organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, heksadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyum bileşikleridir (Jaynes ve Vance, 1999).

Hidratize alkil katyonlarının yer değiştirmesi kil tabakalarının yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobiğe dönüştürmekte ve bunları nötral hidrofobik bileşikler için mükemmel adsorban haline getirmektedir (Jiang ve Zeng, 2003; Bonczek vd., 2002).

Organokiller, polimer-kil nanokompozitleri, yeraltı sularındaki organik kirliliklerin adsorbanları, kaplamalar ve boyalar gibi son zamanlardaki uygulamalarla daha çok dikkat çekmektedir (Fu ve Qutubuddin, 2005).

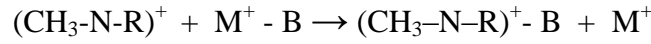
1.4.1. Organobentonitler

Doğal bentonitlerin yapısındaki değişebilir inorganik katyonların su ile güçlü hidrasyonu sonucu, bentonitlerin yüzeyi hidrofilik (su sever) özellik gösterir. Bu nedenle doğal bentonitler, atık sulardaki organik kirleticilerin gideriminde etkili değildirler. Bentonitlerin adsorplama kapasitelerini artırmak amacıyla organobentonitler sentezlenmektedir. Doğal bentonitin yapısındaki değişebilir inorganik katyonlar basit iyon değişim tepkimeleri ile birçok organik katyon ile yer değiştirebilir. Bunun sonucunda yüzey, hidrofilikten organofiliğe dönüşür. Bu işlemde alkil amonyum tuzları kullanılmaktadır (Şekil 10).



Şekil 10. Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı, a) kil yüzeyi b) Alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş kil yüzeyi (Wibulswas, 2004)

Organobentonit sentezinde genellikle alkil amonyum tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların üstünlükleri, farklı R grubuna sahip artı yük içermeleri, ucuz olarak sağlanabilmeleri, birçok alkil amonyum katyonunun olması ve bunların kullanımı ile farklı yüzey özellikli organobentonitleri sentezlenmesi şeklinde sıralanabilir. Organobentonitler, doğal bentonitin alkil amonyum tuzu (\approx yüzey aktif madde) ile iyon değişim tepkimesine girmesi sonucu elde edilebileceği gibi, alkil amonyum tuzu yerine iyonik olmayan organik maddeler kullanılarak da sentezlenebilir. Organobentonitler, organofilik yüzey özeliği kazandığından, su içerisindeki polar ve iyonik olmayan organik kirleticilerin adsorpsiyonunda doğal bentonitlere göre daha etkilidir. (Boyd vd.,1988; Mortland vd., 1986)



Burada;

M^+ : Değişebilir inorganik katyonlar

R : Alkil grup

Organobentonit oluşumu sırasında organik katyonun bentonit katmanları arasındaki yerleşimi, katyonun boyutuna ve kilin KDK' ne bağlı olarak değişmektedir. İyon değişim tepkimesi sonucunda, montmorillonit minerallerinin katmanları arasındaki değişebilir katyonlar yerine büyük organik katyonlar geçer ve katmanlar arası uzaklık artar. Son yıllarda organobentonitlerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi konusunda yapılan yoğun araştırmalar; temiz bir çevre için sorun oluşturan endüstri atık sularının artırılması, tehlikeli madde stabilizasyonu ve organik buhar karışımlarının ayrılmasında kromatografik ortam olarak kullanılması ekonomik bir malzemenin kullanılabilirliğini ortaya çıkarabildiğinden büyük öneme sahiptir.

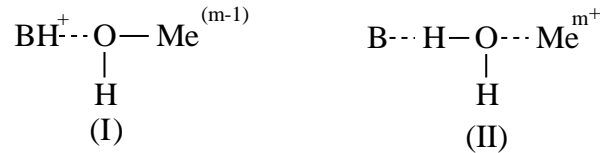
1.4.2. Katyon Değişimi, Araya Girme ve Genişleme

Katyon değiştirme, araya girme ve genişleme özellikleri kil minerallerine önemli kullanım alanları kazandırmıştır. Smektitler az veya hiç iyon değiştirme kapasitesine sahip olmayan mika ve prifolit-talk grubundan katyon değiştirme kapasitelerinin farklı olması ile ayrılır. Çeşitli katyonların ve nötral moleküllerin mineraller tarafından bünyeye alınma yeteneğinin farklı olması araya girme olayını sınırlandırır.

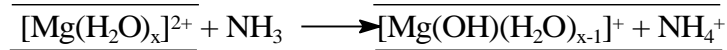
Killer tarafından çeşitli metal katyonlarının sorpsiyonunda elektronegatiflik önemli bir faktördür. En elektronegatif metal kil minerali tarafından en kuvvetli bir şekilde tutunur

ve elektronegatiflik temel alınarak metallerin bağlanma kuvvetleri için $Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr$ sırası verilebilir. Elektrostatik etkileşim esas alındığında yük/yarıçap oranı en büyük olanın bağlanma kuvvetinin de büyük olacağı düşüncesiyle $Ni > Mg > Cu > Co > Zn > Cd > Sr > Pb$ gibi bir sıralama da yapılabilir. Küçük yarıçaplı metallerin daha güçlü kompleksler oluşturma eğiliminin referans alındığı Irving-Williams serisi ise $Ba < Sr < Ca < Mg < Mn < Fe < Co < Ni < Cu < Zn$ şeklindedir (Sumner, 1993).

Kil minerallerinin Bronsted ve Lewis asit merkezleri ile organik türler arasındaki etkileşimler asit-baz tipinde olmalıdır. Örneğin smektitlerin ve vermikülitlerin iç tabaka boşluğunda yer değiştirebilir metal katyonlarına (Me^{m+}) koordine olmuş su molekülleri proton verici (Bronsted asiti) rol üstlenebilir. Metalin kutuplama gücüne ve adsorbe olmuş organik türlerin (B) bazlık şiddetine bağlı olarak, organik baz, bir su molekülünden bir proton kabul etmek suretiyle protonlanabilir ve böylece bir pozitif yük kazanmış olur (yapı I), veya polar su molekülü ile bir hidrojen bağı oluşturabilir (yapı II).

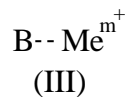


Yukarıdaki durum bir Bronsted asidi olarak davranan hidrate olmuş katyon ve bir baz olarak davranan araya girdirilen molekül arasında gerçekleşen bir reaksiyonla da gösterilebilir:

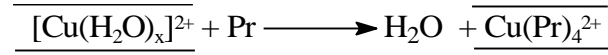


İç tabakada serbestliği azalmış durumdaki su molekülleri üzerine katyonun kısmi polarlama etkisinden dolayı hidrate olmuş katyonların kil tabakalarının Bronsted asitliğinde homojen sulu çözeltidekine göre bir artış vardır. İç tabaka asitliği katyonun yük/yarıçap oranıyla artar ve iç tabaka su miktarının azalmasıyla azalır. İç tabaka genişliği, genişletme reaktifinin ve yer değiştirebilir katyonun özelliğine, tabaka yüküne ve yükün konumuna bağlıdır. Li^+ ve Na^+ yer değiştirilmiş kil mineralleri suyla genişleyebilmeye özellikle yatkındırlar.

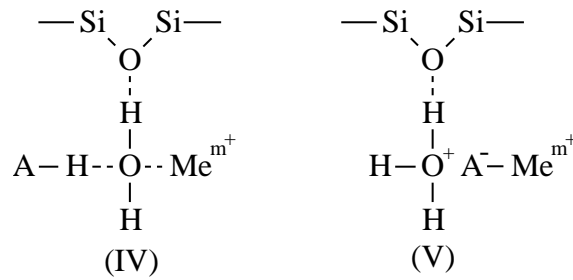
Suyun giderilmesinin ardından da değiştirilebilir katyonlar Lewis asitleri olarak hizmet edebilirler ve adsorbe olmuş bazlar ise doğrudan doğruya katyonlara koordine olabilirler (Yapı III).



Kararlı hidratlar oluşturmayan alkali metal katyonları bazı hallerde B'ye oda sıcaklığında doğrudan koordine olabilirler. Alkali metal katyonu ile B arasındaki bağ esas itibariyle elektrostatik ve iyon-dipol çekimi sonucu oluşur (Yariv, 1996). Ayrıca bazı değiştirilebilir geçiş metal katyonları ile belirli ligandlar arasında aşağıda gösterildiği üzere bir kompleks oluşumu ile sonlanan benzer bir koordinasyon elde edilebilir (Pinnavia, 1983).

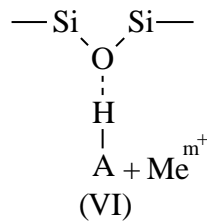


Burada yatay çizgiler silikat tabakalarını temsil etmektedir.

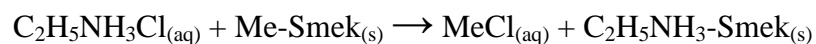


Bir diğer mekanizmada tetrahedral yer değiştirmelerin olduğu smektitlerin ve vermikülitlerin iç tabaka boşluğunda (Si-O-Si) oksijen düzlemi ile hidrojen bağı oluşturabilen su molekülleri proton alıcı olarak davranabilir ve proton verici organik molekülle hidrojen bağları oluşturmak suretiyle reaksiyon verebilir (IV-V).

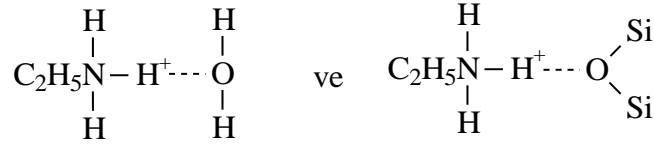
Ayrıca IV yapısı suyun uzaklaşmasıyla oksijen düzlemi ve organik molekül arasında doğrudan bir köprünün kurulduğu bir yapıya dönüşebilir (VI).



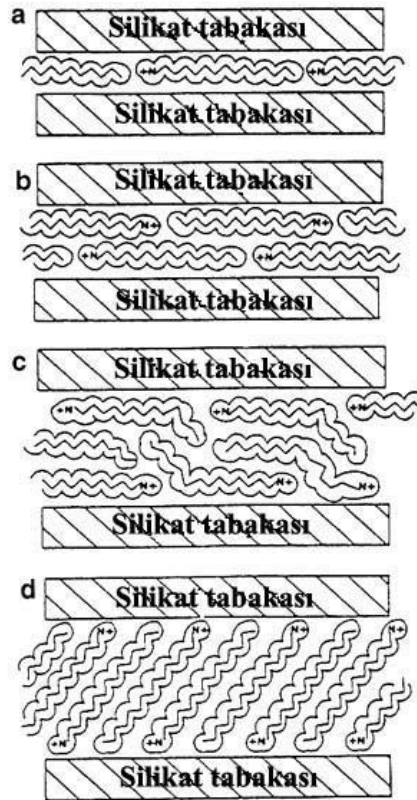
Organik amonyum ve yüzey aktif katyonlar genellikle elektrostatik etkileşimlerle negatif yüklü silikat tabakaları tarafından tutulurlar. Söz konusu maddelerin smektit ve vermikülit ile yapıdaki anorganik katyonlarla yer değiştirmek suretiyle etkileştikleri belirlenmiştir. Örneğin Me-smektit ve sulu çözeltisinde etil amonyum klorür arasındaki katyon değiştirme reaksiyonu aşağıdaki eşitlikle verilebilir:



Burada Me değiştirilebilir katyon ve Smek kil mineralidir. İç tabaka boşluğuna yerleşen bu katyonlar negatif yüklü kil tabakalarıyla uzun mesafeli elektrostatik etkileşmenin yanı sıra, proton verici organik katyonlarla ve geride kalan su veya silikat tabakalarının oksijen düzlemleri ile hidrojen bağı yoluyla kısa mesafeli etkileşimler de yapabilmektedir (Yariv, 1996).



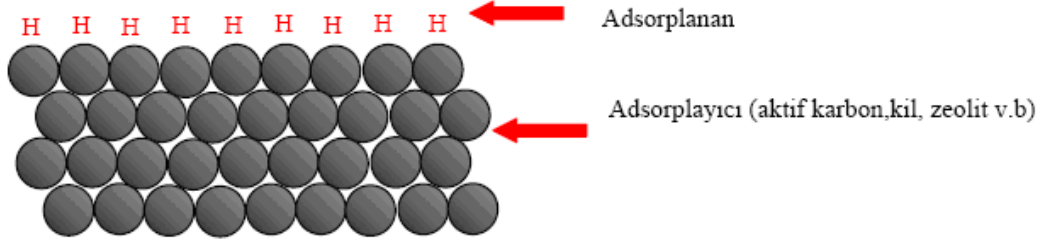
Kısa zincirli alkilamin ve dörtlü amonyum gibi organik katyonlar kil tabakaları arasına uygulanan miktara bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesine kadar iyon değişim mekanizması gereğince tek veya çift tabakalı halde yerleşirken, daha uzun zincirli katyonlar ise kendi aralarındaki su-sevmeyen etkileşimler gereği yalancı  moleküllü veya parafin kompleksi biçiminde yerleşirler (şekil 11) (Gitipour, 1997; Pan, 1997).



şekil 11. Alkil amonyumların kil tabakaları arasında bulunma şekilleri: (a) tek tabaka, (b)ift tabaka, (c) yalancı  moleküllü, (d) parafin kompleksi.

1.5. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.



Şekil 12. Adsorplanan ve adsorplayan katı

Adsorpsiyon, bir çözültide çözülmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon ise atık sularda çözülmüş olan bazı organik kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir (Metcalf ve Eddy, 1972)

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralayabilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2 nm'den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar.

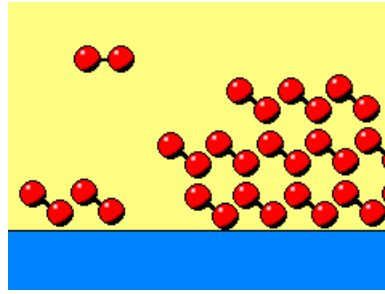
İyi bir adsorbanda olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirmeli,
- Fiziksel sağlamlığı olmalı,
- Kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
- Kapasitesi yüksek olmalı,
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir (Erdik, 1987).

Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinité fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere baēlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne baēlı olarak üç deēişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Webber, 1972).

1.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon

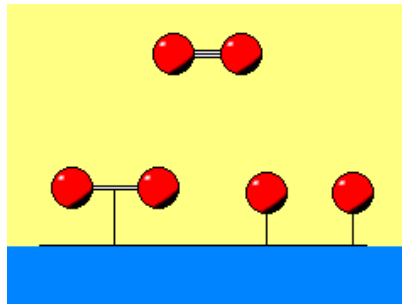
Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı saēlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduēu için, bu tür adsorpsiyonlarda baēlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır (Metcalf ve Eddy, 1972).



Şekil 13. Fiziksel Adsorpsiyon

1.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür (Harward vd., 1964).



Şekil 14. Kimyasal Adsorpsiyon

1.5.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeğe tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Oğuz, 1986).

Tablo 4. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları aşağıda verilmiştir:

a. Adsorbanın yüzey alanı; kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde arttırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı, adsorban üzerine almak olduğunu daha önce söylemiştik. Burada adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

c. Adsorbatın çözünürlüğü; bir çözültideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur.

Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

d. Adsorbatın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

e. Adsorbatın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

f. Çözeltinin pH değeri; Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

g. Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

h. Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

i. Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, arttırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu

moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır.

j. Adsorbatın diğer özellikleri; adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbatlar hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbatlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbatlar, polimer adsorbatlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözültideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

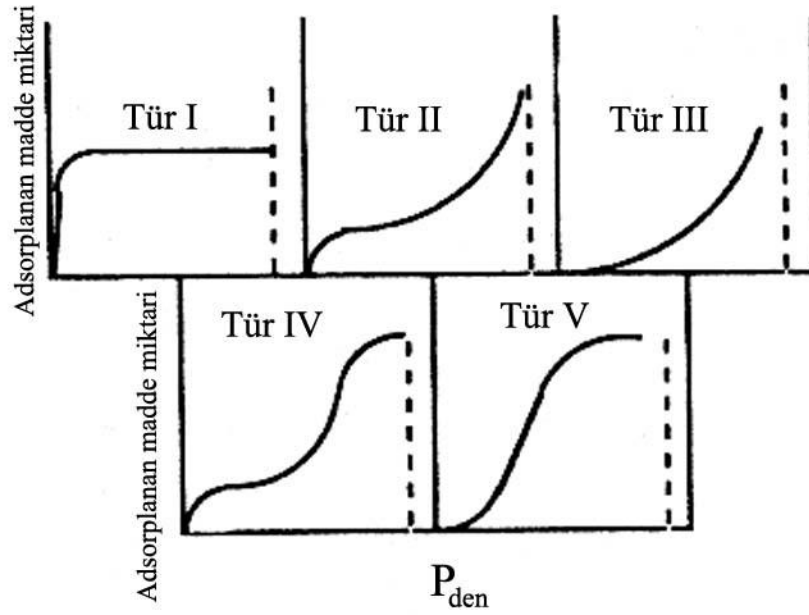
k. Basınç; gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözültülerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.

1.7. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbant ile temas ettirildiğinde, çözültide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözültide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur (Sencan, 2001).

Düşük veya yüksek doluluk kesrine, tek veya çok tabakalı adsorpsiyona bağlı olarak uygun adsorpsiyon izotermi seçilebilir. Adsorpsiyon izotermelerinin büyük bir çoğunluğu beş ana sınıfta incelenebilir (Şekil 16).

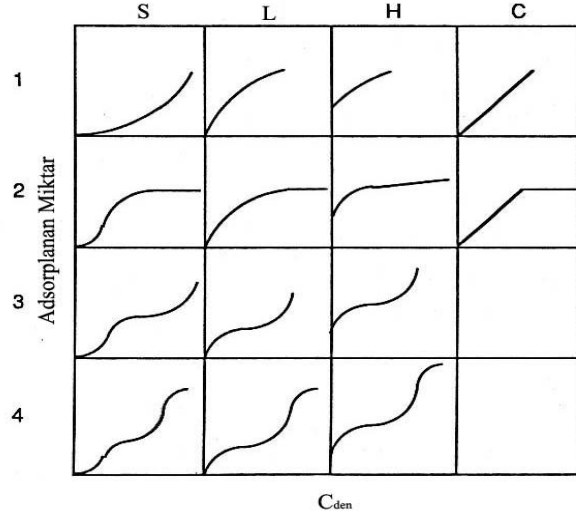
Genellikle Langmuir tipi denilen I. tür izotermde başlangıçta artan gaz basıncı ile adsorplanan madde miktarında hızlı bir artış ve daha sonra tek tabaka kapasitesine karşılık gelen sınır değerine ulaşıldığı görülebilir. Böyle izotermle özellikle tek tabakayla sınırlı kimyasal adsorpsiyonda sıkça karşılaşılır. Özgül olmayan güçlü bir adsorplayıcı-adsorplanan etkileşiminin ve zayıf bir adsorplanan-adsorplanan etkileşiminin olduğu düşünülen bu tür izotermle özellikle mikro gözenekli katılarda rastlanmaktadır.



Şekil 15. Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi (Myers, 1991)

II. tür izoterm fiziksel adsorpsiyon ve gözeneksiz katılara aittir. I. türün aksine adsorplanan moleküller nispeten güçlü bir şekilde birbirleriyle etkileşirler ve tabakalanma eğilimi görülür. III. ve V. tür izotermle adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin adsorplanan-adsorplayıcı çekim kuvvetlerinden daha fazla olduğu nadir durumlarda karşılaşılır. Böyle bir sistemde gaz molekülleri başlangıçta yavaş adsorplanırken adsorplanmış ve serbest gaz molekülleri arasındaki etkileşme ile birlikte adsorpsiyon hızında artış gözlenir. IV. tür izoterm II. türe benzemekle birlikte genellikle gözenekli katılarda kılcal yoğunlaşma ile birlikte gözlenir. Adsorplanan moleküller arasında nispeten zayıf etkileşimler olduğunda bu tür izotermle rastlanır.

Bunlara ilaveten sıvı-katı ara-yüzeyinde adsorplanan madde miktarı konsantrasyon değişiminin ölçümü ile belirlenebilir. Bu işlem yapılırken a) adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimi, b) adsorpsiyon hızı, c) adsorpsiyon izoterm türü, d) tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon, e) adsorplanan moleküllerin geometrisi f) sıcaklık, çözücü bileşimi ve pH gibi çevresel faktörler göz önüne alınmalıdır. Katı-buhar ara-yüzeyine benzer şekilde sıvı-katı ara-yüzey adsorpsiyon izotermi başlıca dört ana grupta toplanabilir (Şekil 17) (Tabak, 2003).



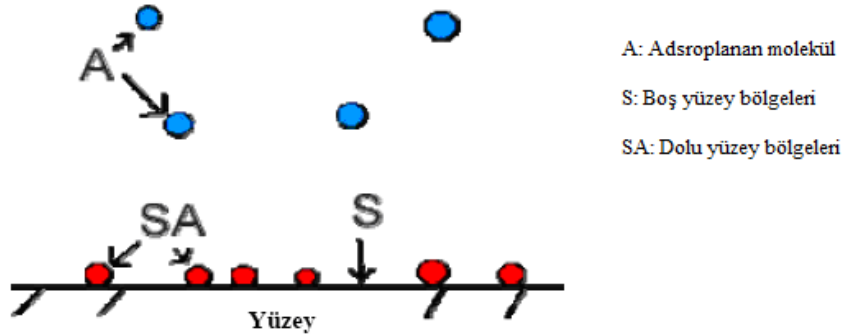
Şekil 16. Sıvı-katı ara yüzey adsorpsiyon izotermi

Deneysel verilerden çizilen adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için çok sayıda adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayan maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır.

Yaygın uygulanan adsorpsiyon denklemleri;

- Langmuir denklemi
- Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemi
- Freundlich denklemi şeklinde sıralayabiliriz.

1.7.1. Langmuir izoterm modeli



Şekil 17. Langmuir izoterm modeli (URL-4)

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve aşağıdaki varsayımlara dayanır;

- Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon tersinirdir.
- Adsorplayıcı yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- Katı yüzeyine adsorplanan moleküller tek tabaka şeklindedir.

Langmuir eşitliği aşağıda verilmiştir (Lee vd., 1997) :

$$q = q_m K.C / (1 + K.C)$$

q : Birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

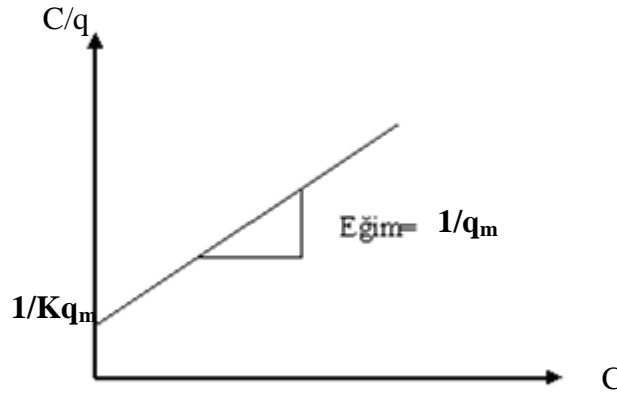
C: Dengede sıvı faz derişimi, mg/L

K: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit

q_m: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, mg/g

Denklem yeniden düzenlenirse lineer form aşağıdaki gibi olur:

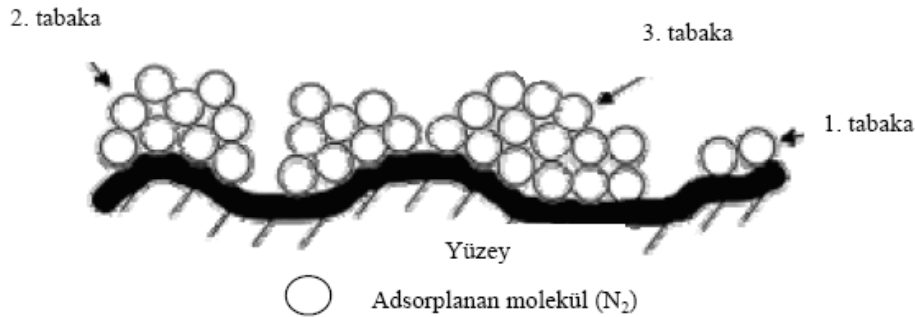
$$C/q = (1/q_m \cdot K) + (C/q_m)$$



Şekil 18. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize sekli (İleri, 2000).

Yukarıdaki grafikten q_m ve K bulunur.

1.7.2. Freundlich izoterm modeli



Şekil 19. Freundlich izoterm modeli

Deneysel olarak elde edilen Freundlich izotermi aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir (Zhu vd., 1997).

$$q = K.C^{1/n}$$

Burada;

q : Katı faza adsorplanan madde miktarı

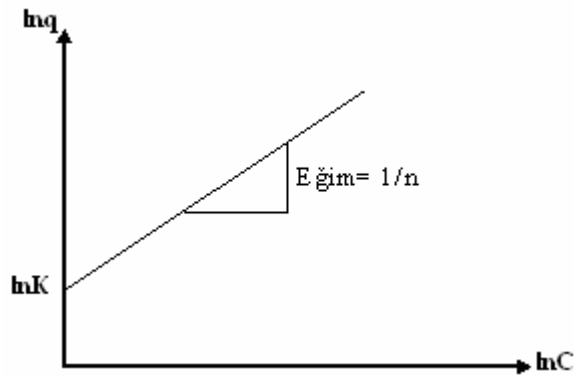
C : Adsorplanan maddenin sıvı fazdaki denge derişimi.

K : Adsorpsiyon denge sabiti

n : Deneysel sabit

Freundlich izoterm eşitliğindeki K ve n sabitleri bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla belirlenir. Bunun için, yukarıdaki eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q = \ln K + 1/n \cdot \ln C$$



Şekil 20. Freundlich adsorpsiyon izotermine lineerize şekli (İleri, 2000).

1.7.3. Brauner-Emmet-Teller (BET) izoterm modeli

Adsorbat moleküllerinin çoklu tabaka adsorpsiyonunu ifade etmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmaktadır. Birinci tabakanın dışındaki diğer tabakaların adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondansasyon ısısına eşit olduğu kabul edilmektedir (Kara, 1999).

1. Adsorpsiyon yüzeyindeki enerji üniformdur.

2. Adsorbat yüzeyde farklı tabakalar oluşturmakta ve her tabakaya ayrı olacak şekilde Langmuir eşitliği uygulanmaktadır.

Mevcut yüzeyin tamamen kaplanmasından önce farklı bir yüzeye adsorpsiyon da mümkündür ama bu durumda çok sayıda yüzey gerekmektedir (Weber, 1972).

BET yaklaşımına ait eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$x / m = q_e = B C_e (x / m)_0 / (C_s - C_e) \{ 1 + (B-1)C_e / C_s \}$$

$x / m = q_e$ = birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı, (mg/g)

C_e =adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu, (mg/l)

C_s =adsorbatın çözelti içerisinde doygunluk konsantrasyonu, (mg/l)

B=adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti

$(x / m)_0$ = tek tabakanın adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)

1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” (sıcaklık) ve “dynamic” (değişim) kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir. Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile reaksiyona giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar.

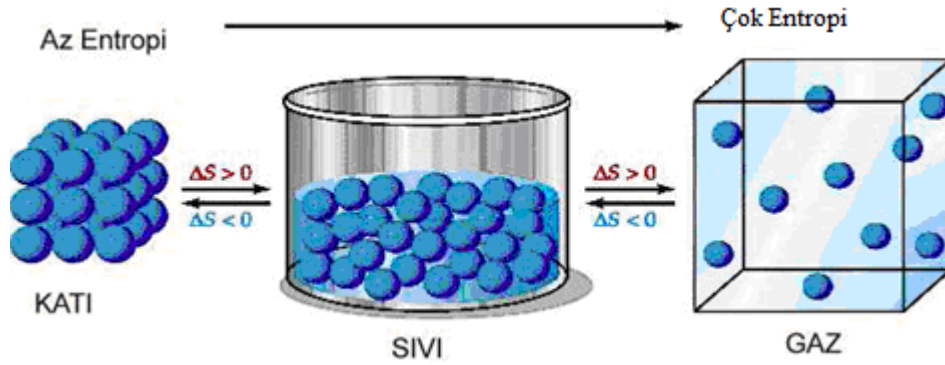
Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH^0 ile simgelenir. Standart ΔH^0

değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

“Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgideki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte, entropi değişiklikleri incelenir. Şekil 21’den de görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.



Şekil 21. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi reaksiyonun kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir kriter olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşümde olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge kriteridir. Fakat, denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerjisi) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Tez ile ilgili olarak bizi ilgilendiren ise Gibbs serbest enerjisidir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik

olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (H)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (G)” ve kullanılmayan enerji de “entropi (S)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart Entropi değişimi (kJ/mol.K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Üniversal gaz sabiti (J/mol.K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_d = q_e / C_e$$

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K_d$$

Aşağıdaki son eşitlik (Van't Hoff) kullanılarak, ΔH° 'a geçilebilir.

$$d \ln K_d / d T = \Delta H^{\circ} / RT^2$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

1.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon prosesinde, dış taraf kütle aktarımı, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamaklardan biri veya birkaçı olabilir. Bu hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiğinin de dış ve iç difüzyon

ile yüzeylere adsorpsiyon proseslerini içeren ardışık üç basamak tarafından kontrol edildiği kabul edilebilir.

- 1) Boyarmaddenin film tabakasından sorbentin yüzeyine taşınımı,
- 2) Boyarmaddenin yüzeyden içerdeki aktif merkezlere aktarımı
- 3) Boyarmaddenin aktif merkezlere bağlanması (Tatlı, 2003)

Aşağıda verilen birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden yararlanarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir.

1.9.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model

Yalancı birinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_1} + \frac{k_1}{q_1} \left(\frac{1}{t} \right)$$

Burada;

q_1 : dengede adsorplanan adsorbat miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g)

q_t : t anında adsorplanan adsorbat derisimidir (mg/g)

k_1 : Birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

$1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle q_1 ve k_1 değerleri elde edilebilmektedir (Gerçel, 2007).

1.9.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

Yalancı ikinci mertebe kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin eder. İkinci mertebe model aşağıdaki eşitlik ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{den} - q)^2$$

Burada k_2 ikinci mertebe adsorpsiyon sabitidir (g/mg.dak). $t=0$ ' da $q=0$ ve $t=t'$ de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak yukarıdaki eşitlik integre edildiğinde aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_2 t$$

Bu eşitlik yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki eşitlikte verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t$$

t/q 'ya karşı t doğrusunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve k_2 değerleri hesaplanabilir.

1.10. Boya ve Boyar Maddeler

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere “Boya”, (Alm. Farbenkörper, İng. Pigment, paint, Fr. colorant) denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbirini yerine kullanırız. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancası ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Genellikle boyalar anorganik (sülyen, ultramin vb.) yapıda, nadiren organik yapıda bulunabilirler. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtme'dir.

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise “Boyarmadde”, (Alm. farbstoff, İng. dye, dyestuff, Fr. teinture) denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleri uygulanır. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990).

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya almıştır. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür. Hz. İsa'dan yüzlerce yıl öncesine ait Dordogne (Fransa) ve Altamiria (İspanya)' da bulunan mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunların kanıtıdır. Buralarda bulunan ölü kemiklerinin

kırmızı renkli olması çok ilgi çekicidir. Bu rengin dini bir gelenek olarak ceset üzerine sürülen demiroksitten ileri geldiği sanılmaktadır.

İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsuvarıdır. Eski Mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zamk karıştırmışlardı. Boyaların hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerini mum tabakasıyla kaplamışlardır.

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapılardır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS, grafit vb. yapıları gösterebiliriz. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler.

1.10.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırma çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristik özelliklerine göre yapılabilir. Bunlardan en önemlisi kimyasal yapıya göre sınıflandırma şeklindedir.

Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1) Suda Çözünen Boyarmaddeler

- a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
- b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
- c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

2) Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

- a) Substratta çözünen boyarmaddeler
- b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- d) Polikondensasyon boyarmaddeleri
- e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
- f) Pigmentler

Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

- 1) Bazik (katyonik) Boyarmaddeler
- 2) Asit Boyarmaddeleri
- 3) Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler)
- 4) Mordan Boyarmaddeler

- 5) Reaktif Boyarmaddeler
- 6) Küpe Boyarmaddeler
- 7) İnkışaf Boyarmaddeler
- 8) Metal – kompleks Boyarmaddeler
- 9) Dispersiyon Boyarmaddeler
- 10) Pigment Boyarmaddeler

Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

- 1) Azo Boyarmaddeleri
- 2) Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeleri
- 3) Polimetin Boyarmaddeleri
- 4) Arilmetin Boyarmaddeleri
- 5) Aza (Singh vd., 1994) Annulen Boyarmaddeleri
- 6) Karbonil Boyarmaddeleri
- 7) Kükürt Boyarmaddeleri

1.10.2. Asit Boyarmaddeler

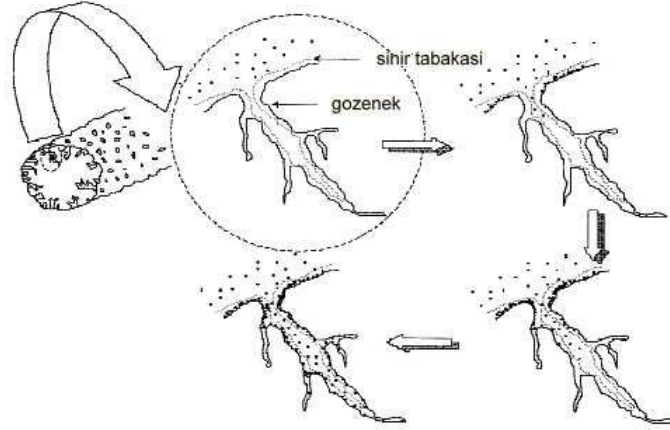
Asidik boyar maddeler katyonik gruplarla iyonik ilişkiler meydana getirebilen, $-SO_3H$, $-SO_3Na$, $-OH$ gibi bir veya birden fazla fonksiyonel grup içeren organik moleküllerdir. Asidik boyalar, özellikle naylonu boyamakta kullanılır ve ‘Nylamin Mavisi’ bunların tipik bir örneğidir. Yapısında $-SO_3H$ grubu bulundurulur.

1.10.3. Azo Boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri, dışında diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo boyarmaddelerini genel olarak; $Ar-N=N-Ar$ şeklinde formüllendirebiliriz. Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir ve haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç

maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesini mümkün kılar. Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis ...azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar(Erdik ve Obalı, 2001).



Şekil 22. Adsorban üzerine boyar madde iyonlarının adsorpsiyonunun örnek diyagramı

1.11. Literatür Özeti

Montmorillonitin ve modifiye formlarının kirlilik kontrolünde kullanımı son yıllarda birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Organik katyonların adsorpsiyonu ile hidrofilik kil yüzeyleri hidrofobik yüzey haline dönüştürülebilir. Yüzeyi bu şekilde modifiye edilmiş olan kil minerallerinin sudaki çözünürlüğü az olan organik molekülleri adsorplama gücü artar. Alkil amonyum tuzları ile iyon değişiminin kil minerallerinin ve killerin organik çözücülerde daha iyi dağılmasını sağladığı bilinmektedir (Bergaya, 2001). Yüzey modifikasyonunda en çok kullanılan organik katyonik maddeler quaterner alkil amonyum bileşikleridir (QAB). QAB nin alkil grubunun içerdiği karbon sayısı arttıkça bileşiğin yüzey aktif karakteri ve bununla modifiye edilen kilin hidrofobik karakteri artar.

Polubesova vd., (2004), oktadesiltrimetil amonyum (ODTMA) ve benzildimetilhekzadesil amonyum (BDMHDA) ile modifiye edilmiş Na-montmorillonit yüzeylerinde yün, ipek ve pamuğun boyanmasında kullanılan antrakinon tipi bir boyar madde olan alizarinat anyonunun adsorpsiyonunu incelediler. Amonyum tuzlarının sulu çözeltide ve kil yüzeyinde miseller oluşturarak boya anyonları ile etkileşmesi sonucunda boya adsorpsiyonunun çıplak yüzeye göre yaklaşık 4 kat arttığını gözlediler. Ancak modifiye edilmemiş adsorban miktarının artması ile boya adsorpsiyonu devamlı arttığı halde modifiye edilmiş adsorbanla yapılan deneyler belli bir adsorban dozajından sonra azaldığını göstermiştir. Bu yüzden maksimum adsorpsiyon için optimum koşulları

belirlemek için kil dozajını ve başlangıç derişimini değiştirerek adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Alizarinat adsorpsiyonun düşük kil ve ODTMA derişimlerinde tamamlandığı halde düşük BDMDHA derişimlerinde tamamlanmadığı görölmüştür.

Ribulswas (2004), dört farklı QAB kullanılarak hazırlanmış modifiye montmorillonitler üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyon sonuçlarını modifiye edilmemiş montmorillonit üzerindeki sonuçlarla karşılaştırmıştır. Modifikasyon için kullanılan amonyum tuzları farklı molekül boyutuna ve karbon sayısına sahip olan tetrametil amonyum klorür (TMA, $C_4H_{12}ClN$), tetradeciltrimetil amonyum bromür (TDMA, $C_{17}H_{38}BrN$), heksadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA, $C_{19}H_{42}BrN$) ve benzildimetilheksadesil amonyum klorür (BDMHDA, $C_{25}H_{46}ClN$) tuzlarıdır. HDTMA ve TDMA ile modifiye edilmiş killerin modifiye edilmemiş olandan daha küçük bir yüzey alanına sahip olduğu görölmüştür. Bu durum organo killerin iyon değişimi sitelerinin çoğunun daha büyük molekül boyutuna sahip QAB katyonları ile doyurulmuş olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında, kil yüzeyindeki hemen hemen tüm gözenekler de yüzey aktif madde molekülleri tarafından bloke edilirler. Diğer taraftan TMA modifiye kilin yüzey alanı ham montmorillonitinkinden daha büyük bulunmuştur. Bu TMA nın hidratasyon derecesinin daha yüksek oluşu yüzünden tabakalar arasındaki porların suyunu kaybetmesi ile açıklanmıştır. X ışınları difraksiyonu (XRD) sonuçları da d_{001} mesafesinin ham kilde QAB modifiye kilden daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu durum, organik katyonların bağlanması ile kilin tabakalar arası boşluklarında hidrofobik bir ortamın yaratılması ile açıklanmıştır. QAB nin alkil zincirinin uzunluğu ve miktarı tabakalar arası boşluğu artan molekül boyutu sırası ile tutarlı olarak şu sıraya göre etkilemiştir; TMA kili <TDMA kili <HDTMA kili < BDMHDA kili. TMA tabakalar arası boşluğu 5.2 Å arttırmıştır ki bu TMA nın 4.9 Å luk boyutu ile tutarlıdır. Kil katyon değişim kapasitesinin (CEC) %50 ve %100 ü kadar QAB ile doyurulduğunda tabaka boşluğu önemli ölçüde artmasına rağmen QAB miktarı %100 den %200 e çıkarıldığında önemli bir etki gözlenmemiştir. Bu sonuç iyon değişimi mekanizmasında iç boşluklara yerleşebilen QAB için etkili olduğunu düşündürmüştür. Metilen mavisinin adsorpsiyonu %100 CEC TMA için 100.9 meq/100 g dan 53.9 meq/100 g ma azalmış %200 CEC TMA da tekrar 68 meq/100 g a yükselmiştir. QAB miktarı %50 CEC den % 200 CEC e arttığında HDTMA nın metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi 76.3 ten 4.3 meq/ 100g ma azalırken TDMA nın ki 51.3 ten 65.2 meq/ 100g ma yükselmiştir. Bütün bu QAB leri MB kapasitesini ham montmorillonite göre azaltmıştır; BDHMDA kilinde ise MB hiç adsorplanmamıştır.

Akçay (2004), Reşadiye bentonitinden hazırladığı tetraetil amonyum kilinde pklorofenol ve p-nitrofenol adsorpsiyonunu incelemiş ve sonuçları Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm eşitliklerini uygulayarak değerlendirmiştir. XRD sonuçları tetraetil amonyum katyonunun kil tabaka mesafesini 4.7 Å arttırdığını gözlemiştir.

Marchowich vd., (2004), heksadesiltrimetil amonyum (HDTMA), benziltrietyl amonyum (BTEA), benziltrimetil amonyum (BTMA) ve MB ile %25, %50 ve %100 CEC oranında doyurulmuş kil üzerinde floridon adsorpsiyon ve desorpsiyonunu incelemiştir. HDTMA ve BTMA kilinin adsorpsiyon kapasitesi birkaç katı artarken BTEA ve MB kilin adsorpsiyon kapasitesinde bir iyileştirme yapmamıştır. Desorpsiyon incelemeleri floridonun organo kil üzerindeki adsorpsiyonunun tersinmez olduğunu göstermiştir.

Lin vd., (2002), tetrametil amonyum bromür (TMAB), heksadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMAB), benziltrietyl amonyum bromür (BTEAB), tetraetil amonyum bromür (TEAB) ve setilpiridinyum bromür (CPB) tuzları kullanılarak modifiye edilmiş organofilik bentonitler üzerinde fenol ve metaklorofenol adsorpsiyonunu incelediler. Yapılan çalışmada beş organo-bentonit içinde BTEAB-bentonitin %80 fenol ve kloro fenol adsorplayarak en iyi performansı gösterdiği tespit edilmiştir. HDTMAB- ve CPB-bentonit klorofenolu iyi adsorpladı ancak fenolü adsorplamadı. TMAB ve TEAB nin adsorpsiyon kapasiteleri %40 tan düşük bulundu. Optimum organo-kil/fenol veya klorofenol oranı 8g/g bulundu. Deneysel veriler Freundlich izotermine uyum gösterdi.

Carrizosa ve diğ., (2001), %50 etanol/su karışımında oktadesil (C_{18})-, heksadesiltrimetil (HDT)- ve dioktadesildimetil (DOD) in SAz ve SWy bentonitleri ile %50 ve %100 CEC lik QAB içeren organofil adsorbanlar hazırladılar. Bu adsorbanlar üzerinde $-COOH$ grubu içeren anyonik dicamba bileşiğinin adsorpsiyon ve desorpsiyonunu incelediler. Yüksek tabaka yüküne sahip SAz bentoniti ile hazırlanan organo-killerin düşük tabaka yüküne sahip SWy bentonitinden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görüldü (%100 CEC lik DOD-kili dışında). Yüksek tabaka yükü ve büyük quaterner amonyum katyonu için L tipi izoterm elde edildi ve düşük tabaka yükü için S tipine doğru şekil değiştirdi. Organo katyonlar arasında tabakalar arası boşluk bulunmasının hidrofobik ve polar etkileşimleri etkileyen önemli bir faktör olduğu düşünüldü. Tabakalar arası uzaklık organik katyonun boyu ve miktarı ile orantılı olarak 17-40 Å arasında değişiklik gösterdi. Desorpsiyon izotermelerinin primer alkil amonyum (C_{18})- ve en büyük quaterner amonyum (DOD) dışında reversibl olduğu görüldü. Deney sonuçları Freundlich izotermine uydu.

Sivernesan vd., (2006), organo bentonit ile asit boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada farklı boya derişimleri, adsorban dozları ve pH'da sulu çözeltiden asit red151 boyasının adsorpsiyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bentonit kili sentetik bazik boyaların uzaklaştırılması için iyi bir adsorbandır. Ancak anyonik asit boyaların uzaklaştırılmasında etkili bir Adsorpsiyon için yüzeyin modifiye edilmesi gerekir. Böylece killin yüzeyi hidrofilikten hidrofobik forma döner. Bu çalışmada XRD ve FTIR analizleri kullanılarak katyonik yüzey aktif maddeler (CDBA ve CP) ile kil modifiye edilmiştir. Yüzey aktif maddelerdeki N atomu üzerindeki pozitif yük alkil ve halka gruplarının varlığıyla stabilize olur ve azota bağlanan farklı gruplar adsorpsiyonu etkiler. Bu çalışmada Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modeline uymaktadır. CDBA-bent ve CP-bent için Adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 357,14 ve 416,6 mg/g olduğu görülmüştür. Ayrıca kinetik çalışmalar adsorpsiyonun ikinci derece hız kinetiğine uyduğunu göstermiştir.

ÖZCAN ve ÖZCAN (2004), asit aktivasyonu yapılmış bentonit ile sulu çözeltiden asit boyalarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kontak zamanı, pH ve sıcaklık parametrelerinde modifiye kil ile asit red 57(AR57) ve asit blue 294 (AB294) boyalarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu boyaların adsorpsiyonu için asidik pH nin uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca FTIR tekniği kullanılarak kilin yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebeye hız kinetiğine adsorpsiyon izoterminin ise Freundlich modeline uyduğu görülmüştür. Çalışmalarda boyaların 1g/L stok çözeltileri kullanılmıştır. AR57 ve AB294 boyalarının 20°C deki adsorplama kapasitelerinin (Q_{max}) sırasıyla 416,3 ve 119,1 mg/g olduğu görülmüştür. Bu çalışmada Adsorpsiyon için maximum adsorplama kapasitesine pH 2'de ulaşılmıştır. Çünkü asidik pH da adsorban ve asidik boyaların pozitif yüklü yüzeyleri arasında güçlü bir elektrostatik çekim oluşmaktadır.

Bu konudaki tekniklerin geliştirilmesinde uzun yıllar çalışmış ve patent hakkını da almış Corrado, (2000), killerin por strüktürünü değiştirmek için yapısına organik veya polimer bir molekül yerleştirdikten sonra bunun uzaklaştırılması ve elde edilen kilin yeniden kristallendirilmesi gerektiğini bu konuları toplu olarak yeniden gözden geçirdiği makalesinde açıkladı. Kullanılan organik materyaller içinde tetrametil amonyum ve tetraetil amonyum katyonları en ön sırada yer almaktadır ve kil yüzeyini değiştirmedeki karşılaştırmalı etkinliği TMA için iyi, TEA için ise mükemmel olarak bildirilmiştir. Montmorillonit gibi (2:1) tipi bir kil minerali olan hektoritin TEA ile modifiye

edilmesinden elde edilen sonuç Őimdiye kadar elde edilmiş olanların en iyisidir. Bu mineralin TEA ile yer değiştiren iyonu Mg^{2+} dur.

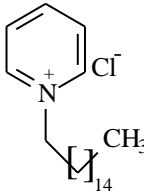
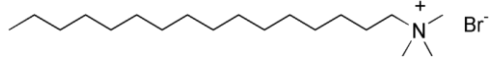
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Kimyasallar

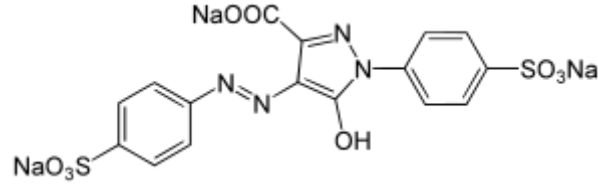
Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit Ordu ilinin Ünye ilçesinden sağlandı. Bentonitin kimyasal bileşimi Tablo 6 (sayfa 48)'da sunulmuştur. Ham bentonitin katyon değiştirme kapasitesinin belirlenmesinde metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 4 \cdot 5H_2O$) (Merck) kullanıldı. Organo kil eldesinde, setil piridinyum klorür(SP) (Sigma, % 99) ve hekzadesiltrimetil amonyum bromür(HDTMAB) (Fluka Chemika) kullanıldı. Ham kil ve organokiller tarafından gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan gıda boyası Tartrazin Çağdaş kimyadan temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışması sırasında, pH ayarlama NaOH (Merck % 99) ve HCl (Merck % 37), iyon şiddetinin belirlenmesinde NaCl (Merck % 99) kullanıldı.

2.1.1. Setil piridinyum klorür(SP) ve Hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMAB) yüzey aktif maddeleri

Tablo 5. Çalışmada Kullanılan Yüzey Aktif Maddeler ve Özellikleri (URL-5)

Yüzey Aktif Madde	Setil piridinyum klorür(SP)	Hekzadesiltrimetil amonyum bromür(HDTMAB)
Molekül Yapısı		
Molekül Formülü	$(C_{21}H_{38}NCl)$	$(C_{19}H_{42}BrN)$
Molekül Ağırlığı	339,99g/mol	364,45g/mol
Kullanım Alanları	Diş macunu, gargara, pastiller, boğaz spreyleri ve burun spreylерinde kullanılan katyonik bir kuaterner amonyum bileşimidir.	Şampuan, kozmetik ve birçok ev temizlik ürünlerinde kullanılan bakteri ve mantarlara karşı etkili bir antiseptik ajandır.

2.1.2. Tartrazin:



Şekil 23. Tartrazin gıda boyarmaddesinin molekül yapısı

Tartrazin(E102) bir azo boyasıdır. Molekül formülü $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ ve molekül ağırlığı 534,3 g/mol 'dür.

Benzoatlarla kombinasyonları (E210-215) sonucunda tartrazin, çocuklarda ADHD sendromu (hiperaktivite) vakalarının büyük bir yüzdesini oluşturur. Tartrazinin tüketimini takiben astım benzeri belirtiler gözlenmiştir.

Tartrazin şekerlemeler, pamuk şeker, meşrubat, enerji içecekleri, hazır pudingler, aromalı mısır cipsi, krema tozu, çorbalar, soslar, toz içecekler, dondurma, sakız, reçel gibi gıda ürünleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Sabun, kozmetik, şampuan ve saç ürünleri, nemlendiriciler, boya kalemleri gibi gıda dışı ürünlerde de kullanılabilir. Ayrıca vitaminlerde, tıbbi kapsüllerde de kullanılabilir (URL-5).

2.2. Organokil ve Organokil-boya Kompozitlerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

XRD	Rigaku Minilex II
Termik Analiz Cihazı (TGA ve DSC)	PRIS Diamond
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/VIS Spektrofotometresi	Perkin Elmer Lambda 35
Su Banyosu	WiseBath
Elek	Filtra FT-200M
pH Metre	Thermo
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph
Hassas Terazi	And Gr-200

2.3. Deneyler

2.3.1. Ham Bentonitin Hazırlanması

Ünye/Ordu yöresinden sağlanan ham bentonitten 50 gram alınarak, öğütüldükten sonra 1:10 kil/su oranında saf su ile birkaç defa yıkanarak, suda çözünebilir safsızlıklarla birlikte kil içerisindeki bazı katı parçacıklar ortamdaki uzaklaştırıldı ve kil süspansiyonu 48 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 72 saat boyunca dinlendirildi. Üstte kalan sıvı kısım dekantasyonla ayrıldıktan sonra ele geçen katı kısım 105 °C’de kurutuldu. Ardından bu katı numune öğütülerek, 75-150 µm gözenek büyüklüğüne sahip olacak şekilde eleme işlemine tabi tutuldu ve deneylerde kullanılmak üzere kapalı tüplerde saklandı.

2.3.2. Katyon Değişirme Kapasitesinin Bulunması

Ünye bentonitin katyon değişirme kapasitesi metilen mavisi ile etkileştirilerek belirlendi (Taylor, 1985). 1 g metilen mavisi 1:1 saf suda çözülerek stok çözelti hazırlandı. Polietilen bir balon jodede 20 cm³ saf su içerisinde bulunan 105 °C’de kurutulmuş ve 75-150 µm aralığında elenmiş 0,30 g bentonit üzerine boya çözeltisi büret yardımı ile damla damla eklendi. Süspansiyon yaklaşık 1 saat bekletildi. İlave edilen boya çözeltisi absorlanmayıncaya kadar işleme devam edildi. Ardından boya-kil süspansiyonu santrifüj edildi ve adsorplanmamış boya çözeltisi kilden ayrılarak bir balon jodede toplandı. Ayrıca kil üzerindeki aşırı boya saf su ile yıkanarak aynı balon jodaye alındı. Toplanan boya çözeltisinin absorbansı UV-Görünür spektrofotometresinden okundu ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla aşağıdaki eşitlikten çözelti miktarına geçildi.

$$\text{KDK (meşd./100 g kil)} = \text{Adsorplanan metilen mavisinin derişimi (normalite)} \times \text{adsorplanan metilen mavisinin hacmi (mL)} \times \text{metilen mavisinin mili eşdeğer ağırlığı} \times 100 / \text{kilin kütlesi}$$

2.3.3. Setil piridinyum (SP)-bentonitin ve Hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMAB)-bentonitin Hazırlanması

105 °C’de kurutulmuş ve 75-150 µm aralığında elenmiş Ca-montmorillonit ana bileşenli Ünye bentonitin suyla hazırlanan % 3’lük süspansiyonları 72 saat karıştırılarak kil numuneleri şişirildi Bu karışımlara setil piridinyum klorürün 1/1 oranında su/izopropil alkolde hazırlanan % 3’lük çözeltisinden 100 mL ilave edildi (Prospisil, v.d., 2001). Elde

edilen karışımlar oda sıcaklığında 24 saatlik karıştırılmadan sonra süzüldü ve çökelekler saf su ile iyice yıkandı. Aşırı organik katyon uzaklaştırılmış SP-bentonit 60 °C’de kurutuldu, öğütüldü, 75-150 µm aralığında elendi ve adsorpsiyon işlemleri ve spektroskopik ölçümler için renkli şişelerde saklandı.

Yukarıdaki işlemin aynısı setil piridinyum yerine HDTMAB kullanılarak, HDTMAB-bentonitin sentezlenmesi içinde yapıldı.

2.3.4. SP-bentonit-Tartrazin ve HDTMAB-bentonit-Tartrazin Kompozitlerinin Sentezlenmesi

Tüm çalışmalarda kullanılmak üzere $1,0 \times 10^{-3}$ M ’lık stok Tartrazin çözeltisi hazırlandı. 60 °C’de kurutulmuş ve 75-150 µm aralığında elenmiş SP-bentonitten 0,10 g tartılarak folkon tüpüne konuldu. $1,0 \times 10^{-3}$ M ’lık stok çözeltiden seyreltme işlemiyle hazırlanan $1,0 \times 10^{-4}$ M, 10 mL boya çözeltisi folkon tüpüne ilave edildi. Karışım termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 25 °C ‘de 250 rpm hızda 1 saat çalkalandı. Süspansiyon, 6000 rpm’de santrifüjlendi. Berrak süzüntü katı üründen ayrıldı ve elde edilen katı ürün etüvde 60 °C’de, 72 saat kurutuldu. Elde edilen ürün öğütüldü, 75-150 µm aralığında elendi. Bu katı ürün, XRD, FTIR, TG/DTA teknikleri yardımıyla yapıları aydınlatılmak üzere saklandı.

HDTMAB-bentonit-Tartrazin kompozitinin sentezlenmesinde de aynı işlemler tekrarlandı. Sadece farklı olarak, su banyosunda 2 saat çalkalandı.

2.3.5. Çeşitli Konsantrasyonlarda Hazırlanan Tartrazin Çözeltilerinin SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit Tarafından Adsorplanması

$1,0 \times 10^{-3}$ M ’lık stok Tartrazin çözeltisinden seyreltme işlemiyle konsantrasyonu $3,0 \times 10^{-5}$ M ile $1,30 \times 10^{-4}$ M aralığında hazırlanan çözeltilerden 10’ar mL alınarak folkon tüplerine konuldu, sonra bu çözeltilerin her birine 60 °C’de kurutulmuş 75-150 µm aralığında elenmiş 0,10 g SP-bentonit ilave edildi. Tüpler termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 25 °C ‘de 250rpm hızda 1 saat çalkalandı. Süspansiyonlar, 6000 rpm’de 1 dk. santrifüjlendi. Süzüntüdeki boya miktarı 426,5 nm dalga boyunda (Shahir vd., 2011) UV-vis spektrofotometresinde elde edilen absorbans ölçümlerinden faydalanılarak belirlendi. Bunun için SP-bentonit ile muamele edilmiş farklı konsantrasyonlarda Tartrazin çözeltileri hazırlandı ve çözeltilerin UV-vis spektrofotometresi ile ölçülen absorbans değerlerinden

yararlanılarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Bu eğriden adsorplanmayan Tartrazin miktarı hesaplandı. Bu hesaplamada aşağıdaki eşitlikten yararlanıldı.

$$q_e=(C_0-C_e)V/w$$

Bu eşitlikte q_e , adsorbent tarafından adsorplanan boya miktarını(mg/g) ; C_0 ve C_e , sırasıyla giriş ve denge boya konsantrasyonunu(mg/L) ; V , çözelti hacmini(mL) ; w , kullanılan adsorbentin kütlesini(g) ifade etmektedir.

HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin adsorpsiyonu içinde yukarıdaki işlemler sırasıyla yapıldı. Sadece farklı olarak, su banyosundaki çalkalama işlemi 2saat yapıldı.

2.3.6. SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine Kil Miktarının Etkisi

0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08 – 0,10 – 0,20 ve 0,50 g 60 °C’de kurutulmuş 75-150 µm aralığında elenmiş SP-bentonit örnekleri üzerine belirli konsantrasyonda ($1,0 \times 10^{-4}M$) alınan Tartrazin çözeltileri ilave edildi. Süspansiyonlar, termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm’de oda sıcaklığında 1 saat çalkalandı ve 6000 rpm’de 1 dk. santrifüjlendi. Süzüntüdeki boya miktarı çözelti konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbanların ölçülmesiyle belirlendi.

HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna kil miktarı etkisinde yukarıdaki işlemler tekrarlandı. Sadece farklı olarak, su banyosundaki çalkalama işlemi 2 saat yapıldı.

2.3.7. SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine pH’ın Etkisi

75-150 µm aralığında elenmiş SP-bentonitin 0,10 g’lık örnekleri 15 mL’lik folkon tüplerine alındı. Her bir örneğe belirli konsantrasyonda ($1,0 \times 10^{-4}M$) 10 mL ve pH 2, 4, 6, 8, 10, 12 olacak şekilde Tartrazin çözeltileri hazırlandı. Süspansiyonlar, termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm’de oda sıcaklığında 1 saat çalkalandı ve 6000 rpm’de 1 dk. santrifüjlendi. Berrak süzüntü katı fazdan ayrıldı. Süzüntüde kalan Tartrazin miktarı, çözelti konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbanlar ölçülerek bulundu.

HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna pH ‘ın etkisi incelenirken yukarıdaki işlemler tekrarlandı, sadece farklı olarak çalkalama işlemi 2 saat yapıldı.

2.3.8. SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine İyon Şiddetinin Etkisi

75-150 µm aralığında elenmiş SP-bentonitin 0,10 g'lık örnekleri 15 mL'lik folkon tüplerine alındı. Her bir örneğe belirli konsantrasyonda ($1,0 \times 10^{-4} M$) 10 mL Tartrazin çözeltisi ilave edildi ve ortamın tuz miktarı (NaCl) 0,1-1,0 M arasında olacak şekilde ayarlandı. Süspansiyonlar, termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm'de oda sıcaklığında 1 saat çalkalandı ve 6000 rpm'de 1 dk. santrifüjlendi. Berrak süzüntü katı fazdan ayrıldı. Süzüntüde kalan Tartrazin miktarı, çözelti konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbanslar ölçülerek bulundu.

HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi incelenirken yukarıdaki işlemler tekrarlandı. Sadece farklı olarak su banyosunda 2 saat çalkalandı.

2.3.9. SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Yukarıda verilen konsantrasyon aralığındaki (2.3.5.) çözeltilerin her biri 25, 35, 45, 55 °C sıcaklık değerlerinde 0,1 g SP-bentonit ile termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm'de 1 saat çalkalandı. Süspansiyonlar, 6000 rpm'de 1 dk. santrifüjlendikten sonra süzüntüdeki boya miktarı UV-vis spektrofotometresi ile absorbans ölçümlerinden faydalanılarak belirlendi. Bu belirlenen boya miktarları kullanılarak Adsorpsiyon izoterm modelleri ve termodinamik veriler bulundu.

Aynı işlemler HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenirken de yapıldı. Sadece farklı olarak, su banyosundaki çalkalama işlemi 2saat yapıldı.

2.3.10. SP-bentonit, SP-bentonit-Tartrazin ve HDTMAB-bentonit, HDTMAB-bentonit-Tartrazin Kompozitlerinin Karakterizasyonu

Ham, modifiye edilmiş ve boya ile etkileştirilmiş kompozit numunelerinin x-ışını toz kırınım desenleri Rigaku Minilex II cihazı ($\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ dalga boylu Cu $K\alpha/40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ yöntemi) kullanılarak elde edildi ve oda sıcaklığında alınan bu kırınım desenleri standart numunelerle karşılaştırılarak kimlik tespiti yapıldı. Bragg eşitliği uyarınca ölçülen ham, modifiye edilmiş ve boya ile etkileştirilmiş kompozitlerin kırınım desenlerine karşılık

gelen d uzaklıkları karşılaştırılarak kil ve kil minerallerinde meydana gelen değişimler yorumlandı.

Ham bentonit ve sentezlenen komplekslerin termal analiz eğrileri 10 °C/dak ısıtma hızında, 5-10 mg numune Pt kroze içerisinde konularak hava atmosferinde, 20-1000 °C aralığında sinterleşmiş α -Al₂O₃ referansına karşı kaydedildi ve sentezlenen komplekslerin termal kararlılıkları karşılaştırıldı. Ayrıca termal analiz eğrileri yardımıyla sentezlenen komplekslerin kil iç tabakasına hangi mekanizmayla girmiş olabileceği de yorumlandı.

Bentonit ve sentezlenen maddelerin IR spektrumları 4000-200 cm⁻¹ aralığında kaydedildi ve analiz için karakteristik fonksiyonel grupların pikleri değerlendirildi.

Adsorpsiyon işlemlerinde adsorplanan madde miktarlarını belirlemek için 200-800 nm aralığında farklı konsantrasyonlardaki boyarmadde çözeltilerinin absorpsiyon spektrum verileri kaydedildi ve ışığın madde ile etkileşimini gösteren Lambert-Beer eşitliğinden faydalanılarak elde edilen absorbans değerlerinden kalibrasyon grafiği çizildi. Referans alınan Lambert-Beer eşitliği verilmiştir: $A = \log I_0 / I = \epsilon \cdot b \cdot c$

Bu eşitlikte; A; absorbans, I₀; numune üzerine gelen ışığın şiddeti, I; numuneyi terk eden ışığın şiddeti, ϵ ; molar absorptivite katsayısı (L/mol.cm), b; numune kabının kalınlığı(cm), c; konsantrasyon(mol/L)' dur. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden boyar maddenin SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit ile etkileştirilmesinden sonra çözeltide geriye kalan boya miktarı hesaplandı ($q_e = (C_0 - C_e)V/w$). Bu belirlenen boya miktarları kullanılarak adsorpsiyon izotermi, uygun izoterm modelleri, termodinamik ve kinetik veriler bulundu.

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında, Ünye Bentonit ile katyonik yüzey aktif maddeler olan setil piridinyum(SP) ve hegzadesiltrimetil amonyum (HDTMAB) etkileştirilerek organokiller sentezlendi. Sentezlenen organokiller, anyonik bir gıda boyası olan Tartrazin ile etkileştirildi. Bu etkileşmeler sonucunda SP-bentonit, HDTMAB-bentonit, SP-bentonit-Tartrazin ve HDTMAB-bentonit-Tartrazin kompozitleri sentezlenmiş ve bu kompozitlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

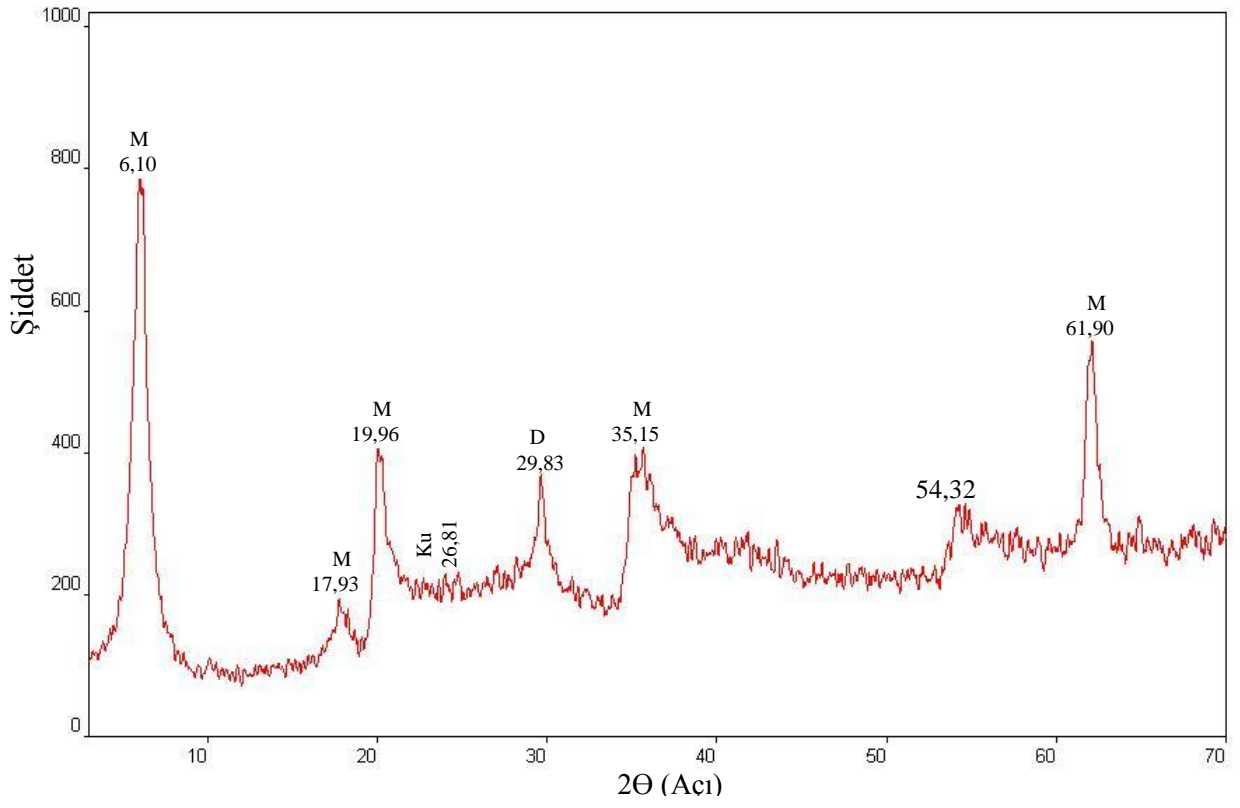
Sentezlenen bu farklı kompozitlerin yapısal özellikleri XRD, termal analiz(TGA/DTA), FTIR ve UV-vis spektroskopik teknikler yardımıyla aydınlatılmıştır. Bunlara ilaveten organokiller tarafından Tartrazin adsorpsiyonuna ait izoterm eğrileri, adsorpsiyonu etkileyen faktörler, adsorpsiyonun kinetik ve termodinamik verileri elde edilmiştir.

Tablo 6. Ünye bentonitin kimyasal bileşimi

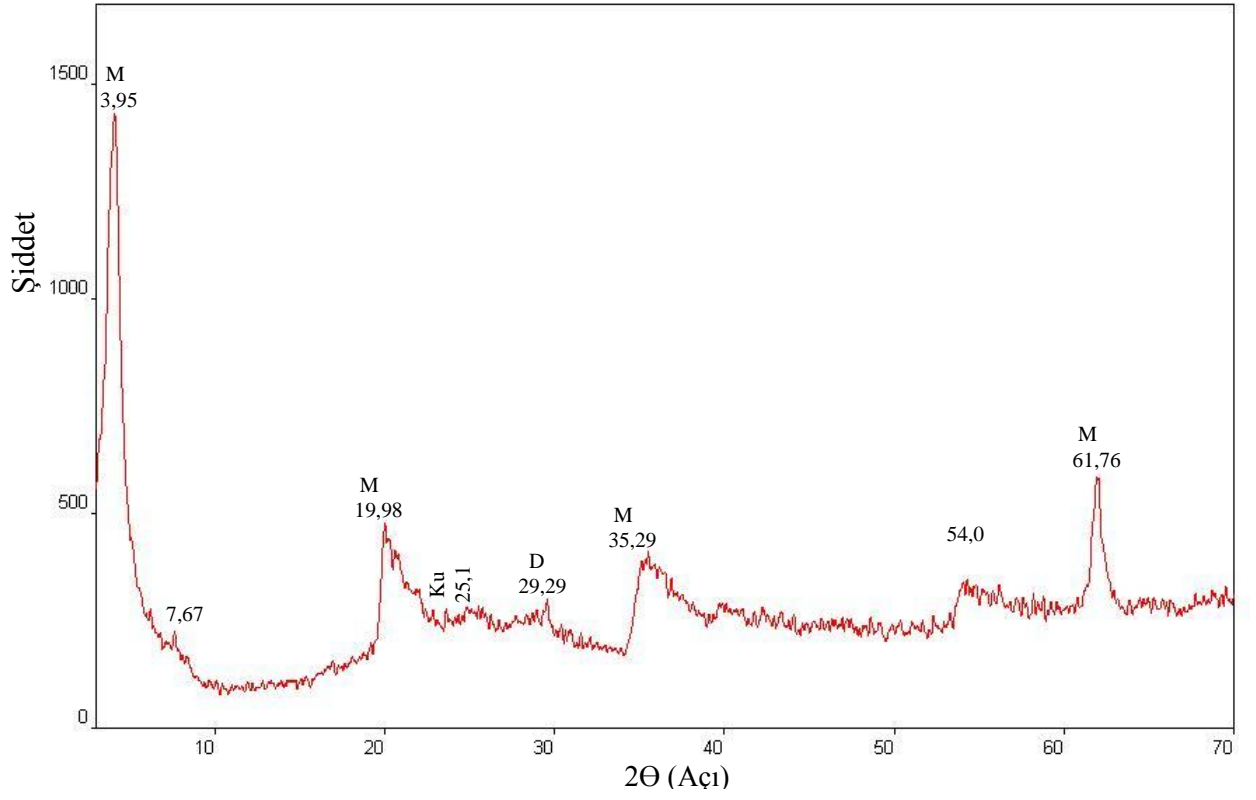
SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
62,70	20,10	2,16	2,29	3,64	0,27	2,53

Tablo 7. Ünye bentonitin x-ışınları toz kırınım verileri

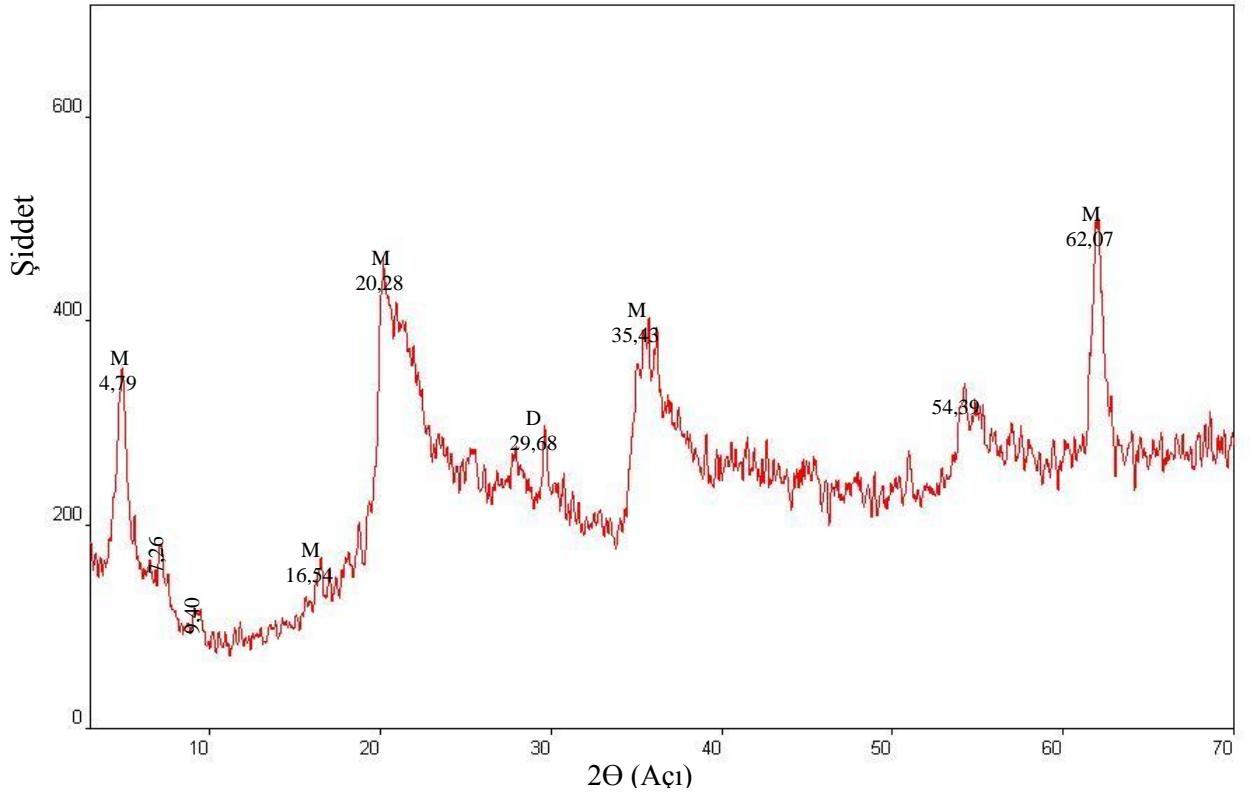
Madde	Kırınım	2θ(açı)
(Ünye)Bentonit	001	6,10
	003	17,93
	020-110	19,96
	Kuartz	26,81
	Dolomit	29,83
	130-200	35,15
	060	61,90



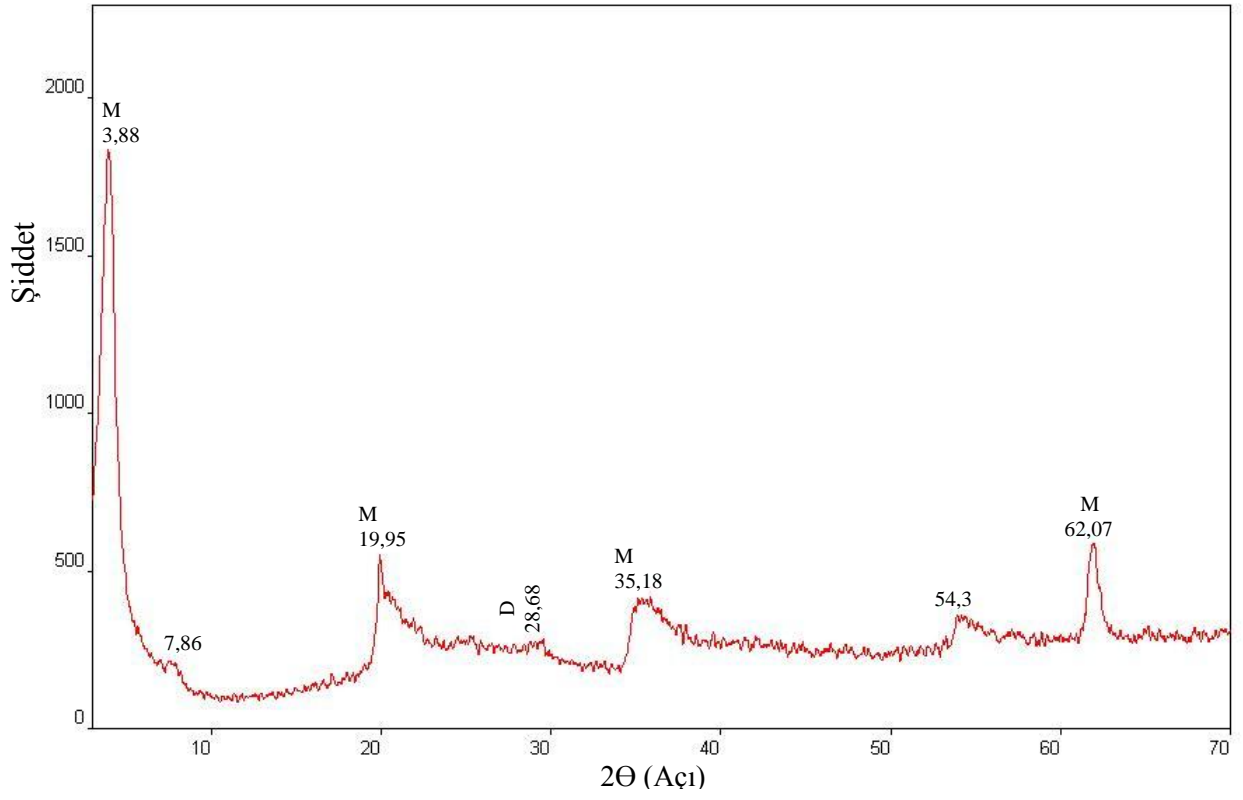
Şekil 24. Ünye Bentonitin x-ışınları spektrumu



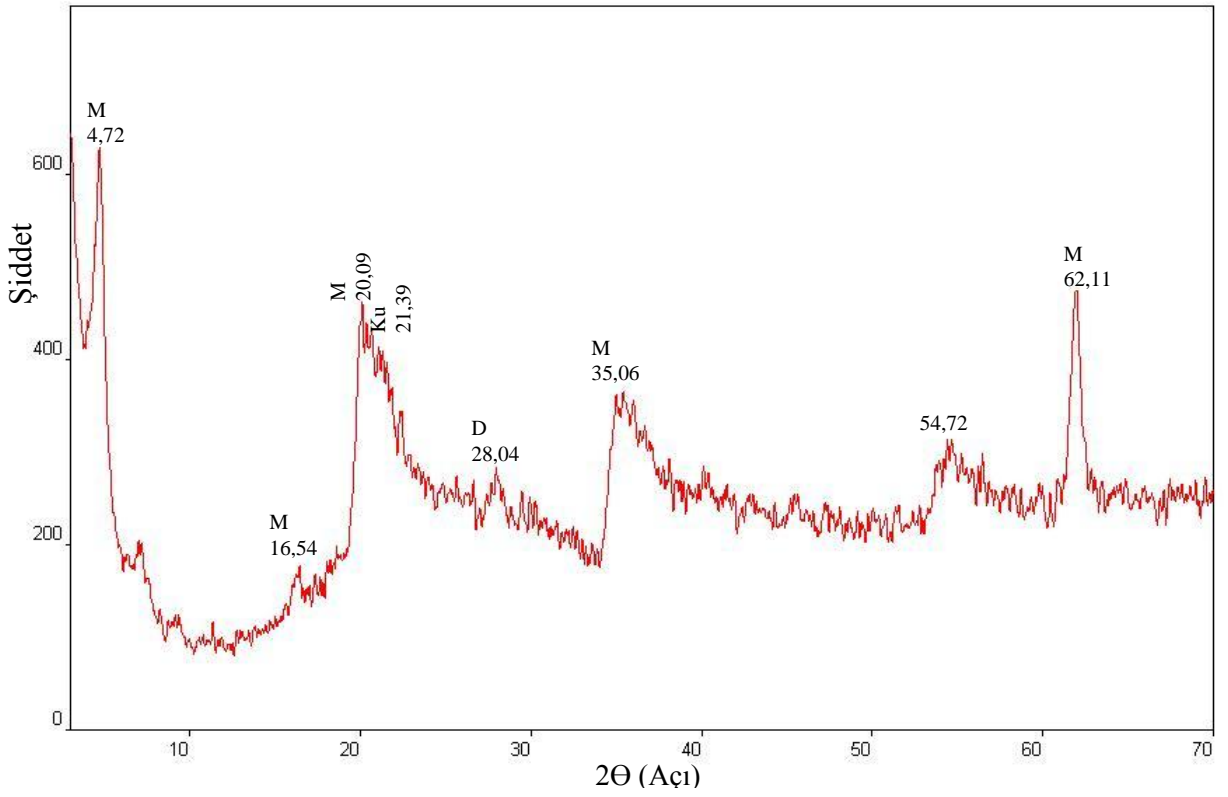
Şekil 25. SP-bentonitin x-ışınları spektrumu



Şekil 26. HDTMAB-bentonitin x-ışınları spektrumu



Şekil 27. SP-bentonit-Tartrazin kompozitinin x-ışınları spektrumu



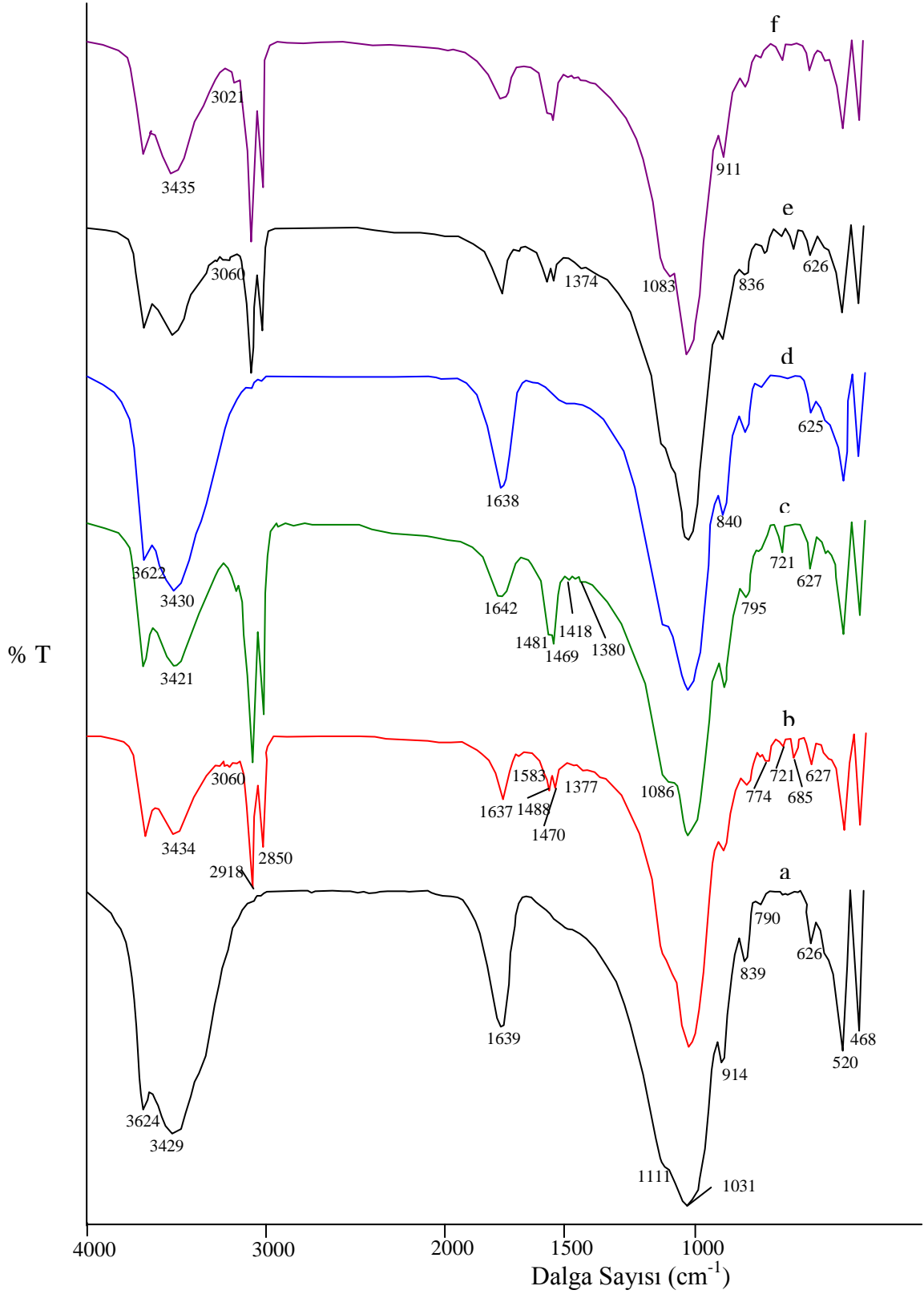
Şekil 28. HDTMAB-bentonit-Tartrazin kompozitinin x-ışınları spektrumu

Tablo 8. Ünye bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bandları

Dalga Sayısı(cm^{-1})	Titreşim türü
3624	AlAlOH OH gerilmesi
3429	H-O-H hidrojen bağlı su gerilmesi
1639	Suyun OH eğilme
1111	Si-O gerilmesi
1031	Si-O-Si gerilmesi
914	AlAlOH eğilme
839	MgAlOH eğilme
790	Si-O gerilmesi(kuartz)
698	Si-O gerilmesi(dolomit)
520	Al-O-Si gerilmesi

Tablo 9. SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit komplekslerinin IR spektrumuna ait titreşim bantları

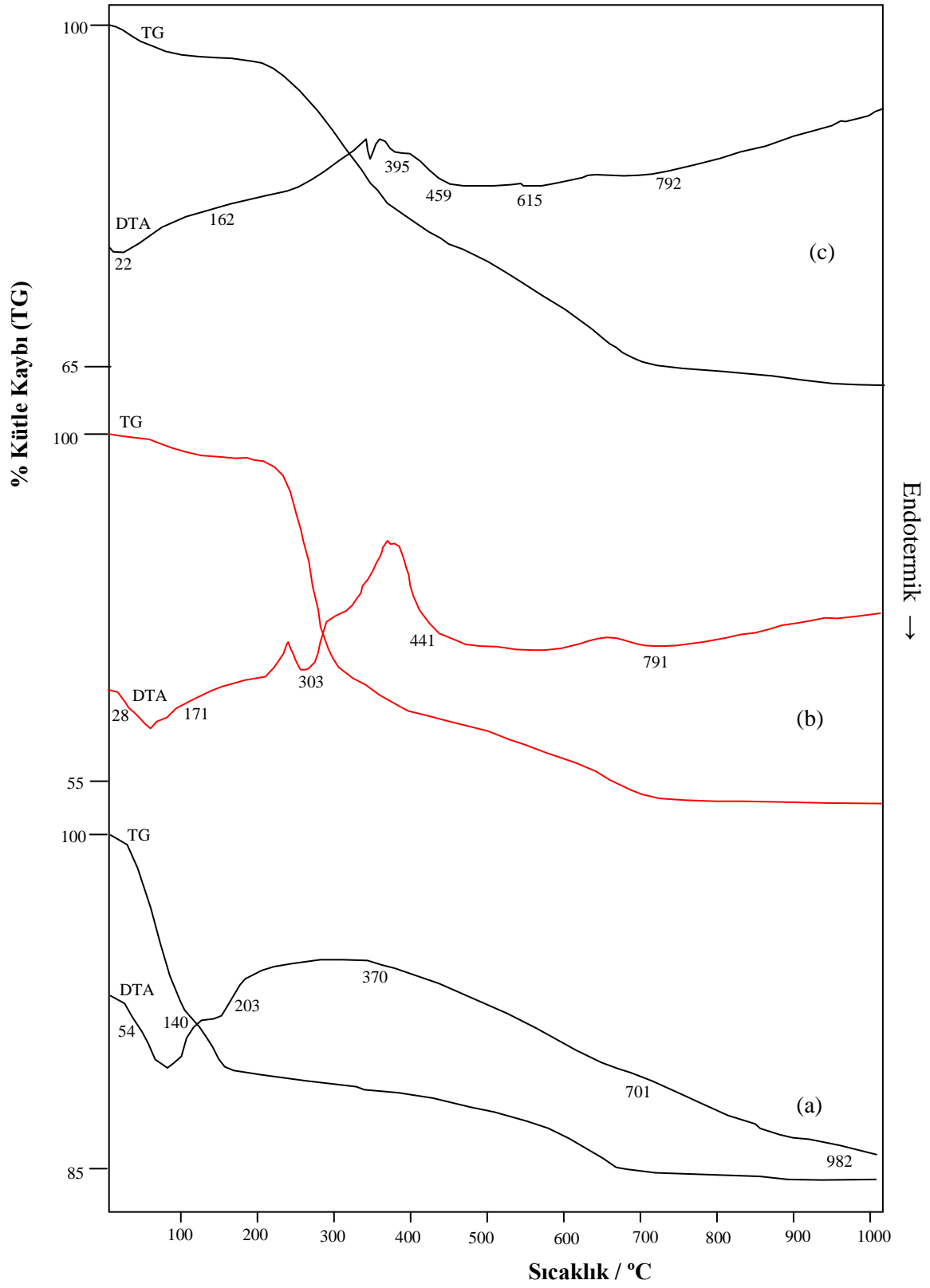
Maddeler	Dalga Sayısı(cm^{-1})	Titreşim türü
SP-bentonit	3060	Aromatik C-H gerilmesi
	2918	Alifatik C-H gerilmesi
	2850	(Alkil grubuna ait) C-H gerilmesi
	1583	C=C gerilmesi (halka titreşimleri)
	1488, 1470	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
HDTMAB-bentonit	2960, 2918	Alifatik C-H gerilmesi
	2850	(Alkil grubuna ait) C-H gerilmesi
	1481, 1469	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi



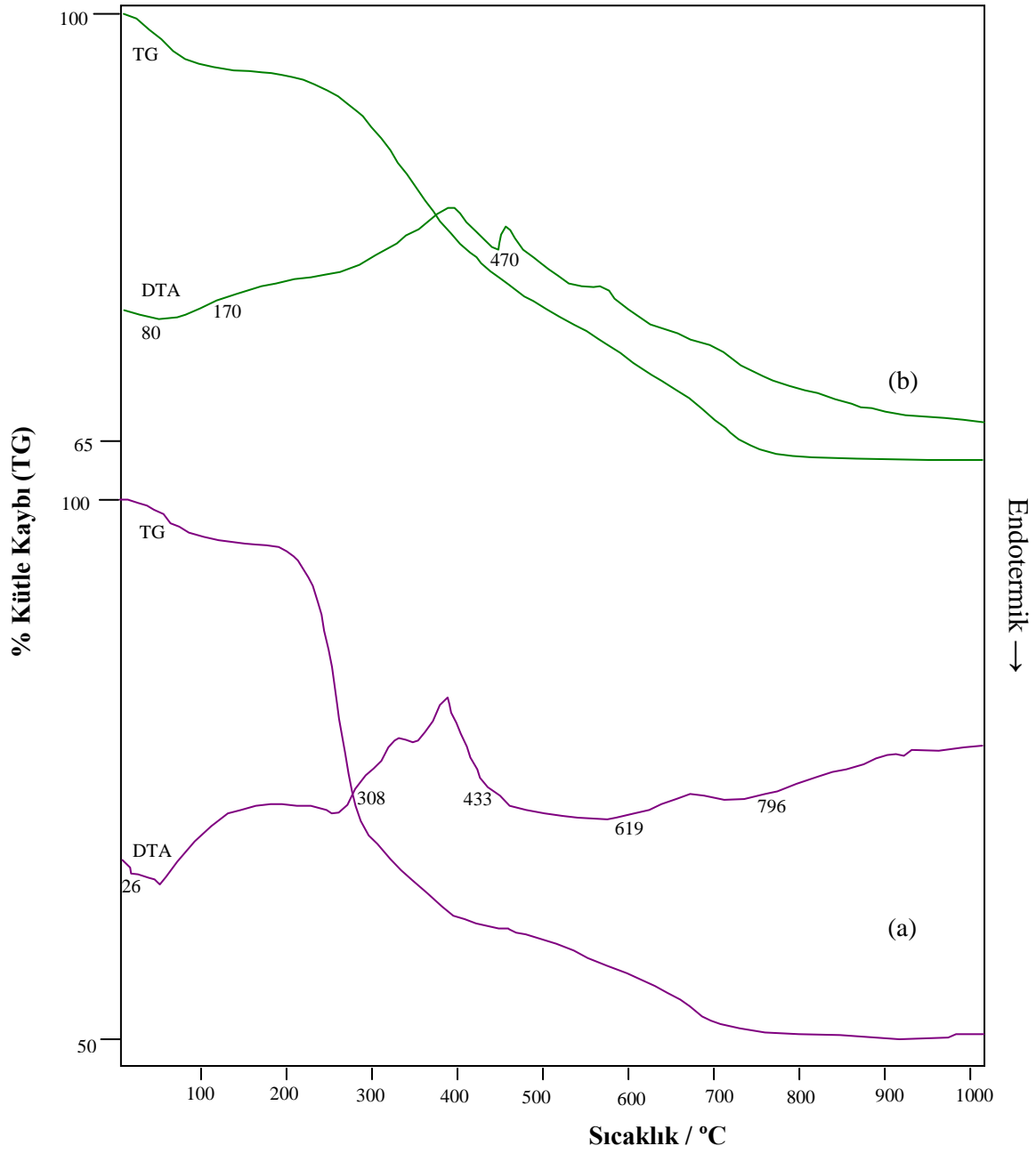
Şekil 29. a.) Ünye bentonitin b.) SP-bentonitin c.) HDTMAB-bentonitin d.) Ünye bentonit-Tartrazin e.) SP-bentonit-Tartrazin kompleksinin f.)HDTMAB-bentonit-Tartrazin kompleksinin IR spektrumları

Tablo 10. Ünye bentonitin, HDTMAB-bentonitin, SP-bentonitin, HDTMAB-bentonit-Tartrazin ve SP-bentonit-Tartrazin komplekslerinin termal analiz verileri

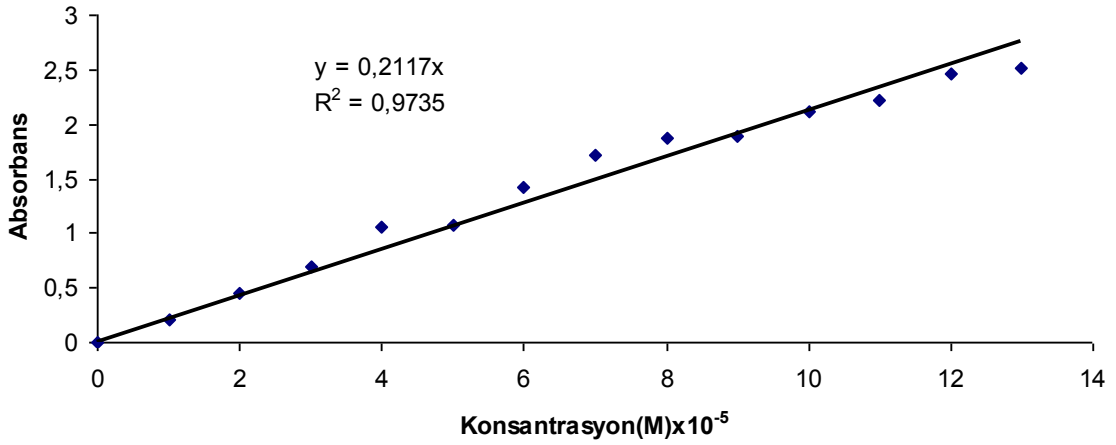
Maddeler	Sıcaklık Aralığı(°C)	Kütle Kaybı (%)	Toplam Kütle Kaybı(%)
Ünye Bentonit	20-160	8,1	15,6
	160-300	3,1	
	300-440	0,6	
	440-800	3,8	
HDTMAB-bentonit	20-160	2,6	45,7
	160-300	25	
	300-440	7,7	
	440-800	10,4	
SP-bentonit	20-160	3,2	33,1
	160-300	4,1	
	300-440	11,9	
	440-800	13,9	
HDTMAB-bentonit-Tartrazin kompoziti	20-160	3,9	49,4
	160-300	25,5	
	300-440	10	
	440-800	10	
SP-bentonit-Tartrazin kompoziti	20-160	4,4	36,3
	160-300	4,2	
	300-440	13	
	440-800	14,7	



Şekil 30. a)Ünye bentonitin, b.) HDTMAB-bentonit, c.) SP-bentonit komplekslerinin termal analiz eğrileri



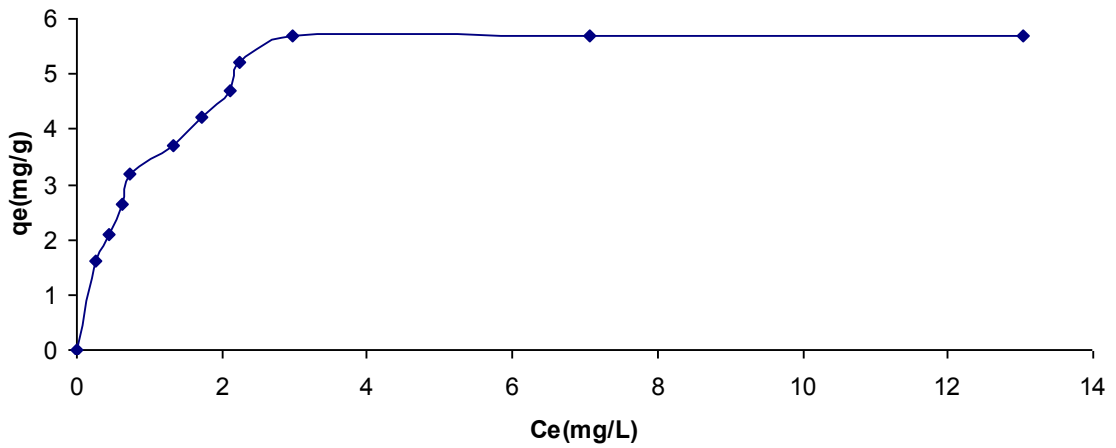
Şekil 31. a) HDTMAB-bentonit-Tartrazin ve b.) SP-bentonit-Tartrazin komplekslerinin termal analiz eğrileri



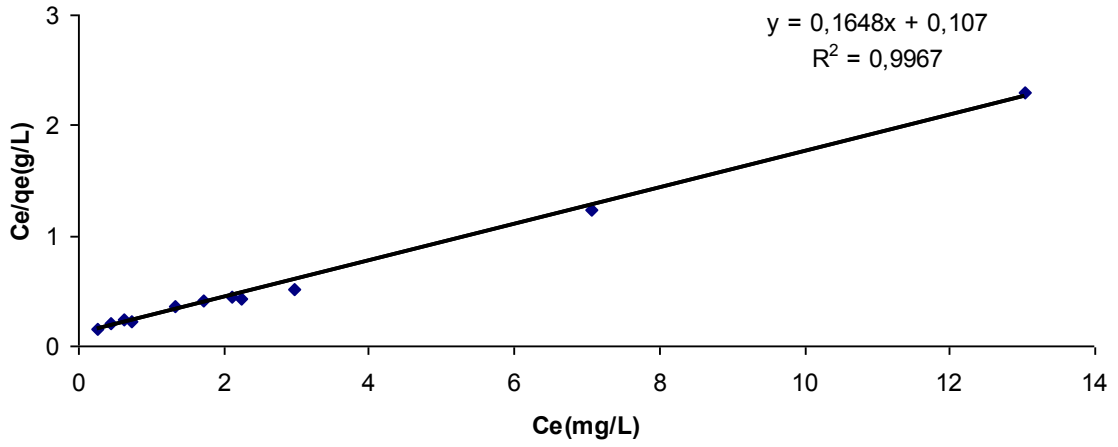
Şekil 32. ($1 \times 10^{-5} \text{M} - 1,3 \times 10^{-4} \text{M}$) Tartrazin çözeltilerinin absorpsiyon (görünür bölgede) kalibrasyon grafiği

Tablo 11. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait veriler

C_0 (M)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
3×10^{-5}	0,26	1,62	-1,35	0,48
4×10^{-5}	0,45	2,1	-0,798	0,742
5×10^{-5}	0,63	2,65	-0,462	0,975
6×10^{-5}	0,73	3,2	-0,315	1,163
7×10^{-5}	1,32	3,7	0,278	1,308
8×10^{-5}	1,73	4,2	0,548	1,435
9×10^{-5}	2,1	4,7	0,742	1,547
1×10^{-4}	2,25	5,2	0,811	1,648
$1,1 \times 10^{-4}$	2,96	5,7	1,085	1,74
$1,2 \times 10^{-4}$	7,06	5,7	1,95	1,74
$1,3 \times 10^{-4}$	13,04	5,7	2,57	1,74



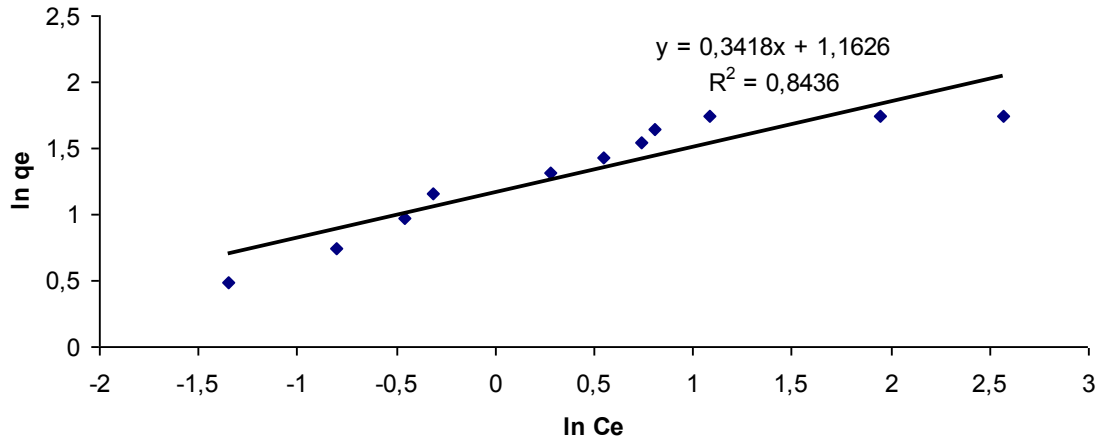
Şekil 33. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden denge adsorpsiyon izotermi



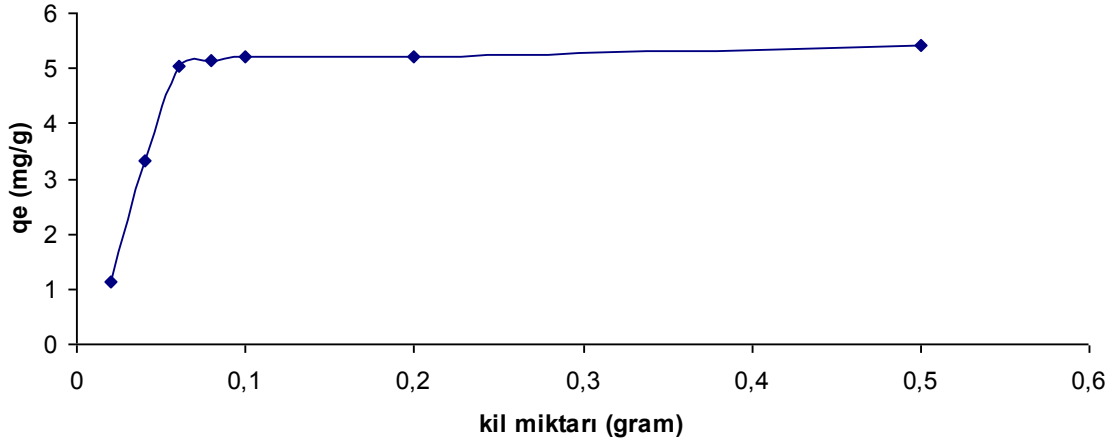
Şekil 34. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Langmuir izotermi

Tablo 12. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Langmuir izoterm sabitleri

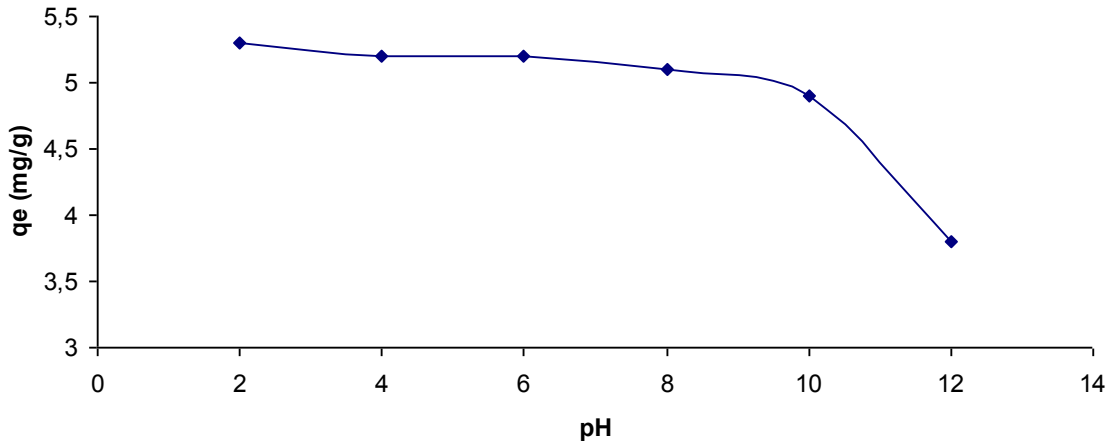
T(°C)	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)
25	0,9967	6,07	0,65
35	0,8619	8,68	2,31
45	0,7211	11,71	3,80
55	0,8963	7,99	1,50



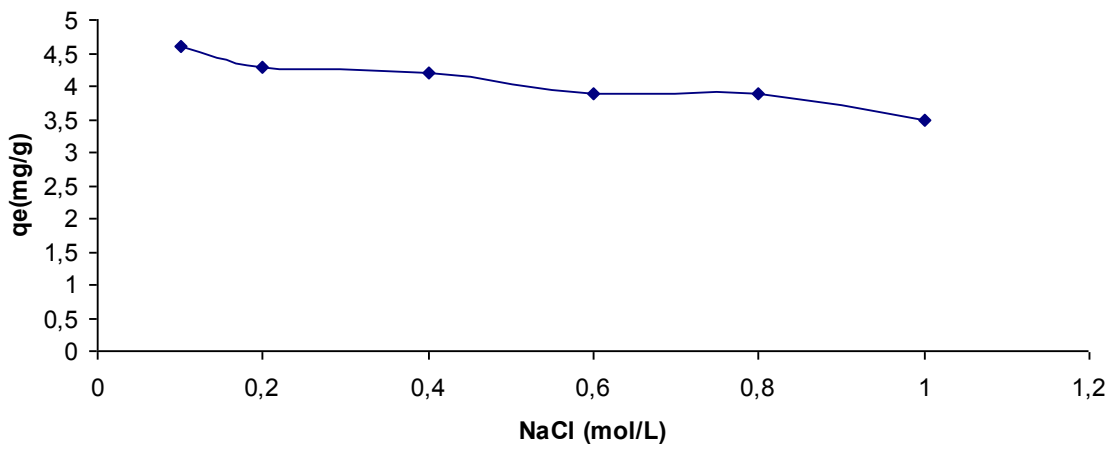
Şekil 35. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi



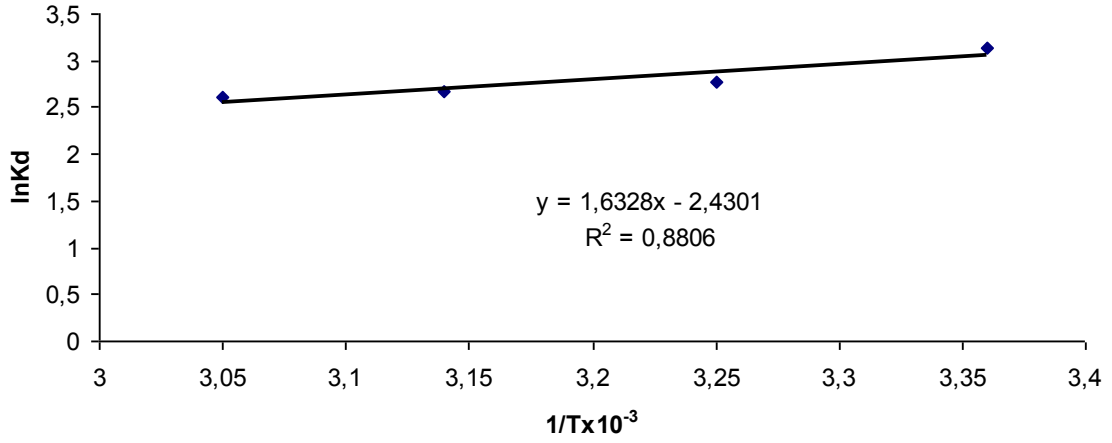
Şekil 36. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna kil miktarının etkisi



Şekil 37. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna pH ın etkisi



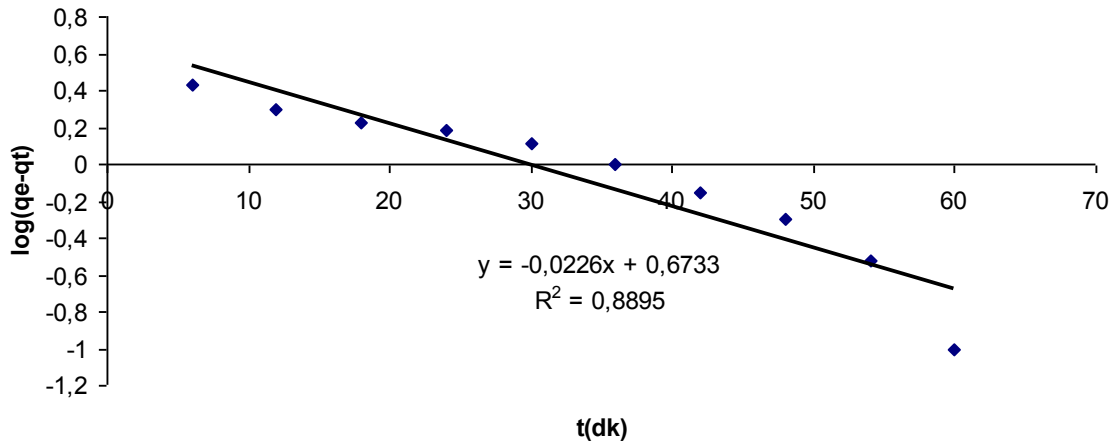
Şekil 38. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi



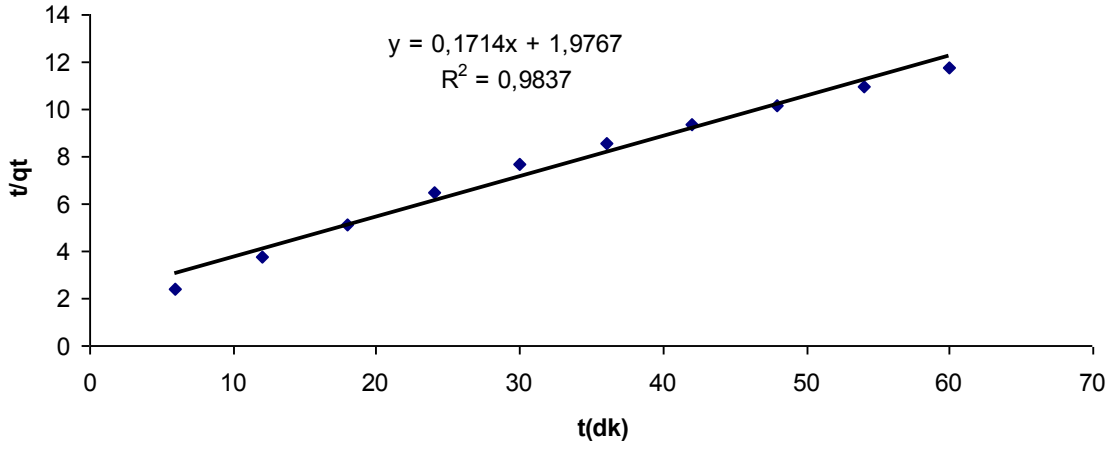
Şekil 39. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonunda dağılım katsayısının sıcaklığa bağlılığı

Tablo 13. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)				ΔG (J/mol)			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
- 13,575	26,06	22,99	22,25	21,58	- 7783,5	- 7096,6	- 7088,8	- 7093,4



Şekil 40. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği



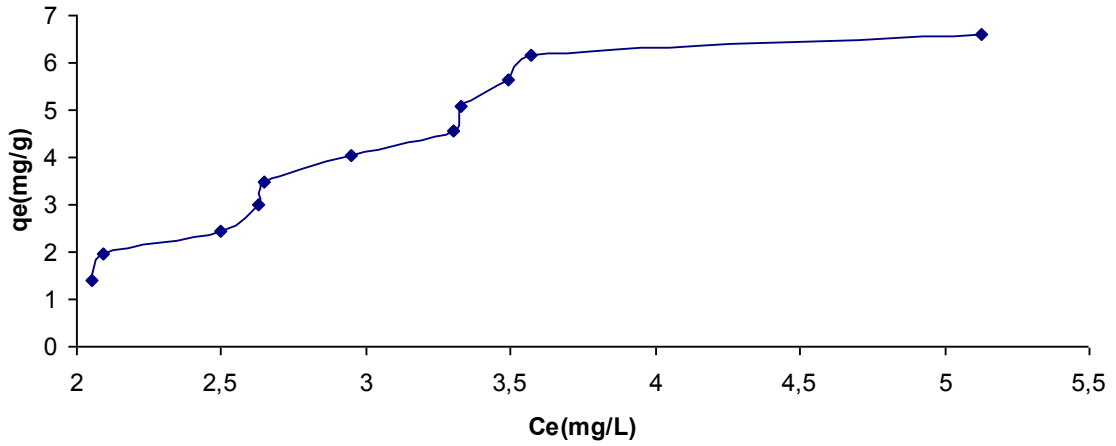
Şekil 41. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği

Tablo 14. SP-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait kinetik veriler

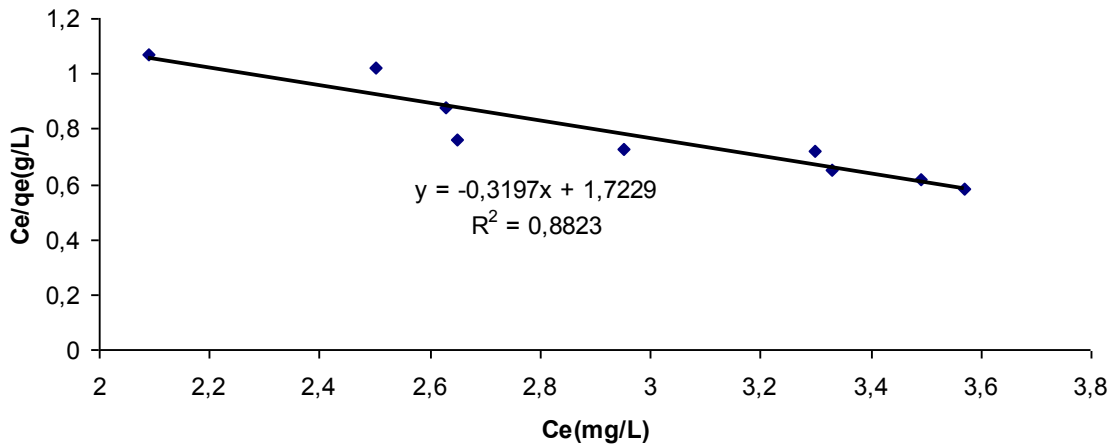
Kinetik Model	R^2	q_e (mg/g)	k (dk ⁻¹)
Yalancı birinci derece	0,8895	4,71	0,052
Yalancı ikinci derece	0,9837	5,83	0,0148

Tablo 15. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait veriler

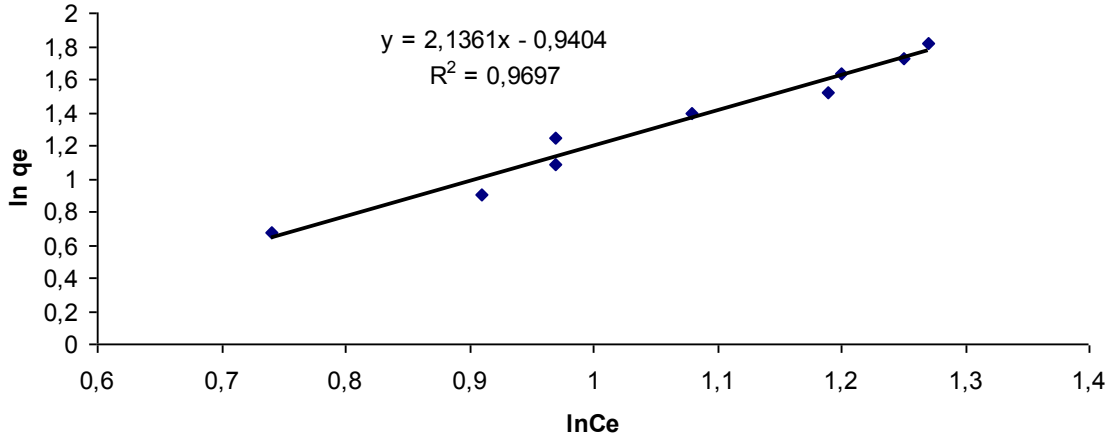
C_0 (M)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
3×10^{-5}	2,05	1,42	0,72	0,35
4×10^{-5}	2,09	1,96	0,74	0,67
5×10^{-5}	2,5	2,46	0,91	0,9
6×10^{-5}	2,63	2,99	0,97	1,09
7×10^{-5}	2,65	3,5	0,97	1,25
8×10^{-5}	2,95	4,05	1,08	1,39
9×10^{-5}	3,3	4,56	1,19	1,52
1×10^{-4}	3,33	5,1	1,2	1,63
$1,1 \times 10^{-4}$	3,49	5,63	1,25	1,73
$1,2 \times 10^{-4}$	3,57	6,16	1,27	1,82
$1,3 \times 10^{-4}$	5,13	6,6	1,64	1,89



Şekil 42. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden denge adsorpsiyon izotermi



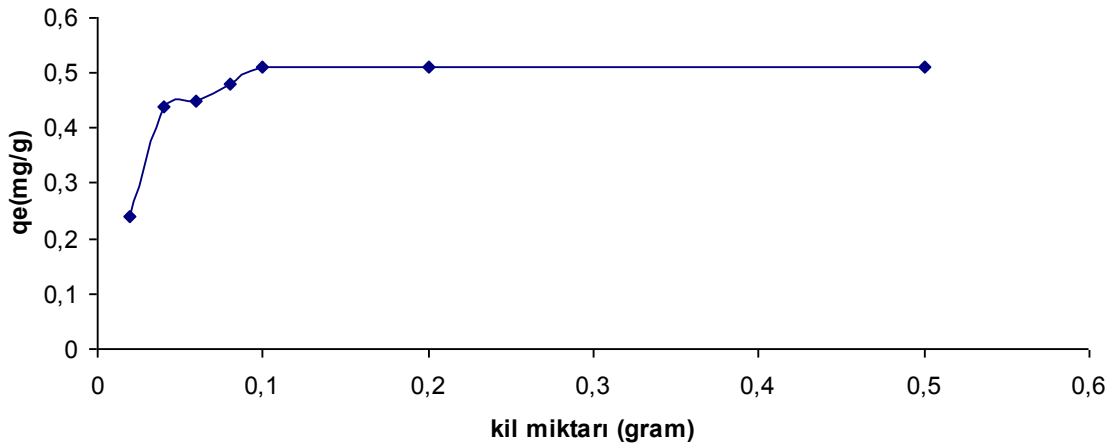
Şekil 43. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Langmuir izotermi



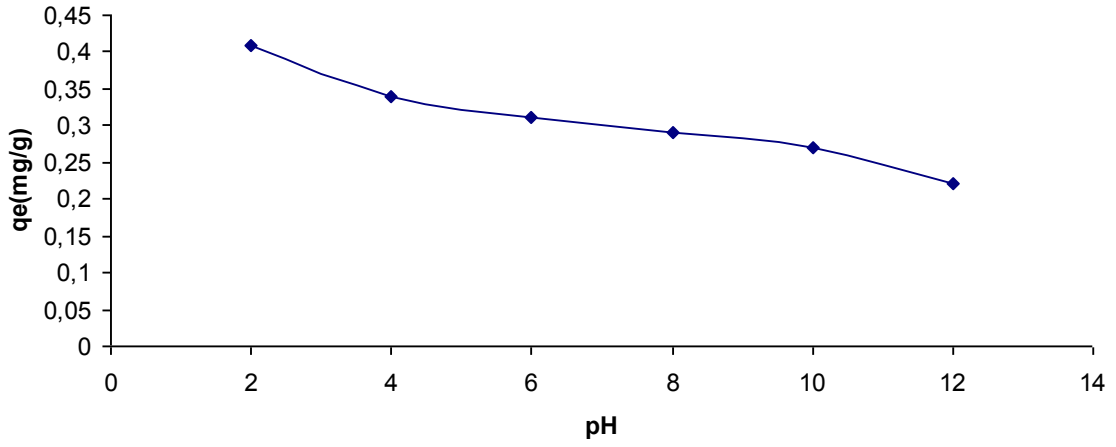
Şekil 44. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi

Tablo 16. HDTMAB-bentonitin farklı sıcaklıklardaki Tartrazin adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm sabitleri

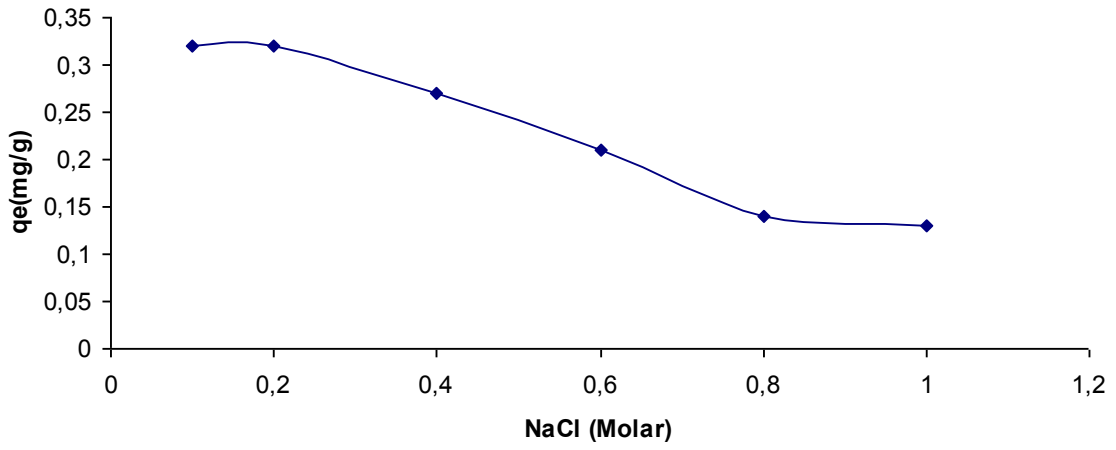
Sıcaklık(°C)	R^2	K_f	n
25	0,9697	0,39	0,47
35	0,4872	0,93	1,76
45	0,8554	0,14	0,82
55	0,9404	0,36	1,37



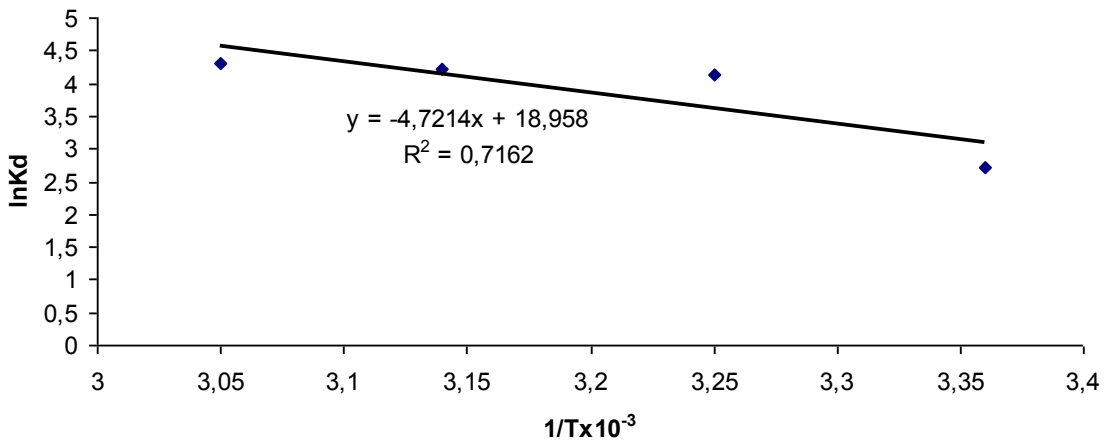
Şekil 45. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna kil miktarının etkisi



Şekil 46. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna pH ın etkisi



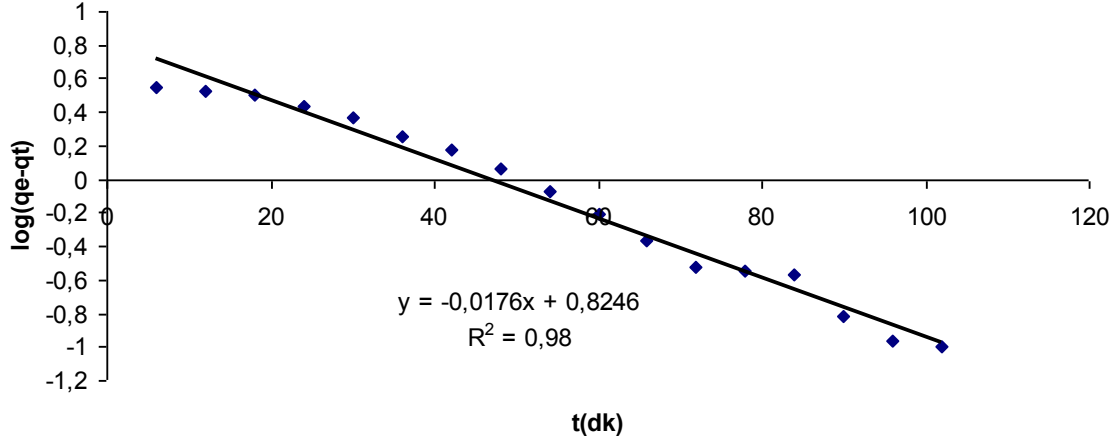
Şekil 47. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi



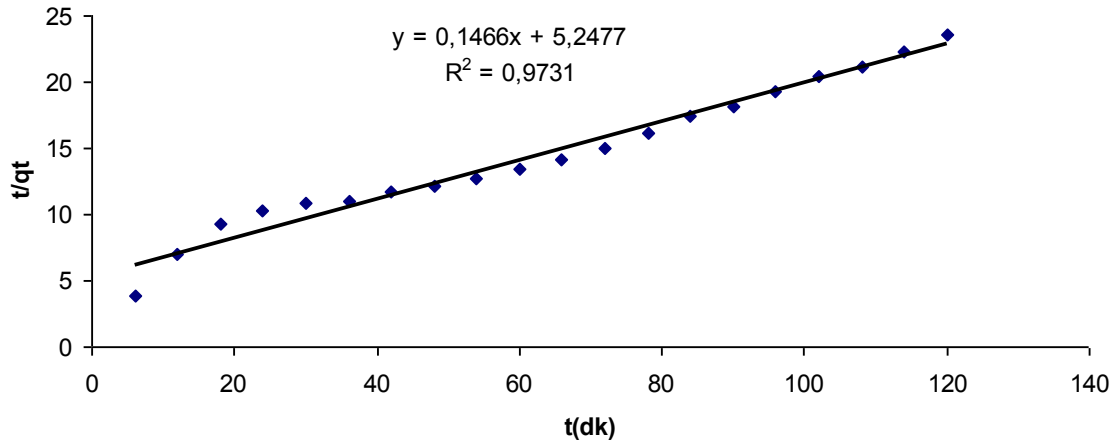
Şekil 48. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonunda dağılma katsayısının sıcaklığa bağlılığı

Tablo 17. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait termodinamik verileri

ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)				ΔG (J/mol)			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
1407,69	27,419	38,988	39,509	40,123	- 6767,17	-10606,51	-11162,32	-11758,71



Şekil 49. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği



Şekil 50. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen hız grafiği

Tablo 18. HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait kinetik veriler

Kinetik Model	R^2	q_e (mg/g)	k
Yalancı birinci derece	0,98	6,68	0,040
Yalancı ikinci derece	0,97	6,82	$4,09 \times 10^{-3}$

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

4.1. Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları

Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. SiO₂ miktarının yüksek çıkması tetrahedral tabakalarda çoğunlukla Si atomunun yer aldığını ve tetrahedral yer değiştirmenin çok fazla olmadığını gösterirken, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve MgO miktarları ise oktahedral tabakada çoğunlukla Al merkez atomlarının ve az miktarda Fe ve Mg atomlarının yer aldığını göstermektedir. MgO miktarının Fe₂O₃ miktarından dikkate değer ölçüde fazla çıkması oktahedral tabakada Fe atomlarından daha çok miktarda Mg atomlarının bulunduğunu belirtmektedir. Buna ilaveten gerek x-ışını verilerinden gerekse IR spektrumlarından tespit edilen MgO ve CaO, dolomit varlığını teyit etmektedir (Çağlar vd., 2008).

4.2. SP-bentonit, HDTMAB-bentonit, SP-bentonit-tartrazin ve HDTMAB-bentonit-tartrazin Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1. XRD Analizi Verileri

Ham Ünye Bentonitin x-ışını deseni Şekil 24'de gösterilmiştir. Bu spektrumda, 6,10, 17,93, 19,96, 35,15 ve 61,90 (2θ) değerlerinde ana Ca-montmorillonit bileşeninden kaynaklanan sırasıyla d₀₀₁, d₀₀₃, d₀₂₀₋₁₁₀, d₁₃₀₋₂₀₀ ve d₀₆₀ kırınımına karşılık gelen pikler gözlenmiştir (Tablo 7) (Çağlar, 2008).

Bunlara ilaveten 26,81(2θ) açısında kuartz mineraline ait olan d₁₀₁ kırınımına karşılık gelen pik ve 29,83(2θ) açısında dolomite karşılık gelen pik gözlenmiştir. Ayrıca 54,32(2θ) açısında dolomitten kaynaklanan diğer bir pik de mevcuttur. Montmorillonite ait d₀₀₁ pikinin alanı, diğer kuartz ve dolomit (CaMg(CO₃)₂) minerallerinden kaynaklanan pikin alanına oranlandığında bu diğer bileşenlerin fazla miktarda olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca bentonitin elementel analizinde Mg ve Ca oranının yüksek çıkması kristal örgüdeki magnezyum ve tabakalar arasındaki kalsiyum haricinde, dolomitten gelen magnezyum ve kalsiyumun varlığını göstermektedir (Tablo 6). Beklendiği üzere tabakalar arasında Ca²⁺ ile K⁺ katyonlarının varlığından dolayı, Ünye Bentonitin d₀₀₁ uzaklığı (14,47Å), Na-montmorillonit bileşenli bentonitlerin d₀₀₁ uzaklığı (12,04 Å) literatür değerinden daha büyük çıkmıştır. Bu sonucu bentonitin elementel analizinde sodyumun potasyumdan daha az çıkması teyit etmektedir. Potasyumun fazla miktarda olması ilk olarak bentonit

numunesinde ilit bileşeninin bulunabileceğini akla getirmektedir (Jaboyedoff vd., 2001). Bu verilere göre bentonitin çok fazla miktarda montmorillonit, buna mukabil az miktarda kuartz ve dolomit kil dışı bileşenleri barındırdığı sonucuna varılabilir. Ünye Bentoniti ile genel olarak benzer olan SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin x-ışını spektrumları sırasıyla Şekil 25 ve Şekil 26’da gösterilmiştir. Bu spektrumlarda SP-bentonitin d_{001} piki 3,95(20)’da (22,34 Å) ve HDTMAB-bentonitin d_{001} piki 4,79(20)’da (18,42 Å) gözlenmiştir. SP-bentonitin diğer kırınım pikleri 7,67, 19,98, 35,29, 54,0 ve 61,76(20)’da gözlenirken, kuartz için 25,1(20) ve dolomit için ise 29,29(20) açılarında gözlenmektedir. HDTMAB-bentonitin diğer kırınım pikleri ise 7,26, 9,40, 16,54, 20,28, 35,43, 54,39 ve 62,07(20)’da gözlenirken, dolomit için 29,68(20)’de gözlenmiştir. Tabakalar arası katyon değişimi bentonitin (001) pikinin konumunda ve şiddetinde farklılıklara sebep olmuştur. Bu şiddet farklılığı diğer kırınım pikleri ile kil dışı bileşenlerinin kırınım piklerinin bağlı şiddetlerini de etkilemektedir.

SP-bentonit-tartrazin ve HDTMAB-bentonit-tartrazin komplekslerinin x-ışını spektrumları sırasıyla Şekil 27 ve Şekil 28’da gösterilmiştir. SP-bentonit-tartrazin kompozitin d_{001} piki 3,88(20)’da (22,74 Å), diğer kırınım pikleri 7,86, 19,95, 35,18, 54,3 ve 62,07 (20)’da gözlenirken, dolomit için 28,68(20) açısında gözlenmiştir. HDTMAB-bentonit-tartrazin kompozitin d_{001} piki 4,72(20)’da (18,69 Å), diğer kırınım pikleri 16,54, 20,09, 35,06, 54,72, 62,11(20)’da gözlenirken, kuartz için 21,39(20) ve dolomit için 28,04(20) açılarında gözlenmiştir.

Bu spektrumlarda d_{001} uzaklığındaki artışlar, hem yüzey aktif maddelerin hem de boyanın kil tabakaları arasına girdiğini göstermektedir. Bunun sebebi, organobentonit oluşumu sırasında montmorillonit mineralinin tabakaları arasındaki küçük değişebilir inorganik katyonların yerine daha büyük organik moleküllerin geçmesi sonucu tabakaların birbirinden ayrılmasıdır(Yıldız vd., 2002). Sonuç olarak SP ve HDTMA katyonlarının silikat tabakalarının arasına girmesiyle, molekülün iç tabaka boşluğunda bükülmüş (muhtemelen üst üste binmiş, yalancı-üç-tabakalı yapı veya parafin kompleksi şeklinde (Şekil 11 (c, d)) yani silikat tabakasına göre belirli bir açıda yönlenmiş olabileceği biçiminde yorumlanabilir(Tabak vd., 2003).

4.2.2. IR Spektrumları

Ham Ünye Bentonitin IR spektrumu ve spektruma ait titreşim pikleri sırasıyla Şekil 29(a) ve Tablo 8’de sunulmuştur. Spektrumda 3624 cm^{-1} ’de görülen pik AlAlOH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Oktahedral tabakadaki Al atomunun Fe veya Mg atomlarıyla yer değiştirme miktarına bağlı olarak sayıları ve şiddetleri değişebilen bu OH gerilme pikleri, Ünye Bentonit için oktahedral tabaka merkezinin alüminyum ağırlıklı olması ve bunun yanında bir kısım alüminyumun magnezyum ile yer değiştirmesinden ötürü gözlenmiştir (Çağlar, 2008). Ayrıca ham Ünye Bentonitte 3429 cm^{-1} ’de H-bağlı suyun OH gerilmesine karşılık gelen bir pik tespit edilmiştir. Kuartzın Si-O gerilmesi ile silikanın Si-O gerilmesi 790 cm^{-1} ’deki pikte, dolomitin titreşimi ise Si-O gerilmesi ile 698 cm^{-1} ’deki pikte çakışmıştır. Bunlara ilaveten 1639 cm^{-1} ’deki pik suyun OH eğilme, 1111 cm^{-1} ’deki pik ise Si-O gerilme bandlarına karşılık gelmektedir. Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme piki ve Al-O-Si gerilme pikleri de sırasıyla 1031 ve 520 cm^{-1} ’de şiddetli olarak gözlenmiştir. Oktahedral tabakanın OH eğilme pikleri ise 914 ve 839 cm^{-1} ’dedir. Oktahedral yer değiştirmenin göstergesi olan AlAlOH ve AlMgOH eğilme pikleri sırasıyla 914 ve 839 cm^{-1} ’de belirgin halde görülmüştür.

SP-bentonitin IR spektrumu ve spektruma ait titreşim pikleri sırasıyla Şekil 29(b) ve Tablo 9’da gösterilmiştir. SP-bentonitin IR spektrumunda görülen 3060 cm^{-1} ‘deki aromatik C-H gerilme piki, 2918 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H gerilmesi, 2850 cm^{-1} ’de görülen pik alkil grubuna ait C-H gerilmesi, 1583 cm^{-1} ’deki aromatik C=C halka titreşimi, 1488 ve 1470 cm^{-1} ’deki alkil gruplarının C-H düzlem içi eğilme pikleri setil piridinyum katyonları ile yer değiştirebilir iç tabaka metal katyonlarının yer değiştirmesine atfedilebilir (Tabak vd., 2007). SP-bentonit-tartrazin boya kompozitin IR spektrumunda (Şekil 29(e)), $1450\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde çok küçük pikler ve 1544 cm^{-1} ’deki C=C iskelet gerilme piki katyonik yüzey aktif türler yanında, boya moleküllerinin aromatik halka titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Tartrazin bileşiğinin IR spektrumunda fenolik grubunun OH gerilme bandı ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) ve simetrik SO_2 gerilme bandı ($1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$) beklenmesine rağmen, bu bantlar SP-bentonit boya kompozitinde bentonitden gelen Si-O gerilme pikleri ve su bantları tarafından kapatıldığı için görülememektedir. Katyonik yüzey aktif türlerin IR piklerine nazaran, boyanın fonksiyonel gruplarının daha zayıf pikleri, van der Waals kuvvetleri yanında baskın olan elektrostatik etkileşimler neticesinde bazı katyonik yüzey aktif türler ile anyonik boya moleküllerinin yer değiştirdiğini gösterir. (Tabak vd., 2011)

HDTMAB-bentonitin IR spektrumu ve spektruma ait titreşim pikleri sırasıyla Şekil 29(c) ve Tablo 9 'da gösterilmiştir. HDTMAB-bentonitin IR spektrumunda görülen 2960 ve 2918 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilmeleri, 2850 cm^{-1} 'de görülen pik de alkil grubuna ait C-H gerilmesi, 1481 ve 1469 cm^{-1} 'de alkil gruplarının C-H düzlem içi eğilme pikleri hegzadesiltrimetil amonyum katyonları ile yer değiştirebilir iç tabaka metal katyonlarının yer değiştirmesine atfedilebilir. HDTMAB-bentonit-tartrazin (Şekil 29(f)) boya kompozitin IR spektrumunda ise Tartrazin bileşiğinin IR spektrumunda fenolik grubunun OH gerilme bandı ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) ve simetrik SO_2 gerilme bandı (1160-1120 cm^{-1}) beklenmesine rağmen, bu bantlar bentonitden gelen Si-O gerilme pikleri ve su bantları tarafından kapatıldığı için görülememektedir.

Ayrıca bunlara ilaveten Şekil 29(d)'de Ham Ünye Bentonitinin Tartrazin ile etkileştirilmesi sonucu oluşan kompozitin IR spektrumu görülmektedir. Spektruma bakıldığında Ham Ünye Bentonitin IR spektrumundan farksızdır. Buradan negatif yüzey yüklü kil ve anyonik boya arasında negatif bir etkileşimin var olduğu sonucu çıkarılabilir.

4.2.3. Termal Analiz

Kil minerallerinin termal analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıklarda su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları görülmektedir. Buna ilaveten kilde bulunan kil dışı bileşenler ve safsızlıklar da termik bozunmaya uğrayabilirler. Ham Ünye Bentonitinin termik analiz eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 30 ve Tablo 10'da sunulmuştur. Bentonitin TG eğrisinde 20-160 °C sıcaklık aralığında toplam % 8,1'lik kütle azalmasına karşılık gelen pik, su kaybına karşılık gelmektedir. (Şekil 30). Tabakalar arasındaki katyonlara bağlı suların uzaklaşmasından kaynaklanan bu basamağa, DTA eğrisinde 140 °C maksimumlu endotermik bir pik karşılık gelmiştir. TG eğrisinde 160-300 °C aralığında % 3,1'lik kütle kaybı da kil yapısındaki kil dışı bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 440-800 °C aralığında % 3,8'lik bir kütle kaybı ise Ünye Bentonitin dehidroksilasyonuna atfedilebilir.

SP-bentonit ve SP-bentonit-tartrazin kompozitinin termal analiz eğrileri ve eşlik eden kütle kayıpları sırasıyla Şekil 30(c) ve Şekil 31(b) ve Tablo 10'da verilmiştir. SP-bentonitin DTA eğrisinde görülen 20-160 °C sıcaklık aralığındaki % 3,2'lik kütle kaybı adsorbe ve iç tabaka su türlerinin uzaklaşmasına karşılık gelir. 160-800 °C aralığındaki % 29,9'lük toplam kütle kaybı, kil tabakaları arasına nüfuz eden organik katyonun kademeli olarak uzaklaştığını belirtmektedir (Tabak vd., 2011). 160-800 °C sıcaklık aralığında SP-

bentonit-tartrazin kompozitinin DTA eğrisinde görülen toplam kütle kaybı % 31,9, SP-bentonitinkiele neredeyse aynıdır. Bununla birlikte bu toplam kütle kaybındaki farklılıklar, boya türleri ile yüzey aktif iyonların yer değiştirdiğini teyit etmektedir (Tablo 10). Buna ilaveten, yüzey aktif türlerin ve boya moleküllerinin aromatik halkaları ve kil tabakalarının oksijen düzlemleri arasında meydana gelen kuvvetli etkileşimler, ve alümina-silikat tabakalarının perdeleme etkisi, SP-bentonit ve SP-bentonit boya kompozitinin 800 °C'ye kadar termal kararlılığa sahip olmasını sağlar. Ayrıca sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıplarına bakıldığında SP-bentonit-tartrazin kompozitinin kütle kaybındaki azalış SP-bentonitinkinden daha fazla olması organik molekülün kademeli olarak bozunduğunu gösterir. Termal analiz verileri değerlendirildiğinde, SP-bentonit kompleksi iç tabaka boşluğuna yerleşen organik molekülün yüksek sıcaklıklara kadar kademeli olarak uzaklaşması, aromatik halka içeren organik molekülün en yüksek işgal edilmemiş antibağ yapmış II orbitalleriyle, kilin silikat tabakası oksijen düzlemindeki oksijenlerin işgal edilmiş bağ yapmamış sp^2 orbitalleri çakışması neticesinde meydana gelen II etkileşimine işaret eder.

HDTMAB-bentonit ve HDTMAB-bentonit-tartrazin kompozitinin termal analiz eğrileri ve karşılık gelen kütle kayıpları sırasıyla Şekil 30(b) ve Şekil 31(a) ve Tablo 10'da verilmiştir. HDTMAB-bentonitin DTA eğrisinde görülen 20-160 °C sıcaklık aralığındaki % 2,6'lık kütle kaybı adsorbe ve iç tabaka su türlerinin uzaklaşmasına karşılık gelir. 160-800 °C aralığındaki % 43,1'lik toplam kütle kaybı, kil tabakaları arasına nüfuz eden organik katyonun kademeli olarak uzaklaştığını belirtmektedir. 160-800 °C sıcaklık aralığında HDTMAB-bentonit-tartrazin kompozitinin DTA eğrisinde görülen toplam kütle kaybı % 45,5, HDTMAB-bentonitinkiele neredeyse aynıdır. Bu toplam kütle kaybındaki farklılıklar, boya türleri ile yüzey aktif iyonların yer değiştirdiğini teyit etmektedir. (Tabak vd., 2011).

Ayrıca kil tabakalarının araya giren organik molekülü perdeleme etkisinin ve organik moleküller arasında var olan van der Waals çekim kuvvetlerinin kil-organik tür etkileşimine katkıları dikkate alınmalıdır.

4.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Dengedeki adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon olayının işleyişini anlatmada önemli olup adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşme biçiminin açıklanmasında temel teşkil etmektedir.

Daha önce deneysel kısımda 2.3.5. başlığında da verilen, Tartrazin'in adsorplanan miktarının belirlenmesi için kullanılan denklem aşağıdaki şekildedir.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/w$$

q_e , adsorban tarafından adsorplanan boya miktarını (mg/g); C_0 ve C_e , sırasıyla başlangıç ve denge konsantrasyonunu (mg/L); v , çözelti hacmini (mL); w , kullanılan adsorbannın kütlesini (g) ifade eder (Baskaralingam vd., 2006).

SP-bentonit tarafından Tartrazin adsorpsiyonu için elde edilen izoterm eğrisi, tür I (L-tipi) izotermine uymaktadır (Şekil 33). Bu izoterm eğrisinde, başlangıçta adsorplanan madde miktarında hızlı bir artış ve daha sonra tek tabaka kapasitesine karşılık gelen sınır değerine ulaşıldığı görülebilir. Böyle izotermlemlerle özellikle tek tabakayla sınırlı kimyasal adsorpsiyonda sıkça karşılaşılır. Özgül olmayan güçlü bir adsorplayıcı-adsorplanan etkileşiminin ve zayıf bir adsorplanan-adsorplanan etkileşiminin olduğu düşünülen bu tür izotermlemlere özellikle mikro gözenekli katılarda rastlanmaktadır. Bu sonuç SP-bentonit ve boya arasındaki güçlü etkileşimi teyit eder. Ayrıca bu adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır (Şekil 34 ve Şekil 35) ve elde edilen izotermlemlerin R^2 değerleri de dikkate alındığında, tutunmanın Langmuir adsorpsiyon modeline daha çok uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyon verileri yardımıyla aşağıda verilen Langmuir denkleminin uygulanması C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğinin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktalarından sırasıyla q_m ve K_L sabitleri belirlendi.

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L \cdot q_m$$

Burada C_e , sulu çözeltide boya türlerinin denge konsantrasyonu (mg/L); q_e , SP-bentonitin birim kütlesi başına adsorplanan boya miktarı (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 ifade ile tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi adsorbannın birim kütlesinin yüzeyini tamamen kaplamak için gerekli adsorplananın miktarını temsil ederken, yüksek Langmuir denge sabiti değerleri ise adsorpsiyon prosesinin istemliliğinin göstergesidir. Tüm bu bilgilerin ışığında, deneysel verilerin kullanılmasıyla 25-55 °C aralığında çizilen Langmuir izoterm eğrilerinden, elde edilen R^2 değerlerinden ve izoterm sabitlerinden Tartrazin'in

SP-bentonit üzerindeki adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_m) adsorbanın birim kütlesi başına, yüzeydeki tüm aktif merkezleri işgal etmek için gereken boya miktarını temsil eder. Sonuçlardan (Tablo 12) görüldüğü gibi tek tabaka kapasitesi sıcaklık artışıyla artmıştır. Bu sonuç, sıcaklık artışıyla boya moleküllerinin kinetik enerjilerinin arttığını ve yüzeydeki aktif merkezler ile boya tanecikleri arasında çarpışma sayısının artmasına bağlanabilir. Yüksek denge sabiti de adsorpsiyon işleminin istemli olduğunu belirtir, veriler incelendiğinde sıcaklık artışıyla K_L değerlerindeki artış için de aynı sonuca varabiliriz.

Langmuir eşitliği; birimsiz ayırma faktörü denilen, $R_L = 1/(1+K_L C_e)$ ifadesi yardımıyla irdelendiğinde, aşağıdaki yorumlar yapılabilir. Bu ifadeye bakılarak adsorpsiyon ya istemsiz ($R_L > 1$), ya lineer ($R_L=1$), ya istemli ($0 < R_L$) ya da tersinmez ($R_L=0$) olduğu söylenebilir. Çalışmamızda R_L değeri 0,11 -0,86 aralığında olduğu için SP-bentonit tarafından Tartrazin'in adsorpsiyonunun istemli olduğu sonucuna varılabilir.

HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin adsorpsiyonu için elde edilen izoterm eğrisi, tür IV (S-tipi) adsorpsiyon izotermine uymaktadır (Şekil 42). Bu izoterm eğrisi, fiziksel adsorpsiyona aittir. I. türün aksine adsorplanan moleküller kendi aralarında güçlü bir şekilde birbirleriyle etkileşirler ve tabakalanma eğilimi görülür. Adsorplanan moleküller ve yüzey arasında nispeten zayıf etkileşimler olduğunda bu tür izotermelere rastlanır. Ayrıca adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış (Şekil 43 ve Şekil 44) ve elde edilen izotermelerin R^2 değerleri dikkate alındığında tutunmanın Freundlich adsorpsiyon modeline daha çok uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Freundlich izotermi, adsorpsiyon değişikliğinden dolayı yüzeyin tamamıyla kaplamasının bir fonksiyonu olarak heterojen yüzey enerjisinin özel bir durumudur. Freundlich eşitliği şu şekilde verilebilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e$$

Burada C_e , sulu çözeltide boya türlerinin denge konsantrasyonu (mg/L); q_e , HDTMAB-bentonitin birim kütlesi başına adsorplanan boya miktarı (mg); K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetini temsil eden sabitlerdir. Deneysel veriler, yukarıdaki denklem gereğince $\ln C_e$ 'ye $\ln q_e$ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden $1/n$, kesim noktasından K_f değerlerine geçilir (Tablo 16). 0-1 arasında değişen

1/n değeri adsorpsiyonun lineerlikten sapmasının ve yüzeyin heterojenliğinin bir ölçüsü olarak alınabilir (Iragi U.S.M, Iragi E.). Eğer $1/n < 1$ ise adsorpsiyon prosesi istemli olmakla birlikte, $1/n \gg 1$ değerlerinde adsorpsiyon istemsiz hale gelir ve adsorplanan-adsorbe eden türler arasında zayıf etkileşimlerden bahsedilir. Buna ilaveten, büyük K_f değerleri birim kütle başına daha fazla adsorplanan madde miktarına karşılık gelen yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Çalışmada Tartrazin molekülünün HDTMAB-bentonit üzerinde adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler ile 25-55 °C aralığındaki Freundlich Adsorpsiyon modeline uygulanarak izoterm eğrileri çizilmiştir.

Freundlich sabitlerinden biri olan K_f adsorpsiyon kapasitesinin bağıl bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. Tablo 16 incelendiğinde, ölçülen K_f değerlerinin yükselen sıcaklıkla birlikte genel olarak arttığı belirlendi. Elde edilen K_f değerleri, kuvvetli adsorplama bakımından bütün sıcaklık değerleri için kayda değer bulundu. Freundlich sabiti(n) incelendiğinde, $n > 1$ olduğunda (35-55 °C) elverişli adsorpsiyonu, $n < 1$ olduğunda (25 °C) ise fiziksel tutunmadan bahsedildiği göz önüne alınarak, Tartrazin molekülünün HDTMAB-bentonit yüzeyine adsorpsiyonunda n değerlerinin sıcaklıkla birlikte 0,47 ve 1,76 aralığında değişmesi elverişli adsorbe olduğunu, 25 °C’de fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğini fakat arada güçlü etkileşimlerin olduğunu söyleyebiliriz (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002). Aynı zamanda bu güçlü etkileşimlerin varlığı, karakterizasyon çalışmalarında boya molekülünün yapıda yüksek sıcaklıklara kadar kararlılığını korumasıyla desteklenebilir.

4.2.5. SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin Adsorpsiyonuna Kil Miktarının Etkisi

SP-bentonit üzerine Tartrazin adsorpsiyonuna adsorban etkisi incelenmiş ve deneysel verilerden Şekil 36 elde edilmiştir. Şekil 36 incelendiğinde, diğer parametreler (pH, sıcaklık, konsantrasyon vb.) sabit kalmak üzere 0,02-0,10g aralığında, 0,20g ve 0,50g kil kullanılmıştır. 0,02g’dan 0,08g’a kadar kil miktarı arttıkça adsorpsiyon miktarında artış gözlenmiş, fakat 0,10g’dan sonra kil miktarını arttırdığımız halde adsorpsiyon miktarı hemen hemen sabit kalmıştır.

Benzer şekilde HDTMAB-bentonit üzerine Tartrazin adsorpsiyonuna adsorban etkisi incelenmiş ve deneysel verilerden Şekil 45 elde edilmiştir. Şekil 45 incelendiğinde, kil miktarını arttırdığımız halde adsorpsiyon hemen hemen sabit kalmıştır.

4.2.6. SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin Adsorpsiyonuna pH 'ın Etkisi

Kil-boya süspansiyonlarının pH'ı, adsorbanın yüzey yükünü, adsorbe olan miktarı ve boyanın iyonlaşma derecesini etkileyen bir faktördür (Mishael vd., 1999; Eren ve Afsin, 2008). Oda sıcaklığında pH 2'den 12'ye doğru değıştikçe Tartrazin'in SP-bentonit üzerinde adsorplanan miktarında bir azalma izlenmiştir (Şekil 37).

Deney şartlarında seçilen anyonik boya türleri sülfonat gruplarının kolaylıkla disosiye olabilmesinden ötürü iyonlaşmış durumdadır.

Düşük pH değerlerinde ilk başta SP-bentonitin dış yüzeyine erişen boya molekülleri daha sonra iç tabaka boşluğuna nüfuz ederek buradaki yüzey aktif katyonlarla yer değıştirebilir. Bunun yanında düşük pH değerlerinde artan pozitif yüzey yüküne bağlı olarak, anyonik boya türleri ile yüzey arasında elektrostatik etkileşimde de bir artış gözlenir. Bu pozitif yüzey yükü, yükselen pH ile birlikte negatif yüklü adsorpsiyon merkezlerinin azalmasıyla düşüşe geçer. Dolayısıyla bu adsorpsiyon merkezleri ile anyonik boya tanecikleri arasındaki itmeye bağlı olarak kil yüzeyi tarafından adsorplanan miktarda bir azalma tespit edilir. Ayrıca bazik ortamda OH iyonları ile anyonik boya türleri arasında yüzeydeki aktif merkezler için bir yarış da söz konusudur. Diğer yandan yüksek pH değerlerinde dahi görülen adsorpsiyon olayının, boya moleküllerindeki $-N = N -$; $-N = C - C = C -$ gibi fonksiyonel gruplar ve aromatik halka ile; kil tabakalarının oksijen düzlemleri ve Lewis merkezleri arasındaki $\pi-\pi$ etkileşimlerinden kaynakladığı düşünülebilir (Tabak, 2007; Macedo, 2006) Buna ilaveten boya türleri ve yüzey aktif katyonlar arasındaki van der Waals çekim kuvvetlerinde bu etkiye katkıda bulunduğu unutulmamalıdır.

Benzer bir durum pH 2'den 12'ye değıştikçe HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonunda, pH arttıkça adsorplanan boya miktarında azalma göze çarpmaktadır (Şekil 46). Sonuç olarak her iki yüzey aktif madde de katyonik ve kullanılan boya anyonik olduğundan düşük pH'larda tutunma artarken, yüksek pH'larda tutunma azalmaktadır.

4.2.7. SP-bentonit ve HDTMAB-bentonit tarafından Tartrazin Adsorpsiyonuna İyon Şiddetinin Etkisi

Adsorpsiyon işlemine iyonik şiddetinin etkisi, farklı derişimlerde NaCl çözeltileri varlığında, adsorplanan boya miktarının belirlenmesiyle incelendi. Deneysel çalışmalar

neticesinde SP-bentonit ve HDTMAB-bentonitin her ikisi içinde iyonik şiddetin artmasıyla adsorplanan Tartrazin miktarında bir azalma gözlemlendi (Şekil 38 ve Şekil 47).

İyonik şiddetin artmasıyla yüzey yükündeki pozitifliğin azalmasına bağlı olarak anyonik boya türleri ile elektrostatik çekimdeki azalmadan ötürü, adsorplanan madde miktarında bir azalma göze çarpmaktadır. Ayrıca Cl^- iyonları ve anyonik boya türleri arasında adsorpsiyon merkezleri için gerçekleşen yarış bu azalma için bir başka faktör olarak alınabilir (Netpradit vd., 2004).

4.2.8. SP-bentonitin ve HDTMAB-bentonitin Tartrazin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Bir sistemin termodinamik verileri Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik fonksiyonlar ile verilebilir. Bu sayede adsorpsiyon sistemlerinin kendiliğinden gerçekleşebilirliği ve sıcaklıkla olan değişimleri tespit edilmiş olur. Bu çalışmada Tartrazin molekülünün adsorpsiyon prosesinin istemli olup olmadığı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi aşağıda verilen termodinamik denklemler ve Gibbs serbest entalpi (ΔG°), entalpi (ΔH°), ve entropi (ΔS°) hal fonksiyonları kullanılarak incelenmiştir.

$$K_d = q_e / C_e \quad (1)$$

$$\ln K_d / dT = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Burada K_d denge anındaki adsorpsiyon için dağılım sabiti, T Kelvin şeklinde sıcaklık(K) ve R (J/mol.K) ideal gaz sabitidir. 2 numaralı denklemden yola çıkılarak, $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiğinin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° değeri, 3 numaralı denklemden her sıcaklık için (25-55 °C) ΔG° değerleri ve 4 numaralı denklemden de her sıcaklık için (25-55 °C) ΔS° değerleri bulundu. Deneysel verilerden elde edilen grafik ve termodinamik veriler SP-bentonitin adsorpsiyonu için Şekil 39 ve Tablo 13'te, HDTMAB-bentonitin adsorpsiyonu içinde Şekil 48 ve Tablo 17'de gösterilmiştir.

Bilindiği üzere denge sabiti birimsiz bir ifadedir. Bu bağlamda K_d değerleri bulunurken, birimsizleştirme yapılmıştır. Tablo 13 ve Tablo 17 incelendiğinde tüm sıcaklıklarda organokiller tarafından boya adsorpsiyon işlemlerindeki serbest enerji değişimlerinin (ΔG°) negatif olduğu ve sıcaklık artışıyla arttığı görülmektedir. Bu durum

her iki proses içinde Tartrazin adsorpsiyonunun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini ve artan sıcaklıkların adsorpsiyonun lehine olduğunu gösterir.

Entalpi (ΔH°) değişimlerine bakıldığında, sıcaklık artışıyla birlikte SP-bentonit tarafından boya adsorpsiyonu için bulunan K_d değerlerinde azalma gözlemlendiğinden grafiğinin eğiminden bulunan entalpi değişimi negatif çıkmıştır. Bu da SP-bentonit tarafından boya adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. HDTMAB-bentonitin boya adsorpsiyonu için entalpi (ΔH°) değişimine bakıldığında ise sıcaklık artışıyla birlikte HDTMAB-bentonit için bulunan K_d değerlerinde artma gözlemlendiğinden grafiğinin eğiminden bulunan entalpi değişimi pozitif çıkmıştır. Bu da HDTMAB-bentonit tarafından boya adsorpsiyonunun endotermik davrandığını göstermektedir (Suchapa vd., 2004)

Entropi değişimlerine bakıldığında organokiller tarafından boya adsorpsiyon işlemlerindeki entropi değerleri pozitif bulunmuştur. Bu da Tartrazin adsorpsiyonunda katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Bu adsorbent ve adsorbat arasındaki enerjinin yeniden dağılımının bir sonucu olarak meydana gelir. Ayrıca pozitif entropi değerleri adsorbanlardaki bazı yapısal değişimleri de işaret edebilir (Tabak vd., 2011)

4.2.9. Adsorpsiyon Kinetiği

SP-bentonit tarafından Tartrazin'in adsorpsiyon olayında reaksiyon hız basamağını belirlemek için, yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modeller adsorpsiyon verilerine uygulandı.

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$

eşitliği ile verilen yalancı birinci derece kinetik model ilk kez Lagergren tarafından önerildi; Wu arkadaşları ve El-Khaiary tarafından geliştirildi (Lagergren, 1989; El-Khaiary, 2007).

Burada q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve herhangi bir zamanda adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan boya miktarlarıdır (mgg^{-1}). k_1 (dk^{-1}) hız sabitidir. Yukarıdaki eşitlik $t=0$ ve $q_t=0$; $t=t$ ve $q_e=q_t$ sınır şartlarının uygulanması ile integre edilirse

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2,303)t$$

eşitliğine dönüşür. $\log (q_e - q_t)$ ye karşı t grafiğinin çiziminden elde edilen doğrunun eğiminden k_1 bulunur ve bu modele ait hız grafikleri ve kinetik verilerde Şekil 40 ve Tablo 14'de sunulmuştur.

Aynı zamanda adsorpsiyon verileri,

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$$

eşitliği ile verilen yalancı ikinci derece kinetik modele de uygulandı (Wu, 2001; El-Khaiary, 2007). Burada k_2 ($gmg^{-1}dak^{-1}$) bu model için hız sabitidir. Yine yazılan son eşitlik $t=0$ ve $q_t=0$; $t=t$ ve $q_e=q_t$ sınır şartlarının uygulanması ile integre edilirse,

$$t/q_t = 1/(k_2q_d^2) + (1/q_d)t$$

eşitliğine dönüşür. t/q_t ye karşı t grafiğinin çizilmesiyle ele geçen doğrunun kesim noktası ve eğiminden sırasıyla k_2 ve q_d sabitleri elde edilir (Şekil 41, Tablo14). Tablo 14 de verilen yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerin korelasyon sabitleri incelendiğinde, SP-bentonit tarafından Tartrazin adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modelle çok daha iyi temsil edildiği görülmektedir.

Aynı eşitlikler kullanılarak HDTMAB-bentonitin Tartrazin adsorpsiyonuna ait deneysel verilere birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulandı (Şekil 49 ve Şekil 50). Tablo 18'deki kinetik veriler ve korelasyon sabitleri dikkate alındığında, bu adsorpsiyon işleminin yalancı birinci derece kinetik modeline daha çok uyduğu tespit edilmiştir.

5. ÖNERİLER

Dünya 'da birçok endüstri dalı tarafından meydana gelen çevresel kirliliğin kullanılan ham maddeler, uygulanan teknolojiler, kullanılan kimyasallar ve ürünler gibi birçok sebebi vardır. Bu sebeplerin yol açtığı kirliliği ortadan kaldırabilmek için, geliştirilmiş yöntemlerden biriside adsorpsiyondur. Özellikle ucuz ve kolay bulunabilen adsorbanlar kullanıldığında çok düşük maliyetle bu yöntem uygulanabilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan Bentonit kili ülkemizde bol ve ucuzdur. Yapılan çalışmada endüstri dallarından biri olan gıda sektöründe kullanılan boyanın kil ile adsorpsiyonu çalışılmıştır. Boya atıkları, çevremizdeki sulara karıştığında hem su canlıları hemde bizim açımızdan birçok tehlike saçmaktadır. Bu nedenle boya ve diğer atıkların çevreye yayılmadan herhangi bir adsorbana tutturularak ortadan kaldırılması gerekir.

Tez çalışmasında uygulanan adsorpsiyon işleminin, desorpsiyonuda çalışılabilir. Ayrıca kullanılan yüzey aktif maddelerle gıda endüstrisindeki diğer boyalar veya tekstil endüstrisinde kullanılan boyalarda çalışılabilir. Bentonit kili sadece boya adsorpsiyonu değil, sağlıkta ilaç salınımında, petrol ve kağıt gibi endüstrilerde inert dolgu maddesi olarak, bazı hastalıklara yol açan etkenleri ortadan kaldırmada kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Akıncı Ö. 1968. Seramik killeri ve jeolojisi. M.T.A. Enstitüsü. Ankara.
- Akçay M. 2004. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280, 299-304
- Albayrak F. 1990. Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözüldüden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Al-Kananni T, Mackenzie A.F. 1991. Sorption and desorption of orthophosphate and pyrophosphate by mineral fractions of soils, Goethite and Kaolinite. *Can. J. Soil Sci.* 71, 327-338.
- Aranovich G. and Donohue M. 1998. Analysis of Adsorption Isotherms : Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*. 200; 273-290.
- Armagan B, Ozdemir O, Turan M, and Çelik M S. 2003. Adsorption of Negatively Charged Azo Dyes onto Surfactant-Modified Sepiolite. *J. Environ. Eng.-ASCE*. 129 (8): 709-715.
- Aytas S, Yurtlu M, Donat R. 2009. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite. *Journal of Hazardous Materials* . 172(2-3): 667-674.
- Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, Ramamurthi V and Sivanesan S. 2006. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J Hazard. Mater.* 128, 138-144
- Başer İ ve İnancı Y. Ocak 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Ün. Tek Eğt. Fak. Döner Sermaye İşletmesi Matbaa Biriminde Basılmıştır. İstanbul.
- Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, Ramamurthi V, Sivanesan S. 2006. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 128 (2-3): 138-144.
- Bergaya F and Lagaly G. 2001. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*. 19, 1-3
- Bonczek J.L, Harris W.G. and Nkedi-Kizza P. 2002. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Namontmorillonite. *Clays Clay Miner.* 50, 11-17.
- Boyd S.A, Mortland M.M. and Chiou C.T. 1988. Sorption Characteristics of Organic Compounds on HDTMA-B. *Soil.Sci.Soc.Am.J.* 52; 652-657.

- Burgentzle D., Duchet J., Gerard J, Jupin A and Fillon B. 2004. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*. 278, 26–39
- Caine M, Dyer G, Holder J.V, Osborne B.N, Matear W.A, McCabe R.W, Mobbs D., Richardson S. and Wang L. 1999. The use of clays as sorbents and catalysts. *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. 362, 49-69.
- Carrado K. 2000. Synthetic organo- and polymer–clays: preparation, characterization and materials applications. *Applied Clay Science*. 17, 1–23
- Carrizosa M, Koskinen W, Hermosin M. and Cornejo J. 2001 Dicamba adsorption–desorption on organoclays. *Applied Clay Science* 18, 223–231
- Çağlar B. 2008. Asitle Aktifleştirilmiş, Metal ve Karışık Metal İşli Bentonitlerin Bronsted ve Lewis Asitliklerinin Çeşitli Yüzey Analiz Teknikleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun.
- El-Khaiary M I. 2007. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth. *Journal of Hazardous Materials* 147(1-2): 28-36.
- Erdem B. 2004. Na-Bentonit ve organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Erdik E. 1987. Denel Organik Kimya. Ankara Üniv. Basımevi. Ankara.
- Erdik E, Obalı M, Yüksekışık N, Öktemer A, Pekel T ve İhsanoğlu E. 2001. Denel Organik Kimya. 4. Baskı. A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları. Ankara.
- Eren E, Afsin B. 2008. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. *Dyes and Pigments*. 76 (1): 220-225
- Fu X.A. and Qutubuddin S. 2005. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci*. 283, 373-379.
- Ghosh D, Bhattacharyya K.G. 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*. 20, 295-300
- Gitipour S, Bowers M.T. and Bodocsi A. 1997. The Use of Modified Bentonite for Removal of Aromatic Organics from Contaminated Soil. *J. Coll. Interface Sci*. 196, 191-198.
- Harward D.O. and Trapnel B. M. W. 1964. *Chemisorption*, Butter worths, 2nd ed., 67-159, 226-257. USA.
- Iragi U.S.M, Iragi E. Sorption of the Pesticide endosulphan on two indian soils. *J. Coll. Interface Sci*. 224, 155-161

- Jaboyedoff M, Bussy F, Kübler B. and Thelin P. 2001. Illite “Crystallinity” Revisited. *Clays Clay Miner.* 49, 156-167.
- Jaynes W.F. and Vance G.F. 1999. Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations. *Clays Clay Miner.* 47, 358-365.
- Jiang J.Q. and Zeng Z. 2003. Comparision of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance. *Chemosphere.* 53, 53-62.
- Jianhua H, Yuanfa L, Qingzhe J, Xingguo W, Jun Y. 2007. Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay. *Journal of Hazardous Materials.* 143 (1-2): 541-548
- Kara M. 1999. Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması. Doktora Tezi. İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Kayacan S. 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Kayıkcı N. 1989. Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi. Doktora Tezi. Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Küçükosmanoğlu M. 2006. Breakthrough Tekniği ile Bazı Boyaların Katı Faz Üzerindeki Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Niğde Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Niğde.
- Kwolek T, Hodorowicz M.K., Stadnicka Czapkiewicz J. 2003. Adsorption isotherms of homologous alkyltrimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 264, 14–19
- Lagergren S. 1898. Zur theorie der sogenanntn adsorption gelöster stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24(4): 1-39.
- Lee J, Song Dong. and Jeon Y. 1997. Adsorption of Organic Phenols onto Dual Organic Cation Montmorillonite from Water. *Seperation Science and Technolgy.* 32(12); 1975-1992.
- Lee S.Y, Kim S.J, Chung S.Y. ve Jeong C.H. 2004. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. *Chemosphere.* 55, 781-785.
- Lin S and Cheng M. 2002. Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration. *Waste Management.* 22, 595–603

- Macedo J S, Junior N B C, Almeida L E, Vieira E F S, Cestari A R, Gimenez I F, Carreno N L V, Barreto L S. 2006. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298(2): 515-522.
- Marchowich D.S., Nir Y. and Chen. 2004. Fluridone adsorption–desorption on organo-clays. *Applied Clay Science*. 24, 167– 175
- Metcalf L. and Eddy H. P. 1972. *Waste Water Engineering*. Mc. Graw Hill. 346- 353, USA.
- Mittal A, Kurup L. and Mittal J. 2007. Freundlich and Langmuir Adsorption Isotherms and Kinetics for The Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions Using Hen Feathers. *Journal of Hazardous Materials*
- Mishael Y G, Rytwo G, Nir S, Crespın M, Annabi-Bergaya F, Damme H V.1999. Interactions of Monovalent Organic Cations with Pillared Clays. *J. Colloid Interface Sci*. 209: 123-128.
- Mortland M.M, Shaobai S. and Boyd S. A. 1986. Clay Organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols. *Clays and Clay Min.*, 34; 581-585.
- Mumcu A. 2006. Modifiye Edilmiş Vermikulitin Fiziksel Karakterizasyonu ve Malahit Yeşili Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Malatya.
- Netpradit S, Thiravetyan P and Towprayoon S. 2004. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 270(2): 255-261.
- Oğuz M. 1986. Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini. s.13, 188-201, Ankara.
- Ortaboy S. 2005. Tetraetil Amonyum ile Hazırlanmış Hidrofobik Kil Yüzeyinde Asit Boyaların ve Karışımlarının Tutulması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Öncü E.M. 2006. Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Pan J, Yang G, Han B. and Yan H. 1997. Studies on Interactions of Dodecyltrimethylammonium Bromide with Na- and Al-Montmorillonite. *J. Coll. Interface Sci*. 194, 276-280.
- Pinnavia T.J. 1983. Intercalated Clay Catalysts. *Science*. 220, 4595, 365-371.
- Polubesova T, Epstein M, Yariv S, Lapidés I. and NİR S. 2004. Adsorption of alizarinate–micelle complexes on Na-montmorillonite. *Applied Clay Science*. 24, 177– 183

- Prospisil M, Capkova P, Merinska D, Malac Z. and Simonik J. 2001. Structure Analysis of Montmorillonite Intercalated with Cetylpyridinium and Cetyltrimethylammonium: Molecular Simulations and XRF Analysis. *J. Coll. Interface Sci.* 236, 127-131.
- Ribulswas R. 2004. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*, 39, 3-12.
- Sarıız K. ve Nuhoglu İ. 1992. Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği. Anadolu Üniv. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları. Yayın No: 62. Eskişehir.
- Sencan S. 2001. Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel iyonu Giderimi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi. Gebze.
- Shahir A. A., Javadian S., Razavizadeh B. B. M. and Gharibi H. 2011. Comprehensive Study of Tartrazine/Cationic Surfactant Interaction. *J. Phys. Chem.* 15, 14435–14444
- Singh B.K, Rawat N.S.1994. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 61; 307.
- Suchapa N, Paitip T and Sirintornthep. 2004. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science.* 270 255–261
- Sumner M.E. 1993. *Hanbook of Soil Science*, CRS Press, Washington, B198, B241-246, B282-283, F77-F112.
- Tabak A. 2003. Çeşitli organo-ve anorgano-killerin ara-yüzey özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-GÖR, HPLC ve termik analiz teknikleriyle incelenmesi. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 19–21, 69–76.
- Tabak A, Afsin B, Aygun S.F., and Koksall E. 2007. Structural Characteristics of Organo-Modified Bentonites of Different Origin. *J. Therm. Anal. Cal.* 87, 375-381.
- Tabak A. 2011. Katyonik Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilmiş Bentonit Tarafından Sulu Çözeltilerden Reactive Red 120'nin(RR 120) Taşınması. (2009-2011). Proje No: 2009.102.02.2. Rize Üniv. Fen Bilimleri. Rize
- Taylor R.K. 1985. Cation Exchange in Clay and Mudrocks by Methylene Blue. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 35 A, 195-207.
- Tonlé I K, Ngameni E, Tcheumi H L, Tchiéda V, Carteret C, Walcarius A. 2008. Sorption of methylene blue on an organoclay bearing thiol groups and application to electrochemical sensing of the dye. *Talanta.* 74 (4): 489-497.
- URL-1, www.soils.agri.umn.edu.com, 2004
- URL-2, www.ima-eu.org.com, 2004
- URL-3, www.agric.nsw.gov.au, 2004)

URL-4, www.jhu.com, 2004

URL-5, Vikipedi, Özgür Ansiklopedi

Weber J. R. 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience. 640p., USA.

Wibulswas R. 2004. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. Separation and Purification Technology(Article in Press)

Wu F C, Tseng R L and Juang R S. 2001. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environmental Technology_22(6): 721-729.

Yalçın M. 1997. Çevresel kirlilik şartlarının bentonit kilinin şişme/büzülme özelliklerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.

Yariv S. 1996. Thermo-IR-spectroscopy Analysis of the Interactions between Organic Pollutants and Clay Minerals. Thermochimica Acta. 274, 1-35.

Yariv S. 2004. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. Appl. Clay Sci. 24: 225-236.

Yıldız N. 2002. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu (2002-2004) Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma projesi Kesin Raporu. Proje No: 20020745011, Ankara.

Yılmaz N. 2007. Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Sivas

Yücel Ü. 1992. Zeolitde Çözültiden Adsorpsiyon. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.

Zeytinbaş G. 2003. Tekstil boyalarının adsorpsiyonunda killerin kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.

Zhu L., Li Y. and Zhang J. 1997. Sorption of Organobentonites to some Organic Pollutants in Water. Env. Sci. and Tech. 31; 1407-1410.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Ankara'da doğdu. İlköğrenimini Kamil Ocak İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini Kalaba Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2005 yılında KTÜ Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Lisans eğitimini 2009 yılında tamamladı ve aynı yıl Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Tezli Yüksek Lisans eğitimini kazandı.