

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ORGANOFİLİK MONTMORİLLONİTLERİN BOYARMADDE
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

Evim Erten Kanat

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran 2013

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Evim Erten Kanat tarafından yapılan “Yeni Organofilik Montmorillonitlerin Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanımı” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Fuat GÜZEL

Üye : Prof. Dr. Haluk AYDIN (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Yasemin BULUT

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28 / 06 / 2013

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

/0 / 2013

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, Dicle Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı BaŐkanı Pof. Dr. Haluk AYDIN'ın danıŐmanlıęında yürütölmüŐtür. Yüksek lisans öğrenimim boyunca göstermiŐ olduğu ilgi ve destekten dolayı teŐekkürlerimi sunarım.

Çalışmada kullandığımız maddeleri sentezleyen ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Serhat UZAN'a teşekkür ederim.

ÇalıŐmalarım boyunca ilgi ve desteklerini eksiltmeyen aileme ve eŐime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
ÇİZELGE LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
KISALTMA VE SİMGELER	X
1. GİRİŞ	1
1.1.Çevre Kirliliği.....	1
1.1.1. Boyarmadde Kirliliği.....	2
1. 1. 1. 1. Boyarmaddeler.....	3
1. 1. 1. 2. Boyarmadde Uzaklaştırmada Kullanılan Yöntemler.....	10
1. 1. 1. 3. Boyarmadde Uzaklaştırmada Kullanılan Adsorplayıcılar.....	27
1.2. Killer.....	28
1. 2.1. Organokiller ve Hazırlanmaları.....	33
1. 2. 2. Organokillerin Hazırlanmasında Kullanılan Modifikatörler.....	34
1. 2. 3. Organokillerin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	37
1. 2.3. Organokillerin Kullanım Alanları.....	42
2. KAYNAK ÖZETLERİ	43
3. MATERYAL VE METOT	47
3. 1. Modifiye Edilen Kil.....	47
3. 2. Kullanılan Organokillerin Hazırlanması.....	48
3. 3. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	56

3. 4. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	57
3.5. Adsorpsiyon deneylerin yapılışı.....	58
3.5.1.Kinetik Çalışmalar.....	58
3.5.2 Adsorpsiyon İzotermelerinin Çizimi.....	59
3.5.3 Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	59
3.5.4 Adsorpsiyon üzerine pH etkisi.....	59
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	61
4.1. Kinetik çalışmaların değerlendirmesi.....	61
4.1.1 Adsorpsiyon hız sabitinin hesaplanması.....	63
4.1.2. Parçacık İçi Kütle Transfer Katsayısının Hesaplanması.....	70
4.2.Adsorpsiyon izotermelerinin değerlendirilmesi.....	74
4.3. pH etkisinin değerlendirilmesi.....	83
4.4.Boyarmaddelerin başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisi.....	85
4.5.Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi.....	91
4.6.Termodinamik parametrelerin yorumlanması.....	92
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	95
6. KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ÖZET

YENİ ORGANOFİLİK MONTMORİLLONİTLERİN BOYARMADDE UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Evim Erten KANAT

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013

Bu çalışmada, ham Montmorillonit (MMT) ve daha önce sentezlenmiş olan kuarterner amonyum tuzları ile MMT'in modifiye edilmesiyle hazırlanan organokillerin (OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3) sulu çözeltiliden asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerini uzaklaştırma kapasiteleri incelendi. Her boyarmadde için 298 ve 308 K sıcaklığında, farklı organokiller üzerindeki adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir çizgisel denklemlerinde değerlendirilmesi sonucu adsorpsiyon sürecinin Freundlich modeline uyduğu görüldü. Ayrıca, organokiller üzerinde adsorpsiyon sürecinin asit orange 63 için endotermik, reaktif blue 4 ve direkt yellow 50 için ise ekzotermik olduğu tespit edildi. Kinetik çalışmalar sonucu elde ettiğimiz verileri pseudo first order ve pseudo second order modelleri için uyarladığımızda çalışmamızın pseudo second modeline daha uygun olduğu sonucuna varıldı. Adsorpsiyon sürecinin pH ya bağlılığında ise, asit orange 63 ve reaktif blue 4 için, pH artıkça adsorplanan miktarın azaldığı, direkt yellow 50 de ise adsorlanma miktarında her hangi bir değişimin olmadığı görüldü. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denel verilerin kullanılmasıyla, serbest entalpi değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler de hesaplandı. Sonuç olarak, hazırlanan organokillerin ham MMT'e göre sulu çözeltiliden asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerini uzaklaştırmada çok daha etkin birer adsorplayıcı olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Boyarmadde ; Uzaklaştırma; Modifikasyon; Montmorillonit; Kuarterner amonyum tuzları; Organokiller

ABSTRACT

USE OF NOVEL ORGANOPHILIC MONTMORILLONITES FOR THE REMOVAL DYESTUFF

MSc THESIS

Evim ERTEN KANAT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE
2013

In this study, removal capacities of raw montmorillonite (MMT) and the organoclays (OMMT-1, OMMT-2 and OMMT-3) prepared by the modification of MMT with the quaternary ammonium salts, which were synthesized previously, acid orange 63, direct yellow 50 and reactive blue 4 dyestuffs from aqueous solution were investigated. It was seen that adsorption process fitted Freundlich model by evaluating adsorption data on different organoclays with Freundlich and Langmuir linear equations for each of dyestuff at 298 and 308 K. Furthermore, it was found that adsorption process on organoclays is endothermic for reactive blue 4 and direct yellow 50. When we applied data obtained from the kinetic studies to pseudo first order and pseudo second order models, we concluded that our study fitted pseudo second order model well. We observed that increasing pH decreases adsorption for acid orange 63 and reactive blue 4, whereas adsorption quantity did not change for direct yellow 50. Thermodynamic parameters such as free enthalpy change (ΔG^0), enthalpy change (ΔH^0) and entropy change (ΔS^0) were calculated by using experimental data at different temperatures. In conclusion, we can say that the prepared organoclays are much more effective for removal of acid orange 63, direct yellow 50 and reactive blue 4 dyestuffs from aqueous solution with respect to raw MMT.

Keywords: Dyestuff ; Removal; Modification; Montmorillonite; Quaternary ammonium salts; Organoclays

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar	17
Çizelge 1.2	Bazı kil mineral türleri	29
Çizelge 1.3.	Kil minerallerinin kimyasal bileşimi (kütleye göre %)	29
Çizelge 1.4.	Killerin katyon değişim kapasiteleri	31
Çizelge 1.5.	Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri	32
Çizelge 3.1.	Na-MMT kilinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	47
Çizelge 3.2.	Ham ve organokil tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri	54
Çizelge 3.3.	Boyarmaddelerin bazı özellikleri	56
Çizelge 3.4.	Boyarmaddelere ilişkin kalibrasyon eğrisi verileri	58
Çizelge 3.5.	Kullandığımız boyarmaddelerin doğal pH değerleri	59
Çizelge 4.1.	Asit orange 63 ,direk yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde kinetik verileri	62
Çizelge 4.2.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo-birinci merteye verileri	64
Çizelge 4.3.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo-birinci merteye hız sabitleri	65
Çizelge 4.4.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo-ikinci merteye verileri	67
Çizelge 4.5.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci merteye hız sabitleri	68

Çizelge 4.6.	Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyonlarına ilişkin parçacık içi difüzyon katsayısı hesaplama verileri	71
Çizelge 4.7.	Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle transfer katsayısı hesaplama verileri	73
Çizelge 4.8.	a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerinde farklı sıcaklıklarda asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün adsorpsiyon verileri	74-75-76
Çizelge 4.9.	a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerinde asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri	78-79
Çizelge 4.10.	Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerini n farklı adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich sabitleri	79
Çizelge 4.11.	a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerinde asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri	80-81-82
Çizelge 4.12.	Farklı adsorplayıcılar üzerinde asitorange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir sabitleri	82
Çizelge 4.13.	pH etkisinin değerlendirilmesi	84
Çizelge 4.14.	a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerinde asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izoterm verileri	86-88-90
Çizelge 4.15.	Boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin termodinamik parametreler	93

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki	12
Şekil 1.2.	Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi	18
Şekil 1.3.	Sıvı-katı ara yüzey adsorpsiyon izotermi	19
Şekil 1.4.	Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekli	20
Şekil 1.5.	Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekli	21
Şekil 1.6.	Lagergen denkleminin çizgisel şekli	25
Şekil 1.7.	Arrhenius denkleminin çizgisel şekli	26
Şekil 1.8.	Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli	27
Şekil 1.9.	MMT'nin geometrik yapısı	30
Şekil 1.10.	Kil minerallerinin tabakaları arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi	31
Şekil 1.11.	MMT kil tabakaları, aralanma ve dağılımının şematik gösterimi	32
Şekil 1.12.	Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi	36
Şekil 1.13.	Kuarterner amonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönelme şekilleri	36
Şekil 3.1.	Ham MMT'in FTIR spektrumu	50
Şekil 3.2.	OMMT-1 'in FTIR spektrumu	50
Şekil 3.3.	OMMT-2'nin FTIR spektrumu	51
Şekil 3.4.	OMMT-3 'ün FTIR spektrumu	51
Şekil 3.5.	Ham kile ait XRD analiz grafiği	52
Şekil 3.6.	OMMT-1'in XRD analiz grafiği	52
Şekil 3.7.	OMMT-2'nin XRD analiz grafiği	53
Şekil 3.8.	OMMT-3'ün XRD analiz grafiği	53

Şekil 3.9.	Örneklerin 5.000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri a) MMT, b) OMMT-1, c) OMMT-2, d) OMMT-3	55
Şekil 3.10.	Örneklerin 20.000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri a) MMT, b) OMMT-1, c) OMMT-2, d) OMMT-3	55
Şekil 3.11.	Boyarmaddelerin açık formülleri (sigma aldrich kataloğu)	57
Şekil 4.1.	298 K de OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 üzerinde boyarmadde adsorpsiyon kinetik eğrileri	63
Şekil 4.2.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerindeki adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe çizimleri	65-66
Şekil 4.3.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerindeki adsorpsiyon kinetik psödo-second mertebe çizimleri	68-69
Şekil 4.4.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin parçacık içi difüzyon çizimleri (T: 298 K adsorplayıcı: 0,2g. C _o : 50 gL ⁻¹)	72-73
Şekil 4.5.	a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerinde asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün adsorpsiyon izotermi (adsorplayıcı: 0.2 g, t:50 dk.)	75-76-77
Şekil 4.6.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyonlarının pH ile değişimi (C _o : 50 m gL ⁻¹ , T: 298 K)	85
Şekil 4.7.	Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin a)OMMT-1 , b)OMMT-2 ve c) OMMT-3 üzerinde başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izotermi	87-89-91

KISALTMA VE SİMGELER

MMT	: Montmorillonit
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KDK	: Katyon Değişirme Kapasitesi
YAM	: Yüzey Aktif Madde
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi
XRD	: X-Işını Kırınımı Analizi
TG	: Termogravimetrik
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
BET	: Brunauer Emmett Teller
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Bölge
TOC	: Toplam Organik Karbon
QAS -1	: N,N-dioktil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür
QAS-2	:N,N-dihegzıl-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür
QAS-3	: N,N-di(3-metil bütıl)-N-(1-feniletıl)-N- metilamonyum İyodür
OMMT-1	:QAS ile modifiye edilmiş montmorillonit
OMMT-2	:QAS-1 ile modifiye edilmiş montmorillonit
OMMT-3	:QAS-3 ile modifiye edilmiş montmorillonit

1.GİRİŞ

1.1. Çevre Kirliliği

Çevre; dünya üzerinde yaşamını sürdüren canlılarının hayatları boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortamdır. Diğer bir deyişle ekosistem olarak tanımlanabilir. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını teşkil etmektedir.

Doğanın temel fiziksel unsurları olan, hava, su ve toprak üzerinde olumsuz etkilerin oluşması ile ortaya çıkan ve canlı öğelerin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen, cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışmasına çevre kirliliği adı verilmektedir.

Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği konfor yanında, bu gelişmenin doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan radyoaktif, katı, sıvı ve gaz halindeki kirlenici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliği oluşmasına neden olmaktadır.

Çevre kirlenmesi denilince genellikle hava, su ve toprağın kirlenmesi düşünülür. Bunlardan en kolay ve çabuk kirlenen kuşkusuz sudur. Çünkü her kirlenen şey genelde su ile yıkanarak temizlenir, bu da kirliliğin son mekanının su olması anlamına gelir. Havanın ve toprağın kirlilik bakımından zamanla kendi kendilerini yenilemeleri bir bakıma kirliliklerini suya vermelerine neden olur.

Su kirliliği antropojin etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekonomik dengeleri bozan kalite değişimleridir. Su kirliliğinin bir başka tanımı ise; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi, şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının

boşaltılmasını ifade etmektedir. Suyun hava ve toprağa göre daha fazla kirlenmesinin nedenleri:

- a) Havadaki ve topraktaki kirletici maddeler eninde sonunda suya geçerler.
- b) Dünyadaki tüm suların % 99'undan daha fazlası bir tek sistem içinde birbirine bağlı olup genel mahiyette kirlenme tehdidi altında bulunmaktadır.
- c) Sularda, muazzam bir canlı varlık hazinesi, dolayısı ile gıda deposu mevcuttur. Burada olabilecek bir denge bozulması bütün dünyamızdaki yaşamı ciddi ve olumsuz yönde etkiler.
- d) Kirletici madde miktarı çok az olsa bile suda eremediği zaman, su üzerinde çok ince bir tabaka teşkil edince sudaki hayat önemli bir derecede etkilenebilir. Bunun nedeni atmosferden oksijen ve ısı alışverişinin zorlaşmasıdır.
- e) Denizlerden buharlaşan sular yukarıda yoğunlaşmış yağmur halinde aşağıya düşünce pek çok pislikleri ve suda eriyen maddeleri beraberce nehirlere ve özellikle denizlere doğru sürüklerler. Bu şekilde pislikler ve kirleticiler durmadan havadan ve topraktan sulara geçerler.

Dünyamız verimliliği bu yüzden gittikçe azalmaktadır. Sulara ve denizlere geçen maddeler okside edilebilir cinsten iseler (mesela organik maddeler) sudaki erimiş oksijeni yakacaklarından sudaki hayat şartlarını zorlaştırırlar. Genellikle organik maddeler oksijenle tahrip edilip zamanla parçalanırlar ve hüviyetlerini kaybedip zararsız hale gelirler.

Su kirliliğine neden olan en önemli etkenlerden biri de boyarmaddelerdir.

1.1.1. Boyarmadde Kirliliği

Son yıllarda çevresel sorunlara karşı artan ilgi hem analitik hem de malzeme bilimi araştırmacılarını değişik kirleticilerin uzaklaştırılması ve görüntülenmesi amacıyla uygun yöntemler bulmaya teşvik etmektedir. Bu kirleticiler arasında boyaların yeri oldukça önemlidir. Tekstil imalatı sonucu açığa çıkan boya atık suları, çevre için önemli bir sorundur. Bazı boyar maddelerin 1 ppm'den daha az konsantrasyonu bile su kaynaklarının ciddi anlamda renklenmesine yani kirliliğe neden olmaktadır. Renkli

boya atıkları son derece toksik olduğu için özellikle suda yaşayan canlılar için son derece tehlikelidir (Gong ve ark. 2005).

Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Dakıran 2011).

Uygulandığı malzemeye bağlanma eğilimi olan ve malzemelere renk veren maddeler "boyarmadde" olarak tanımlanmaktadır. Boyarmaddeler genellikle bir solüsyon halinde uygulanır ve uygulandığı malzemeye hızlı bir şekilde fikse olur. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek oranda boyarmadde içermektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların doğrudan nehirlere, göllere, denizlere bırakılması ve böylece bu boyaların suları kirletmesi çevre sorunlarıyla birlikte insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Boyama sonucu oluşan atıklar, verildikleri ortamdaki suyun renginin değişmesine ve ışık geçirgenliğinin azalmasına, bunun doğal bir sonucu olarak da KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) değerlerinin dalgalanmasına yol açmaktadırlar. Ayrıca bu tür atıklar bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etkiler yapmakta ve alıcı ortamın kendini arıtma (özümleme) kapasitesini engelleyerek ekosistemi bozmaktadır (Shen ve ark. 2011).

1.1.1.1. Boyarmaddeler

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunmak ya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise

“boyarmadde” denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki özselleridir (Erkut 2008).

Boyarmaddeler genellikle suda çözünebilir yapıda oldukları halde, bazıları proses sırasında çözünebilirlik kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler. Tüm renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubunu içerirler. Bu grupları taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino [-NH₂], yer değiştiren amino [NHR, -NR₂], hidroksil [-OH], metoksil [-OCH₃], sülfonik [SO₃H] ve karboksil [COOH] gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesi ve elyafa karşı afiniteye sahip olmasını da sağlarlar. Kromofor grupları; nitro [R.NO₂], nitrozo [-N₂O], azo [-N=N-], karbonil [C=O], etilenik çifte bağ [-O=C-], tiyokarbonil [-C=S] gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Metin 2009).

Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri ve çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Aşağıda bunlara kısaca değinilecektir.

Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1.Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir

boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır:

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerir: ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve COONa) renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve doğrudan boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler, (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında, bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür:

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu ilkeye göre uygulanır.

d) Polikondensasyon Boyarmaddeler

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan Inthion boyarmaddeleri, elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan ve boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler, süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle, bu yöntemlere göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

2. Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler:

Genel formülleri $Bm-SO_3^-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla SO_3^-H sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren doğrudan, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asidik boyarmaddeler sınıfına girmez. Asidik boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

3. Direkt Boyarmaddeler (Substansif Boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmaddeleri bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyafa hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir; daha sonra, elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde

molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

5. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif ve bir de moleküler çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

6. Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

7. İnkişaf Boyarmaddeler

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-As boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Daha sonra, ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

8. Metal – Kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

9. Dispersiyon Boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca olarak poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca, poliamid ve akrilik elyafı da boyar.

10. Pigment Boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve adsorbsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170 °C de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özellikleri vardır. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler:

1. Azo boyarmaddeleri
 2. Nitro ve nitroza boyarmaddeleri
 3. Polimetin boyarmaddeleri
 4. Arilmetin boyarmaddeleri
 5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri
 6. Karbonil boyarmaddeleri
 7. Kükürt boyarmaddeleri
- olmak üzere yedi gruba ayrılır.

Boyarmaddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Bu nedenle boyarmaddelerle çalışırken dikkatli olmak gerekir. Ayrıca kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan, çözeltilerini çevreye rastgele akıtmamak gerekir. Çünkü, temas ettikleri zaman vücudu tahriş etmekte ve kaşınmalara sebep olmaktadır. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rastgele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, aromatik grupların kanserojen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyarmaddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebildikleri daha iyi anlaşılmaktadır (Uzun 2001).

1.1.1.2. Boyarmadde Uzaklaştırmada Kullanılan Yöntemler

Boya üretimi ve kullanımı sonucunda oluşan renkli atık sular çevreye büyük endişe vermektedir. Suda bulunan çok küçük boya miktarı suda yaşayan canlılara büyük zarar verebilir. Bu nedenle atık boyaların sudan uzaklaştırılması gerekir. Bu sentetik kökenli ve biyolojik olmayan kirleticilerin aromatik yapısı nedeniyle uzaklaştırılması zordur (Özcan ve ark. 2006).

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler biyolojik arıtma, koagülasyon, ozonlama, nanofiltrasyon ve adsorpsiyon da dahil olmak üzere birçok temizleme yöntemi vardır (Zohra ve ark. 2008).

Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyon serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Başlıca kullanımlar arasında,

- Organik bileşiklerin giderilmesi
- Dezenfeksiyon
- Renk giderilmesi
- Siyanür giderilmesi
- Sülfür giderilmesi
- Amonyak giderilmesi
- Demir ve mangan giderilmesi sayılabilir.

Koagülasyon

Ham suyun içinde bulunan çökelmeyen kolloidal maddeler ve yavaş çöken askıda katı maddeleri hızlı çökelen maddelere çevirmek için suya kimyasal madde eklenir. Suya kimyasal madde katılarak hızlı karıştırılmasına, kolloidal ve askıda katı maddelerin destabilize edilmesine ve destabilize edilmiş katı maddelerin birleşmesine koagülasyon denir .

Ozonlama

Yüksek voltaj potansiyelinden O_2 geçirilerek oluşturulan oksijen atomunun, O_2 'ye kısa ve geçici bir süre tutunarak oluşturduğu O_3 molekülüdür. Ozon çok dengesiz ve reaktif olduğundan temas ettiği pek çok organik materyali oksitler. Ozonlama sonucunda hiçbir zararlı yan ürün oluşmaz. Son ürünler CO_2 ve O_2 dir. Ozon cihazlarının dezavantajı nispeten pahalı olmaları ve yetişmiş elemanlarca kullanılması mecburiyetidir.

Nanofiltrasyon

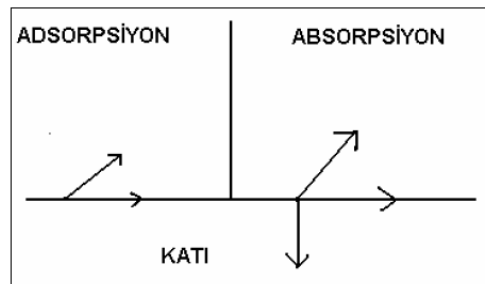
Ortalama 1 nanometre (10 Angstrom) ölçüsünde olan partiküllerin atılması için özel dizayn edilmiş membrandan oluşmuş proses, nanofiltrasyon olarak adlandırılır. Nanofiltrasyon membranların süzme kapasiteleri, ihtiyaç duyduğu basınç vb. özellikler açısından ultrafiltrasyon ve reverse osmosis proseslerin arasında yer alır. Moleküler ağırlığı 200-400 gramdan büyük organik moleküller nanofiltrasyon sisteminde membrandan geçemez ve atığı oluşturur .

Biyolojik arıtma

Atık sular içinde bulunan organik maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla karbondioksit, su ve yeni mikroorganizma hücrelerine dönüştürülmesi işlemine biyolojik arıtma denilmektedir.

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tanım olarak atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal kuvvetler yardımıyla tutunması işlemidir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban veya adsorbent, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan veya adsorbant adı verilir . Adsorpsiyon ile absorpsiyon farklı iki olaydır. Adsorpsiyon yukarıdaki tanımlar ışığında özetle bir maddenin (gaz, sıvı veya katı) bir katı yüzeyinde tutulması işlemi olurken, absorpsiyon ise katının yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, bir maddenin bir katının gözenekleri içerisine girmesi işlemidir (Şekil 1.1.). Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayının her ikisinin birlikte gerçekleştiği veya birbirinden ayrımının yapılamadığı durumlarda genel bir terim olan sorpsiyon terimi kullanılmaktadır. Şekil 1.1. de görüldüğü gibi adsorpsiyon iki boyutlu, absorpsiyon üç boyutlu bir tutunmadır.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna "pozitif" azalması halinde ise "negatif adsorpsiyon" denir.

Adsorpsiyon, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerden meydana gelebilir. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Çözünmüş iyon ya da moleküllerin ortamda bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir .

- 1) Film difüzyonu:** Adsorplanacak olan iyon ya da moleküllerin katı parçacıkların içerisine girerek bir yüzey filmi oluşturması.
- 2) Gözenek difüzyonu:** Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinden adsorpsiyon merkezine geç etmeleri.
- 3) Katı yüzeyine çözünen moleküllerin yapışması:** Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinin yüzeyine bağlanarak tutunmasıdır.

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların uzaklaştırılması) ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgulu kolonlar kullanılabilir.

Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir.

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

b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorbanlar gözenekli materyallerdir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Adsorban madde olarak kullanılan materyallerin bazıları gözenekli bir yapı gösterir. Katılar üzerindeki bu gözenek hacmi, çok küçük parçalara ayrılmasıyla çok büyük gözenek hacmine ulaşılacaktır. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Katılarda; “makro gözenek”, “mezo gözenek” ve “mikro gözenek” bulunabilir. Bazı katılarda bu gözenekler birlikte de bulunabilir. Bu gözenekler genişliğine göre; mikro gözenek (2 nm'den küçük), mezo gözenek (2-50 nm arasında), makro gözenek (50 nm'den büyük) denir.

c. Adsorplananın çözünürlüğü; bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorplananı çözeltilen ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

d. Adsorplananın 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 adsorplananın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

e. Adsorplananın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanan yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorplananın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilen 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 adsorplanan, 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 adsorplanan iyonlar ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorplanan 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 ısıalan 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, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.

j. Adsorbannın diğer özellikleri; adsorplananın hidrofilik ya da hidrofobik olmasında adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorplanan hidrofilitirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorplanan ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorplananlar, polimer adsorbatlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki 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. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.

Adsorpsiyon türleri

Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek eğilimden ileri gelir. Bu eğilim fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

1.Fiziksel adsorpsiyon

Moleküller arası kuvvetlerle gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, poröz bir katının kapillerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorplanan gazın veya adsorban katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplanan ile adsorban arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir, buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorban üzerine gaz fazından

gelen adsorplanan bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorplanan arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorban ile adsorplanan birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Bu durum kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyona imkân vermez. Adsorplanan adsorban yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan ilave enerji vermek gerekir (Uysal 2012) .

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar Çizelge 1.1.'de verilmiştir .

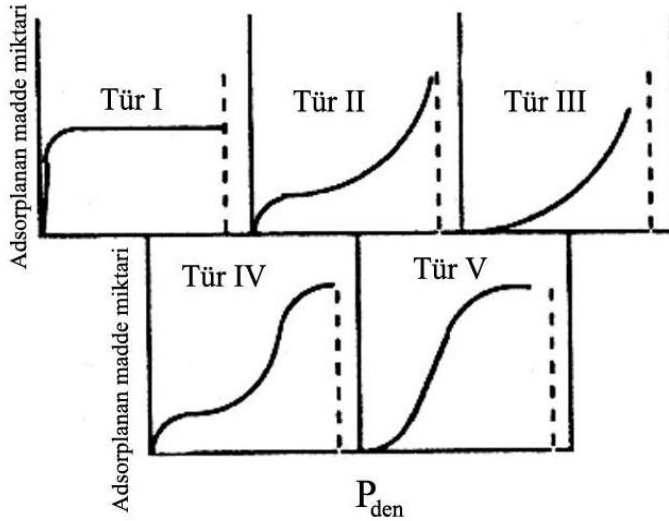
Çizelge 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar		
Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve genelde sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir(5–10kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı seviyesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanılırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açılabilir.

(Nalbant 2006)

Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbant ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan

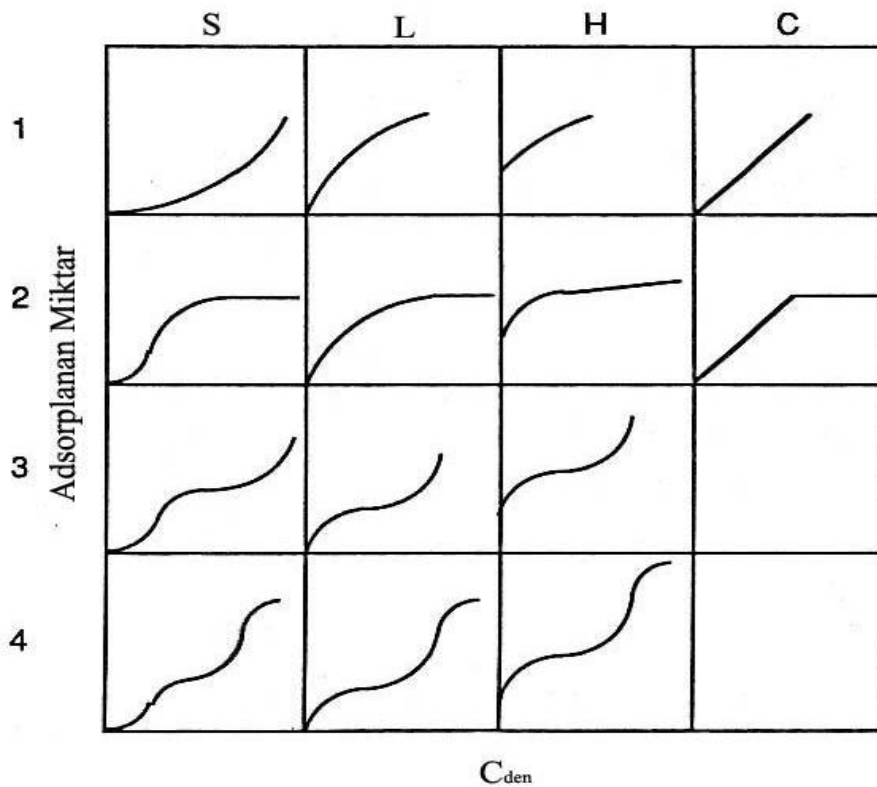
sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözültide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. 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 1.2.). 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 1.2. Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi

II. tür izoterm fiziksel adsorpsiyon ve gözeneksiz katılara aittir. I. türün aksine adsorplanan moleküller nispeten güçlü bir şekilde birbiriyle 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 izotermlere 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.



Şekil 1.3. Sıvı-katı ara yüzey adsorpsiyon izoterm türleri

Deneysel verilerden çizilen adsorpsiyon izoterm türlerini 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.

Langmuir izoterm modeli

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 :

$$q = q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$$

q : Birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı(mg/g)

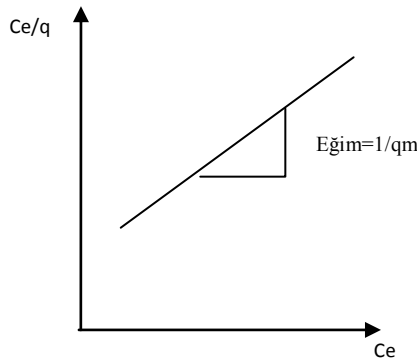
C_e : Dengede sıvı faz derişimi(mg/L)

b : 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:

$$C_e / q = (1 / q_m \cdot b) + (C_e / q_m)$$



Şekil 1.4. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer sekli

Yukarıdaki grafikten q_m ve b bulunur.

Freundlich izoterm modeli

Deneysel olarak elde edilen Freundlich izotermi aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$q = k C_e^{1/n}$$

q : Katı faza adsorplanan madde miktarı

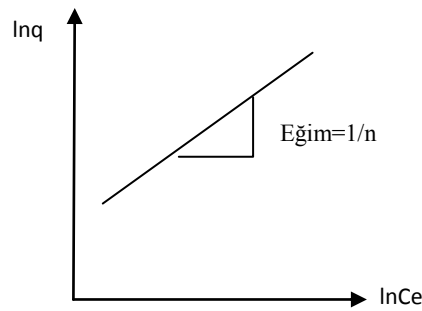
C_e : Adsorplanan maddenin sıvı fazdaki denge derişimi.

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.

$$\ln q = \ln k + 1/n \cdot \ln C_e$$



Şekil 1.5. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekli

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 .

-Adsorpsiyon yüzeyindeki enerji üniformdur.

-Adsorbant 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.

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)

Adsorpsiyon Termodinamiği

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 ısıveren veya ısıalan 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. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi reaksiyonun kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir kriter olamaz. Entropi değişimi 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. 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 boyarmadde 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 (Vant 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/çözeltili ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Peltek 2012).

Kinetik Modeller

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltiliden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı – adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı–adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyuğu ana dek geçen süre yani denge temas süresi adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltiliden adsorpsiyon yöntemi ile safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözeltiliden adsorpsiyonda adsorpsiyon hız sabitleri belirlenirken pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Denklemi

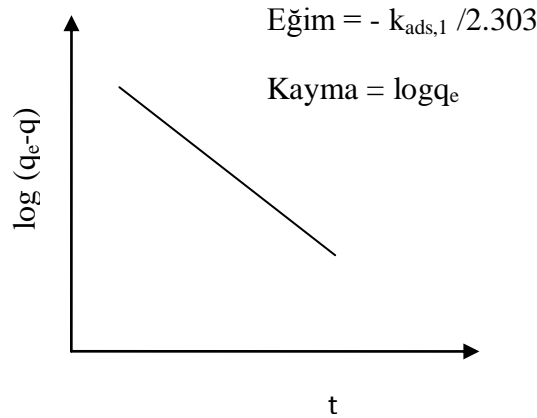
Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen pseudo birinci dereceden reaksiyon denklemidir. Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,1} (q_e - q)$$

Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g), q herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g), $k_{ads,1}$ (dk^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınırsa yeniden düzenlendiğinde;

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

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık log (q_e-q) değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6.) elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads,1}) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e) bulunur:



Şekil 1.6. Lagergen denkleminin çizgisel şekli

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) mutlaka bilinmelidir. q_e'nin bilinmediği (ya da belirlenmediği) bazı durumlarda adsorpsiyon hızı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi t = ∞ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme – yanılma yöntemi ile belirlenir.

Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads,1}) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

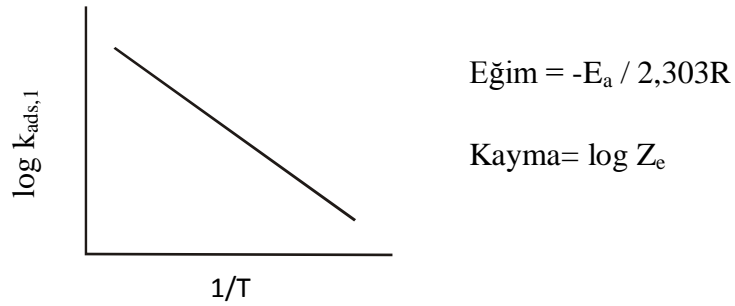
$$k_{ads,1} = Z_e \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

Z_e adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir.

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2,303R} \frac{1}{T}$$

olup, $1/T$ değerleri $\log k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir.



Şekil 1.7. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle 4,2 kJ/mol'den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesinde (8,4 kJ/mol - 83,7 kJ/mol). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Denklemi

Birçok adsorpsiyon olayında pseudo birinci dereceden hız denklemi dengeye gelene dek geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat pseudo ikinci dereceden hız denklemi (yani Ho–McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

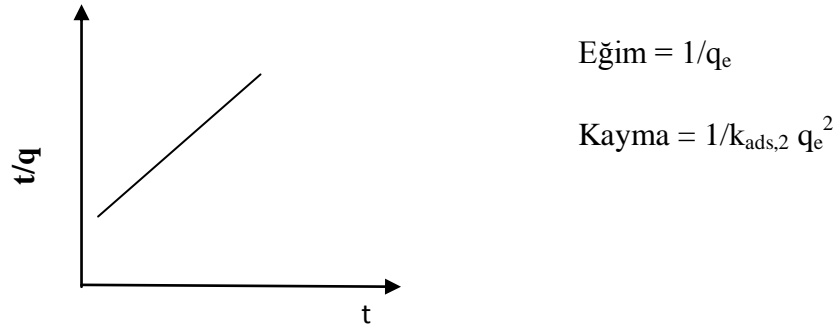
Pseudo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q)^2$$

Burada $k_{ads,2}$ adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdk), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve q ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dir. Denklem, $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

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

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.8.) elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) bulunur:



Şekil 1.8. Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli
(Karaer 2010)

1. 1. 1. 3. Boyarmadde Uzaklaştırmada Kullanılan Adsorplayıcılar Adsorplayıcıların Genel Özellikleri

Adsorplayıcı madde atom, molekül veya iyonları adsorplayabilecek olan katıdır. Adsorpsiyon yüksek arıtma verimi ve zararsız olması nedeniyle en etkili yöntemlerden biridir. Doğal adsorplayıcıların tercih edilmesinin nedenleri ucuz olmaları, çevre ve insan sağlığı için zararsız olmaları ve kolay bulunabilmesi gibi nedenlerden dolayı tercih edilir (Özcan ve ark. 2007). Boyaların uzaklaştırılmasında birçok doğal adsorplayıcı denenmiştir. Bu adsorplayıcı katı atıklardan elde edilen aktif karbon, sanayi

yan ürünleri, kil mineralleri, silisli malzemeler, zeolit, kitin, çitosan, vb. şeklinde sıralanabilir (Chen ve ark. 2011). Aktif karbon organik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda en yaygın olarak kullanılan adsorplayıcıdır. Ancak aktif karbon diğer adsorplayıcılara göre nispeten yüksek maliyetlidir ve rejenerasyonu kolay değildir. Bu nedenle fazla tercih edilmez (Wang ve Wang 2008).

1.2. Killer


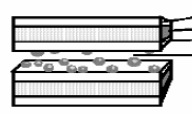
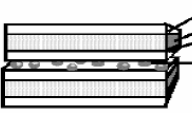
Genel olarak kil, belirli bir kristal yapısına sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir. Killer, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından oluşur. Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır. Killer içinde kil mineraline ilaveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunurlar. Birçok killer de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler. Kil mineralleri tabaka yapılı alüminosilikatlarıdır. Plastik özellikleri tabakalarının plaka şeklinde olması ve bu plakaların birbiri boyunca su sayesinde kayma özelliğine dayandırılır (Yılmaz 2005).

Killerin kökeni üzerine yapılan çalışmalar bunların başlıca üç değişik yolla oluştuklarını ortaya koymuştur. Bunlar; (1): atmosferik koşulların etkisiyle ayrışma, (2): Deniz ve göl tabanlarında meydana gelen ayrışma ve (3): Hidrotermal akışkanların etkisiyle meydana gelen ayrışma şeklindedir. Killeri oluşturan yapraksı mineraller sulu silikatlar olup, “*Kil Mineralleri*” olarak tanımlanmaktadır. En önemli kil mineralleri kaolinit, simektit, talk, illit, klorit ve sepiyolit olup bu minerallerde kendi içinde kristal yapı özelliklerine bağlı olarak alt gruplara ayrılmaktadır.

İyon değiştirme gücü yüksek olan killerin kimyasal analizleri alüminyum silikat ya da magnezyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir. Çok küçük partiküllere ayrılarak su içinde uzun süspansiyonlar vermeleri yanında diğer bazı özellikleri yardımıyla killer kaba safsızlıklardan kolaylıkla ayrılabilirler. Yataktan alınan kil içinde kaolinit,

montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapulgit gibi kil mineralleri yanında kuars , α -kristobalit, amfibol, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korund gibi diğer minerallerde bulunmaktadır. Ayrıca her kil içinde az da olsa organik madde vardır.

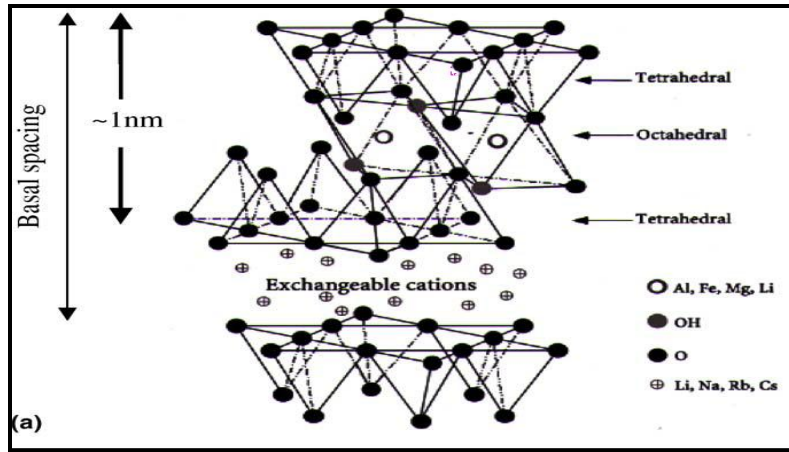
Çizelge 1.2. Bazı kil minerali türleri

Kil Türleri	Özellikleri
<p>Kaolin</p>  <p>$Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]$</p>	<p>Kaolin partikülleri yaklaşık 1µm çapında ve 0,1 µm kalınlığında</p> <p>Çok az şişme özeliği gösterir</p> <p>Seramikler için kullanılır</p>
<p>Montmorillonit(smectite)</p>  <p>$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+0,66n}H_2O$</p> <p>M⁺: değişebilir katyonlar,</p> <p>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</p> <p>Ca- montmorillonit az şişme özeliğine gösterir</p>
<p>İllite</p>  <p>$KAl_2[(OH)_2(AlSi_3O_{10})$</p>	<p>Birim katmanında, iki silika tabakası arasında alimuna takası yer alır ve tabakalar arasında K⁺ katyonu bulunur</p> <p>İllite partikülleri oldukça küçük ve genellikle 10 nm boyutundadır</p> <p>Çok az şişme özeliği gösterir</p>

(Toran 2011)

Çizelge 1.3. Kil minerallerinin kimyasal bileşimi (kütleye göre %)								
Kil minerallari	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Kaolinit	45-48	38-40	-	-	-	-	-	-
Montmorillonit ve Nontronit	42-55	0-28	0-30	0-0.5	0-3	0-0.25	0-0.5	0-3
İllit	50-56	18-31	2-5	0-0.8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikülit	33-37	7-18	3-12	0-0.6	0-2	20-28	0-2	0-0.4
Klorit	22-35	12-24	0-15	-	0-2	12-34	0-1	0-1

İki silika tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri ile bu tabakalar arasına giren bir alümina tabakasındaki oktahedronların paralel iki yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleriyle birbirine bağlanmasından Şekil 1.9.'da görüldüğü gibi montmorillonit mineralinin TOT şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de mineralin kendisi ortaya çıkmıştır. Montmorillonit, 2:1 kil minerali oranıyla smektit grupları içinde en fazla bulunan kil sınıfıdır. Endüstride yüzey alanı ve iyon değiştirme kabiliyetleri ile tanınan montmorillonit, katalitik, sorpsiyon ve reolojik uygulamalarda ham madde olarak çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



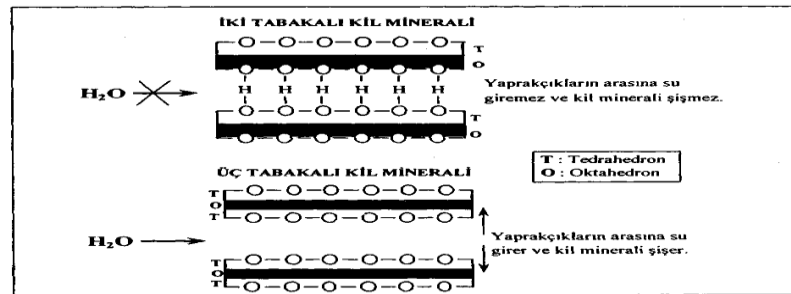
Şekil 1.9. MMT'nin geometrik yapısı

Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{4+} yerine, Al^{3+} ve Fe^{2+} gibi, alümina tabakasındaki oktahedronların bazılarının merkezlerine ise Al^{3+} yerine, Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^+ gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan kationların geçmesiyle montmorillonit minerali içinde eksi yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu eksi yük fazlalığı katmanlar arasına giren kationlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanmaktadır. Doğal olarak katmanlar arasına giren Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonlara, inorganik ve organik tüm iyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı **değişebilen kationlar** denir. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin ya da killerin 100 g'ı içinde bulunan değişebilen kationların mili eşdeğer gram (**meg**) sayısına **kation değiştirme kapasitesi (KDK)** adı verilir. Bazı killerin kation değişimi kapasiteleri Çizelge 1.4.'de gösterilmiştir.

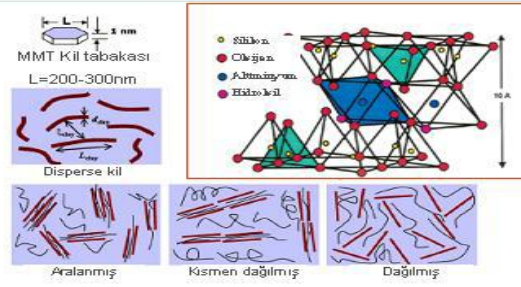
Çizelge 1.4. Killerin katyon değişim kapasiteleri

Kil Mineralleri	KDK (meg/100 g)
Montmorillonit	80 -150
Vermikülit	100 -150
Zeolit	170 -260
Sepiyolit-Atapulgit	20 -30
Kaolinit	3 -15

Değişebilen katyonlar, doğal olarak katmanlar arasında bulunan su içindedir. Montmorillonit grubu killer 1 ile 15 kat arasında su alma kapasitesine sahiptir. Sodyum iyonu, katmanlar arasına çok miktarda suyun girerek mineralin çok şişmesine yol açarken, kalsiyum iyonu daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin de daha az şişmesine yol açmaktadır. Bu nedenle su ile çok şişen sodyum montmorillonit (**Na-MMT**) ve az şişen kalsiyum montmorillonit (**Ca-MMT**) minerallerinin çoğu özellikleri birbirinden farklıdır. Doğal Na-MMT ve Ca-MMT minerallerinin X-ışınları difraksiyonu ile belirlenen katman kalınlıkları sırayla $d(001)= 1.2$ nm ve 1.5 nm civarındadır. Katmanlar arasındaki suyun uzaklaştırılmasıyla 0.9 nm civarına düşen katman kalınlığı, değişebilen katyonlar yerine büyük inorganik ve organik iyonların girmesiyle 2.8 nm'ye dek yükselbilmektedir. İyon değişimi ile Na-MMT ve Ca-MMT birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir.



Şekil 1.10. Kil minerallerinin tabakaları arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi



Şekil 1.11. MMT kil tabakaları, aralanma ve dağılımının şematik gösterimi

Katmanlar arasındaki su ve değişebilen katyonlar göz önüne alınmadığı zaman montmorillonit mineralinin kimyasal formülü $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$ şeklinde verilebilir. Montmorillonitin en genel formülü ise $Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^+.nH_2O$ şeklinde yazılabilir. Burada M^+ değişebilen katyonları, n ise katmanlar arasındaki suyun mol olarak miktarını göstermektedir. İzomorfik iyon değişimleri ile montmorillonitten doğal olarak türemiş olan kil mineralleri **smektit grubu** içinde toplanmıştır. Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri Çizelge 1.5.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri

Na-montmorillonit	: $Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4Na_{0,66}^+.nH_2O$
Ca-montmorillonit	: $Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4Ca_{0,33}^{2+}.nH_2O$
Beidellit	: $(Si_{7,33}Al_{0,67})Al_4O_{20}(OH)_4Na_{0,67}^+.nH_2O$
Nontronit	: $(Si_{7,33}Al_{0,67})Fe_4O_{20}(OH)_4Na_{0,67}^+.nH_2O$
Saponit	: $(Si_{7,37}Al_{0,67})Mg_6O_{20}(OH)_4Na_{0,67}^+.nH_2O$
Vermikulit	: $(Si,Al)_8(Mg,Fe,Al)_6O_{20}(OH)_4Mg_{0,7}^{2+}(veyaNa_{1,4}^+).nH_2O$

*n mol H_2O minerallerinin gözenekleri içinde doğal olarak bulunmakta ve zeolitik su adını almaktadır (Baysal 2010).

Bazı temel özellikleri şunlardır:

Şişme Özeliği

Şişme, kilin bünyesine fiziksel suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Montmorillonit 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. Montmorillonit bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özeliğini kontrol eden en önemli faktördür.

Kasyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Kil minerallerinin katmanları arasında Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi inorganik ve organik kasyonlarla yer değiştirebilen kasyonlar vardır. Bu inorganik kasyonlara “ Değişebilen Kasyonlar ” denir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik kasyonların mili eşdeğer molar kütle sayısına “ Kasyon Değişim Kapasitesi ” denir.

Plastiklik Özeliği

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

Reolojik Özeliği

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

Adsorplama Özeliği

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 özeliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir (Yıldız 2002).

1.2.1. Organokiller ve Hazırlanmaları

Değişik organik maddelerle etkileşen killer, farklı özelliklerdeki organokilleri oluşturmaktadır. Bu etkileşme, insanların killeri ilk kullanmaya başladıkları zamandan beri bilinmektedir. M.Ö. 185 yıllarında, ilk kez Çin'de yapılmaya başlanan porselenin ince cidarlı olması için ürenin kullanılması, kil-organik madde etkileşmelerine örnek olarak gösterilebilir. Kil-organik madde etkileşimleri üzerindeki araştırmalar, kil minerallerinin yapılarının aydınlatılmasından sonra 1940 yıllarında başlamıştır. Organik kasyonlarla killerin yüzey özelliklerinin istenilen yönde değiştirilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir.

Kil minerallerin yüzey modifikasyonu, yeni materyal ve yeni uygulamalara olanak sağladığı için dikkat çekici bir özelliğe sahiptir.. Değişirme merkezlerindeki inorganik katyonların hidrasyonu nedeniyle kil mineral yüzeyi hidrofilik olduğundan, doğal killer organik bileşikler için, etkisiz adsorbentlerdir. Killerin organik maddelere olan ilgisini artırmak için kil minerallerinin organik modifiye edicilerle modifikasyonu sonucu, bunların nanokompozitlerin sentezinde ve organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması gibi organik alanda kullanılmaları önemli bir stratejik aşamadır. Organokil üretme, kil minerallerin organik katyonlarla tepkimelerine dayanır. Teknik olarak bu süreç, çözültide bulunan kuarterner amonyum katyonları ile kil tabakaları arasında bulunan katyonların iyon değişimidir. Büyük organik katyonlar kil yüzeyine yerleştiğinde, alkil hidrokarbon gruplarından (R) türeyen bir organik faz oluşmaktadır. Bu organik faz iyonik olmayan organik maddeler için bir dağılım ortamı veya çekim merkezi oluşturmaktadır. Bu işlem, mekanizma olarak hekzan ya da oktanol gibi organik çözücüler içinde iyonik olmayan organik bileşiklerin çözünmesine benzemektedir. Ancak burada organik dağılım fazı, kil yüzeyinde sabit bulunmaktadır.

1.2. 2. Organokillerin Hazırlanmasında Kullanılan Modifikatörler

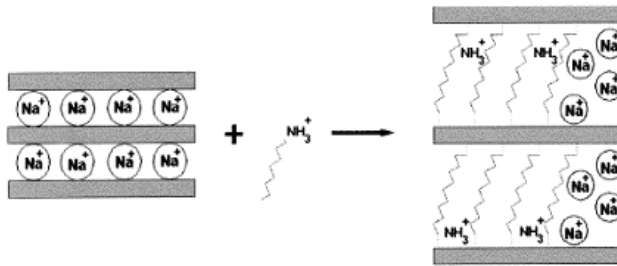
Kil mineralleri ve özellikle smektitler içindeki değişebilen katyonların genellikle 6 ile 18 karbon atomu içeren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonları ile yer değiştirmesinden organokiller oluşmaktadır. Büyük organik ya da inorganik katyonlarla katmanları arası açılarak daha elastik hale getirilmiş olan killere **pileli killer** adı verilmektedir. Kil-organik madde etkileşmelerinin doğa ve endüstrideki önemi büyüktür. Topraktaki bitki ve hayvan kalıntılarında türeyen bazı organik bileşiklerin bozunmaları sonucunda oluşan ürünleri kil mineralleri kuvvetle adsorplamaktadır. Bu etkileşme ile kil ve organik madde arasında bir köprü meydana gelir ve bunun sonucunda da toprağın nem oranı ve havalanma gibi özellikleri değişir. Diğer yandan mantar öldürücü (herbisit) ve böcek öldürücü (insektisit) gibi biyolojik aktif bileşikler kil tarafından adsorplanarak inaktif hale geçtikleri gibi; değişik şartlarda tekrar aktif hale gelirler ya da kil yüzeyinde katalitik parçalanmaya uğrayarak zehirli etkilerini tamamen kaybederler. Topraktaki önemi yanında, endüstride de özellikle jelleştirici olarak kullanılan organokil kompleksleri, adsorplanmış moleküller, iyonlar

ya da polimerler ile kil minerali arasındaki etkileşmeler termodinamik, elektrokimyasal, kromotografik ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmaktadır.

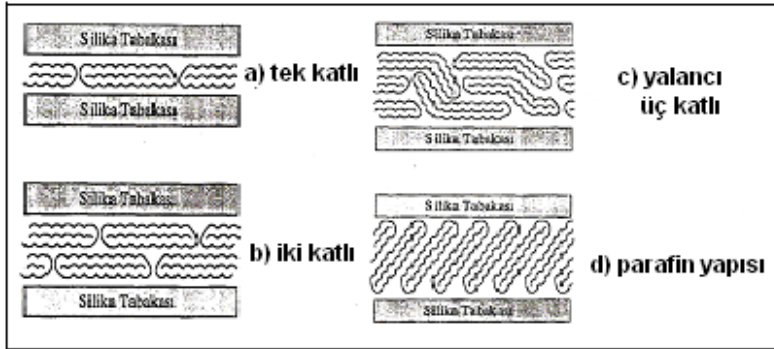
Organokiller, tabakaları arasına giren organik katyonun büyüklüğüne ve şekline bağlı olarak farklı iki yapı göstermektedir. On karbon atomundan daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde, ayrı bir tabaka şeklinde mineral yüzeyinde yer almaktadır. Bu katyonların yapıya girmeleri sonucunda d(001) katman kalınlığı montmorillonitte 1.79 -2.29 nm, vermikulit mineralinde ise 2.8 nm değerine ulaşmaktadır. On karbon atomundan daha kısa zincir uzunluğuna sahip organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde bazı alanlar boş kalır. Bu şekilde olan yerleşim sonucunda, yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik; kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren özellik taşımaktadır. Kısa zincirli organik katyonların yapıya girmesi sonucunda d(001) katman kalınlığı 1.38 -1.52 nm değerlerine ulaşmaktadır. Doğal killerde eksi yük fazlalığı değişebilen katyonlar ile dengelenmektedir. Değişebilen katyonların genel olarak sulu ortamda kolayca hidratlaşabilmesi ve kildeki Si-O gruplarının polar özeliğe sahip olmasından dolayı mineral yüzeyleri hidrofilik yapıdadır. Bu nedenle, doğal killer aromatik hidrokarbonlar gibi iyonik olmayan organik kirleticiler tutamamaktadır. İyon değişimi ile anorganik katyonların organik katyonlarla yer değiştirmesi sonucu mineral yüzeyi hidrofilik yapıdan organofilik yapıya dönüşmektedir. Organokillerin hazırlanmasında genellikle alkilamonyum, dialkilamonyum yanında daha çok kuarterner amonyum katyonları kullanılmaktadır. Bu katyonların farklı alkil ya da aromatik hidrokarbon grupları içermesi, farklı reolojik ve yüzey özelliklerine sahip organokillerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Organokillerin hazırlanmasında kullanılan organik katyonların büyüklüğü ve kilin tabakaları arasındaki moleküler diziliş şekline göre organokilin adsorplama özellikleri değişmektedir. Alkil zincir uzunluğuna ya da hidrofobik karakterine göre, killer organofilik ve yüzeye adsorplayıcı killer olmak üzere iki bölümde incelenmektedir. Büyük R gruplu $[(CH_3)_3NR]^+$ ya da $[(CH_3)_2NRR']^+$ genel formülüne sahip kuarterner amonyum katyonları ile oluşturulan organokillere **organofilik killer** denir. Bu organokillere örnek olarak R = C₁₆H₃₃ olan hegzadesiltrimetilamonyum (HDTMA), R=C₁₂H₂₅ olan dodesiltrimetilamonyum (DDTMA) ve R=C₉H₁₉ olan nontrimetilamonyum katyonları ile hazırlanan killer verilebilir. Bu büyük katyonlar kildeki Na⁺ ve Ca²⁺ gibi değişebilen katyonlarla yaklaşık olarak stokiyometrik oranlarda

yer değiştirebilmektedir. Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi Şekil 1.12.'de verilmiştir.

Kil katmanları arasına giren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonlarının yönlenme şekilleri, katyonun büyüklüğüne yani alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Mineralin tabaka yüzeylerindeki değişebilen katyonlara eşdeğer, eksi yük fazlalığına yük yoğunluğu denmektedir.



Şekil 1.12. Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin tepkimesinin şematik gösterimi



Şekil 1.13. Kuarterner amonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönlenme şekilleri

Bu katyonlar tabakalar arası alanda tek katlı, iki katlı, pseudo üç moleküler (yalancı üç katlı) ya da parafin yapısı halinde dizilebilmektedir. Bu yönlenmeler Şekil 1.13.'de görülmektedir.

Yük yoğunluğu azlığında kısa zincirli katyonlar tek katlı olarak dizilmektedir. Eğer alkilamonyum zinciri yüke göre büyük ya da belirli bir zincir sayısında yük yoğunluğundan fazla ise alkilamonyum katyonları iki katlı biçimde dizilmektedir. Yük yoğunluğu daha fazla ise pseudo üç moleküler, yük yoğunluğunun aşırı olması halinde parafin yapısı şeklinde yerleşmektedir. Büyük organik katyonlar kil yüzeyine

yerleştğinde, alkil hidrokarbon gruplarından (R) türeyen bir organik faz oluşmaktadır. Bu organik faz iyonik olmayan organik maddeler özellikle organik kirleticiler için bir dağılım ortamı oluşturmaktadır. Bu işlem, mekanizma olarak hekzan ya da oktanol gibi organik çözücüler içinde iyonik olmayan organik bileşiklerin çözünmesine benzemektedir. Ancak, burada organik dağılım fazı kil yüzeyinde sabit bulunmaktadır. Organokilleri elde etmek için çeşitli organik katyonlar kullanıldığı gibi değişik polimerik maddeler ve organik asitlerde kullanılabilir. Bu şekilde elde edilen killerin adsorplama kapasitesi ve gözenek yapısı gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren maddenin büyüklüğüne ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Organosmektitlerin tabakalar arası uzaklık, yüzey alanı ve gözeneklilik gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren alkil, dialkil ya da kuarterner amonyum katyonunun büyüklüğüne (alkil zincir uzunluğuna) bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, alkil zincir uzunluğunun artması ile tabakalar arası uzaklık artarken, yüzey alanı azalmaktadır. Ancak gözeneklilik ise fazla değişmemektedir (Uzan 2011).

1. 2. 3. Organokillerin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri

Organokillerin çeşitli amaçlarla kullanımları, özelliklerinin bilinmesini gerektirir; bu nedenle de çeşitli yöntemlerle karakterize edilirler. Adsorpsiyonda kullanılacak organokillerin adsorpsiyon davranışı ve adsorpsiyon kabiliyeti modifiye kilin yapısı, tane büyüklüğü ve yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır. Ayrıca, kilin tabakaları arasına giren veya yüzeye tutunan yüzey aktif maddeyle, çözeltideki organik veya inorganik bileşik arasındaki ilişkinin anlaşılması ve adsorplanan yüzey aktif maddenin dayanıklılığının tahmin edilebilmesi için, yüzey aktif madde adsorpsiyon mekanizmasının ve kil minerali yüzeyindeki yüzey aktif madde yapısının anlaşılması da çok önemlidir. Kullanılacak organokilin bünyesine eklenen yüzey aktif maddenin aratabakadaki yerleşimi ve faz durumu, tabakalar arası boşluk miktarı, ısı bozunumu gibi yapısal özelliklerinin bilinmesi çalışmaların daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur. Ayrıca, organokillerin radyoaktif atıkların yeraltında depolanmasında bariyer malzemesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesinde, gömü sistemlerinde kullanılan bu modifiye malzemelerin gömüldükten sonra da ısı üretmeye devam eden nükleer atıkların ısısına dayanımlarının da bilinmesi gerekir. Organokillerin karakterizasyonunun gerekli olduğu diğer bir alan da, çeşitli anyonları içeren atıkların

adsorpsiyonunda organokillerin kullanımının incelenmesidir. Anyonların adsorpsiyonu için üretilen organokil malzemenin yüzey yükünün pozitif olması gerekir; yüzey yükünün pozitif olması ise en az iki tabakalı yapının oluşması ile mümkün olur. Oluşan yeni yapı hakkındaki bu bilgi ise, üretilen malzemenin XRD yöntemi ile belirlenen bazal boşluk mesafesinden yararlanılarak elde edilebilir. Diğer yandan, çevre kirliliği yaratan anyonların organokillerdeki adsorpsiyonunda gerçekleşen mekanizmaların anlaşılabilmesi, uygun organokil seçimini ve dolayısıyla adsorpsiyon veriminin artırılmasını sağlayacaktır. Farklı miktarda farklı YAM'ler kullanarak üretilen organokillerle kromat adsorpsiyonunun incelenmesi sonucu ; üretilen organokillerin FTIR spektrumlarında gözlenen piklerdeki kaymaların, kullanılan yüzey aktif madde türüne ve yüzey aktif madde miktarına bağlı olduğunu belirlenmiştir. Bu durum da FTIR ile elde edilen sonuçlardan yararlanarak, organokil özelliklerinin anyon adsorpsiyonunu arttıracak şekilde iyileştirilebileceğini göstermektedir. Killere organik madde eklenerek üretilen organokillerin yapılarının anlaşılması için XRD, FTIR, TGA ve DTA yaygın olarak kullanılırken, Brunauer Emmett Teller yöntemiyle yüzey alanı ölçümü (BET), Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), zeta potansiyeli ölçümleri , Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi (UV-Vis) , toplam organik karbon miktarı (TOC) ve reolojik özelliklerin belirlenmesi yöntemleri de bu yöntemlere ek olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntemlerle elde edilen tüm veriler değerlendirilerek üretilen modifiye kilin yapısı daha da iyi anlaşılmaktadır.

X-Işını Kırınımı (XRD) analizi yöntemi

X-ışını kırınımı yöntemi moleküllerdeki veya katı maddelerdeki atomların pozisyonunu hassas bir şekilde belirlemede sık kullanılan ve belirsizliği en az olan yöntemlerden biridir. Organokillerde silikat tabakaları arasına eklenen yüzey aktif maddelerin incelenmesinde de sıklıkla kullanılmaktadır. Yöntem, modifiye kilin kristal yapısı, tabakaları arasının yapısal özellikleri ve yüzey aktif maddenin tabakalanma yapısı hakkında bilgi verir.

XRD yöntemi katyonik yüzey aktif madde eklenerek üretilen organokillerin aratabaka boşluk mesafesini verdiği için, karakterizasyonda en yaygın kullanılan yöntemdir. Ancak aratabakaya eklenen katyonik maddenin yerleşimi, faz durumu veya

ısı ı dayanı m hakkında detaylı bilgi vermediğ inden başka yöntemlerle de desteklenmesi gerekli olur.

Fourier Dönüşümlü Kı zıl Ötesi (FTIR) spektroskopisi yöntemi

Kızılötesi spektroskopisinden (IR) yararlanarak uygulanan FTIR spektroskopisi yöntemi, ara yüzeylerde, kolloidlerde, agregalarda ve bimoleküler filmlerde bulunan moleküllerin yapısını, fonksiyonel gruplarını, yapıların bağ şekillerini ve yerleşim düzenini belirlemek amacı ile birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Bu yöntemle amin zincirlerinin biraraya gelme düzeni, zincirlerin dizilimi gibi bileşiklerin yapısal özellikleri detaylı olarak anlaşılmaktadır.

Termogravimetrik (TG) analiz yöntem

Termogravimetrik analiz yöntemi modifiye killerin ve kil yüzeyine tutunan organik moleküllerin ısı ı dayanımını araştırmak için kullanılmaktadır. Bu amaçla yöntemde, örnekler 700-1000 °C arasındaki bir sıcaklığ a çıkarılarak, artan sıcaklıkla meydana gelen kütle kaybı incelenerek organokilin bozunum sıcaklığı ve modifikasyonda kullanılan organik maddenin kil yüzeyinden ayrılma ve/veya yanma sıcaklığı belirlenmektedir. Bu veriler kullanılarak oluşturulan termogravimetri (TG) eğrisi kütle kaybının sıcaklığ a veya zamana bağı l değı şimini gösterir. Termogravimetri eğrisindeki adımların anlaşılmasını kolaylaştırmak için ise, zamana bağı l kütle değı şim hızının izlenebildiğı , derivatif termogravimetri (DTG) eğrisi sıklıkla kullanılır. Malzemelerin üretiminde ve sıcaklık gerektiren diğ er koşullarda kullanılacak organokillerin, sıcaklık karşısında yapılarında oluşacak değı şikliklerin bilinmesi önemli olduğ undan, bu yöntem kullanılarak yapılan karakterizasyon da malzeme yapısının belirlenmesi için gerekli olan yöntemlerden biridir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemi

DTA yönteminde sıcaklık arttırımı ile örnek üzerindeki enerji değı şimleri gözlemlenir; bu veriler ile oluşturulan DTA eğrileri incelenerek malzemelerin kristal yapılarındaki ve kimyasal bileşimlerdeki değı şimlerin belirlenmesi için kullanılabilir.

DTA yönteminde örnek ve inert referans malzemeye aynı anda aynı kaynak tarafından sıcaklık arttırımı uygulandığ ında, meydana gelen endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle, referans malzeme ve örnekte sıcaklık farkları ortaya

çıkar; bu farklar kaydedilerek DTA eğrileri oluşturulur. DTA eğrilerinden yararlanılarak malzemelerin kristal yapılarındaki ve kimyasal bileşimlerindeki değişimler belirlenebilir.

Brunauer Emmett Teller (BET) yöntemi

BET yönteminin temeli toz halindeki malzemelerin yüzey alanını gaz adsorpsiyonu yöntemi ile belirlemektir. Üretilen organokillerdeki yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan BET yönteminden yararlanılarak yüzey aktif maddenin kil tabakaları arasındaki yerleşiminin anlaşılmasına katkıda bulunulabilmektedir.

Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) yöntemi

TEM yönteminde elektronların elastik ve elastik olmayan saçılmaları kullanılarak görüntü oluşturulmaktadır; elektronlar örnekten geçtiği için görüntünün derinliği yoktur ve örneğin yüzey özellikleri incelenemez. TEM'den elde edilen görüntü kalitesi hazırlama koşullarına bağlıdır. Kullanılan organik madde miktarına göre farklı şişme desenlerinin oluşur.

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) yöntemi

SEM yönteminde malzeme yüzeyinden yansıyan elektronlar kullanılarak, derinliği olan bir görüntü oluşturulur; örnek kalınlığı önemli değildir ve örnek hazırlama işlemi TEM yönteminden daha kolaydır.

Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-Vis) spektroskopisi yöntemi

UV-Vis spektrometrisi yönteminde ultraviyole ve görünür ışık örnekten geçerken meydana gelen etkileşimler incelenir; ultraviyole ve görünür ışığın malzemede absorpsiyonu ya da malzemenin ultraviyole ve görünür ışığı geçirgenliği belirlenir. Ayrıca yöntem ile malzemede absorbe olan madde miktarı, oluşturulan kalibrasyon eğrileri kullanılarak belirlenebilir.

Reolojik özellik ölçüm yöntemleri

Sıvıların akış, katıların deformasyon özellikleri hakkındaki bilgiler, malzemelerin viskozite, tiksotropi, plastisite, şişme gibi reolojik davranışlarının çeşitli fiziksel yöntemler ve cihazlar kullanılarak incelenmesiyle elde edilir.

Moraru, (2001) çalışmasında, üretilen organo-bentonitin çeşitli organik çözücülerde jel ya da çökelti oluşturmasını, hacimsel olarak belirlemiştir. Ayrıca, oluşan yapıların değerlendirilmesinde, viskozitenin ölçüldüğü viskozimetre ve kayma geriliminin ölçüldüğü reometre kullanılmıştır.

Jankovic vd. (2010)'nin çalışmasında ise üretilen organo-bentonitin plastisite özelliği reometrede ölçülerek belirlenmiştir. Organo-bentonitlerin, farklı organik çözücülerdeki şişme miktarlarının hacimsel olarak belirlendiği başka bir çalışmada da, tiksotropi, kayma gerilmesi, deformasyon gibi özellikler de reometre kullanılarak belirlenmiştir

Toplam Organik Karbon (TOC) miktarı analizi yöntemi

Karbon, malzemelerde elementel, organik ya da inorganik formda bulunabilir; TOC miktarının nicel analizi için kütle, hacim ve basınç değişimine dayalı basit yöntemlerden ya da spektrofotometrik ve kromatografik ölçümlere dayalı komplike yöntemler gibi bir çok farklı yöntemden yararlanılmaktadır. Tek ve çift katyonlu alkil amonyum tuzlarının yüzde olarak ne kadarının üretilen organo-killer tarafından adsorplandığı, organik karbon analizörü ile toplam organik karbon miktarı belirlenerek tespit edilmiştir; alkil zincirinin uzunluğu arttıkça tutulan organik karbon oranının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, killer üzerine adsorplanan alkil amonyum tuzu miktarlarının, katyon değişim kapasitesinin kaç katına karşılık geldiği hesaplanmıştır. Zhu ve Zhu (2007) çalışmalarında kil ve üretilen organokilde toplam organik karbon miktarını karbon-kükürt analizörü ile belirlemişlerdir; sonuçların eklenen YAM'nin tamamına yakınının kil tarafından adsorplandığını gösterdiğini açıklamışlardır.

Zeta potansiyeli ölçüm yöntemi

Zeta potansiyeli, parçacık ve onu çevreleyen ortamın temas yüzeylerinin birbirlerini itme veya çekme kuvvetidir; sistemdeki parçacık türüne, bu parçacıkların yayıldığı ortama ve bu ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Genellikle birbiriyle temas eden iki faz arasında elektriksel yükler oluşur, elektrik alan uygulanarak bu yüklerin hareket etmesi sağlanır, oluşan potansiyel farkı zeta potansiyelidir. Parçacık yüzey yükü belirli bir pH değerinde nötr olur; bu durumda zeta potansiyeli de sıfır olur. Yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerinden büyük pH değerlerinde yüzey yükü negatif, altındaki pH'larda ise pozitif olmaktadır.

Zeta potansiyeli ölçümlerinden yararlanılarak üretilen organokillerin yüzey yükleri belirlenebilir (Oruçoğlu 2010).

1.2.4. Organokillerin Kullanım Alanları

Endüstriyel kullanımlar için kilin değerlendirilmesinde, kimyasal bileşimden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir. Kilin kullanım alanlarını sıralayacak olursak;

- sondaj sanayinde sondaj çamuru olarak,
- döküm sanayinde kalıpta genişleme ve deformasyonu önlemek için; silis kumuna %4–6 oranında ilave edilerek kullanılır,
- pelet sanayinde demir cevherinin peletlenmesinde kullanılır,
- gübre sanayinde granül gübre üretiminde taşıyıcı madde olarak; bitkiye suyun dengeli verilmesini, toprağın havalanmasını ve gübrenin her sulama periyodunda homojen olarak bitkiye verilmesini sağlamak için kullanılır,
- kağıt sanayinde modifiye edilerek kalsitin yerine kullanılır,
- kedi kumu olarak kullanılır,
- ağartma toprağı olarak; yenilebilir yağların ağartılmasında ve mineral yağların rejenerasyonunda kullanılır. Ağartma toprağının, yağ sektöründeki işlevi; renk pigmentlerinin (klorofiller, karotenoidler, hidrokarbonlar vs.) yüksek oranda adsorplanması, bakiye sabun tutulması, serbest yağ asitlerinde artışın önlenmesi, yüksek filtrasyon hızı, oksidasyon ürünlerinin önlenmesi, yağın peroksit değerinin düşürülmesi ve yağ içerisindeki ağır metallerin tutulmasıdır (Başbuğ 2008).

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Su, J. ve ark. (2011) oktadesildihidroksietilmetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş montmorilloniti fenollerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için çalışma yaptılar. Bu çalışma sonucunda adsorpsiyon kapasitesi % 11,5 'den % 66.6 yükselmiştir.

Sarkar, B. ve ark. (2011) oktadesiltrimetil amonyum bromür (ODTMA) ve dioktadesildimetil amonyum bromür(DODMA) ile modifiye edilmiş bentoniti anyonik olan turuncu II boyarmaddesinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmada sırasıyla tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini 180 °C'de 99 ve 37 °C 'de 96 mg/g 'a çıkarmıştır.

Yan ve ark. (2007) setiltrimetilamonyumunun modifikasyonu ile hazırlanan montmorillonit (CTAB-montmorillonit) ile sudan benzoik asitin adsorpsiyonunu çalıştılar. Adsorpsiyonu, adsorplananın derişimi, iyonik kuvvet, denge zamanı ve pH gibi parametrelere bağıllığını incelediler. En yüksek adsorpsiyonun pH 9'da gerçekleştiğini belirlediler. Adsorpsiyon sürecinin kinetiği, sahte-ikinci-mertebe denklemine uyduğu; çözünmüş benzoik asitin yaklaşık olarak % 61'inin CTAB-montmorillonit tarafında uzaklaştırıldığı tespit edildi. Bu sonuçlardan, CTAB-montmorilloniti benzoik asit için potansiyel bir adsorplayıcı olduğu söylenebilir.

Kant ve ark. (2011) Gilikol bis-N-setylnikotin dibromür(GN-16-1-16) ve setyl trimetil amonyum bromür (CTMAB) ile modifiye edilmiş bentoniti metil turuncunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmada boyarmaddeyi kaldırma oranlarını sırasıyla %90.62 ve %75.49 olarak buldular.

Wang, G.-L. Yan, G.-B. (2011) orto fosforik asit, nitrik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile modifiye edilmiş bambu kömürünü sarı 161 boyarmaddesinin uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu sabit tutularak yapılan çalışmalara göre en iyi adsorplayıcı ortofosforik asit ile en düşük adsorplayıcı potasyum hidroksit ile modifiye edilmiş bambu kömürüdür.Sırasıyla adsorpsiyon kapasiteleri 2.401 ve 1.705 mg/g dır.

He, H.ve ark.(2010) para, meta ve orto –benzen-diklorür ile modifiye edilmiş montmorilloniti nanokompozitlerin hazırlanmasında kullandılar. p, m, o-bis(trifenil phosphonium metilen)-benzene-diklorür(TPhPMB) ile modifiye edilmiş MMT ler kırmızı, mavi ve turuncu boyalar üzerinde denenmiş olup en iyi adsorpsiyon kapasitesi p-TPhPMB-Mt in turuncu boya üzerindeki adsorpsiyonudur:110 mg/g.

Makhoukhi, B. Ve ark. (2010) para, meta ve orto –benzendiklorür ile modifiye edilmiş montmorilloniti Telon boyalarının (kırmızı, mavi, turuncu)sulu ortamdan uzaklaştırılması için yaptıkları çalışma ile 11-26 arasında olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 110-160mg.g⁻¹'e yükseldi.

Rytwo, G. ve ark. (2007) HCl (Hidroklorik asit) ile modifiye edilmiş montmorilloniti metil turuncu boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmada HCl ile modifiye edilmiş kilin adsorpsiyon kapasitesi ham kile göre 8 kat arttığını tespit ettiler.

Anirudhan, T. S.ve Ramachandran, M. (2006) hegzadesiltrimetilamonyum klorür ile modifiye edilmiş bentoniti taninin sulu ortamdan uzaklaştırılması için yaptıkları çalışma sonucu verim %99 bulundu.

Özcan, A. Ve ark. (2006) dodesil dimetil amonyum (DEDMA) ile modifiye edilmiş sepiyoliti asit mavi 193 boyasının sulu ortamdan uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmada adsorpsiyon kapasitesi $4.40.10^{-4}$ mol/g dir.

Carmody ve ark. (2006) oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTMA), dodesiltrimetilamonyum bromür (DDDMA) ve di(hidrojene don yağı)dimetilamonyum ile Wgoming Na-montmorillonitini iyon değişim mekanizmasıyla modifiye ettiler. Hazırlanan organokiller hidrokarbonların adsorpsiyonunda kullanıldı. Organokillerin hidrokarbonlara karşı adsorpsiyon kapasitelerinin materyallere ve organokillerin sentezinde kullanılan yüzey aktif maddelere bağlı olduğunu belirlediler. Modifiye edicinin yapısında yer alan hidrokarbon zincir sayısı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını tespit ettiler. Hazırlanan organokilleri, petrol kirliliğinin giderilmesinde bir alternatif malzeme olarak sundular.

Lui ve ark. (2008), mono, di ve tri alkil zincirli yüzey aktif maddeler [hegzadesiltrimetilamonyum bromür, dimetildioktadesilamonyum bromür, etiltrioktadesilamonyum bromür] ile modifiyeli organokiller hazırlandı. Adsorpsiyonda etkili olan bu materyaller, sudan fenol gibi organik kirleticileri uzaklaştırmada çevresel uygulamalara da sahiptirler. Ham ve organokillerin karakterizasyonu X-ray kırınımı, TEM ve termal analizlerle yapıldı. Sonuçlar, hazırlanan organokillerin sulu çözülden fenol'ün uzaklaştırılmasında etkili olabileceğini ve bu uzaklaştırmanın modifiye edicinin cinsi ve derişiminin bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Genelde, KDK değerinin ve yüzey aktif moleküldeki alkil zincir sayısının artması, uzaklaştırılan fenol yüzdesini artırmaktadır.

V.S. Mane ve ark. (2007) pirinç kabuklarından elde ettikleri kül ile sulu çözülden brillant yeşilin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH, denge temas süresi, adsorplayıcı miktarı ve başlangıç derişimi etkisini kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemişlerdir. Bu adsorpsiyona ilişkin Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Temkin, Dubnin–Radushkevich izoterm denklemleri kullanılmıştır. Bu adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ayrıca hem Langmuir hem de Redlich–Peterson izoterm denklemlerine uyduğunu belirlemişlerdir.

Akçay ve ark. (2008), tetrabütülamonyum (TBA) ile modifiye edilmiş montmorilloniti (TBAM), floro-ibuprofen (FB)'in adsorpsiyonunda kullandılar. Adsorpsiyon kinetiğini, sahte-birinci-mertebe ve sahte-ikinci mertebeye kinetik modellerini kullanarak yorumladılar. Sahte-birinci-mertebe kinetik model, TBAM adsorpsiyonunun deneysel verileri ile en iyi korolasyonu sağlamıştır. Adsorpsiyon verileri yardımı ile Freundlich ve Dubinin-Radushkevich denklemlerinin karakteristik parametreleri bulunabilir. Organo-montmorillonit tarafında adsorplanan organik bileşik için adsorpsiyon enerjisi (E) ve adsorpsiyon kapasitesi (qm) Dubinin- Radushkevich (D-R) denklemi kullanılarak belirlenmiştir. DR izoterminden, elde edilen veriler ışığında sürecin fiziksel adsorpsiyon olabileceği belirlenmiştir. Termodinamik parametreler 298 ve 313 K için sırasıyla $\Delta G^{\circ} = -1.897$ ve -3.456 kJ/mol, $\Delta H^{\circ} = -28.727$ ve -30.948 kJ/mol, $\Delta S^{\circ} = -0.0964$ ve -0.0989 kJ/mol K olarak bulunmuştur.

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Modifiye Edilen Kil

Southern Clay Products firmasından tedarik edilen montmorillonit kili, Na-MMT formunda olup, KDK, yoğunluğu, partikül büyüklüğü, pH, molekül ağırlığı, molekül formülü ve yüzey alanı gibi özellikleri tedarik edici firma tarafından belirlenmiş olup aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1. Na-MMT kilinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	
Molekül Formülü	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Yoğunluğu (g / cm ³)	2.86
Partikül büyüklüğü (micron)	10-20
pH (%3 çözelti)	8
Molekül ağırlığı (g /mol)	540.46
Yüzey alanı (m ² /g)	750
KDK (meg / 100 g)	92
Yüzde Bileşim (%)	1.40 Na, 2.44 Ca, 9.99 Al, 8.88 Mg, 20.7 Si, 35.53 O, 0.37 H

Modifiye edilecek ham Na-MMT kili öncelikle 110 °C’de 10 saat süreyle kurutuldu. Kuruyan ham kil, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde soğumaya bırakıldı.

3.1.1.Modifikasyonda kullanılan kuarterner amonyum tuzlarının (QAS-1, QAS-2 ve QAS_3) sentezi:

Çalışmada modifiye edici olarak kullandığımız kuarterner amonyum tuzları (QAS-1, QAS-2 ve QAS_3), çalışma grubumuzda yer alan Serhat UZAN tarafından yüksek lisans çalışmasında sentezlenmiş olup idendifikasyonları yapılmıştır (Uzan 2011).

3.2. Kullanılan Organokillerin Hazırlanması

3.2.1. Na-montmorillonit'in N,N-dioktil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür (QAS-1) ile Modifikasyonu (OMMT-1)

Modifiye edilecek Na-montmorillonit 110 ° C'de 10 saat süreyle etüvde kurutuldu. Kullanılmak üzere desikatörde saklandı. İlk olarak, 1 gram Na-montmorillonit 20 ml destile- su/etanol (1 / 2 v/v) çöçücü sisteminde süspanse edildi. Ağzı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha önceden 6 ml destile- su/etanol:(1 / 2 v/v) çöçücü sisteminde çözünmüş olan 0.491 g (0.001 mol) N,N-dioktil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum iyodür çözültisi süspanسیون üzerine ilave edilerek, aynı şartlarda 24 saat süreyle karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda, süspanسیون mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum altında süzüldü. Serbest iyodür kalmayınca kadar (süzüntü 0.1 M AgNO₃ ile test edilerek) 5 ml destile-su/etanol (1/ 2 v/v) çözücü sistemi ile birkaç kez yıkandı. Nemli katı materyal etüvde 70 °C de kurutuldu. Gerekli olan organokili elde etmek için verilerin katlarıyla çalıştık.

3.2.2. Na-montmorillonit'in N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür (QAS-2) ile Modifikasyonu (OMMT-2)

Modifiye edilecek Na-montmorillonit 110 °C de 10 saat süreyle etüvde kurutuldu. Kullanılmak üzere desikatörde saklandı. İlk olarak, 1 gram Na-montmorillonit 20 ml destile- su/etanol (2 / 5 v/v) çöçücü sisteminde süspanse edildi. Ağzı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha önceden 7 ml destile- su/etanol:(2 / 5 v/v) çöçücü sisteminde çözünmüş olan 0.431 g (0.001 mol) N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum iyodür çözültisi süspanسیون üzerine ilave edilerek, aynı şartlarda 24 saat süreyle karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda, süspanسیون mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum altında süzüldü. Serbest iyodür kalmayınca kadar (süzüntü 0.1 M AgNO₃ ile test edilerek) 5 ml destile-su/etanol (2 / 5 v/v) çözücü sistemi ile birkaç kez yıkandı. Nemli katı materyal etüvde 70 °C de kurutuldu. Gerekli olan organokili elde etmek için verilerin katlarıyla çalıştık.

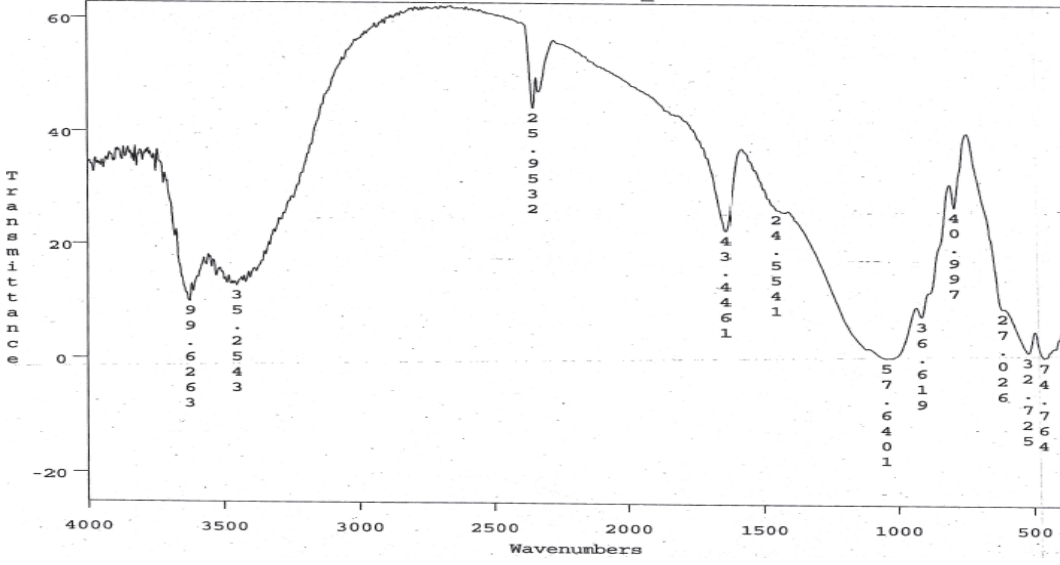
3.2.3. Na-montmorillonit'in N,N -di(3- metil bütül) -N-(1- feniletil)- N- metilamonyum İyodür (QAS-3) ile Modifikasyonu (OMMT-3)

Modifiye edilecek Na-montmorillonit 110 °C de 10 saat süreyle etüvde kurutuldu. Sonra kullanılmak üzere desikatörde saklandı. İlk olarak, 1 gram Na-montmorillonit 20 ml destile- su/etanol (1 / 2 v/v) çöçücü sisteminde süspanse edildi. Ağzı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha önceden 6 ml destile- su/etanol:(1 / 2 v/v) çöçücü sisteminde çözülmüş olan 0.403 g (0.001 mol) N,N-di(3-metil bütül)-N-(1-feniletil)-N-metilamonyum iyodür çözeltisi süspanسیون üzerine ilave edilerek, aynı şartlarda 24 saat süreyle karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda, süspanسیون mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum altında süzöldü. Serbest iyodür kalmayınca kadar (süzüntü 0.1 M AgNO₃ ile test edilerek) 5 ml destile- su/etanol (1 / 2 v/v) çözücü sistemi ile birkaç kez yıkandı. Nemli katı materyal etüvde 70 °C de kurutuldu. Gerekli olan organokili elde etmek için verilerin katlarıyla çalıştık (Uzan 2011).

Na-MMT ve Organokillerin Karakterizasyonu

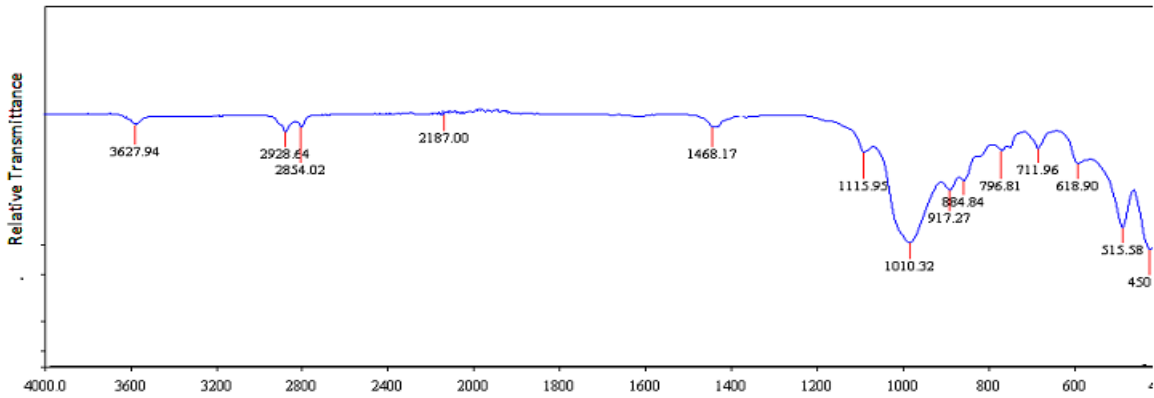
Örneklerin FTIR Analizi

Ham ve modifiye edilmiş kil kalitatif olarak FTIR ile incelenerek, kvarterner amonyum iyonlarının Na- MMT'ye bağlanıp bağlanmadığı gözlemlendi. Montmorillonitler hem tetrahedral hem de oktahedral yapı birimlerini içerirler. Standart bir montmorillonit için en karakteristik FTIR absorpsiyon pikleri şöyle sıralanabilir: 3400 cm⁻¹ civarı ve 1600 cm⁻¹ civarı görölen pikler H-OH titreşiminden ileri gelmektedir . 3622 cm⁻¹ O-H gerilme, 915 cm⁻¹ ve 841 cm⁻¹ O-H deformasyon, 818 cm⁻¹ Al-O düzlemdışı ve 770 cm⁻¹ Al-O-Si düzlem içi gerilme titreşimleridir. 1100 -1000 cm⁻¹ Si-O-Si asimetric gerilme titreşimleridir .

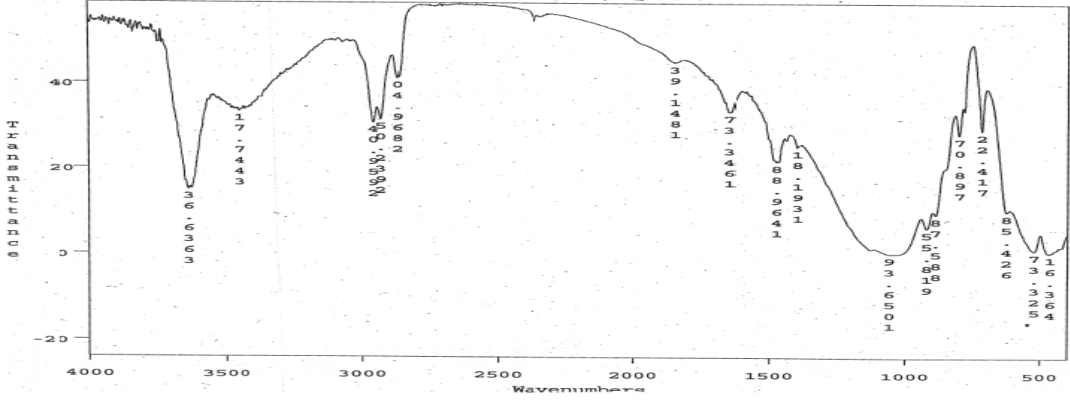


Şekil 3.1. Ham MMT'in FTIR spektrumu

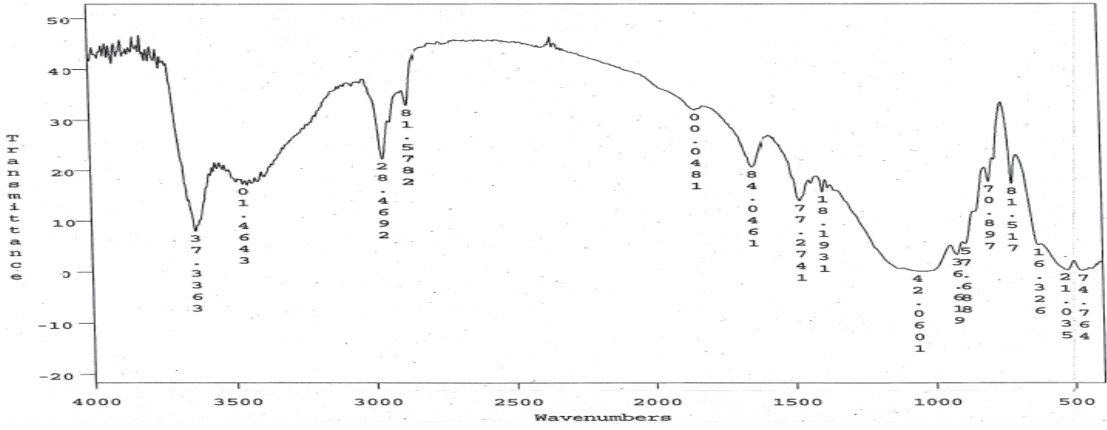
Şekil 3.1.'de ham kil spektrumunda 1644 cm^{-1} civarındaki keskin ve 3452 cm^{-1} deki yayvan pik adsorplanmış suya ait gerilme ve bükülmelerine karşılık gelmektedir. Kilin yapısında bulunan silisyum - oksijen ve aliminyum - oksijen bağları sırasıyla 1046 cm^{-1} ve 620 cm^{-1} civarında görülmektedir. Magnezyum - oksijen bağı gösteren pik ise 467 cm^{-1} ve 527 cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır. 3626 cm^{-1} 'de görülen keskin pik hidroksil gruplarının varlığını gösterir. 799 cm^{-1} ve 1046 cm^{-1} 'de görülen pikler ise sırasıyla silisyum-oksijen-silisyum ve silisyum-alüminyum-oksijen bağlarıdır. 527 cm^{-1} ve 467 cm^{-1} 'de ise silisyum-oksit ve magnezyum-oksit bağları görülmektedir. 2359 cm^{-1} de görülen pik ise havada bulunan CO_2 gazından kaynaklanmaktadır. 1644 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} 'de görülen piklerin keskinliği ise H-OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.2. OMMT-1'in FTIR spektrumu



Şekil 3.3. OMMT-2'nin FTIR spektrumu



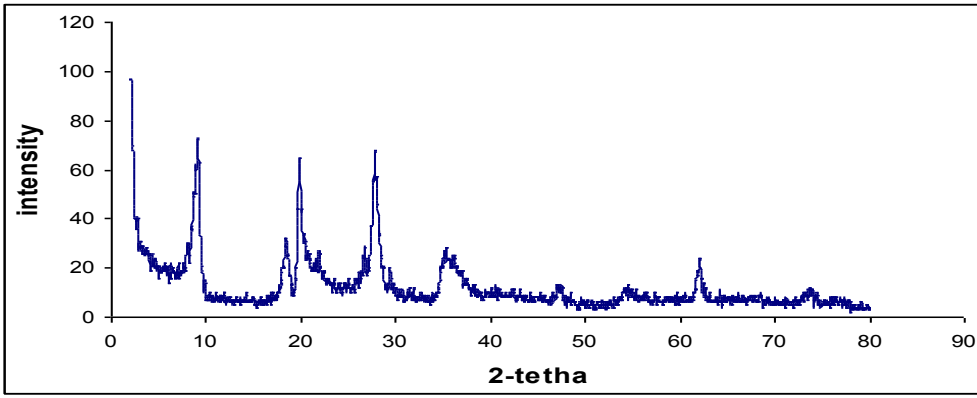
Şekil 3.4. OMMT-3 'ün FTIR spektrumu

Ham MMT'teki yapısal hidroksil gruplarının $-OH$ gerilme titreşimine dayanan 3626.99 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3'te sırasıyla 3627.94 , 3626.02 , 3633.73 cm^{-1} 'e kaymıştır. Modifiye olmuş MMT'nin suyuna ait gerilme ve eğilme titreşim absorpsiyon bantlarının şiddetinde azalma görülmektedir. Absorpsiyon bantlarının şiddetindeki azalma, yüzey aktif katyon iyonlarıyla, hidrate olmuş Na^+ katyonlarının yerdeğiştirmesi sonucu azalan H_2O 'nun varlığını göstermektedir. OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3'ün FTIR spektrumlarında sırasıyla 2928.64 - 2854.02 , 2961.93 - 2872.29 ve 2964.82 - 2875.18 cm^{-1} arasında $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ 'ün simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon bantları ve 1468.17 ve boyutu küçük olduğu için spektrumda okunmayan yakınındaki pik, 1470.84 - 1391.18 , 1472.77 - 1391.81 cm^{-1} arasında $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ 'ün eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon bantları görülmektedir. Yine OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-

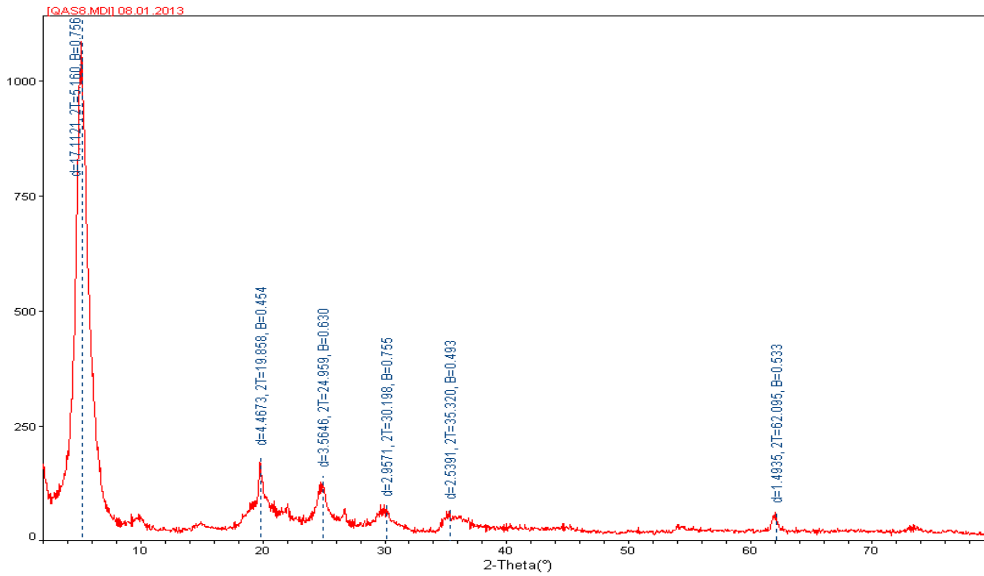
3 için sırasıyla 711.96, 714.22, 715.18 cm^{-1} 'de çıkan pikler mono sübtitü benzen halkasının –CH eğilme titreşimlerinden birini göstermektedir. Bu gözlemler ham MMT'nin yüzey özelliklerinin, yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek hidrofiliten hidrofobik karaktere dönüştürüldüğünü göstermektedir.

Örneklerin XRD analizi

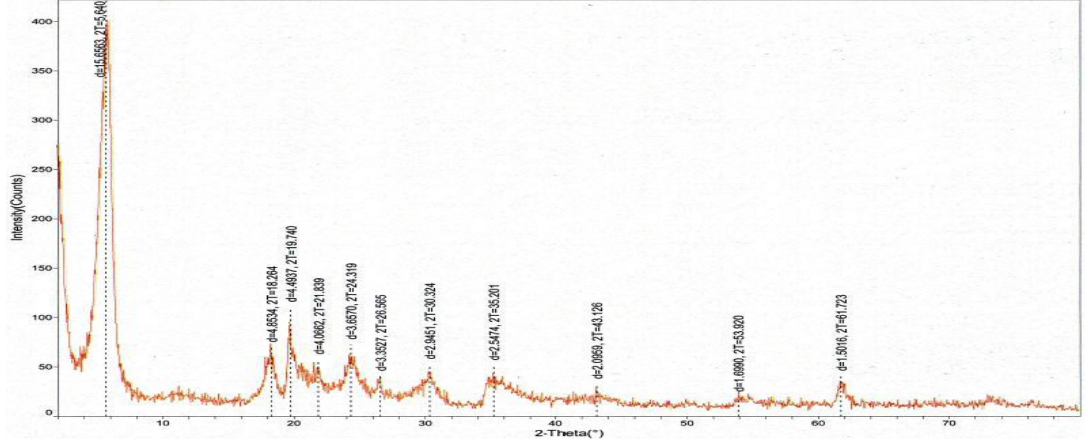
XRD analizi ile katyon değişimi sonucu modifiye edicinin kilin tabakaları arasına girmesiyle yarattığı etki incelenebilir. Bu çalışmada, kullanılan Na-MMT ve organokillerin XRD grafikleri sırasıyla Şekil 3.5., Şekil 3.6., Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.' de, ham kil ve yukarıda sözü elden organokillere ait tabakalar arası mesafeler ise Çizelge 3.2.' de yer almaktadır.



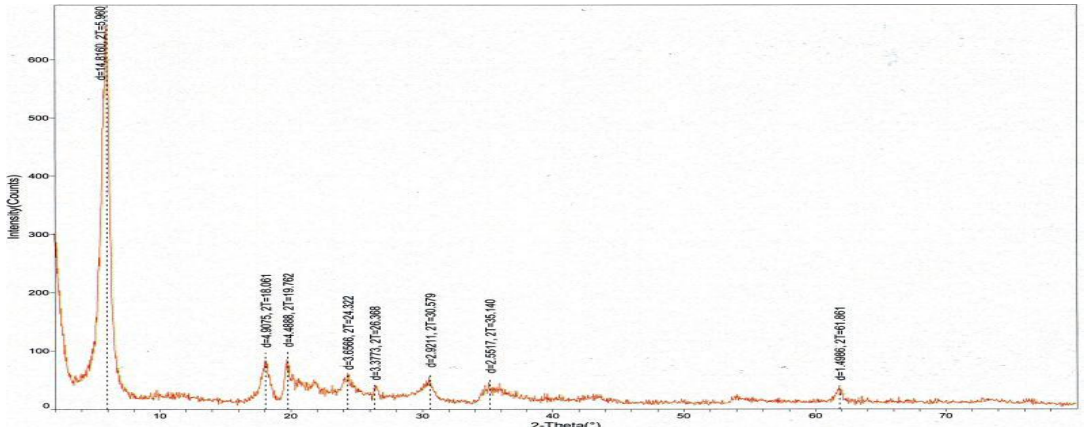
Şekil 3.5. Ham kile ait XRD analiz grafiği



Şekil 3.6. OMMT-1'in XRD analiz grafiği



Şekil 3.7. OMMT-2'nin XRD analiz grafiği



Şekil 3.8. OMMT-3'ün XRD analiz grafiği

Kil minerallerinin karakterizasyonunda XRD ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki, farklı kil mineralleri farklı düzlemler içerdiklerinden karakteristik pikler elde edilmektedir. Hatta XRD verileri, belirli kil mineralleri için parmak izi olarak bile alınabilir. Yukarıda grafiklerde ve Çizelge 3.2.'de görüldüğü gibi, Montmorillonite özgül (001) hkl düzlemine ait yansımalar, MMT, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 için sırasıyla $2\theta=9.079^\circ$, 5.160° , 5.541° ve 5.960° değerlerinde keskin pik olarak görülmektedir. Bu değerlerin kullanılmasıyla Bragg eşitliğinden faydalanarak yapılan hesaplamalarda, örneklerin tabakalar arası mesafeleri (d) ise sırasıyla MMT, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 için 9.73 , 17.1121 , 15.9357 ve 14.8160 \AA olarak hesaplandı. Bu sonuçlar yüzey aktif iyonların montmorillonitin tabakalar arası boşluklarına girdiğini göstermektedir. Görüldüğü gibi tabakalar arası mesafenin artışına en büyük katkıyı, içerdiği uzun zincirli QAS-1 iyonundan dolayı OMMT-1 yapmaktadır. Bu da, ham kile göre % 75.86'lık bir artışa tekabül etmektedir.

Çizelge 3.2. Ham ve organokil tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri

Numune	2Θ	$d(A^{\circ})$
MMT	9.079	9.73
OMMT -1	5.160	17.11
OMMT -2	5.541	15.94
OMMT -3	5.960	14.82

$2\Theta^{\circ}$ (yansıma açısı) değerlerindeki azalma tabakalar arasındaki mesafe(d) değerlerindeki artışı gösterir. Yani $2\Theta^{\circ}$ değeri büyük olan örneğin tabakalar arası mesafe değeri küçük olacaktır.

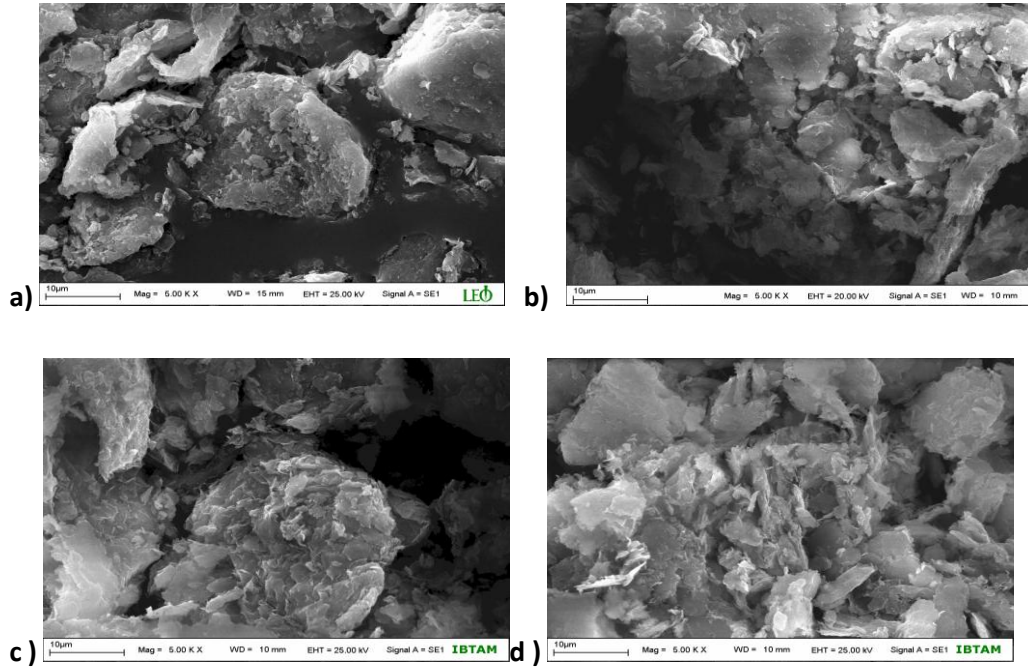
Yukarıdaki sonuçlardan yola çıkarak şekil 3.5., şekil 3.6., şekil 3.7. ve şekil 3.8. grafiklerinde de görüldüğü gibi, yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş killerin, tabakalar arası mesafesini artırıcı etkileri kıyaslanacak olursa OMMT-1 > OMMT-2 > OMMT-3 sonucu çıkar. OMMT-3'ün tabakalar arası mesafesinin en küçük çıkmasının nedeni, daha kısa dallanmış 5 karbonlu iki alkil zinciri içerdiği için diğer organokillere göre daha küçük molekül boyutuna sahip olan QAS-3 iyonu ile modifiye edilmiş olmasıdır. OMMT-1'in en büyük çıkmasının sebebi ise 8 karbonlu iki alkil zinciri içermesidir.

Örneklerin SEM Analizi

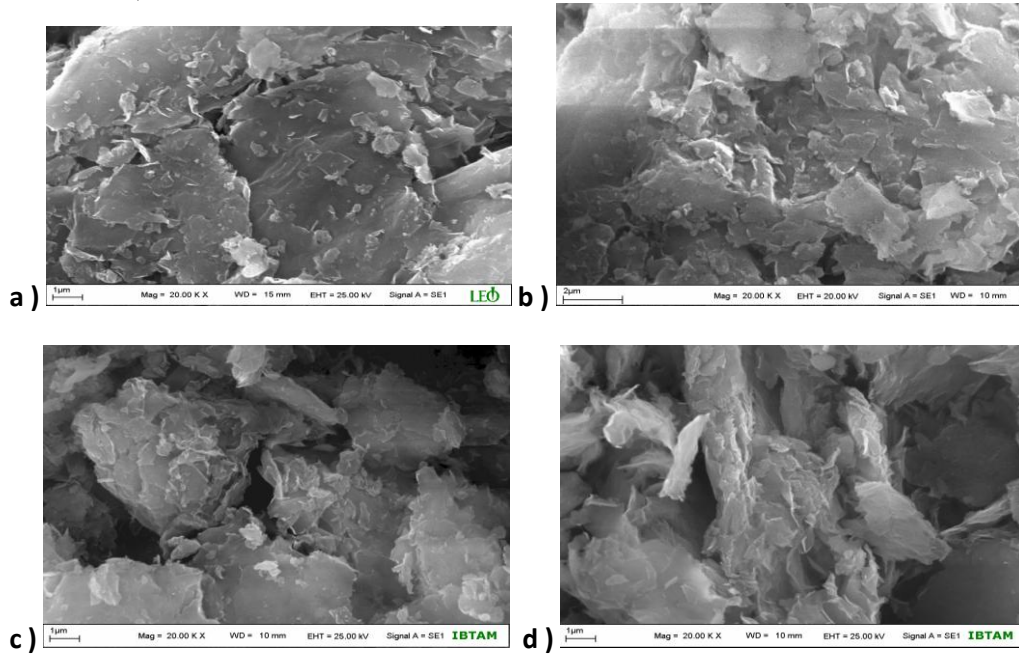
SEM analizleri sonuçları genellikle diğer yöntemleri (FTIR ve XRD) destekleyici olarak kullanılır. Montmorillonit mineralinin elektron mikroskopuyla elde edilen görüntüleri, genellikle geniş dalgalı bir mozaik tabakasını andıran düzensiz tüyler gibi son derece küçük partiküllerden oluşmaktadır. Şekil 3.9. ve 3.10. a, b, c'de de görüldüğü gibi saf bir montmorillonitten elde edilen görüntüler bu şekilde olmasına rağmen, mineralin içerdiği değişebilir katyonların türleri ve farklı miktarları, montmorillonit yüzeyindeki yansımaları değiştireceğinden, organokillerin SEM görüntüleri de farklı olacaktır .

Aşağıdaki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, ham kil ve modifiye edilmiş killerin morfolojik yapıları kıyaslandığında, kil yüzeyinin görünümünde belirgin değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Bu görüntülerde ana farklılık kuarterner amonyum iyonlarının kil tabakalarının arasına yerleşmesi ve kil katmanları arasında

oluşan mesafenin artmasıdır. Bu da, yine bize farklı kuarterner amonyum iyonlarının yüzeyde farklı şekilde adsorplandığını gösterir. Modifikasyondan sonra organik katyonların tabakalar arasına girmesi sonucu meydana gelen mesafe artışı açıkça görülmektedir. Bu sonuç XRD'den elde edilen sonuçlardaki uyumaktadır.



Şekil 3.9. Örneklerin 5.000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri a) MMT, b) OMMT-1, c) OMMT-2, d) OMMT-3



Şekil 3.10. Örneklerin 20.000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri a) MMT, b) OMMT-1, c) OMMT-2, d) OMMT-3

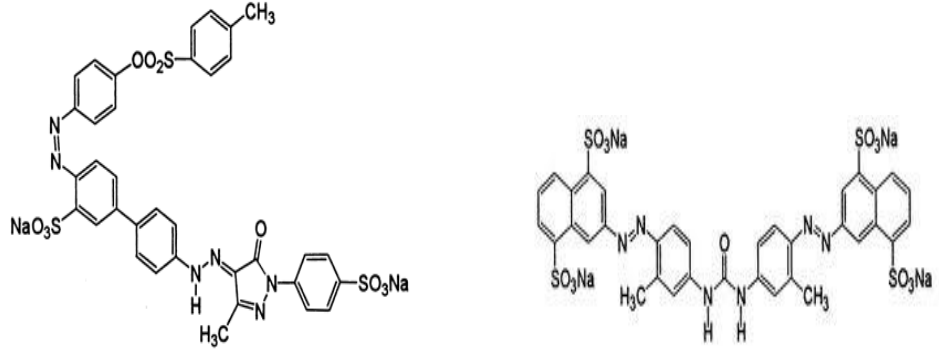
Yukarıda MMT, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 örneklerin her biri için verilen dört görüntü içinde yorumlamada kullanmak üzere 5.000 ve 20.000 kez büyütülen görüntüler seçildi. Öncelikle, ham kil ve organokillerin yassı bir morfolojiye sahip partiküllerden oluştuğu görülmektedir. İşlem görmemiş ham kilin yüzeyindeki kırılmalar organokillerin yüzeyindeki kırılmalar ile kıyaslandığında, kuarterner amonyum iyonlarıyla modifiye edilmiş killerin yüzeyi, ham kile göre değiştiğini daha dolambaçlı ve pürüzlü bir yüzeye büründükleri görülmektedir. Bu kırılmaların daha belirgin bir hale dönüşmesi yapıda çatlak oluşumunun ilerlemesini engelleyen bir durumdur. Çatlak oluşumunun engellenmesi ise darbelere karşı direnen ve daha dayanıklı bir yapının elde edildiği anlamına gelir.

SEM görüntülerinden yararlanarak yapılan yorumları, daha önce yapılan FTIR ve XRD analizlerinde çıkan sonuçlarla paralellik arz etmektedir.

3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

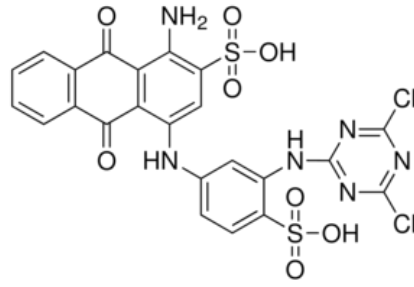
Adsorplanan olarak kullanılan asit orange 63 (AO-63) ve direct yellow 50 (DY-50) ve reactive blue (RB-4) boyarmaddeleri Aldrich firmasından, deneyde pH ayarlanmasında kullanılan NaOH ve HCl ise Merck firmasından temin edildi. Boyarmaddelere ilişkin özellikler Çizelge 3.3.'de, molekül formülleri ise Şekil 3.11. 'de görülmektedir.

Çizelge 3.3. Boyarmaddelerin bazı özellikleri					
Boyarmadde (Index Color Adı)	C.I No	CAS No	MA, g/mol	λ_{max} , nm	Molekül formülü
Acid Orange 63 (AO-63)	22870	15792-50-4	832.79	424	$C_{35}H_{26}N_6Na_2O_{10}S_3$
Direct Yellow 50 (DY-50)	29025	3214-47-9	956.82	390	$C_{35}H_{24}N_6Na_4O_{13}S_4$
Reactive Blue 4 (RB-4)	61205	13324-20-4	637.43	595	$C_{23}H_{14}C_{12}N_6O_8S_2$



Asit orange 63

Direkt yellow 50



Reaktif blue 4

Şekil 3.11. Boyarmaddelerin açık formülleri (sigma aldrich kataloğu)

3.4 Kullanılan Alet ve Cihazlar

3.4.1 Magnetik karıştırıcı

Modifikasyon için kil ve iyonik sıvıların sabit sıcaklıkta çalkalama işleminde Heidolph MR Hei-Standart magnetik karıştırıcısı kullanıldı.

3.4.2 Çalkalayıcı

Adsorpsiyon için boyarmadde çözeltisi ve kilin sabit sıcaklıkta sabit çalkama hızı işleminde Memmert marka çalkalayıcı kullanıldı.

3.4.3 pH metre

Adsorpsiyon üzerinde pH etkisini incelemek için boyarmadde çözeltilerinin pH'ları, Hana instruments pH 211 microprocessor pH meter ile ayarlandı.

3.4.4 Santrifüj

Adsorpsiyon işlemi sonrası boyarmadde çözeltisi ve kili birbirinden ayırmak için Eba 20 Hettich Zentrifuger marka santrifüj kullanıldı.

3.4.5 UV

Varian UV 1010M211 markalı UV cihazını çalışmalarımızda kullandık.

3.4.6 Boyarmaddelerin Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi

Boyarmaddelerin 1.0 g/L derişimli stok çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu stok çözeltilerden bir miktar alarak spektrofotometrede maksimum dalga boyları (λ_{max}), asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 için sırayla 421, 396 ve 594 nm olarak bulundu. Stok çözeltilerden bir seri çözelti hazırlayarak daha önce belirlenen dalga boylarında absorpsiyonları okundu (Çizelge 3.4.). Derişime karşı absorpsiyon grafiğinde de her bir boyarmaddeye ait kalibrasyon eğrileri elde edildi.

Çizelge 3.4. Boyarmaddelere ilişkin kalibrasyon eğrisi verileri					
Asit Orange 63					
$\lambda_{max}: 421 \text{ nm}$	C(mg/L)	20	30	40	50
$A=0,01829.C$	A	0,3567	0,5426	0,7538	0,9044
Direkt Yellow 50					
$\lambda_{max}: 396 \text{ nm}$	C(mg/L)	10	20	40	
$A=0,02446.C$	A	0,2491	0,4561	0,9939	
Reaktif Blue 4					
$\lambda_{max}: 594 \text{ nm}$	C(mg/L)	20	40	50	60
$A=0,00696.C+0,01744$	A	0,1533	0,3023	0,3666	0,4314

3.5. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

3.5.1. Kinetik Çalışmalar

Başlangıçta 100 mL'lik 3 erlene 0.2'şer gram kil koyduktan sonra hazırladığımız 50 mg/L'lik asit orange 63 ,direk yellow 50 ve reaktif blue 4 stok çözeltilerinden 50 mL alıp kilin üzerine ekledik. Daha sonra sabit sıcaklıkta, belirli zaman aralıklarında erlenlerden numune çekip UV cihazında daha önceden

belirlediğimiz maksimum dalga boyunda adsorbanlarını okuyup Ca'yı bulduk. Sistem dengeye gelene kadar bu işleme devam ettik. Bu çalışmayı ham kil, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 için tekrarladık.

3.5.2 Adsorpsiyon İzotermlerinin Çizimi

Ön hazırlık olarak asit orange 63 , direk yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmadde çözeltilerinden 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mg/L'lik farklı konsantrasyonlarda stok çözeltiler hazırladık . 100 mL'lik 7 erlene 0.2'şer gram kil koyup her boyarmadde için ayrı ayrı olmak üzere daha önce hazırladığımız stok çözeltileri ekleyip sabit sıcaklık ve sabit çalkalama hızında 50 dakika boyunca çalkaladık. Sonra her bir erlenden belli bir miktar çözelti çekip UV cihazında adsorbanları okuduktan sonra Ca değerlerini bulduk. Bu işlemi hem ham kil hem de organokillerimiz (OMMT-1, OMMT-2, OMMT-3) için tekrarladık.

3.5.3 Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Daha önceden belirlediğimiz optimum zaman ve başlangıç konsantrasyonuna göre asit orange 63 ,direk yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmadde çözeltilerinden 50'şer mL alıp içinde 0.2'şer gram kil bulunan 100 mL'lik erlenlere ekledik. 298 K ve 308 K sıcaklığında ayrı ayrı çalışıp ,sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini inceledik. Bu çalışmayı hem ham kil için hem de OMMT-1, OMMT-2, OMMT-3 için ayrı ayrı yaptık.

3.5.4 Adsorpsiyon üzerine pH etkisi

Kullandığımız boyarmaddelerin doğal pH'larını 50 mg/L'lik çözeltilerinde okuduk (Çizelge 3.5.).

Çizelge 3.5 . Kullandığımız boyarmaddelerin doğal pH değerleri

Boyarmadde	pH
Asit orange 63	6.21
Direk yellow 50	5.98
Reaktif blue 4	5.01

Boyarmaddelerin doğal pH'larının yaklaşık 3 üstü ve 3 altı pH değerlerine ulaşmak için 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH çözeltileri kullandık. pH değerleri ayarlandıktan sonra her üç boyarmadde için ayrı ayrı olmak üzere 100 mL'lik 7 erlene 0.2'şer gram kil koyup üzerine daha önceden hazırladığımız farklı pH'lardaki çözeltilerden 50'şer mL ekledikten sonra sabit sıcaklık ,başlangıç konsantrasyonu ve çalkalama hızında çalıştık. UV cihazında adsorbanları okuyup gerekli hesaplamaları yaptık. Bu çalışmayı hem ham kil için hem de OMMT-1, OMMT-2, OMMT-3 için ayrı ayrı yaptık.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kinetik çalışmaların değerlendirilmesi

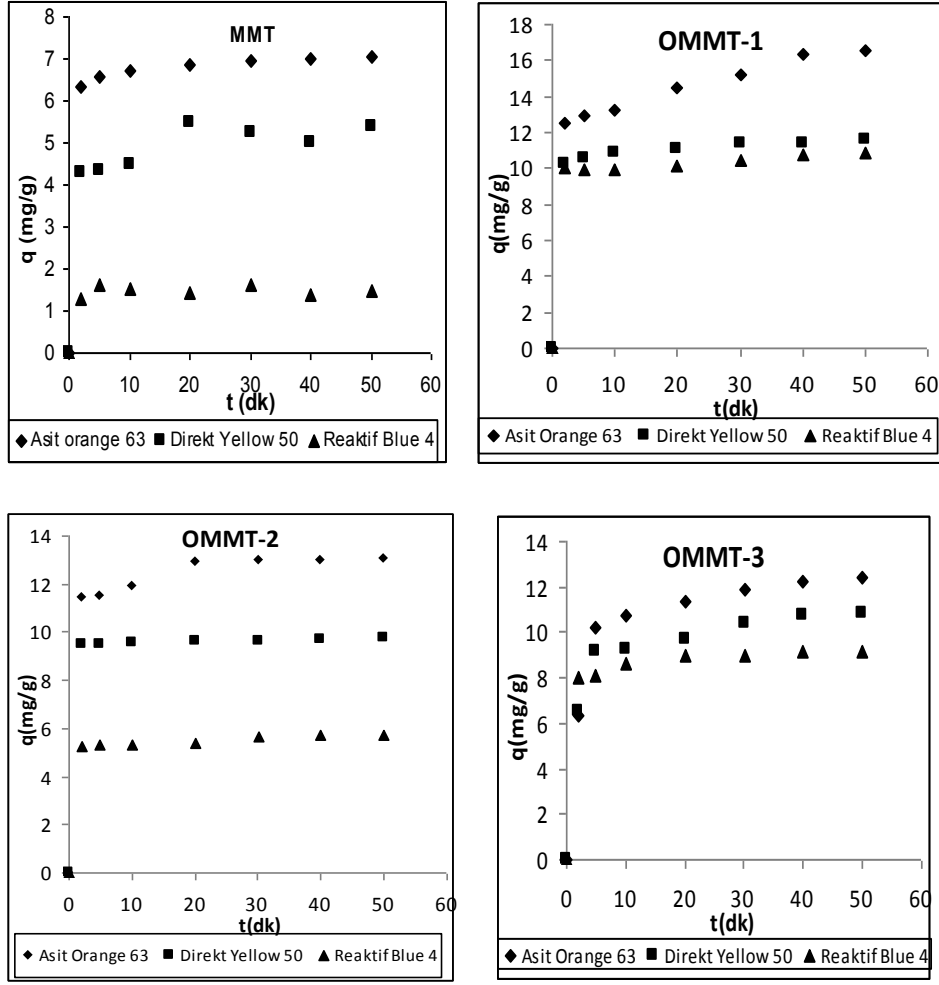
Öngördüğümüz bütün sistemler için adsorpsiyonun zamana bağlılığı çalışıldı. Çizelge 4.1.'de asit orange 63, direk yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorplayıcılar üzerindeki kinetik eğrilerinde görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi zamanla artmakta ve başlangıçta çok hızlı bir yükseliş göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon başlangıçta çok hızlıdır. Bunun nedeni başlangıçta adsorpsiyon yapabilecek yüzey alanının fazla olmasına bağlanabilir. Zamanla bu yerler dolmaya başlar ve adsorpsiyon hızı azalır. Bu aşamada adsorpsiyon hızı, adsorplanacak materyalin, adsorplayıcının dışsal bölgelerinden içsel bölgelerine geçiş hızı ile kontrol edilir.

Adsorplayıcıların çoğu adsorplayacakları miktarın hemen hemen yarısını ilk 5-10 dakikada adsorplamaktadırlar. 50 dakika sonra adsorplama miktarında (denge derişiminde) önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiş ve bu süre adsorpsiyon deneyleri için denge süresi olarak belirtilmiştir. Çalışılan sistemler için en hızlı ve en fazla adsorplanan – adsorplayıcı üçlüsü sıralaması asit orange 63 için OMMT-1>OMMT-2>OMMT-3 , reaktif blue 4 ve direkt yellow 50 için OMMT-1>OMMT-3>OMMT-2 şeklinde olmaktadır. Bu da bu boyarmaddelere karşı OMMT-1'den oluşan adsorplayıcının daha etkin olduğu göstermektedir. Boyarmaddeler açısından olayı yorumladığımız zaman her üç adsorplayıcıya karşı da asit orange 63'ün daha etkili olduğu görülmektedir.

Adsorplayıcıların adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığı zaman , organokillerin adsorpsiyon kapasiteleri ham kile göre çok büyüktür. Bu durum modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesinde çok büyük artışlara neden olduğunu göstermektedir. Özellikle reaktif blue 4 için adsorpsiyon kapasitesindeki artış (yaklaşık 7.5 kat) modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde nasıl etkilediğini açık bir şekilde göstermektedir.

Boyarmadde uzaklaştırılması ile ilgili değişik adsorpsiyon kinetik modelleri vardır. Biz pseudo birinci merteye ve pseudo ikinci merteye modelleri için parametreleri inceledik.

Çizelge 4.1. Asit orange 63 ,direk yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde kinetik verileri					
q (mg/g)					
	t(dk)	MMT	OMMT-1	OMMT-2	OMMT-3
Asit Orange 63	0	0	0	0	0
	2	6.34	12.54	11.41	6.38
	5	6.58	12.98	11.51	10.22
	10	6.72	13.28	11.89	10.76
	20	6.84	14.52	12.91	11.32
	30	6.97	15.24	12.98	11.87
	40	7.02	16.30	13.02	12.27
	50	7.03	16.52	13.05	12.41
	Direkt Yellow 50	0	0	0	0
2		4.27	10.21	9.48	6.54
5		4.32	10.58	9.52	9.12
10		4.46	10.84	9.58	9.27
20		5.49	11.1	9.64	9.72
30		5.25	11.36	9.65	10.43
40		5.02	11.43	9.69	10.70
50		5.38	11.58	9.78	10.84
Reaktif blue 4		0	0	0	0
	2	1.27	10.01	5.28	8.02
	5	1.60	9.89	5.32	8.14
	10	1.54	9.90	5.34	8.64
	20	1.44	10.15	5.38	8.98
	30	1.60	10.45	5.65	9.02
	40	1.36	10.73	5.69	9.12
	50	1.48	10.84	5.73	9.16



Şekil 4.1. 298 K de MMT, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 üzerinde boyarmadde adsorpsiyon kinetik eğrileri

4.1.1 Adsorpsiyon hız sabitinin hesaplanması

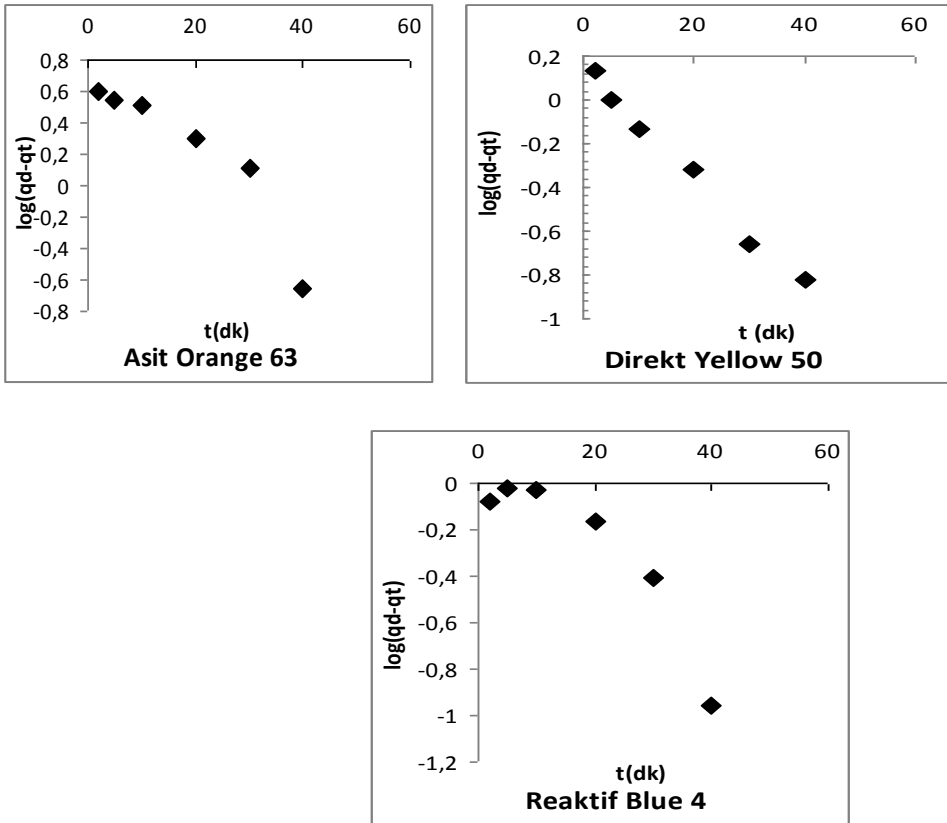
Çizelge 4.1.'deki veriler pseudo-birinci mertebe hız denklemlerinde değerlendirilerek adsorpsiyon hız sabitleri bulundu. Pseudo-birinci mertebe hız denklemi:

$$\log (q_d - q_t) = \log q_d - k_{pb} t / 2.303$$

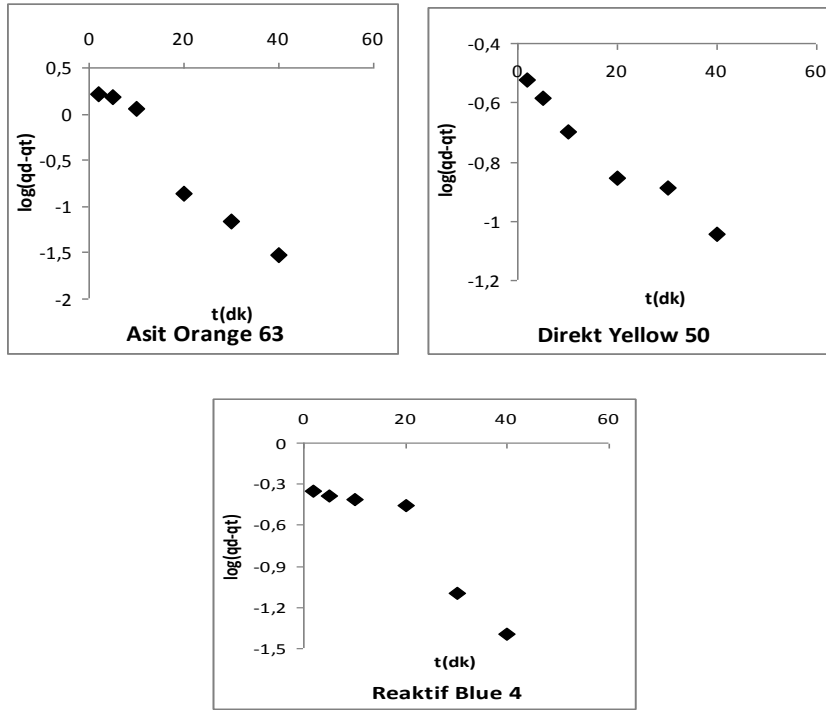
şeklinde olup t zaman (dk), k_{pb} adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}), q_d denge anında, q_t ise t anında 1.0 gr adsorplayıcı üzerinde adsorplanan boyarmadde miktarıdır[mg/g]. Pseudo-birinci mertebe hız verileri Çizelge 4.2.'de yer almaktadır. t'ye karşı $\log(q_d - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildi. Şekil 4.2.'deki ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri ve q_d değerleri hesaplandı (Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.2. Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo-birinci merteye verileri				
	t(dk)	log(q _d - q _t)		
		OMMT-1	OMMT-2	OMMT-3
Asit Orange 63	0	1.2180	1.1156	1.0937
	2	0.5998	0.2148	0.7803
	5	0.5490	0.1875	0.3404
	10	0.5105	0.0644	0.2174
	20	0.3010	-0.8538	0.0374
	30	0.1072	-1.1549	-0.2676
	40	-0.6575	-1.5228	-0.8538
	Direkt Yellow 50	0	1.0637	0.9903
2		0.1367	-0.5228	0.6334
5		0.0000	-0.5850	0.2355
10		-0.1307	-0.6989	0.1958
20		-0.3187	-0.8538	0.0492
30		-0.6575	-0.8860	-0.3872
40		-0.8239	-1.0457	-0.8538
Reaktif Blue 4		0	1.0350	0.7581
	2	-0.0809	-0.3467	0.0569
	5	-0.0222	-0.3872	0.0086
	10	-0.0268	-0.4089	-0.2839
	20	-0.1611	-0.4559	-0.7447
	30	-0.4089	-1.0969	-0.8538
	40	-0.9586	-1.3979	-1.3979

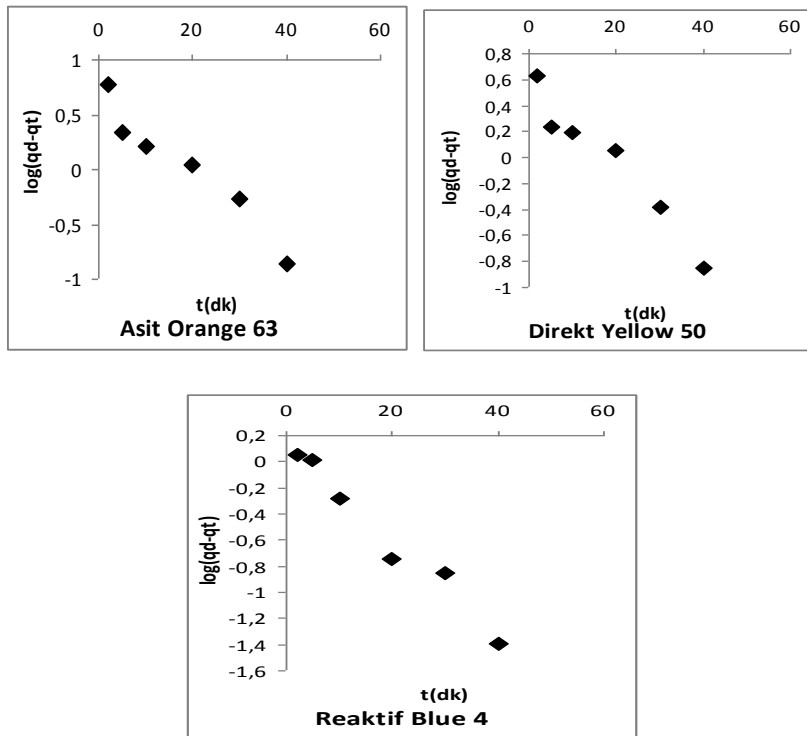
Çizelge 4.3. Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo-birinci merteye hız sabitleri				
	Adsorplayıcı	k_{pb} ($gdk^{-1}.mg^{-1}$)	q_d (mg/g)	R^2
Asit Orange 63	OMMT-1	0.0681	5.7890	0.8721
	OMMT-2	0.1149	2.3971	0.9632
	OMMT-3	0.0833	4.8663	0.9374
Direkt yellow 50	OMMT-1	0.0578	1.4060	0.9890
	OMMT-2	0.0299	3.4190	0.9599
	OMMT-3	0.0783	3.8486	0.9436
Reaktif Blue 4	OMMT-1	0.0508	1.3125	0.8295
	OMMT-2	0.0649	0.6630	0.8856
	OMMT-3	0.0859	1.3456	0.9737



Şeki 4 .2. a) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-1 üzerinde adsorpsiyon kinetik pseudo-birinci merteye çizimleri



Şekil 4 .2 . b) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-2 üzerinde adsorpsiyon kinetik pseudo-birinci mertebe çizimleri



Şekil 4 .2 . c) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-3 üzerinde adsorpsiyon kinetik pseudo-birinci mertebe çizimleri
Pseudo-ikinci mertebe hız denklemi:

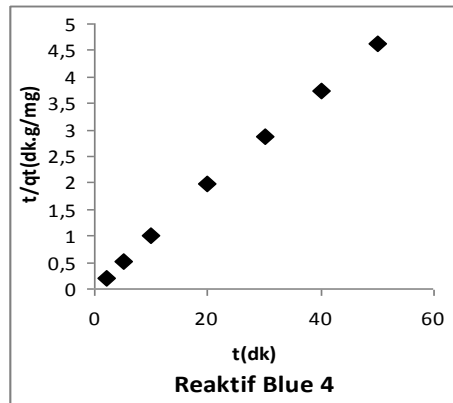
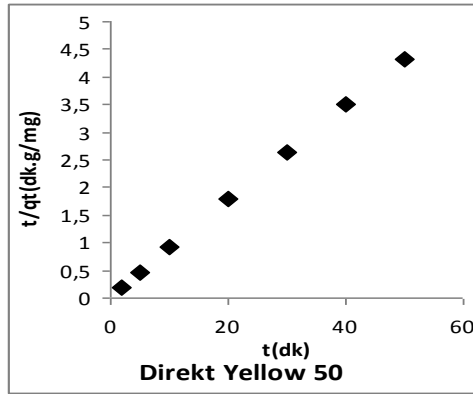
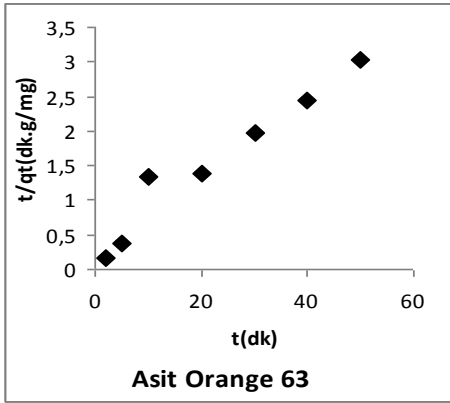
$$t / q_t = 1/k_{pi} + t/q_d$$

şeklinde olup t zaman (dk), k_{pi} adsorpsiyon hız sabiti ($gmg^{-1} \cdot dk^{-1}$), q_d denge anında, q_t ise t anında 1.0 gram adsorplayıcı üzerinde adsorplanan boyarmadde miktarıdır. [mgg^{-1}]. Pseudo-ikinci nertebe hız verileri Çizelge 3.4.'de yer almaktadır. t'ye karşı t/ q_t değerleri grafiğe geçirildi ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri ve q_d değerleri hesaplandı (Çizelge 4.5.). Bu çizelgedeki adsorpsiyon hız sabitlerine baktığımızda adsorplayıcının OMMT-1 ve OMMT-2 olması durumunda adsorpsiyon hız sabiti direkt yellow 50 için büyükken, adsorplayıcının OMMT-3 olması durumunda reaktif blue 4 'ün hız sabiti büyük olmaktadır. Her üç adsorplayıcı içinde direkt yellow 50'nin hız sabiti en büyük çıkmaktadır.

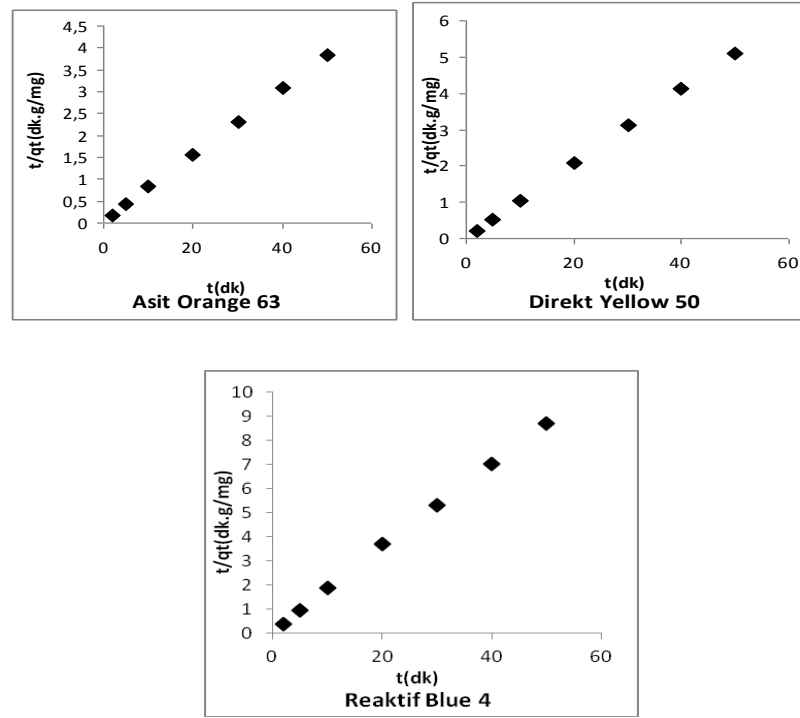
Çizelge 4.4. Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo-ikinci merteye verileri				
	t (dk)	$t / q_t^{-1} [dk \cdot mg^{-1} \cdot g^{-1}]$		
		OMMT-1	OMMT-2	OMMT-3
Asit Orange 63	2	0.1595	0.1753	0.3135
	5	0.3852	0.4344	0.4892
	10	1.3280	0.8410	0.9294
	20	1.3774	1.5492	1.7668
	30	1.9685	2.3112	2.5274
	40	2.4539	3.0722	3.2600
	50	3.0266	3.8314	4.0290
Direkt Yellow 50	2	0.1958	0.2110	0.3058
	5	0.4726	0.5252	0.5482
	10	0.9225	1.0438	1.0787
	20	1.8018	2.0747	2.0576
	30	2.6408	3.1088	2.8763
	40	3.4996	4.1280	3.7383
	50	4.3177	5.1125	4.6125
Reaktif Blue 4	2	0.1998	0.3788	0.2494
	5	0.5056	0.9398	0.6143
	10	1.0101	1.8727	1.1574
	20	1.9704	3.7175	2.2272
	30	2.8708	5.3097	3.3259
	40	3.7279	7.0299	4.3860
	50	4.6125	8.7260	5.4585

Çizelge 4.5. Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo-ikinci merteye hız sabitleri

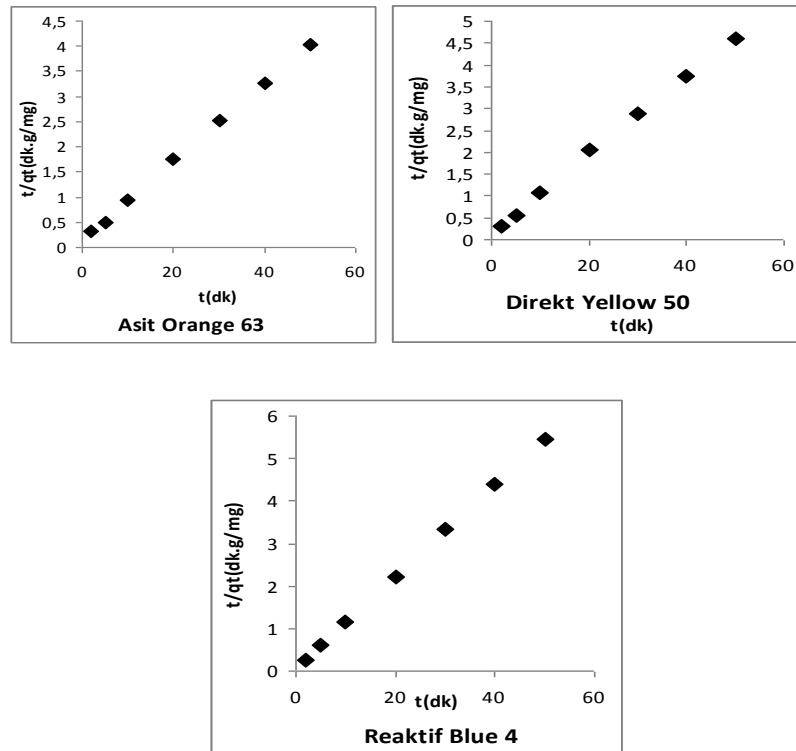
		k_{pi} ($gm\ g^{-1} \cdot dk^{-1}$)	q_d ($mg\ g^{-1}$)	R^2
Asit Orange 63	OMMT-1	3.5562	17.9856	0.9496
	OMMT-2	20.1207	13.2275	0.9998
	OMMT-3	6.6093	12.8041	0.9994
Direkt Yellow 50	OMMT-1	19.1570	11.6414	0.9998
	OMMT-2	54.0541	9.7656	0.9999
	OMMT-3	6.3171	11.1235	0.9989
Reaktif Blue 4	OMMT-1	14.1643	10.9051	0.9992
	OMMT-2	9.0992	5.7703	0.9995
	OMMT-3	16.0000	9.2421	0.9999



Şekil 4.3. a) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-1 üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin kinetik pseudo-second merteye çizimleri



Şekil 4.3. b) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-2 üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin kinetik pseudo-second merteye çizimleri



Şekil 4.3. c) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-3 üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin kinetik pseudo-second merteye çizimleri

Pseudo birinci ve pseudo ikinci merteye modelleri incelendiğine belirlenen hız sabitleri farklı birimlerde olduğundan kıyaslanamaz ancak iki modelin R^2 değerlerine bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin daha çok pseudo-ikinci merteye modeline uyduğu görülmektedir.

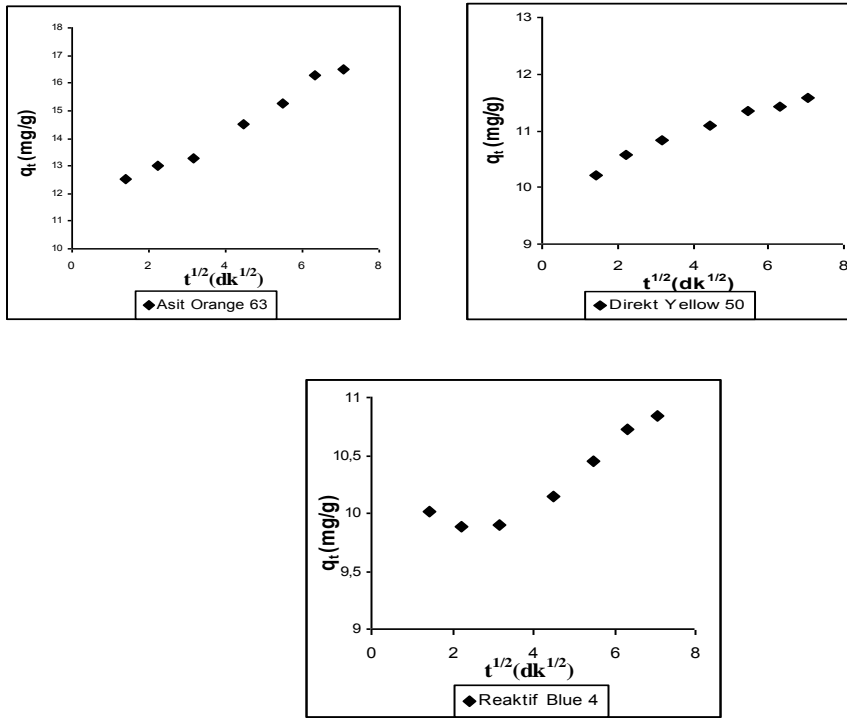
4.1.2. Parçacık İçi Kütle Transfer Katsayısının Hesaplanması

Çizelge 4.1.'deki veriler Weber – Morrisin parçacık içi kütle difüzyon denkleminde değerlendirilerek parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplandı. Parçacık içi kütle difüzyon denklemi:

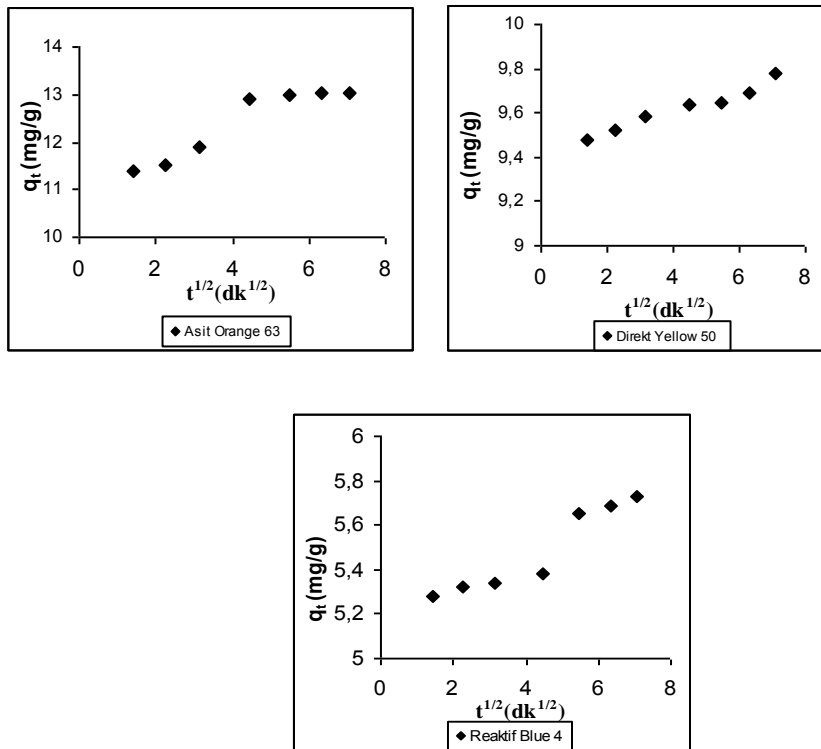
$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$$

şeklinde olup t zaman (dk) k_{id} parçacık içi kütle difüzyon hız sabiti ($mg^{-1}g^{-1} dk^{1/2}$), q_t ise t anında 1.0 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan boyarmadde miktarı [mgg^{-1}] ve C sabittir. Parçacık içi kütle transfer katsayısının hesaplama verileri Çizelge 4.6.'da yer almaktadır. $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.4. a,b,c) ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri hesaplandı.

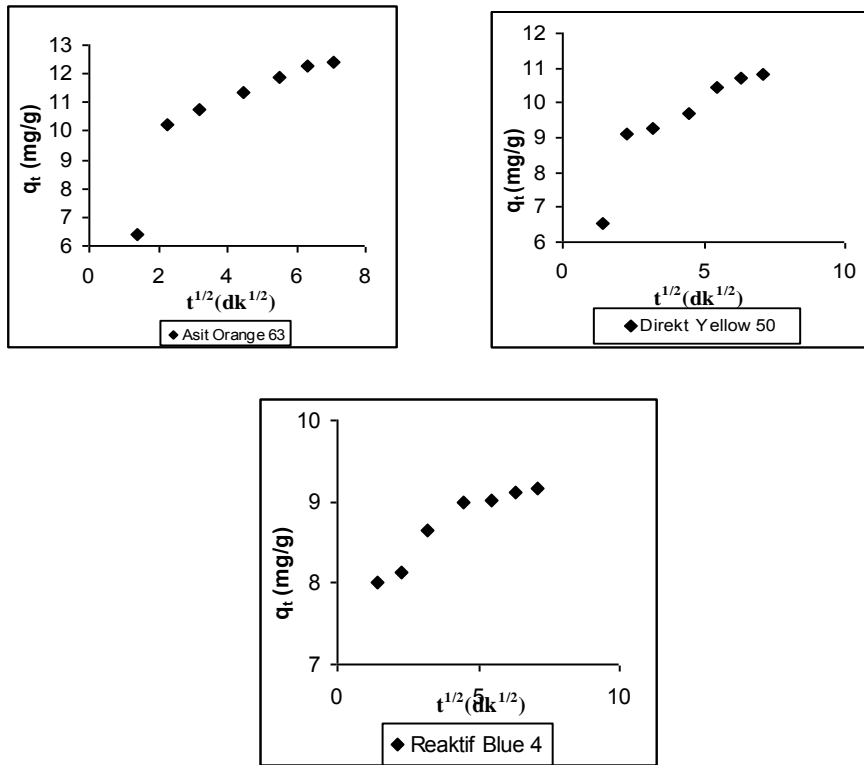
Çizelge 4.6. Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyonlarına ilişkin parçacık içi difüzyon katsayısı hesaplama verileri					
		q_t (mg/g)			
		t(dk)	OMMT-1	OMMT-2	OMMT-3
Asit orange 63	0	0	0	0	0
	1.41	12.54	11.41	6.38	
	2.24	12.98	11.51	10.22	
	3.16	13.28	11.89	10.76	
	4.47	14.52	12.91	11.32	
	5.48	15.24	12.98	11.87	
	6.32	16.30	13.02	12.27	
	7.07	16.52	13.05	12.41	
Direkt yellow 50	0	0	0	0	0
	1.41	10.21	9.48	6.54	
	2.24	10.58	9.52	9.12	
	3.16	10.84	9.58	9.27	
	4.47	11.10	9.64	9.72	
	5.48	11.36	9.65	10.43	
	6.32	11.43	9.69	10.70	
	7.07	11.58	9.78	10.84	
Reaktif blue 4	0	0	0	0	0
	1.41	10.01	5.28	8.02	
	2.24	9.89	5.32	8.14	
	3.16	9.90	5.34	8.64	
	4.47	10.15	5.38	8.98	
	5.48	10.45	5.65	9.02	
	6.32	10.73	5.69	9.12	
	7.07	10.84	5.73	9.16	



Şekil 4.4. a) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-1 üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin parçacık içi difüzyon çizimleri (T: 298 K adsorplayıcı: 0.2 g. C₀: 50 g/L)



Şekil 4.4 b) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-2 üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin parçacık içi difüzyon çizimleri (T: 298 K adsorplayıcı: 0.2 g C₀ :50 g/L)



Şekil 4.4 c) Asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-3 üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin parçacık içi difüzyon çizimleri (T: 298 K adsorplayıcı: 0.2 g C_o 50 g/L)

Çizelge 4.7. Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle transfer katsayısı hesaplama verileri

	Adsorplayıcı	k_{id}	C	R ²
Asit Orange 63	OMMT-1	0.8208	10.856	0.9626
	OMMT-2	0.0537	12.677	0.9834
	OMMT-3	0.4298	9.4596	0.9674
Direkt Yellow 50	OMMT-1	0.1762	10.34	0.9643
	OMMT-2	0.0811	9.1967	0.9382
	OMMT-3	0.2591	9.0268	0.9781
Reaktif Blue 4	OMMT-1	0.2739	8.9444	0.9825
	OMMT-2	0.0503	5.3739	0.9989
	OMMT-3	0.0736	8.6405	0.9583

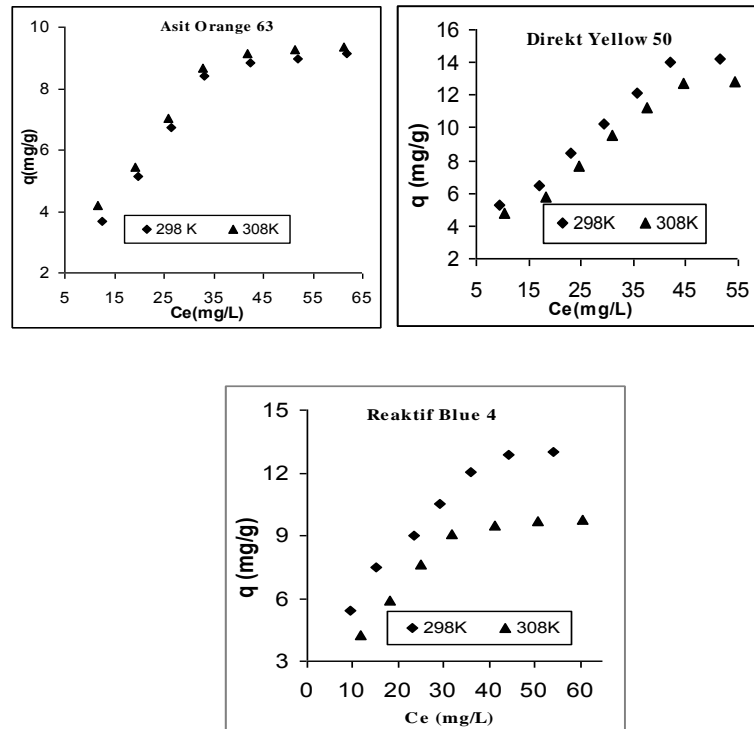
Kinetik veriler kullanılarak Çizelge 4.6.'daki asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği

parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama verileri kullanılarak şekil 4.4.'deki eğriler çizildi. Bu eğrilerin genellikle asit orange 63 ve direkt yellow 50 için başlangıçta eğrisel, daha sonra lineer olmak üzere iki kısımdan oluştuğu görülmektedir. Reaktif blue 4 için ise genellikle başlangıçta lineer, daha sonra eğrisel olduğu görülmektedir. Eğrisel kısım adsorplayıcının yüzeyindeki adsorpsiyona uygun yerlerin ani bir şekilde kullanıldığını, lineer kısım parçacık içi kütle difüzyonuna tekabül ettiğini gösterir. Bu kısımda çizilen doğrunun eğimi hız kontrolünün parçacık içi kütle difüzyonu ile ilgili olduğu bölgedeki hız sabitini verir.Yani bu kısım adsoplanan iyonların adsorplayıcının yüzey tabakasından makrogözeneklere difüzyonuna (gözenek difüzyonu veya parçacık içi kütle difüzyonu) tekabül eden ilave bir adsorpsiyonu gösterir (Bulut 2003).

Şekil 4.4.'deki asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri kullanılarak elde edilen eğrilerin lineer kısmından çizilen doğruların kayma ve eğiminden parçacık içi kütle difüzyon denklemi kullanılarak parçacık içi kütle difüzyon hız sabiti (k_{id}) ve C sabiti hesaplandı.(Çizelge 4.7.)

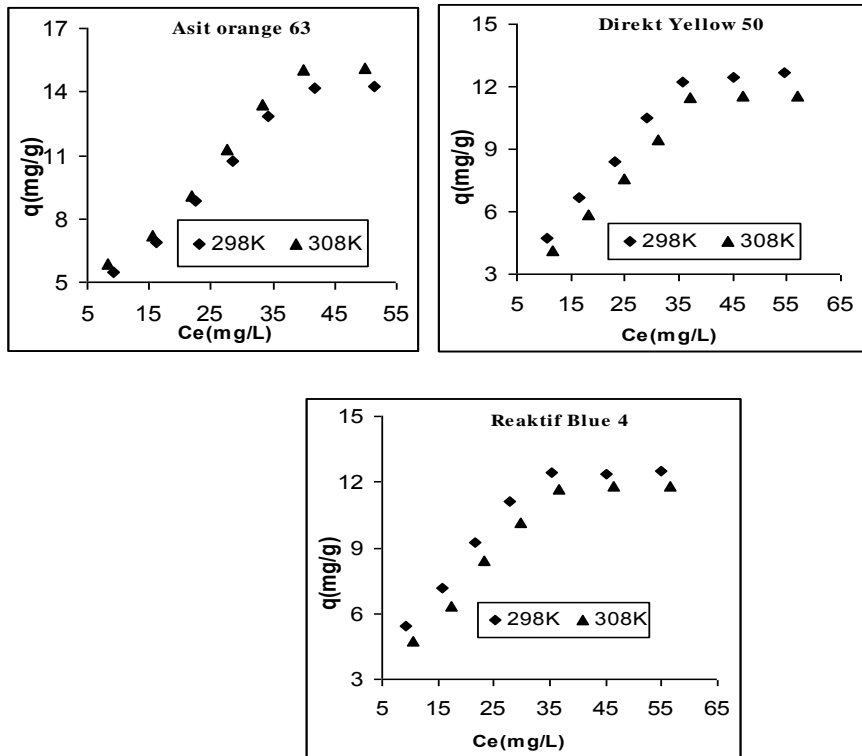
4.2. Adsorpsiyon izotermilerin değerlendirilmesi

Çizelge 4.8. a) OMMT-1 üzerinde farklı sıcaklıklarda boyarmaddelerin adsorpsiyon verileri										
Adsorplayıcı	Boyarmadde	Sıcaklık, (K)	Adsorpsiyon verileri							
OMMT-1	Asit orange 63	298	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			C_e , mg/L	12.66	19.75	26.59	33.16	42.36	52.06	61.76
			q_{eq} , mg/g	3.67	5.13	6.71	8.42	8.82	8.97	9.12
		308	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			C_e , mg/L	11.64	19.10	25.96	32.70	41.70	51.44	61.28
			q_{eq} , mg/g	4.18	5.45	7.02	8.65	9.15	9.28	9.36
	Reaktif blue 4	298	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			C_e , mg/L	9.20	15.08	23.40	28.92	35.98	44.34	54.04
			q_{eq} , mg/g	5.40	7.46	8.98	10.54	12.01	12.83	12.98
		308	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			C_e , mg/L	11.56	18.22	24.76	31.92	41.10	50.64	60.42
			q_{eq} , mg/g	4.22	5.89	7.62	9.04	9.45	9.68	9.79
	Direkt yellow 50	298	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			C_e , mg/L	9.40	17.10	23.18	29.50	35.68	42.04	51.58
			q_{eq} , mg/g	5.30	6.45	8.41	10.25	12.16	13.98	14.21
		308	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			C_e , mg/L	10.40	18.36	24.76	30.92	37.52	44.50	54.30
			q_{eq} , mg/g	4.80	5.82	7.62	9.54	11.24	12.75	12.85



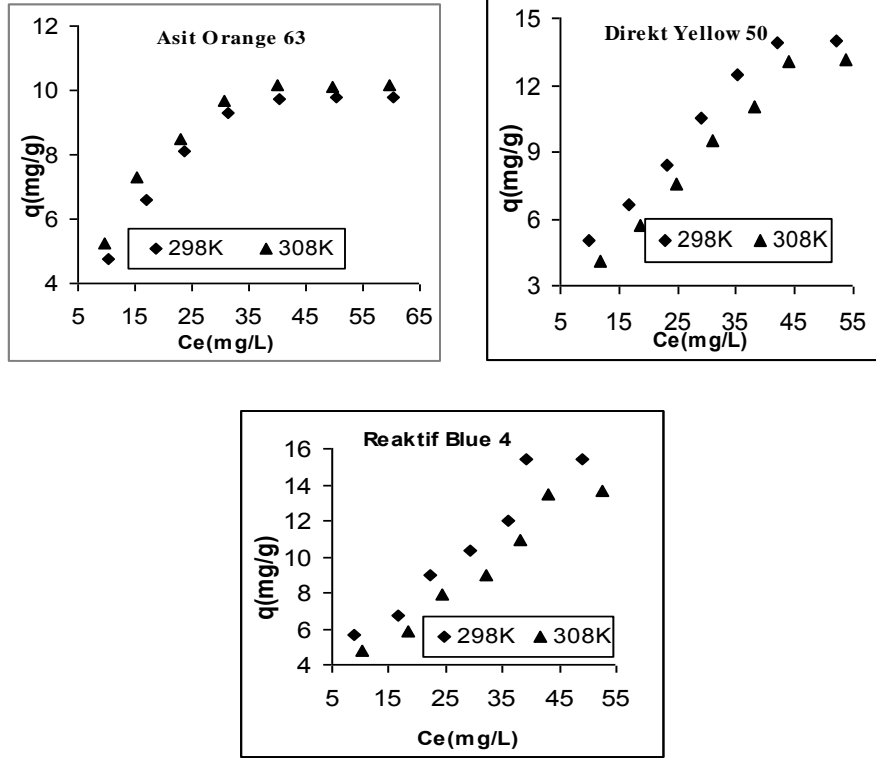
Şekil 4.5 a) OMMT-1 üzerinde asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün adsorpsiyon izotermi(adsorplayıcı: 0.2 g, t: 50 dk)

Çizelge 4.8. b) OMMT-2 üzerinde farklı sıcaklıklarda boyarmaddelerin adsorpsiyon verileri										
Adsorplayıcı	Boyarmadde	Sıcaklık K	Adsorpsiyon verileri							
			C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
OMMT-2	Asit orange 63	298	C_e , mg/L	9.10	16.20	22.32	28.50	34.28	41.64	51.46
			q_{eq} , mg/g	5.45	6.90	8.84	10.75	12.86	14.18	14.27
			C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
		308	C_e , mg/L	8.20	15.64	21.78	27.46	33.23	39.96	49.84
			q_{eq} , mg/g	5.90	7.18	9.11	11.27	13.39	15.02	15.08
			C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
	Reaktif blue 4	298	C_e , mg/L	9.14	15.70	21.50	27.74	35.20	45.24	54.98
			q_{eq} , mg/g	5.43	7.15	9.25	11.13	12.40	12.38	12.51
			C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
		308	C_e , mg/L	10.54	17.32	23.16	29.68	36.60	46.32	56.44
			q_{eq} , mg/g	4.73	6.34	8.42	10.16	11.70	11.84	11.78
			C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
Direkt yellow 50	298	C_e , mg/L	10.62	16.66	23.16	29.04	35.58	45.04	54.68	
		q_{eq} , mg/g	4.69	6.67	8.42	10.48	12.21	12.48	12.66	
		C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00	
	308	C_e , mg/L	11.72	18.28	24.92	31.10	37.12	46.96	56.92	
		q_{eq} , mg/g	4.14	5.86	7.54	9.45	11.44	11.52	11.54	
		C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00	



Şekil 4.5. b) OMMT-2 üzerinde asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün adsorpsiyon izotermi(adsorplayıcı: 0.2 g, t: 50 dk)

Çizelge 4.8. c)OMMT-3 üzerinde farklı sıcaklıklarda boyarmaddelerin adsorpsiyon verileri										
Adsorplayıcı	Boyarmadde	Sıcaklık, K	Adsorpsiyon verileri							
			C ₀ , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
OMMT-3	Asit orange 63	298	C ₀ , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			Cd, mg/L	10.48	16.84	23.78	31.42	40.36	50.48	60.44
			q _{eq} , mg/g	4.76	6.58	8.11	9.29	9.82	9.76	9.78
		308	C ₀ , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			Cd, mg/L	10.48	16.84	23.78	31.42	40.36	50.48	60.44
			q _{eq} , mg/g	4.76	6.58	8.11	9.29	9.82	9.76	9.78
	Reaktif blue 4	298	C ₀ ,mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			Cd, mg/L	8.70	16.52	22.08	29.30	35.98	39.24	49.16
			q _{eq} , mg/g	5.65	6.74	8.96	10.35	12.01	15.38	15.42
		308	C ₀ , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			Cd, mg/L	10.44	18.28	24.22	31.96	38.10	43.04	52.68
			q _{eq} , mg/g	4.78	5.86	7.89	9.02	10.95	13.48	13.66
	Direkt yellow 50	298	C ₀ , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			Cd, mg/L	9.96	16.66	23.16	29.04	35.10	42.16	51.98
			q _{eq} , mg/g	5.02	6.67	8.42	10.48	12.45	13.92	14.01
		308	C ₀ , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
Cd, mg/L			11.76	18.64	24.92	30.92	37.96	43.88	53.80	
q _{eq} , mg/g			4.12	5.68	7.54	9.54	11.02	13.06	13.10	



Şekil 4.5. c) OMMT-3 üzerinde asit orange 63,direkt yellow 50 ve reaktif blue 4'ün adsorpsiyon izotermeleri(adsorplayıcı: 0.2 g, t: 50 dk)

Adsorpsiyon izotermi denge anındaki adsorpsiyon reaksiyonlarında adsorplayıcı moleküllerinin sıvı ve katı faz arasındaki dağılımını gösterir (Yerlikaya 2006). Her bir boyarmaddenin, farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon verileri (Çizelge 4.8. a,b,c) kullanılarak adsorpsiyon izotermeleri çizildi (Şekil 4.5. a,b,c).

Çizelge 4.8. a,b,c'ye bakıldığı zaman sıcaklığın 298 K'den 308 K'e çıkartıldığı zaman direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerine ait izotermelerde adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu olayda, taneciklerin yüzeyde muhtemelen fizesorplandığı sıcaklığın artmasıyla da tutunan bu taneciklerin desorplandığından dolayıdır. Bu da adsorpsiyonun azalmasıyla sonuçlanır. Asit orange 63 boyarmaddesine ait izotermelerde ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon artmaktadır. Bunun nedeni sıcaklık artmasıyla taneciklerin difüzyon hızının artması ve gözeneklere girebilme kabiliyetlerinin artmasından dolayı olduğunu düşünüyoruz.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.9. a) OMMT-1 üzerinde asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

T(K)	Asit Orange 63		Direkt Yellow 50		Reaktif Blue 4	
	logC _e	logq _e	logC _e	logq _e	logC _e	logq _e
298K	1.10	0.56	0.97	0.72	0.96	0.73
	1.30	0.71	1.23	0.81	1.18	0.87
	1.42	0.83	1.37	0.92	1.37	0.95
	1.52	0.93	1.47	1.01	1.46	1.02
	1.63	0.95	1.55	1.08	1.56	1.08
	1.72	0.95	1.62	1.15	1.65	1.11
	1.79	0.96	1.71	1.15	1.73	1.11
308 K	1.07	0.62	1.02	0.68	1.06	0.63
	1.28	0.74	1.26	0.76	1.26	0.77
	1.41	0.85	1.39	0.88	1.39	0.88
	1.51	0.94	1.49	0.98	1.50	0.96
	1.62	0.96	1.57	1.05	1.61	0.98
	1.71	0.97	1.65	1.11	1.70	0.99
	1.79	0.97	1.73	1.11	1.78	0.99

Çizelge 4.9. b) OMMT-2 üzerinde asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

T(K)	Asit orange 63		Direkt Yellow 50		Reaktif Blue 4	
	logC _e	logq _e	logC _e	logq _e	logC _e	logq _e
298K	0.96	0.74	1.03	0.67	0.96	0.73
	1.21	0.84	1.22	0.82	1.20	0.85
	1.35	0.95	1.36	0.93	1.33	0.97
	1.45	1.03	1.46	1.02	1.44	1.04
	1.54	1.11	1.55	1.09	1.55	1.09
	1.62	1.15	1.65	1.10	1.66	1.09
	1.71	1.15	1.74	1.10	1.74	1.10
308 K	0.91	0.77	1.07	0.62	1.02	0.67
	1.19	0.86	1.26	0.77	1.24	0.80
	1.34	0.96	1.40	0.88	1.36	0.93
	1.44	1.05	1.49	0.98	1.47	1.01
	1.52	1.13	1.57	1.06	1.56	1.07
	1.60	1.18	1.67	1.06	1.67	1.07
	1.70	1.18	1.76	1.06	1.75	1.07

Çizelge 4.9. c) OMMT-3 üzerinde asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel vrileri

T(K)	Asit orange 63		Direkt Yellow 50		Reaktif Blue 4	
	logC _e	logq _e	logC _e	logq _e	logC _e	logq _e
298 K	1.02	0.68	1.00	0.70	0.94	0.75
	1.23	0.82	1.22	0.82	1.22	0.83
	1.38	0.91	1.36	0.93	1.34	0.95
	1.50	0.97	1.46	1.02	1.47	1.01
	1.61	0.99	1.55	1.10	1.56	1.08
	1.70	0.99	1.62	1.14	1.59	1.19
	1.78	0.99	1.72	1.15	1.69	1.19
308 K	0.98	0.72	1.07	0.61	1.02	0.68
	1.19	0.86	1.27	0.75	1.26	0.77
	1.36	0.93	1.40	0.88	1.38	0.90
	1.49	0.98	1.49	0.98	1.50	0.96
	1.60	1.01	1.58	1.04	1.58	1.04
	1.70	1.01	1.64	1.12	1.63	1.13
	1.78	1.01	1.73	1.12	1.73	1.14

Çizelge 4.10. Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich sabitleri

	T(K)	Acid orange 63			Direkt yellow 50			Reaktif blue 4		
		n	K (g/L)	R ²	n	K (g/L)	R ²	n	K (g/L)	R ²
OMMT-1	298	1.66	0.88	0.9044	0.88	0.20	0.9635	1.78	1.93	0.9532
	308	1.92	1.24	0.9179	0.91	0.19	0.9629	1.90	1.33	0.9086
OMMT-2	298	1.63	1.37	0.9716	1.54	1.08	0.9436	1.98	1.85	0.9342
	308	1.70	1.60	0.9569	1.44	0.80	0.9363	1.68	1.23	0.9248
OMMT-3	298	2.41	2.00	0.8962	1.46	1.02	0.9799	1.57	1.28	0.9333
	308	2.77	2.58	0.9051	1.19	0.51	0.9824	1.42	0.84	0.9635

Çizelge 4.11. a) OMMT-1 üzerinde asi t orange 63, direkt t yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri						
T(K)	Asit orange 63		Direkt Yellow 50		Reaktif blue 4	
	C_e (mg/L)	C_e/q (g/L)	C_e (mg/L)	C_e/q (g/L)	C_e (mg/L)	C_e/q (g/L)
298 K	12.66	3,45	9.40	1.77	9.40	1.74
	19.75	3.85	17.10	2.65	15.08	2.02
	26.59	3.96	23.18	2.76	23.40	2.61
	33.16	3.94	29.50	2.88	28.92	2.74
	42.36	4.80	35.68	2.93	35.98	3.00
	52.06	5.80	42.04	3.01	44.34	3.46
	61.76	6.77	51.58	3.62	54.04	4.16
308 K	11.64	2.78	10.40	2.17	11.56	2.74
	19.10	3.50	18.36	3.15	18.22	3.09
	25.96	3.70	24.76	3.24	24.76	3.25
	32.70	3.78	30.92	3.24	31.92	3.53
	41.70	4.56	37.52	3.34	41.10	4.35
	51.44	5.54	44.50	3.49	50.64	5.23
	61.28	6.55	54.30	4.23	60.42	6.17

Çizelge 4.11. b) OMMT-2 üzerinde asi t orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri						
T(K)	Asit orange 63		Direkt Yellow 50		Reaktif blue 4	
	C _e (mg/L)	C _e /q(g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q(g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q(g/L)
298 K	9.10	1.67	10.62	2.26	9.14	1.68
	16.20	2.35	16.66	2.50	15.70	2.19
	22.32	2.52	23.16	2.75	21.50	2.32
	28.50	2.65	29.04	2.77	27.74	2.49
	34.28	2.67	35.58	2.91	35.20	2.84
	41.64	2.92	45.04	3.61	45.24	3.65
	51.46	3.61	54.68	4.32	54.98	4.39
308 K	8.20	1.39	11.72	2.83	10.54	2.23
	15.64	2.18	18.28	3.12	17.32	2.73
	21.78	2.39	24.92	3.31	23.16	2.75
	27.46	2.44	31.10	3.29	29.68	2.92
	33.23	2.48	37.12	3.25	36.60	3.12
	39.96	2.66	46.96	4.07	46.32	3.91
	49.84	3.31	56.92	4.93	56.44	4.79

Çizelge 4.11. c) OMMT-2 üzerinde asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri

T(K)	Asit orange 63		Direkt Yellow 50		Reaktif blue 4	
	C _e (mg/L)	C _e /q(g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q(g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q(g/L)
298 K	10.48	2.20	9.96	1.98	8.70	1.54
	16.84	2.56	16.66	2.50	16.52	2.45
	23.78	2.93	23.16	2.75	22.08	2.46
	31.42	3.38	29.04	2.77	29.30	2.83
	40.36	4.14	35.10	2.82	35.98	3.00
	50.48	5.17	42.16	3.03	39.24	2.55
	60.44	6.18	51.98	3.71	49.16	3.18
308 K	9.54	1.82	11.76	2.85	10.44	2.18
	15.36	2.10	18.64	3.28	18.28	3.11
	23.06	2.72	24.92	3.31	24.22	3.10
	30.68	3.18	30.92	3.24	31.96	3.54
	39.88	3.93	37.96	3.44	38.10	3.48
	49.76	4.91	43.88	3.36	43.04	3.20
	59.82	5.90	53.80	4.10	52.68	3.85

Çizelge 4.12. Farklı adsorplayıcılar üzerinde acid orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir sabitleri

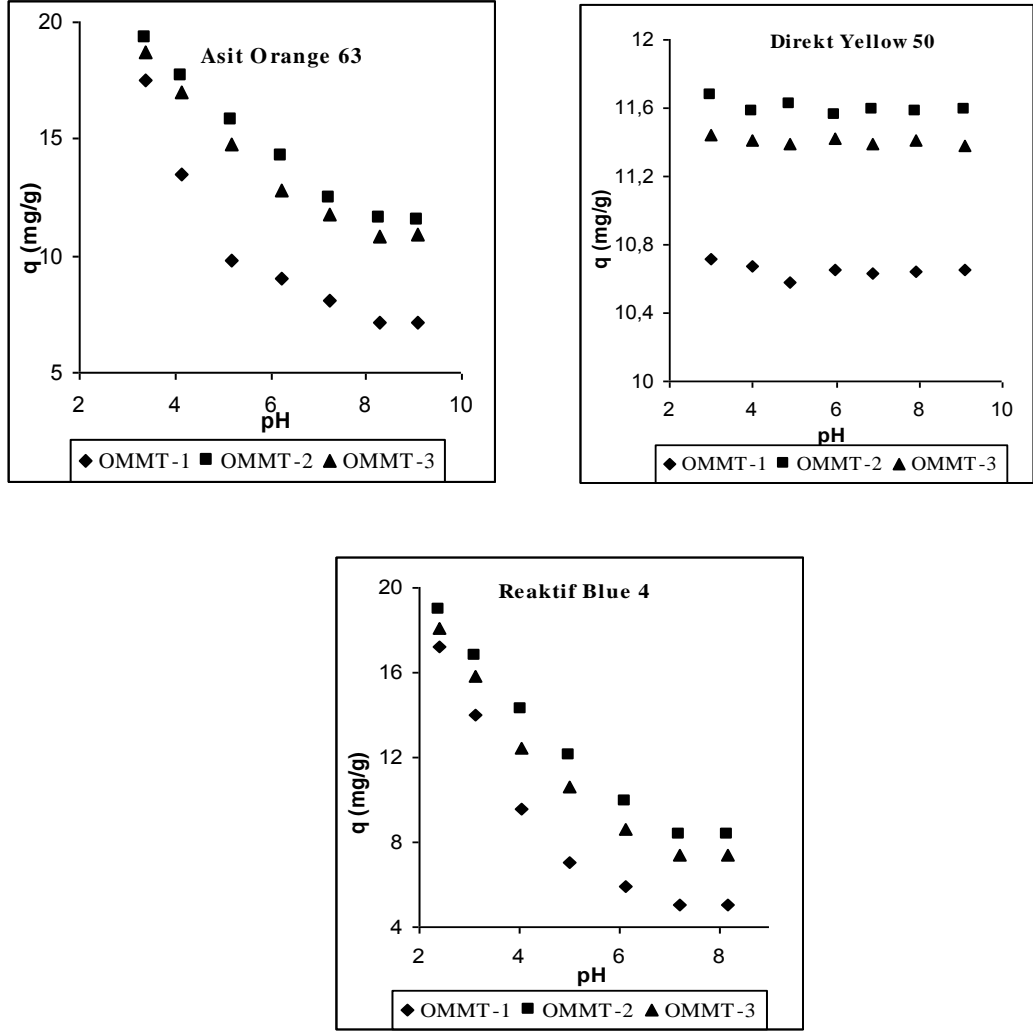
	T(K)	Asit Orange 63 Langmuir Sabitleri				Direkt yellow 50 Langmuir Sabitleri				Reaktif Blue 4 Langmuir Sabitleri			
		Q _m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	b (L mol ⁻¹)	R ²	Q _m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	b (L mol ⁻¹)	R ²	Q _m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	b (L mol ⁻¹)	R ²
OMMT-1	298	15.11	0.0287	23901	0.9196	28.9017	0.0195	18658	0.8421	19.011	0.0430	27410	0.9842
	308	13.89	0.0392	32645	0.9578	27.7008	0.0174	16648	0.8237	14.2857	0.0421	26836	0.9617
OMMT-2	298	26.32	0.0250	20820	0.9105	22.8311	0.0262	25069	0.9252	17.8253	0.0503	32063	0.9670
	308	26.67	0.0276	22985	0.8776	24.0964	0.0189	18083	0.8465	19.4932	0.0321	20461	0.9269
OMMT-3	298	12.56	0.0700	58295	0.9816	29.4118	0.01907	18247	0.9030	30.6748	0.0199	12684	0.7307
	308	12.30	0.0946	78782	0.9906	45.2489	0.0083	7941	0.7521	33.1126	0.0133	8478	0.7074

Her boyarmaddeye ait farklı sıcaklık ve farklı adsorplayıcı üzerindeki adsorpsiyon verileri Çizelge 4.9. ve Çizelge 4.11. a,b,c 'de verilmiştir. Çizelgelerdeki veriler Freundlich ve Langmuir çizgisel denklemlerinde değerlendirildi. Elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri Çizelge 4.10. ve Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Her iki adsorpsiyon izoterm modeli için bulunan R^2 değerleri incelendiğinde adsorpsiyon sürecinin Langmuir'den ziyade Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu görülmektedir. Freundlich izoterm modeline olan bu uyum, adsorplayıcının yüzeyindeki aktif merkezlerin heterojen dağılımıyla açıklanabilir Freundlich modeli yaygın olarak izotermal adsorpsiyon için geçerlidir. Langmuir izoterm modeli genellikle belirli sayıda benzer yerler içeren yüzeyler üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. Moleküller arasındaki etkileşimin ihmal edilmesiyle tamamen homojen bir yüzey alanı adsorpsiyonu olarak da tanımlanabilmektedir. Langmuir tipi adsorpsiyon yüzeyin homojenliğine karşılık gelmesine rağmen Freundlich tipi adsorpsiyon izotermi ise yüzeyin heterojenliğini gösterir.

4.3. pH etkisinin değerlendirilmesi

pH adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon yöntemini kullanarak boyarmaddelerin sulu çözülden uzaklaştırılması adsorplayıcının yüzey alanına, adsorplayıcının iyonlaşma derecesine ve çözeltinin pH değerine bağlılık göstermektedir. Çizelge 4.13.'te görüldüğü gibi yedi farklı pH değerlerinde çalışılmış olup adsorplama kapasitesi ölçülmüştür. Asit orange 63 ve reaktif blue 4 için pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde azalma görülmüştür. pH'nın artması, adsorplayıcı üzerindeki negatif yüklerin artması ve pozitif yüklerin azalmasıyla sonuçlanır. Bu olay negatif yüklü boyarmadde anyonlarının yüzeyde tutulmalarının aleyhinde olacaktır. Bundan dolayı pH arttıkça adsorpsiyon azalır. Direkt yellow içinse pH değişimi ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ihmal edilecek kadar az bir değişim olmuştur.

Çizelge 4.13. pH etkisinin değerlendirilmesi				
q(mg/g)				
	pH	OMMT-1	OMMT-2	OMMT-3
Asit orange 63	3.38	17.54	19.30	18.75
	4.12	13.48	17.69	16.97
	5.17	9.84	15.76	14.73
	6.21	9.02	14.25	12.83
	7.24	8.12	12.45	11.78
	8.29	7.18	11.58	10.87
	9.07	7.16	11.55	10.88
Direkt Yellow 50	3.00	10.72	11.67	11.44
	3.99	10.67	11.58	11.41
	4.89	10.58	11.62	11.39
	5.98	10.65	11.56	11.42
	6.89	10.63	11.59	11.39
	7.90	10.64	11.58	11.41
	9.11	10.65	11.59	11.38
Reaktif Blue 4	2.40	17.25	18.97	18.09
	3.12	14.02	16.78	15.85
	4.06	9.58	14.25	12.43
	5.01	7.02	12.06	10.58
	6.12	5.89	9.87	8.57
	7.20	5.08	8.38	7,38
	8.16	5.07	8.36	7.39



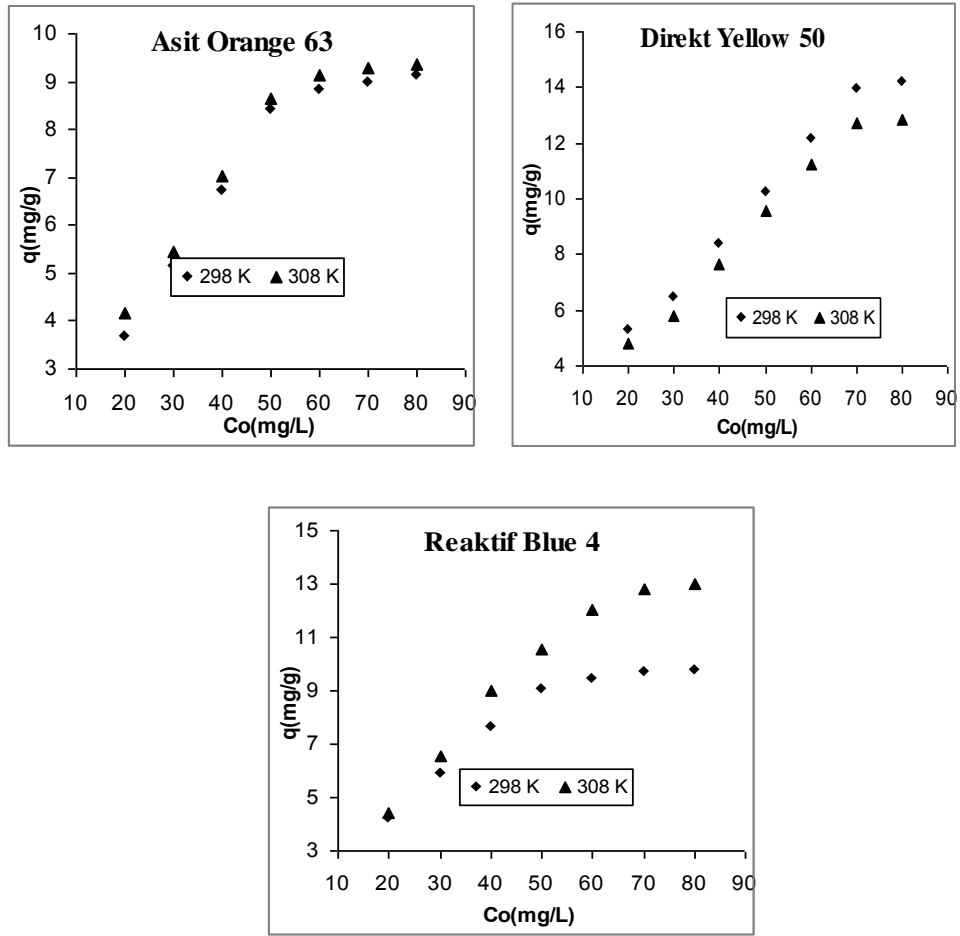
Şekil 4.6. Asit orange 63, direkt yellow 50 ve raktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyonlarının pH ile değişimi (C_0 : 50 m g/L, T : 298 K)

4.4. Boyarmaddelerin başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisi

Her üç boyarmadde içinde başlangıç derişimi artıka adsorplanan miktarın arttığı görölmektedir. Bu artış 50 mg/L derişimine kadar artmakta ve sonrasında hemen hemen sabit hale gelmektedir. Boyarmaddelerin başlangıç derişimlerinin adsorpsiyonuna etkisi ile ilgili parametreler Çizelge 4.14. a,b,c'de, grafikler ise Şekil 4.9. a,b,c'de gösterilmiştir.

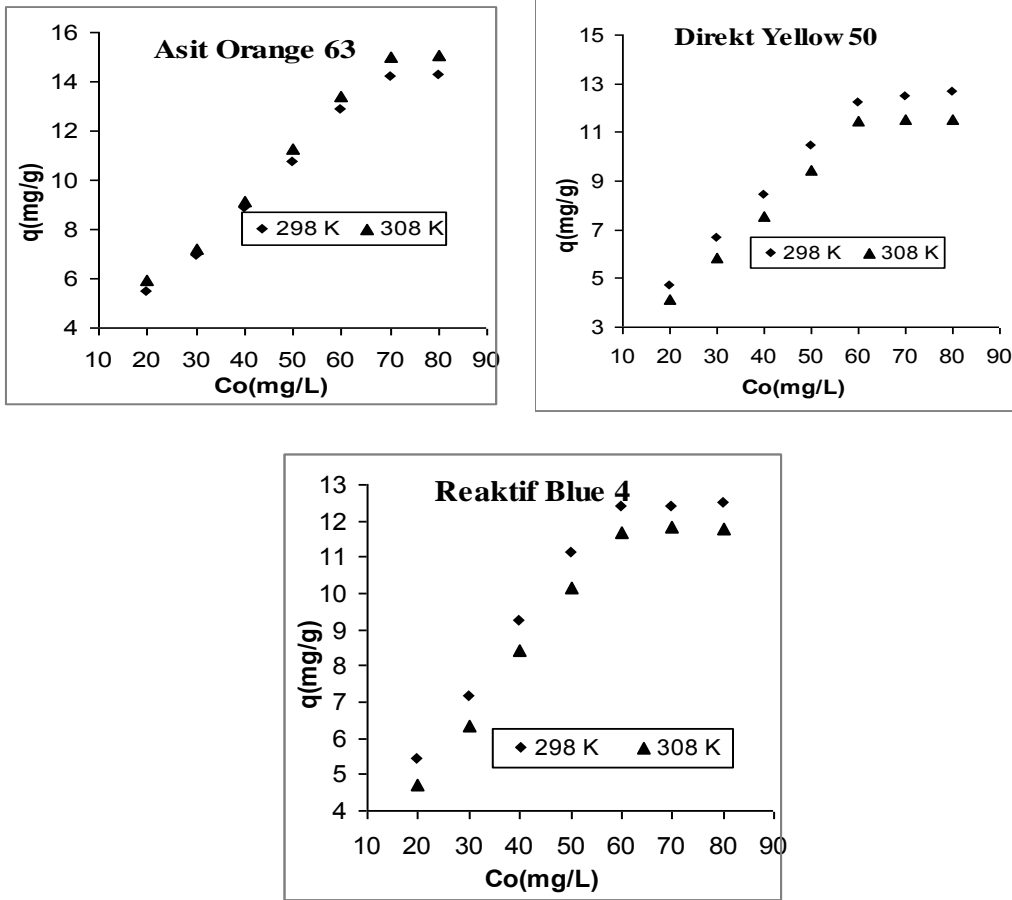
Çizelge 4.14. a) Acid orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-1 üzerinde başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izoterm verileri

Adsorplayıcı	Boyarmadde	Sıcaklık, K	Adsorpsiyon verileri							
OMMT-1	Asit orange 63	298	C _o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	3.67	5.13	6.71	8.42	8.82	8.97	9.12
		308	C _o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	4.18	5.45	7.02	8.65	9.15	9.28	9.36
	Reaktif blue 4	298	C _o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	4.22	5.89	7.62	9.04	9.45	9.68	9.79
		308	C _o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	4.45	6.54	8.98	10.54	12.01	12.83	12.98
	Direkt yellow 50	298	C _o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	5.30	6.45	8.41	10.25	12.16	13.98	14.21
		308	C _o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	4.80	5.82	7.62	9.54	11.24	12.75	12.85



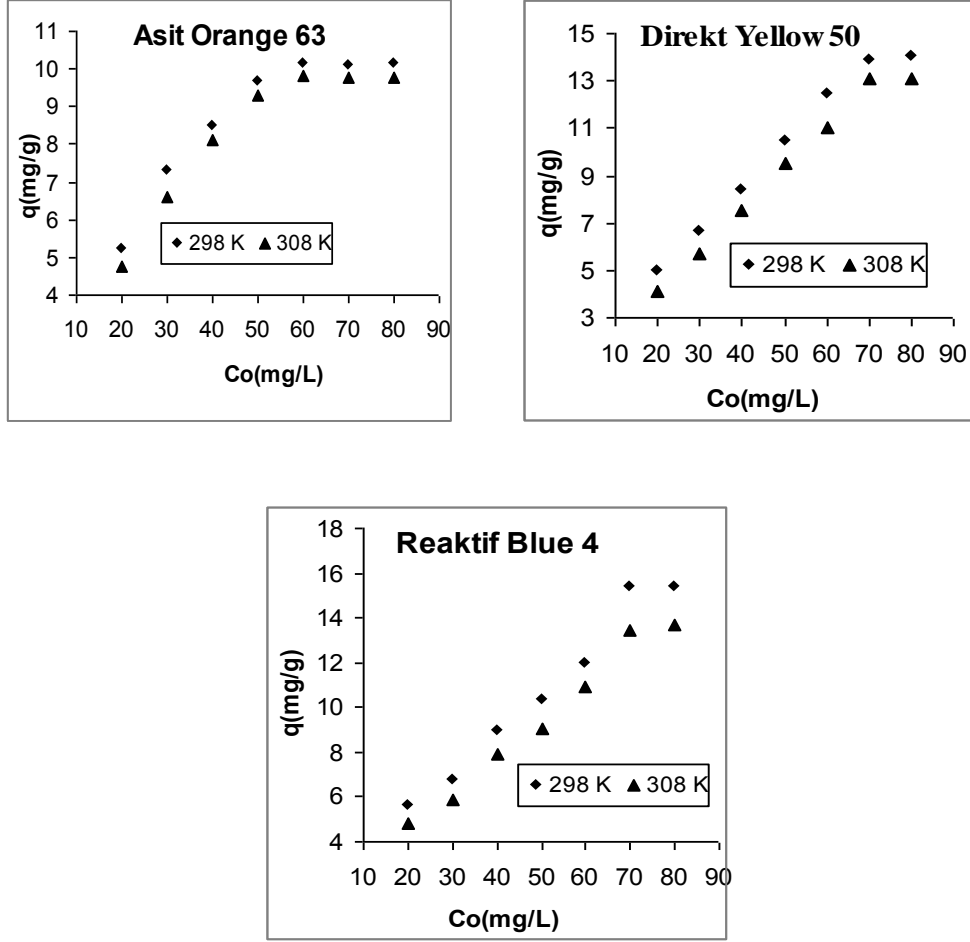
Şekil 4.7. a) Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-1 üzerinde başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.14. b) Acid orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-2 üzerinde başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izoterm verileri										
Adsorplayıcı	Boyarmadde	Sıcaklık (K)	Adsorpsiyon verileri							
OMMT-2	Asit orange 63	298	Co, mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	5.45	6.90	8.84	10.75	12.86	14.18	14.27
		308	Co, mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	5.90	7.18	9.11	11.27	13.39	15.02	15.08
	Reaktif blue 4	298	Co, mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	5.43	7.15	9.25	11.13	12.40	12.38	12.51
		308	Co, mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	4.73	6.34	8.42	10.16	11.70	11.84	11.78
	Direkt yellow 50	298	Co, mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	4.69	6.67	8.42	10.48	12.21	12.48	12.66
		308	Co, mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q _{eq} , mg/g	4.14	5.86	7.54	9.45	11.44	11.52	11.54



Şekil 4.7. b) Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-2 başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.14. c) Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-3 üzerinde başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izoterm verileri										
Adsorplayıcı	Boyarmadde	Sıcaklık K	Adsorpsiyon verileri							
OMMT-3	Asit orange 63	298	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q_{eq} , mg/g	5.23	7.32	8.47	9.66	10.15	10.12	10.14
		308	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q_{eq} , mg/g	4.76	6.58	8.11	9.29	9.82	9.76	9.78
	Reaktif Blue 4	298	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q_{eq} , mg/g	5.65	6.74	8.96	10.35	12.01	15.38	15.42
		308	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q_{eq} , mg/g	4.78	5.86	7.89	9.02	10.95	13.48	13.66
	Direkt yellow 50	298	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q_{eq} , mg/g	5.02	6.67	8.42	10.48	12.45	13.92	14.01
		308	C_o , mg/L	20.00	30.00	40.0	50.00	60.00	70.00	80.00
			q_{eq} , mg/g	4.12	5.68	7.54	9.54	11.02	13.06	13.10



Şekil 4.7. c) Asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin OMMT-3 üzerinde başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisine ilişkin adsorpsiyon izotermeleri

4.5. Adsorpsiyon Sürecine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık faktörü adsorpsiyon olayında başlıca iki önemli etkiye sahiptir. Sıcaklığın artması, sınır tabakasının dışında kalan adsorplayıcı moleküllerinin difüzyon hızını artırır ve adsorplayıcı taneciklerinin akıcılığını artırarak, viskozitenin azalmasına neden olur. Buna ilaveten sıcaklığın değişmesi adsorplanan tanecikler için adsorplayıcının denge kapasitesini etkileyen bir faktördür.

Adsorpsiyon izotermelerinde görüldüğü gibi iki farklı sıcaklıkta çalışıldı (Çizelge 4.8.).Yapılan çalışmalarda asit orange 63 boyarmaddesinin OMMT-1 ve OMMT-2 ve OMMT-3 adsorplayıcılarıyla sıcakık arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinde ise OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 adsorplayıcılarıyla sıcaklık artıkça adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir.

Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa gidildikçe adsorplananın tanecik içi difüzyon katsayısının, gözenek boyutunun değişmesi ve adsorpsiyon türünün desolvatasyonundan dolayı boyarmadde iyonları hareketlilik kazanabilmektedir. Aynı zamanda hareketli molekül sayısının artmasıyla yüzey alanı aktivasyonunun artarak oluşan yüzey enerjisinde adsorplanan madde miktarını artıran nedenlerden biridir. Ancak bilindiği gibi fiziksel adsorpsiyon kritik sıcaklığın altında herhangi bir adsorplayıcı ve adsorplanan arasında oluşur. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyondaki azalışın desorpsiyondan kaynaklandığını düşünüyoruz.

4.6. Termodinamik parametrelerin yorumlanması

Çizelge 4.12.'deki asit orange 63, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerinde hesaplanmış Langmuir izotermine ait b sabitleri mol birimine dönüştürüldü. Denge sabiti (K) yerine adsorpsiyon ve desorpsiyon hız oranına karşılık gelen Langmuir sabiti b (birimindeki miligramı mola çevirerek) kullanıldı. Serbest entalpi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri aşağıdaki denklemlerde hesaplandı(Shukla ve ark. 2006).

$$\Delta G^\circ = -RT \log b$$

$$\log(b_2/b_1) = \Delta H^\circ / 2,303.R (T_2-T_1/ T_2.T_1)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T$$

Çizelge 4.15. Boyarmaddelerinin farklı adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin termodinamik parametreler										
		Asit Orange 63			Direkt Yellow 50			Reaktif Blue 4		
	T(K)	ΔG° (Jmol ⁻¹)	ΔH° (Jmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (Jmol ⁻¹)	ΔH° (Jmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (Jmol ⁻¹)	ΔH° (Jmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
OMMT-1	298	-5968	5685	19.08	-5822	-2079	-6.98	-6050	-385.97	-1.30
	308	-6358		18.46	-5948		-6.75	-6240		-1.25
OMMT-2	298	-5885	1804	6.05	-5998	-2998	-10.06	-6143	-4122	-13.83
	308	-6144		5.85	-5999		-9.73	-6074		-13.39
OMMT-3	298	-6497	2764	9.28	-5809	-7636	-25.62	-5594	-3697	-12.41
	308	-6899		8.97	-5495		-24.79	-5535		-12.01

Elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4.15.'de görülmektedir. ΔG° değerlerinin negatif oluşu adsorpsiyon olayının kendiliğinden oluştuğunu, direkt yellow 50 ve reaktif blue 4 boyarmaddeleri için ΔH° değerlerinin negatif oluşu adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu, asit orange 63 boyarmaddesi için ΔH° değerinin pozitif oluşu adsorpsiyonun endotermikliğini gösterir. ΔS° 'in pozitif olması ise hem adsorplayıcının aktif merkezindeki hem de adsorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin (negatif ΔS°), iyon adsorpsiyonu sonucu ana çözücüye salınmasına (pozitif ΔS°) bağlanabilir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak :

- Modifikasyon sonucunda MMT'nin adsorpsiyon kapasitesinin artışı
- Asit orange 63 için adsorpsiyonun endotermik, reaktif blue 4 ve direkt yellow için adsorpsiyonun ekzotermik olduğu
- Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci mertebeye uyduğu
- Adsorpsiyonun asit orange 63 ve reaktif blue 4 için pH'la ters orantılı olduğu ve direkt yellow 50 için pH'dan etkilenmediği
- Adsorpsiyon izotermlerine bakıldığında sürecin Freundlich izoterm modeline uyduğu
- Termodinamik parametreler incelendiğinde ΔG^0 değerinin negatif çıkması nedeniyle adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varıldı.

Daha sonra yapılacak çalışmalar için öneriler

- Elimizdeki mevcut organokilleri farklı özelliklere sahip boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanmak
- Sentezlenecek yeni daha uzun zincirli kuarterner amonyum tuzları kullanılarak elde edilen organokilleri boyarmadde uzaklaştırmada kullanmaktır.

6. KAYNAKLAR

Anirudhan, T. S., Ramachandran, M., 2006. Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299,116-124.

Başbuğ, M. 2008. Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta .16.

Baysal, G. 2010. İyonik Sıvılarla Modifiye Edilmiş Montmorillonitle Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.11-13.

Bulut, Y. 2003. Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiği ve dengesinin incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır .19-30.

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., Kokot, S. 2006. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays – Implications for oil spill remediation. *Colloid and Interface Science*, 305: 17-24.

Chen, D. Luan, X. Ji, H. Xio, Z. 2011. Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1150-1158.

Dalkıran, 2011.Kazein Yüzeyine Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Balıkesir.6.

Erkut, 2008. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Eskişehir.25.

Gong, R. Sun, Y. Chen, J. Liu, H. Yang, C. 2005. Effect of chemical on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and Pigments*, 67, 175-181.

He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P., Qing, Y., 2010. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation Exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science*, 48, 67-72.

Kan, T. Jiang, X. Zhou, L. Yang, M. Duan, M., Liu, P. Jiang, X., 2011. Removal of methyl orange from aqueous solutions using a bentonite modified with a new gemini surfactant, *Applied Clay Science*, 54, 184–187.

Karaer, H. 2010. Modifiye edilmiş Chitosan ile Sulu Çözümlerden Bazik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır. 17-21.

Kılıç, K. ,E., Akçay, M. 2008. The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335: 189-193.

Lui, R., Frost, R., Martens, W., Yuan, Y. 2008. Synthesis, characterization of mono, di, tri, alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327: 287-294.

Makhoukhi, B., Didi, M.A., Moulessehou, H. ,Azzouz, A., Villemin, D., 2010. Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Applied Clay Science*, 50, 354-361.

Mane, -V. S., Mall, I. D., Sr_Vastava, V. C., 2007. *Dyes and Pigments*, 73, 269-278.

Metin, E. 2009. Kimyasal Çöktürme Çamurlarının Organik Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 5.

Nalbant, İ. 2006. Çimento Fabrikası Elektrofiltre Geri Dönüş Tozu ile Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.25.

Oruçoğlu, E. 2010. Organobentonitler ve karakterizasyonlarında kullanılan yöntemler, Kibited1(4), 301-317.

Özcan, A. Ömerođlu, Ç. Erdođan, Y. Özcan. A.S. 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye reactive blue 19. Journal of Hazardous Materials, 140, 173-179.

Özcan, A. Öncü, E. M. Özcan, A. S. 2006. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. Journal of Hazardous Materials, B129, 244-252.

Peltek, H. 2012. Yüzey Aktif Katyonlarla Modifiye Edilmiş ünye Bentonit ve Tartrazin Boyarmaddesi Arasındaki Etkileşimlerin XRD, TG, DTA, FTIR Analiz Tekniklerinin Kullanılmasıyla ve Adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle İncelenmesi. . Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdođan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize. 25-31.

Rytwo, G. Kohavi, Y. Botnick, I. Gonen, Y., 2007. Use of CV- and TPP-montmorillonit for the removal of priority pollutants from water. Applied Clay Science, 36, 182-190.

Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Biodegradable Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide-An isothermal and kinetic study, Applied Clay Science, 51, 370- 374.

Shen, C. Wen, Y. Kang, X. Liu, W. 2011. H₂O₂- induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. Chemical Engineering Journal, 166, 474-482.

Shukla, S.R. Pai Roshan S. , Shendarkar Amit D. 2006. Adsorption of , Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres. Separation and Purification Technology 47, 141-147

Su, J., Lin, H.-F., Wang Q.-P. , Xie Z.-M. , Chen Z.-L., 2011. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite, *Desalination*, 269, 163-169.

Uysal, T. 2012. Su İçerisindeki Ağır Metal iyonlarının Kuluncak (Malatya) Vermikülitleri Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya. 31-36.

Uzan, S. 2011. Organokil Hazırlamada Yeni Kuarterner Amonyum Tuzlarını Modifiye Edici Olarak Kullanma. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.9-12.

Uzun, İ. 2001. Sulu Çözeltiden Chitosan ve MCM-Chitosan ile Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.28-33

Wang, L. Wang, A. 2008. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 160,173-180.

Wang, G.-L.,Yan, G.-B., 2011. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination*, 274, 81-90.

Yan, L., Wang, J., Yu, H., Wei, Q., Du, B., Shan, X. 2007. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite. *Applied Clay Science*, 37: 226-230.

Yerlikaya, Ç. 2006. Boyarmadde ile modifiye edilmiş selülozik adsorplayıcılarla sulu çözeltiden metal uzaklaştırılması . Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.40.

Yıldız, N. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, Bilimsel Araştırmalar Projeleri, 2002, Ankara Üniversitesi, 14-15.

Yılmaz, S. 2005. Söğüt Bölgesi Killerinin Zenginleştirilerek yer ve Duvar Karosu Bünyelerinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir. 2.

Zohra, B. Aicha, K. Fatima, S. Nourredine, B. Zoubir, D. 2008. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. Chemical Engineering Journal, 136, 295-305.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı soyadı: Evim ERTEN KANAT

Doğum yeri: Mardin-Mazıdağı

Doğum tarihi: 19.03.1982

Medeni hali: Evli

Yabancı dili: İngilizce

Eğitim durumu (kurum ve yıl)

Lise: Fatih Lisesi, Diyarbakır-1999

Lisans: Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Bölümü Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı- Haziran 2004

Yüksek lisans: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D., Haziran-2013