

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

**ORGANO-BENTONİT BİLEŞİKLERİNİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU**

VE

***p*-KLOORO-FENOL'UN ÇÖZELTİDEN
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

Ruken BEDİRHANOĞLU AŞKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(KİMYA ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR

AĞUSTOS-2006

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

Ruken BEDİRHANOĞLU AŞKIN tarafından yapılan "Organo-bentonit Bileşiklerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve p-Kloro-Fenol'ün Çözeltilerden Adsorpsiyonunda Kullanılması" konulu bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof.Dr. Hasan Çetin ÖZEN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Gülten AKÇAY

Üye : Yrd.Doç.Dr. Mehmet AKÇAY

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 04/09/2006

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

04/09/2006



Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU



TEŐEKKÜR

Bu alıŐma, Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü'nde Yrd.Doç.Dr. Gülten AKÇAY'ın danıŐmanlıėında yapılmıştır. Bu olanakları sağladıklarından ve yakın ilgilerinden ötürü kendilerine teŐekkürü bir borç bilirim.

ÇalıŐmalarımda beni her konuda destekleyen Hocam Yrd.Doç.Dr. Mehmet AKÇAY'a ve DÜAPK'e teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmadaki örneklerin B.E.T. yüzey alanlarının belirlenmesinde katkılarından dolayı Orta Doğu Teknik Üniversitesi'ne ve Yrd.Doç.Dr. Mehmet KARAKAPLAN ve Dr. Yalçın TONBUL'a teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalıŐmam boyunca desteğini eksik etmeyen eŐim Renas AŞKIN'a teŐekkür ederim.

Ruken BEDİRHANOğLU AŞKIN

İÇİNDEKİLER

AMAÇ	i
ÖZET	ii
SUMMARY	iii
BÖLÜM 1. ADSORPSİYON ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	
1.1. GİRİŞ	1
1.2. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	2
1.2.1. FREUNDLICH ADSORPSİYON İZOTERMİ	4
1.2.2. LANGMUIR ADSORPSİYON İZOTERMİ	4
1.2.3. B.E.T. ADSORPSİYON İZOTERMİ	6
1.2.4. POLONYİ ADSORPSİYON İZOTERMİ	7
1.2.5. DUBİNİN-RADUSHKEVİCH-KAGENER (DRK) ADSORPSİYON İZOTERMİ	8
1.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİ	10
1.4. SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON	11
BÖLÜM 2. KİLLER ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	
2.1. TANIM VE SINIFLANDIRMA	13
2.2. KİLLERİN OLUŞUMU VE YAPILARI	14
2.3. KİLLERDE İYON DEĞİŞİMİ	20
2.3.1. KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ	21
2.4. KİLLERDE DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA) VE TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) İNCELEMELERİ	23
2.4.1. DTA İNCELEMELERİ	23
2.4.2. TGA İNCELEMELERİ	26
2.5. YÜZEY ALANI BELİRLENMESİ	29
2.5.1. B.E.T. TEK NOKTA YÖNTEMİ	31
2.6. X-IŞINI TOZ KİRİNİMİ YÖNTEMİ İLE KİLLERİN KARAKTERİZASYONU	32
2.6.1. SMEKTİTLERDE XRD İNCELEMELERİ	32

2.7.	FTIR YÖNTEMİ İLE KİLLERİN TANINMASI	34
2.7.1.	BENTONİT/MONTMORİLLONİTLERDE IR ÇALIŞMALARI	35

BÖLÜM 3. ORGANO-KİL BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU, ÖZELLİKLERİ VE BAZI UYGULAMALARI

3.1.	SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONDA KİL ADSORBANLAR	38
3.2.	ORGANO-KİL BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU	39
3.2.1.	ORGANİK KATYONLARLA KİLLERİN ETKİLEŞMESİ	40
3.2.2.	NÖTRAL BİLEŞİKLERLE KİLLERİN ETKİLEŞMESİ	45
3.2.3.	ORGANİK ANYONLARLA KİLLERİN ETKİLEŞMESİ	46
3.2.4.	ORGANİK PESTİSİTLERİN KİLLERLE ETKİLEŞMESİ	47

BÖLÜM 4. *p*-KLOORO-FENOL İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

4.1.	<i>p</i> -KLOORO-FENOL'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ	47
------	---	----

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1.	KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİNİN SAPTANMASI	49
5.2.	KİLLERİN ORGANİK MADDELERLE MODİFİKASYONU	52
5.2.1.	KİLİN YIKANMASI	52
5.2.2.	ORGANO-KİLLERİN HAZIRLANMASI	52
5.3.	BENTONİT'İN XRF ANALİZ SONUÇLARI	54
5.4.	TERMOGRAVİMETRİK (TG,DTG) ANALİZ SONUÇLARI	54
5.4.1.	N,N'-DİDODESİL-N,N'-TETRAMETİLETANDİAMONYUMDİİYOD (DEDMAI) ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI	55
5.4.2.	BENTONİT (B) ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI	56
5.4.3.	DEDMAB-40 ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI	57
5.4.4.	DEDMAB-80 ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI	58
5.4.5.	DEDMAB-100 ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI	59
5.5.	AZOT GAZI ADSORPSİYONU VE YÜZEY ALANI SONUÇLARI	60
5.6.	KİLLERİN FOURİER TRANSFORM-IR (FTIR) ANALİZ SONUÇLARI	60

5.6.1	HAM VE MODİFİYE BENTONİT ÖRNEKLERİNİN FTIR ANALİZ SONUÇLARI	60
5.7.	<i>p</i> -KLOORO-FENOL'ÜN SULU ÇÖZELTİDEN KİL ÖRNEKLERİ ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON DENEYLERİ	63
5.8.	BULGULAR	64
5.8.1.	KİNETİK ÇALIŞMA	64
5.8.2.	İZOTERM ÇALIŞMASI	74
5.9.	ADSORPSİYON VERİLERİNİN LANGMUIR, FREUNDLICH VE DUBİNİN-RADUSHKEVİCH ADSORPSİYON DENKLEMLERİNE UYGULANMASI	81
5.10.	TERMODİNAMİK PARAMETRELER	90
5.11.	TARTIŞMA VE SONUÇ	91
	KAYNAKLAR	95
	ÇİZELGE LİSTESİ	98
	ŞEKİL LİSTESİ	99
	ÖZGEÇMİŞ	102

ÇALIŞMANIN AMACI

Kimya, maden ve metalürji gibi endüstrilerde atık suların kirliliği çok ciddi bir sorundur. Özellikle, toksik kimyasalların toprağa salınması ve oradan da yer altı su kaynaklarını kirletmesi, hem insan hayatını hem de çevreyi tehdit etmektedir.

Atık sulardaki kirliliklerin uzaklaştırılması son yıllarda yoğun bir ilgi ile karşılaşmıştır. Bu kirliliklerin giderilmesi için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, filtrasyon ve elektrokimyasal gibi yöntemler kullanılmasına karşın solvent ekstraksiyon, biyosorpsiyon ve ultrafiltrasyon gibi daha gelişmiş yöntemler ya daha pahalı veya yüksek kirlilik seviyelerinde etkin olamadıkları için henüz kullanıma erişememişlerdir. Tüm bu yöntemlerin, iyonların tamamının bertaraf edilememesi, yüksek enerji tüketimi ve oluşan toksik çamur veya atık suyun tekrar arıtılması gibi dezavantajlarını da belirtmek gerekir(17).

Son yıllarda, çevre uygulamalarında kil minerallerinin yoğun bir ilgi gördüğü gözlenmektedir. Ülkemizin çeşitli yörelerinde zengin kil yatakları bulunmaktadır. Killerin yüksek adsorplama yeteneklerinden dolayı, doğal arıtıcılar diyebileceğimiz, malzemelerdir.

Bu kaynaklardan yararlanılarak su arıtma işlemleri geliştirilebilir.

Gittikçe sanayileşmenin artması sonucu, endüstriyel atıkların suları kirletmesi sorunu da artmaktadır. Bu gibi sularda bulunan kirliliklerden birisi de fenolik bileşiklerdir.

Fenolik bileşikler ilaç, petrokimyasal ve diğer kimyasal endüstrilerde yaygın olarak kullanılan toksik kimyasallardır. Fenolik bileşiklerin insan sağlığına ve çevreye zararlarından dolayı fenolik bileşikler içeren atık sular su kaynaklarına ulaşmadan önce arıtılmalıdır. İkinci dereceden biyolojik arıtma işlemleri genellikle ev ve endüstriyel atık su için kullanılır, fakat yüksek konsantrasyondaki fenolik atık suyu başarılı bir şekilde arıtamazlar. Bununla birlikte yeni arıtım teknolojileri halen sürekli olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bu teknolojiler biyolojik parçalama, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyonu içerir. Atık sudan *p*-kloro-fenol'ün uzaklaştırılması için bir çok adsorplayıcıdan yararlanılmasına rağmen fenol bileşiklerinin uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak organo-killer yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, değişik yüzdelerde N,N'-didodesil, N,N'-tetrametiletillen diamonyum diiyod (DEDMAI) ile modifiye edilerek elde edilen organo-killerle *p*-kloro-fenolün uzaklaştırılmasıdır.

ÖZET

Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği gösterirler. Ancak killerin, hidrofilik karakterli olmalarından dolayı suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri sorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür.

Günümüzde killerin, organik maddelere karşı adsorpsiyon açısından ilgilerini arttırmak üzere n-alkilamonyum tuzlarıyla işleme sokularak organo-kil bileşikleri hazırlanmaktadır. Organo-killer, çevre kirliliğine neden olan pestisitler için adsorplayıcı olarak çok etkili olmaktadır.

Bu çalışmada, Elazığ-Yalavuz bentoniti, N'-didodesil, N,N'-tetrametiletandiamonyum diiyod (DEDMAI) ile katyon değişim kapasitesinin %40, %80 ve %100'ü oranında etkileştirilerek organo-bentonit kompleksleri (sırasıyla DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100) hazırlanmıştır. Daha sonra bu örneklerin TGA, DTG ve FTIR ile karakterizasyonu yapılmıştır. Orijinal kilin katyon değişim kapasitesi, “amonyum asetat yöntemi” yardımıyla belirlenerek, organo-kil komplekslerinin hazırlanmasında kullanılacak tuz miktarları tespit edilmiştir.

Örneklerin adsorpsiyon özellikleri, *p*-kloro-fenol'ün sulu çözeltiden iki farklı sıcaklıkta (25 ve 40 °C de) adsorpsiyonunun yapılmasıyla incelenmiştir. *p*-kloro-fenol'ün tüm örnekler üzerinde, 40 °C de 25 °C den daha fazla adsorplandığı görülmüştür. *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB üzerine adsorpsiyonunun DEDMAB-40<DEDMAB-80<DEDMAB-100 şeklinde azaldığı da bulunmuştur.

DEDMA işlemleri örnekleri ait adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon denklemleri açısından değerlendirilerek, doğrusallaştırılmış izotermelere dayalı olarak ilgili parametreler belirlenmiştir. Tüm örneklerin Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon denklemlerine uyduğu, Langmuir izoterm denklemine uymadığı görülmüştür.

Ayrıca adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci derece hız denklemleri açısından değerlendirilerek hız sabitleri belirlenmiştir. Tüm örneklerin ikinci derece adsorpsiyon hız denklemlerine daha iyi uyduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, DEDMAI uygulamasında etkili olduğu, *p*-kloro-fenol'ün sulu çözeltiden adsorpsiyonunda en iyi adsorpsiyonu, 40 °C'de DEDMAB-100 örneğinin verdiği bulunmuştur.

SUMMARY

Clays have very good adsorbent properties due to their high surface areas. However, their sorption capacity for organic molecules is very low, because of their hydrophylic character, except for those which are highly water –soluble, polar or cationic.

Recently, in order to increase the sorption capacity of clays for organic pollutants, organo-clays are very useful as adsorbent for the adsorption of environmental pollutants such as pesticides.

In this study, organo-bentonite complexes were prepared by treatment of Elazığ-Yalavuz Bentonite at %40, %80 and %100 of cation exchange capacity (CEC) using N'-didodecyl-N,N'-tetramethylethanediamoniumdiiodide (DEDMAI). After preparation, these samples were also characterised by TGA, DTG and FTIR. Cation exchange capacities of untreated clays were measured by ammonium acetate method in order to determine the amount of the salts which would be used in the preparation of organo-clay complexes.

Adsorption properties of the samples were investigated in the adsorption of *p*-chlorophenol from aqueous solution at different temperature (at 25 and 40 °C). It has been seen that *p*-chlorophenol was adsorbed more at 40 °C than 25 °C. It has been also found that the sorption of *p*-chlorophenol on DEDMAB increased in order of DEDMAB-40<DEDMAB-80<DEDMAB-100

We checked the fit of the adsorption data of DEDMA treated clays to the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich equations. These equations were used in linearized forms and the corresponding parameters were also calculated. It was easily seen that the adsorption data were in agreement with Freundlich and Dubinin-Radushkevich equations, but were not fitted in general, Langmuir equation.

We checked also the fit of the adsorption data to first-order kinetic equation and second-order equation and the rate constants were also calculated.

As a result, it was found that DEDMAI treatments of clays were very effective, and DEDMAB-100 were useful in the adsorption of *p*-chlorophenol from aqueous solution at 40°C.

BÖLÜM -1

ADSORPSİYON ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

1.1 GİRİŞ

Atom, iyon yada moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına **adsorpsiyon**, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon**, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutulan maddeye ise **adsorplanan** adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz yada sıvı ortamından daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (1.1)$$

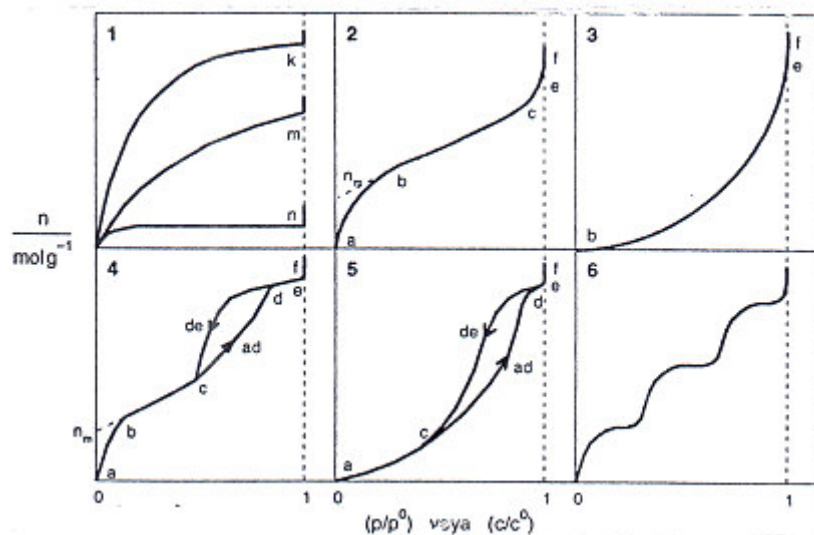
eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'in daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

Adsorpsiyon ısısı -20 kJmol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara **fiziksel adsorpsiyon**, -200 kJmol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise **kimyasal adsorpsiyon** denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül yada iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani mono moleküller olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı yada çok tabakalı yani mutlimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (1).

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik, adsorpsiyon derecesini etkiler. Örneğin, aktif kömür benzeni, silikajel ise suyu adsorplar. Bir maddenin adsorplanmış hali, yalın hali ile karşılaştırıldığında, adsorplanmış halin çok yüksek basınçta sıkıştırılmış suya benzediği görülmüştür. Bu sonuca iki halin yoğunlukları ve ısınma ısılarının karşılaştırılması ile varılmıştır(2,3).

1.2. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil (1.1) de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir.



Şekil (1.1) Adsorpsiyon izotermi tip 1-6

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Çözeltiden adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısılarından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı yada katı olarak yığın halinde ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine *adsorpsiyon histerizisi* denir. Bu durum, dar ağızlarından dolayı gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır. Bu izotermde nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

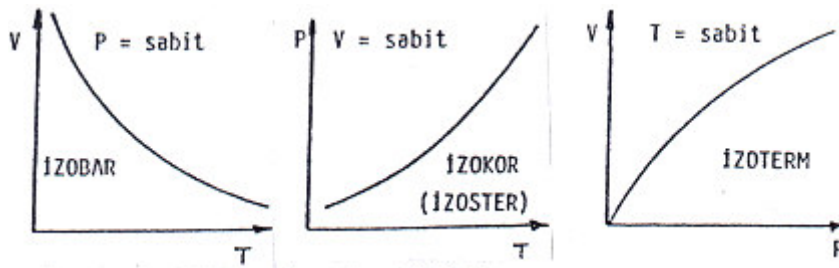
5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlardaki mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (1).

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Denge anında adsorplanan gaz miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$V = f(P,T) \quad (1.2)$$

Adsorpsiyon dengesi verileri izoterm, izobarlar ve izosterler (izokorlar) ile ifade edilebilir. Bunlardan bir adsorpsiyon sürecine en iyi anlatan, izoterm, adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine veya basıncına bağlayan grafiğe **ADSORPSİYON İZOTERMİ** denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir.



Şekil (1.2) Karakteristik Adsorpsiyon Eğrileri.

Var olan adsorpsiyon süreçlerine bağlı olarak çeşitli adsorpsiyon izotermi önerilmiştir (4).

1.2.1. FREUNDLICH ADSORPSİYON İZOTERMİ

Freundlich izotermi, üstel bir izoterm olup, düşük basınçlarda adsorplanmış hacmin basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olduğunu gösterir ve Henry kanunu ile özdeşleşir;

$$V = k_1 \cdot P \quad (1.3)$$

Yüksek basınçta adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır;

$$V = k_2 \quad (1.4)$$

Orta basınçta ise adsorpsiyon, basıncın sıfır ile bir arasındaki bir kuvvetiyle orantılıdır. $\infty > n > 1$ olmak koşulu ile;

$$V = k \cdot P^{1/n} \quad (1.5)$$

Bu şekilde olan Freundlich izoterm denkleminin çizgisel biçimi;

$$\log V = \log k + 1/n \log P \quad (1.6)$$

şeklindedir. Burada P, adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı; k-terimi adsorplayıcının adsorpsiyon yeteneğini; n-terimi ise adsorplananın adsorplama eğilimini yansıtan birer sabittir(4).

1.2.2. LANGMUIR ADSORPSİYON İZOTERMİ

Langmuir tarafından kinetik olarak türetilen kuramsal bir bağıntıdır. Bu denklem her basınç aralığında kullanılabilir (5).

Langmuir izoterm kuramı tek tabaka adsorpsiyonunu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine zıt iki etki vardır:

1- Gazın yüzeyde tutulması (adsorpsiyon)

2- Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaştırılması (desorpsiyon)

Bu iki olayın hızı birbirine eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur. Adsorplanan moleküllerle kaplanmış yüzey kesri Θ ise;

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1(1-\Theta).P \quad (1.7)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2.\Theta \quad (1.8)$$

Denge durumunda;

$$k_1(1-\Theta) = k_2\Theta \quad , \quad (k_1/k_2) = b \quad \text{olmak üzere ;}$$

$$\Theta = b.P / 1+ b.P \quad (1.9)$$

olur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi;

$$V = V_m . b = V_m . b . P / 1+b.P \quad (1.10)$$

olarak bulunur.burada V_m ; tek tabaka kapasitesidir. Daha düşük basınçlarda paydadaki $b.P$ terimi ihmal edilebilir.

$$V = V_m . b .P = k_1.P \quad (1.11)$$

şeklinde Henry yasasına indirgenir.

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi ihmal edilir ve denklem;

$$V = V_m = k_2 \quad (1.12)$$

şekline indirgenir. Bu durum adsorplayıcının tek tabaka ile örtünmesine karşılık gelir. Orta basınçlarda Langmuir denklemi, çizgisel hale dönüştürülebilir.

$$P/V = 1/V_m \cdot b + P/V_m \quad (1.13)$$

P değerine karşı (P/V) değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi (1/V_m), kayması ise (1/V_m·b) olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kaymadan V_m ve b sabitleri bulunabilir.

Freundlich izoterm denklemi, adsorpsiyonun basınç veya derişim ile sürekli arttığını ileri sürerken; Langmuir izoterm denklemine göre adsorpsiyon bir maksimuma erişmelidir. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun kesin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir (4).

1.2.3. BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) ADSORPSİYON İZOTERMİ

B.E.T. izotermi, S biçiminde bir izoterm olup, çok tabaka fizisorpsiyonunu gösteren Şekil (1.1)'deki Tip-II biçimindedir. B.E.T. kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. b noktası tek tabaka kapasitesine karşılık gelir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon, yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşir.

B.E.T. izoterm denklemi ;

$$P/V(P_o - P) = 1/V_m \cdot C + C-1/V_m \cdot C \cdot P/P^o \quad (1.14)$$

Genellikle çizgisel biçimiyle kullanılır. Burada P_o , adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı; V_m , tek tabaka kapasitesi; C ise E₁ – E_L = RT lnC bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir.

(P/P_o) bağıl basınç değerlerine karşı [P/V (P_o – P)] değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi, [(C-1)/V_m · C] ; kayması ise (1/V_m · C) dir.

1.2.4. POLONYI ADSORPSİYON İZOTERMİ

Polonyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı p denge basıncına eşit olan buhar fazından basıncı p^0 olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış ve;

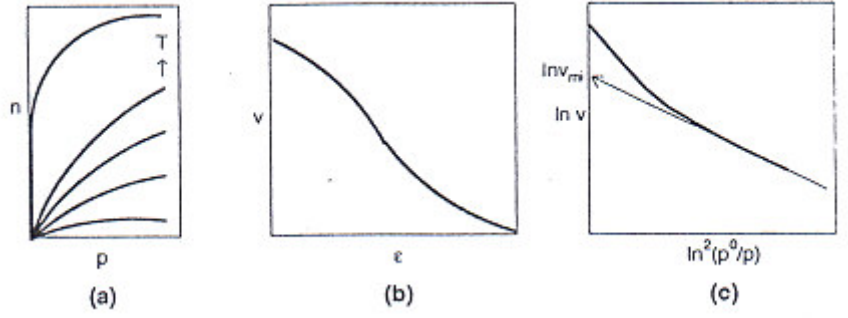
$$\epsilon \equiv W = DG = RT \ln(p/p^0) \quad (1.15)$$

şeklinde gösterilmiştir. Buhar yerine gazların adsorpsiyonu söz konusu olduğunda p^0 yerine $P_K \tau^2$, yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Basınçlar yerine derişimler alınarak aynı eşitlik çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişirse de Polonyi potansiyeli sıcaklıkla değişmektedir.

Adsorplanan madde miktarı $n(\text{mol.g}^{-1})$ olarak alındığında sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi

$$V(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = nV_s \quad (1.16)$$

eşitliğinden bulunur. Bu hacim de sıcaklıkla değişmemektedir. Adsorpsiyon izotermi kullanılarak son iki bağıntıdan bulunan niceliklerle çizilen ϵ -V grafiğine Polonyi karakteristik eğrisi denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan değişmedikçe ϵ ve V sıcaklıkla değişmeyeceğinden karakteristik eğri de sıcaklıkla değişmez.



Şekil (1.3) Karbon dioksitin bir aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için

- a) Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi,
- b) Polonyi karakteristik eğrisi ve
- c) Dubinin-Radushkevich-Kaganer denkleminin grafiği

1.2.5. DUBİNİN-RADUSHKEVİCH-KAGENER(DRK) ADSORPSİYON İZOTERMİ

Dubinin ve Radushkevich Şekil (1.3)'deki Polonyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini,

$$V = V_{mi} \exp(-k\varepsilon^2/\beta^2) = V_{mi} \exp [(-k/\beta^2)R^2T^2 \ln^2(p^0/p)] \quad (1.17)$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleştirmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln V = \ln V_{mi} - (B/\beta^2) T^2 \ln^2(p^0/p) \quad (1.18)$$

$$\ln V = \ln V_{mi} - D \ln^2(p^0/p) \quad (1.19)$$

Buradaki $B=kR^2$, adsorplayıcıya bağlı bir sabiti; β , adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti; $D=(B/\beta^2)T^2$, adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa bağlı bir sabiti; V_{mi} ise; özgül mikrogözenek hacmini göstermektedir.

Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzey adsorpsiyonundan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele **hacim dolma kuramı** da denilmektedir. Basınçlar yerine derişimler alınarak son eşitlik çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Dolan gözeneklerin içindeki adsorplanan madde miktarının ancak gözenek yüzeylerinin tek tabaka ile kaplanmasına yetecek kadar olduğunu belirleyen Kaganer tek tabaka kapasitesinin mikrogözenekleri dolduran adsorplanan madde miktarına eşit alınabileceğini göstermiştir. Buna göre, V_s adsorplayıcı sıvısının molar hacmi olmak üzere

$$n_m = V_{mi}/V_s \quad (1.20)$$

eşitliğinden tek tabaka kapasitesine geçilebilmektedir (1).

Dubin-Radushkevich izotermi Langmuir izoterminden daha geneldir. Çünkü D-R homojen bir yüzey veya sürekli adsorpsiyon potansiyeli varsaymaz (6) . DR eşitliği;

$$q_e = q_m \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (1.21)$$

Burada, q_e , dengedeki adsorplanan madde miktarını; β , adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabiti; q_m , teorik doyma kapasitesi; ϵ , $RT \exp(1/c_e)$ ' e eşit olan Polonyi potansiyelini gösterir. Eşitliğin lineer formu,

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (1.22)$$

dır. ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğinin eğimi, $\beta(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ 'yi ve kayması q_m 'yi verir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ise;

$$E=(-2\beta)^{-1/2} \quad (1.23)$$

eşitliği ile bulunabilir. E'nin büyüklüğü adsorpsiyon tipinin tahmini için faydalıdır(6).

1.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Kinetik çalışmalar sorplananın değişik başlangıç konsantrasyonları, sorplayıcı dozları, parçacık büyüklüğü, çalkalama hızları, pH değerleri ve farklı sıcaklıklardaki kesikli reaksiyonlar ile yapılabilir ve sorplayıcı ve sorplanan tipiyle de değişir. En uygun kinetik hız eşitliğini belirlemek için genellikle lineer regresyon (R^2) kullanılır (7).

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları genelde birinci yada ikinci derece hız kinetiği denklemlerinden birine uyar.

Lagergren'nin birinci derece hız eşitliği;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{1ads} \cdot t \quad (1.24)$$

Burada, q_t , t anında adsorplanan madde miktarı; q_e , dengede adsorplanan madde miktarı; K_{ads} , adsorpsiyon hız sabitidir (6).

Sorpsiyonun derecesi, kesikli sorpsiyon sistemlerini oluşturmada çok önemlidir. Sonuç olarak değişik işlem durumları altında zamana bağlı böyle sistemlerin kurulması önemlidir. Öncelikle Sobkowsk ve Czerwinski (1974), platin elektrotu üzerine karbondioksit sorpsiyonunun reaksiyon derecesi için, katının daha yüksek konsantrasyonuna karşı sorpsiyon kapasitesi temeline dayanan ikinci derece hız eşitliğini kullanmıştır. Ritchie, katı üzerine gazların sorpsiyonunu test etmek için ikinci derece denel eşitliğini kullanmıştır (Ritchie,1977). Ritchie eşitliğine çözelti/katı sorpsiyon sistemleri için de başvurulmaktadır. Son yıllarda H_0 , kemisorpsiyonu içeren ve sahte-ikinci derece hız ifadesi olarak bilinen ikinci derece eşitliği için farklı bir fikir sağlayan sorpsiyonu tanımladı. Sahte-ikinci-derece modelinin teorik analizleri Azizian tarafından da ifade edilmiştir (2004). Azizian türevinin avantajı, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu düşük olduğu zaman sorpsiyon işleminin sahte-

ikinci-derece modeline uymasdır. Aşağıda Sobkowsk ve Czerwinski (1974), Ritchie (1977), Blanchard (1984) ve Ho (1995)'un ikinci-derece hız eşitlikleri görölmektedir (7).

$$\text{Sobkowsk ve Czerwinski} \quad \Theta/1-\Theta = k_2 \cdot t \quad (1.25)$$

$$\text{Ritchie} \quad q_{\infty}/q_{\infty}-q = \alpha t + 1 \quad (1.26)$$

$$\text{Blanchard} \quad 1/n_0 - n - \alpha_B = K t \quad (1.27)$$

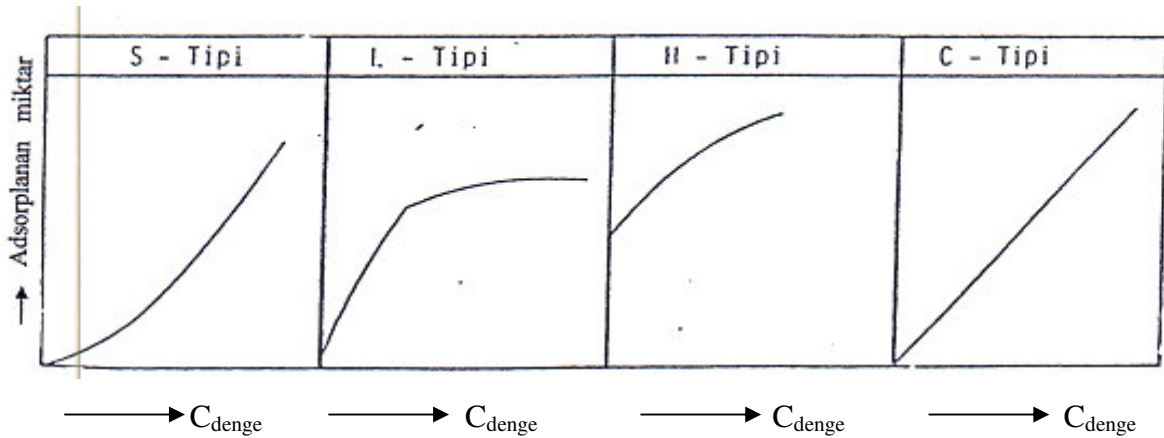
$$\text{Ho} \quad 1/q_t = 1/kq_e^2 - 1/q_e t \quad (1.28)$$

1.4. SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON

Çözeltiden adsorpsiyonda katı (adsorplayıcı) – sıvı (adsorplanan) fazlarının temasları söz konusudur. En basit sistem, tek bileşenin çözüldüğü sistemdir. Adsorplayıcı katı hem çözüneni hem de çözücüü adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona '*pozitif adsorpsiyon*' denir.

Bazı durumlarda adsorplayıcı katı, çözücüü adsorplayabilir. Bu durumda çözeltinin derişimi artar. Bu duruma da '*negatif adsorpsiyon*' denir (8).

Sulu çözeltiden adsorpsiyon için Giles, çözünen ile çözücü arasındaki yarışmadan dolayı aşağıdaki izoterm sınıflandırmasını yapmıştır (8,9).



Şekil (1.4) Giles İzoterm Sınıflandırılması

S-Tipi Adsorpsiyon İzotermi : Çözücünün kuvvetli bir şekilde adsorplandığı adsorplanmış tabaka içinde moleküller arası kuvvetli bir etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının tek fonksiyonlu olmasında ortaya çıkar.

L-Tipi Adsorpsiyon İzotermi : Langmuir tipi izotermdir. Çözücü ile çözünen arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-Tipi Adsorpsiyon İzotermi : Ordinat üzerinde bir noktadan başlayıp adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvetli ilgiden, özellikle kemisorpsiyondan dolayı ortaya çıkar.

C-Tipi adsorpsiyon izotermi : Bu durumda adsorplanan maddenin çözücü ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir.

BÖLÜM 2

KİLLER ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

2.1. Tanım ve Sınıflandırma

Killer, hidratlaşmış alimünyum silikatlarıdır. Feldspatlı volkanik kayaların kimyasal ve mekanik bozunmaları sonucu oluşmuşlardır.

R.E.Grim'e göre şekil minarelerinin sınıflandırılması şöyledir (2,11).

1-AMORF YAPILILAR

Alofan grubu

2- KRİSTAL YAPILILAR

A- İki tabakalı tip

- 1- Eş boyutlu – Kaolinit grubu (Kaolinit, dikit, nakrit)
- 2- Uzamış biçimli – Halloysit grubu

B- Üç tabakalı tip

- 1- Genişleyen örgülü
 - a- Eş boyutlu-Montmorillonit grubu (Montmorillonit, glaukonit)
-Vermikülit grubu
 - b- Uzamış biçimli – Montmorillonit grubu (Montmorillonit, saponit, hektorit)
- 2- Genişlemeyen örgülü –İllit grubu
 - c- Düzgün, karışık – tabakalı tip – Klorit grubu
 - d- Zincir yapılı tip – Attapulgit, Sepiyolit, Poligorskit

Doğal killer katyon değişim kapasitesi ve bazı organik ve inorganik bileşikleri adsorplama eğilimi gibi spesifik kimyasal yüzey özelliklerine sahiptirler (12).

2.2. KİLLERİN OLUŞUMU VE YAPILARI

Düşük sıcaklık ve basınç altında, feldspatları oluşturan kompleks silikatların asitli ortamda bozulmasıyla kaolin türü kil minareleri oluşur. Volkanik kül kaynaklı bazik çözeltilerde volkanik kayaçların bozulmasından ise bentonit türü kil minareleri oluşur (13).

Kaolin adı Çince yüksek tepe anlamındaki ‘kau-ling’ kelimesinden bozmadır ve adını Çin’deki kaolin bulunan bir tepeden almaktadır. Kaolin, temel bileşeni kaolinit olan bir kildir. Bentonit ilk kez ABD de Wyoming eyaletinin Ford Benton yöresinde 1888’de keşfedilmiş ve Knight tarafından 1898’de bu adla adlandırılmıştır. 1847’de Damour ve Salvétat Fransa’nın Montmorillon yöresindeki kil minareleri için ‘Montmorillonit’ adını vermişlerdir. Bentonit temel bileşeni monmorilonit olan kildir. Bentonit, montmorillonit türü şişen kil içeren yaşlı volkanik kül için kullanılan bir kayaç terimidir (2,10).

Sepiyolit terimi ilk kez 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup Yunanca ‘Mürekkap balığı’ anlamındaki kelimedenden türetilmiştir (14).

Fersman, sepiyolit in iki türünü ayırtlamıştır. Araştırmacı, α - veya para-sepiyolit terimlerini lifsi yapıdaki sepiyolitler için, β -sepiyolit terimini ise laminalı sepiyolitler için kullanmıştır (15,16).

Sepiyolit mikro ve mezopor yapısına sahip hidrate magnezyum silikat mineralleridir. Lifsi morfolojisi ve lif yönünde birbirini izleyen blok ve tünel yapısı ile çok çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin tutulması için ideal bir malzemedir (17).

İllit, genişlemeyen örgülü tipte ve gerçek mika grubundan bir kildir. İllit, topraklar, konsolide olmamış sedimentler ve sedimentler kayaçlardaki mika için kullanılan bir alan terimidir. Bazı bilim adamları tarafından incelenerek 1 M_d polytipi olduğu bulunmuştur (18).

Bir başka çalışma grubu tarafından 1937 yılında killi topraklardaki kil büyüklüğündeki mikamsı bileşenler için bir grup ismi olarak ‘illit’ terimi teklif edilmiştir. İllit olarak adlandırılan çoğu killerin mikamsı tabakalara ilaveten, büyüyeabilen tabakalar da içerdiği savunulmuştur (18).

Kimyasal bileşimi, Muskovit'e benzer ancak daha az K^+ iyonu ve daha fazla SiO_2 ve H_2O içerir. X-ışını toz yöntemi çalışması sonucu ince taneli illitlerin, daha kaba Muskovitler gibi aynı yapısal formlarda kristallendiği bulunmuştur (18).

Kil minarelerinin oksit olarak genelleştirilmiş kimyasal formülü :

$(A_2O)_x (BO)_y (C_2O_3)_z (SiO_2)_m (H_2O)_n$ şeklindedir. Burada;

A : Tek değerli katyonlar (Na^+ , K^+ , Li^+ vb.)

B : İki değerli katyonlar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} vb.)

C : Üç değerli katyonlar (Al^{3+} , Fe^{3+} vb.)

Kaolinit Yapı Formülü :

$(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O)$ veya $(OH)_8Si_4O_{10}$

Montmorilonit Yapı Formülü :

$(Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O) \cdot nH_2O$ veya $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$

İllit Yapı Formülü :

$K Al_2 (OH)_2 [Al Si_3 (O.OH)_{10}]$

Sepiolitin yapı formülü :

$(Mg_{8-y-z} R_y^{3+} O_z) (Si_{12-x} R_x^{2+}) O_{30} (OH)_4 (OH_2)_4 R_{(x-y+2z)/2}^{2+} (H_2O)_8$

veya $Mg_8 Si_{12} O_{30} (OH)_4 \cdot 8H_2O$

veya $Si_{12} O_{30} Mg_8 (OH,F)_4 \cdot (H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ (Yarı hücre formülü)

Killerin yapısında kuvars, feldspat ve mika gibi kil olmayan bileşimler yanında sülfatlar, sülfidler, karbonatlar, volkanik tozlar, fosil parçaları da bulunabilir (2). Kil minarelerinin çoğunun kristal örgüleri iki tür yapı birimi içerir. Bunlar, silika dörtyüzlüsü (tedrahedron) ve alümina sekizyüzlü (oktahedron) dür.

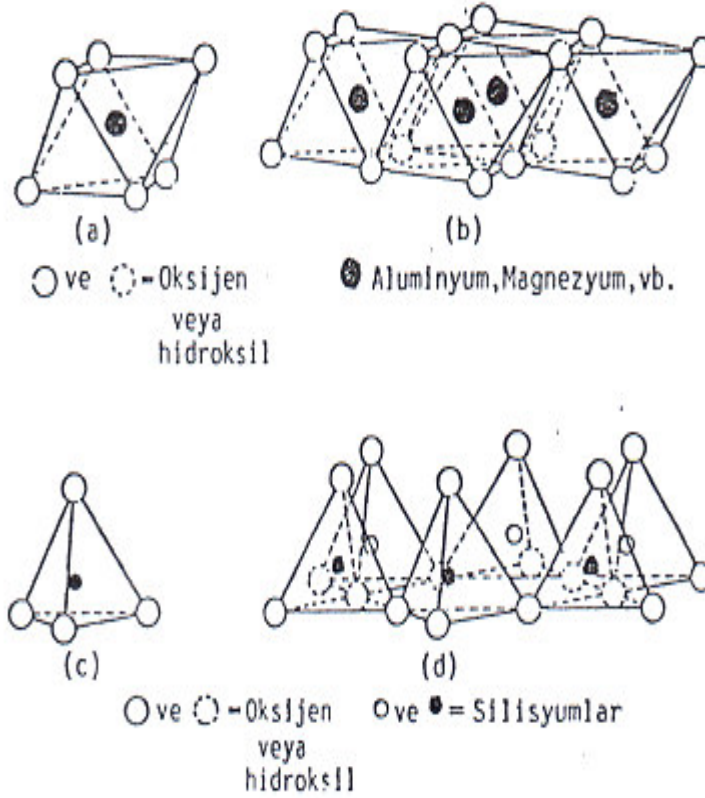
Silika dörtyüzlüsünde merkezde silisyum atomu vardır ve bunlardan eşit uzaklıkta dört tane oksijen veya hidroksil iyonu yerleşmiştir. Silika dörtyüzlüleri altıgen ağ yapısı biçiminde olup Si_4O_{10} yada $Si_4O_6(OH)_4$ bileşimli sonsuz yinelemeli bir tabaka oluşturarak düzenlenmiştir. Dörtyüzlülerin tepeleri aynı doğrultuda tabanları ise aynı düzlem içindedir.

Alümina sekizyüzlüsünde merkezde alüminyum atomu çevresinde eşit uzaklıkta altı tane oksijen veya hidroksil iyonu bulunmaktadır. Alümina sekizyüzlüleri oksijen yada hidroksiller sık yerleşik iki tabaka oluşturacak biçimde düzenlenmişlerdir ve bileşimi $Al_2(OH)_6$ dır.

TO şeklindeki sıralama ile kaolin minareleri birin katmanı oluşmuştur. (Şekil 2.1)

TOT şeklindeki üst üste sıralama ile montmorilonit minarelerin birim katmanı oluşmuştur. Katmanlar içindeki düzgün dörtyüzlüler tepeleri düzgün sekizyüzlülerin merkezinden geçen düzleme dik olarak durmaktadırlar. (Şekil 2.2)

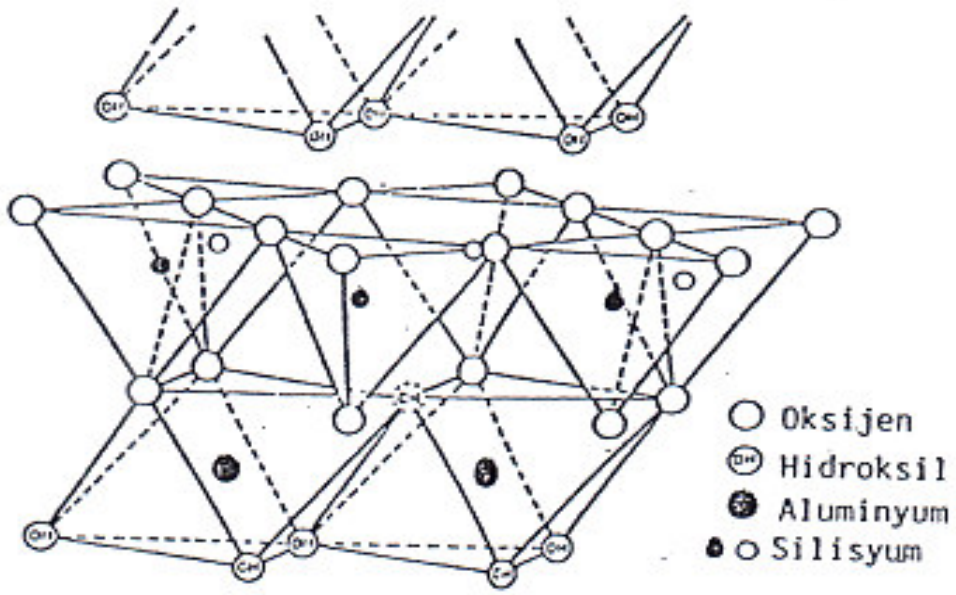
İllit, dioktahedral yapıya sahip olup yarı yarıya Al-tedrahedraline, 1/8 kadar Mg^{2+} veya Fe^{2+} oluşumlu katyon oktahedraline sahiptir. Şekil (2.3) de illitin birim katmanı verilmiştir (18).



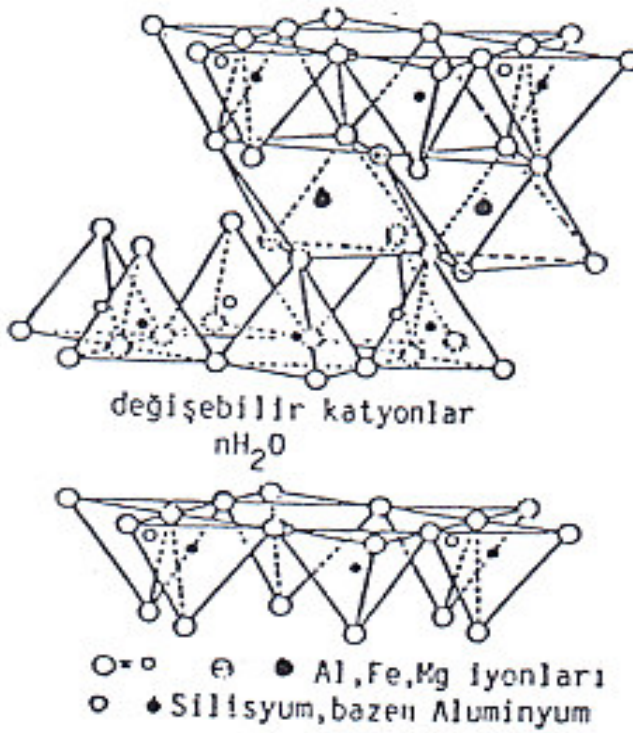
Şekil (2.1) Düzgün Alümina Sekizyüzlü ve Silika Dörtüzlü Birimlerinin ve Bunların Tabaka Yapılarının Şematik Gösterimleri

- a- Tek bir düzgün alümina sekizyüzlüsü birimi
- b- Düzgün alümina sekizyüzlü birimlerinin tabaka yapısı
- c- Tek bir silika dörtüzlü birimi
- d- Düzgün silika dörtüzlü birimlerinin tabaka yapısı

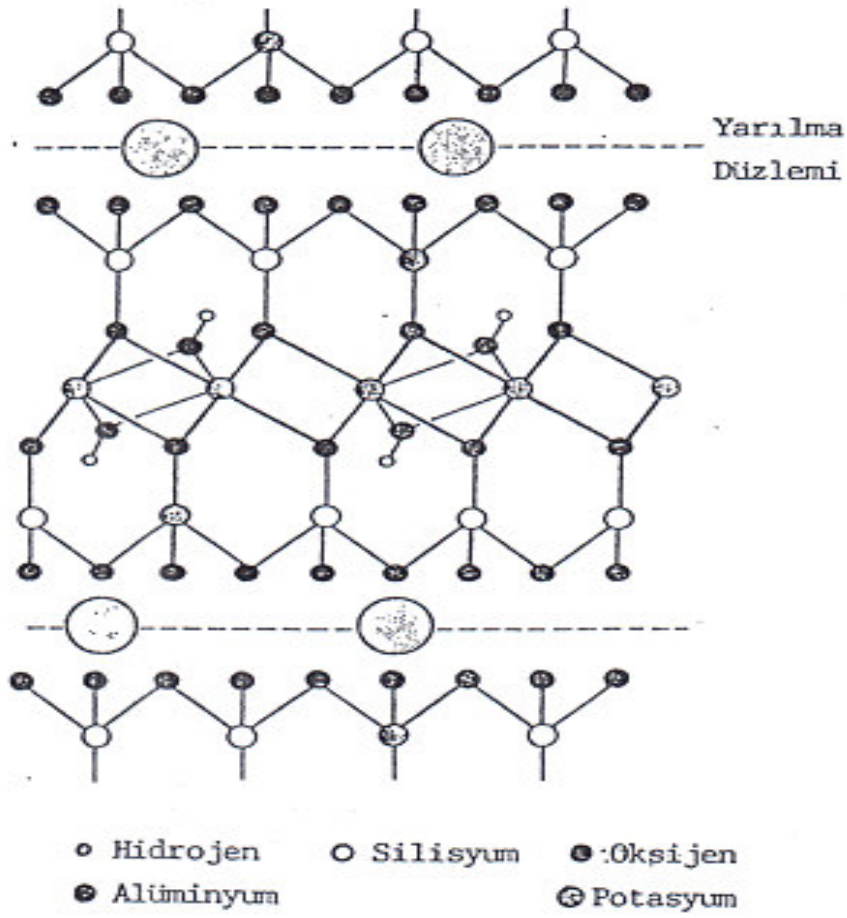
Sepiyolit, fillosilikat grubuna dahil 2:1 zincir yapısına sahip kil mineralleri olup mineral grubunun tanımına uygun olarak T_2O_5 (T: Si, Al, Be...) bileşimli sürekli yönlü tetrahedral düzlem, buna karşılık sürekli oktahedral düzlemlerden oluşurlar. Oktahedral düzlem süreksizliği, yapı içinde kanal şeklinde boşluklar oluşturur ve bu durum minerallere yüksek adsorpsiyon özelliği kazandırır. Teorik olarak sepiyolit %55,6 SiO_2 ve %24,99 MgO içerir (15). Sepiyolit'in şematik gösterimi Şekil (2.5) de görülmektedir(15,18,19).



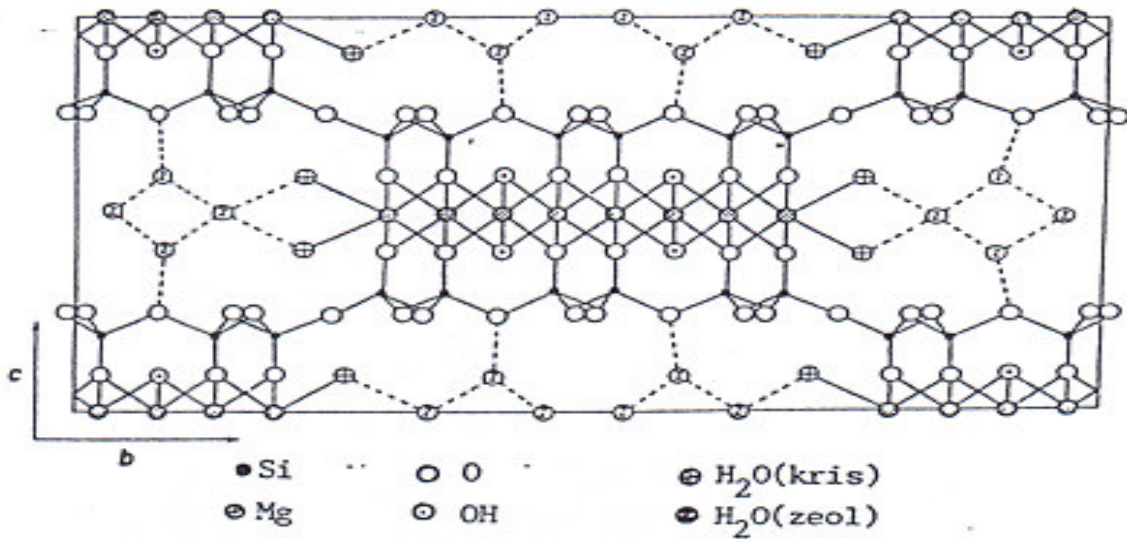
Şekil (2.2) Kaolinit Mineralinin Birim Katmanı



Şekil (2.3) Montmorillonit Mineralinin Birim Katmanı



Şekil (2.4) İllitin Şematik Gösterimi

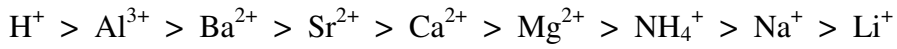


Şekil (2.5) İdeal Sepiyolitin Şematik Gösterimi

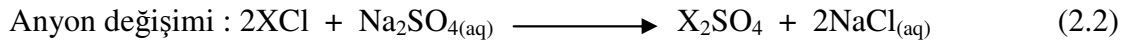
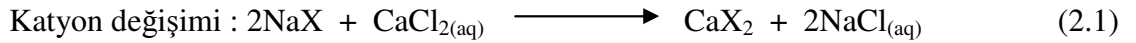
2.3. KİLLERDE İYON DEĞİŞİMİ

Kil minareleri, belirli kation ve anyonları sorplayarak onları değişebilir bir durumda alıkoyma özelliğine sahiptir iyon değişim tepkimesi stokiyometriktir ve basit sorpsiyondan farklıdır. İyon değişim tepkimesi normalde tersinirdir ve kütle etkisi yasası ile korunur. Değişim sonucu çözülmeyen ürün oluşuyorsa tepkime tamamlanana dek sürer.

İyon değişim hızı iyonik difüzyon hızından, sıcaklıktan, derişimden ve geçirgenlikten etkilenir. Kationların adsorplanabilme sırası, kolaydan zora doğru aşağıdaki gibidir :



İyon değişimi bir difüzyon işlemidir ve hızı iyonların hareketliliğine bağlıdır. Değişim tepkimesi montmorillonitteki gibi bir şişme ile birlikte oluyorsa kararlı bir ara tabakadan diğerine değişme belli bir aktivasyon enerjisinin gerektirir. İyon değişim tepkimeleri aşağıda örneklendiği gibi cereyan eder (19).



İyon değiştiricinin değişebilir iyon içeriğine “*iyon değişim kapasitesi*” denir (2,21).

İyon değişimi yoluyla inorganik kationların yerini organik kationların alması kil yüzeylerini (inorganik kationların güçlü hidratasyonundan dolayı) hidrofiliten hidrofobiğe çevirir (20).

2.3.1. KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ

Bir kilde bulunan değişebilir katyonların miktarı “*katyon değişim kapasitesi*” (KDK) olarak tanımlanır. KDK, genelde 100 g kil başına milieşdeğer gram cinsinden ölçülür. KDK, nötral ortamda (pH : 7) belirlenir (2).

Kil tanecikleri, üzerinde negatif yük taşırlar ve bunlar katyonların adsorplanmasıyla denkleştir. Suyun varlığında şişen killler, zıt yüklü iyonları agregatların dış yüzeyinde ve tabakalar arasında tutarlar. Oysa şişmeyen killler, zıt yüklü iyonları yalnızca dış yüzeyleri üzerinde taşırlar. Killerde en yaygın değişebilir katyonlar Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^{+} , K^{+} , NH^{+4} , Na^{+} (bağlı çoklukları sırasında) dır (21).

Killlerde katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir :

1- Silika-Alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluşturur. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ile ve buna bağlı olarak da KDK artar. Kaolinitteki kırık bağlar, katyon değişiminin en önemli nedenidir. Montmorillonitte ise katyon değişiminin %20 si kırık bağlardan, 80 i ise örgü içi yer değiştirmeden ileri gelir.

2- Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yükler oluşur ve bu yüklerin çoğu, adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir. Dörtüzlü örgüde Al^{+3} , Si^{+4} ile, sekizyüzlü örgüde ise Mg^{+2} , Al^{+3} ile örgü içi yer değiştirmesi yapar.

3- Açıktaki hidrosillerin hidrojeni, değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir. Kaolinitte bu etki de önemlidir.

Tipik kil minerallerinin nötrallikte belirlenen KDK değerleri Çizelge (2.1)'de görülmektedir.

Çizelge (2.1) Bazı Kil Minerallerin KDK'leri

Kil Minerali	KDK (meg/100 g kil, pH : 7)
Kaolinit	3-15
Halloysit.2H ₂ O	5-10
Halloysit.4H ₂ O	40-50
Smektit(Montmorillonit)	80-150
İllit	10-40
Vermikülit	100-150
Klorit, Sepiyolit, Attapulgit	10-40

Katyon değişim hızı, kil mineraline, katyonların doğasına ve derişimlerine, anyonların doğasına ve derişimlerine bağlıdır. Kaolinit için genelde çok hızlıdır. Smektit ve attapulgit için daha yavaştır. İllit için saatler hatta günler uzun zaman gerekir. Kloritik kil mineralleri de illitlere benzer. Vermikülitlerde ince tabakaların geniş alansal boyutları nedeniyle fazla zaman alır.

Birçok minerallerde killerin öğütülmesiyle KDK nin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni yeni kırık bağların oluşmasıdır. Sıcaklığın KDK ya etkisi oldukça küçüktür. Bazı minerallerin KDK sı sıcaklıkla azalırken bazılarında ise belli bir sıcaklık aralığında artma, sonra azalma gözlenmiştir (21). pH ın azalmasıyla KDK nin arttığı bulunmuştur. Katyon değişim kapasitesi yalnızca yüzey alanı büyüklüğüne bağlı olmayıp bundan daha çok yüzeyin türüne ve kimyasal bileşimine de bağlıdır (21).

Değişebilir iyonlar silika-alümina yapı birimlerinin dış tarafında tutulmuşlardır. Değişim tepkimesi genellikle silika-alümina gruplarının yapısına etki etmez. Katyon değişimi, kırık bağlardan ileri gelen kil minerallerinde değişebilir katyonlar, ince tabakaların kenarları yakınında bulunurlar. Katyon değişimi örgü içi yer değiştirmelerinden ileri gelen kil minerallerinde ise değişebilir katyonlar, temel düz yüzeyler üzerinde bulunur.

2.4.KİLLERDE DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA) ve TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) İNCELEMELERİ

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine **termal analiz metotları** (TA) denir.

Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır.

2.4.1. DTA İNCELEMELERİ

Kil örneklerinde ısı analiz yöntemleri, mineral saf ve iyi kristallenmiş olduğunda iyi sonuçlar verir. Mineral karmaşık yapıda ise, safsızlıklar içeriyorsa ve kristallenmesi iyi değilse elde edilen sonuçlar anlaşılabilir biçimde olup güçlüklerle değerlendirilir (22).

DTA yöntemi, serbest bırakılan veya soğurulan ısının gözlenmesi yoluyla kimyasal tepkimeleri ve faz değişimlerini izleme tekniğidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, bir katının yapısal değişimleri ile ilgili çalışmalarda kullanılır. Kil örneği ile inert bir karşılaştırma maddesi bir fırın içinde sabit hızla ısıtılırken bir diferansiyel termocift yardımıyla iki hücre arasındaki sıcaklık farkları ölçülür. Sıcaklığa karşı sıcaklık farkları ($T-\Delta T$) grafiğe geçirilirse DTA eğrisi elde edilir. Eğri üzerinde ısı veren (ekzotermik) ve ısı alan (endotermik) tepkimelere karşılık olarak birbirine zıt yönde pikler meydana gelir. Enerjinin açığa çıkışına ve soğurulmasına neden olan her olay eğride bir pik oluşturur.

Bu yöntemin TGA'ya üstünlüğü, su kaybı, parçalanma v.s. gibi ağırlık kaybına neden tepkimelere ek olarak faz değişimi ve kristal dönüşümü gibi ağırlık değişimi olmayıp enerji alışverişine neden olan olayları da pikler yardımıyla belirtmesidir. Genellikle ısı verenlerde pikler yukarı, ısı alanlarda ise aşağı doğrudur (22).

Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır.

İlk olarak 1887 yılında Le Chatelier tarafından DTA yapılmıştır. Le Chatelier, kaolin örneğini ısıtırken 550 °C de sıcaklık yükselişinde bir duraklama, 950 °C dolayında ise bir

artma gözlemiştir. İlkinin ısı alan bir tepkimeye, ikincisinin ise ısı veren bir tepkimeye karşılık olduğunu söylemiştir (23).

Kil minerallerinin kristallenmesine göre pikler, DTA da yayvan veya sivri uçlu olabilmektedir. İyi kristallenme sivri uçlu, zayıf kristallenme ise yayvan piklere neden olabilmektedir (24).

Elde edilen eğriler değerlendirilirken standart eğrilerden yararlanılır. Pik alanları, hem tepkime ısıyla hem de madde miktarı ile orantılıdır.

105 °C de belirli bir süre ısıtmadaki ağırlık kaybı, “serbest nem” diye adlandırılır. 1000 °C ye kadar ısıtmadaki ağırlık kaybı ise “kızdırma kaybı” diye nitelendirilir. Kızdırma kaybı, adsorplanmış su ve kristal örgü suyu kayıplarını içerdiği gibi, ısıtma sırasında parçalanabilecek olan karbonat ve sülfatlar varsa onların CO₂ ve SO₃ kayıplarını da içerir. Adsorplanmış su ve kristal örgü suyu kaybı, 650 °C deki kayıp olarak alınır. 650-1000 °C arasındaki kayıp ise CO₂ ve SO₃ kaybını verir.

Montmorillonitlerin DTA Eğrilerinin Değerlendirilmesi :

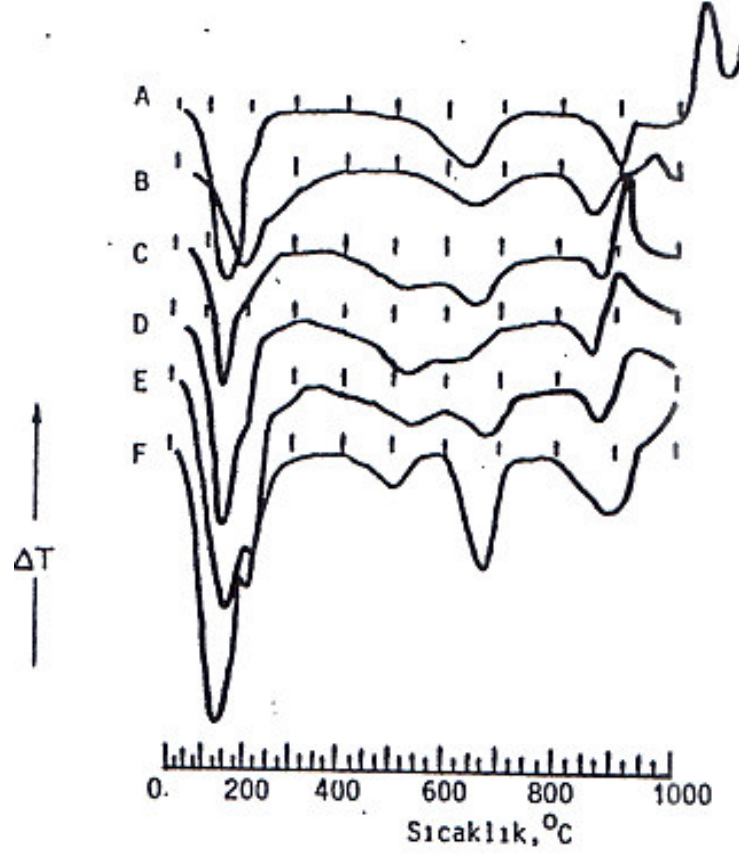
Çeşitli montmorillonitlerde ısıtma sonucu farklı değişiklikler olur. Normal montmorillonit değişimleri şöyledir (4):

100-250 °C arasında tabakalar arası adsorplanmış suyun uzaklaştırılmasından dolayı kuvvetli bir ısı alan tepkime meydana gelir. Böylece büyük bir pik verir.

400-700 °C da Al₂O₃.4SiO₂.H₂O daki molekül suyu (-OH suyu veya kristal örgü suyu) ısı alan tepkimeyle uzaklaşır. Verdiği pik, orta büyüklüktedir.

1000 °C dolayında ısı veren bir tepkimeyle β-kuvars, kristabalit, mullit, kordiyerit, enstatit, spinel ve anortit oluşur.

1000-1500 °C arasında sistem erir. Montmorillonit için 100-250 °C arasındaki ve 400-700 °C arasındaki ısı alan pikler karakteristiktir. Şekil (2.6) de bentonit örneklerinin DTA termogramları görülmektedir.



Şekil (2.6) Bazı Bentonit Örneklerinin DTA Termogramları

- A. Asit-aktifli Bentonit, Jackson, Mississippi
- B. Metabentonit, High Bridge, Kentucky
- C. Bentonit, Saline County, Arkansas
- D. Bentonit, Pontotoc County, Mississippi
- E. Bentonit, Phillips County, Kansas
- F. Monmorillonit, San Bernadino County, California

2.4.2. TGA İNCELEMELERİ

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine *termogram* veya *termal bozunma eğrileri* denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

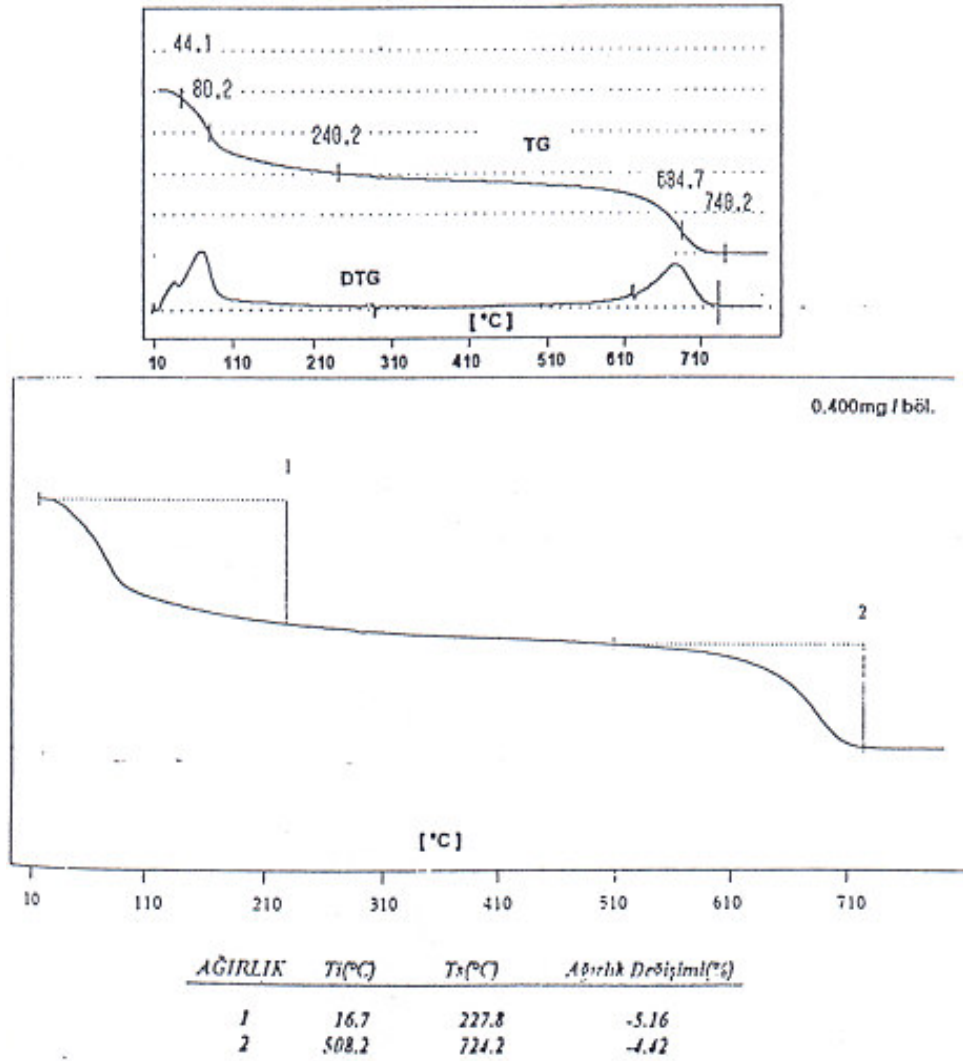
Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyuluğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir.

Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

Bentonit için TGA İncelenmesi :

Bentonitin TGA'sı incelendiğinde 16-110 °C arasında ve 510-710 °C bölgesinde iki basamaklı bir ağırlık azalması gözlenir. Bunlar sırasıyla adsorplanmış su ve kristal örgü sularının kaybına karşılık gelir.



Şekil (2.7) Bentonit Örneği için TGA Eğrileri (4)

2.5. YÜZEY ALANI BELİRLENMESİ

Adsorplayıcıların özgül yüzey alanlarının belirlenmesi büyük önem taşır. Yüzey alanını belirlemede çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler, temelde düşük sıcaklıklarda gazların (Azot, Argon, Kripton) fiziksel adsorpsiyonuna dayanır (8). Bununla birlikte çözeltilerden çeşitli maddelerin adsorpsiyonuyla da yüzey alanı belirlenebilir.

Yüzey alanı, katı yüzeyinin bir molekül kalınlığında adsorplananla kaplanması halinde, adsorplananın toplam kesit alanı olarak tanımlanır. İç yüzey alanı, dış yüzey alanı ve özgül yüzey alanı gibi değişik yüzey alanı kavramları vardır. Adsorpsiyon ve katalizde etkili olan iç yüzey alanıdır ve adsorplayıcının gözenek yapısı ile ilişkilidir. Dış yüzey alanı, adsorpsiyon açısından pek önemli değildir. Özgül yüzey alanı, gram başına adsorplayıcı üzerinde adsorplananın kaplamış olduğu alandır, m²/g birimiyle verilir.

Katı maddelerin yüzey alanını belirleme esası, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938’de geliştirilen “B.E.T. standart” yada “çok nokta” yöntemine dayanır. Katıların yüzey alanlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem gazın katı üzerinde adsorpsiyonu ve tek tabaka kapasitesinin (V_m) belirlenmesidir. V_m , adsorplayıcının yüzeyini tek tabaka şeklinde kaplayacak adsorplayıcı miktardır. Özgül yüzey alanını veren bağıntı :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m \text{ (ml/g)}}{V} \cdot N_A \text{ (l/mol)} \cdot \sigma_m \cdot \text{(m}^2\text{)} \quad (2.1)$$

şeklinde dir. Burada σ_m tek tabakada adsorplanmış bir molekülün kesit alanı ve N_A , Avogadro sayısıdır. $N_A = 6.03 \cdot 10^{23}$. $V = 22415 \text{ (ml/mol)}$ alındığında ;

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 0.269 \cdot \sigma_m \text{ (Å}^2\text{)} \cdot V_m \text{ (ml/g)} \quad (2.2)$$

bağıntısı elde edilir.

Bir gaz molekülünün yüzeyde kapladığı alan, adsorplanan molekülün boyutlarından hesaplanabilir. Kesit alanının dairesel olduğu varsayımıyla katı yüzeyinde en sıkı istiflenme durumunda :

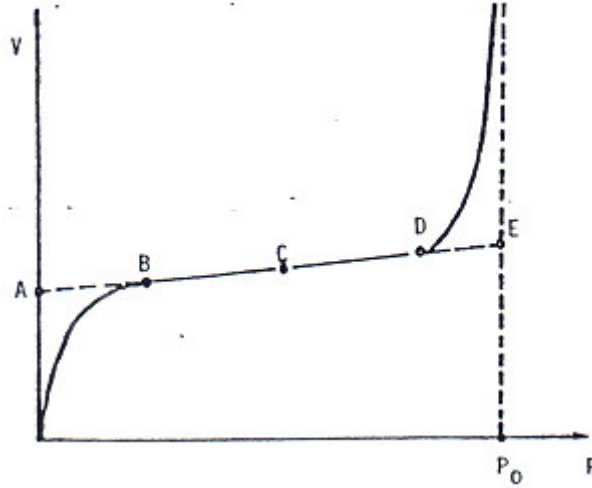
$$\sigma_m (\text{\AA}^2) = 3.464 \times 10^6 \cdot \left(\frac{M}{\sqrt[4]{2 \cdot N_A \cdot \rho}} \right)^{2/3} \quad (2.3)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada M adsorplananın molekül ağırlığı, ρ ise adsorpsiyon sıcaklığında katı yada sıvı haldeki adsorplananın yoğunluğudur. Örneğin N_2 gazının kaynama sıcaklığı olan -196°C da N_2 için $\rho_s = 0.808 \text{ g cm}^3$, $(\sigma_m)_s = 16.2 \text{ \AA}^2$ dır. Her bir molekölce kaplanan alanın yalnızca sıcaklığa bağlı olmayıp örgü enerjisine de bağlı olması yöntemi zorlaştırır. $(\sigma_m)_s$ değerleri, $(\sigma_m)_k$ değerlerine oranla daha iyi uygunluk sağlar.

Tek tabaka kapasitesini belirlemenin değişik yöntemleri vardır :

1- **Langmuir izotermi yöntemi** : Tip-I izotermi veren sistemler (1.13) bağıntısına göre $(P/V-P)$ grafiğinde düzgün doğru verirler. Doğrunun eğiminin tersi V_m 'e eşittir.

2- **B-noktası yöntemi** : Katı bir adsorplayıcı üzerinde Tip-II izotermi veren değişik gazların bütün izotermelerinin çizgisel kısımları sıfır basınca ekstrapole edildiğinde, düşey eksenini hemen aynı noktada kestikleri görülmüştür.



Şekil (2.8) Tek Tabaka Kapasitesinin B-noktası Yöntemiyle Belirlenmesi.

Brauner ve Emmet, Şekil (2.8)'deki A-noktasının V_m 'i gösterdiğini kabul etmişlerdir. B-noktası, çizgisel kısmın başlangıcını; C, orta noktasını ve E noktası ise çizgisel kısmın

doyunluk basıncına ekstrapole edilmesindeki kesim noktasıdır. Denemeler sonucu V_m 'e karşılık gelen en uygun noktanın B-noktası olduğu görülmüştür.

3- **B.E.T. izotermi yöntemi** : Tip-II ve Tip-III izotermi veren sistemler, (1.14) bağıntısına göre; $[P/V (P_o - P) - P.P_o]$ grafiğinde bir doğru verirler. Bu doğrunun eğimi, $[(C - 1) / V_m.C]$; kayması ise $(1/V_m.C)$ ye eşittir. Buna göre V_m değeri;

$$V_m = 1/Eğim + Kayma \quad (2.4)$$

şeklinde bulunabilir.

Bu yöntemlerle bulunan V_m değerleri (2.1) bağıntısında yerine konarak özgül yüzey alanı (S) belirlenebilir.

Çizelge (2.2) Montmorillonit'in Çeşitli Yöntemlerle Belirlenen Yüzey alanı Değerleri

Yöntem	Montmorillonit S (m ² /g)
B.E.T. (N ₂)	27.0-71.0
B.E.T. (H ₂ O)	400.0-440.0
B.E.T. (NH ₃)	90.7-121.3
Etilen Glikol	725.0

2.5.1. B.E.T. TEK NOKTA YÖNTEMİ

Brauner-Emmet-Teller tarafından geliştirilen B.E.T. çok nokta yönteminde adsorpsiyon ölçümü uzun zaman aldığından, basitleştirmek üzere çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 1960 da Haul ve Dümbgen tarafından geliştirilen aygıt şu özellikleri içermektedir:

1- Yüksek vakum cihazına gerek yoktur.

2- Diferansiyel bir düzenek kullanılır. Örnek dolu adsorpsiyon kabı ve eşit büyüklükteki karşılaştırma kabı, eşit basınçta azot gazı ile doldurulur. Soğutmadan sonra bir diferansiyel manometrede adsorpsiyon sonucu oluşan basınç farkı ölçülür ve yine belirlenen denge basıncı yardımıyla adsorplanmış gaz miktarı hesaplanabilir. B.E.T. standart aygıtı için gerekli olan hacim düzeltmesi burada ortadan kalkar.

B.E.T. çok nokta yönteminde bir adsorpsiyon izoterminin alınması için, $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında en az 4-5 ölçüm noktası gereklidir. Oysa tek nokta yönteminde izotermin orjinden geçtiği kabul edilerek tek bir ölçüm noktasıyla V_m -tek tabaka kapasitesi belirlenir.

Tek nokta doğrusu orjinden geçtiğinden B.E.T. çizgisel izotermi için (1.14) bağıntısındaki kayma değeri $(1/V_m C)$, sıfır olur. $C \gg 1$ olduğundan $(C-1)/C = 1$ yaklaşımıyla (1.14) bağıntısındaki $(C-1)/(V_m C)$ şeklindeki eğim terimi, tek nokta doğrusunda $(1/V_m)$ terimine indirgenir. Bu kabuller doğrultusunda B.E.T. çizgisel denklemi (1.14), tek nokta doğrusu için :

$$P/V(P_0-P) = 1/V_m \cdot P/P_0 \quad (2.5)$$

şeklini alır. (2.5) bağıntısından V_m tek tabaka kapasitesi ;

$$V_m = V \cdot (P_0 - P)/P \quad (2.6)$$

bağıntısından hesaplanır.

2.6. X-IŞINI TOZ KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KİLLERİN KARAKTERİZASYONU

2.6.1. Smektitlerde XRD İncelemeleri :

Smektit minerallerinin X-ışını kırınımı yöntemi ile tanınmalarını, genişleme özelliğinden dolayı mevcut değişebilir iyon ve molekül doğası etkilemektedir. Bunun için kil örneğinin hazırlandığı yerdeki su buharı basıncı kontrol edilmelidir (11,25). Mg^{2+} ile doyurulan smektitler, %56 lık nispi nemde 15 Å'luk pik verirler. Beidellit, gliserin ile 14 Å' luk pik verdiği halde, montmorillonit 18 Å'a ve her iki kil, etilen glikolden sonra 17 Å'a açılırlar. Potasyum ile doyurulan smektit, % sıfır nispi nemde 10 Å'luk pik vermektedir. Mg^{2+} ile doyurulan kildeki montmorillonitin 14 Å ile 15,5 Å arasında bazal aralık verdiği, glikol ile bu aralığın 16,7 ile 17 Å'a açıldığı belirtilmiştir (26).

Smektitlerin X-ışını toz desenleri, temel olarak bazal 001 kırınımlarını ve iki-boyutlu hk kırınım bantlarını gösterir. Gözlenen desenin karakteri, ince, iyi yönlenmiş tabaka yada rasgele yönlenmiş toz kullanılma durumuna bağlıdır. Bir grup olarak smektitlerin tanınması esas olarak; tabakalar arası katyonların hidrasyon derecelerine ve suyun dışında teşhis işlemi için kullanılan sıvıların cinsine bağlı olarak bazal yansımalar yoluyla yapılır.

Ortam nemini kontrol etmek için özel önlemler alınmadıkça, tabakalar arası hidrasyon tabakadan tabakaya değişir ve sonuçtaki bazal yansımalar, Bragg yansıma esasına göre belirtilmiş olan kırınımların integral mertebeleriyle uyuşmayacaktır. Böylece, etilen glikol, gliserin gibi sıvılar kullanarak bazal açıklıkların 17 Å gibi sabit bir değere kadar genişletilmesi teşhis sürecinin en önemli adımıdır.

İki boyutlu hk bandları, birçok smektitte tabakaların gelişi güzel istiflenmesinden ortaya çıkar. Bazı smektitlerin, sıralı bir istiflenme düzenlemesi gösterdiği ve hkl kırınımları verdikleri bulunmuştur. Ancak bu durum nadiren görülmektedir. Smektitler genel olarak sadece 001 ve hkl kırınımları gösterirler. hk bandlarının çoğu, kesin ölçümü olanaklı kılan keskin görüntüler sağlamaz. Çizelge (2.3)'de smektit minerallerinin XRD toz kırınımı verileri verilmiştir.

Çizelge (2.3). Smektit Minerallerinin XRD Toz Kırınımı Verileri (18).

<u>Montmorillonit</u>															
1	2	3	4		5		6		7		8		9		
hkl	d(hkl)	d	l	d	l	d	l	Nontorit	Hektorit	Stevensit	Saponit	d	l	d	l
(belirt.)	(hesapl.)							d	l	d	l	d	l	d	l
02,11	4.51	4.61	10	4.51	10	4.49	8	4.56	10	4.58	10	4.54	10	4.51	8
13,20	2.065	2.56	8	2.61	10	2.57	4	2.64	8	2.66	8	2.618	9	2.58	5
				2.55				2.56							
04,22	2.255	2.22	3	2.244	2	2.42	1			2.289	1	2.279	2	2.26	1
				2.159											
15,24,31	1.706	1.692	6	1.711	5	1.699	2	1.718	2	1.751	5	1.725	4	1.72	3
				1.685				1.671		1.692					
06,33	1.503	1.492	10	1.500	10	1.504	6	1.521	10	1.530	10	1.520	9	1.52	9
26,40	1.302	1.289	6	1.295	5	1.294	1	1.321	1	1.323	7	1.314	7	1.31	5
								1.302		1.304					
17,35,42	1.252	1.244	6	1.250	5	1.250	1	1.260	1	1.269	1	1.265	2	1.26	1
08,44	1.127	1.120	3	-						-		-			
28,37,51	1.036	1.029	3	-						-		1.047	1	1.05	1
19,46,53	0.984	0.976	4	0.972	1					0.992	2	0.994	3	0.99	3
0,10,55	0.902														
39,60	0.868	0.864	2	0.865	1					0.880	2	0.879	3	0.88	4
	a	5.21	5.17	5.18		5.21		5.24		5.25		5.26			
	b	9.02	8.95	9.00		9.02		9.13		9.18		9.12		9.12	

2- a 5.21 ve b 9.02 alınarak hesaplanmış

3- Montmorillonit, Wyoming

4- Montmorillonit, Unterruptsroth

5- Montmorillonit, Chambers, Arizona

6- Nontronit, Nontron, Fransa

7- Hektorit, Hektor, California, USA

8- Stevensit, Springfield, New Jersey

9- Saponit, Milford, Utah

2.7. FTIR YÖNTEMİ İLE KİLLERİN TANINMASI

Çizelge (2.4) ve (2.5)'de çalışılmış olan kil örnekleriyle karşılaştırma yapmak açısından bazı kil minerallerinin IR spektrumlarındaki band değerleri verilmiştir.

Çizelge (2.4). Kaolinit ve Montmorillonit Minerallerinin IR Spektrumlarında Gözlenen Bandlar (27).

Kaolinit		Montmorillonit	
2[Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]		(1/2Ca.Na) ₀ – (Al.Mg.Fe) ₄ (Si.Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₄ .nH ₂ O	
3696	s,sp	3644-20	s
3670-56	m,sh	3428-3390	s
3645	w	1640-35	m
3630-24	s,sp	1130-1090	sh
1117-05	s,sh	1040-15	vs,b
1035-30	s	920-09	m,sh
1019-05	s,b	885-80	v,w
940-35	m,sh	850-35	w
918-09	s	800-795	w
800-784	w	630-25	m,bsh
760-48	w	540	m,sh
700-686	m	470	s
605	w,sh	430	sh
542-35	s	278	vw
475-68	s	194	vw
435-28	m,sh	-	
347	w	-	
277	w	-	
202	w,sh	-	
190	w	-	

Çizelge (2.4) ve (2.5) deki kısaltmalar

vw : Çok zayıf < %10 absorpsiyon	w : Zayıf < %20 absorpsiyon
m : Orta < %40 absorpsiyon	s : Şiddetli <%80 absorpsiyon
vs : Çok şiddetli > %80 absorpsiyon	b : Geniş
sp : Keskin	w, sh : Zayıf omuz-sezilemeyen çözülme
sh : Omuz-tam çözülmüş	m, sh : Orta omuz-tamamen bölgesel
s, sh : Şiddetli omuz-esas absorpsiyon	omuz
bandının şiddetine yakın	
var : Kararsız keskinlik	plat : Plato-absorpsiyon bandı ya da omuzun tepesi

Çizelge (2.5). İllit ve Sepiyolit Minerallerinin IR Spektrumlarında Gözlenen Bandlar (27).

İllit (H ₃ OK) ₄ Al ₈ (Si,Al) ₁₆ O ₄₀ (OH) ₈		Sepiyolit Mg ₉ Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₄ .6H ₂ O	
3630	s	3685	s,sh
3400	w,sh	3620	w,sh
1640	w	3560	m,b
1150	sh	3400	b,m
1080-72	sh	3250	sh
1025-10	vs,vb	1650-1630	sh
927-20	b	1200	m
870	sh	1074	
824-22	w,vb	1022	s,b,sh
804-797	w	980	
777-53	w,b	880	vw
709	vw,b	784	w
620	sh	760	vw
530-25	vw,vb	690	m
470-65	vw,vb	650	w,b
435-30	b,sh	530	w,sh
415	vw	480	s,b
397	sh	440	w
370	sh	428	w
264	sh,b	-	
194	vw	-	
164	vw	-	

2.7.1. BENTONİT/MONTMORİLLONİTLERDE IR ÇALIŞMALARI

Montmorillonitlerde yapılan IR çalışmalarında OH-gerilme titreşimlerine ilişkin absorpsiyon bandları oktahedral katyonlara bağlı olarak AlMg durumunda 3687 cm⁻¹ de çıkmıştır. Yine OH-bükülme frekansları da AlAlOH durumunda 910-920 cm⁻¹ de, AlMgOH da ise 839-848 cm⁻¹ de rastlanmıştır.

Wyoming Bentonit'inde ise AlFe³⁺ -OH bükülme titreşimi 887 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Genel olarak oktahedral yerlerde üç değerli iyon olduğu zaman, H-O-Al³⁺ yada H-O-Fe³⁺ durumunda 800-920 cm⁻¹ bölgesinde OH-bükülme titreşimine özgü bandlar görülmektedir.

Şekil (2.9)'da literatürde sık rastlanan farklı orijinli montmorillonit örneklerinin spektrumları verilmiştir.

Kuartz, Kaolinit ve Kalsit içeren
Montmorillonit toprağı, Pro, Santa
Clare, Küba

Kristobalit ve Kaolin içeren Margarit
Madioen, Java, Endonezya

Kaolinit, Kuartz ve Kalsit içeren
tir noir, Souk el Arba, Morokko

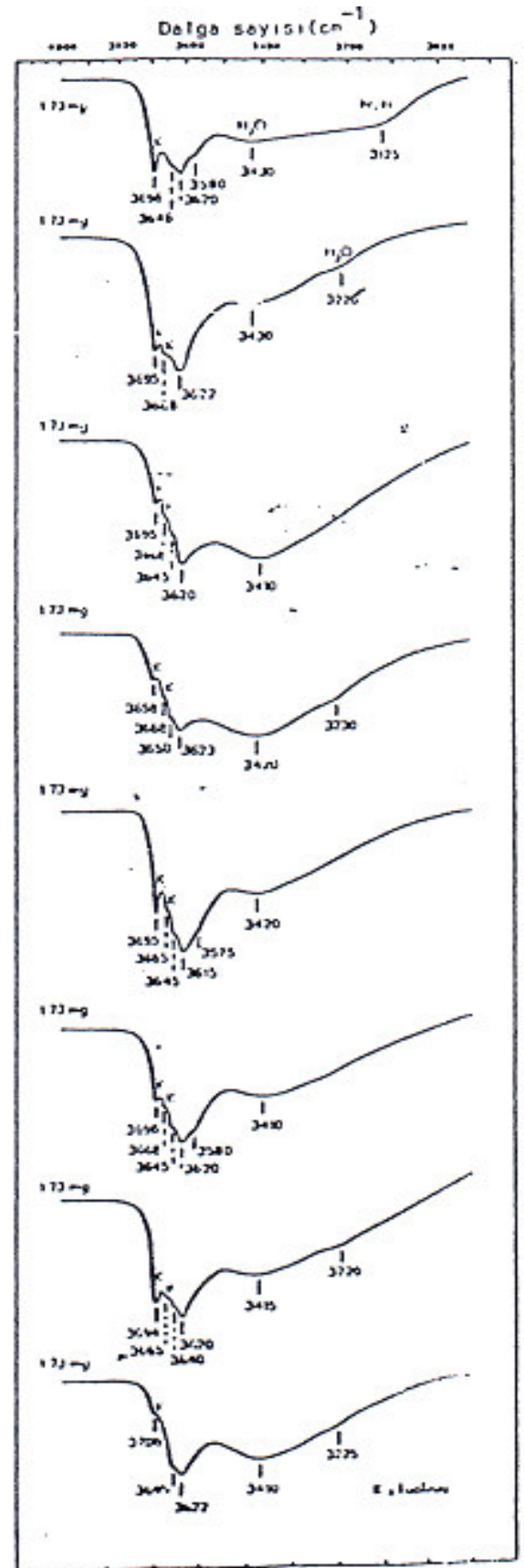
Kuartz, Kaolin ve Feldspar içeren
Montmorillonit toprağı, Berkel
Hollanda

Kaolinit, Kuartz ve Kalsit içeren
Kirli toprak, Wad Medani, Sudan

Mika, Kaolinit, Kuartz ve Feldspar
içeren siyah toprak, Addis Ababa,
Etopya

Kuartz, Kristobalit ve Kaolin içeren
Margarit, Poppoh, Java, Endonezya

Kalsit, Kuartz ve Kaolin içeren Siyah
Kil, Texas, Amerika



Şekil (2.9) Farklı Orijinli Montmorillonit Örneklerinin IR Spektrumları (28)

BÖLÜM 3

ORGANO-KİL BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU, ÖZELLİKLERİ VE BAZI UYGULAMALARI

3.1. SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONDA KİL ADSORBANLAR

Kısa zincirli bileşiklerin seyreltik sulu çözeltiden (0,5M) montmorillonit üzerine adsorpsiyonu çok azdır yada hiç yoktur. Çünkü yüksüz organik moleküller, değişebilir katyon etrafında ligand durumunda olan suyla yarışır. Bir dizi iyonik olmayan alifatik bileşiğin kalsiyum-montmorillonit tarafından adsorpsiyonu incelenmiş ve seyreltik çözeltiden adsorpsiyonun olabilmesi için zincirin en az beş birim uzunluğunda olmasının gerekli olduğu bulunmuştur (29).

Genellikle (organik) çözünenin derişiminin artmasıyla adsorpsiyonun artması beklenirken, sınır bir durum olarak sistemden suyun çıkarılmasıyla da adsorpsiyon artar (30,31).

Etilen glikol, gliserin ve pentandiol-1,5 , suyla her oranda karıştıklarından (%100) , bu maddeleri içeren sulu kil süspansiyonlarının buharlaştırılmasıyla, montmorillonitin iyi düzenlenmiş tabakaları ile bu maddeler arasında kompleksler oluşur (29,32). Organik bileşik ve kilin geride kalıp daha uçucu bileşenin (su) uzaklaştığı böyle bir muamele kilin organik sıvı içine daldırılmasına benzetilebilir (29).

Eğer organik bileşik, suya oranla daha düşük kaynama noktasına sahipse, çözücü ve çözünen birlikte buharlaşacak ve geriye saf kil kalacaktır. Örneğin süspansiyon, bir desikatörde kurumaya bırakıldığında, sulu çözeltide oldukça adsorplanan asetil aseton, Ca-montmorillonit ile bir kompleks oluşturmayı başaramaz (29).

Zincir uzunluğu ile afinitedeki artış, organik maddelerin kil tarafından adsorpsiyonuna uyar ve bu artış adsorpsiyon enerjisine ve Van der Waals kuvvetlerinin katkısının artmasına bağlanabilir. Molekül büyüklüğü artarken Van der Waals etkileşmelerinin önemi de artar.

Çünkü bu kuvvetler esasen toplanabilirdir ve molekülü temas noktası maksimum olacak şekilde yönlendirir (33).

Bunlara ilaveten, bir organik molekülün adsorpsiyonuna önceden katyona koordine olmuş su moleküllerinden birinin desorpsiyonu eşlik ediyorsa, sistemde bir boşluk açılarak önemli bir düzensizlik olur ve adsorpsiyon kolaylaşır.

Zincir uzunluğundan başka, organik moleküllerin kimyasal karakteri de adsorpsiyon davranışını etkiler. Sulu çözülden adsorpsiyonda molekül yeterince büyükse adsorpsiyon işlemi moleküldeki belirgin yapısal gruplaşmaların varlığı yada yokluğu belirlenir.

Metilen gruplarına komşu nitril ve karbonil gruplarına sahip moleküller, daha büyük CH aktivesine sahiptirler ve buna uygun olarak da gruplaşmaları az olan yada olmayan bileşiklerden daha güçlü bir şekilde adsorplanırlar. CH aktifliği ayrıca molekül polarlığına da bağlıdır (29).

Düşük CH aktivitesi uzunluğundaki artmayı bastırır. Örneğin pentandiol-1,5'in kalsiyum-montmorillonit tarafından belirgin bir adsorpsiyonu olmadığı halde, yüksek CH aktiviteli asetilaseton, benzer koşullarda daha iyi adsorplanır.

Organik bir sıvının montmorillonit (ve halloysit)'in tabakalar arası kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda CH aktivitesi ile adsorpsiyon davranışı arasında bir ilişki olduğu bulunmuştur (30,34).

3.2. ORGANO-KİL BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU

Killerle organik maddeler arasında oluşan organo kil kompleksleri değişik şekillerde olabilir. Kompleks yapan organik madde, katyonik yada iyonik olmayan polar halde olabilir.

Yüksüz organik moleküller, değişebilir katyon çevresinde ligand durumunda olan suyla yerdeğştirirler. Organik katyonlar ise değişebilir inorganik katyonlarla yerdeğşimi yaparak kil ile kompleks oluştururlar.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları, tabakalı killerin yüzey ve/veya yapısal özelliklerini değiştirmek için spesifik türlerle tabakalar arası katyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} gibi) yerdeğştirmesiyle başarılıdır. İki temel modifikasyon işlemi vardır. İlki; organo-killer olarak bilinen tipidir. Bu tipte tetrametilamonyum, dodesil-trimetilamonyum, hegzadesil-trimetilamonyum gibi katyonlarla doğal aratabaka katyonları yerdeğştirir. İkincisi ; yüksek oranda polimerik metal türleri ile aratabaka katyonlarının yerdeğştirmesiyle oluşturulmuş metal oksit doldurulmuş kil sütunlarıdır (10).

Organik modifiye ediciler killerin yüzey özelliklerini hidrofiliten hidrofobiğe değiştirebilirler ve sonra fenoller ve klorlanmış fenoller gibi organik kirleticileri adsorplayabilirler. Organo-killerin adsorpsiyon gücü ara tabakalardaki yüksek değşim yoğunluğundan ve özel fonksiyonel gruplarından dolayı yüksektir (10).

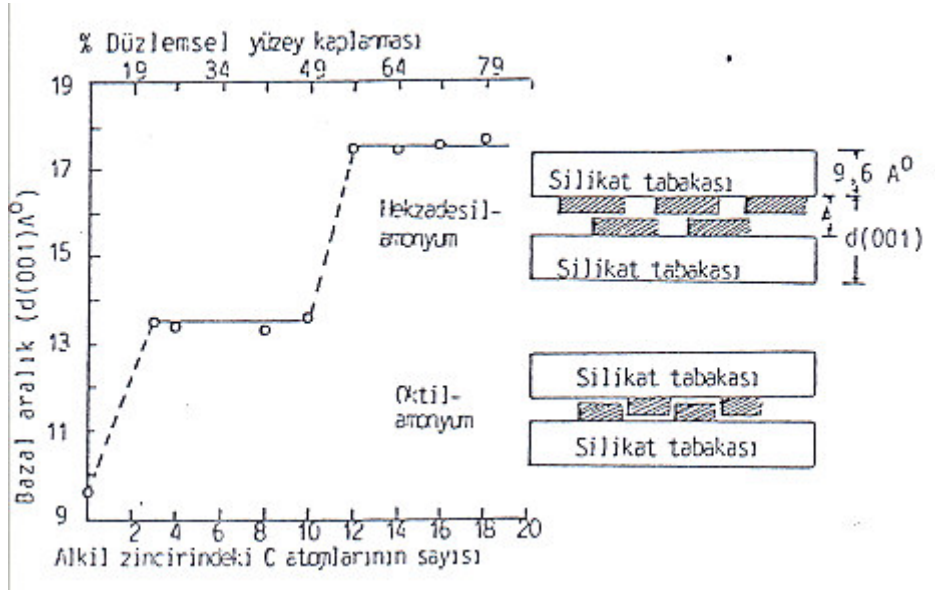
3.2.1. ORGANİK KATYONLARLA KİLLERİN ETKİLEŞMESİ

Organik katyonların hemen hemen büyük çoğunluğu killerin tabakaları arasında bulunan değişebilir inorganik katyonlarla stokiometrik olarak yer değiştirebilirler(35). Eğer bunun yanı sıra fiziksel adsorpsiyon da oluşuyorsa adsorplanan organik katyon miktarı, yerdeğiştiren inorganik katyon miktarını aşar. n-alkilamonyum iyonları bu şekilde kompleks oluşturup, en fazla olacak şekilde miktarlarını ayarlarlar.

Grim ve arkadaşları küçük iyonların yalnızca katyon değişim kapasitesine kadar adsorplanacaklarını oysa büyük iyonların daha fazla adsorplanabileceklerini belirtmişlerdir. Fazladan adsorplanan moleküllerin muhtemelen ayrışma olmadan Van der Waals kuvvetleri ile adsorplandığını göstermişlerdir (36).

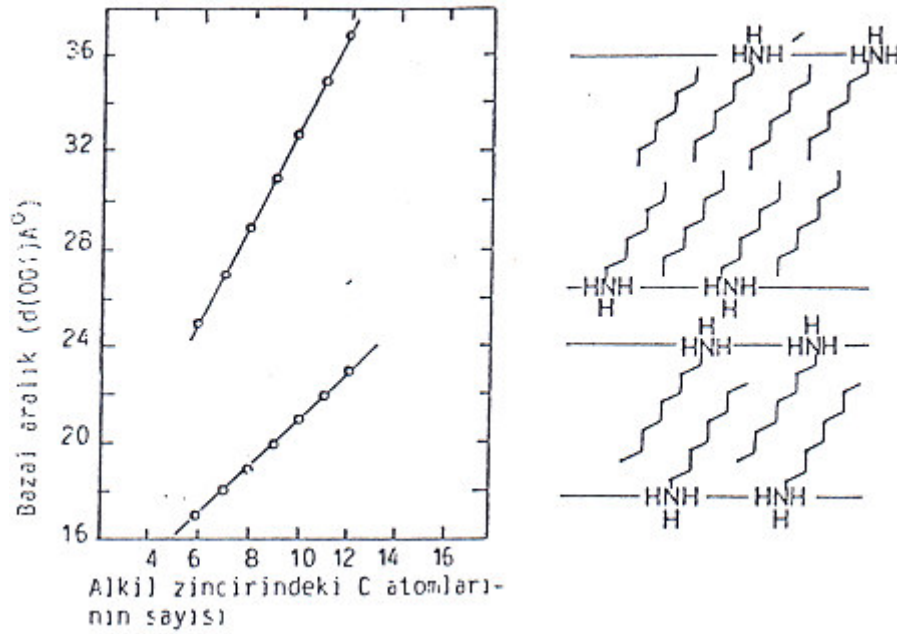
Bu konuyla ilgili aşağıdaki genellemeler yapılabilir:

- 1- Adsorpsiyon kilin değişim kapasitesine yakın olma eğilimindedir. Çok uzun zincirli (>C8) serbest aminler bu kapasiteyi aşar.
- 2- Montmorillonitteki organik iyon ilgisi , molekül ağırlığı ile doğrusal olarak artar. Bu düşünce artan molekül ağırlığı karşısında adsorpsiyon enerjisine Van der Waals kuvvetlerinin katkısının artmasıyla açıklanabilir.
- 3- Bazal aralık ölçümleri, sorbat ile substrat arasında oluşturulan yakın Van der Waals teması sayesinde yassı bir konformasyona olanak tanıdığından organik iyonun en kısa dikey eksenindeki silikat tabakasında adsorplandığı fikrini verir. Kil-organik komplekslerinin bazal aralıkları Δ -değeri ile gösterilip, Δ -değeri kompleksin d(001) aralığı ve tek bir silikat tabakası üzerinde farz edilen kalınlık arasındaki farktır.
- 4- Tek tabaka kompleksleri [d(001)-12,5-13,5.10-10m], montmorillonit ile oluşturulur. Çünkü montmorillonit, karşılıklı yüzeyler üzerinde adsorplanan türler arasındaki yarıklara tek bir tabaka üzerinde adsorplanan organik iyonlara uydurulabildiği için değişim yeri başına olan alandan daha az katyon alanı (C10'dan aşağı) içermektedir. Eğer katyon alanı (>C10) değişim yeri başına olan alanı arttırırsa bu kilit-anahtar sıralaması daha uzun yapı için mümkün değildir. Çift tabaka kompleksleri [d(001)-16,5-17,5.10-10m] elde edilir. Şekil (3.1)



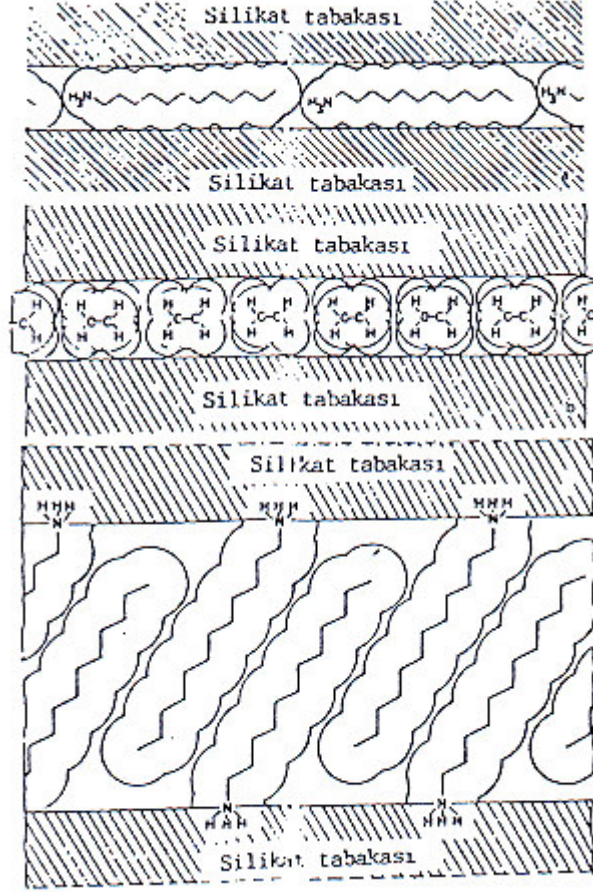
Şekil (3.1) Alkil Zincirindeki C-Atomlarının Sayısına Bağlı Olarak n-Alkilamonyum İyonları İhtiva Eden Montmorillonit Komplekslerinin Bazal [d(001)] Aralığı

- 5- Uzun zincirli alkilamonyum iyonları (>C10), yüksek yüzey derişimlerinde, alkil zincirinde bir kirişleme oryantasyonu düşünülebilir. Bu alkil zinciri, silikat yüzeyi ile uygun bir açı oluşturup silikat yüzeyinden dışarı doğru uzanır. Bu konformasyonda alkil zincirleri arasında daha büyük Van der Waals etkileşmeleri olasıdır. Şekil(3.2)'de silika tabakaları arasında alkil amonyum iyonlarının değişik pozisyonları görülmektedir. Bununla beraber tabakalararası yüzey artar ve büyük miktarda iyon bu yüzeylere yerleşebilir.
- 6- Vermikülitlerde silikat yüzeyindeki negatif yüklerin ayrışma uzaklığı montmorillonitinkinden kısa olduğundan genellikle kısa zincirli türevler için eğik konformasyon, düz olarak gözlenir. Vermikülit komplekslerinin bazal aralıkları, alkil zincirindeki karbon atomu sayısının artmasıyla adımsal bir artışansa sürekli bir artma gösterir. Vermikülit çift tabaka kompleksleri, çözünenin yüksek derişimlerinde gözlenmiştir.



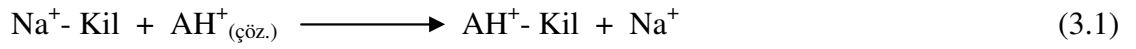
Şekil (3.2) Tek ve Çift Tabaka Kompleksleri İçin Zincirindeki Karbon Atomu Sayısının Bir Fonksiyonu Olarak n-Alkilamonyum İyonlarını İçeren Vermikülit Komplekslerinin Bazal d(001) Aralıkları (37)

- 7- Kısmen değişen kristallerin inorganik ve alkil amonyum iyonlarınca zengin tabakalardan ibaret olduğu bulunmuştur. Kil mineralleri, izomorfik süstitüsyonundan dolayı yapısal iskeletlerinde sürekli bir negatif yük taşırlar. Doğal yapılarındaki bu pozitif yük eksikliğini dıştan gelen eşdeğer miktardaki inorganik katyonların sorpsiyonu ile dengeler. Pozitif yüklü organik maddeler de aynı şekilde silikat tabakalarının anyonik iskeletini nötralize etme yeteneğine sahiptir. Sodyum montmorillonit ile etilenden başlayarak tetradesilamonyum'a kadar n-alkilamonyum iyonlarının homolog serilerinin adsorpsiyon izotermi 293 K'de belirlenmiş, molekül ağırlığı ile adsorpsiyonun arttığı ve izotermi Langmuir tipinde olduğu bulunmuştur. C₈ den büyük olanların adsorpsiyonunun kilin KDK'sının üzerinde olduğu gözlenmiştir (38).



Şekil (3.3) Alkilamonyum İyonlarının Silika Tabakaları Arasına Yerleşme Şekilleri

A, serbest amin ve AH⁺ amin katyonunu göstermek üzere değişme süreci aşağıda gösterildiği gibidir.



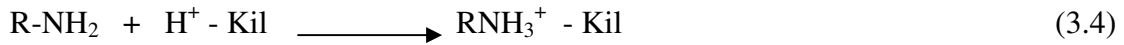
(3.1) tepkimesi, tüm amin katyonları için geçerlidir ve Na^+ iyonları tam olarak yer değiştirinceye kadar devam eder. (3.2) ve (3.3) tepkimeleri ise kilin KDK'sı üzerindeki adsorpsiyonlar için geçerlidir.

Adsorbat fazlalığı ortamda ya amin tuzu (AHCl) ya da serbest amin olarak (A) olarak bulunur. Eğer (3.2) tepkimesi baskınsa, karşılık gelen anyonda (burada klorür) tutulacaktır ve (3.3) tepkimesindeki gibi pH'da bir azalma olacaktır.

Kil kompleksleri üzerinde katyonların doğrudan adsorplanmasının yanısıra bazı bileşikler adsorplandıktan sonra protonize olarak katyonlaşabilirler. Protonize olmayı sağlayan kaynaklar:

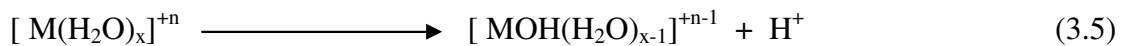
- a- Katyon değişme yerlerini işgal eden değişebilir H^+ iyonları
- b- Değişme yerlerinde metal katyonları ile assosiyel olmuş su molekülleri
- c- Kil yüzeyinde bulunan diğer katyonik bileşiklerden proton transferi

Katyonik yada moleküler bir organik bileşiğin varlığı, kil yüzeyinin asitliğine yada proton sağlama gücüne bağlıdır. Katyonik şekle dönüşebilen bir bileşik ile H^+ iyonu doğrudan tepkime vermektedir.



Bu tepkime tamamlanmaya doğru gider. Çünkü burada bir tuz vermek için kuvvetli bir asit ve nispeten kuvvetli bir baz rol oynamaktadır.

Suyun protonlanmış bir çok organik moleküle göre yeterince asidik olduğu söylenemez. Su, metal katyonları ile birleştiğinde oluşan kompleksin hidrolizi ile ortama H^+ salınır. Hidratize metal iyonları, kil minerallerinin katyon değiştirme yerlerinde bulunduğu zaman, mineral yüzeyine bir proton verme gücü sağlar. Hidratize metal katyonlarının hidrolizi aşağıdaki denklem ile açıklanabilir.



Kil yüzeyinin bileşikleri protonlama yeteneği, kil üzerindeki değiştirme yerlerini doyuran metal katyonlarının doğasına bağlıdır (39).

Bir organik molekül bu şekilde protonlandığı zaman tepkime;



şeklindedir.

Burada M, değişebilen metal katyonu; B ise sözkonusu bazdır. Bazı çalışmacılar, kil yüzeyinin asitliği yada proton verme özelliklerinin, suda kilin pH ölçümlerinden beklenenden daha büyük olduğu gözlenmiştir (40).

Oldukça zayıf bazlar olan üre ve değişik amidlerin, değişebilen katyonları H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} olan montmorillonit yüzeyinde protonlandığı halde Na^+ ve Ca^{2+} ile doyurulmuş killerde bu durum gözlenmemiştir. Bu asidik etkilerin değişebilir metal katyonlarının kendi hidroliz sabitlerinden dolayı suyla birleşerek suyun ayrışmasını arttırmalarına bağlanmıştır (40).

Kil minerali üzerinde adsorplandıktan sonra bir organik bileşiğin protonlanması, mevcut protonlanmış türden proton transferi yoluyla gerçekleşir.



şeklindedir. Burada AH^+ , kil yüzeyindeki protonlanmış türdür, B ise tepkimeyi veren bazdır.

3.2.2. NÖTRAL BİLEŞİKLERLE KİLLERİN ETKİLEŞMESİ

Killerle nötral bileşiklerin adsorpsiyonu konusunda yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar çıkarılmıştır (29). Sulu çözeltiden adsorpsiyon için en az 5-6 karbon atomlu zincir uzunluğu gerekir (29). Molekül yeteri kadar büyükse adsorpsiyon durumu molekülün kimyasal karakteri ile belirlenir. Bu karakterin ideal ölçüsü, komşu elektron çeken gruplar ile metilen gruplarının aktivasyonunu gösteren CH aktivitesidir.

Montmorillonit ve halloysit ile polar bileşiklerin etkileşmeleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, molekülün dipol momentine bağlı olarak montmorillonitin üç tabakaya kadar adsorpsiyon yapabileceğini fakat halloysitin, moleküllerin polarlığına bakmaksızın yalnızca tek tabaka kompleksi yaptığı gözlenmiştir. X-ışını difraksiyonu çalışmaları, adsorplanmış organik molekülün kil yüzeyindeki oksijene C-H---O etkileşmesi ile bağlı olduğunu göstermiştir (39,41).

Polar moleküllerin, örneğin alkollerin adsorpsiyon mekanizması, metal katyonu ile koordine durumundaki su molekülleri için bir ligand değişimi gibi düşünülebilir.



Bu tip iyon-dipol etkileşmesi, açık bir şekilde değişme pozisyonundaki katyonun doğasına bağlıdır. Yüksek solvasyon enerjili değişebilen metal katyonları içeren montmorillonitin havada kurutulmuş filmlerinde primer hidrasyon kabuğunda koordine su molekülleri polar organik moleküller ile yer değiştirmeyebilir. Adsorplanan organik türler, (örneğin piridin, nitrobenzen ve ketonlar) katyona bir su köprüsü ile bağlanırlar.

İyon-dipol etkileşmesinin ilginç bir şekli ise montmorillonit üzerinde doymamış hidrokarbonların adsorpsiyonudur. Örneğin benzen, Cu(II)-montmorillonit üzerinde renkli kompleksler şeklinde adsorplanır. Burada benzen molekülü, dolmamış d-orbitalleri içeren Cu(II) iyonuna kendi π elektronlarını verir (42). Bu tip etkileşmeler diğer sistemlerde gözlenmemiş olup organometalik bileşiklerin sentezine yeni yaklaşım getirmiştir.

Kaolinit ile yalnızca polarlığı yüksek olan moleküller etkileşir. Fakat bu tip maddeler de sıvı durumda asosye olmaya meyillidirler. Bu nedenle tabakalar arası adsorpsiyonları oldukça zordur.

3.2.3. ORGANİK ANYONLARLA KİLLERİN ETKİLEŞMESİ

Anyonik bileşikler doğal olarak negatif yüklü kil yüzeyleri tarafından itilerek ya çok az yada hiç adsorplanmazlar (43). Nötral pH da bazı organik herbisitlerin negatif adsorpsiyona uğradıkları gözlenmiştir (44). Asidik koşullarda tabakalı örgü minerallerinin köşeleri protonasyon ve pozitif yükler kazanabilir. Bu merkezler, anyonlar için sorpsiyon yerleri olabilir. Değişme pozisyonlarını işgal eden büyük değerlikli katyonlar ve bu katyonlara koordine olmuş su molekülleri organik anyon ile kil yüzeyi arasında bir köprü vazifesi görebilir.

Anyonların normal olarak negatif yüklü kil yüzeylerince itilmeleri beklenirken, bunların kil yüzeyindeki davranışları ayrıca incelenmiştir (45). Montmorillonit ile benzoik asidin etkileşmesi IR yöntemiyle incelenmiştir. Bağlı olarak kuru kil üzerinde benzoat anyonu adsorpsiyonunun, aşağıdaki tepkime sonucu olduğu gözlenmiştir.



Mevcut benzoat anyon miktarı, değişebilir metal iyonu (M)'na bağlı olup, çok değerlikli katyon durumunda en büyüktür. Bu gözlemler, benzoik asidin buhar fazında, bağlı olarak kuru kil üzerine adsorpsiyonunda bulunmuştur. Sulu çözülden adsorpsiyonda daha az benzoat anyonu olacaktır.

3.2.4. ORGANİK PESTİSİTLERİN KİLLERLE ETKİLEŞMELERİ

Killerin organik pestisitlerle olan etkileşmeleri ayrıntılı olarak belirtilmiştir (46). Bazı pestisitler katyonik olup, iyon değişimi yoluyla killer üzerinde adsorplanabilirler. Buna örnek olarak, kuvvetli baz ve kuarterner amonyum bileşikleri olan paraquat ve diquat verilebilir. Bunların tuzları suda tamamen çözünür ve tamamen iyonlaşır.

Birçok pestisit, sulu çözülden kil yüzeyine adsorplanmaz. Bunlar, negatif yüklü yada nötral ve kilin adsorpsiyon yerleri için su ile uyuşacak derecede polar olmayan moleküllerdir. Anyonik pestisitler, genellikle negatif olarak adsorplanırlar. Yani, organik bileşiğin çözültideki derişimi, killi ortamda negatif yüklü kil yüzeyinin itmesi sonucu artar. Diğer taraftan bu maddelerin çoğu, havada kurutularak suyun uzaklaştırıldığı durumda kil yüzeyinde kompleksleşebilir. Bu durum, IR çalışmalarıyla sırasıyla benzoik asit ve EPTC'nin killer üzerindeki adsorpsiyonunda gözlenmiştir (45). EPTC-kil kompleksi, tekrar suya konulduğunda, herbisit kantitatif olarak kil yüzeyinden çözültiye geçmiştir. Bu gözlemler, sistemin su içeriğinin, kil-pestisit etkileşmesinin olup olmayacağını ve süspansiyon sistemlerinden sonuç almada düşük su içeriğinin geçerli olamayacağını belirlemede çok önemli olmuştur. Kuru olduğu kadar ıslak koşulların da olması doğaldır. Pestisitlerin her iki çevredeki durumu da göz önüne alınmalıdır.

BÖLÜM 4

p-Kloro-fenol İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

4.1. *p*-Kloro-fenol'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ

p-kloro-fenol beyaz kristaller halinde olup kokusu karakteristik fenol kokusudur. Boya ve ilaç sentezlerinde ara ürün olarak, alkoller için denatürant olarak, mineral yağların arıtımında selektif çözücü olarak vb. kullanılır. Çizelge (4.1) de *p*-kloro-fenol'ün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge (4.1) *p*-kloro-fenol'ün fiziksel özellikleri (MERCK)

Molekül Formülü	C ₆ H ₅ ClO
Molekül Kütlesi	128.56 g/mol
Erime Noktası	43.2-43.7 °C
Sudaki Çözünürlük (20°C'de)	az çözünür (27 g/L)
Organik Çözücülerdeki Çözünürlük (Alkol,Gliserin,Eter,Kloroform,Yağlar)	çok çözünür
Yoğunluğu (45°C'de)	1.26 g/cm ³
Kırılma İndisi (55 ve 40°C'de)	1,5419 ve 1,5579
Dipol Momenti (Benzendeki)	2,22 D
Buhar Basıncı (20 °C)	0,15 hPa

Aktif karbon ile sulu çözeltiden *p*-kloro-fenol'ün uzaklaştırılması, üzerinde çok çalışılan bir konudur (6). *p*-kloro-fenol'ün de aralarında bulunduğu fenolik hidrokarbonlar ilaç, petrokimyasal ve diğer kimyasal imalatında yaygın olarak kullanılır. Fenolik bileşiklerin insan sağlığına ve çevreye zararlarından dolayı fenolik bileşikler içeren atık sular, su kaynaklarına ulaşmadan önce arıtılmalıdır. İkinci dereceden biyolojik arıtma işlemleri

genellikle ev ve endüstriyel atık su için kullanılır, fakat yüksek konsantrasyondaki fenolik atık suyu başarılı bir şekilde arıtılamazlar. Bununla birlikte yeni arıtma teknolojileri halen sürekli olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bu teknolojiler biyolojik parçalama, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyonu içerir. Atık sudan *p*-kloro-fenol'ün uzaklaştırılması için bir çok adsorplayıcıdan yararlanılmasına rağmen fenol bileşiklerinin uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak organo-killer yaygın şekilde kullanılmaktadır (6).

BÖLÜM 5

MATERYAL VE METOT

5.1. KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (KDK) NİN SAPTANMASI

Katyon değişim kapasitesi “Amonyumasetat yöntemi” ne göre belirlenmiştir.

Kullanılan Kimyasal Maddeler :

Amonyumasetat çözeltisi (1N) : 77 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Merck Cat.No :1115) saf suyla çözülerek 1 L ye tamamlanmıştır. Çözeltinin nötralitesi az miktarda NH_3 veya CH_3COOH ilavesi ile sağlanmıştır.

HCl çözeltisi (0.1 N) : Yaklaşık 500 ml kaynatılıp soğutulmuş saf suya 4,05 ml derişik HCl (Merck Cat.No : 317, %37, 1L=1.19 kg) eklenerek hazırlanmıştır.

0.1N HCl çözeltisinin ayarlanması : 105 °C’de 2 saat kurutulmuş 0.1044 g Na_2CO_3 (Merck Cat.No : 6398) tartılarak 20 ml saf suda çözülmüştür. Bu çözelti daha sonra metil oranj indikatörlüğü eşliğinde, ayarlanacak olan 0.1 N HCl ile titre edilmiştir. Renk dönüşümü, portakal sarısından kırmızıya doğrudur. Titrasyonda 20,04 ml HCl harcanmıştır.

HCl nin m.eşd.g.sayısı = Na_2CO_3 ’ın m.eşd.g.sayısı

$$N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = \frac{\text{mg. Na}_2\text{CO}_3}{\text{g.formül ağı.Na}_2\text{CO}_3/2}$$

$$N_{\text{HCl}} \cdot 20,04 = \frac{104,4}{106/2}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0.0983 \text{ N}$$

Karbonatsız NaOH çözeltisi (0.1N) : 15 g NaOH (Merck.Cat.No : 6498) bir erlene alınıp üzerine 30 ml saf su konup çözülmüştür. Çözelti kalın bir deney tüpüne aktarılıp ağzı sıkıca kapatılarak bir süre bekletilmiştir. Tüpün üst kısmındaki berrak çözeltilerden yaklaşık 6.5 ml alınarak önceden kaynatılıp soğutulmuş saf suyla 500 ml'ye tamamlanmıştır. Elde edilen yaklaşık 0.1 N lık çözelti primer standart bir aside karşı ayarlanmıştır.

0.1N NaOH çözeltisinin ayarlanması : Daha önceden hazırlanmış asitten (0.0983 N) 10 ml bir erlene konup fenolftalein indikatörü eşliğinde ayarlanacak olan NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Renk dönüşümü, renksizden pembeye doğrudur. Titrasyonda 7.7 ml NaOH harcanmıştır.

$$N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$N_{\text{NaOH}} \cdot 7.7 = 0.0983 \cdot 10$$

$$N_{\text{NaOH}} = 0.1277 \text{ N}$$

Metil oranj indikatörü : 0.05 g katı indikatör (Merck.Cat.No : 1322, C.I. No: 13025), 15 ml C₂H₅OH (Merck.Cat.No : 986) ve 100 ml saf su karışımında çözülmüştür. pH aralığı:3.1-4.4'dür.

Bromokrezol indikatörü : 0.04 g katı indikatör (Merck.Cat.No: 8121) 100 ml etanolde çözülerek hazırlanmıştır. pH aralığı : 3.8-5.4'dür.

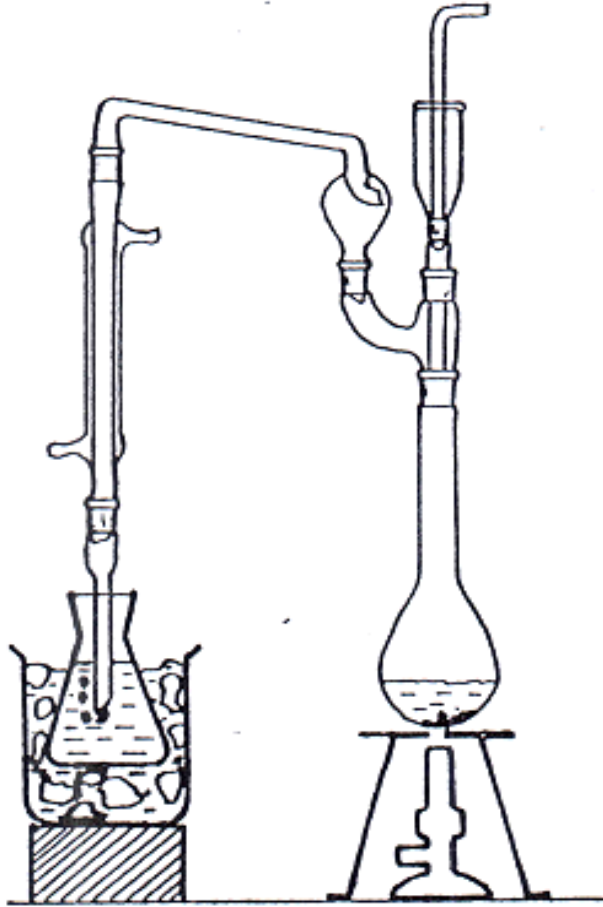
Fenol-ftalein indikatörü : 0,04 g katı indikatör (Merck.Cat.No : 7233) 30 ml etanol 70 ml saf su karışımında çözülerek hazırlanmıştır. pH aralığı : 8,3-10,0 dir.

İŞLEM : Bu çalışmada Elazığ-Yalavuz Bentoniti kullanılmıştır. 1 g kil örneği 50 ml 1N amonyumasetat çözeltisi ile 30 dakika çalkalandıktan sonra mavi band süzgeç kağıdından süzümüştür. Kil örneği, amonyumasetatın fazlasının uzaklaştırılması için 10 ml metanol (Merck.Cat.No : 822283) birkaç kez kullanılarak yıkanmıştır. NH₄-Kil haline gelen örnek , bu kez 0,0983 N HCl'in 50 ml si ile çalkalanarak NH₄-kil H-kil haline dönüştürüldükten sonra tekrar bekletilip süzülen çözelti, 100 ml lik Kjeldahl balonuna (Şekil 5.1) alınmış ve 1 g NaOH (Merck.Cat.No : 6498) eklenerek ısıtılmıştır. Oluşan NH₃ gazı, 1-2 damla bromokrezol yeşili indikatörü içeren 50 ml 0,0983 N soğutulmuş HCl çözeltisinde tutulmuştur. Bu işlem

sona erdiğinde HCl in fazlası, metil kırmızısı indikatörü eşliğinde 0,1277N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. 33,7 ml NaOH harcanmıştır. Buna göre Elazığ-Yalavuz Bentonit'inin KDK'sı;

$$\text{KDK} = (50 \times 0,0983 - 33,7 \times 0,1277) \times 100 = 61 \text{ meg} / 100 \text{ g kil}$$

olarak bulunmuştur.



Şekil (5.1) KDK Belirlenmesinde Kullanılan Kjeldahl Düzeneği

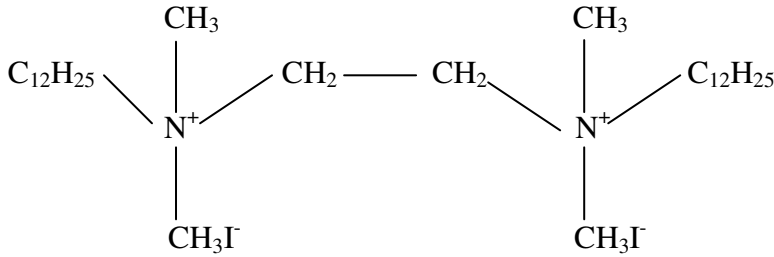
5.2. KİLLERİN ORGANİK MADDELERLE MODİFİKASYONU

5.2.1. Kilin Yıkınması :

50 gr kil alınıp 2 lt lik behere konuldu. Üzerine yeterince su ilave edilip magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Bentonitin içerisindeki kirlilikler dibe çöktü. Üst kısımdaki kil süspansiyonu alınarak kirlilikler uzaklaştırıldı. Bu yıkama işlemi 8 kez tekrarlandı. Yıkama işleminden sonra kil etüvde 110 °C'de 24 saat kurumaya bırakıldı.

5.2.2. Organo-killerin Hazırlanması :

Kil örneği kurutulduktan sonra, üç ayrı kısma ayrılarak, her birinin KDK'sının sırasıyla %40, %80 ve %100'üne karşılık gelen miktarlarda, aşağıda açık formülü verilen organik amin tuzu N,N'-didodesil, N,N'-tetrametiletandiamonyumdiiyod ile muamele edildi.



Bu işlem için kil örneklerinin 10 gramı, uygun derişimdeki amin tuzunun belirli bir hacmi ile birlikte oda sıcaklığında 24 saat mekanik bir çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalanma işlemi sonunda kil örnekleri mavi band süzgeç kağıdından (12,5 cm, Toyo 5A) süzölmüştür. Kil pastası, I testi negatif sonuç verinceye kadar defalarca etanol-su ve ayrıca saf suyla tekrar tekrar yıkınmıştır. I varlığı AgNO₃ ile test edildi. AgI'ün verdiği sarı renk oluşmayana kadar yıkamaya devam edilmiştir. 50 °C de 24 saat kurutulan organo-kil örnekleri, 100 mesh boyutunda öğütölmüştür. Bu yöntemle bentonitin KDK'nin %40 , %80 ve %100'ü oranında amin tuzu kullanılarak üç ayrı yüzdede modifiye-kil (sırasıyla DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100) elde edilmiştir.

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g Bentonit başına kullanılacak} \\ \text{org. Amin tuzu miktarı (g)} \end{array} = [(1 \text{ meg.org.kat.}) \times (\text{kilin KDK'sı} + 5)] \times \frac{\text{org.amin tuzu for.ağ.}}{\text{Org.kat.for.ağ.}}$$

Bentonitin KDK'sı = 61 meg/100 g kil olarak alınır,

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g Bentonit başına kullanılacak} \\ \text{DEDMA miktarı (g)} \end{array} = [(454 \times 10^{-3} / 2) \times (61 + 5) \times 708 / 454 = 23,364 \text{ g ise;}$$

$$\begin{array}{l} 10 \text{ g Bentonit başına kullanılacak} \\ \text{DEDMA miktarı (g)} \end{array} = 23,364 \times 10 / 100 = 2,3364 \text{ g}$$

Bu değer DEDMAB-100 hazırlamak için gerekli DEDMA miktarıdır. DEDMAB-40, DEDMAB-80 için sırasıyla;

$$\begin{array}{l} 10 \text{ g DEDMAB-40 için} \\ \text{kullanılacak DEDMA miktarı} \end{array} = 2.3364 \times 40 / 100 = 0.93456 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l} 10 \text{ g DEDMAB-80 için} \\ \text{kullanılacak DEDMA miktarı} \end{array} = 2.3364 \times 80 / 100 = 1.86912 \text{ g}$$

5.3. BENTONİT'İN XRF ANALİZ SONUÇLARI

Mineral	%
SiO ₂	: 39.62
CaO	: 24.19
Al ₂ O ₃	: 9.57
Fe ₂ O ₃	: 5.15
MgO	: 2.40
MnO	: 1.43
SrO ₂	: 0.884
K ₂ O	: 0.93
TiO ₂	: 0.53
Yanma Kaybı	: 14.00

5.4. TERMOGRAVİMETRİK (TGA, DTG) ANALİZ SONUÇLARI

Termogravimetrik analizler, “*SHIMADZU TGA-50 TERMOGRAVİMETRİK ANALYSER*” marka cihazda yapılmıştır. Kullanılan cihazın teknik özellikleri aşağıda verilmiştir.

Terazi türü : Askılı yatay band (: Taut band)

Sıcaklık aralığı : Orta sıcaklık bölgesi : Oda sıcaklığı – 1000°C

Kullanılan termoçift : Kromel – Alumel

Yüksek sıcaklık bölgesi : Oda sıcaklığı – 1000°C

Kullanılan termoçift : Pt –PtRh (10%)

Örnekleme ağırlığı : (Dara dahil) 1 g

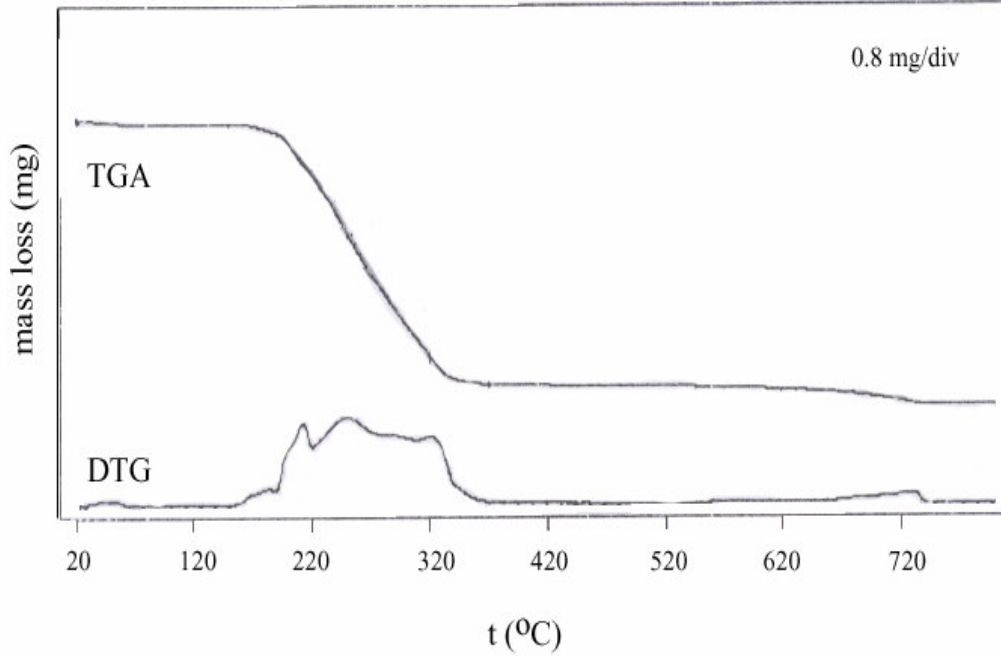
Duyarlık : 0.001 mg

Ağırlık ölçümü : ± 20 mg

5.4.1.N,N'-DİDODESİL-N,N'-TETRAMETİLETANDİAMONYUMDİİYOD (DEDMAI) ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI

Şekil (5.2)'de verilen DEDMAI'nın TGA ve DTG analiz sonuçlarında, 151-367 °C bölgesindeki ağırlık kaybı, DEDMAI'nın bozunmasına karşılık gelen ağırlık kaybını (desorpsiyonu) gösterir. DEDMAI iyonlarının parçalanması ve kısmi desorpsiyonundan sonra geriye kalan karbonlu bileşiklerin meydana getirdiği su ve karbondioksitin ağırlık kaybıdır.

DEDMAI'nın 151-367 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %90,53



Şekil (5.2) DEDMAI'nın TGA ve DTG Analiz Sonuçları

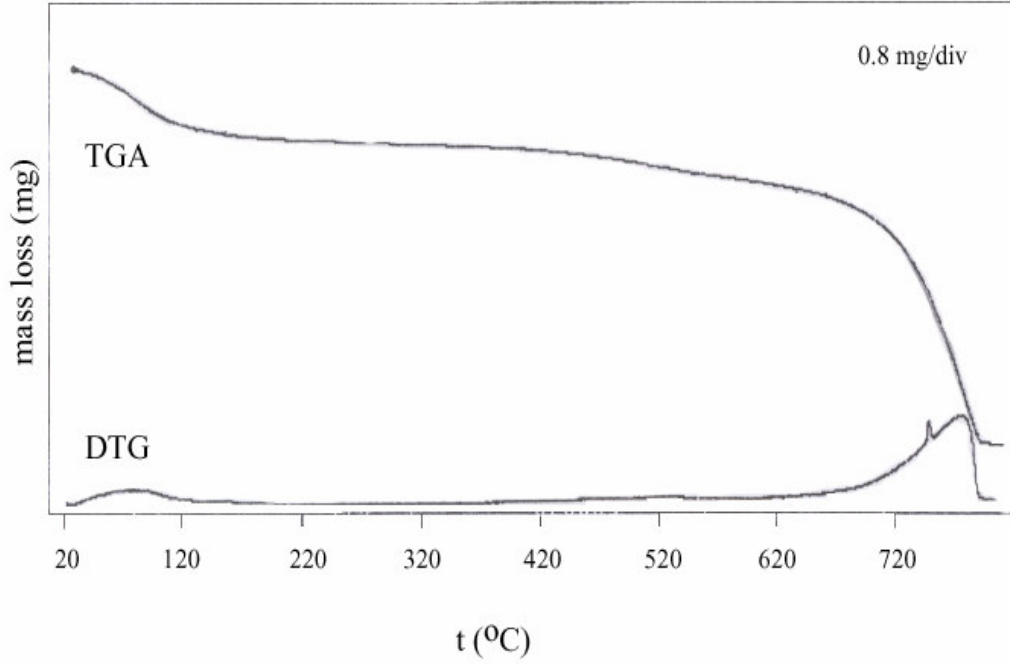
5.4.2. BENTONİT (B) ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI

Ham Bentonit'e ait TGA ve DTG sonuçları Şekil (5.3)'de verilmiştir. 17.9-126.5 °C bölgesindeki ağırlık kaybı, fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonuna karşılık gelen ağırlık kaybını gösterirken, 374.7-700.99 °C bölgesindeki ağırlık kaybı da alümina-silika tabakasının dehidroksilasyonuna ait ağırlık kaybını göstermektedir.

Bentonit'in 17.9-126.5 °C aralığındaki ağırlık kaybı : % 4.132

Bentonit'in 374.7-799 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %20.471

Bentonit'in toplam ağırlık kaybı : %24.603



Şekil (5.3) Bentonitin TGA ve DTG Analiz Sonuçları

5.4.3. DEDMAB-40 ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI

Şekil (5.4)'de verilen DEDMAB-40'a ait TGA ve DTG sonuçlarında 23.6-151.8 °C aralığındaki ağırlık kaybı; fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonuna karşılık gelen ağırlık kaybını, 151.8-367.3 °C aralığındaki ağırlık kaybı; DEDMA'nın parçalanmasına karşılık gelen ağırlık kaybını ve 367.3-799.7 °C aralığındaki ağırlık kaybı da; alümina-silika tabakasının dehidroksilasyonuna ait ağırlık kaybını göstermektedir.

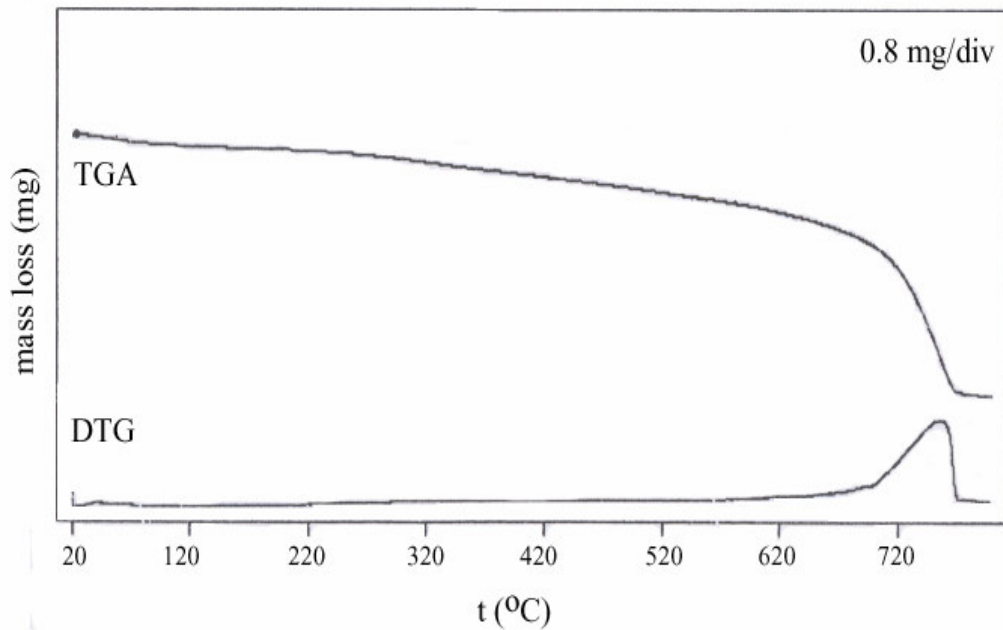
DEDMAB-40'ın kütle kayıpları :

23.6-151.8 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %1.417

151.8-367.3 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %2.308

367.3-799.7 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %23.51

Toplam ağırlık kaybı : %27.235



Şekil (5.4) DEDMAB-40'ın TGA ve DTG Analiz Sonuçları

5.4.4. DEDMAB-80 ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI

Şekil (5.5)'deki DEDMAB-80'nin TGA ve DTG analiz sonuçlarında 19.4-151.8 °C aralığındaki ağırlık kaybı; fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonuna karşılık gelen ağırlık kaybını, 151.8-367.3 °C aralığındaki ağırlık kaybı; DEDMA'nın parçalanmasına karşılık gelen ağırlık kaybını ve 367.3-799.7 °C aralığındaki ağırlık kaybı da; alümina-silika tabakasının dehidroksilasyonuna ait ağırlık kaybını göstermektedir.

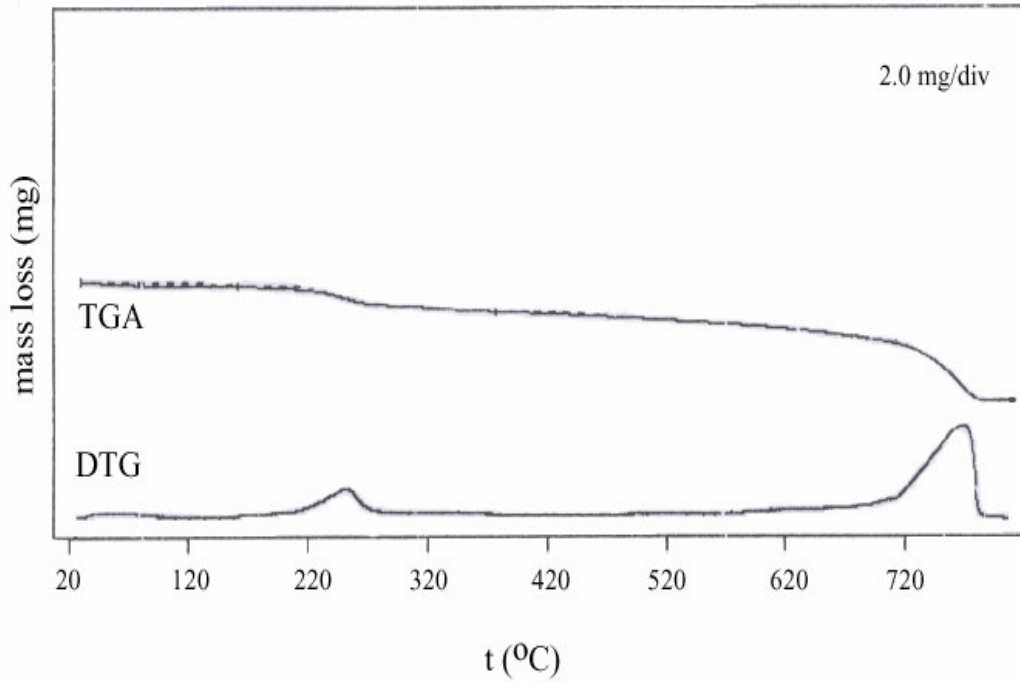
DEDMAB-80'nin kütle kayıpları ;

19.4-151.8 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %1.168

151.8-367.3 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %6.596

367.3-799.7 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %23.65

Toplam ağırlık kaybı : %31.414



Şekil (5.5) DEDMAB-80'nin TGA ve DTG Analiz Sonuçları

5.4.5. DEDMAB-100 ÖRNEĞİNİN TGA VE DTG ANALİZ SONUÇLARI

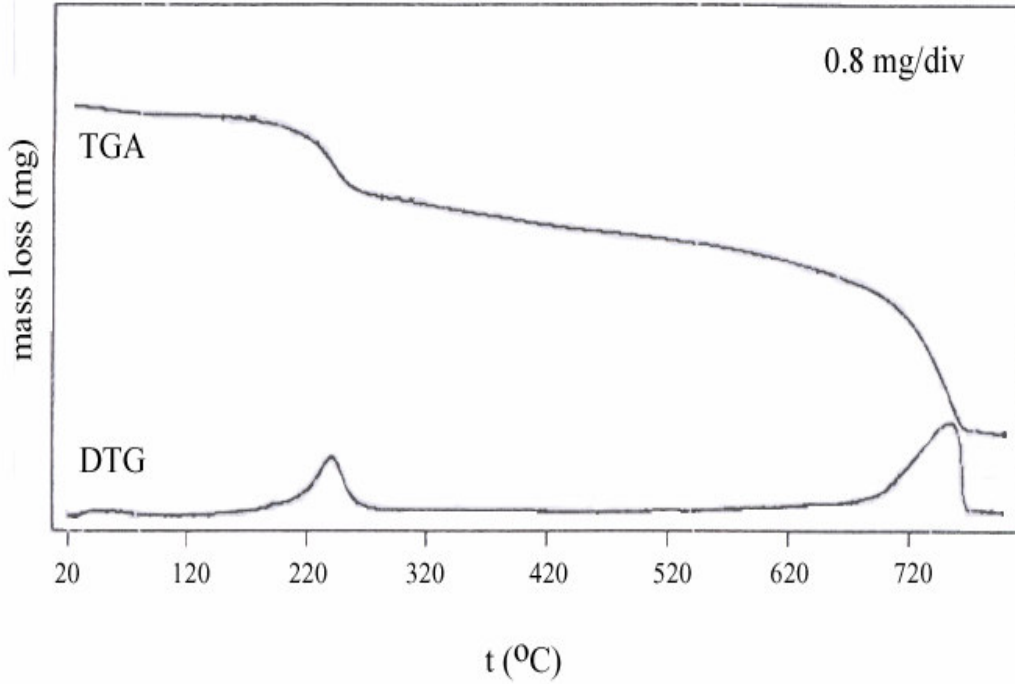
Şekil (5.6)'de ise DEDMAB-100'e ait TGA ve DTG analiz sonuçları verilmiştir. 146.9-281.8 °C aralığındaki ağırlık kaybı; DEDMA'nın parçalanmasına karşılık gelen ağırlık kaybını gösterirken, 281.8-799.9 °C aralığındaki ağırlık kaybı da; alümina-silika tabakasının dehidroksilasyonuna ait ağırlık kaybını göstermektedir.

DEDMAB-100'ün kütle kayıpları

146.9-281.8 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %7.989

281.8-799.9 °C aralığındaki ağırlık kaybı : %23.95

Toplam ağırlık kaybı : %31.939



Şekil (5.6) DEDMAB-100'ün TGA ve DTG Analiz Sonuçları

5.5. AZOT GAZI ADSORPSİYONU İLE YÜZEY ALANI BELİRLENMESİ

Adsorplayıcıların yüzey alanlarının belirlenmesinde standart yöntem olarak sıvı azot sıcaklığında (77 K) azot gazı adsorpsiyonu ölçümleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde "Quantachrome Autosorp-1/C" cihazı ile yaptırılmıştır.

Örnekler, önce 110 °C sıcaklıkta 24 saat 10 ml/dak. N₂ gazı akımı altında bırakılıp daha sonra 77 K de N₂ gazı adsorpsiyonu uygulanmıştır. Veriler, " Chem. Ingenieur Technik, 35(8), 1963, 588 ff " de belirtilen formüller yarımıyla BASIC dilindeki bilgisayar paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

Kil örneklerinin Yüzey Alanları:

Elazığ-Yalavuz Bentoniti (B)	67 m ² /g
DEDMAB-40	25 m ² /g
DEDMAB-80	11 m ² /g
DEDMAB-100	8 m ² /g

5.6. KİLLERİN FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) ANALİZ SONUÇLARI

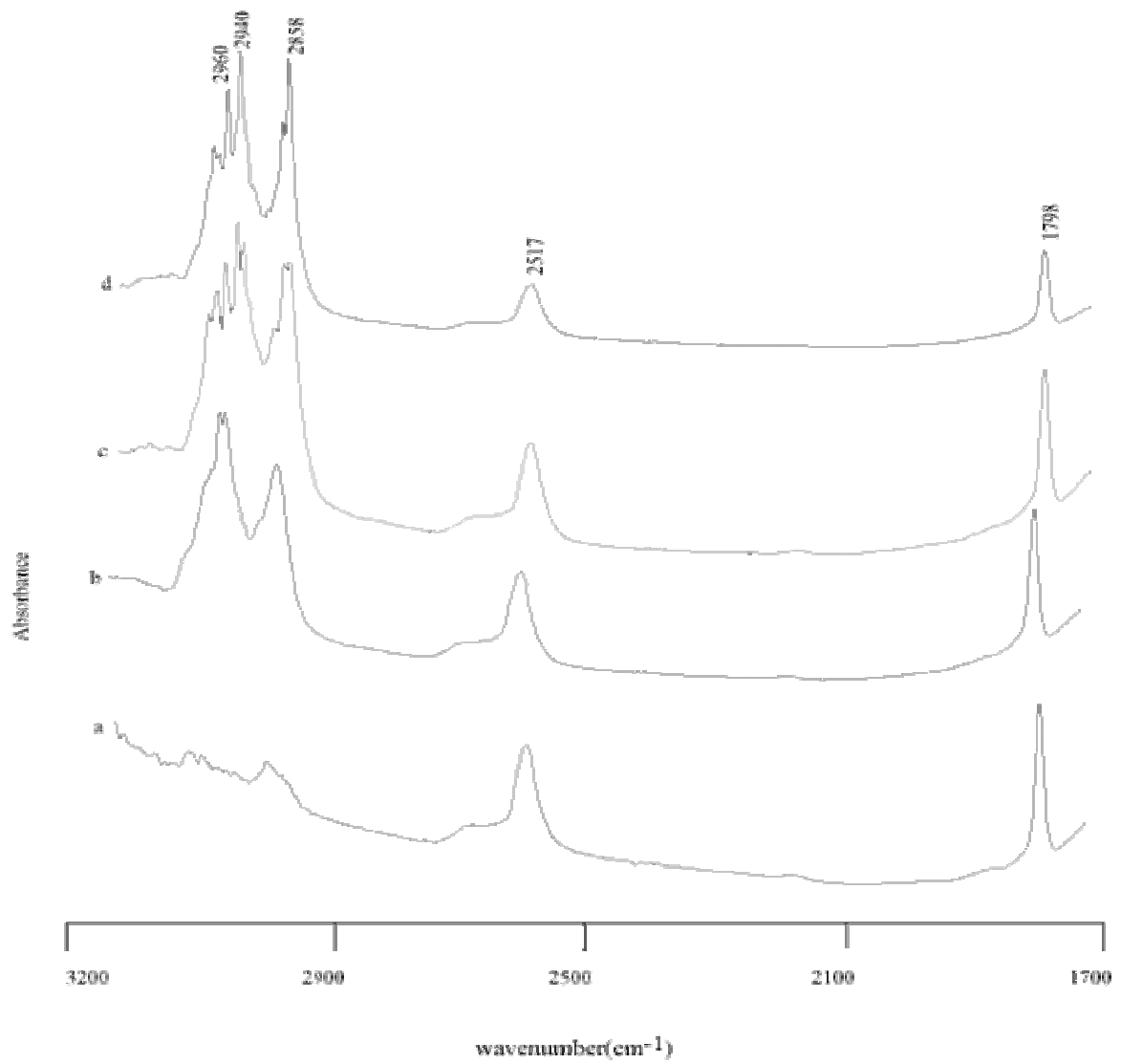
Örneklerin FTIR analizleri, "Mattson-1000 Model FTIR" Spektroskopisinde 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınmıştır.

30 mg lık örnekler öğütülüp vakum altında preslenerek tablet haline getirilmiştir.

5.6.1. HAM VE MODİFİYE BENTONİT ÖRNEKLERİNİN FTIR ANALİZ SONUÇLARI

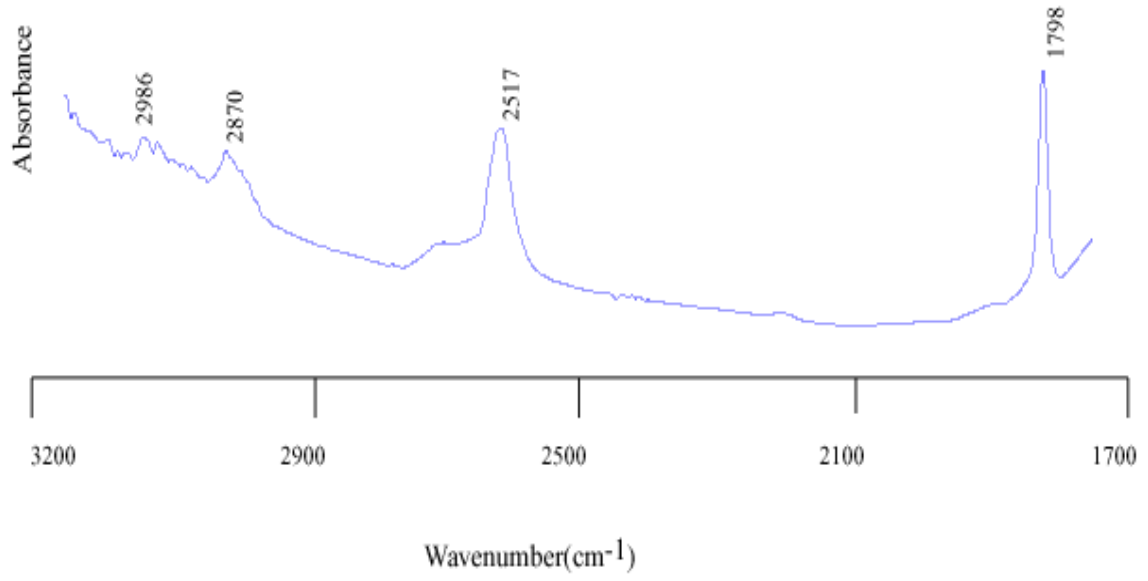
B, DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 örneklerinin FTIR spektrumları toplu halde Şekil (5.7) de verilmiştir. Ayrıca ham bentonit ve DEDMAI'nın FTIR analiz sonuçları sırasıyla Şekil (5.8) ve (5.9)'de verilmiştir.

Spektrumdaki 2960, 2940 ve 2858 cm⁻¹ deki güçlü adsorpsiyon bandları CH₃ ve CH₂ gruplarına tekabül etmektedir. B, DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 örneklerinin spektrumlarının tümünde görülen 2517 ve 1798 cm⁻¹ deki adsorpsiyon bandları ise kalsite aittir.

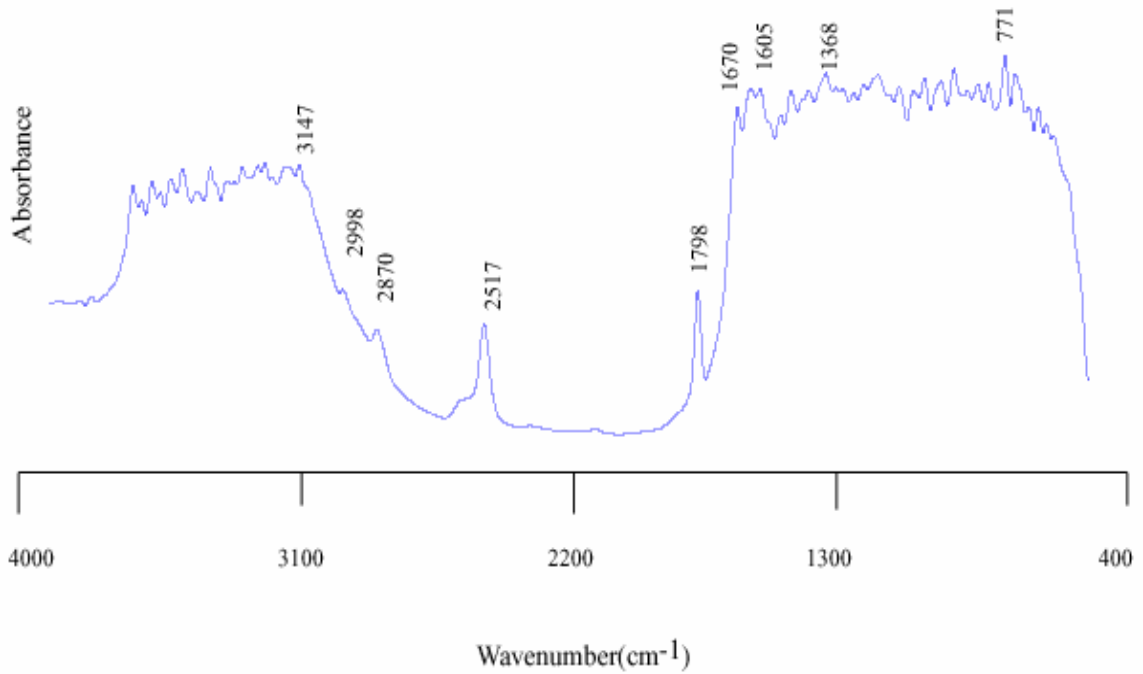


Şekil (5.7) Ham ve modifiye bentonitlerin FTIR Spektrumları

- a) Ham bentonit
- b) DEDMAB-40
- c) DEDMAB-80
- d) DEDMAB-100'ün FTIR spektrumları



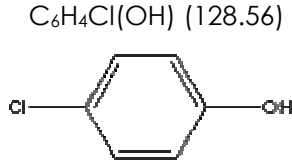
Şekil (5.9) Ham bentonit'in 1700-3200 cm^{-1} FTIR Spektrumu



Şekil (5.8) Ham Bentonit'in 4000-400 cm^{-1} aralığındaki FTIR Spektrumu

5.7. *p*-Kloro-fenol'ÜN SULU ÇÖZELTİDEN KİL ÖRNEKLERİ ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON DENEYLERİ

Çözeltiden adsorpsiyon deneylerinde adsorplanan olarak aşağıda formülü verilen *p*-kloro-fenol kullanılacaktır.



Adsorplayıcılar olarak, Elazığ-Yalavuz Bentonit'inin KDK'nin %40 , %80 ve %100'ü oranında DEDMA kullanılarak daha önce hazırlanan DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 kullanılmıştır.

Deneyler $CaCl_2$ 'lü ortamda yapılacağı için ilk önce 0,01 M $CaCl_2$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 2,22 g $CaCl_2$ alınarak 2 L'ye tamamlanmıştır. Daha sonra 10^{-1} M'lık *p*-kloro-fenol stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için de %98 saflıktaki *p*-kloro-fenol'den 3,276 g alınarak 250 ml 0,01M $CaCl_2$ çözeltisinde çözülmüştür. Bu stok çözeltisi 0,01M $CaCl_2$ ile seyreltilerek 10^{-2} M ve 5×10^{-4} M lık çözeltiler hazırlanmıştır. Derişim belirlemeleri, UV-Spektrofotometrik yöntemle, çözeltilerin $\lambda = 279.8$ nm de absorpsanları “ SHIMADZU UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER ” kullanılarak, ölçülen absorpsanların önceden çizilmiş olan kalibrasyon eğrisine dayalı olarak dönüştürülmesi ile yapılmıştır. Hem kinetik hem de izoterm deneyleri DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100'ün her biri için iki farklı sıcaklıkta ($25^\circ C$ ve $40^\circ C$ de) çalışılmıştır.

Çizelge (5.1)'de 10^{-2} M $CaCl_2$ ortamında *p*-kloro-fenol'un çalışma eğrisi değerleri verilmiştir.

Çizelge (5.1) 10^{-2} M CaCl_2 Ortamında *p*-kloro-fenol'un Çalışma Eğrisi Verileri

No	$C \times 10^4$ (M)	A
1	0,0	0,000
2	1,0	0,150
3	2,0	0,302
4	3,0	0,450
5	4,0	0,596
6	5,0	0,742
7	6,0	0,851
8	7,0	0,986
9	8,0	1,136

5.8. BULGULAR

5.8.1. Kinetik Çalışma :

Deneyin Yapılışı

Kinetik çalışma kesikli yöntemle göre *p*-kloro-fenol'un 5×10^{-4} M lık çözeltisi üzerinden yapılmıştır.

Kinetik çalışmada ilk önce DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100'un her birinden 0,10'er gram tartılarak 10 seri hazırlandı. 0,10 g lık örnekler üzerine 20 mL 5×10^{-4} M lık *p*-kloro-fenol çözeltisi ilave edildi. 10 seri erlen 25 °C ye ayarlanan " BRAUN CERTOMAT-WR MODEL " çalkalayıcıya bırakılarak süre tutuldu. Daha sonra 5., 10., 20., 30., 60., 90., 120., 180., 240. ve 300. dakikalarda birer erlen çalkalayıcıdan çıkarılarak üstteki çözelti bir santrifüj tüpüne aktarıldı. Çözeltinin kilden ayrılması için " ELEKTROMAG M 815/A MODEL " açılabilir tip santrifüj ile santrifüjleme işlemi yapıldı. Üstteki sıvı faz alınarak UV-VIS spektrofotometre ile absorbans değerleri okunup çalışma eğrisi yardımıyla denge derişimleri belirlenmiştir.

Çizelge (5.2)'de 25 °C'deki ve Çizelge (5.3)'de ise 40 °C'deki kinetik çalışması sonucu denge derişimleri görülmektedir.

Çizelge (5.2) 25 °C'deki Kinetik Çalışmada *p*-kloro-fenol'ün Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Denge Derişimleri

Zaman (dak)	$C_d \times 10^4 M$ DEDMAB-40	$C_d \times 10^4 M$ DEDMAB-80	$C_d \times 10^4 M$ DEDMAB-100
5	4,7377	4,4189	4,3010
10	4,4015	4,1763	3,9960
20	4,3989	3,9059	3,4450
30	4,3218	3,8262	3,2821
60	4,2866	3,2440	3,2128
90	4,2387	3,1886	3,0014
120	4,1307	3,1678	3,0811
180	4,1307	3,0986	2,9702
240	4,1307	3,1816	2,7762
300	4,1307	3,0846	2,6930

Çizelge (5.3) 40 °C deki Kinetik Çalışmada *p*-kloro-fenol'ün Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Denge Derişimleri

Zaman (dak)	$C_d \times 10^4 M$ DEDMAB-40	$C_d \times 10^4 M$ DEDMAB-80	$C_d \times 10^4 M$ DEDMAB-100
5	4,4362	4,3114	3,9787
10	4,3183	3,7084	3,4000
20	4,2906	3,5925	3,0603
30	4,2000	3,4450	2,9252
60	4,1867	3,3549	2,8474
90	4,1797	3,2960	2,7380
120	4,0900	3,2787	2,7103
180	4,0900	3,2600	2,6930
240	4,0900	3,2353	2,6930
300	4,0900	3,1851	2,6930

Verilerin Kinetik Hız Denklemlerine Uygulanması :

Kinetik çalışma sonucu elde edilen adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hız denklemlerine uygulanarak hangisine uyduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara denklem (1.24) ve (1.28)'de verilen Lagergren'nin birinci ve Ho'nun ikinci derece adsorpsiyon hız denklemleri uygulanmıştır.

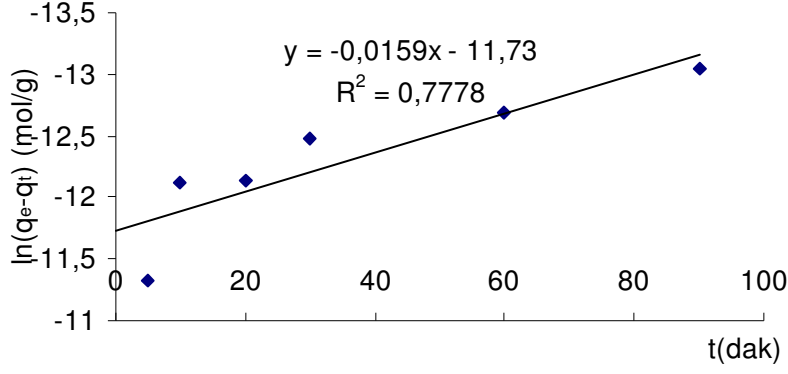
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{ad} \cdot t$$

$$(t/q_t) = (1/kq_e^2) + (1/q_e) t$$

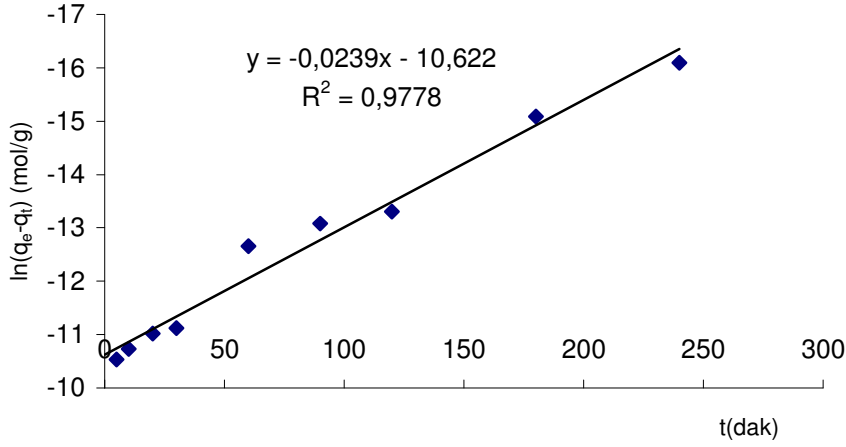
Burada, q_t , t anında adsorplanan madde miktarı; q_e , dengede adsorplanan madde miktarı; K_{ads} ; birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti; k, ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini gösterir. q_e , q_t 'nin maksimum değerini ifade ederken, q_t ise aşağıdaki eşitlikle bulunur.

$$q_t = [(C_o - C_d)/m] \cdot V \cdot 10^{-3}$$

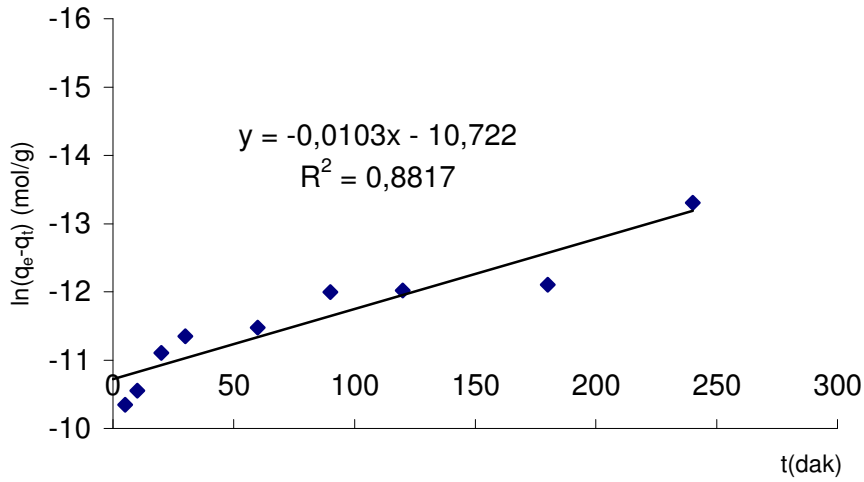
Buna göre, daha önce kil örnekleri için elde edilmiş olan adsorpsiyon verileri, denklem (1.24) ve (1.28) de uygulanarak t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğe geçirilerek Şekil (5.10), (5.11), (5.12), (5.13), (5.14)ve (5.15) elde edilmiş, t'ye karşı t/q_t grafiğe geçirilerek Şekil (5.16), (5.17), (5.18), (5.19), (5.20) ve (5.21) elde edilmiştir. Denklem (1.24)'in eğiminden birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (K_{1ads}) ve denklem (1.28)'in eğim ve kaymasından ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (K_{2ads}) hesaplanmıştır. Bu katsayılar Çizelge (5.4) de verilmiştir.



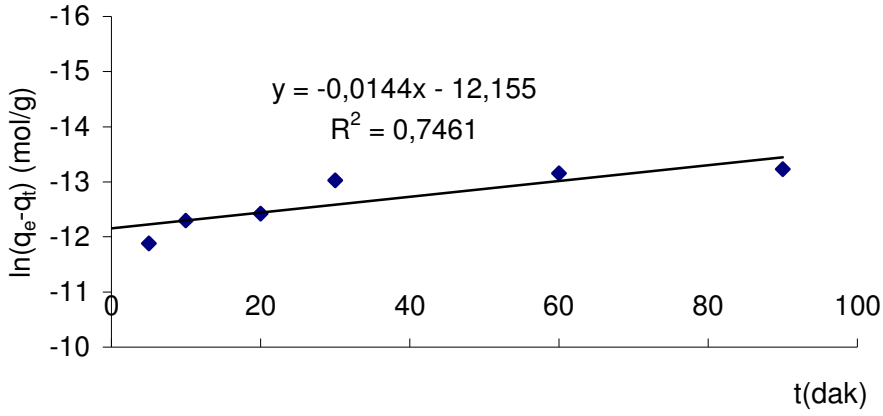
Şekil (5.10) 25 °C’de DEDMAB-40 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun birinci derece adsorpsiyon hız grafiği



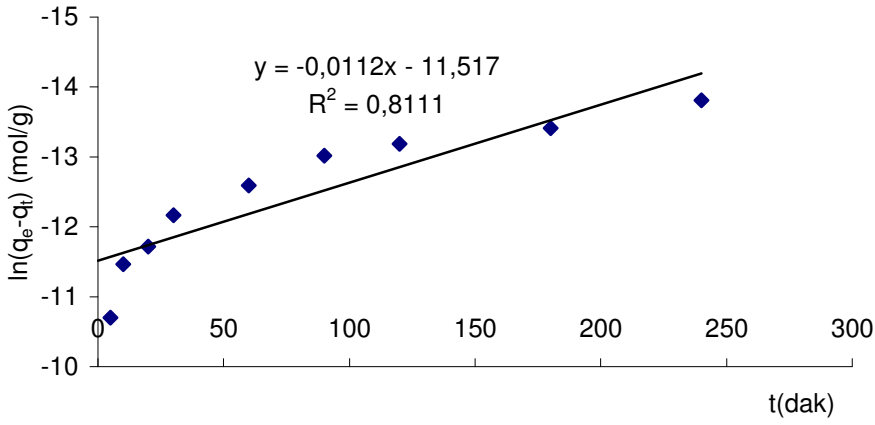
Şekil (5.11) 25 °C’de DEDMAB-80 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun birinci derece adsorpsiyon hız grafiği



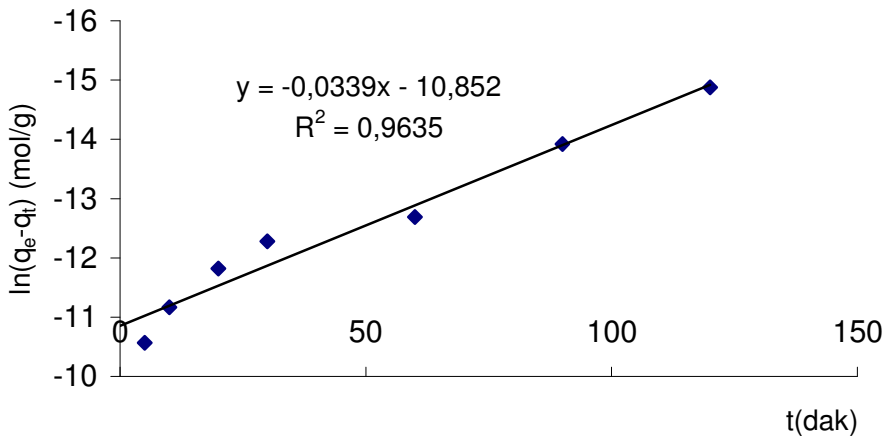
Şekil (5.12) 25 °C de DEDMAB-100 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun birinci derece adsorpsiyon hız grafiği



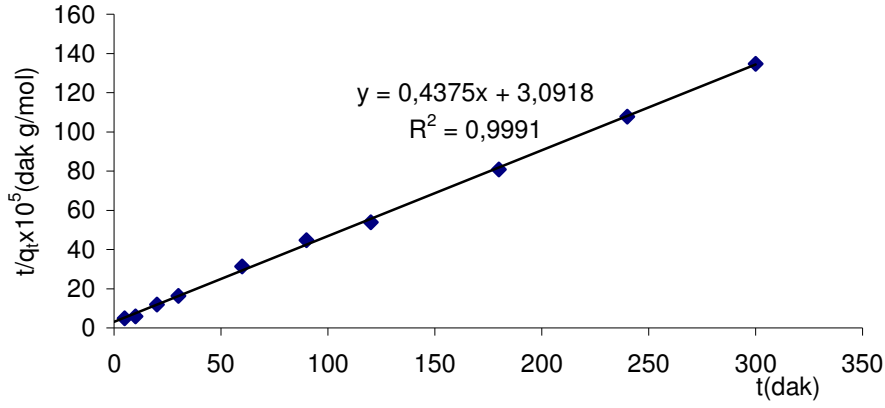
Şekil (5.13) 40 °C de DEDMAB-40 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun birinci derece adsorpsiyon hız grafiği



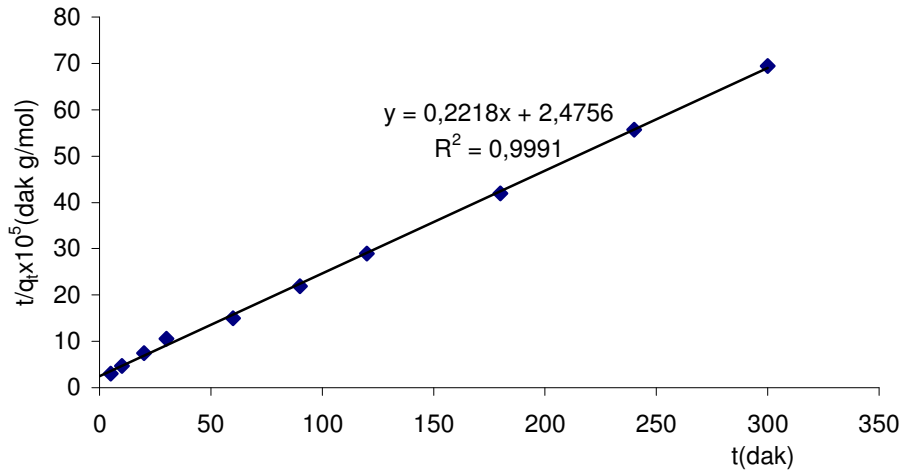
Şekil (5.14) 40 °C de DEDMAB-80 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun birinci derece adsorpsiyon hız grafiği



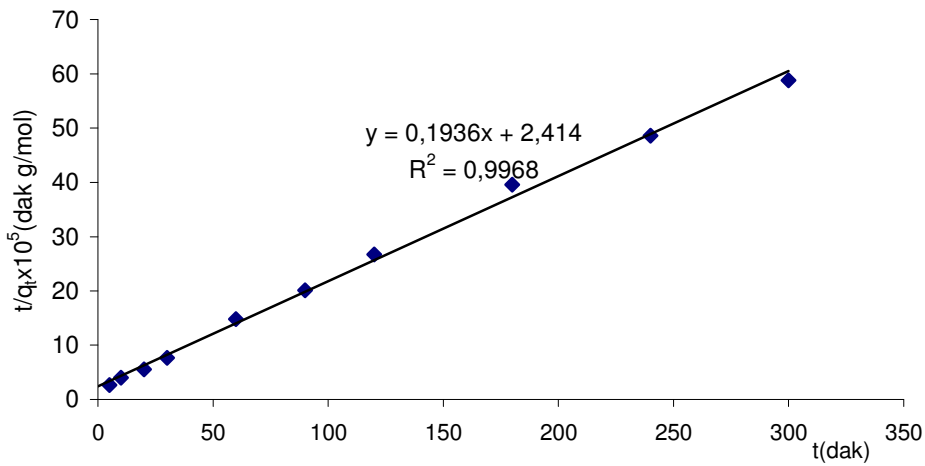
Şekil (5.15) 40 °C de DEDMAB-100 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun birinci derece adsorpsiyon hız grafiği



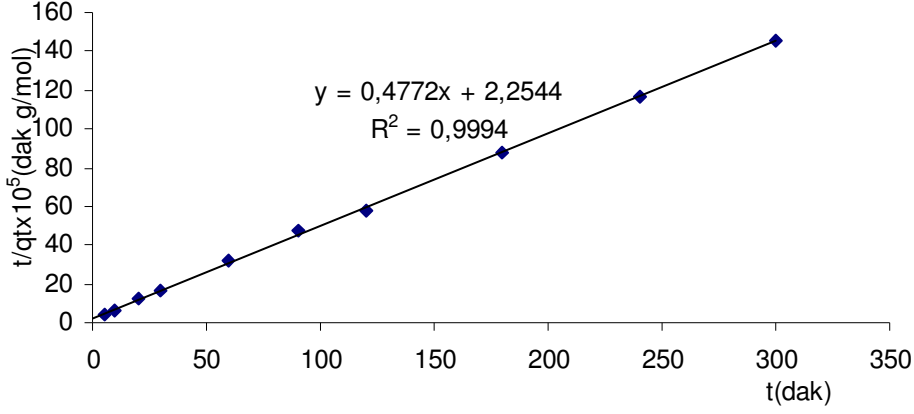
Şekil (5.16) 25 °C de DEDMAB-40 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun ikinci derece adsorpsiyon hız grafiği



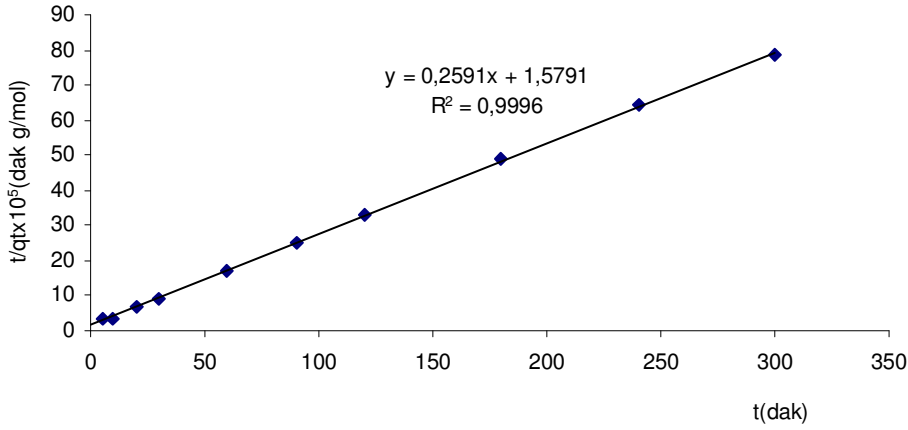
Şekil (5.17) 25 °C de DEDMAB-80 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun ikinci derece adsorpsiyon hız grafiği



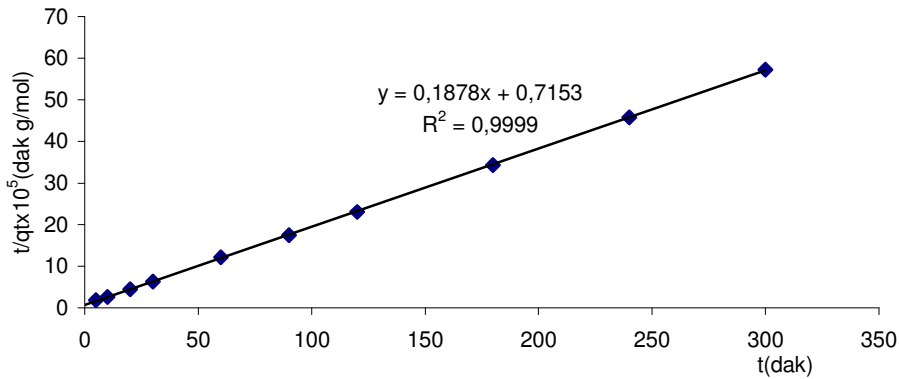
Şekil (5.18) 25 °C de DEDMAB-100 üzerine sulu çözülden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun ikinci derece adsorpsiyon hız grafiği



Şekil (5.19) 40 °C de DEDMAB-40 üzerine sulu çözeltilerden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun ikinci derece adsorpsiyon hız grafiği



Şekil (5.20) 40 °C de DEDMAB-80 üzerine sulu çözeltilerden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun ikinci derece adsorpsiyon hız grafiği



Şekil (5.21) 40 °C de DEDMAB-100 üzerine sulu çözeltilerden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun ikinci derece adsorpsiyon hız grafiği

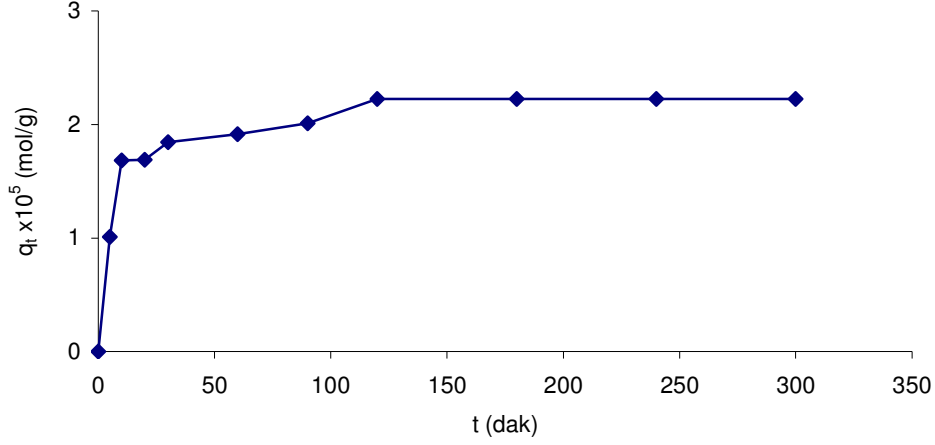
Çizelge (5.4) Farklı Sıcaklıklarda *p*-kloro-fenol Adsorpsiyonu için Birinci ve İkinci Derece Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	Adsorplayıcı	Birinci derece kinetik model			İkinci derece kinetik model		
		K_{1ads} ($\mu\text{mol/g dak}$)	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	R^2	K_{2ads} ($1/\text{dak } \mu\text{mol}$)	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	R^2
25	DEDMAB-40	1.59×10^{-4}	8.048	0.778	6.19×10^{-4}	22.86	0.999
	DEDMAB-80	2.39×10^{-4}	24.37	0.978	1.99×10^{-4}	45.09	0.999
	DEDMAB-100	1.03×10^{-4}	22.05	0.882	1.55×10^{-4}	51.65	0.997
40	DEDMAB-40	1.44×10^{-4}	5.262	0.746	7.36×10^{-4}	20.96	0.999
	DEDMAB-80	1.12×10^{-4}	99.59	0.811	4.25×10^{-4}	38.59	0.999
	DEDMAB-100	3.39×10^{-4}	19.37	0.963	4.93×10^{-4}	53.25	0.999

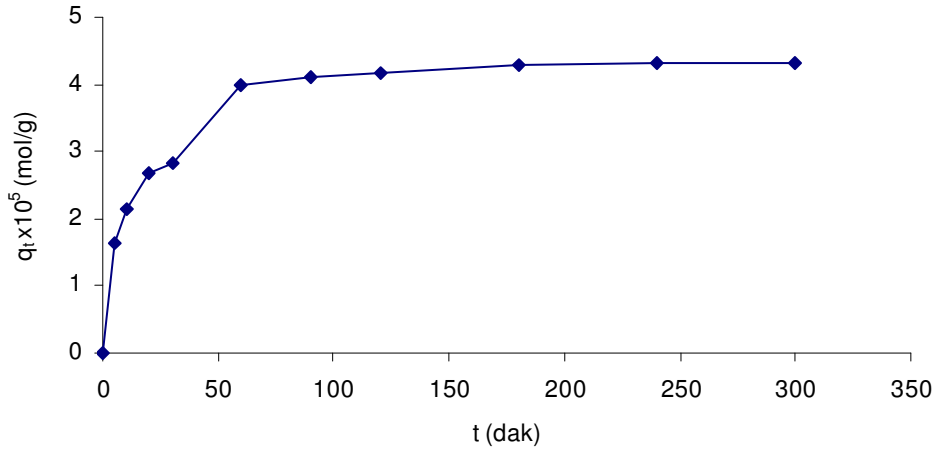
Kinetik Denge Grafikleri :

Kinetik çalışmada elde edilen verilerden zamana (t) karşı t anında kilin gram başına çözüldüden adsorpladığı madde miktarları (q_t) grafiğe geçirilerek dengeye gelme durumları incelenmiştir.

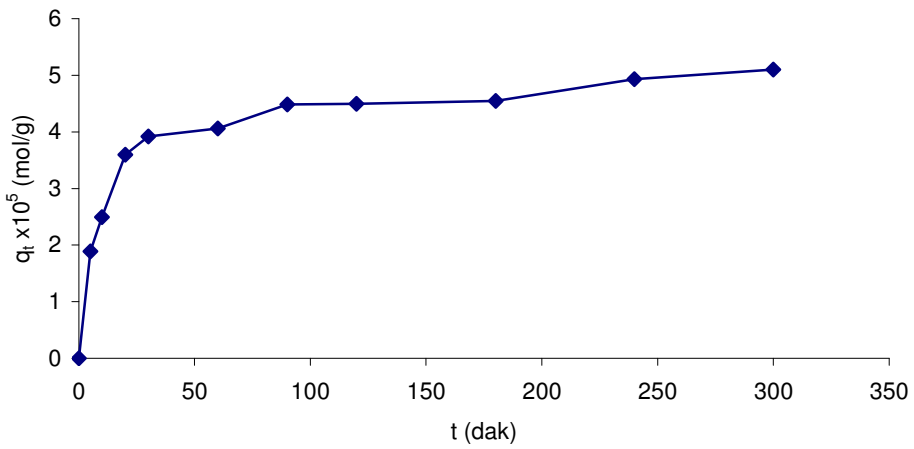
Şekil (5.22), (5.23) ve (5.24)'de sırasıyla 25 °C'de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 üzerindeki kinetik denge grafikleri ve Şekil (5.25), (5.26) ve (5.27)'de sırasıyla 40 °C'de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 üzerindeki kinetik denge grafikleri görülmektedir.



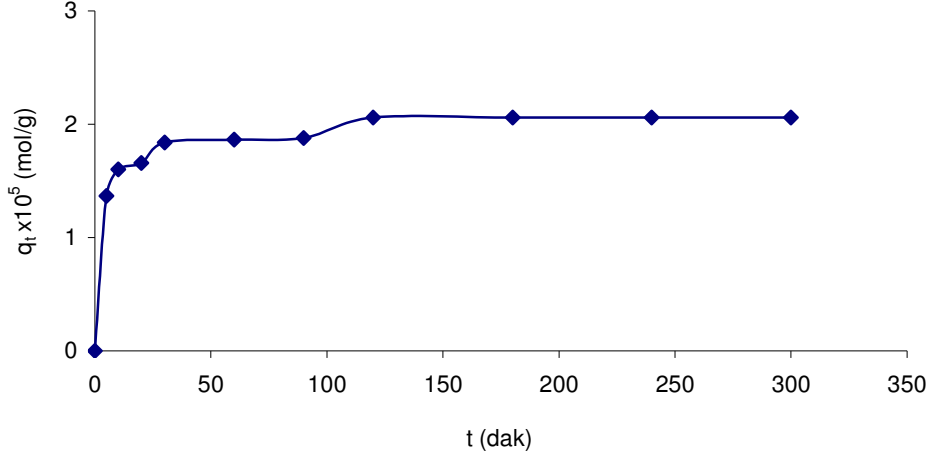
Şekil (5.22) 25 °C de DEDMAB-40 üzerine sulu çözeltiden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun kinetik denge grafiği



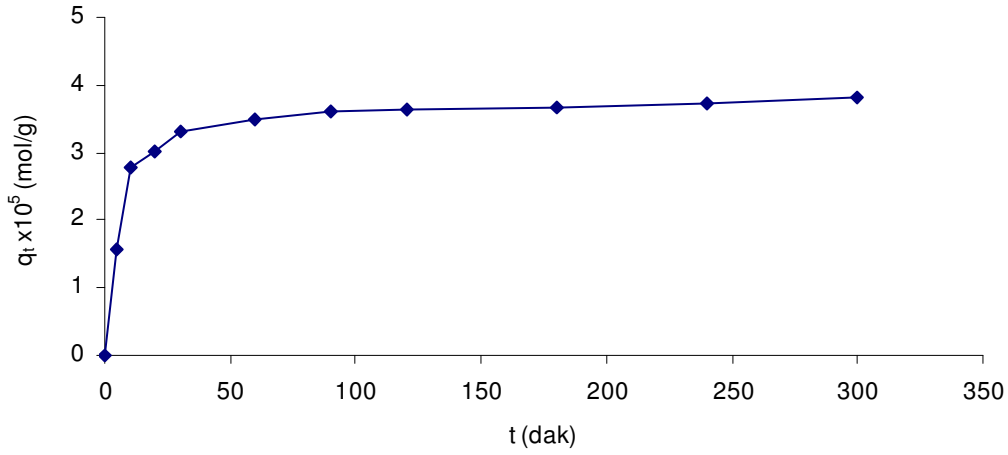
Şekil (5.23) 25 °C de DEDMAB-80 üzerine sulu çözeltiden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun kinetik denge grafiği



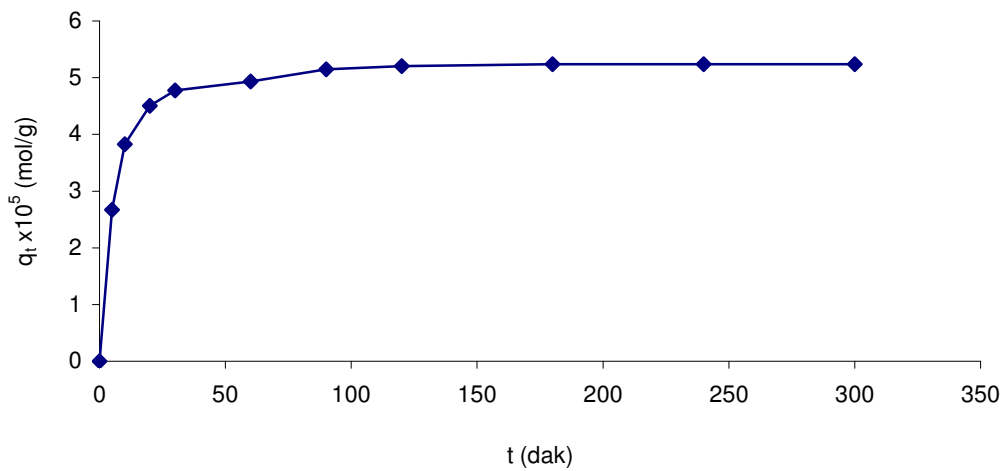
Şekil (5.24) 25 °C de DEDMAB-100 üzerine sulu çözeltiden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun kinetik denge grafiği



Şekil (5.25) 40 °C de DEDMAB-40 üzerine sulu çözeltiden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun kinetik denge grafiği



Şekil (5.26) 40 °C de DEDMAB-80 üzerine sulu çözeltiden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun kinetik denge grafiği



Şekil (5.27) 40 °C de DEDMAB-100 üzerine sulu çözeltiden *p*-kloro-fenol adsorpsiyonunun kinetik denge grafiği

5.8.2. İzoterm Çalışması :

Deneyin Yapılışı : İlk önce 10^{-2} M CaCl_2 ortamında 10^{-2} M stok *p*-kloro-fenol'un 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} , 5×10^{-4} , 6×10^{-4} , 7×10^{-4} , 8×10^{-4} ve 10^{-3} M lık çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 örneklerinin her birinden 0,10 g lık 9 tartım alınıp erlenlere bırakıldı. Her bir erlene hazırlanan 9 ayrı derişimin birinden 20 mL çözelti eklenerek 25°C de 140 devir/dak'ya ayarlanan çalkalayıcıya bırakılmıştır. Çalkama süresi 24 saat olarak alınmıştır. Çalkalama süresi bittikten sonra çözeltilerin, kilden ayrılması için santrifüjleme işlemi yapılmıştır. Üstteki sıvı fazlar alınarak UV-VIS spektrofotometre ile absorbans değerleri okunup çalışma eğrisi yardımıyla denge derişimleri belirlenmiştir. Aynı işlemler, 40°C için de yapılmıştır.

Bulunan denge derişimleri üzerinden her sıcaklık ve her kil örneği için adsorplananın derişimi (C_a) ve kilin gram başına çözeltilen adsorpladığı madde miktarı (x/m) hesaplanarak çizelgeye geçirilmiştir. C_a ve x/m aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$C_a = C_o - C_d$$

$$x/m = (C_o - C_d)/m \cdot V \cdot 10^{-3}$$

Burada, C_o , *p*-kloro-fenol'ün başlangıç derişimini; C_d , denge derişimini; m, gram cinsinden kil miktarını ve V, mL cinsinden çözeltinin hacmini gösterir.

Çizelge (5.5), (5.6) ve (5.7)'de 25°C 'deki ve Çizelge (5.8), (5.9) ve (5.10)'da ise 40°C 'deki izoterm çalışmaları sonucu başlangıç derişimleri, denge derişimleri, adsorplananın derişimleri ve kilin gram başına çözeltilen adsorpladığı madde miktarları görülmektedir.

Çizelge (5.5) 25 °C'de DEDMAB-40 üzerine Çözeltiden *p*-kloro-fenol Adsorpsiyon Verileri

No	$C_o \times 10$ (mmol/L)	$C_d \times 10$ (mmol/L)	$C_a \times 10$ (mmol/L)	$(x/m) \times 10^2$ (mmol/g)
1	0,9429	0,7904	0,1525	0,3050
2	1,9895	1,5667	0,4228	0,8456
3	3,0430	2,2979	0,7451	1,4902
4	4,1035	3,0188	1,0847	2,1694
5	5,1397	3,8297	1,3100	2,6200
6	6,0685	4,6961	1,3724	2,7448
7	7,0770	5,5140	1,5630	3,1260
8	8,0924	6,4081	1,6843	3,3686
10	10,123	7,9988	2,1242	4,2484

Çizelge (5.6) 25 °C de DEDMAB-80 üzerine Çözeltiden *p*-kloro-fenol Adsorpsiyon Verileri

No	$C_o \times 10$ (mmol/L)	$C_d \times 10$ (mmol/L)	$C_a \times 10$ (mmol/L)	$(x/m) \times 10^2$ (mmol/g)
1	0,9429	0,5235	0,4194	0,8388
2	1,9895	1,2097	0,7798	1,5596
3	3,0430	1,8162	1,2268	2,4536
4	4,1035	2,3672	1,7363	3,4726
5	5,1397	3,0188	2,1209	4,2418
6	6,0685	3,6703	2,3982	4,7964
7	7,0770	4,2629	2,8141	5,6282
8	8,0924	5,0981	2,9943	5,9886
10	10,123	6,3492	3,7738	7,5476

Çizelge (5.7) 25 °C de DEDMAB-100 üzerine Çözültiden *p*-kloro-fenol Adsorpsiyon Verileri

No	$C_0 \times 10$ (mmol/L)	$C_d \times 10$ (mmol/L)	$C_a \times 10$ (mmol/L)	$(x/m) \times 10^2$ (mmol/g)
1	0,9429	0,4507	0,4922	0,9844
2	1,9895	0,9532	1,0293	2,0586
3	3,0430	1,4532	1,5898	3,1796
4	4,1035	2,0033	2,1002	4,2004
5	5,1397	2,5509	2,5888	5,1776
6	6,0685	3,2267	2,8418	5,6836
7	7,0770	3,6044	3,4726	6,9452
8	8,0924	4,2525	3,8399	7,6798
10	10,123	5,4481	4,6749	9,3498

Çizelge (5.8) 40 °C de DEDMAB-40 üzerine Çözültiden *p*-kloro-fenol Adsorpsiyon Verileri

No	$C_0 \times 10$ (mmol/L)	$C_d \times 10$ (mmol/L)	$C_a \times 10$ (mmol/L)	$(x/m) \times 10^2$ (mmol/g)
1	1,1543	0,9567	0,1976	0,3952
2	2,1905	1,6949	0,4956	0,9912
3	3,2232	2,4885	0,7347	1,4694
4	4,2802	3,2891	0,9911	1,9822
5	5,3060	4,1693	1,1367	2,2734
6	6,3423	4,9318	1,4105	2,8210
7	7,4374	5,8605	1,5769	3,1538
8	8,4355	6,6853	1,7502	3,5004
10	10,418	8,3185	2,0995	4,1990

Çizelge (5.9) 40 °C de DEDMAB-80 üzerine Çözültiden *p*-kloro-fenol Adsorpsiyon Verileri

No	C _o x10 (mmol/L)	C _d x10 (mmol/L)	C _a x10 (mmol/L)	(x/m)x10 ² (mmol/g)
1	1,1543	0,6552	0,4991	0,9982
2	2,1905	1,2617	1,9288	1,8576
3	3,2232	1,8578	1,3654	2,7308
4	4,2802	2,4989	1,7813	3,5626
5	5,3060	3,1851	2,1209	4,2418
6	6,3423	3,8332	2,5091	5,0182
7	7,4374	4,5367	2,9007	5,8014
8	8,4355	5,2125	3,2230	6,4460
10	10,418	6,6056	3,8124	7,6248

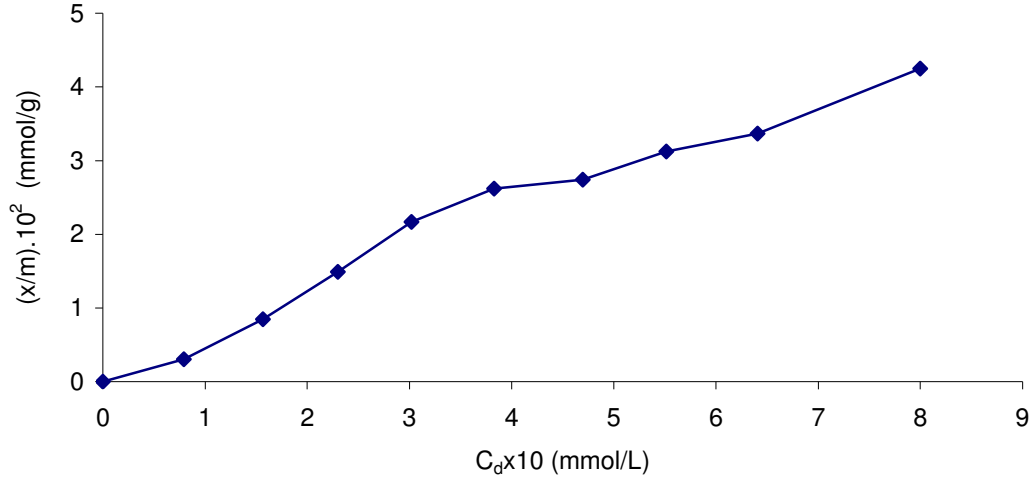
Çizelge(5.10)40 °C de DEDMAB-100 üzerine Çözültiden *p*-kloro-fenol Adsorpsiyon Verileri

No	C _o x10 (mmol/L)	C _d x10 (mmol/L)	C _a x10 (mmol/L)	(x/m)x10 ² (mmol/g)
1	1,1543	0,5755	0,5788	1,1576
2	2,1905	1,0572	1,1333	2,2666
3	3,2232	1,6256	1,5976	3,1952
4	4,2802	2,1315	2,1487	4,2974
5	5,3060	2,7172	2,5888	5,1776
6	6,3423	3,2960	3,0463	6,0926
7	7,4374	3,9233	3,5141	7,0282
8	8,4355	4,5921	3,8434	7,6868
10	10,418	5,8432	4,5738	9,1496

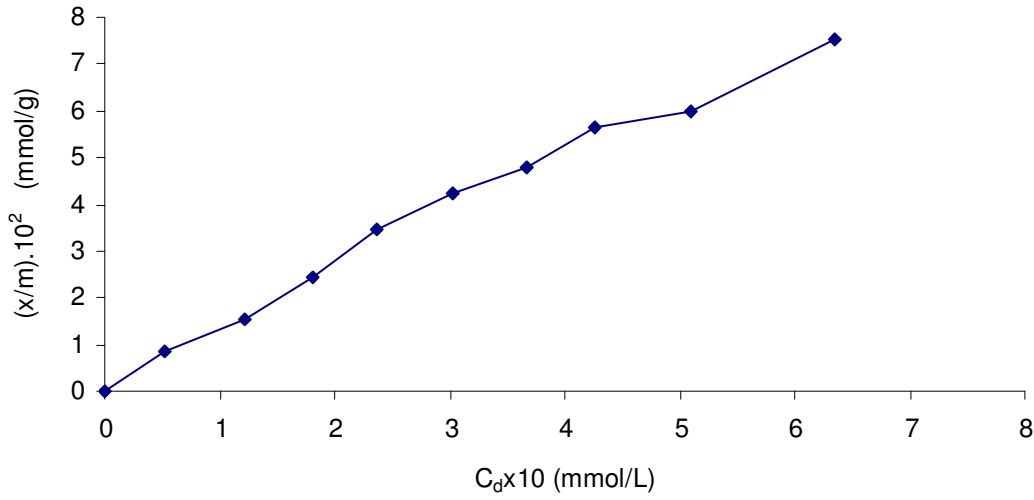
Adsorpsiyon İzotermleri :

İzoterm çalışmasında elde edilen verilerden denge derişimlerine (C_d) karşı kilin gram başına çözülden adsorpladığı madde miktarları (x/m) grafiğe geçirilerek dengeye gelme durumları incelenmiştir.

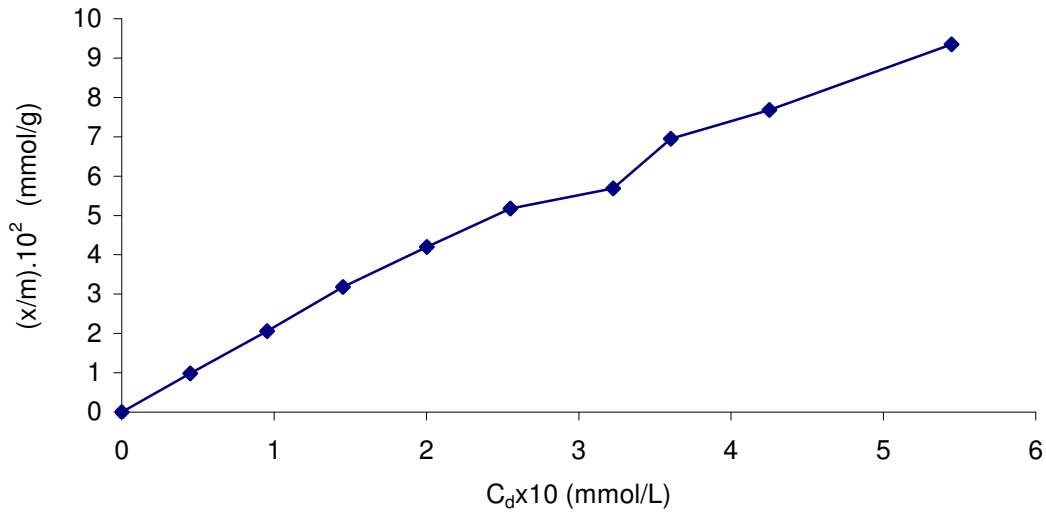
Şekil (5.28), (5.29) ve (5.30) de sırasıyla 25 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 üzerindeki izoterm denge grafikleri ve Şekil (5.31), (5.32) ve (5.33)'de sırasıyla 40 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 üzerindeki izoterm denge grafikleri görölmektedir.



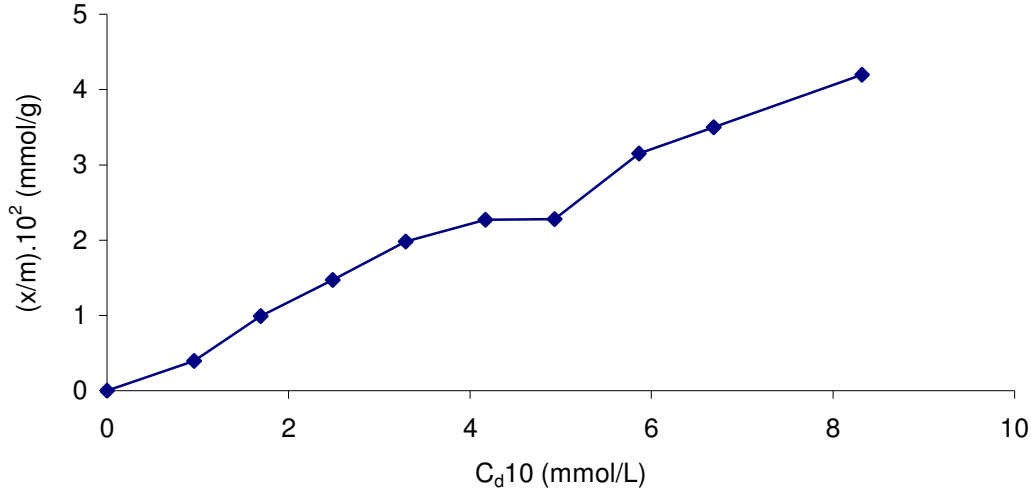
Şekil (5.28) 25 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40 üzerine Adsorpsiyon İzotermi



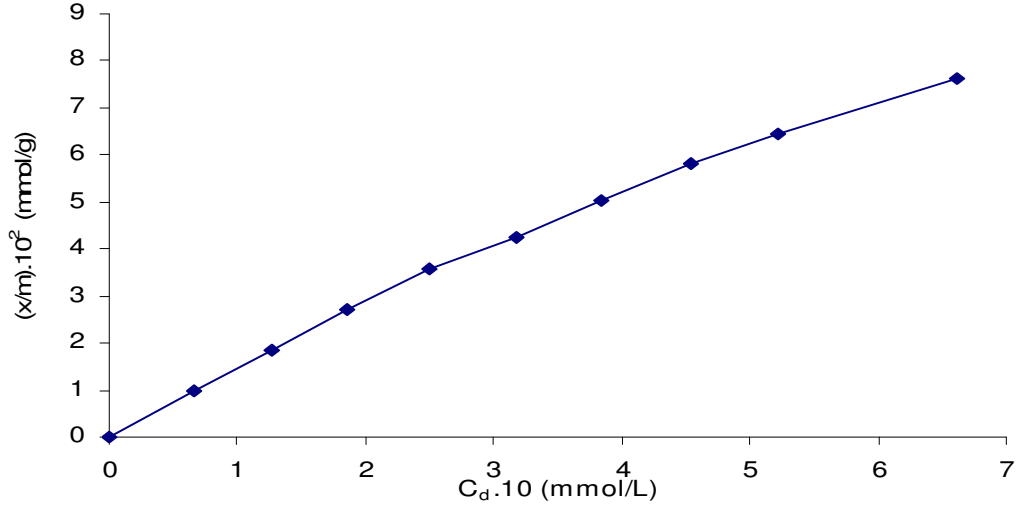
Şekil (5.29) 25 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-80 üzerine Adsorpsiyon İzotermi



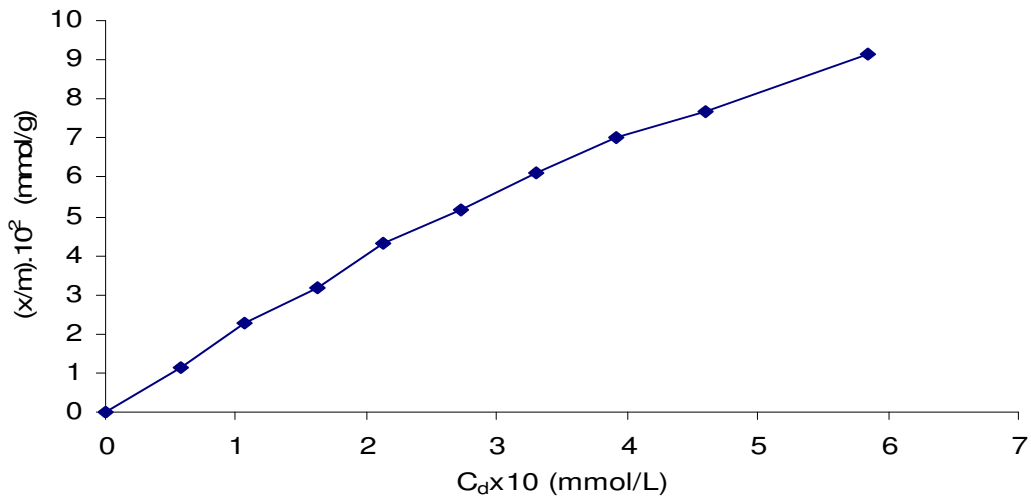
Şekil (5.30) 25 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-100 üzerine Adsorpsiyon İzotermi



Şekil (5.31) 40 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40 üzerine Adsorpsiyon İzotermini



Şekil (5.32) 40 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-80 üzerine Adsorpsiyon İzotermini



Şekil (5.33) 40 °C de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-100 üzerine Adsorpsiyon İzotermini

5.9. ADSORPSİYON VERİLERİNİN LANGMUIR, FREUNDLICH VE DUBININ-RADUSHKEVICH ADSORPSİYON DENKLEMLERİNE UYGULANMASI

Adsorpsiyon verileri, aşağıda lineerleştirilmiş olan denklem (1.13), (1.6) ve (1.22)'de verilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich denklemlerine uygunluk açısından değerlendirilebilir.

Bu denklemler;

$$C_D/C_s = 1/C_m \cdot L + 1/C_m \cdot C_D \quad \text{Lineer Langmuir Adsorpsiyon denklemi}$$

$$\log C_s = \log k_f + n_f \cdot \log C_D \quad \text{Lineer Freundlich Adsorpsiyon denklemi}$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Lineer Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon denklemi}$$

şeklindedir.

Burada, C_s ve C_D sırasıyla çözünenin adsorplanan miktarı ve denge derişimini; C_m , L , k_f ve n_f ise adsorbat/adsorplayıcı sistemine özgü karakteristik parametreleri göstermektedir. C_m değeri, adsorplayıcı yüzeyince adsorplanabilecek maksimum miktarı temsil etmektedir. Bu aynı zamanda, bağıl adsorpsiyon kapasitesinin ölçütü olarak da belirtilmektedir. L bir sabit olup, çözüneni adsorplayıcı yüzeyin taşıyan bağ kuvvetleri ile ilişkilidir (47). k_f ve n_f sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti olarak bilinir (48). k_f , C_D 'nin 1 olduğu zaman C_s 'nin değeri, olduğundan bağıl adsorpsiyon kapasitesinin ölçütü olarak düşünülebilir(49). C_s , daha önce vermiş olduğumuz x/m değerlerine karşılık gelmektedir ve genellikle $\mu\text{mol/g}$ olarak verilmektedir. (1.22) eşitliğinde q_e dengedeki adsorplanan madde miktarını, β adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabiti, q_m teorik doyma kapasitesi, ε $R\text{Texp}(1/c_e)$ ' e eşit olan Polonyi potansiyelini gösterir. q_e daha önce bahsedilen x/m değerine karşılık gelir ve burada mol/g olarak alınmıştır.

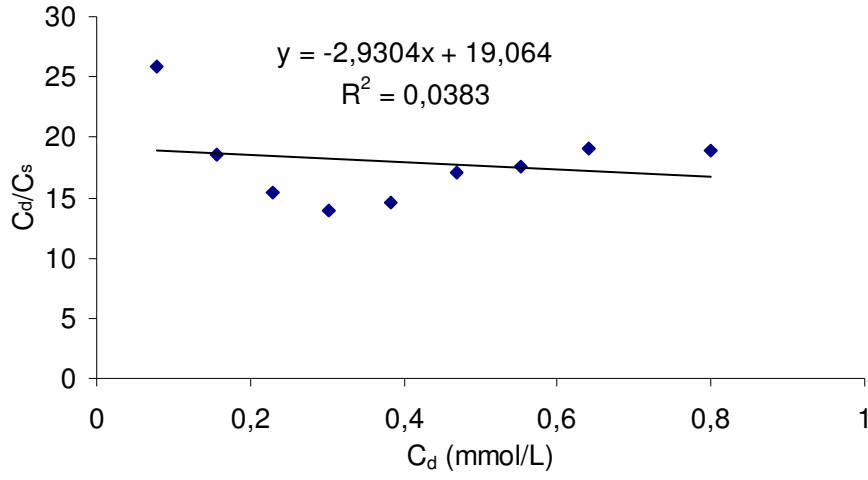
Daha önce kil örnekleri için elde edilmiş olan adsorpsiyon verileri, denklem (1.13), (1.6) ve (1.22)'ye uygulanarak C_D 'ye karşı C_D/C_s , $\log C_D$ 'ye karşı $\log C_s$ ve ϵ' 'ye karşı $\ln q_e$ grafikleri çizilmiştir.

Şekil (5.34), (5.35), (5.36), (5.37), (5.38) ve (5.39)'de sırasıyla 25 ve 40 °C'de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Şekil (5.40), (5.41), (5.42), (5.43), (5.44) ve (5.45)'de sırasıyla 25 ve 40 °C'de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Şekil (5.46), (5.47), (5.48), (5.49), (5.50) ve (5.51)'de ise sırasıyla 25 °C ve 40 °C'de *p*-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu şekillerden, denklem (1.13), (1.6) ve (1.22)'e göre belirlenmiş olan eğim ve kayma değerlerinden C_m , L , k_f , n_f , q_m , β ve tüm grafikler için korelasyon katsayıları (R) çizelge (5.11) ve (5.12)'de toplu olarak görülmektedir.

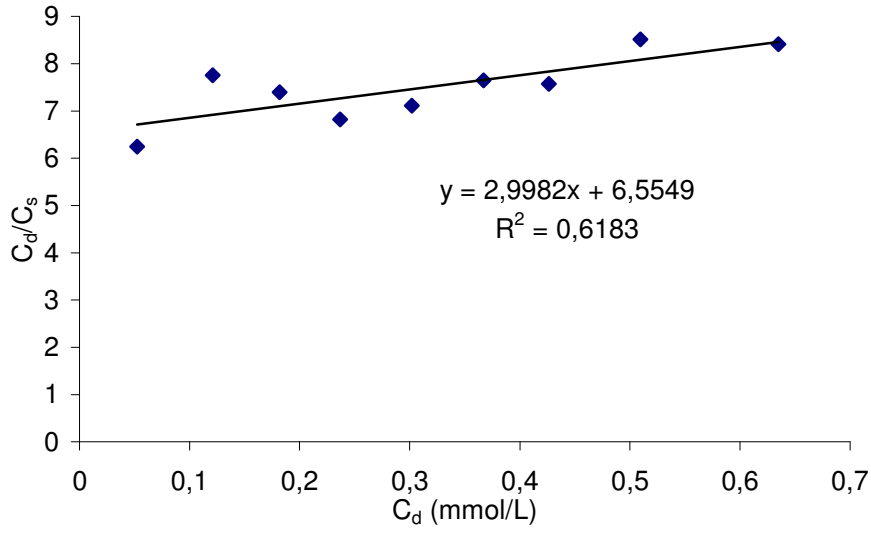
Ayrıca Dubinin-Radushkevich denkleminde bulunan β değerleri yerine yazılarak aşağıdaki eşitlikten adsorpsiyon serbest enerjileri hesaplanarak Çizelge (5.11) ve (5.12)'ye eklenmiştir.

$$E = (-2.\beta)^{-1/2}$$

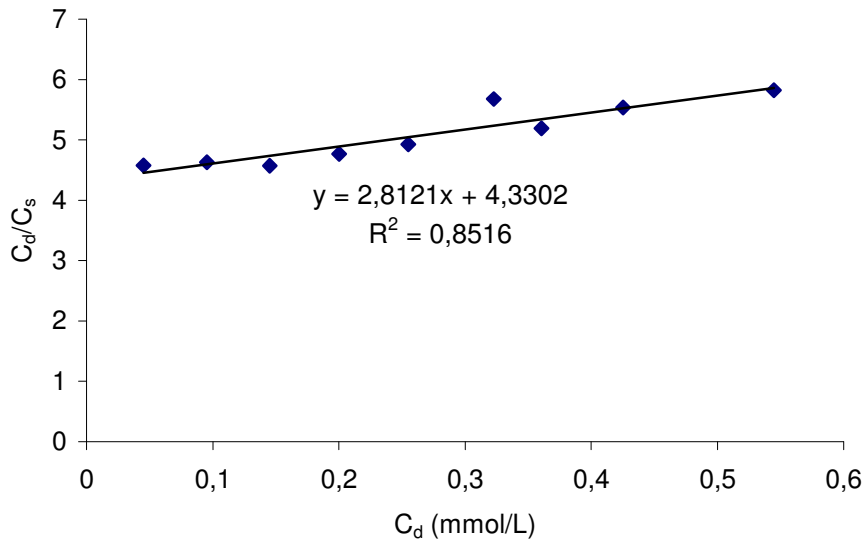
Enerjinin büyüklüğü adsorpsiyon işleminin tipini belirlemeye yardımcı olur.



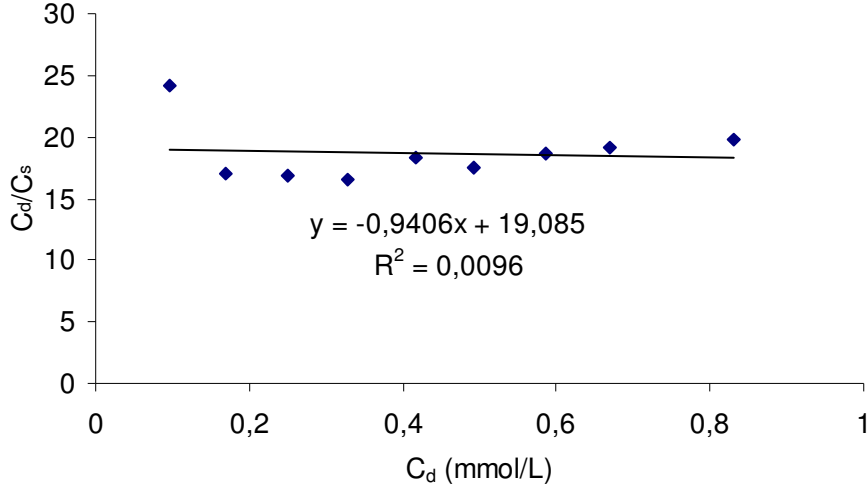
Şekil (5.34) 25°C de DEDMAB-40 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



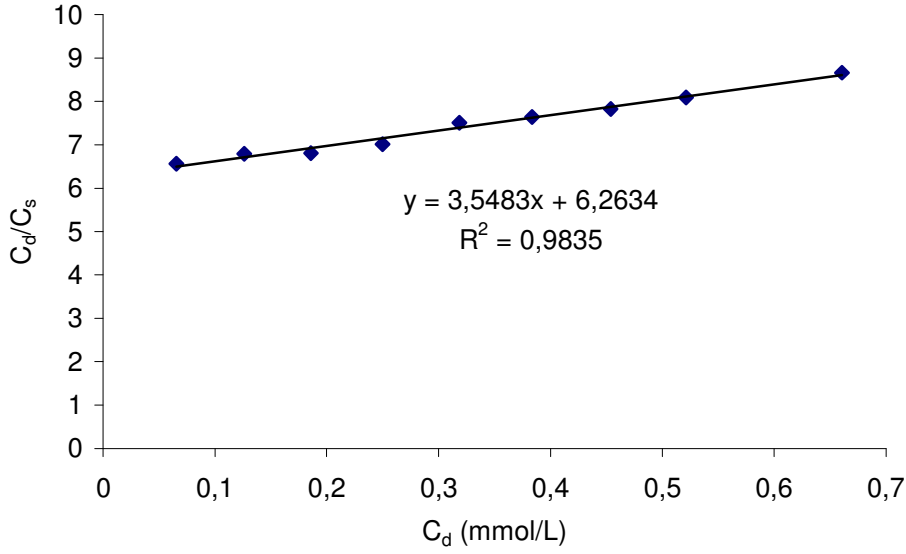
Şekil (5.35) 25°C de DEDMAB-80 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



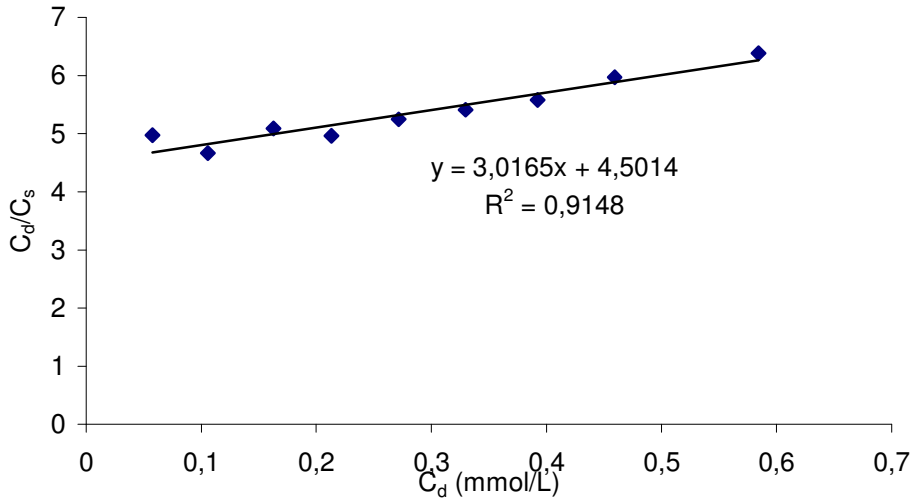
Şekil(5.36) 25°C de DEDMAB-100 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



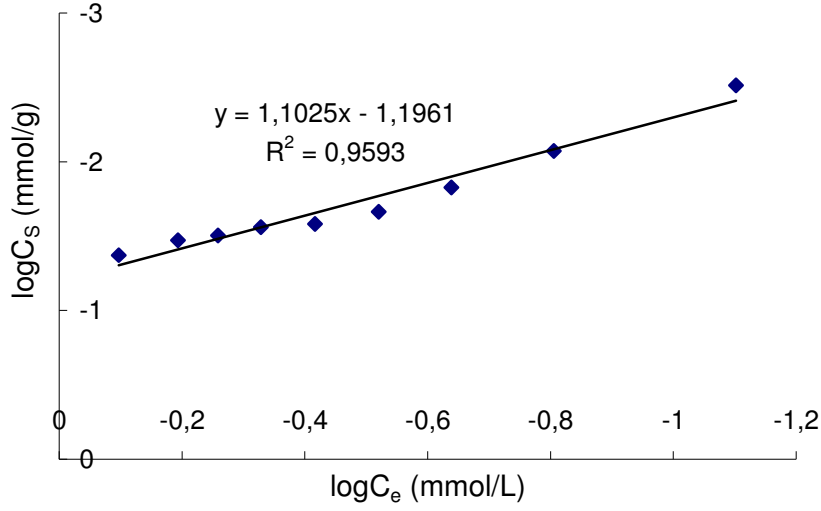
Şekil (5.37) 40°C de DEDMAB-40 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermini



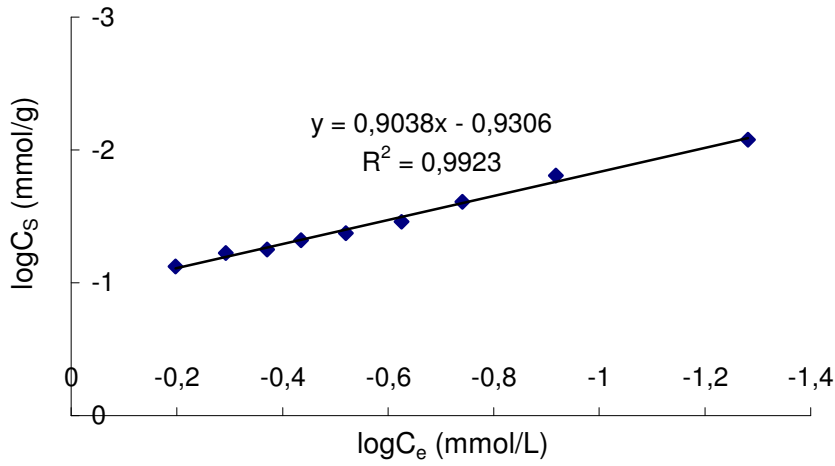
Şekil (5.38) 40°C de DEDMAB-80 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermini



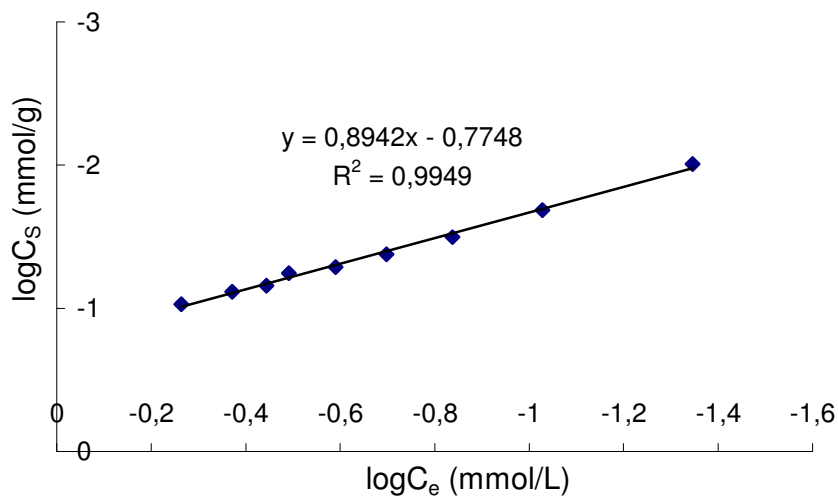
Şekil(5.39) 40°C de DEDMAB-100 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermini



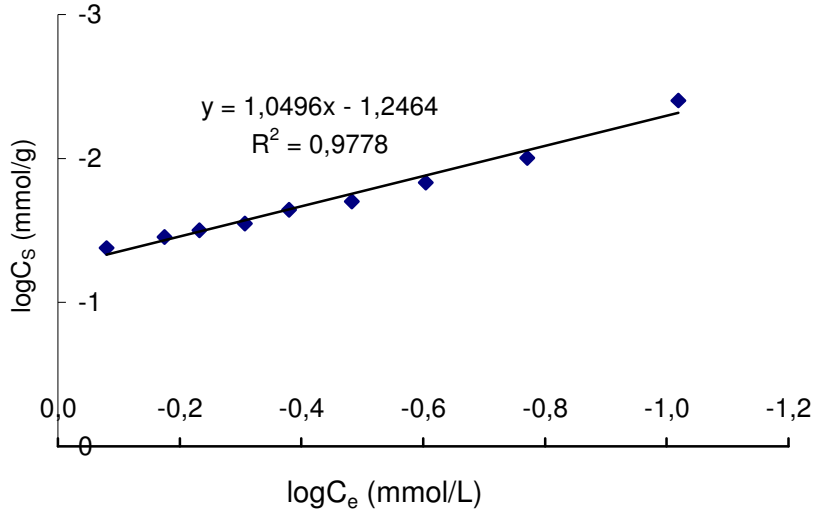
Şekil (5.40) 25°C de DEDMAB-40 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermini



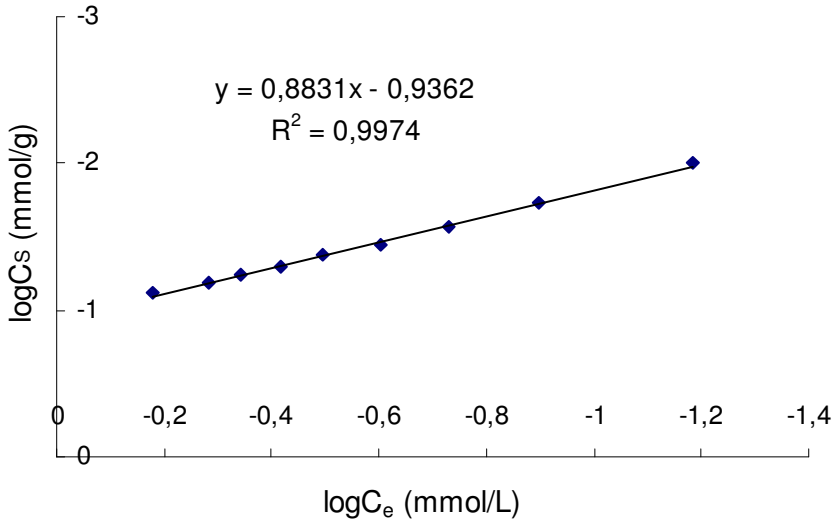
Şekil (5.41) 25°C de DEDMAB-80 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermini



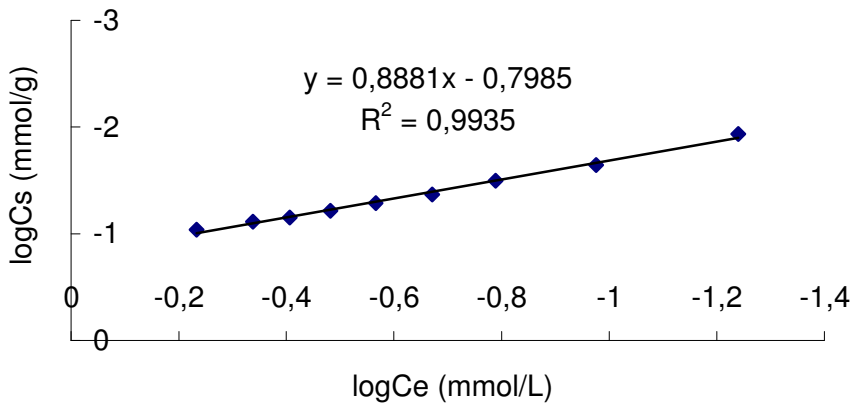
Şekil(5.42)25°C de DEDMAB-100 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermini



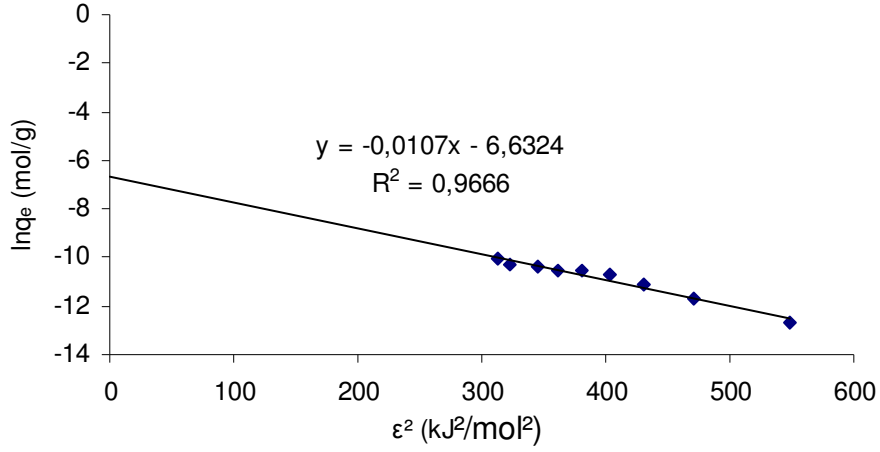
Şekil (5.43) 40°C de DEDMAB-40 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermi



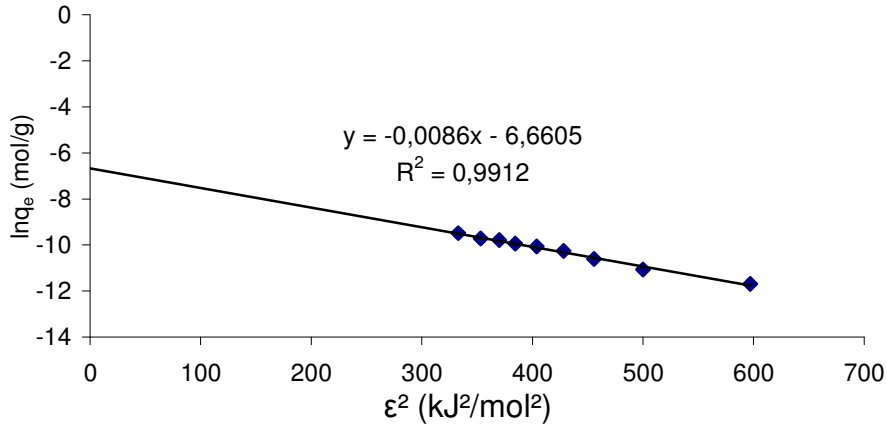
Şekil(5.44) 40°C de DEDMAB-80 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermi



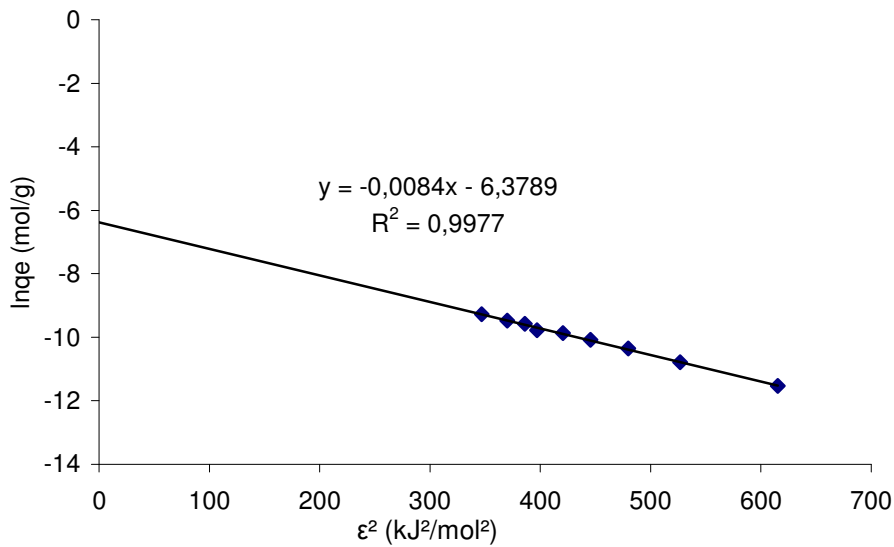
Şekil(5.45)40°C de DEDMAB-100 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermi



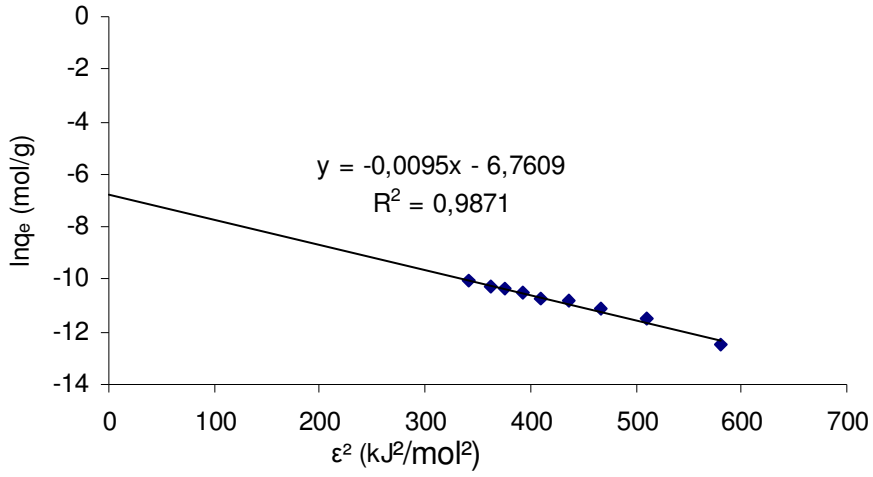
Şekil (5.47) 25 °C de DEDMAB-40 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi



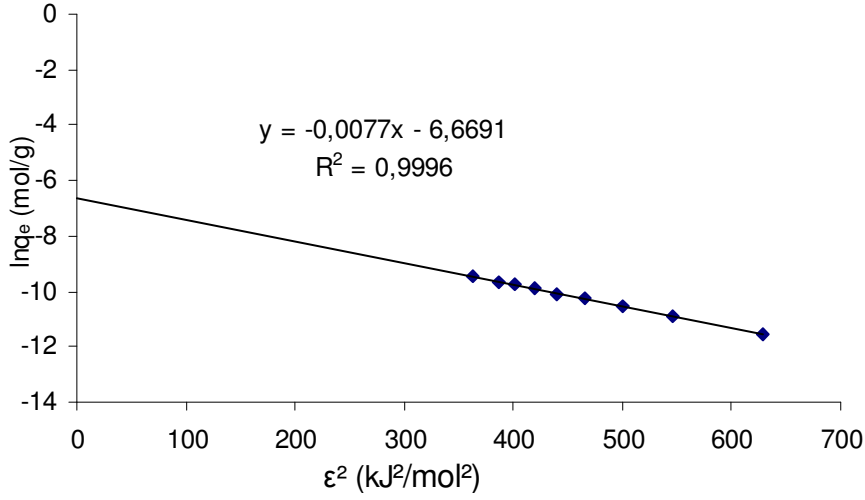
Şekil (5.47) 25 °C de DEDMAB-80 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi



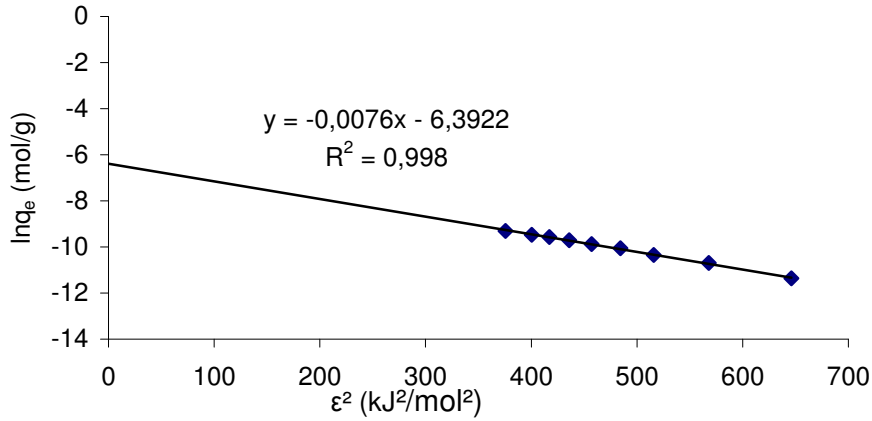
Şekil (5.48) 25 °C de DEDMAB-100 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi



Şekil (5.49) 40 °C de DEDMAB-40 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi



Şekil (5.50) 40 °C de DEDMAB-80 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi



Şekil (5.51) 40 °C de DEDMAB-100 üzerine *p*-kloro-fenol'ün Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge (5.11) 25°C'de *p*-kloro-fenol'ün DEDMA-Bentonit Örnekleri Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri

Adsorplayıcı	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
	C _m mmol/g	L	R ²	k _f mmol/g	n _f	R ²	q _m ×10 ³ mol/g	β mol ² /kj ²	E kj/mol	R ²
DEDMAB-40	-0.341	-0.154	0.038	0.064	1.103	0.959	1.132	0.0107	-6.836	0.967
DEDMAB-80	0.333	0.457	0.618	0.117	0.904	0.992	1.281	0.0086	-7.625	0.991
DEDMAB-100	0.356	0.649	0.852	0.168	0.894	0.995	1.697	0.0084	-7.715	0.998

Çizelge (5.12) 40°C'de *p*-kloro-fenol'ün DEDMA-Bentonit Örnekleri Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri

Adsorplayıcı	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
	C _m mmol/g	L	R ²	k _f mmol/g	n _f	R ²	q _m ×10 ³ mol/g	β mol ² /kj ²	E kj/mol	R ²
DEDMAB-40	-1.063	0.049	0.010	0.058	1.050	0.978	1.158	0.0095	-7.255	0.987
DEDMAB-80	0.282	0.567	0.983	0.116	0.883	0.997	1.269	0.0077	-8.058	0.999
DEDMAB-100	0.331	0.670	0.915	0.159	0.888	0.993	1.675	0.0076	-8.111	0.998

5.10. TERMODİNAMİK PARAMETRELER

Kinetik çalışma verilerinden faydalanarak termodinamik parametreler olan molar diferansiyel entalpileri (Δh^a), molar entropileri (Δs^a) ve diferansiyel Gibbs serbest enerjileri (Δg^a) hesaplandı. Bu hesaplamalarda aşağıdaki eşitlikler kullanıldı (50).

$$K_d = C_{ads} / C_d \quad (5.1)$$

$$\Delta h^a = RT \ln C_{ads} \quad (5.2)$$

$$\Delta s^a = R \ln (C_{ads} / C_d) \quad (5.3)$$

$$\Delta g^a = RT \ln K_d \quad (5.4)$$

Burada, C_{ads} ; adsorplanan madde miktarıdır ve birimi mol/g dır, C_d ; denge derişimidir ve birimi mol/L dir, T; sıcaklıktır ve birimi K'dir, R; ideael gaz sabitidir ve birimi joule/mol K dir.

Her iki sıcaklık (25 °C ve 40 °C) için hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge (5.13)'de verilmiştir.

Çizelge (5.13) 25 °C ve 40 °C'de DEDMAB üzerine *p*-Kloro-Fenol'ün Adsorpsiyonu için Termodinamik Parametreler

Sıcaklık (°C)	Adsorplayıcı	K_d (dm ³ /g)	Δg^a (kJ/mol)	Δh^a (kJ/mol)	Δs^a (kJ/mol K)
25	DEDMAB-40	54x10 ⁻³	-7.237	-27.877	-0.0243
	DEDMAB-80	140x10 ⁻³	-4.871	-24.900	-0.0163
	DEDMAB-100	189x10 ⁻³	-4.122	-24.487	-0.0138
40	DEDMAB-40	50x10 ⁻³	-7.777	-28.079	-0.0248
	DEDMAB-80	120x10 ⁻³	-5.513	-26.465	-0.0176
	DEDMAB-100	195x10 ⁻³	-4.260	-25.650	-0.0136

5.11. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kil örneğinin KDK değeri “Amonyum Asetat Yöntemi” ne göre belirlenmiş ve 61 meg/100 g kil olarak bulunmuştur.

Çalışılan ham ve modifiye kil örneklerinin B.E.T. yöntemiyle 77 K de N₂ adsorpsiyonu ile belirlenmiş olan özgül yüzey alanı değerleri m²/g olarak 5.4. bölümde verilmiştir. Genel olarak DEDMA katyonuyla değişik yüzdelerde yapılan işlemler sonucunda DEDMA miktarının artmasıyla özgül yüzey alanlarında azalma gözlenmektedir. B, DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 sırasına göre yüzey alanları 67 m²/g , 25 m²/g , 11 m²/g ve 8 m²/g şeklindedir.

Bu azalmalar, genel olarak tabakalı yapı gösteren bentonit türü killerde tabakalar arasına DEDMA katyonunun girerek buradaki değişebilir katyonlarla yerdeğiştirmesi sonucunda gözenekli yapıyı bozması, mikro gözeneklerin ağızlarını bloke etmesi ve daha çok mikro gözeneklerin açılıp mezo gözenekli bir yapı oluşturması şeklinde açıklanabilir. Modifikasyon sırasındaki DEDMA oranı arttıkça bu etkinin de doğal olarak daha fazla kendini gösterdiği görülmektedir. Böylece DEDMAB-100 ün yüzey alanının diğerlerinin yüzey alanından daha az olduğu görülmektedir.

Şekil (5.2), (5.3), (5.4), (5.5) ve (5.6) de sırasıyla DEDMA, B, DEDMAB-40, DEDMAB-80, DEDMAB-100 ün TG ve DTG analiz sonuçları görülmektedir. Bentonitin TG analizine bakıldığında 16-800°C arasında iki basamaklı bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Toplam ağırlık kaybı yaklaşık olarak %24.6 dır. Bu ağırlık kaybının %4.13 ü nem kaybına karşılık gelip 17.9-126.5°C arasında olmaktadır. %20.47 lik kayıp ise alimünasilikat tabakasının dehidroksilasyonuna ve kalsitin bozunmasına karşılık gelip 374.7-700.99°C sıcaklıkları arasında olmaktadır. Modifiye ettirici madde olarak kullanılan DEDMA’ya ait TG termogramında üç basamaklı bir ağırlık kaybı görülmektedir. %90.5 lik ağırlık kaybı 151-367°C arasında olmaktadır. Bu aralık DEDMA’nın bozunma sıcaklık aralığına denk gelmektedir. DEDMAB örneklerini incelediğimiz zaman DEDMA’nın bozunmasına karşılık gelen 151-367°C arasındaki kayıpları karşılaştırıldığında DEDMAB-40 için %2.308, DEDMAB-80 için %6.596 ve DEDMAB-100 için %7.989 luk ağırlık kayıpları görülmektedir. İşlemsiz bentonitte bu aralıkta bir ağırlık kaybı görülmemektedir.

Ham bentonit FTIR spektrumu incelendiğinde 1670 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} de kilin yapısındaki oktahedral tabakaları oluşturan Mg^{+2} ve Al^{+3} e bağlı OH'a ait pikler görülmektedir. Bu da yapıda dioktahedral kil grubunu oluşturan bentonit grubu killerin var olduğunu göstermektedir. 1368 cm^{-1} deki pik oktahedral katmandaki metale bağlı oksijenin esneme bantlarına aittir. Modifiye bentonitlerin spektrumdaki 2960 , 2940 ve 2858 cm^{-1} deki güçlü adsorpsiyon bandları, CH_3 ve CH_2 gruplarının esnemesine tekabül etmektedir. Bu da bentonitin modifiye olduğunu göstermektedir. B, DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 örneklerinin spektrumlarının tümünde görülen 2517 ve 1798 cm^{-1} deki adsorpsiyon bandları ise kalsite aittir.

p-kloro-fenol'ün DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 organo-killeri üzerine adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermine uygulanmış ve sonuçlar Çizelge (5.11) ve (5.12)'de verilmiştir. Bu iki çizelge incelendiğinde *p*-kloro-fenol'ün bu killer üzerine adsorpsiyonunun Langmuir denklemine pek uymadığı R^2 değerlerinden görülmektedir. 25 ve $40\text{ }^\circ\text{C}$ de adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve Dubinin-Radushkevich denklemlerine oldukça uyduğu görülmektedir. k_f , Freundlich sabitinin her iki sıcaklıkta da modifikasyon arttıkça büyüdüğü görülmektedir. Bunu göz önüne alarak modifikasyon arttıkça adsorplayıcının adsorplama kapasitesinin arttığını söyleyebiliriz. Adsorpsiyon şiddeti n_f ise modifikasyon arttıkça azalmaktadır. Freundlich k_f adsorpsiyon kapasitesi ve Dubinin-Radushkevich q_m teorik doyma kapasitesinin birbirine paralel olarak artış gösterdiği görülmektedir. Her iki sıcaklık için de aynı sonuç görülmektedir. Dubinin-Radushkevich parametrelerindeki E adsorpsiyon enerjisine bakıldığında modifikasyon arttıkça her iki sıcaklıkta da açığa çıkan enerji de artmaktadır. Açığa çıkan enerjinin üç modifiye kil için de $40\text{ }^\circ\text{C}$ de daha fazla olduğu görülmektedir.

Bu bilgilerin ışığı altında modifikasyon arttıkça adsorpsiyonun DEDMAB-40<DEDMAB-80<DEDMAB-100 sırasına göre arttığını söyleyebiliriz. Ayrıca $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de adsorpsiyonların $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'dekinden daha fazla olduğunu enerji değerlerinin artışına bağlı olarak söyleyebiliriz.

Denge grafiklerinden 25 ve $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki adsorpsiyon izotermelerinin DEDMAB-40, DEDMAB-80 ve DEDMAB-100 için S-Tipine uyduğu görülmektedir.

Çizelge (5.4)'deki kinetik veriler incelendiğinde; lineer regresyonun göz önüne alınmasıyla sonuçların ikinci derece adsorpsiyon hız kinetiğine uyduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun çalışmada kullanılan *p*-kloro-fenol ve modifiye edilen kile bağlı olarak yürüdüğünü göstermektedir. İki farklı sıcaklıktaki veriler de incelendiğinde 40 °C'deki deneysel sonuçların daha iyi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni çözelti ortamının sıcaklığı arttıkça *p*-kloro-fenol'ün kinetik hareketliliğinin artması ve adsorplayıcı yüzeyindeki bağlayıcı noktalara daha rahat ulaşmasıdır.

Termodinamik parametreler incelendiğinde ise yüzde modifikasyon oranı arttıkça K_d denge sabitinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 40 °C) da DEDMAB-40<DEDMAB-80<DEDMAB-100 sırasına göre arttığı gözlenmektedir.

İki farklı sıcaklık birbiriyle karşılaştırıldığında ise K_d değerlerinde pek fazla bir değişiklik olmadığı görülür. Δg^a değerlerinin iki farklı sıcaklıkta da negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Organo-killerdeki DEDMA miktarı arttığında Δh^a ve Δg^a değerlerinin azaldığı denge sabitinin arttığı gözlenmektedir. Bu da bize artan DEDMA miktarına bağlı olarak fiziksel adsorpsiyona ilaveten kimyasal adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. Bu durum, Çizelge (5.13)'de adsorpsiyon enerjilerinden de görülebilmektedir. Sıcaklık arttığında moleküllerin kinetik enerjisi arttığı ve yüzeye tutunan molekül sayısı arttığı için sabit hacimde açığa çıkan enerji miktarı da artar. Böylece difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon gerçekleşir. Killerdeki yüzde DEDMA miktarı arttıkça, entropide (Δs^a) artış olur. Bu da adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. Yine killerdeki DEDMA miktarı arttıkça, aktif merkezler kapandığından ve kimyasal etkileşimde artma olduğundan Δh^a da azalma olur.

Böylece tüm veriler değerlendirildiğinde şu sonuçlar çıkarılmaktadır:

- Sorpsiyon enerjileri incelenerek *p*-kloro-fenol için DEDMAB örneklerinin modifikasyon yüzdesi arttıkça adsorpsiyonun da arttığı gözlenmektedir. DEDMAB-100 en iyi adsorplama özelliği göstermiştir.
- k_f ve n_f değerleri incelendiğinde DEDMAB-100'ün hidrofobik organik kirleticilerin uzaklaştırılması için iyi bir adsorplayıcı olduğu söylenebilir.
- DEDMAB'lerin *p*-kloro-fenol'ün yüksek derişimlerinde daha iyi adsorpsiyon yaptıkları söylenebilir.

- DEDMAB'lerin *p*-kloro-fenol'ü adsorpsiyonu 40°C de 25°C'dekiden daha fazla olmaktadır.
- DEDMAB'lerin *p*-kloro-fenol'ü adsorplama yetenekleri modifikasyon yüzdesi arttıkça artmaktadır ve DEDMAB-100>DEDMAB-80>DEDMAB-40 şeklinde sıralanabilir.

Sonuç olarak hidrofob özellik kazandırılan killerimizin organik toksik atıkların sulu çözümlerden uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılabilceği görülmüştür. Özellikle de DEDMAB-100'ün bu tip kirliliklerin uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. SARIKAYA, Y., 1997. Fizikokimya. ANKARA.
2. YURDAKOÇ, M. K., Doğal Killerin ve Asit-İşlemli Metal Depozitli Kil Katalizörlerin Çeşitli Fiziko Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, 1987. Doktora Tezi, DÜFEF, DİYARBAKIR.
3. BRUNAUER S., The Adsorption of Gases and Vapors, 1924.V.1., Oxford University Pres, LONDON.
4. AKÇAY, G., Organo-Kil Bileşiklerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve 2,4-D'nin Çözeltiden Adsorpsiyonunda Kullanılması, 1995. Doktora Tezi, DÜFEF, DİYARBAKIR.
5. LANGMUIR, I., J. Amer. Chem. Soc. , 1916. 38, 2267.
6. AKÇAY, M., AKÇAY G., The Removal of Phenolic Compounds from aqueous Solution by Organophilic Bentonite, 2004.Journal of Hazardous Materials B 113, 189-193.
7. HO, Y.S., 2005, Second-order kinetik model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non linear methods, Water Research 40, 119-125.
8. KİPLİNG, J. J., 1965. Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, Academic Pres, London-New York.
9. RATTE, I. O., BREUER M. M., 1974. The Physical Chemistry of Dye Adsorption, Academic Pres, New York, London.
10. JIANG, J.Q., ZENG, Z., 2003. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance, Chemosphere 53, 53-62.
11. GRİM, R. E., 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, N. Y.
12. JIANG, J.Q., ZENG, Z., PEARCE, P., 2004. Evaluation of modified clay coagulant for sewage treatment. Chemosphere 56, 181-185.
13. AKINCI, Ö., 1968. MTA Dergisi, 71, 63.
14. GLOKER, E. F., 1847. Synopsis, Halle, p.190,
15. İRKEÇ T., 1991. Bolu-Kıbrısçık Sepiyolitinin Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri ve Eskişehir-Sivrihisar Sedimanter Sepiyoliti ile Karşılaştırılması, V.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri Kitabı, s. 3-17, Eskişehir.
16. FERSMAN, A. E., 1908. Bull. Acad. Sci., St. Petersburg, 2, 255-274.

17. SABAH, E., ÇELİK, M.S., 2006. Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit ile Uzaklaştırılması, Kibited 1(1), 55-72.
18. BRİNDLEY, G. W., BROWN, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification, Mineralogical Society, p. 495, London.
19. ÇETİŞLİ, H., 1989. Doğa Türk Müh. ve Çevre Bil. Der., 13(2), 213-228.
20. CHUN, Y., GUANGYAO, S., BOYD, S.A., 2003. Sorptive Characteristics of Tetraalkylammonium-Exchanged Smectite Clays, Clays and Clay Minerals, 51(4), 415-420.
21. YURDAKOÇ, M. K., GÜZEL, F., TEZ, Z., 1989. KDK ve Belirleme Yöntemleri, IV. Ulusal Kil Sempozyumu, 183-187, Sivas.
22. SNELL, F. D., ETTRE, L. S., 1971. Encyd. Ind. Chem. Anal., Vol. 10, Interscience Publ.
23. MURPHY, C. B., 1958. Anal. Chem., 30, 867.
24. AKINCI, Ö., 1968. MTA Dergisi, 70, 67.
25. MORTLAN, M. M., MEGGİT, W. F., 1966. Ag. Food Chem., 14, 126-129.
26. CARLSON, J. R., RODGERS, K. A., 1974. Clay Minerals, 10, 153-172.
27. GADSDEN, J. A., 1975. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds, Butterworths, London.
28. VAN DER MAREL, H. W., BEUTELSPACHER, H., 1976. Atlas of Infrared Clay Minerals and Their Admixtures, Elsevier Scientific Pub. Company, Amsterdam.
29. HOFFMAN, R. W., BRİNDLEY, G. W., 1960. Geochim. Cosmochim. Acta., 20, 15-29.
30. MACEWAN, D. M. C., 1944. Trans. Faraday Soc., 44, 349-367.
31. HOFFMAN, R. W., BRİNDLEY, G. W., 1961. Amer. Mineralogist, 45, 450-452.
32. BRİNDLEY, G. W., RUSTOM, M., 1958. Amer. Mineralogist, 43, 627-640.
33. DE BOER, J. H., HELLER, G., 1937. Physica, 4, 1045-1057.
34. BRADLEY, W. F., 1945. J. Amer. Chem. Soc., 67, 975-981.
35. HENDRİCS, S. B., 1941. J. Phys. Chem., 45, 65-81.
36. GRİM, R. E., ALLAWAY, W. H., CATHBERD, F. L., 1947. J. Amer. Chem. Soc., 30, 137.
37. WALKER, G. F., 1967. Clay Minerals, 7, 129-143.
38. COWAN, C. T., WHITE, D., 1963. Trans. Faraday Soc., 59, 959
39. MORTLAND, M. M., RANAAN, K. V., 1968. Clays Clay Miner., 16, 393.

40. MORTLAND, M. M., FRIPÍAT, J. J., CHAUSSÍDON J., UYTTERHOVEN, J., 1963. J. Phys. Chem., 67, 248.
41. TAHOUN, S., MORTLAND, M. M., 1966. Soil Sci., 102, 248.
42. DONER, H. E., MORTLAND, M. M., 1969. Science, 166, 1406.
43. ANDERSON, G., ARLIDGE, E. Z., 1962. J. Soil Sci., 13, 216.
44. FRÍSSEL, M. J., BOLT, G. H., 1962. Soil Sci., 94, 284.
45. YARÍV, S., RUSSEL, J. D., FARMER, V. C., 1966. Israel J. Chem., 4, 201-213.
46. BAÍLEY, G. W., WHÍTE, J. L. , 1964. J. Agr. Food Chem., 12, 324-332.
47. TRAVIS, C.C., ETNIER, E.L., 1981.J. Environ. Qual.9, 627-630.
48. MOREALE, A., VAN BADEL, R., 1980. J. Environ. Qual. 9, 627-630.
49. HERMOSÍN, M. C., CORNEYO, J., 1990. Toxical Environ. Chem.31-32, 69-77.

ÇİZELGE LİSTESİ :

Çizelge (2.1) Bazı Kil Minerallerinin KDK'leri

Çizelge (2.2) Montmorillonit'in Çeşitli Yöntemlerle Belirlenen Yüzey Alanı Değerleri

Çizelge (2.3) Smektit Minerallerinin XRD Toz Kırınımı Verileri

Çizelge (2.4) Kaolinit ve Montmorillonit Minerallerinin IR Spektrumlarında Gözlenen Bandlar

Çizelge (2.5) İllit ve Sepiyolit Minerallerinin IR Spektrumlarında Gözlenen Bandlar

Çizelge (4.1) *p*-Kloro-Fenol'ün Fiziksel özellikleri

Çizelge (5.1) 10^{-2} M CaCl₂ Ortamında *p*-Kloro-Fenol'ün Çalışma Eğrisi Verileri

Çizelge (5.2) 25°C'deki Kinetik Çalışmada *p*-Kloro-Fenol'ün Denge Derişimleri

Çizelge (5.3) 40°C'deki Kinetik Çalışmada *p*-Kloro-Fenol'ün Denge Derişimleri

Çizelge (5.4) Farklı Sıcaklıklarda *p*-kloro-fenol Adsorpsiyonu için Birinci ve İkinci Derece Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Karşılaştırılması

Çizelge (5.5) 25 °C'de DEDMAB-40 üzerine *p*-Kloro-Fenol Çözeltiden Adsorpsiyon Verileri

Çizelge (5.6) 25 °C'de DEDMAB-80 üzerine *p*-Kloro-Fenol Çözeltiden Adsorpsiyon Verileri

Çizelge (5.7) 25 °C'de DEDMAB-100 üzerine *p*-Kloro-Fenol Çözeltiden Adsorpsiyon Verileri

Çizelge (5.8) 40 °C'de DEDMAB-40 üzerine *p*-Kloro-Fenol Çözeltiden Adsorpsiyon Verileri

Çizelge (5.9) 40 °C'de DEDMAB-80 üzerine *p*-Kloro-Fenol Çözeltiden Adsorpsiyon Verileri

Çizelge(5.10) 40°C'de DEDMAB-100 üzerine *p*-Kloro-Fenol Çözeltiden Adsorpsiyon Verileri

Çizelge (5.11) 25 °C'de *p*-Kloro-Fenol'ün DEDMA-Bentonit Örnekleri Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri

Çizelge (5.12) 40 °C'de *p*-Kloro-Fenol'ün DEDMA-Bentonit Örnekleri Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri

Çizelge (5.13) 25 °C ve 40 °C'de DEDMAB üzerine *p*-Kloro-Fenol'ün Adsorpsiyonu için Termodinamik Parametreler

ŞEKİL LİSTESİ :

- Şekil (1.1) Adsorpsiyon İzotermlerinin 6 Karakteristik Tipi
- Şekil (1.2) Karakteristik Adsorpsiyon Eğrileri
- Şekil (1.3) Karbondioksitin bir Aktif Karbon üzerindeki Adsorpsiyonu için Adsorpsiyon İzotermi
- Şekil (1.4) Giles İzoterm Sınıflandırılması
- Şekil (2.1) Düzgün Alümina Sekizyüzlü ve Silika Dörtüzlü Birimlerinin ve Bunların Tabaka Yapılarının Şematik Gösterimleri
- Şekil (2.2) Kaolinit Mineralinin Birim Katmanı
- Şekil (2.3) Montmorillonit Mineralinin Birim Katmanı
- Şekil (2.4) İllitin Şematik Gösterimi
- Şekil (2.5) İdeal Sepiyolitinin Şematik Gösterimi
- Şekil (2.6) Bazı Bentonit Örneklerinin DTA Termogramları
- Şekil (2.7) Bentonit Örneği İçin TGA Eğrileri
- Şekil (2.8) Tek Tabaka Kapasitesinin B-noktası Yöntemiyle Belirlenmesi
- Şekil (3.1) Alkil Zincirindeki C-atomlarının Sayısına Bağlı olarak n-Alkilamonyum İyonları İhtiva eden Montmorillonit Komplekslerinin Bazal Aralığı
- Şekil (3.2) Tek ve Çift Tabaka Kompleksleri için Zincirindeki Karbon Atomu Sayısının Bir Fonksiyonu Olarak n-Alkilamonyum İyonlarını içeren Vermikülit Komplekslerinin Bazal Aralıkları
- Şekil (3.3) Alkilamonyum İyonlarının Silika Tabakaları Arasına Terleşme Şekilleri
- Şekil (5.1) KDK Belirlenmesinde Kullanılan Kjeldahl Düzeneği
- Şekil (5.2) DEDMAI'nın TGA ve DTG Analiz Sonuçları
- Şekil (5.3) Bentonit'in TGA ve DTG Analiz Sonuçları
- Şekil (5.4) DEDMAB-40'ın TGA ve DTG Analiz Sonuçları
- Şekil (5.5) DEDMAB-80'nin TGA ve DTG Analiz Sonuçları
- Şekil (5.6) DEDMAB-100'ün TGA ve DTG Analiz Sonuçları
- Şekil (5.7) Ham ve Modifiye Bentonitlerin FTIR Spektrumları
- Şekil (5.8) Ham Bentonitin 4000-400 cm^{-1} aralığındaki FTIR Spektrumu
- Şekil (5.9) Ham Bentonitin 3200-1700 cm^{-1} aralığındaki FTIR Spektrumu
- Şekil (5.10) 25°C'de DEDMAB-40 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Birinci Derece Hız Grafiği
- Şekil (5.11) 25°C'de DEDMAB-80 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Birinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.12) 25°C’de DEDMAB-100 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Birinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.13) 40°C’de DEDMAB-40 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Birinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.14) 40°C’de DEDMAB-80 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Birinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.15) 40°C’de DEDMAB-100 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Birinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.16) 25°C’de DEDMAB-40 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun İkinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.17) 25°C’de DEDMAB-80 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun İkinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.18) 25°C’de DEDMAB-100 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun İkinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.19) 40°C’de DEDMAB-40 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun İkinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.20) 40°C’de DEDMAB-80 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun İkinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.21) 40°C’de DEDMAB-100 üzerine *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun İkinci Derece Hız Grafiği

Şekil (5.22) 25°C’de DEDMAB-40 üzerine Sulu Çözeltiden *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Kinetik Denge Grafiği

Şekil (5.23) 25°C’de DEDMAB-80 üzerine Sulu Çözeltiden *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Kinetik Denge Grafiği

Şekil (5.24) 25°C’de DEDMAB-100 üzerine Sulu Çözeltiden *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Kinetik Denge Grafiği

Şekil (5.25) 40°C’de DEDMAB-40 üzerine Sulu Çözeltiden *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Kinetik Denge Grafiği

Şekil (5.26) 40°C’de DEDMAB-80 üzerine Sulu Çözeltiden *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Kinetik Denge Grafiği

Şekil (5.27) 40°C’de DEDMAB-100 üzerine Sulu Çözeltiden *p*-Kloro-Fenol Adsorpsiyonunun Kinetik Denge Grafiği

Şekil (5.28) 25°C’de *p*-Kloro-Fenol’ün DEDMAB-40 üzerine Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.29) 25°C’de *p*-Kloro-Fenol’ün DEDMAB-80 üzerine Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.30) 25°C’de *p*-Kloro-Fenol’ün DEDMAB-100 üzerine Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.31) 40°C’de *p*-Kloro-Fenol’ün DEDMAB-40 üzerine Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.32) 40°C’de *p*-Kloro-Fenol’ün DEDMAB-80 üzerine Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.33) 40°C’de *p*-Kloro-Fenol’ün DEDMAB-100 üzerine Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.34) 25°C’de DEDMAB-40 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.35) 25°C’de DEDMAB-80 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.36) 25°C’de DEDMAB-100 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.37) 40°C’de DEDMAB-40 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.38) 40°C’de DEDMAB-80 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.39) 40°C’de DEDMAB-100 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.40) 25°C’de DEDMAB-40 için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.41) 25°C’de DEDMAB-80 için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.42) 25°C’de DEDMAB-100 için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.43) 40°C’de DEDMAB-40 için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.44) 40°C’de DEDMAB-80 için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.45) 40°C’de DEDMAB-100 için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.46) 25°C’de DEDMAB-40 için Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.47) 25°C’de DEDMAB-80 için Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.48) 25°C’de DEDMAB-100 için Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.49) 40°C’de DEDMAB-40 için Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.50) 40°C’de DEDMAB-80 için Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Şekil (5.51) 40°C’de DEDMAB-100 için Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Ruken BEDİRHANOĞLU AŞKIN

Doğum Tarihi ve Yeri : ŞIRNAK/Cizre – 01.12.1979

Medeni Hali : Evli

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Okul	Yıl
İlköğretim	-	Profilo İlköğretim	1995
Lise	-	İmam-Hatip Lisesi	1999
Lisans	Kimya	Dicle Üniversitesi	2004

Çalıştığı Kurumlar : Mersin Gümrük ve Muhafaza Başmüdürlüğü

Yer Aldığı Projeler :

*Organo-kil Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltiden p-kloro fenolün Uzaklaştırılmasında Kullanılması, DÜAPK Projesi, DÜAPK-FF-26, **Proje Yürütücüsü**, (Yöneticisi:Yrd.Doç.Dr. Gülten Akçay)2005.*

Katıldığı Kongreler :

Akçay, G., Yurdakoç, K., **Bedirnanoğlu Aşkın, R.**, "Nikotin ve Bazı Türevlerinin Sulu Çözeltiden Organo-Kil Kullanılarak Uzaklaştırılması." *12. Ulusal Kil Semp.*, Van, 2005.