



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DOĞAL VE GEMİNİ YÜZEY AKTİF MADDELERLE  
MODİFİYE EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT ÜZERİNDE  
BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

**Canan TEZCAN  
Kimya Anabilim Dalı  
Fiziksel Kimya Programı**

**Danışman  
Doç.Dr. Gül HİSARLI**


**Haziran, 2011**


**İSTANBUL**

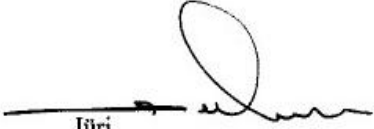
Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 8369 numaralı projesi ile desteklenmiştir.


Bu çalışma 22/06/ 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

  
Danışman  
Doç. Dr. Gül HİSARLI  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Jüri  
Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Jüri  
Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM  
Marmara Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi

  
Jüri  
Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Jüri  
Doç. Dr. Süheyla PURA ERGİN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

## ÖNSÖZ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak yürütülmüştür.

Konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde bütün imkanları sağlayan, her şeyden önemlisi lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bana gösterdiği engin ilgi, yakınlık ve manevi destekten dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gül HİSARLI'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve bu çalışmamın gelişim sürecinde, her zaman engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, benden yardımlarını esirgemeyen Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Gülten ATUN'a en içten saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen, tez yazımında her zaman ve her türlü desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarım Sayın Araş. Gör. Dr. Sinem ORTABOY'a ve Sayın Araş. Gör. Elif TÜRKER ACAR'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın sentez aşaması sırasında, bana sağladığı laboratuvar imkanları, gösterdiği yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Hocam Doç. Dr. Feray AYDOĞAN'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tezimi proje olarak destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim. (Proje No:8369)

Eğitimim süresince maddi ve manevi olarak desteklerinin yanı sıra göstermiş oldukları ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı aileme teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

**Haziran, 2011**

**Canan TEZCAN**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ .....	ix
SEMBOL LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY .....	xii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. DOĞAL VE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİT İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3. GEMİNİ YÜZEY AKTİF MADDELER İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>10</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1. YÜZEY AKTİF MADDELER .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.1. Yüzey Gerilimi ve Yüzey Aktiflik.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Sınıflandırma .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.4. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.5. Gemini (Dimerik) Yüzey Aktif Maddeler .....</b>	<b>25</b>
<i>2.2.5.1. Gemini Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı .....</i>	<i>26</i>
<i>2.2.5.2. Gemini Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Özellikleri.....</i>	<i>28</i>
<b>2.2. ZEOLİTLER VE KLİNOPTİLOLİT.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.1. Zeolitler .....</b>	<b>33</b>
<i>2.2.1.1. Zeolitlerin Tarihçesi.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.1.2. Zeolitlerin Yapısı, Sınıflandırılması ve Özellikleri.....</i>	<i>34</i>
<i>2.2.1.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....</i>	<i>38</i>
<b>2.2.2. Klinoptilolit.....</b>	<b>39</b>

2.2.2.1. Klinoptilolitinin Tarihçesi.....	39
2.2.2.2. Klinoptilolitinin Yapısı ve Özellikleri.....	40
2.2.2.3. Klinoptilolitinin Kullanım Alanları.....	43
<b>2.3. BOYA VE BOYAR MADDE.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.1. Bazık Boyar Maddeler.....</b>	<b>44</b>
2.3.1.1. Azin ve Tiazin Boyar Maddeler.....	44
<b>2.3.2. Asit Boyarmaddeler.....</b>	<b>45</b>
<b>2.4. SPEKTROFOTOMETRİK TEKNİKLER.....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.2. Lambert – Beer Yasası ve Beer Yasasından Sapmalar.....</b>	<b>47</b>
<b>2.5. ADSORPSİYON.....</b>	<b>48</b>
<b>2.5.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması.....</b>	<b>49</b>
2.5.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	49
2.5.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon.....	50
2.5.1.3. İyonik Adsorpsiyon.....	51
<b>2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....</b>	<b>51</b>
2.5.2.1. pH.....	51
2.5.2.2. Sıcaklık.....	51
2.5.2.3. Yüzey Alanı.....	52
<b>2.5.3. Adsorpsiyon Özelliği Olan Maddeler.....</b>	<b>52</b>
<b>2.5.4. Adsorplanan Maddenin Özellikleri.....</b>	<b>52</b>
<b>2.5.5. Adsorpsiyon İzotermi.....</b>	<b>52</b>
2.5.5.1. Adsorpsiyon İzotermi Eşitlikleri.....	54
2.5.5.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	56
<b>2.5.6. Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu.....</b>	<b>57</b>
2.5.6.1. İki basamaklı izoterm modeli.....	59
2.5.6.2. Dört bölgeli izoterm modeli.....	61
2.5.6.3. Modeller arası benzerlikler.....	63
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>64</b>
<b>3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER.....</b>	<b>64</b>
<b>3.1.1. Gemini Yüzey Aktif Maddelerin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....</b>	<b>64</b>

3.1.1.1. Tetradeciltrimetil amonyum bromür ( $C_{17}H_{38}NBr$ )(Fluka).....	64
3.1.1.2. 1,4-Dibromo Bütan ( $C_4H_8Br_2$ ) (Fluka) .....	64
3.1.1.3.1,6-Dibromo Hekzan ( $C_6H_{12}Br_2$ ) (Fluka).....	64
3.1.1.4. 1,8-Dibromo Oktan ( $C_8H_{16}Br_2$ ) (Fluka) .....	64
3.1.1.5. 1,12-Dibromo Dodekan ( $C_{12}H_{24}Br_2$ ) (Fluka) .....	65
<b>3.1.2. Adsorpsiyonda Kullanılan Boyar Madde.....</b>	<b>65</b>
<b>3.1.3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler .....</b>	<b>67</b>
<b>3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>3.3. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>67</b>
<b>3.3.1. Belirli Karbon Sayılı ve Ara Bağlayıcı GYAM'ların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu.....</b>	<b>67</b>
3.3.1.1. GYAM'ların sentezi.....	67
3.3.1.2. Sentezlenen GYAM'ların karakterizasyonu .....	70
<b>3.3.2. Doğal Klinoptilolit Sentezlenen GYAM'lar İle Modifikasyonu ve Modifiye Klinoptilolit Karakterizasyonu.....</b>	<b>70</b>
3.3.2.1. Doğal klinoptilolit sentezlenen GYAM'lar ile modifikasyonu.....	70
3.3.2.2. GYAM'lar ile modifiye klinoptilolit karakterizasyonu .....	71
<b>3.3.3. Asit Boyar Madde Lanaset Green B'nin Doğal ve Modifiye Edilmiş Klinoptilolit Üzerinde Adsorpsiyonu.....</b>	<b>71</b>
3.3.3.1. Lanaset Green B boyar madde stok çözeltilerinin hazırlanması ve kalibrasyon grafiği .....	72
3.3.3.2. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak uygun V/m oranının belirlenmesi .....	73
3.3.3.3. Adsorpsiyon deneyleri için uygun dengelenme zamanının belirlenmesi .....	74
3.3.3.4. Farklı sıcaklıklarda başlangıç derişimi (Co) 'ne bağlı adsorpsiyon deneyleri.....	74
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>76</b>
<b>4.1. SENTEZLENEN GYAM'LERİN KARAKTERİZASYONUNA AİT BULGULAR .....</b>	<b>76</b>
<b>4.2. GEMİNİ YÜZEY AKTİF MADDELER İLE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİTİN KARAKTERİZASYONUNA AİT BULGULAR.....</b>	<b>78</b>
<b>4.3. ADSORPSİYON DENEYLERİNE AİT BULGULAR .....</b>	<b>83</b>
<b>4.3.1. Adsorpsiyon Deneylerinde Kullanılacak Uygun V/m Oranının Belirlenmesine İlişkin Bulgular.....</b>	<b>83</b>

4.3.2. Adsorpsiyon Deneyleri İçin Uygun Dengelenme Zamanının Belirlenmesine İlişkin Bulgular.....	85
4.3.3. Farklı Sıcaklıklarda Başlangıç Derişimine (Co) Bağlı Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Bulgular .....	87
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>90</b>
5.1. SENTEZLENEN GYAM'LERİN KARAKTERİZASYONUNA AİT SONUÇLAR.....	90
5.2. GYAM'LER İLE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİTİN KARAKTERİZASYONUNA AİT SONUÇLAR.....	90
5.3. ADSORPSİYON DENEYLERİNE AİT SONUÇLAR .....	91
5.4. DENEYSEL VERİLERİN ADSORPSİYON İZOTERMLERİNE UYGULANMASI.....	91
5.4.1. Freundlich İzotermi.....	91
5.4.2. Langmuir İzotermi .....	97
5.4.3. Dubinin-Radushkewich (D-R) İzotermi .....	100
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>108</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>113</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: (a) Yüzey aktif madde molekülünün yapısı ve (b) Yüzey aktif maddenin sulu çözelti içindeki davranışı.....	21
Şekil 2.2	: Yüzey aktif maddelerin içerdikleri baş grubun karakterine göre sınıflandırılması .....	21
Şekil 2.3	: Çeşitli yüzey aktif madde birikim şekillerinin şematiksel gösterimi (A)Küresel, (B) Çubuk, (C) Disk, (D) Kese, (E) Lamel, (F) Sünger .....	23
Şekil 2.4	: GYAM yapısının şematik gösterimi .....	25
Şekil 2.5	: GYAM modelleri (A) rijit hidrofobik ara bağlayıcı GYAM ve (B) esnek hidrofilik ara bağlayıcı GYAM.....	26
Şekil 2.6	: GYAM yapılarının çeşitleri.....	27
Şekil 2.7	: Örnek anyonik GYAM yapıları.....	27
Şekil 2.8	: Dört polar baş grup ve dört hidrofobik gruba sahip GYAM molekülü.....	28
Şekil 2.9	: 25°C'de GYAM (12-2-12) ve DTAB konsantrasyonu ile yüzey geriliminin değişimi .....	29
Şekil 2.10	: Gemini yüzey aktif maddelerin hava-çözelti ara yüzeyinde oluşturdukları film tabakası.....	31
Şekil 2.11	: 25°C'de GYAM (12-2-12) ve DTAB konsantrasyonu için viskozite değişimi .....	32
Şekil 2.12	: SiO <sub>2</sub> ve AlO <sub>4</sub> dörtyüzlüsü .....	34
Şekil 2.13	: Zeolit yapıları: (a) Silika ve alümina dörtyüzlülerinin oluşturduğu kesik kübik dörtyüzlü çatının stereoskopik görünümü, (b) Sadece dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek, elde edilen kesik kübik dörtyüzlü çizimi ve (c) Kesik kübik dörtyüzlülerin birleşmesi ile oluşan fojasit yapı .....	35
Şekil 2.14	: Klinoptilolitin kristal yapısı ve ab kristal düzlemi .....	41
Şekil 2.15	: Elektronik moleküler enerji seviyeleri .....	46
Şekil 2.16	: Örnek Freundlich izotermi .....	54
Şekil 2.17	: Örnek Langmuir izotermi.....	55
Şekil 2.18	: Giles sınıflamasına göre izoterm tipleri .....	57
Şekil 2.19	: Katyonik bir yüzey aktif maddenin silika yüzeyindeki iki basamaklı adsorpsiyonu (a) Adsorpsiyon izotermi'nin genel şekli: x eksen, adsorplanmadan kalan yüzey aktif madde konsantrasyonunu, y eksen ise, adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir. (b) Katyonik yüzey aktif madde için önerilen adsorpsiyon modeli .....	60
Şekil 2.20	: Dört bölgeli veya zıt yönelimli adsorpsiyon modeli. Adsorpsiyon izotermi'nin ve katı substrat yüzeyindeki yüzey aktif madde birleşimlerinin (agregasyonunun) önerilen modelleri.....	62
Şekil 3.1	: Gemini yüzey aktif maddelerin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin yapısı (a) Tetradesiltrimetil amonyum bromür (C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> NBr), (b) 1,4-Dibromo Bütan (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> ), (c) 1,6-Dibromo Hekzan (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> ), (d) 1,8-Dibromo Oktan (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> ) ve (e) 1,12-Dibromo Dodekan (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> ) .....	65
Şekil 3.2	: Lanaset Green B boyar madde molekülünün Hyperchem 8.0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen 3 boyutlu şekli.....	66
Şekil 3.3	: GYAM'ların sentezinde kullanılan reflüks düzeneği.....	68

<b>Şekil 3.4</b>	: Sentezlenen GYAM moleküllerinin Hyperchem 8.0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen, 3 boyutlu şekilleri sırasıyla 14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14.....	70
<b>Şekil 3.5</b>	: Doğal klinoptilolit GYAM'lar ile modifikasyonunda kullanılan deney düzeneği .....	71
<b>Şekil 3.6</b>	: Spektrofotometrik deneylerin gerçekleştirildiği Shimadzu UV-1800 model spektrofotometre.....	72
<b>Şekil 3.7</b>	: Lanaset Green B boyar madde çözeltilerinde derişimin hesaplanması için çizilen kalibrasyon doğrusu ve doğru denklemi .....	73
<b>Şekil 4.1</b>	: 14-4-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu .....	76
<b>Şekil 4.2</b>	: 14-6-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu .....	77
<b>Şekil 4.3</b>	: 14-8-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu .....	77
<b>Şekil 4.4</b>	: 14-12-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.5</b>	: Doğal klinoptilolit XRD spektrumu.....	79
<b>Şekil 4.6</b>	: 14-4-14 ile modifiye klinoptilolit XRD .....	79
<b>Şekil 4.7</b>	: 14-6-14 ile modifiye klinoptilolit XRD spektrumu.....	80
<b>Şekil 4.8</b>	: 14-8-14 ile modifiye klinoptilolit XRD spektrumu.....	80
<b>Şekil 4.9</b>	: 14-12-14 ile modifiye klinoptilolit XRD spektrumu.....	81
<b>Şekil 4.10</b>	: 14-4-14 GYAM ile modifiye klinoptilolit FT-IR spektrumu.....	81
<b>Şekil 4.11</b>	: 14-4-14 GYAM ile modifiye klinoptilolit FT-IR spektrumu.....	82
<b>Şekil 4.12</b>	: 14-4-14 GYAM ile modifiye klinoptilolit FT-IR spektrumu.....	82
<b>Şekil 4.13</b>	: 14-4-14 GYAM ile modifiye klinoptilolit FT-IR spektrumu.....	83
<b>Şekil 4.14</b>	: Lanaset Green B'nin doğal klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda a) adsorplanan madde miktarının adsorban dozajı, b) dağılım katsayısının çözelti/adsorban oranına bağlı olarak değişimi ( $C_0=5 \times 10^{-4}M$ ).....	85
<b>Şekil 4.15</b>	: Lanaset Green B nin doğal klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda a) adsorplanan madde miktarının, b) dağılım katsayısının zamanla değişimi ( $C_0=5 \times 10^{-4}M$ , $V/m = 0,125L/g$ ).....	87
<b>Şekil 4.16</b>	: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 25°C'deki adsorpsiyon izotermi.....	88
<b>Şekil 4.17</b>	: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 35°C'deki adsorpsiyon izotermi.....	88
<b>Şekil 4.18</b>	: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 45°C'deki adsorpsiyon izotermi .....	89
<b>Şekil 4.19</b>	: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 55°C'deki adsorpsiyon izotermi.....	89
<b>Şekil 5.1</b>	: 25°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi.....	92
<b>Şekil 5.2</b>	: 35°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi.....	93
<b>Şekil 5.3</b>	: 45°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi .....	94
<b>Şekil 5.4</b>	: 55°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi.....	95
<b>Şekil 5.5</b>	: 25°C'de GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3} M$ ) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermi .....	97

<b>Şekil 5.6</b>	: 35°C’de GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$ M) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermleri .....	98
<b>Şekil 5.7</b>	: 45°C’de GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$ M) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermleri .....	98
<b>Şekil 5.8</b>	: 55°C’de GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$ M) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermleri .....	99
<b>Şekil 5.9</b>	: 25°C’de Doğal ve GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B adsorpsiyonu için çizilen D-R izoterm grafikleri .....	101
<b>Şekil 5.10</b>	: 35°C’de Doğal ve GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B adsorpsiyonu için çizilen D-R izoterm grafikleri .....	102
<b>Şekil 5.11</b>	: 45°C’de Doğal ve GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B adsorpsiyonu için çizilen D-R izoterm grafikleri .....	103
<b>Şekil 5.12</b>	: 55°C’de Doğal ve GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B adsorpsiyonu için çizilen D-R izoterm grafikleri .....	104

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	: Bazı gemini ve monomerik yüzey aktif maddelerinin statik yüzey gerilim metodu ile belirlenmiş KMK' ları .....30
<b>Tablo 2.2</b>	: Zeolitlerin sınıflandırılması.....37
<b>Tablo 2.3</b>	: Önemli sentetik zeolitler .....38
<b>Tablo 2.4</b>	: Kilinoptilolit kimyasal ve minerolojik analizi ve bazı fiziksel özellikleri.....40
<b>Tablo 4.1</b>	: Uygun V/m oranının belirlenmesine ilişkin hesaplanan adsorpsiyon parametrelerinin sayısal değerleri .....84
<b>Tablo 4.2</b>	: Adsorpsiyonun dengelenme süresinin belirlenmesine ilişkin hesaplanan adsorpsiyon parametrelerinin sayısal değerleri ( $C_0=5 \times 10^{-4} M$ ).....86
<b>Tablo 5.1</b>	: 25, 35, 45 ve 55°C'lerde sulu çözeltisinden Lanaset Green B'nin Doğal ve GYAM'ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen Freundlich izoterm parametreleri.....96
<b>Tablo 5.2</b>	: 25, 35, 45 ve 55°C'lerde GYAM'ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B'nin adsorpsiyonundan elde edilen Langmuir izoterm parametreleri .....99
<b>Tablo 5.3</b>	: Langmuir izoterm sabiti ( $K_L$ ) değeri kullanılarak hesaplanan termodinamik fonksiyon parametreleri .....100
<b>Tablo 5.4</b>	: 25, 35, 45 ve 55°C'lerde GYAM'ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B'nin adsorpsiyonundan elde edilen D-R izoterm parametreleri .....105

## SEMBOL LİSTESİ

<b>A</b>	: Absorbans
<b>C<sub>d</sub></b>	: Denge derişimi (mol L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>o</sub></b>	: Başlangıç derişimi (mol L <sup>-1</sup> )
<b>D<sub>p</sub></b>	: Por (gözenek) çapı (Å)
<b>E</b>	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>GYAM</b>	: Gemini yüzey aktif madde
<b>k</b>	: Freundlich izoterm sabiti (L g <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>D</sub></b>	: Dağılım katsayısı (L g <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>D-R</sub></b>	: D-R adsorpsiyon izoterm sabiti (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )
<b>K<sub>L</sub></b>	: Langmuir izotermi kapasite sabiti (L g <sup>-1</sup> )
<b>KMK</b>	: Kritik misel konsantrasyonu (mol L <sup>-1</sup> )
<b>m</b>	: Adsorban kütlesi (g)
<b>n</b>	: Freundlich izotermi üstel sabiti
<b>n<sub>hm</sub></b>	: Ortalama agregasyon sayısı
<b>q</b>	: Adsorplanan madde miktarı (mol g <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>m</sub></b>	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mol g <sup>-1</sup> )
<b>V</b>	: Çözelti hacmi (L)
<b>V<sub>p</sub></b>	: Por (gözenek) hacmi (mLg <sup>-1</sup> )
<b>V/m</b>	: Çözelti hacminin adsorban kütlesine oranı (L g <sup>-1</sup> )
<b>UV</b>	: Ultra Viyole (mor ötesi)
<b>Γ</b>	: Birim yüzeydeki adsorpsiyon
<b>Γ<sub>hm</sub></b>	: Hemimisel derisiminde adsorplanan miktar
<b>ΔG</b>	: Gibbs serbest enerji değişmesi (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>ΔH</b>	: Entalpi değişimi (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>ΔS</b>	: Entropi değişimi (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>ε</b>	: Molar absorptivite

## ÖZET

### DOĞAL VE GEMİNİ YÜZEY AKTİF MADDELERLE MODİFİYE EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT ÜZERİNDE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU

Adsorpsiyon prosesi, endüstriyel atık sulardan organik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında en etkili ayırma tekniklerinden biridir. Adsorpsiyon çalışmalarında, doğal ve modifiye edilmiş killer, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve düşük maliyet gibi birçok arzu edilir özelliklerinden dolayı, yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Organik kirliliklerin adsorpsiyonunda, yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş kil yüzeyleri, adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

Gemini yüzey aktif maddeler (GYAM), bir ara bağlayıcı ile kimyasal olarak bağlanmış iki monomerik yüzey aktif madde molekülünden oluşmaktadır. Bu maddeler, monomerik yüzey aktif maddelerle karşılaştırıldığında daha yüksek yüzey aktivite ve daha düşük kritik misel konsantrasyonu (KMK) göstermektedirler.

Bu çalışmada, doğal ve GYAM ile modifiye edilmiş klinoptilolit örnekleri adsorban olarak kullanılmıştır. Tetradesiltrimetil amonyum bromür ( $C_{14}H_{29}(CH_3)_3NBr$ ) ve  $C_4 - C_{12}$  zincir uzunluğundaki ara bağlayıcılarla hazırlanan dört GYAM' in özellikleri NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Adsorban karakteristikleri XRD ve FT-IR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Bir asit boyar madde olan Lanaset Green B' nin adsorpsiyonu GYAM' in arabağlayıcı zincir uzunluğuna, çözelti/adsorban oranına, temas süresine, başlangıç konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak UV-Vis. spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

Farklı başlangıç konsantrasyonları için elde edilmiş olan denge verileri, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. GYAM' ler ile modifiye edilmiş klinoptilolitin adsorpsiyon sonuçları,  $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon aralığındaki boyarmadde çözeltisi için Langmuir izotermi ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Langmuir denge sabitleri kullanılarak değerlendirilen termodinamik parametreler, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

$25^\circ C$ 'de çalışılan tüm konsantrasyon aralığında ( $2 \times 10^{-4}$ - $8 \times 10^{-3}$  M), dört bölgeci Freundlich izotermi gözlenirken, daha yüksek sıcaklıklarda bunlar, bir veya iki basamaklı izotermelere dönüşmüştür. Birinci ve ikinci bölgelerin anyonik boyar madde ile katyonik GYAM'lerin elektrostatik etkileşiminden kaynaklandığı düşünülürken, üçüncü ve dördüncü bölgeler, sıcaklıkla azalan hidrofobik etkileşimlere atfedilmiştir.

D-R izoterm eşitliğinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve ortalama enerji değerleri de boyar maddenin doğal klinoptilolit yüzeyine zayıf bir şekilde bağlandığını GYAM ile modifiye edilmiş yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon prosesinde ise kuvvetli elektrostatik etkileşimlerin baskın olduğunu doğrulamıştır.

## SUMMARY

### ADSORPTION OF DYE ONTO CLINOPTILOLITE OF NATURAL AND MODIFIED WITH GEMINI SURFACTANTS

Adsorption process is one of the effective separation techniques to remove of organic dyes from industrial waste waters. In the adsorption studies, clays, in their natural and modified forms, are the most widely used adsorbents due to their many desirable properties as high sorption capacity and low cost. The modification of clay surfaces with surfactant increase the adsorption capacity for adsorption of organic pollutants.

Gemini surfactants (GYAMs) are composed of two monomeric surfactant molecules chemically bonded together by a spacer. These materials, show higher surface activity and lower critical micelle concentration (CMC) in comparison to their corresponding monomeric counterparts.

In this study, natural - and GYAM - modified clinoptilolite samples were used as adsorbents. Properties of four GYAMs prepared with tetradecyltrimethyl ammonium bromid ( $C_{14}H_{29}(CH_3)_3NBr$ ) and spacers having  $C_4 - C_{12}$  chain lengths were characterized using NMR spectroscopy. Adsorbent characteristics were elucidated with XRD and FT-IR techniques. Adsorption of Lanaset Green B which is an acid dye was investigated depending on spacer length of GYAM, solution/adsorbent ratio, contact time, initial dye concentration and temperature using UV – Vis. spectroscopy.

Equilibrium data obtained from different initial concentrations were applied to Freundlich, Langmuir and Dubinin – Radushkevich adsorption isotherm equations. Adsorption results for GYAM modified klinoptilolit well described by Langmuir isotherm in the concentration range of  $2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$  M dye solutions. Thermodynamic parameters evaluated using Langmuir equilibrium constants showed that adsorption processes are exothermic and spontaneous.

Four – region Freundlich isotherms were observed in whole studied concentration range of  $2 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-3}$  M at  $25^\circ C$  whereas they converted into two or one step at higher temperatures. The first and the second regions may be arising from electrostatic interactions of anionic dye with cationic GYAMs whereas the third and the four regions may be attributed to hydrophobic interactions which are reduced with temperature.

Both adsorption capacities and mean energy values estimated from D-R isotherm equation also confirm that adsorption process on GYAM modified surfaces is dominated by strong electrostatic interactions whilst dye loosely bound natural clinoptilolite surface.

## 1. GİRİŞ

### 1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ

Boya, tekstil, kağıt ve plastik gibi çoğu endüstri dalı ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılan boyarmaddeler, suyun kirlenmesine neden olurlar ve önemli miktarda renkli atık su meydana getirirler. Ülkemizde de bu tip sanayii dallarındaki hızlı artışla birlikte, çeşitli boyarmaddelerin bu tarzda yaygın olarak kullanımı, renkli atık suların atılmadan önce bir ön arıtma işleminin gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Boyaların su içinde çok düşük miktarları (bazı boyalar için 1ppm'den daha az) bile, gözle görünebilir ve anlaşılabilir niteliktedir. Renkli atıkların, sulardan uzaklaştırılmasında çeşitli metodlar kullanılmaktadır, ancak bunlar arasında en etkili proseslerden biri adsorpsiyon'dur.

Bu güne kadar pek çok araştırmacı, adsorpsiyon proseslerinde ticari-ticari olmayan, doğal ve yapay olmak üzere çeşitli adsorbanlar kullanmışlardır. Ancak önemli olan kullanılacak adsorbanın; ucuz, doğal, doğada çok bulunan ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıyla birlikte, adsorpsiyonun reversibil olması durumunda rejenerasyonunun yapılarak yeniden kullanılabilmesidir. Özellikle kil ve kil mineralleri gibi doğal adsorbanlar, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, katyon değişim mekanizmaları ve kolloidal özellikleri yönünden organik ve anorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında en önemli materyallerdir. Bunun yanında ülkemizde oldukça yaygın ve bol çeşitte bulunması da bir avantajdır.

Killer, farklı tabaka yapılarıyla ve sulu çözeltide şişme özelliği olup olmamasıyla pek çok adsorpsiyon prosesinde geniş ölçüde kullanıma açık adsorbanlardır. Kil mineralleri doğal kullanıldıkları gibi farklı organik kirliliklerin daha verimli olarak giderilmesi için bir takım işlemlere de tabii tutulmaktadır ki bunlar; asit-baz aktivasyonu, ısı işlemler ve yüzey modifikasyonu olarak sayılabilir. Bu amaçla, bu güne kadar yapılan birçok çalışmada farklı kil mineralleri doğal kullanıldıkları gibi adsorpsiyon prosesinden önce yukarıda saydığımız bir takım ön işlemlere tabi tutulmak suretiyle adsorpsiyon



özellikleri incelenerek renkli ve renksiz pek çok atıkların sulardan uzaklaştırılması için geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, tekstilde iplik boyamada kullanılan asidik bir boyarmadde olan Lanaset Green B'nin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için adsorban olarak, zeolitin doğal türü olan klinoptilolit kil minerali doğal ve gemini yüzey aktif maddelerle (GYAM) modifiye edilerek yüzey özellikleri iyileştirilmiştir. Doğal olarak klinoptilolit, kirliliklerin uzaklaştırılmasında yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve yüksek spesifik yüzey alanı ve nanotaneçikli yapıda olması sebebi ile önemli bir adsorban özelliği göstermektedir. Ancak, üç boyutlu iskelet yapısına dayanarak, negatif yüklü kafeslere sahip olmasından ötürü, özellikle anyonik yapılı organik boyarmaddelerin adsorpsiyonu için modifikasyon işleminden geçirilerek bu tip maddelere karşı adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması gerekmektedir. Yapılan literatür taramalarında, genel olarak kil minerallerinin, kuaterner amin grubu bileşikleri içeren yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek anyonik türlü bileşikler için adsorpsiyon kapasiteleri artırıldığı görülmüştür.

Lanaset Green B asit boyar maddesinin doğal ve sentezlenen GYAM'lar ile modifiye edilmiş klinoptilolit yüzeylerindeki adsorpsiyon denemeleri, daldırma (batch) yöntemiyle çalışılarak spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Boyar madde adsorpsiyonuna, sıcaklık, adsorban/adsorbat temas süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve GYAM'lardaki ara molekül uzunluğu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Kil-su ara yüzeyinin yüzey ve adsorplama özellikleri, toprak ve çevre kimyasında oldukça önemlidir. İyonlarla kil yüzeyinin etkileşimi özellikle farklı çevre sistemlerindeki kimyasal türler için önem taşımaktadır. Yüzey özellikleriyle birlikte minerolojik yapı bakımından kil-çözelti ara yüzeyindeki etkileşimin saptanması koloidal süspansiyonların daha kolay kontrol edilebilirliğini sağlamaktadır. Bu nedenle örneklerdeki iyonların göçü, süspansiyon içindeki partiküllerin boyut dağılımı ve yüklerin cinsinin tespiti oldukça önemlidir. Bu şekilde adsorptif özellikler ve mekanizma kontrol edilerek kirliliklerin topraktaki davranış biçimleri hakkında bilgi edinebilir.

Kil minerallerinin, GYAM organik bileşikleriyle yapılan modifikasyonları sonucu, adsorpsiyon kapasitesilerinin konvansiyonel yüzey aktif maddelere göre çok daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum GYAM'ların yapısındaki çift hidrokarbon zincirinin, kil minerallerinin tabakalar arası mesafeyi tek hidrofobik zincir içeren yüzey aktif maddelere göre daha fazla genişletmesine atfedilmiştir. Bunun yanı sıra, GYAM'larla modifiye edilmiş kil mineralleriyle boyar madde adsorpsiyonu çalışılmalarına rastlanılmamıştır. Yukarıda bahsedilen son kısım bu çalışmanın özgün değerini belirtmekte olup, tezin gerçekleştirilmesiyle bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarına farklı yönden yaklaşımda bulunacağı düşünülmektedir.

## **1.2. DOĞAL VE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİT İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI**

Doğal ve çeşitli yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş zeolitin (klinoptilolit) adsorban olarak kullanıldığı bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Qiu ve diğ. (2009), klinoptilolit üzerinde bazı boyar maddelerin adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, sorbent konsantrasyonu, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve pH'ın adsorpsiyona olan etkisi hem Amido Black 10B hem de Safranin T boyar maddeleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılan bir seri deney ile klinoptilolit üzerinde Safranin T ve Amido Black 10B adsorpsiyonu için optimum sorbent konsantrasyonu ve adsorpsiyon zamanının sırasıyla 80 mg/L ve 360 dk. olduğunu ve klinoptilolit Safranin T için çok iyi bir adsorpsiyon kapasitesine, Amido Black 10B için ise sınırlı adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Amido Black 10B ve Safranin T'nin pH 7, 2°C, 80 mg/L katı konsantrasyonu, 360 dk. adsorpsiyon zamanı ve 4 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %81.2 ve % 16.3 olarak bulunmuş ve bu koşullarda Langmuir izotermi uygulanmıştır. Safranin T - doğal zeolit adsorpsiyon sistemi için  $q_m$  ve  $K_L$  parametreleri sırasıyla 0.05513 mg/g ve 1.9623 L/mg olarak, Amido Black 10B boyar madde- doğal zeolit adsorpsiyon sistemi için ise,  $q_m$  ve  $K_L$  parametreleri sırasıyla 0.0112 mg/g and 0.5962 L/mg olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın sonucunda, klinoptilolit Amido Black 10B için sınırlı adsorpsiyon

kapasitesine sahip olduğunu halde Safranin T için adsorpsiyon miktarının pH'ın artmasıyla orantılı olarak arttığı belirlenmiştir.

Kuleyin (2007), yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş zeolit üzerinde fenol ve 4-klorofenol'ün adsorpsiyon karakteristiğini incelemiştir. Deneysel çalışmalar, fenol ve 4-klorofenol'ün yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş zeolit üzerindeki adsorpsiyonu üzerine sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı ve temas süresi gibi çeşitli parametrelerin etkilerini değerlendirebilmek amacıyla, daldırma (batch) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, yüzey aktif maddeler ile modifiye zeolit yüzeyinde fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun, sıcaklık artışından olumlu olarak etkilendiği ve adsorpsiyonun fenol ve 4-klorofenolün başlangıç konsantrasyonu ile orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve parçacıklar arası difüzyonu belirleyebilmek amacıyla, deneysel çalışmalardan elde edilen adsorpsiyon verileri, Elovich ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modelleri üzerine uygulanarak kinetik modellerin hız sabitleri de hesaplanmıştır. Adsorpsiyon için denge izotermi, Freundlich, Langmuir ve Tempkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve en iyi veriler Freundlich izotermi ile elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş zeolitin sulu çözültiden fenol ve 4-klorofenol'ü uzaklaştırılabilmesi için doğal zeolitten daha etkili bir adsorban olduğu görülmüştür.

Patdhanagul ve diğ. (2010), katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş zeolit NaY üzerinde etilen adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada, zeolit NaY modifikasyonu için, fenil trimetil amonyum bromür (PTAB), oktil trimetil amonyum bromür (OTAB), hekzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ve dioktadesil dimetil amonyum bromür (DDAB) katyonik yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Çalışmada öncelikli olarak, 0.1-3.0 mM konsantrasyon aralığında zeolit NaY sentezlenmiş ve yukarıda belirtilen katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde, zeolit NaY'nin küçük bir miktar katyonik yüzey aktif madde ile modifikasyonunun başlangıçtaki kristal yapıyı değiştirmedeği belirlenmiştir. Yapılan yüzey alanı incelemelerinde ise modifiye zeolitin BET ve mikro gözenek yüzey alanı, modifiye edilmemiş türe göre oldukça az olduğu halde dış yüzey alanı, gözenek hacmi ( $V_p$ ), gözenek boyutu ve çapının ( $D_p$ ) değişmediği belirlenmiştir.

Katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş zeolit için, etilen adsorpsiyon kapasitesi, kullanılan yüzey aktif madde türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir ve adsorplanan miktar moleküller arası etkileşimler ve adsorpsiyon sitelerinin engellenmesi ile kontrol edilebilir. Çalışmada 0.5 mM PTAB ile modifiye edilmiş zeolit NaY en iyi adsorban olarak bulunmuştur ve %28.5'lik bir artışa eşdeğer olan, 111.19  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e kadar etilen adsorplayabilir. Büyük ve karmaşık (kompleks) uzun kuyruklu büyük yüzey aktif maddeler (HTAB ve DDAB) için bloke etkisi hakimdir ve etilen adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Orta kuyruk uzunluğuna sahip OTAB için etilen adsorpsiyonu düşük konsantrasyonlarda hafifçe artmaktadır ve yüksek konsantrasyonlarda biraz azalmaktadır. Aromatik kuyruk yapısına sahip PTAB için, etilen adsorpsiyonu CH- $\pi$  etkileşimlerinden dolayı bütün konsantrasyonlarda (0.1–3.0 mM) artmaktadır.

Bu çalışma ile elde edilen deneysel veriler, sadece PTAB ile modifiye zeolit NaY üzerindeki etilen adsorpsiyon kapasitesinin geliştirilmesinin anlamlı olabileceğini göstermiştir.

Armağan ve diğ. (2004), zeolit üzerinde reaktif azo boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmadaki adsorpsiyon deneyleri daldırma (batch) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar çalışmalarında üç tane reaktif boyar madde (Everzol siyahı, Everzol kırmızı, Everzol sarısı) kullanılmıştır. Adsorpsiyon testleri katı konsantrasyonu, temas süresi ve boyar madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Reaktif boyar maddelerin adsorban yüzeyine tutunmasında hidrofilitik derecesinin önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Doğal zeolit reaktif boyar maddeler için sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesine sahipken zeolit yüzeylerinin kuaterner aminlerle modifiye edilmesi ile adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde arttırılabilmektedir.

Adsorpsiyonda, adsorban miktarının değiştirilmesiyle yapılan deney sonuçlarından, adsorban miktarının artmasıyla doğal zeolitin adsorpsiyon yoğunluğunda bir azalma gözlenmiştir ve adsorpsiyon eğrisi 50 mg/mL'de yavaşlamaktadır. Temas süresi deneylerinden adsorpsiyonun optimum 4 saatte dengeye ulaştığı için belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan Everzol sarı 3RS H/C, Everzol Siyah B ve Everzol Kırmızı 3BS

boyar maddelerinin zeolit üzerinde sırasıyla 35%, 35% ve 25% oranlarında adsorplandığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, reaktif boyar maddelerin tutunması için doğal zeolitin uygun bir adsorban olmadığı, hatta negatif adsorpsiyon gösterdikleri belirlenmiştir. Fakat tipik kuaterner amin yüzey aktif maddeleri (hegzadesil trimetil amonyum bromür-HTAB) ile modifiye edilmiş zeolit anyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu için oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Modifiye edilmiş adsorbanlar ile adsorpsiyon izotermi her biri farklı adsorpsiyon mekanizmasından sorumlu olan üç ayrı bölge göstermiştir.

Taffarel ve Rubio (2010), bu çalışmalarında, CTAB ile modifiye edilmiş doğal zeolit kullanılarak sulu çözeltilerden sodyum dodesil benzen sülfonatın (SDBS) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Doğal zeolit olarak Şili zeolit ve yüzey modifikasyonu amacıyla setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanmışlardır. Deneysel sonuçlarına göre, zeolitin CTAB ile modifikasyonu (kısaca ZMS)  $0.11 \text{ meq g}^{-1}$  'in dış katyon değişim kapasitesine (ECEC) dayanmaktadır. Ortamın pH'ı ZMS üzerinde SDBS iyonlarının adsorpsiyon hızını etkilemektedir ve adsorpsiyon yalancı- ikinci dereceden kinetik modelini takip etmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri, CTAB konsantrasyonu veya ECEC'nin %40'dan %660'a kadar değişen aralıkta takip edilmiş ve  $30.7 \text{ mg SDBS g}^{-1}$ 'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, ECEC değeri %660 olduğunda elde edilmiştir.

Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS)'in doğal zeolit üzerindeki adsorpsiyonu oldukça azdır, fakat yüzeyin setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifikasyonundan (ZMS) sonra önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Adsorplanan SDBS miktarı, temas süresi ile orantılı olarak artmaktadır, yaklaşık 30 dk. içinde dengeye ulaşmakta ve yalancı ikinci dereceden kinetik adsorpsiyon modelini takip etmektedir. pH ortamı ve CTAB içeriğinin yüzdesi, ZMS üzerindeki SDBS iyonlarının adsorpsiyon hızını ve tutunma kapasitesini önemli ölçüde etkilemiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, modifikasyonda kullanılan CTAB miktarının artışı ile artmaktadır ve ZMS için ECEC'nin %330 değerinin üzerindeki değerlerde doyma noktasına ulaşılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $30.7 \text{ mg SDBS} / 1 \text{ g ZMS}$ ) ECEC değerinin % 660 olduğu CTAB yüklemesinde elde edilmiştir ve deneysel verilere en iyi uyan izoterm modeli Langmuir izoterm modeli olarak saptanmıştır.

Jin ve diğ. (2008), yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş ve doğal zeolit üzerinde katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisi ve anyonik yapılı oranj II boyar maddelerinin adsorpsiyonunu çalışmalarında daldırma (batch) metodunu uygulamışlardır. Çalışmada dengelenme zamanı, çözelti pH'ı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlar %2 'lik sodyum dodesil benzen sülfonat ve % 3'lük sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ile modifiye edilmiş zeolitin metilen mavisi için modifiye edilmemiş zeolite oranla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir ve %2'lik setilpridinyum bromür hekzadesil (CPB) ve hekzadesilamonyum bromür (HDTMA) ile modifiye edilmiş zeolit de oranj II için en iyi adsorban olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon koşulları optimize edilip adsorpsiyon mekanizmaları yorumlandığında, modifiye edilmemiş zeolitin OII için uygun bir adsorban olmadığı, negatif yüzey yüküne sahip olduğundan dolayı OII'den daha fazla MB adsorplayabildiği bulunmuştur. MB için adsorpsiyon kapasitesi zeolit SDBS veya SDS ile modifiye edildiği zaman geliştirilebilmiştir. SDBS-modifiye zeolit, SDS-modifiye zeolite kıyasla kısmen ucuz fiyatı ve adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle avantaja sahiptir.

Modifiye edilmemiş ve %2 SDBS ile modifiye zeolit üzerinde, sırasıyla 8.67 ve 15.68 mg/g miktarlarında adsorplanma gözlenirken, MB adsorpsiyonu için optimum koşulları 25°C, pH 6.85 ve 1 saat dengelenme süresi olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmemiş zeolit üzerinde 63.3 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip OII adsorpsiyonu için, en iyi koşullar 25°C ve pH 1, ve dengelenme zamanı 20 dk. olarak bulunmuştur.

Benzer bir şekilde, CPB ve HDTMA ile modifiye zeolitler arasında OII adsorpsiyon kapasitesi için çok büyük farklar gözlenmemiştir, bu sebeple HDTMA daha ucuz olması sebebiyle tercih edilmektedir. HDTA-zeolit üzerinde 3.38 mg/g tutunma kapasiteli OII adsorpsiyonu için optimum koşullar, 35°C, pH 1 ve 1 saat dengelenme zamanıdır.

Bu çalışma, zeolitin düşük fiyatlı olması ve doğada bol miktarda bulunabilmesi sebebiyle, zeolit modifikasyonlarının gerçekleştirilerek bu organik boyar maddelerin atık sulardan giderilmesi için iyi bir adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Leyya-Ramos ve diğ. (2008), bir yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit (SMZ) üzerinde sulu çözeltiden krom (VI) adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada, SMZ, katyonik bir yüzey aktif madde olan hegzadesil trimetil amonyum (HDTMA) bromürün zeolit dış yüzeyinde adsorplanması ile hazırlanmıştır. Adsorbanın yüzey alanı ve gözenek hacmi N<sub>2</sub>-BET metodu ile belirlenmiştir ve yüzey aktif madde moleküllerinin zeolit üzerinde adsorplanması nedeni ile gözeneklerin bloke olduğu bunun da yüzey alanını azalttığı bulunmuştur.

Cr (VI), doğal zeolit üzerinde adsorplanmazken, SMZ üzerinde önemli ölçüde adsorplanmaktadır. Bu çalışmada, adsorpsiyon izotermi üzerine pH ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır. SMZ'nin Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi pH 6'da bir maksimum göstermiştir ve pH 6-10 arasında 18 kat azalmış ve 2.7 kat artmış ve pH 4-6 arasında ise azalma göstermiştir. SMZ üzerinde Cr (VI) adsorpsiyonunun ekzotermik bir reaksiyondan kaynaklanmasından dolayı, adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın 15'den 25 °C'ye artmasıyla azalmıştır. Desorpsiyon çalışmaları, Cr (VI) SMZ üzerinde irreversibil (geri dönüşümsüz) olarak adsorplandığını göstermiştir ki bu durum Cr (VI)'nin SMZ üzerinde kemisorpsiyonunu doğrulamıştır. Yüzey morfolojisi SEM analizi ile ve kütle kaybı termogravimetrik analiz ile incelenmiştir ve bu veriler zeolit yüzeyi üzerinde yüzey aktif maddenin varlığını desteklemiştir.

Doğal zeolit Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi, zeolit dış yüzeyi üzerinde HDTMA yüzey aktif maddesinin adsorpsiyonu nedeniyle önemli ölçüde artmış ve doğal zeolite kıyasla SMZ, yaklaşık 22 kat daha fazla miktarda Cr (VI) adsorplamıştır. Deneyde, çözeltinin pH'ı sulu çözeltideki Cr (VI)'un SMZ üzerindeki adsorpsiyonu üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 6 'da gözlenmiş ve hem pH'ın 6'dan 10'a artmasıyla hem de 6'dan 4'e azalmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bu etki, çözeltideki Cr (VI) anyonları arasındaki elektrostatik etkileşimlere ve Cr (VI) anyonları için, SMZ yüzey yükünün ve SMZ'nin seçiciliğinin iyi olmasına atfedilmiştir. Araştırmalar sonucunda, 35°C'de SMZ'nin termal olarak kararlı olmadığı belirlenmiştir. Çünkü sıcaklık 25°C'den 35°C'ye yükseldiğinde, yüzey aktif maddenin büyük bir kısmı SMZ yüzeyinden desorbe olmuştur.

Dong ve diğ. (2010), yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş zeolit üzerinde sulu çözültiden Bisfenol A (BPA) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, zeoliti kömür uçucu külünden sentezlenmiş (ZFA) ve Hekzadesil trimetil amonyum bromür (HTAM) ile modifiye edilmiştir. Kimyasal-mineralojik bileşim, yüzey alanı, toplam ve dış katyon değişim kapasitesini belirleyebilmek amacıyla karakterizasyon işlemi yapılmıştır. HDTMA'nın zeolitin dış yüzeyinde çift tabakalı miseller oluşturduğu belirlenmiştir. Sonuçlar ZFA'nın BPA için hiçbir ilgisi olmadığı, yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş ZFA'nın (SMZFA) oldukça gelişmiş adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini belirtmişlerdir. BPA adsorpsiyonu pH değişiminden büyük ölçüde etkilenmiş ve pH'da alkali koşulların artması, BPA'nın deprotasyonuna (proton kaybetmesine) sebep olduğu belirlenmiştir. Yüksek BET alanına sahip SMZFA ve yüksek miktarda yüklenmiş HDTMA BPA için daha fazla adsorpsiyon göstermiştir.

BPA'nın SMZFA tarafından tutulması, NaCl'ün varlığında çok az miktarda da olsa arttırılabilmektedir. Düşük sıcaklıkta da adsorpsiyon artmıştır. Araştırmacılar BPA anyonlarının, HDTMA'nın pozitif yüklü baş grupları ile oldukça kuvvetli bir biçimde etkileştiğini, BPA'nın iki hidrofobik benzen halkası ile HDTMA çift tabakalarının iç kısımlarına nüfuz edebildiğini açıklamışlardır.

Chutia ve diğ. (2009), yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş doğal zeolitler üzerinde As (V) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Doğal mordenit (NM), doğal klinoptilolit (NC), Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA) ile modifiye edilmiş doğal mordenit (SMNM) ve HDTMA ile modifiye edilmiş doğal klinoptilolit (SMNC) sulu çözültideki As(V)'in giderilmesi için kullanılmıştır. Çalışmada farklı adsorbanların Arsenik adsorpsiyonu verimi üzerinde zamanın etkisi ortaya konmuştur, NM, NC, SMNM ve SMNC adsorbanlarında adsorpsiyonun denge durumuna ulaşabilmesi için sırasıyla 20, 10, 110 ve 20 saat denge süresi gerektiği belirlenmiştir. SMNM ve SMNC üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine birinci dereceden model uygulanmıştır. Yalancı birinci dereceden hız sabitlerinin SMNM'nin 0.5 ve 1 g'ı için sırasıyla 1.06 ve 0.52 h<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur. SMNC'nin 1 ve 0.5 g'ı için gözlenen k değerleri sırasıyla 1.28 ve 0.70 s<sup>-1</sup> ve SMNM'ye kıyasla hafifçe yüksek olduğu bulunmuştur. Yüzey aktif madde yüzey kapsamı önemli bir rol oynar ve arsenat adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış elde edilebilir.



As (V) adsorpsiyonu Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Kaganer–Radushkevich (DKR) izoterm modelleri kullanılarak kantitatif olarak değerlendirilmiştir. Hem SMNM hem de SMNC üzerinde pH 6-10 aralığında arsenik etkin biçimde uzaklaştırılabilmektedir. SMNM ve SMNC'nin 0.1M NaOH rejenerasyon çözeltisi içindeki desorpsiyon performansı sırasıyla %66.41 ve 70.04'tür.

Kılınç Alpat ve diğ. (2008), sulu çözeltideki katyonik boyar madde Toluidin mavisi O (TMO)'nun Türkiye'den elde edilen zeolit ile giderilmesi ve adsorpsiyon kinetiklerini araştırmışlardır. TMO'nun başlangıç konsantrasyonu, çözeltinin pH'ı, temas süresi, sıcaklık ve tanecik boyutu gibi parametrelerin TMO'nun zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon oranı verileri, birinci ve ikinci derece kinetik modellere göre analiz edilmiştir. Kinetik çalışmalar, TMO'nun klinoptilolit üzerindeki adsorpsiyonunun, iki basamaklı difüzyon prosesi ile ikinci dereceden adsorpsiyon modeline uyduğunu göstermiştir. Klinoptilolit üzerindeki TMO adsorpsiyonu için aktivasyon enerjileri, birinci ve ikinci difüzyon prosesleri için sırasıyla, 8.72 kJ mol<sup>-1</sup> ve 19.02 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon izotermi, hem Langmuir hem de Freundlich modellerinin ikisine de iyi bir şekilde uymaktadır. Çözelti pH'ı 11.0 iken, TBO için klinoptilolitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 2.1 × 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

### **1.3. GEMİNİ YÜZEY AKTİF MADDELER İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR**

Gemini yüzey aktif maddelerle yapılmış bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Bagha- Tehrani ve diğ. (2007 a), gemini katyonik yüzey aktif maddelerin anyonik azo boyar maddeler ile etkileşimi ve katyon kumaşın boyanabilirliği üzerindeki inhibitör etkisini araştırmışlardır. Sulu çözeltideki bir seri gemini katyonik yüzey aktif madde ve dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB) ile iki anyonik azo boyar madde metil oranj (MO) ve kongo kırmızısı (KK) nın birbiri ile olan etkileşimleri UV-Vis spektroskopi yöntemi ile araştırılmıştır. Araştırmacılar, YAM ve boyar madde agregasyonunun, kritik

misel konsantrasyonunun çok altında olan konsantrasyonlarda meydana geldiğini gözlemişlerdir. Anyonik boyar maddeler ile agregasyonlar hipsokromik değişim ile belirlenirken absorpsiyon bandında da bir azalma gözlenmiştir. Sonuçlar, MO adsorpsiyonu için, YAM varlığında batokromik değişimlerin etkili olduğunu ve bu değişimlerin yüzey aktif maddelerin KMK noktalarından sonra  $\lambda_{max}$  absorpsiyon bantlarının yoğunluğundaki bariz bir artış ile takip edilebildiğini göstermiştir. Bu durum agregatlar arasındaki hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlere atfedilmiştir. Ayrıca KK çözeltisi ile katyonik YAM lerin koton kumaşın boyanabilirliği üzerine olan inhibitör etkisi 30, 50, 90-92°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. DTAB ile gemini yüzey aktif maddeler arasında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar büyük farklılıklar göstermiştir. m-2-m yapılı gemini yüzey aktif maddelerinin MO ile agregasyonu diğer türlere göre şaşırtıcı şekilde yüksek bulunmuştur.

Oysa KK çözeltilerinde MO da olduğu gibi böyle bir ideal davranış gözlenmemiş ve batokromik değişim yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonlarında meydana gelmiştir. Bu durumun iki tane sodyum sülfonat grubu içeren KK molekülünün geniş lineer yapısından kaynaklandığı ve moleküllerin suda yüksek çözünürlüğe sahip olması ile ilişkilendirilmiştir. MO a kıyaslandığında KK, katyonik yüzey aktif maddeler ile daha küçük hidrofobik etkileşimlere sebep olmuştur.

Sonuç olarak, elektrostatik kuvvetlerin ve hidrofobik etkileşimlerin sulu çözeltideki boya-yüzey aktif madde agregasyonları için önemli bir faktör olduğu, bunun yanısıra yüzey aktif madde moleküllerinin olası konformasyonu, hareketliliği ve dağılılabiliğinin etkin rol oynadığı saptanmıştır. Bu sebeple GYAM ler ile anyonik BM ler arasındaki kompleksler aynı konsantrasyonlarda, konvansiyonel YAM ve BM arasında oluşan komplekslere oranla daha güçlüdür. Bu da GYAM lerin çok düşük konsantrasyonlarda bile düzgün boyama maddesi ve boya fiksaj maddesi olarak kullanılabilme imkanını ortaya çıkarmıştır.

Grosmaire ve diğ. (2001), katyonik dimerik (gemini) yüzey aktif maddelerin silika yüzeyi üzerindeki birinci adsorpsiyon basamağının analitik ve kalorimetrik olarak araştırmışlardır. Bu çalışmada, ham silika ve asitle yıkanmış silika ile farklı yüzey fonksiyonlarına sahip adsorbanlar üzerinde katyonik dimerik yüzey aktif maddelerin

(12-s-12 yüzey aktif maddeleri, s=polimetilen ara bağlayıcı grubunun karbon sayısı) adsorpsiyonuna ilişkin yeni sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen veriler geleneksel analiz metodları ile adsorpsiyon izotermi, elektroforetik değişkenlik ve denge durumuna ulaşmış olan üst fazın kimyasal analizi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyonun birinci basamağının (iyon değişim basamağı) ara bağlayıcı grubun karbon sayısına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Buna göre, bir yüzey aktif madde molekülünün adsorban yüzeyine bağlanması adsorban yüzeyinden 1 veya 2 sodyum iyonunun serbest bırakılmasına ve ara bağlayıcı molekülde karbon atomunun sayısı 2'den 10'a doğru artarken ilk önce birinci daha sonra artan karbon atomu sayısı ile orantılı olarak ikinci adsorpsiyon basamağına neden olmaktadır. Böylelikle adsorban yüzeyine bağlanan yüzey aktif maddeler, 12-2-12 GYAMler için bir baş grup ve 12-10-12 GYAM ler için ise iki adet baş grup içermektedir.

Sonuç olarak, incelenen yüzeyler üzerinde yüklü birimlerin dağılımı ile ilgili yapılan çalışmalarda, dimerik yüzey aktif maddelerin belirteç olarak kullanılabileceği önerilmiştir. Mikrokalorimetrik deneyler adsorpsiyonun iki basamakta gerçekleştiğini göstermiştir.

Bagha- Tehrani ve diğ. (2007 b), akrilik elyaf üzerindeki metilen mavisinin adsorpsiyon hızı üzerine dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) ve bir seri gemini katyonik yüzey aktif maddenin rolünü TOC, UV-Vis ve FT-NMR spektroskopisi yöntemlerini kullanarak çalışmışlardır. Çalışmada, yüzey aktif madde konsantrasyonunun, GYAM alkil zinciri ve ara bağlayıcı uzunluğunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Gemini katyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu yavaşlatma etkisi aynı hidrofobik alkil zincir uzunluğuna sahip monomerik yüzey aktif maddeye kıyasla çok daha kuvvetli iken, boyar maddenin adsorplanma hızı sıcaklıkla orantılı bir şekilde artmaktadır. Aynı alkil zincir uzunluğuna sahip fakat ara bağlayıcı uzunlukları farklı olan GYAM'ler arasında küçük farklılıklar vardır. GYAM'ler, DTAB gibi basit yüzey aktif maddelere göre yaklaşık iki kat daha güçlü bağlanmaktadır. Bu durum GYAM'lerin elyaf yüzeyi ile daha kuvvetli elektrostatik etkileşimlerde bulunmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Akrilik moleküllerin esnekliği sıcaklık ile orantılı olarak artmaktadır. Bundan dolayı, ilave katyonik türler, özellikle daha küçük bir yapıya katyonik boyar maddeler elyaf içinde daha kolay dağılır ve yeni anyonik siteler bulup yüzeylere bağlanırlar. Elyaftaki anyonik sitelerin bloke olmasını önlemek için gemini katyonik YAM'lerin kullanılması gereken miktarı belirlerken çok dikkatli seçim yapmak gerekmektedir. Gemini yüzey aktif maddelerin alkil zincir uzunluğunun artması ile adsorpsiyonu geciktirici etki de orantılı olarak artmaktadır. 12-s-12, s = 2,4,6 GYAM'ları arasında çok küçük farklılıklar gözlenmiştir. Ön işlemden geçirilmiş örnekler üzerindeki MB adsorpsiyonu 12-s-12'de hidrofobikliğin artması ile azalmaktadır.

Aynı koşullar altında, düşük difüzyon hızına sahip GYAM'ler DTAB monomerik YAM sine kıyasla elyaf yüzeyi üzerine adsorplanmış biçimde daha uzun süre kalmaktadır. Buna karşın, MB yokluğunda akrilik elyaf yüzeyinde GYAMI'er, DTAB kadar hızlı adsorplanmazlar, düşük konsantrasyonlarda yüzey yüklerini nötralize eder ve ayrıca boya banyosundaki diğer katyonik türlerin difüzyon hızını da azaltmaktadırlar.

Zana (2002), bu çalışmasında dimerik ve polimerik yüzey aktif maddelerin seçilen özellikleri üzerine ara bağlayıcı grubun uzunluğunun, yapısının ve esnekliğinin etkisini incelemiştir. Bu yüzey aktif maddelerin özellikleri, konvansiyonel monomerik yüzey aktif maddelerden daha iyi bulunmuştur. Monomerin dimerine dönüşmesinde bu özellikler daha belirgindir. Aynı şekilde trimer oluşumuyla daha da iyileşir. Ancak oligomer oluşumu dimerik yüzey aktif maddelere göre daha zahmetli ve pahalı olmaktadır. Dimerik yüzey aktif maddelerin uygulamalarda en çok kullanılan özellikleri, KMK'larının düşük olması, suyun yüzey gerilimi ile yağ-su ara yüzey gerilimini azaltmadaki kuvvetli etkinliği ve aynı zamanda katı-sıvı ara yüzeyinde, monomerik yüzey aktif maddelere göre daha kuvvetli adsorpsiyon yeteneğidir. Bununla birlikte, ara bağlayıcı grup içeren dimerik yüzey aktif maddeler, kısa lineer ve dallanmış benzer miselleri verirler. Düşük konsantrasyonlarda, kapalı halka miseller verirler. Bu yapılar, ilginç reolojik özelliklere sahiptir. Hidrofobik kuyruk uzunluğunun, yapının (hidrofobik ya da hidrofilik vb.) ve esnekliğin yüzey aktif maddelerin özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. Dimerik yüzey aktif maddelerin devasa boyutta çeşitliliği, kullanımlarının artmasına neden olduğu gibi düşük maliyetli ürünlerin eldesi için de önem kazanmaktadır. Gelişmiş ülkelerde uygulanan yeni düzenlemeler, yüzey aktif

maddelerin toksisiteleri nedeniyle, dimerik yüzey aktif maddelerin kullanımı daha da önemli hale getirmiştir.

Bendjeriou ve diğ. (2005), hidrofilik bir ara bağlayıcı grup ile iki amonyum türünün birleştirilmesiyle hazırlanan dimerik yüzey aktif maddelerin, 298 K de sulu çözelti içinde silika üzerindeki adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Ham silika ve HCl ile aktifleştirilmiş silika üzerindeki adsorpsiyona moleküler yapının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, batch mikrokaloimetri ölçümleri alınarak diferansiyel molar entalpiler aynı koşullar altında tayin edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi gibi klasik gözlemlerle entalpi verileri hesaplanmıştır. Entalpi eğrilerinin profilleri, birçok adsorpsiyon prosesinin art arda gerçekleşmesi nedeniyle karışık bir seyir izlemiştir. Mikrokaloimetri sonuçları, adsorpsiyon mekanizmasının ve katı sıvı ara yüzeyindeki agregasyonun, ara bağlayıcı uzunluğuna bağlı olmadığını göstermiştir. Çalışılan her iki silika yüzeyinde, önemli kantitatif farklılıklar olduğu saptanmış ve incelenen yüzey aktif maddelerin, bu adsorbanlar üzerindeki yüzey aktif sitelerin karakterizasyonu için moleküler sensör olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir. SiNa yüzeyi üzerinde çift tabakalı tutulma, SiH yüzeyi ile karşılaştırıldığında, iğnemi miseller oluşumu nedeniyle daha fazla olmuştur.

Chorro ve diğ. (1998), silika yüzeyinde alkandiyol- $\alpha,\omega$ -bis(dodesildimetilamonyum bromür) dimerik yüzey aktif maddesinin adsorpsiyonunu incelenmiş ve çok basamaklı bir proses olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmada, 12-2-12, 12-4-12, 12-6-12 ve 12-10-12 gemini yüzey aktif maddelerinin adsorpsiyonları araştırılmıştır. Üst faz içindeki  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Br}^-$  iyonları konsantrasyonundan izotermi çizilmiş ve silika partiküllerinin elektroforetik mobiliteleri araştırılmıştır. Adsorplanan maksimum madde miktarının, 12-10-12<12-6-12<12-4-12<12-2-12 sırasıyla değiştiği görülmüştür. Oldukça düşük denge konsantrasyonları aralığında, adsorplanan yüzey aktif madde miktarlarında ( $\Gamma$ ), küçük ancak hızlı bir artış gözlenmiştir. Bunu takiben, adsorpsiyonun plato bölgesi, ara bağlayıcı molekül uzunluğunun karbon sayısından bağımsız bir şekilde  $\Gamma$  değerine uygun olarak değişmiş ve platonun başlangıcında 0 yük noktasına ulaşmıştır. İki basamaklı bir adsorpsiyon gözlenen deneylerde, adsorpsiyon plato bölgesinin uzunluğu yüzey aktif maddenin yapısına kuvvetlice bağlıdır. pH 6.5'tan 4'e doğru azalırken, serbest  $\text{Br}^-$  iyonu / serbest yüzey aktif madde iyonu oranı da artar. İkinci adsorpsiyon

basamağı, silika yüzeyindeki yüzey aktif madde yığınının yapısıyla ilgilidir. Br<sup>-</sup> iyonlarının bir kısmı bu yığınlara bağlanır.

Sharma ve diğ. (2003), tarafından  $\alpha$ ,  $\omega$ - alkandiyl tipi katyonik gemini yüzey aktif madde (16-4-16) [(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> N<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> N<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) 2Br<sup>-</sup>] ve konvansiyonel noniyonik yüzey aktif madde [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> OH], (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) arasındaki etkileşim sulu ortamda incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (303, 308 ve 313K) sulu çözeltilerde Nouy tensiyometre kullanılarak yüzey gerilimini ölçmek yoluyla farklı karışımların KMK'ları ölçülmüştür. Maksimum yüzey aşırısı ( $\Gamma_{\max}$ ) ve her bir molekülün minimum alanı, yüzey gerilimi ile log C (C: konsantrasyon) arasında çizilen grafiğin eğimi ile hesaplanmıştır. Karışımların KMK değerlerinden, etkileşim parametresinin ( $\beta^m$ ) hesaplanmasında yararlanılmıştır. Ayrıca hava-su yüzeylerindeki etkileşim parametreleri ( $\beta^o$ ) de hesaplanmıştır. Bütün konsantrasyon oranları için, 16-4-16/C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> sisteminde bir sinerji gözlenmiştir. Misel agregasyon sayısı ( $N_{\text{agg}}$ ) yaklaşık olarak toplam 2mM yüzey aktif madde konsantrasyonunda 25°C'de floresans söndürme (quanching) metodu ile ölçülmüştür. Yerinde analiz yapılarak karma sistemlerin bağlanma sabiti ( $K_{\text{su}}$ ) ve mikropolariteleri, giren floresans emülsiyon spektrumlarının ( $I_1/I_3$ ) pik şiddetlerinin oranından tayin edilmiştir. Ayrıca misellerin iç kısımları da uygun derecede polar bulunmuştur.

Noniyonik yüzey aktif maddeler ve katyonik gemini yüzey aktif madde karışımlarının yüzeyler arası ve miseler davranışları çalışılmıştır. Genel olarak, hava/su ara yüzeyinde misel karışımlarındaki etkileşimin tek tabakalı karışımlardaki etkileşimlerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Herhangi bir mol oranında karışım yüzey aktif maddelerin KMK değerleri, ya saf 16-4-16 ya da C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> daki değerlere göre daha düşük bulunmuştur. Bu da sinerjistik davranışı belirtir. Karışım yüzey aktif madde sisteminin agregasyon sayısı değeri 16-4-16'dan daha büyük ancak tüm mol oranlarındaki C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> tek yüzey aktif maddeden daha düşüktür. Karışım sisteminin mikropolaritesi neredeyse aynıken bağlanma derecesi 16-4-16'nın mol fraksiyonu arttıkça azalma gösterir. Zincir-zincir etkileşimleri karışım misellerin kararlılığında önemli rol oynamaktadır.

Para ve diğ. (2011), çift zincir adsorpsiyonu üzerine moleküler yapının etkisi, katyonik yüzey aktif maddeler: N,N-(didodesil)-N,N-dimetil amonyum bromür ile birlikte bunun gemini şekli N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-di(dodesil)-alkilendiamonyum bromür serbest

yüzeyleri ile araştırılmış ve yüzey gerilimi ölçülmüştür. İncelenen amonyum tuzları çözeltilerinin denge yüzey gerilim izotermi hesaplanmıştır. Araştırılan yüzey aktif maddelerin moleküler yapısı AMBER 99 ve Hyperchem 8 molekül modelleme programları kullanılarak moleküler mekanik simülasyonları aydınlatılmıştır. Yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonlarından elde edilen deneysel veriler için STDE (Genişletilmiş çift boyutlu yüzey elektrolit- Surface quasi Two-Dimensional Electrolyte) modeli uygulanmıştır. İncelenen gemini tipi katyonik yüzey aktif maddenin yüzey aktivitesi, çoklu yüklerine bağlı olarak, dimerik yüzey aktif maddelerin KMK larının, başlangıçta arttığı ve daha sonra ara bağlayıcı molekülün uzunluğu arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Moleküler dinamik simülasyonları kullanılarak bu durumun uzun ara bağlayıcı zincirlerinin esnekliği sonucunda olduğu doğrulanmıştır.

Gemini tipi N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-di(dodesil) alkilen di amonyum bromürlerin yüzey gerilim izotermi iyonik yüzey aktif madde adsorpsiyonundan STDE modele başarıyla uygulanmıştır. Bunların hava/su ara yüzeyindeki adsorpsiyonları moleküler yapılarına ve özellikle de ara bağlayıcı molekül gruplarının sayısına kuvvetle bağlıdır. İncelenen GYAM'lerin yüzey aktiflikleri, çift (+) yüklerinden dolayı, dDDABr'den daha düşüktür. (dDDABr : İki dodesil zinciri tek quaterner amin baş grubu ile bağlanmış) Daha önceki bulgularımızla tutarlı olarak, ara bağlayıcı 2C'dan 6C'a doğru uzatıldıkça, KMK değerinin çok az arttığı; bunu takiben daha uzun zincirli ara bağlayıcılarda KMK'nın azaldığı görülmüştür.

Borse ve Devi (2004), bütan-1,4-bis(dodesildimetilamonyum bromür) yüzey aktif maddelerinin fiziko kimyasal özellikleri üzerine baş grup polaritelerinin değişimlerinin etkisini, viskozite, yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçülerek çalışılmıştır. Kritik misel konsantrasyonları yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçülerek tayin edilmiştir. Su/hava ara yüzeyindeki yüzey gerilimi verileri, maksimum yüzey aşırısı ( $\Gamma_{max}$ ), her bir molekülün minimum alanı ( $A_{min}$ ) ve adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisini ( $\Delta G_{ad}^0$ ) hesaplamakta kullanılmıştır. İletkenlik ölçümüyle de, misel iyonizasyon derecesi ( $\alpha_{ave}$ ) üzerine, baş grup polaritesinin değişiminin etkisi, karşıt iyonların misele bağlanması ( $\beta$ ) ve termodinamik miselizasyon hesaplanmıştır. Etkin Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G_{eff}^0$ ) ve KMK'nun baş grup potansiyeliyle birlikte azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi hava/su ara yüzeyinde adsorpsiyondan ziyade, miselizasyon oluşumuna dayandırılmıştır. Ayrıca

özgün (intrinsik) viskozite ( $\eta$ ) ve misel hidratasyonu ( $h_E$ )'nun potansiyelle arttığı ve sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir.

Termodinamik parametreler miselizasyon prosesinin entropi yürütücü gücüyle gittiğini göstermiştir. Özgün (intrinsik) viskozite ( $\eta$ ), misel hidratasyonu ve yapı faktörü ( $v$ )'ndeki artış baş grubun polaritesine bağlı olarak artmıştır ki bu da misel büyümesini belirtmektedir.

Zhao ve diğ. (2006), *O,O'*-bis(sodyum2-lauric acid)-*p*-benzendiol ( $C_{11}pPHCNa$ ) ve dodesiltrimetilamonyum bromür ( $C_{12}TABr$ ) sulu karışımlarının yüzey adsorpsiyonunu, yüzey gerilim yöntemi ile incelemiştir. İki bileşen arasında, yüzey gerilimini azaltmada yüksek etkinlik ve verimlilik sağlayan güçlü bir sinerji gözlenmiştir. Çözeltide iki bileşenin eşit elektriksel karışımında, yüzey gerilimini azaltmadaki en yüksek etkinlik ve verimlilik  $\alpha_1=0.33$  olarak  $C_{11}pPHCNa$ 'un mol fraksiyonunda ortaya çıkmıştır. Suyun yüzey gerilimini ( $C_{20,T} = 20mN m^{-1}$ ) azaltmak için gerekli olan minimum yüzey yoğunluğu ( $\gamma_{cmc}$ ) ve toplam konsantrasyon  $25.2mNm^{-1}$  ve  $2.02 \times 10^{-3} mmol L^{-1}$  olarak bulunmuştur. En fazla görülen yüzey aşırısı ( $\Gamma_{max}$ )  $\alpha_1 = 0.33$  den ziyade  $\alpha_1 = 0.1$  de gözlenmiştir. Bu şu şekilde açıklandı.  $C_{11}pPHCNa$  ile karşılaştırıldığında  $C_{12}TABr$  nin hızlı difüzyon oranı ve önemli ölçüde yüksek hidrofobikliğe sahip olması bu durumu açıklamıştır.

Bendjeriou-Sedjerarı ve diğ. (2009), ara bağlayıcı uzunluğunun etkisi üzerine vurgu yaparak, sıvı-gaz ve katı-sıvı arayüzeylerde bir hidrofilik ara bağlayıcı ile katyonik gemini yüzey aktif maddelerin davranışlarını incelemiştir. Etilen oksit ara bağlayıcı zinciri ile bağlanmış 2 kuaterner amonyum grup içeren gemini yüzey aktif maddeler  $x = 1, 3, 7$  ve  $12$  ile  $12-EOx-12$  olarak sentezlenmiştir. Yüzey gerilimi ölçümleri, oksietilen kısımlar ile hidrofilik ara bağlayıcının hava-su arayüzeyinde tamamen genişlemediğini göstermek için kullanılmıştır.

Tcheumia ve diğ. (2010), tarafından simektit tipi kil katmanları arasında bir gemini yüzey aktif maddenin ilavesi ile elde edilen bir hibrit materyal, X-ray difraksiyon (XRD), infrared spektroskopisi (FTIR) ve  $N_2$  adsorption-desorption deneyleri (BET metod) ile karakterize edildi. Dimerik yüzey aktif madde ile başlangıç kil ilavesi



sürecini anlamak için, organokilin seçici geçirgenliği ve iyon değiştirme özellikleri, bir kil film modifiye elektrot aracılığıyla, redoks prob olarak  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ve  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kullanılarak iyon değişim voltametri ile incelendi. Yüzey aktif madde-ara katkılı kompleks, organofilik karakterinden dolayı, metilparaton (MP) pestisit yığını için elektrod değiştirici olarak değerlendirildi. Bu organokil modifiye elektrodun film kompozisyonu ve parametreler üzerindeki duyarlılığı kare dalga voltametri ile tayin edildi. Organokil numune hazırlamak için oldukça uzun bir zaman gerekmesine rağmen, bu çalışmada geliştirilen analitik yöntem basit ve ucuzdur. Ayrıca çeşitli kirli ortamlarda organofosforik pestisitlerin izlenmesinde umut vericidir.

Zhou ve diğ. (2009), yeni bir grup gemini yüzey aktif madde hazırlayarak ve sodyum montmorillonit (MMT-Na) ile modifikasyonda kullanmışlardır. Modifiye montmorillonitler, X-ray kırınımı (XRD), termal analiz (TG), infrared spektroskopisi (FTIR), dispersiyon ölçümü ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Bu modifiye maddelerin, pestisit, fenol vb. çevresel kirlilikleri uzaklaştırmak veya antimikrobiyal materyal olarak kullanılmak üzere potansiyele sahip olduğu bulunmuştur.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. YÜZEY AKTİF MADDELER

#### 2.1.1. Yüzey Gerilimi ve Yüzey Aktiflik

Yüzey gerilimi, bir gaz ile bir sıvının veya birbiri ile karışmayan iki sıvının temas yüzeyleri esnek bir zara benzer, bu gerilim sıvının serbest yüzeyine aitse 'yüzey gerilimi', iki sıvı arasındaki yüzeye aitse 'ara yüzey gerilimi' olarak tanımlanmaktadır ve sembolü ' $\gamma$ ' dir. SI Birim sisteminde yüzey gerilimi; metre başına Newton (N/m), CGS birim sisteminde ise dyn/cm veya erg/cm'dir.

Kinetik teoriye göre yüzey gerilimi ise şu şekilde tanımlanmaktadır: Sıvı içerisinde alınan bir molekül kendisini çevreleyen öteki moleküllerin etkisine uğramış olduğundan, simetri dolayısıyla bu kuvvetlerin bileşkesi sıfır olur. Yüzeyde alınan bir molekülün ise buhar fazında birim hacimde molekül sayısı sıvı faza göre daha az olduğundan sıvı yüzeyinde bulunan bu molekülde denkleşmemiş kuvvetler oluşur ve molekül içeriye doğru çekilir. Sıvı yüzeyi en küçük değeri alacak şekilde gerilir. Sıvı yüzeyinde alınan birim uzunluğu gergin tutan bu kuvvete 'yüzey gerilimi' denir.

Çözeltilerin yüzey gerilimi, saf çözücülere göre genellikle düşüktür. Bunun nedeni, çözünen taneciklerin çözelti içindeki çözücü moleküllerinin içe doğru çekilmesini belirli ölçüde engellemesi ile açıklanabilir. Saf bir çözücü içinde çözünerek, çözücünün yüzey gerilimini değiştiren maddeler 'yüzey aktif maddeler', değiştirmeyenler ise 'yüzey inaktif maddeler' olarak isimlendirilmektedir (Baykut ve Biran, 1986).

Yüzey aktif maddeler genellikle organik asitler, alkoller, esterler, eterler, aminler ve ketonlar, Yüzey inaktif maddeler ise inorganik elektrolitler, organik asitlerin tuzları, molar kütleleri küçük olan bazlar, şeker ve gliserin gibi uçucu ve elektrolit olmayan maddelerdir (Myers, 1999).

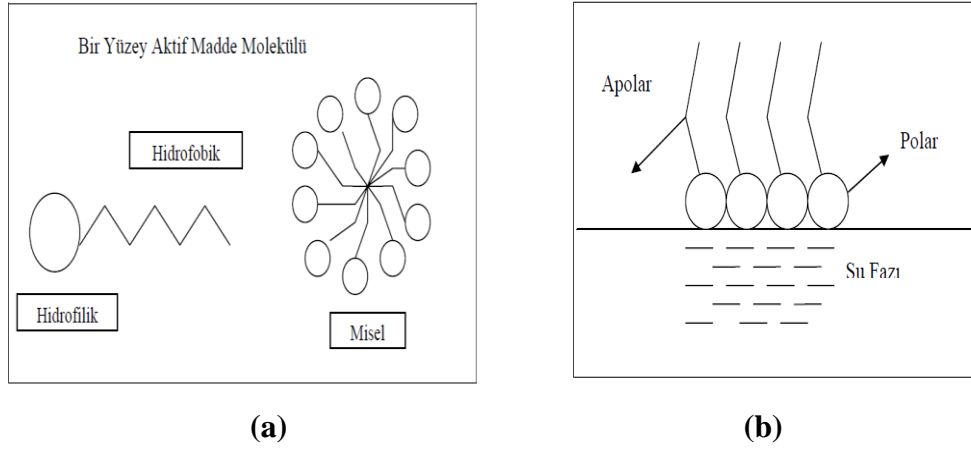
Yüzey aktif maddelerin çok az miktarlarıyla çözünseler bile bir sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştirebilme özellikleri “yüzey aktivitesi” terimi ile ifade edilmektedir. Yüzey aktif maddelerin yüzey aktiviteleri, çeşitli yüzey özelliklerinin (yüzey gerilimi vb.) ölçülmesiyle tanımlanmaktadır. Yüzey aktivitesi ayrıntılı olarak sulu sistemler üzerinde incelendiğinden dolayı en çok tanınan yüzey aktif maddeler suda çözünenlerdir. Buna karşılık yüzey aktivitesi, susuz sistemlerde de gözlenebilen bir özelliktir (Baykut ve Biran, 1986).

### 2.2.2. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Sınıflandırma

Yüzey aktif maddelerin büyük bir kısmı, doğrusal (lineer) yapıya sahiptir. Yani moleküllerin uzunluğu, genişliğinden oldukça fazladır. Çoğu doğrusal yapıda olan bu moleküllerin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir radikal grup, diğer ucunda ise çözücü sistemine uygun olmayan radikal bir grup bulunmaktadır (şekil 2.1.(a)). Genel olarak, bir uç zayıf değerlik kuvvetleri ile karakterize olan hidrofobik yapıda bir hidrokarbon grubu iken, diğer uç güçlü değerlik kuvvetleri olan hidrofilik bir yapıya sahiptir (Baykut ve Biran, 1986).

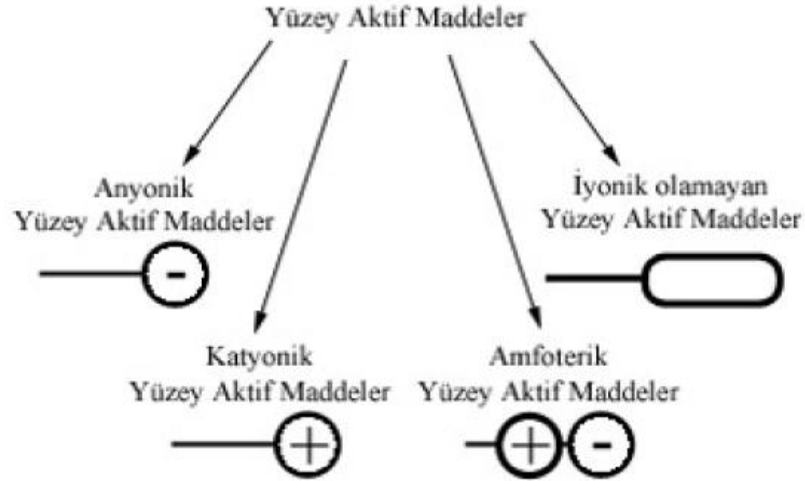
Yüzey aktif madde sulu bir çözeltiye konulduğunda, aşağıdaki gibi (şekil 2.1(b)) polar kısmı suda, apolar kısım dışarıda olacak şekilde yüzeye yerleşir. Bu maddelerin son derece az bir miktarı, suyun yüzeyini bir tek katmanla bütünüyle örtmeye yetmektedir. Yaklaşık 2 mg yüzey aktif madde suda 1 m<sup>2</sup>’ lik bir alanı kaplamak için yeterlidir (Karasuloğlu, 2007).

‘Liyofil (likit-sever)’, ‘liyofob (likit-sevmez, likit-iten)’ ve ‘lipofil (yağ-sever)’ terimleri çoğunlukla bir yüzeyin veya fonksiyonel bir grubun ıslanma veya solvatize olma eğilimini tanımlamaktadır. Eğer sıvı ortam su ise bu terimler yerine ‘hidrofil (su-sever)’ ya da ‘hidrofob (su-sevmez)’ terimleri kullanılmaktadır. Yüzey aktif madde molekülleri, hem hidrofil hem de lipofil gruplar içerdiğinden dolayı bu maddelerin çözelti ara yüzeyi üzerinde oldukça güçlü bir etkisi bulunmaktadır (Baykut ve Biran, 1986).



Şekil 2.1: (a) Yüzey aktif madde molekülünün yapısı ve (b) Yüzey aktif maddenin sulu çözelti içindeki davranışı (Karasuloğlu, 2007)

Yüzey aktif maddeler içerdikleri kuyruk ve baş grubun karakterine göre sınıflandırılmaktadır. Kuyruk hidrofobik grupları sembol ederken, baş grup hidrofilik grubu temsil etmektedir. Yüzey aktif maddeler yapısında bulunan baş grubun karakterine bağlı olarak şekil 2.2’de görüldüğü gibi sınıflandırılmaktadır (Ece, 2005).



Şekil 2.2: Yüzey aktif maddelerin içerdikleri baş grubun karakterine göre sınıflandırılması (Ece, 2005)

Yüzey aktif madde molekülünün, hidrofilik baş grubu net bir elektrik yükü taşıyorsa yüzey aktif madde, iyonik yüzey aktif madde olarak, net bir elektrik yükü taşıyamıyorsa ise non-iyonik (iyonik olmayan) yüzey aktif madde (polietilen oksitler -

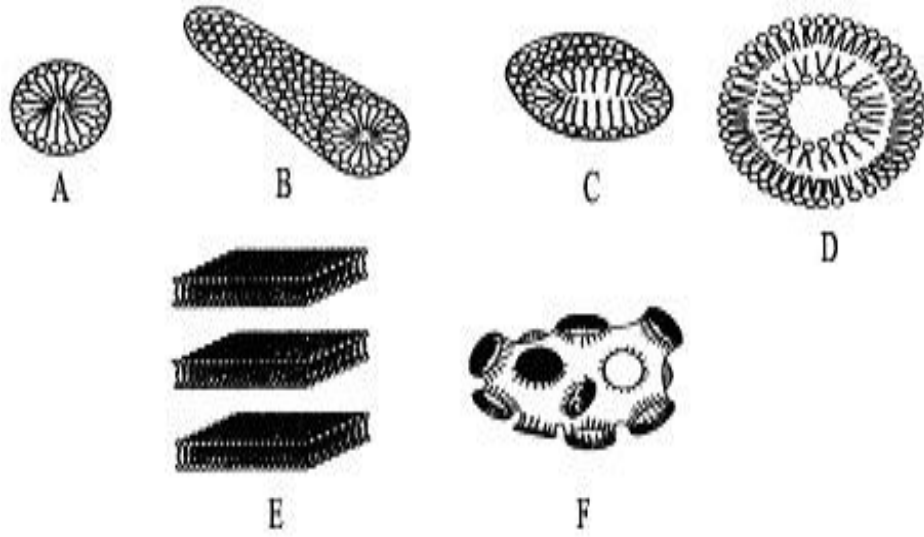
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$  olarak tanımlanmaktadır. Eğer iyonik baş grubun yükü pozitif ise katyonik yüzey aktif madde (setilpiridinyum klorür -  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+\text{Cl}^-$ ), negatif ise anyonik yüzey aktif madde (sodyum stearat -  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) olarak adlandırılmaktadır. Hidrofilik baş grupta hem asidik hem de bazik grupları birlikte içeren yüzey aktif maddeler ise amfoterik yüzey aktif madde olarak tanımlanmaktadır (dodesil betain –  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) (Ece, 2005).

### 2.2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

Yüzey aktif maddeler, bir hidrofilik ve bir de hidrofobik kısım içeren moleküllerdir. Hidrofobik kısım, 8-18 karbon içeren düz veya az dallanmış zincirdir, bazı durumlarda ise aromatik bir yapıya sahiptir. Hidrofilik kısım ise iyonik veya kuvvetli polar gruplardan oluşmaktadır (Baykut ve Biran, 1986).

Yüzey aktif maddelerle diğer çözünmüş maddeler arasındaki fark, yüzey aktif maddelerin farklı bir koloidal çözelti tipi oluşturmasıdır. Seyreltik çözeltileri normal elektrolitler gibi davranırken, belli konsantrasyon değerinin üzerinde fiziksel özelliklerinde (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi) ani değişim ve sapmalar gösterirler. Bu farklı davranışlar yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonlarının çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmasıyla açıklanabilir. Yüzey aktif madde molekülleri, belli konsantrasyonlarda yumaklaşarak misel adı verilen yapılar oluştururlar (şekil 2.3). Bu konsantrasyonlara ‘Kritik Misel Konsantrasyonu’ (KMK) denir ve her yüzey aktif maddenin kendine has bir KMK’sı vardır (Rosen, 1978).

Misel etkileri ayrı olarak incelenebilirse de bunların yüzey etkileriyle karşılıklı sıkı bir bağlantısı vardır. Yüzey aktif maddeler, moleküllerin diğer etkileriyle de ilgilenir. Yüzey aktif madde moleküllerin ikincil etkileri ise; ıslatma, deterjan etkisi, yayılma, dağılma, hidrotropi, emülsiyonlaşma, köpüklenme özelliklerinden ileri gelen ve teknoloji bakımından önemli olan etkilerdir. Moleküllerin birincil fiziksel etkileri ise yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir (Ece, 2005).



Şekil 2.3: Çeşitli yüzey aktif madde birikim şekillerinin şematiksel gösterimi (A) Küresel, (B) Çubuk, (C) Disk, (D) Kese, (E) Lamel, (F) Sünger (Ece, 2005)

Hidrofobik kuyruğun yapısı yüzey aktif maddenin özelliğine etki etmektedir. Alkali zincirdeki küçük dallanmalar iyi temizleme etkisi gösterirken ıslanma özelliklerini düşürürler; yüksek dallanma gösteren yüzey aktif maddeler ise iyi şekilde ıslanma özelliği gösterirken temizleme etkileri azalmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler için ıslanma veya performans özelliklerindeki değişim, iyonik olmayan yüzey aktif maddelere kıyasla daha önemlidir.

Yüzey aktif maddeler keten, pamuk ve yün gibi doğal liflerin yüzeylerine çok güçlü şekilde adsorplanmaktadır. Ancak bu maddelerin sentetik liflerin üzerine adsorplanması daha düşük düzeydedir. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerinin eşit miktarlarının karıştırılması durumunda yüzeylerde adsorplanmayan ve bu sebeple de temizleme etkisi göstermeyen ürünler oluşmaktadır. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin aralarındaki reaksiyon sonucu nötral tuzlar ve suda düşük çözünürlüğe sahip diğer ürünler oluşmaktadır (Ece, 2005).

#### 2.2.4. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları

Doğal ve sentetik olmak üzere pek çok yüzey aktif madde mevcuttur. Tabiatta çürümüş bitki artıklarının parçalanma ürünleri olarak bir çok doğal yüzey aktif madde meydana gelmektedir. Bu yüzey aktif maddelere en iyi örnek humik asittir (Myers,1999).

Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin (sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar) hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik gruptur. Yüzey aktif maddeler, sık sık teknolojik uygulamalarıyla ilişkili olarak adlandırılmaktadır. Bu yüzden deterjan, ıslatıcı ajan, emülsiyecici ve dağıtıcı gibi adlarla kullanılmaktadırlar. Kısaca, yüzey aktif maddelerin kullanımı ihtiyaca göre değişmektedir (Baykut ve Biran, 1986).

Anyonik yüzey aktif maddeler, kir ve yağları temizlemede çok iyi işlev görmeleri ve temizleme özelliklerinin çok yüksek olması sebebiyle, başlıca çamaşır ve bulaşık temizleme sıvılarında ve şampuanlarda kullanılmaktadırlar (Ece, 2005). Anyonik yüzey aktif maddeler fiyatı ve performansı nedeniyle en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerdir (Mulligan, 2001).

Katyonik yüzey aktif maddeler özellikle yağların gideriminde etkilidir. Katyonik yüzey aktif maddeler solüsyon içerisinde iyonlara ayrıştıklarında pozitif yük ile yüklenmektedirler. Bu tip yüzey aktif maddeler kimyasal özellikleri sebebiyle çok çeşitli amaçlarla kullanılabilirler dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda kimyasal şartlandırıcıların ana bileşen maddesini oluşturmaktadırlar. Ayrıca sert yüzeylerde dezenfeksiyon ve temizlik amacıyla da kullanılmaktadırlar. Bu maddeler katı sabunların içerisinde ve az bir miktarda da çamaşır deterjanlarında bulunmaktadırlar (Ece, 2005). Katyonik yüzey aktif maddeler pahalıdır, fakat mikrop öldürücü özellikte olmaları, nedeniyle bazı uygulamalarda tercih edilmektedirler (Mulligan, 2001).

Amfoterik yüzey aktif madde türünün, hassasiyetin önemli olduğu bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Bu sınıfa ait yüzey aktif maddeler, iyi deterjan özelliği göstermelerine rağmen çamaşır yıkama deterjanlarında nadiren kullanılmaktadır. Bunun sebebi, maliyetin yüksek olmasıdır. Amfoterik yüzey aktif maddeler özellikle bulaşık yıkama maddelerinde kullanılmaktadır (Ece, 2005)

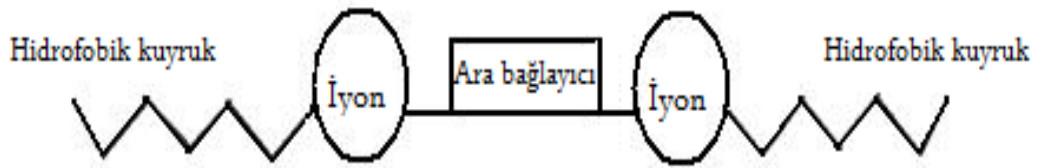
İyonik olmayan yüzey aktif maddeler suyun sertliğine karşı dirençlidirler ve çamaşır yıkama sıvılarında yüksek miktarlarda kullanılmaktadırlar. Bu grupta en geniş kullanım alanına sahip olan madde alkol etoksilatlarıdır (Baykut ve Biran, 1986).

### 2.2.5. Gemini (Dimerik) Yüzey Aktif Maddeler

Gemini yüzey aktif maddeler (GYAM), ilk olarak 1974'deki literatürlerde ortaya çıkan yeni nesil amfifilik moleküllerdir. Yüzey özelliklerinin modifikasyon etkinliği yanında ilginç birleşim (agregasyon) yapılarının oluşumuna eğilim gösteren sıra dışı moleküler geometriye sahip olmaları son zamanlarda büyük ilgi uyandırmıştır (Atkin ve diğ., 2003).

Bir gemini (dimerik) yüzey aktif madde molekülü, iki adet konvansiyonel yüzey aktif maddenin bir ara bağlayıcı molekül (spacer) ile kimyasal bağlarla bağlanması sonucunda oluşmaktadır (Sekhon, 2004).

Gemini yüzey aktif maddeler, iki hidrokarbon kuyruğu ve bir ara kısım ile birleştirilmiş iki iyonik veya polar gruptan meydana gelen amfifil moleküllerdir ve bu kısımlar gemini yüzey aktif madde molekülünde şöyle sıralanmaktadır (Tehrani ve diğ., 2007 a).



Şekil 2.4: GYAM yapısının şematik gösterimi (Hait ve Moulik, 2002)

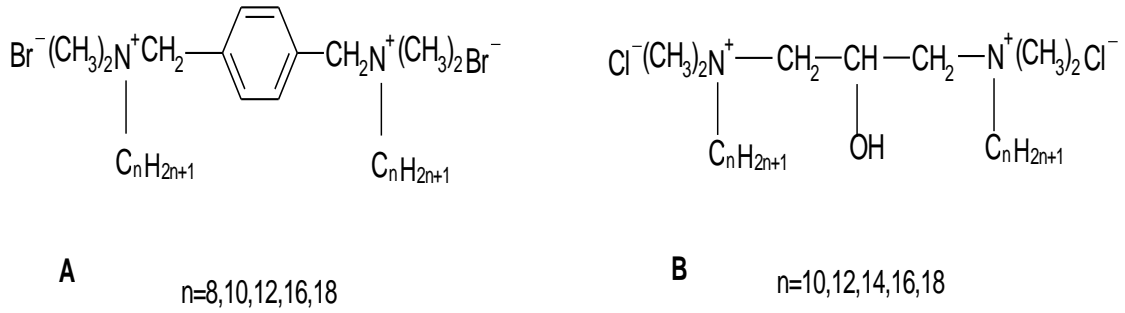
Gemini yüzey aktif maddelerin kısaca isimlendirilmesi yüzey aktif maddenin hidrofobik zincirindeki ve bağlayıcı moleküldeki karbon atomu sayısına göre yapılmaktadır. Örneğin, alkandiil- $\alpha,\omega$ -bis(dodesildimetilamonyum bromit) dimerik yüzey aktif madde yapısının ara bağlayıcı grubu  $C_2H_4$  olduğunda GYAM 12-2-12 şeklinde, ara bağlayıcı grup  $C_8H_{20}$  olduğunda ise 12-8-12 şeklinde adlandırılmaktadır (Atkin ve diğ., 2003).



### 2.2.5.1. Gemini Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı

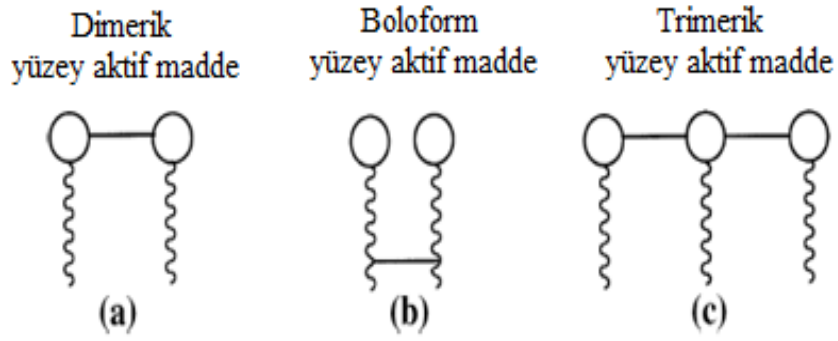
GYAM'ların bazı yapısal özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Tüm GYAM'lar iyonik veya polar yapıdaki baş gruba bağlanmış olarak bulunan, en az iki hidrofobik zincir barındırmaktadır.
- Ara bağlayıcı grup (spacer), kısa (iki metilen grubu) veya uzun (yirmi veya daha fazla metilen grubu), rijit (stilben) veya esnek (polimetilen zinciri), polar (polieter) veya apolar (alifatik, aromatik) yapıda olabilmektedir (Sekhon, 2004).



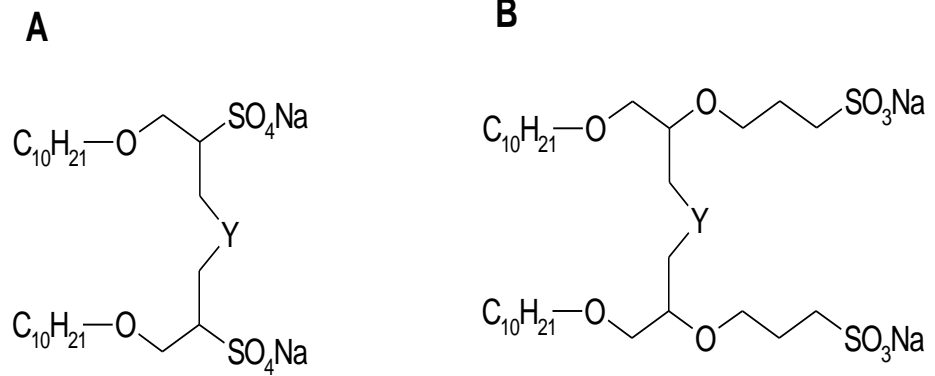
Şekil 2.5: Örnek GYAM modelleri (A) rijit hidrofobik ara bağlayıcılı GYAM ve (B) esnek hidrofilik ara bağlayıcılı GYAM (Hait ve Moulik, 2002)

- Ara bağlayıcı grup, iyonik gruplara ya da hidrokarbon gruplara bağlanabilir. Eğer ara bağlayıcı hidrokarbon zincirlerinin ortasında ya da sonlarında bağlanırsa, bu oluşumlara bolaform yapısı adı verilir ve yüzey aktif maddenin özellikleri geleneksel yüzey aktif maddelere benzemektedir (Zana, 2002).
- Polar grup, pozitif (amonyum), negatif (fosfat, sülfat, karboksilat, sülfonat) veya noniyonik (polieter, şeker) olabilir.
- GYAM'lar simetrik ya da asimetric yapıda olabilir. Polar gruplar ve hidrofobik zincirler eş ya da farklı olabilir.



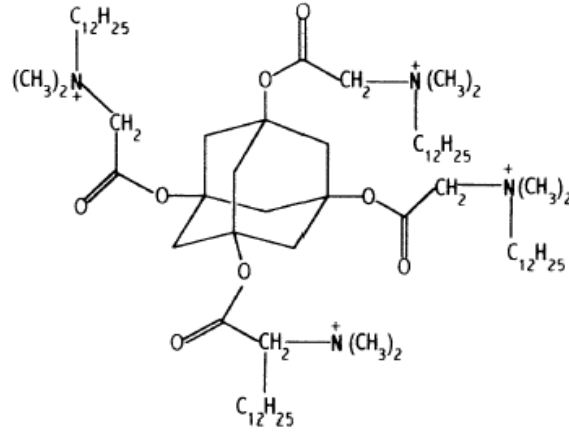
Şekil 2.6: GYAM yapılarının çeşitleri (Zana, 2002)

- Üç veya daha fazla polar grup veya zincir içeren GYAM'lar bulunmaktadır (Sekhon, 2004).



Şekil 2.7: Örnek anyonik GYAM yapıları (Hait ve Moulik, 2002)

- Gemini yüzey aktif maddelerin büyük çoğunluğu iki özdeş polar grup ve iki özdeş hidrokarbon kuyruğuyla simetrik yapıya sahiptirler. Fakat bazı simetrik olmayan veya üç ya da daha fazla polar grup veya hidrokarbon kuyruğuna sahip gemini yüzey aktif madde yapıları da bilinmektedir.



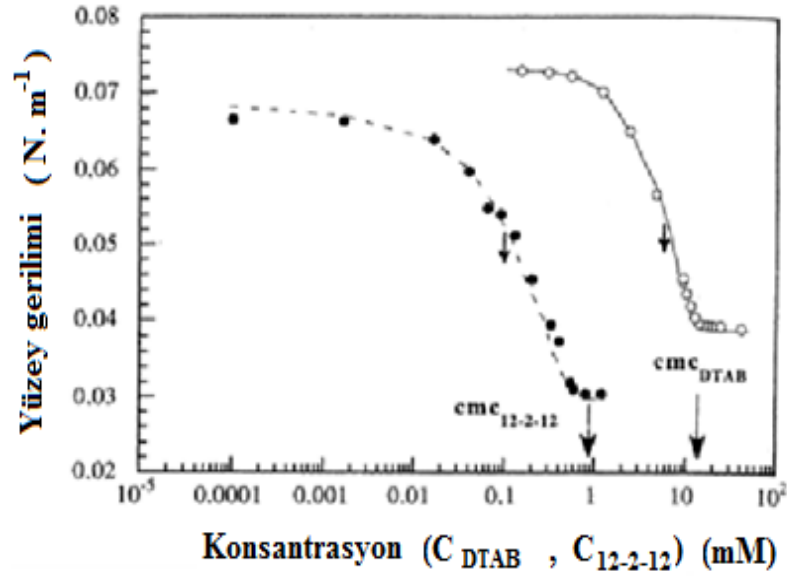
Şekil 2.8: Dört polar baş grup ve dört hidrofobik gruba sahip GYAM molekülü (Hait ve Moulik, 2002)

#### 2.2.5.2. Gemini Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Özellikleri

GYAM'ların monomerik yüzey aktif maddelere göre üstünlükleri; daha yüksek yüzey aktiflikleri, çok daha düşük konsantrasyon değerleri  $C_{20}$ , düşük kritik misel konsantrasyonu değerleri, düşük Krafft sıcaklıkları ve kullanışlı viskoelastik özellikleridir (Sekhon, 2004).

GYAM'lar suyun yüzey gerilimini düşürmede monomerik yüzey aktif maddelere göre çok daha etkindir. Bu özellik genellikle  $C_{20}$  konsantrasyonu ile karakterize edilir.  $C_{20}$  suyun yüzey gerilimini 0,02 N/m düşürmek için gereken yüzey aktif madde konsantrasyonudur. 12-2-12 GYAM için  $C_{20}$  değeri ağırlıkça %0,0083 iken geleneksel yüzey aktif maddelerden olan dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) için bu değer ağırlıkça %21'dir. Şekil 2.9'da  $25^{\circ}\text{C}$ 'de karbon sayıları 12-2-12 olan GYAM ve DTAB için KMK ve  $C_{20}$  farklı değerleri görülmektedir (Zana, 2002).

Gemini yüzey aktif maddeler, özdeş zincir uzunluğuna sahip monomerik yüzey aktif maddelere oranla çok daha düşük konsantrasyonlarda miselleşebilirler. Bazı gemini ve monomerik yüzey aktif maddelerinin KMK' ları statik yüzey gerilim metodu ile belirlenmiş ve tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.9: 25°C'de GYAM (12-2-12) ve DTAB konsantrasyonu ile yüzey geriliminin değişimi (Zana, 2002)

Gemini yüzey aktif maddelerin oluşturdukları misel şekilleri, yapılarındaki monomerik yüzey aktif maddeler ve ara bağlayıcı grubun yapısı ile molekülün iyonik karakteri ve sıcaklık, konsantrasyon gibi çözeltinin özelliklerine de bağlıdır. Gemini yüzey aktif maddelerde, kısa zincirli ara bağlayıcılar ile baş gruplar arasındaki moleküller arası itme gücünü artırması sonucu daha düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında miselleşme ve ipliksi şekilde birbirine geçmiş misellerin oluştuğu gözlenmiştir (Hait ve Moulik, 2002).

Hem hidrofilik hem de hidrofobik ara bağlayıcılı gemini yüzey aktif maddelerin oluşturdukları misel şekilleri, Schulman ve Disch (1984) tarafından, Monte Carlo Simülasyonları kullanılarak teorik olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, kısa zincirli hidrofobik ara bağlayıcı moleküllere sahip gemini yüzey aktif maddelerin oluşturduğu misellerin iplik yumağı şeklinde, uzun zincirli hidrofobik ara bağlayıcı moleküllere sahip gemini yüzey aktif maddelerin oluşturduğu misellerin ise çubuk şeklinde olduğu ayrıca hidrofilik ara bağlayıcılı yüzey aktif maddelerin de tam küre formunda miseller oluşturduğu belirtilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı gemini ve monomerik yüzey aktif maddelerinin statik yüzey gerilim metodu ile belirlenmiş KMK' ları (Hait ve Moulik, 2002)

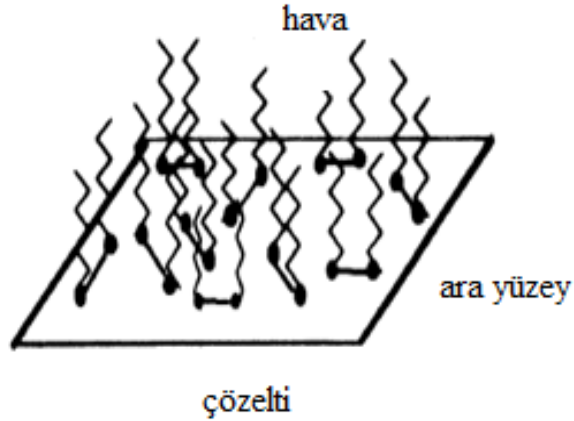
	Yüzey Aktif Madde	KMK (mM)
1	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Br^-$ (DOTAB)	16
2	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Cl^-$ (DOTAC)	22
3	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3 Br^-$ (CTAB)	1
4	$C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$ (SDS)	8
5	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_n-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$ ( $n = 3-8$ )	1
6	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_{16}-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.12
7	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.003
8	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2C_8H_{17} 2Br^-$	55
9	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2 N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Cl^-$	0.5
10	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_5-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.009
11	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2 N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.004
12	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_3-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.02
13	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.8
14	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.03
15	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.7
16	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 3Br^-$	0.5
17	$C_{12}H_{25}OPO_2^- -O-(CH_2)_6-OPO_2^- -OC_{12}H_{25} 2Na^+$	0.4
18	$C_{10}H_{21}O-(CH_2)-CH(OSO_3^-)-CH_2-O-(CH_2)_2-O-CH_2-CH(OSO_3^-)-CH_2-O-C_{10}H_{21} 2Na^+$	0.01

Aswal ve Goyal (1998), yaptıkları küçük açılı nötron saçılması denemelerinde, 16-3-16 yapısındaki katyonik gemini yüzey aktif maddelerin, 2.5-10 mM konsantrasyon aralığında ve 300K sıcaklıkta disk şeklinde miseller oluşturduğunu, 318-343K' e kadar ısıtmakla da disk şeklindeki misellerin 50 nm uzunluğunda ve 2.7 nm yarıçapında çubuk şeklini aldığını gözlemlemiş ve sıcaklığın oluşan misel formları üzerinde oldukça etkin olduğunu belirlemişlerdir.

Bir misel formunun içerdiği yüzey aktif madde monomer sayısı agregasyon sayısı (AN) ile verilmektedir. Miseldeki monomer sayısını saptamak için kullanılan yöntemler; ışık saçılımı, difüzyon, viskozite ve sedimantasyon hızı, ultrafiltrasyon ve NMR spektroskopisi' dir. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ve yüzey aktif madde molekülündeki hidrofobik zincir uzunluğunun artması, agregasyon sayısını arttırmaktadır. Örneğin, m-3-m gemini yüzey aktif maddesinde m=10 iken AN=35, m=12' ye çıktığında ise AN=45 olmaktadır (Hait ve Moulik, 2002).

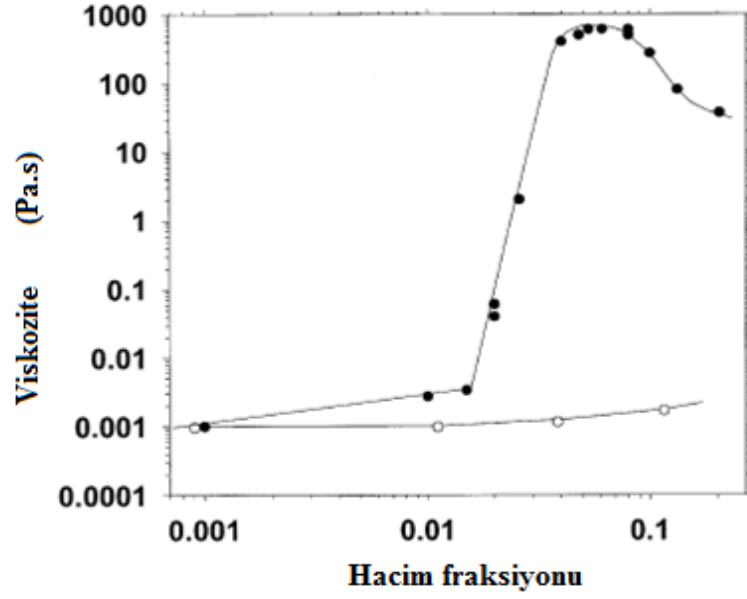
Gemini yüzey aktif maddeler oldukça düşük KMK' a sahip olmalarına rağmen çözünürlük özellikleri oldukça iyidir. Yüzey aktif madde molekülündeki hidrofobik zincir uzunluğunun artması molekülün çözünürlüğünü arttırırken, zincirdeki dallanmalar çözünürlüğü azaltmaktadır. Aynı zincir uzunluğuna sahip iyonik ve noniyonik gemini yüzey aktif maddelerin oluşturduğu misellerin çözünürlük derecesi şu sırayı izlemektedir; katyonik > non-iyonik > anyonik (Saito, 1967).

Suda çözünmeyen gemini yüzey aktif madde molekülleri, sulu ortamda yüzeyde tek tabaka (monolayer) oluşturarak ayrılmaktadır. Su yüzeyinde, organik solventlerde çözünür bir film tabakası oluşturan 12-n-12 gemini yüzey aktif madde filmi Alami ve diğ. (1993) tarafından, hem deneysel hem de teorik açıdan incelenmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır: Hava-su ara yüzeyindeki her gemini yüzey aktif madde molekülünün alanı, ara bağlayıcı molekülün zincir uzunluğunun artmasıyla (n=2-9) hızlıca artmakta, 10-12 metilen gruplu ara bağlayıcı ile bir maksimuma ulaşmakta ve daha da uzun zincirli ara bağlayıcılar ile (n>12) tekrar azalmaktadır.



Şekil 2.10: Gemini yüzey aktif maddelerin hava-çözelti ara yüzeyinde oluşturdukları film tabakası (Alami ve diğ., 1993)

Konvansiyonel yüzey aktif maddeler düşük viskoziteli çözeltiler meydana getirirken, özellikle kısa ara bağlayıcı moleküle sahip GYAM'ların sulu çözeltileri düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında dahi oldukça viskoz olabilmektedir (şekil 2.11).



Şekil 2.11: 25°C’de GYAM (12-2-12) ve DTAB konsantrasyonu için viskozite değişimi (Hait ve Moulik, 2002)

Sulu ortamda az miktarda çözünebilen yüzey aktif maddeler, ıslatıcılık özelliklerini arttırmakta ve çok kolay köpük formu oluşturmaktadır. Gemini yüzey aktif maddelerin köpük formu oluşturma özellikleri, monomerik yüzey aktif maddelerde olduğu gibi yüzey aktif madde molekülünün hidrofobik zincir uzunluğuna bağlı olmakla beraber ara bağlayıcı molekülün zincir uzunluğu ve cinsine de bağlıdır. Kim ve diğ. (1996)’nin çalışmaları sonucunda, C<sub>12</sub> katyonik gemini yüzey aktif maddesinin DTAB monomerik yüzey aktif maddesine oranla çok daha fazla miktarda köpük formu oluşturabildiği, hatta bu özelliğin bazı durumlarda SDS’ den bile fazla olduğu belirtmişlerdir.

Bu özelliklerin yanı sıra GYAM’ların çok iyi çözündürme, ıslatma, köpürme ve kalsiyum-sabunu dağıtma gibi kimyasal özellikleri de bulunmaktadır. Bu özellikler bir yüzey aktif maddenin performansını değerlendirmede oldukça önemli parametrelerdir. Ayrıca, GYAM’lar Krafft sıcaklıklarının düşük olması sebebiyle, düşük sıcaklıklarda da etkili olabilmekte ve çözelti formu oluşturabilmektedirler (Hait ve Moulik, 2002).

Bazı GYAM'lar, antiseptiklere benzer biyoaktiflik göstermektedir. Antiseptik özelliğe sahip GYAM'ların etkinliği, ara bağlayıcı molekülün zincir uzunluğu ve cinsine ayrıca GYAM molekülünün hidrofobik zincir uzunluğuna bağlıdır (Hait ve Moulik, 2002).

Bu üstün özellikler sayesinde, GYAM'ların konvansiyonel yüzey aktif maddelere göre daha verimli ve etkili olması, maliyet avantajı sağlamakta ve çevre uygulamalarında tercih edilir olmalarına neden olmaktadır (Tehrani-Bagha ve diğ., 2007 a). Ayrıca farklı ara bağlayıcı ve hidrokarbon zincirlerinin denenmesi, çok farklı yapıda GYAM'ların üretilmesine ve kimyasal yapı açısından sonsuz sayıda GYAM varyasyonlarının oluşturulabilmesine imkân sağlamaktadır (Zana, 2004).

GYAM'lar günümüzde, biyoteknoloji, nanoteknoloji, boya endüstrisi, temizlik ve kozmetik endüstrisi, gelişmiş yağ geri kazanımı, analitik ayırma prosesleri gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Ayrıca son yıllarda gerçekleştirilen yeni uygulamalarda, bazı GYAM'lar, sentetik gen transfer vektörleri olarak kullanılmış ve bu suretle, oldukça karmaşık ve maliyeti yüksek bir uygulama olan gen terapisi işlemlerini, daha basit ve az maliyetli duruma getirerek, biyoteknoloji alanında da önemli bir yer kazanmıştır (Hait ve Moulik, 2002).

## **2.2. ZEOLİTLER VE KLİNOPTİLOLİT**

### **2.2.1. Zeolitler**

#### *2.2.1.1. Zeolitlerin Tarihçesi*

"Zeolit" terimi ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından ifade edilmiştir. Zeolit Yunanca'da kaynayan taş anlamındadır. Crönstedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit mineralini ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) ifadesini kullanmıştır (Ateş, 2006).

Damour, 1840 yılında, zeolit kristalleri susuzlaştırarak, morfolojilerini ve saydamlıklarını incelemiş ve susuzlaştırmanın tersinir şekilde olduğunu keşfetmiştir. Eichorn, 1854 yılında, zeolitlerde iyon değişim özelliğini incelemiş ve tersinir olduğunu keşfetmiştir. St. Claire Deville, 1862 yılında, doğal zeolit olan levynit'in ilk

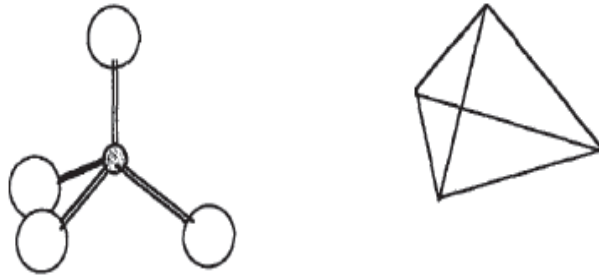


hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir. Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında zeolitlerin ilk moleküler elek özelliğini incelemiştir. Zeolitlerin ilk x ışını kırınım yöntemi ile yapı tayini, 1930 yılında Taylor ve Pauling tarafından yapılmıştır (İzci, 2001).

İngiltere’de Barrer, 1935 ile 1940 yılları arasında, zeolit adsorpsiyonu ve sentezlenmesi üzerine öncü çalışmalar yapmıştır. Barrer’in zeolit sentezlenmesi üzerine yaptığı çalışmalar A.B.D.’de R. M. Milton ve çalışma arkadaşı, D. W. Breck’e esin kaynağı olmuştur. Bu çalışmaların sonucunda, gözenek boyutu daha büyük ve geniş olan, zeolit A ismini verdikleri, ilk sentetik zeoliti sentezlemişlerdir. 1949-1954 yılları arasında ticari değeri olan, zeolit A ile birlikte, zeolit Y ve X’i de keşfetmişlerdir. Sonraki yıllarda sentetik zeolitlerin geliştirilmesi çalışmaları artarak devam etmiştir (İzci, 2001).

#### 2.2.1.2. Zeolitlerin Yapısı, Sınıflandırılması ve Özellikleri

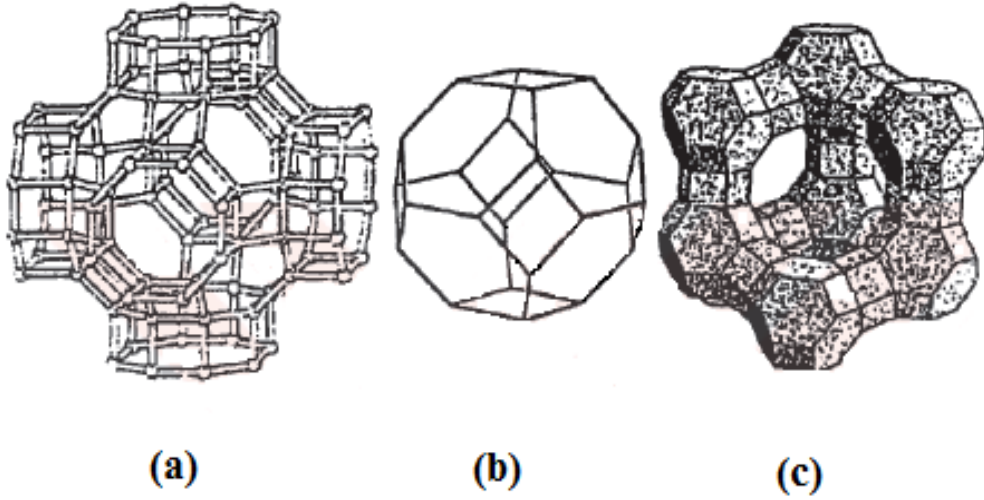
Alkali ve toprak alkali elementlerin, kristal yapılı sulu alümino silikatlarına zeolit adı verilmektedir. Zeolitler,  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerinin, üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan, temel silikat yapısına sahiptirler. Yapıdaki her oksijen, iki dört yüzlü tarafından paylaşılır. Şekil 2.12’de gösterildiği gibi  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerinde, ortada, oksijenden daha küçük olan  $\text{Si}^{4+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunmaktadır. Oksijen iyonu -2, silisyum iyonu ise +4 değerliğe sahiptir. Silisyum iyonu, etrafındaki oksijen iyonlarından, ancak -4 değerliğini karşılar. Bu durumda, her oksijen iyonunun, -1 değerliği kalacağından, başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Alümino dörtyüzlüsü incelendiğinde ise elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşabilmesi için  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Na}^+$  gibi yapıdaki değişebilir katyonlardan sağlanabilen, fazlalık bir artı yüke ihtiyaç olduğu görülmektedir (Dönmez, 2006).



Şekil 2.12:  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüsü (İzci, 2001)

Dörtüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden, zeolit bal peteğine benzeyen, gözenek ve kanallarını içeren, kristal yapısı oluşmaktadır. Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu kanallardır (Şekil 2.13). Zeolitlerin kanal genişlikleri, birkaç angstrom boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur (İzci, 2001).

Zeolitlerin ideal kimyasal formülü,  $M_{x/n} [Al_x Si_y O_{2(x+y)}] \cdot p H_2O$  şeklindedir. Burada M, herhangi bir alkali ya da toprak alkali kationunu ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ve  $Sr^{2+}$ ), n, kation yükünü göstermektedir. y/x oranı, 1 ile 6 ve p/x oranı ise 1 ile 4 arasında olan bir sayıdır (Dönmez, 2006).



Şekil 2.13: Zeolit yapıları: (a) Silika ve alümina dörtüzlülerinin oluşturduğu kesik kübik dörtüzlü çatının stereoskopik görünümü, (b) Sadece dörtüzlü merkezlerini birleştirerek, elde edilen kesik kübik dörtüzlü çizimi ve (c) Kesik kübik dörtüzlülerin birleşmesi ile oluşan fojasit yapı (Dönmez, 2006).

Zeolitlerin sınıflandırılması çeşitli şekillerde yapabilir. Bunlardan bir tanesi tablo 2.2’de gösterilmiştir. Tablo 2.3’de ise, önemli sentetik zeolitler, kimyasal bileşimleri ile verilmiştir.

Zeolitleri, benzer özelliklerdeki mineral gruplarından ayıran, en önemli özellik, yapı içerisindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Bu boşluklarda,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  kationları, su molekülleri ile çevrilirler ve bu su molekülleri, zayıf bağlarla hem artı

yüklü katyonlara hem de silikat yapısına bağlı olarak bulunmaktadır. Bu katyonlar, hareketlidir ve düzenli biçimde iyon değişimini gerçekleştirirler. Genelde, yapısında  $\text{Ca}^{2+}$  iyonu bulunan zeolitler, daha fazla miktarda su içermektedir (Dönmez, 2006).

Doğal zeolitlerde, Si/Al oranı, 1 ile 6 arasında değişen bir değer alır. Si/Al oranının üst sınırı klinoptilolit, mordenit, ferrierit ve daşıardit gibi doğal zeolitler için 5 veya 6'dır. Bazı zeolitlerde  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüleri,  $\text{SiO}_4$  dörtyüzlüleri ile değiştirilebilir. Bu durum, zeolitin kristal yapısında bir değişikliğe neden olmamaktadır. Zeolitlerde,  $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$  oranı artıkça, moleküllerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir. Zeolit A ve X'de, bu oran yaklaşık olarak 2'dir ve bu değer zeolitler için ulaşılabilecek en yüksek Al miktarıdır (Dönmez, 2006).

Zeolitler,  $100^\circ\text{C}$ - $350^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ısıtıldıklarında, yapılarında bulunan su molekülleri, yapıda bozulmaya sebep olmadan, belirli sıcaklıklarda, kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayrılırlar. Zeolitin yapısındaki yüzey suyu uzaklaştırıldıktan sonra, zeolit boşluklarına tekrar  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  (amonyak), Hg (civa buharı) gibi, molekül boyutları ile zeolit yapının uygun olduğu, maddeler alınabilir. Zeolitler, bu özelliklerinden dolayı molekül elekleri olarak kullanılmaktadırlar. Alınan katyonların özellikleri, kanal açıklığını önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin elektrik yükünün dengelenmesi için  $\text{Ca}^{2+}$  katyonu, iki  $\text{Na}^+$  katyonunun yerini alabilir. Böylece kanal genişliği artmaktadır. Ayrıca  $\text{K}^+$  ve  $\text{Na}^+$  gibi tek değerlikli iyonlar, daha zayıf elektrik yükleri ile bağlı olduklarından,  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları gibi çift değerlikli iyonlara göre daha hareketlidirler (Ateş, 2006).

Tablo 2.2: Zeolitlerin sınıflandırılması (İzci, 2001)

Grubun Adı	Mineral Adı	Kimyasal Bileşimi
1	Analsim	$\text{Na}_{16} \text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Wairakit	$\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Viseit	$\text{Na}_2 \text{Ca}_{10} \text{Al}_{20} \text{Si}_6 \text{P}_{10} \text{O}_{60} (\text{OH})_{36} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
2	Lamontit	$\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Yugawaralit	$\text{Ca}_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	Brewsterit	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Goosecreekite	$\text{Ca}_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3	Natrolit	$\text{Na}_{16} \text{Al}_{16} \text{Si}_{24} \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Tetranatrolit	$\text{Na}_{14.4} \text{Ca}_{0.4} \text{Al}_{15.3} \text{Si}_{24.7} \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Mesolit	$\text{Na}_{14} \text{Ca} \text{Al}_{16} \text{Si}_{24} \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Skolesit	$\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Gonardit	$\text{Na}_5 \text{Ca}_2 \text{Al}_9 \text{Si}_{11} \text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Tomsonit	$\text{Na}_4 \text{Ca}_8 \text{Al}_{20} \text{Si}_{20} \text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	Edingtonit	$\text{Ba}_2 \text{Al}_4 \text{Si}_6 \text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
4	Mordenit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
	Daşıardit	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{20} \text{O}_{48} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Epistilbit	$\text{Ca}_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{18} \text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Ferierit	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
	Bikitait	$\text{Li}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	Höylandit	$\text{Na} \text{Ca}_4 \text{Al}_9 \text{Si}_{27} \text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	Klinoptilolit	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
	Stilbit	$\text{Na}_2 \text{Ca}_4 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
	Stellerit	$\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{56} \text{O}_{144} \cdot 56\text{H}_2\text{O}$
	Barrerit	$\text{Na}_{16} \text{Al}_{16} \text{Si}_{56} \text{O}_{144} \cdot 52\text{H}_2\text{O}$
6	Filipsit	$\text{K}_2 (\text{Na}_2, \text{Ca})_2 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Harmotom	$\text{Ba}_2 (\text{Na}, \text{Ca}_{0.5}) \text{Al}_5 \text{Si}_{11} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Merlionit	$(\text{K}, \text{Na})_5 (\text{Ba}, \text{Ca})_2 \text{Al}_9 \text{Si}_{23} \text{O}_{64} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	Gismondin	$\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Garronit	$\text{Na} \text{Ca}_{2.5} \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
	Gobbinsit	$\text{Na}_4 (\text{Mg}, \text{Ca}, \text{K}_2) \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Amisit	$\text{Na}_4 \text{K}_4 \text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Mazzit	$\text{K}_2 \text{Mg}_2 \text{Ca}_{1.5} \text{Al}_9 \text{Si}_{27} \text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Paulingit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_{86} \text{Al}_{172} \text{Si}_{500} \text{O}_{1344} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$	
7	Eriyonit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Mg}, \text{Ca})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{28} \text{O}_{73} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
	Ofretit	$(\text{K}_2, \text{Mg}, \text{Ca})_{2.5} \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
	Levinit	$\text{Na} \text{Ca}_{2.5} \text{Al}_6 \text{Si}_{12} \text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
8	Şabazit	$(\text{Na}_2, \text{K}_2)_2 \text{Al}_4 \text{Si}_8 \text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Wilhendersonit	$\text{Ca}_2 \text{K}_2 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Gmelinit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{16} \text{O}_{48} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
9	Fojasit	$(\text{Na}_2, \text{Mg}, \text{Ca})_{29} \text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$
10	Partheit	$\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{16} \text{O}_{64} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Kovlesit	$\text{Ca}_6 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
	Perlialit	$\text{K}_9 \text{Na} (\text{Ca}, \text{Sr}) \text{Al}_{12} \text{Si}_{24} \text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Tablo 2.3: Önemli sentetik zeolitler (İzci, 2001)

Sentetik Zeolitin Adı	Kimyasal Bileşimi
Zeolit A	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$\text{K}_9 [(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Omega	$\text{Na}_{6,8} (\text{Tetrametilamonyum})_{1,6} [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
ZK - 5	$(\text{Na}_2, \text{R})_{15} [(\text{AlO}_2)_{30} (\text{SiO}_2)_{66}] \cdot 98\text{H}_2\text{O}$
Zeolit W	$\text{K}_{42} [(\text{AlO}_2)_{42} (\text{SiO}_2)_{76}] \cdot 107\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P - W	$\text{K}_{16} [(\text{AlO}_2)_{29} (\text{SiO}_2)_{25} (\text{PO}_2)_{10}] \cdot 55\text{H}_2\text{O}$
Zeolit T	$(\text{Na}_{1,2}, \text{K}_{2,8}) [(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_{14}] \cdot 14,4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Zeolit F (linde)	$\text{K}_{11} [(\text{AlO}_2)_{11} (\text{SiO}_2)_{11}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Zeolitlerin, diğer bir ayırt edici özelliği de, iyon değişim olayını gerçekleştirebilmeleridir. Zeolitten süzülen çözelti, herhangi bir engelle karşılaşmadan geçerken, içerisindeki iyonlar, zeolit yapısındaki iyonlar ile yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme olayına, iyon değişimi adı verilmektedir. Zeolitler, gram başına 3-4 milieşdeğer grama kadar katyon değişim kapasitesine sahip oldukları için çok iyon değiştirici olarak bilinmektedirler. İyon değişimi ile zeolit yapısına giren katyonlar, zeolitlerin moleküler elek özelliklerini büyük ölçüde değiştirmektedir (Orhun, 1997).

### 2.2.1.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstride geniş kullanım alanı bulmalarının belli başlı nedenleri, yüksek iyon değişim kapasiteleri, adsorpsiyon ve moleküler elek olabilme özelliklerinin yanında, kristal yapılarının bozulmadan susuzlaştırmalarına uygun olması ve düşük yoğunluk gibi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalarıdır (İzci, 1995).

Şu ana kadar yapılan çalışmalar sonucunda, zeolit A, X, Y, L, omega, ZK-5, F ve W gibi sentetik zeolitler ile klinoptilolit, şabazit, eriyonit, analsim, ferierit, lamontit, filipsit ve mordenit gibi doğal zeolitlerin ticari kullanım alanlarına sahip olduğu görülmüştür. Sentetik zeolitlerin çoğu, tek bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin ZK-5 zeoliti, kataliz, F ve W zeolitleri ise iyon değişimi alanında, zeolit X ve Y ise, hem adsorpsiyon hem de kataliz alanlarında kullanılmaktadır (Ünalı, 1995).

Doğal zeolitler, yalıtımda, kurutmada, dolgu malzemesi olarak kağıt üretiminde, katkı maddesi olarak hayvan yemi üretiminde, deterjan üretiminde, diş macunu üretiminde, enerji depolanmasında, diyaliz sıvısının rejenerasyonunda, yağ ve petrokimya sanayinde, atık sulardan zararlı metal katyonların ayrılmasında, doğal gazdan suyun ve CO<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılmasında, havanın oksijence zenginleştirilmesinde, balık kültür sistemlerinde, hayvan dışkılarındaki kötü kokuların giderilmesinde, toprak ıslahında, kimyasal gübre sanayinde, radyoaktif iyonların tutulmasında, atık sulardan ve tarımsal atıklardan NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarının giderilmesinde, CH<sub>4</sub> gibi gazların ve suyun adsorpsiyonunda, sentetik böbrek yapımında, pozolan çimentosu üretiminde, deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde, ayrıca yüzyıllardan beri, dayanıklı oldukları ve kolaylıkla kesilip işlendikleri için yapı taşı olarak inşaat sektöründe de kullanılmaktadırlar (Ateş, 2006).

Doğal zeolitler, sentetik zeolitlere kıyasla daha ucuzdur. Buna karşılık, doğada geniş ve istenen saflıkta zeolit yataklarının az olması, gözenek boyutu ve boşluk hacimlerinin sınırlı olması, bileşimlerinin uniform olmayışı ve yapılarındaki safsızlıklar, doğal zeolitlerin kullanım alanlarını sınırlandıran en önemli sebeplerdir (Ünaldı, 1995).

1950'li yıllardan, 1962 yılına kadar yapılan jeolojik keşifler sonucunda, adsorban olarak ticari uygulamaya sahip olan klinoptilolit, şabazit, mordenit ve eriyonit gibi doğal zeolit içeren yatakların Japonya, A.B.D., Rusya Federasyonu, Doğu ve Batı Avrupa ve çeşitli Afrika ülkelerinde bulunduğu görülmüştür. Günümüzde Japonya, doğal zeolitin en büyük kullanıcısıdır (Ünaldı, 1995).

## **2.2.2. Klinoptilolit**

### *2.2.2.1. Klinoptilolitin Tarihçesi*

İlk klinoptilolit örnekleri, Pirsson tarafından, 1890 tarihinde bulunmuştur. Ancak Pirsson, kimyasal yapısının modernit şeklinde olduğunu iddia etmiştir. 1932 yılında, Schaller, Wyoming (A.B.D.)'deki Hoodoo Dağlarında bulunan zeolit grubu minerallerinin, farklı bir doğal zeolit grubu olduğunu ileri sürmüştü ve bu minerallere klinoptilolit adını vermiştir (İzci, 2001).

Hay ve Bannister tarafından, 1943 yılında gerçekleştirilen, x-ışını analizleri sonucunda, klinoptilolit, farklı bir mineral olarak değil, yüksek silikalı höylandit olarak tanımlanmış ve aralarındaki sıkı ilişki vurgulanmıştır. 1960 yılında Mason-Sand ve aynı yıl Mumpton tarafından klinoptilolitin iki yeni tanımı önerilmiştir. Mason-Sand'e göre klinoptilolit,  $(Na + K) > Ca$  olan höylandit grubu bir zeolittir. Mumpton'a göre ise klinoptilolit, höylandit grubu zeolitlerden olup, 450°C'de ani ısıtmada kristal yapıları bozulmayan minerallerdir (İzci, 2001).

Klinoptilolit ve höylandit arasındaki ayırım, çok kesin değildir. Bu konuda, Mason-Sand tarafından yapılan, bu grubun minerallerinden,  $(Ca + Sr + Ba) > (Na + K)$  olanların höylandit ve diğerlerinin ise klinoptilolit olduğu şeklindeki tanımlama kabul edilmiştir (Ateş, 2006).

#### 2.2.2.2. Klinoptilolitin Yapısı ve Özellikleri

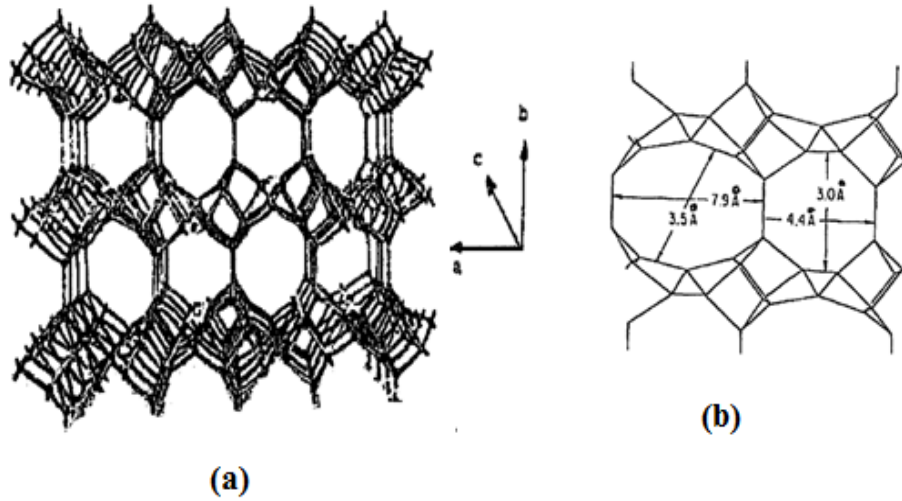
Klinoptilolit, höylandit doğal zeolit grubunun, silikaca zengin bir üyesidir ve höylandit ile benzer bir yapı gösterir. Kimyasal birleşimi,  $(Na, K)_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 20H_2O$  şeklindedir ve monoklinik simetriye sahiptir (İzci, 2001). Klinoptilolitin birleşimine, bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerine ilişkin yüzde değerler tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Klinoptilolitin kimyasal ve minerolojik analizi ve bazı fiziksel özellikleri (Orhun, 1997)

Kimyasal Analiz (%)		Minerolojik Özellik (%)		Fiziksel Özellikleri	
SiO <sub>2</sub>	71,9	Klinoptilolit	80-95	Yığın yoğunluğu	850 - 1000 kg/m <sup>3</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4	Feldspat	0-5	Birim hacim ağırlığı	1150 - 2250 kg/m <sup>3</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	Montmorilonit	0-5	Görünür porozite	% 39,4 - 44,2
K <sub>2</sub> O	4,46	Kuartz	0-5	Su emme, öğütülmüş	% 95 - 135
MgO	0,83	Volkanik cam	5-10	Termal dayanıklılık	700°C'ye kadar
Na <sub>2</sub> O	0,28			Yağ emme	66 - 72 cm <sup>3</sup> yağ/100g
CaO	2,54			Beyazlık	% 77,5 - 82,5
TiO <sub>2</sub>	0,089			Aşındırma	20 - 37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02			Kasyon değişim kapasitesi	1,4 - 1,8 meq/g
Kızdırma kaybı	6,20				
Toplam	99,9				

Klinoptilolit silika bakımından höylandite göre daha zengindir, ve sıcaklığa karşı daha fazla dayanıklıdır. Höylandit ısıtıldığında  $230^{\circ}\text{C}$ ' de Höylandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte ve  $350^{\circ}\text{C}$ 'de tamamen amorflaşmaktadır. Buna karşılık klinoptilolit  $700^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karşı dayanıklılık deneyleri yapmak gerekmektedir (Ersoy, 2000).

Şekil 2.14 (a)'de gösterildiği gibi, klinoptilolit kristal yapısı, dörtyüzlülerin dört, beş ve altı elemanlı halkalarından oluşan katmanlar şeklindedir. Bu katmanlar, oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanmakta ve bağlanmalar sonucunda katmanlar arasında iki boyutlu (2D) mikro gözenekli kanal yapısı oluşmaktadır. Eliptik pencere adı da verilen bu kanalların boyutları  $7,9 \times 3,5 \text{ \AA}$  ve  $4,4 \times 3 \text{ \AA}$ 'dur (Şekil 2.14 (b)) (İzci, 2001).



Şekil 2.14: Klinoptilolit kristal yapısı ve ab kristal düzlemi (İzci, 2001)

Genellikle klinoptilolit, kimyasal analizler sonucunda yapılarındaki, K ve Na içeren değişmez katyonların yüzde ağırlıklarına göre, orijinal klinoptilolit, Na – klinoptilolit ve K – klinoptilolit olarak üç gruba ayrılmaktadır. Örneğin  $\text{K}_2\text{O}$  bileşimi, K – klinoptilolitde % 8,30, Na – klinoptilolitde % 1,12 ve orijinal klinoptilolitde ise %2,68'dir.

Klinoptilolit değişebilir katyonları,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$ 'dir. 1960 yılında Ames ve diğ. tarafından klinoptilolit katyon seçiciliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ames,



radioaktif sezyum ( $Cs^{137}$ ) ve alkali veya toprak alkali tuz çözeltileri hazırlayarak, klinoptilolitte iyon değişimi üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalar sonucunda klinoptilolit katyon seçiciliğinin,  $Cs > Rb > K > NH_4 > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li$  şeklinde olduğunu belirtmiştir. Chelishchev ve diğ. tarafından yapılan çalışmalar sonucunda da katyon seçiciliğinin şu şekilde olduğu belirlenmiştir:  $Cs > Rb > K > Na > NH_4 > Pb > Ag > Ba > Sr > Ca > Cu > Zn > Li$  (Ersoy, 2000).

Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34 olup Si/Al oranı ise 2,7-5,3 arasındadır. Yapıda yer alan her bir  $AlO_4$  tetrahedrali bünyeye negatif bir yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenmektedir.

Klinoptilolitte serbest su, hafifçe bağlı su ve sıkıca bağlı su olmak üzere üç tip su bulunmaktadır. Knowlton ve White yaptıkları çalışmalarda, serbest suyun 65 – 85 °C’de, hafifçe bağlı suyun yaklaşık 171°C’de ve sıkıca bağlı suyun ise yaklaşık 271°C’de kristal yapıdan uzaklaştırılabildiğini göstermiş ve klinoptilolit ısı kararlılığının 700°C olmasından dolayı, bu sıcaklığa kadar ( $\approx 300^\circ C$ ), kristal yapıda herhangi bir bozulma olmadığını belirtmişlerdir (Ateş, 2006).

Filipsit ve klinoptilolit deniz dibi sedimanter kayaların kütlelerinin yaklaşık % 80 ‘nini oluşturur ve sedimanter kayalarda en fazla bulunan doğal zeolitlerdir.

A.B.D., Japonya ve Yeni Zelanda’da yüksek miktarda ve saflıkta zeolit yatakları olduğu bilinmektedir. Avrupa’da ise Bulgaristan ve Macaristan’da klinoptilolit yatakları vardır. Ayrıca Yugoslavya’da da birkaç oluşum bilinmektedir. İşletilen veya işletim için uygun kalitede olan klinoptilolit yataklarına sahip olan diğer bazı ülkeler ise Eski Rusya, Polonya, Romanya, Güney Afrika, Çin, Kore, Arjantin, Küba ve Meksika’dır. Bu ülkelerdeki klinoptilolit yatakları işletilmektedir.

Türkiye’de belirlenmiş olan, klinoptilolit yatakları ise Balıkesir–Bigadiç, Manisa–Gördes, İzmir–Urla, Gediz–Hisarcık, Kütahya–Şaphane ve Emet–Yukarı Yoncağaç’dadır (Ersoy, 2000).

### 2.2.2.3. Klinoptilolitin Kullanım Alanları

Doğal zeolitler arasında iyon değişim özellikleri ile en çok ilgi çeken zeolit klinoptilolittir. Bu ilgi klinoptilolitin, radyoaktif atıksulardan Cs<sup>137</sup>'nin ve evsel atıksulardan NH<sub>4</sub><sup>+</sup>'un uzaklaştırılmasında yüksek performans göstermesinden kaynaklanmaktadır. Klinoptilolitin sezyumu tutma kapasitesi, iyon değiştirici reçinelerden yaklaşık otuz kat daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı klinoptilolit, katı atıklarda Sr<sup>90</sup> ve Cs<sup>137</sup>'nin tutulmasında da kullanılmaktadır. Klinoptilolitin radyoaktif, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılabilirliği çok sayıda araştırmanın konusu olmaya devam etmektedir (Ersoy, 2000).

Adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirici özellikleri kadar ticari önem kazanmamış olan klinoptilolit, gaz akımlarının arıtılmasında, kurutulmasında ve ayrıştırılmasında kullanılma potansiyeline sahiptir. Klinoptilolit ve katyonik formlarının, gaz saflaştırılması ve kurutulmasında, hava ayrıştırılmasında, baca gazlarının temizlenmesinde, kömürün gazlaştırılmasında ve benzeri proseslerde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır (Ersoy, 2000).

Çeşitli gaz ve organik buharların klinoptilolit üzerindeki adsorpsiyonu ve difüzyon özellikleri ile gaz kromatografik yöntemlerde kullanımına yönelik özellikleri de çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Klinoptilolitin en az araştırma konusu olmuş özelliği katalitik özelliğidir (İzci, 2001).

## 2.3. BOYA VE BOYAR MADDE

Cisimlerin yüzeyini ya dış etkilerden korumak ya da güzel görünüm kazandırmak amacı ile renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boyalar; bir yüzeye kuruyan yağlarla birlikte fırça veya çeşitli boyama aparatları ile uygulanırlar ve yüzey oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır.

Cisimlerin kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyar madde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Boyar

maddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Boyar maddeler organik bileşikler olup, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşirler. Boyanacak cisimler boyar madde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler (Özcan, 1984).

### **2.3.1. Bazik Boyar Maddeler**

Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyar maddelere “katyonik boyar maddeler” veya “bazik boyar maddeler” adı verilmektedir. Bazik boyar maddeler çözümlenirici grubu bulunmayan organik bazlardır. Ancak tuzları şeklindeyken suda çözünebilirler. Baz halinde gıda maddelerinin, mumların ve ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılırlar. Bazı bazik boyar maddeler biyolojik aktivite gösterirler ve ilaçta antiseptik olarak kullanılmaktadırlar. Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik boyar maddeler suda, metil ve etil alkolde kolay çözümlenirler. Bu maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Boyar madde iyonlaştığı zaman renkli komponent daima katyon şeklinde bulunmaktadır. Katyonik boyar maddelerin pek çoğunun en büyük üstünlüğü, dar ve dik absorpsiyon bandının neden olduğu parlaklık ve çok düşük konsantrasyonla yüksek renk şiddeti elde edilebilmesidir. Bazik boyar maddeler kimyasal yapısına göre sınıflandırıldığında, bu sınıfa giren çok sayıda boyarmadde vardır. Bunların kimyasal yapıları birbirinden çok farklıdır. Bunlara örnek olarak; azo, antrakinin, arilmetin, tiazin, azin, oksazin gibi önemli gruplar verilebilir (Başçetin, 2000).

#### *2.3.1.1. Azin ve Tiazin Boyar Maddeler*

Azinler, -NR-, tiazinler -S- grubu taşırlar. Azin boyar maddelerine örnek olarak; Mauvein ve Safranin'i verilebilir. Mauvein endüstriyel sentezi yapılan ilk boyar maddelerdir. Ancak bugün, tarihsel açıdan önemlidir. Safranin de eskiden yün, ipek ve tanninlenmiş pamuğu kırmızıdan maviye kadar değişen renklerde boyayan bir azin boyar maddesidir. Tiazin boyar maddelerinin tipik örneği ‘Metilen Mavisi’ dir. Bundan başka Toluidin Mavisi ve Thionin de örnek olarak verilebilir. Bu sınıf boyar maddeler bugün yeterli olmayan haslık özellikleri nedeniyle tekstil alanında nadiren kullanılır. Ayrıca tıp ve biyolojide de kullanılmaktadır (Başçetin, 2000).

### 2.3.2. Asit Boyarmaddeler

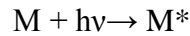
Asidik boyar maddeler katyonik gruplarla iyonik ilişkiler meydana getirebilen,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{OH}$  gibi bir veya birden fazla fonksiyonel grup içeren organik moleküllerdir. Asidik boyalar, özellikle naylonu boyamakta kullanılır ve 'Nylamin Mavisi' bunların tipik bir örneğidir. Yapısında  $-\text{SO}_3\text{H}$  grubu bulundurur. Lanaset Green B de asit boyar maddeler sınıfında yer alan ve yapısında iki adet  $-\text{SO}_3\text{Na}$  grubu bulunduran bir boyar maddedir (Başçetin, 2000).

## 2.4. SPEKTROFOTOMETRİK TEKNİKLER

### 2.4.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

Elektronik geçişler görünür bölgedeki ışınlar (VIS) ve morötesi (UV) ışınları ile olmaktadır. Bu nedenle, elektronik geçişlere dayanılarak yapılan kimyasal analizlerde UV-VIS spektrofotometre kullanılmaktadır. Her elektronik geçişle birlikte titreşim ve dönme geçişleri de olmaktadır. Ultraviyole ve görünür alanda absorpsiyon, genellikle bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bunun sonucu olarak, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir.

Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorblaması iki basamaklı bir süreçtir. Bunlardan birincisi o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasına ilişkindir.

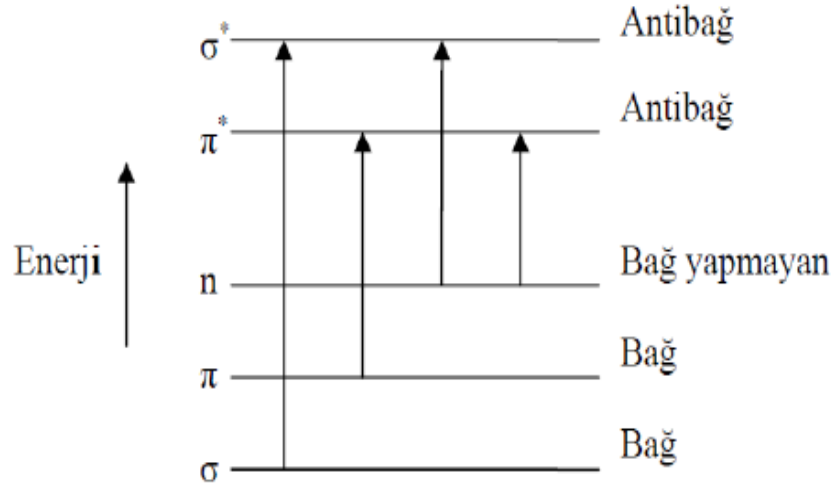


M ile  $h\nu$  fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış  $M^*$  ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  s) bunların varlığı, çeşitli durulma süreçleriyle sonlandırılır. Durulmanın en yaygın tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü haldir.

Molekül orbitalleri, bağ ve karşı bağ olmak üzere ikiye ayrılır. Işın soğurulunca elektronik uyarılmaya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha

yüksek enerjili bir düzeye geçer. Yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş basitçe elektronun en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesine (LUMO) geçişine karşılık gelir. Elektronun enerji almadan önce içinde bulunduğu orbitale bağ orbitali, enerji aldıktan sonra içinde bulunduğu orbitale ise, karşı bağ orbitali denir.

Organik moleküllerde tek bağlarla ilgili sigma ( $\sigma$ ) molekül orbitalleri olarak gösterilirler ve buna karşı olan elektronlar  $\sigma$  elektronlarıdır. Bir organik moleküldeki çifte bağ, iki tür moleküler orbitali içerir, bir çift bağ elektronuna karşılık olan sigma ( $\sigma$ ) orbitali ve diğer elektron çiftiyle ilgili olan pi ( $\pi$ ) molekül orbitalidir. Pi orbitalleri, atomik p orbitallerinin paralel çakışmasıyla oluşur.  $\sigma$  ve  $\pi$  elektronlarına ek olarak, organik bileşiklerin çoğunda ayrıca bağ yapmayan elektronlar da vardır. Bu ortaklanmamış elektronlar n sembolleriyle gösterilir. Sonuç olarak dört tip elektronik geçişi ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) tanımlamak mümkündür (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: Elektronik moleküler enerji seviyeleri

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri: Molekülün bir  $\sigma$  bağ orbitalinde yer alan elektron, ışın absorblayarak karşı gelen antibağ orbitaline ( $\sigma^*$ ) uyarılır. Bu durumda molekül,  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  uyarılmış konumda diye tanımlanır. Diğer elektronik geçişlere göre  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerini sağlamak için gerekli enerji oldukça yüksektir.

$n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri: Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren doymuş bileşikler bu tür geçişleri gösterebilirler. Genelde bu geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerji gerektirir.

$n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri: Absorpsiyon spektroskopisinin organik bileşiklere uygulamalarının çoğu  $n$  veya  $\pi$  elektronlarının  $\pi^*$  uyarılmış düzeyine geçisine dayanır. Çift bağ içeren alifatik bileşikler ile aromatik bileşiklerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi gözlenmekle beraber en düşük enerjili geçiştir.  $n \rightarrow \pi^*$  türü geçişler heteroatom içeren bileşiklerde gözlenir ve bu geçişlerin şiddeti  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine oranla daha azdır.

Kromofor grup; bir molekülde belli bir dalga boyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruptur. Kromofor grupların absorpladığı ışığın dalga boyunu daha yüksek değerlere kaydıran ve absorpsiyon katsayısını arttıran gruplara oksokrom grup adı verilir. Absorpsiyon bandının daha uzun dalga boylarına kaymasına kırmızıya kayma (batokromik etki), daha kısa dalga boylarına kaymasına ise maviye kayma (hipsokromik etki) adı verilmektedir (Ortaboy, 2010).

#### 2.4.2. Lambert – Beer Yasası ve Beer Yasasından Sapmalar

Monokromatik bir ışın demeti dik açı ile  $b$  cm kalınlığındaki bir madde çözeltisine gönderildiğinde ışının şiddetindeki azalma üç şeye bağlıdır:

- 1) Gelen ışının  $I_0$  şiddetine,
- 2) Absorplayıcı maddenin çözeltideki  $c$  konsantrasyonuna,
- 3) Madde tabakasının ışının geçtiği yöndeki kalınlığına

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-abc} \quad (2.1)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = abc = A = -\log T \quad (2.2)$$

$I$ : Geçen ışın,  $I_0$ : Gelen ışın,  $T$ : % geçirgenlik,  $A$ : Absorbans,  $a$ : Absorptivite (L/g cm),  
 $b$ : Çözelti kalınlığı (cm),  $c$ : konsantrasyon (g/mL)

Eşitlikte konsantrasyon  $c$ , mol/L olarak alınırsa denklemde  $a$  yerine  $\varepsilon$ , yani molar absorptivite adını alır.

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\varepsilon bc} \quad (2.3)$$

$\varepsilon$  = molar absorptivite (L/mol.cm)

Beer kanunu genellikle 0,01 M'dan büyük derişimlerde doğrusallıktan sapar. Yüksek derişimlerde absorpsiyon yapan moleküller arası uzaklık azalır ve moleküllerin yük dağılımı bozulur. Bu da absorpsiyonu etkiler, çözeltilerin seyreltilmesi bu durumu giderir.

Analitin ayrışması durumunda ise kimyasal sapma görülür. Bu genellikle asit / baz indikatörlerinin sulu çözeltilerinde gözlenir.

Ayrıca monokromatörün dalga boyu tam olarak ayırlamadığında da az da olsa bir sapma gözlenir. Prizma, mercek ve filtrelerin yüzeyinde oluşan kaçak ışıklarda saptalara neden olur. Aletsel saptalarda daima düşük absorbans okuması gözlenir (Turan, 2009).

## 2.5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon; akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeyde tutunma olayıdır. Katı maddenin yapısal örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmektedir. Ancak katı madde yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltide bulunan maddeleri katı yüzeyine çeker ve böylelikle yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Anderson ve Rubin, 1981).

İki faz teması geldiğinde sınır yüzeyindeki konsantrasyon artışına *adsorpsiyon*, iç kısmındakine *absorpsiyon* denir. Her iki olay bir arada gerçekleşiyorsa *sorpsiyon* adını

alır. Adsorplayan madde “*adsorban*”, adsorplanan madde “*adsorbat*” olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorplanmış maddenin geri bırakılmasına “*desorpsiyon*” denir. Adsorpsiyon başlangıçta hızlı bir olaydır. Denge de adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olmaktadır (Rosen, 1978).

### 2.5.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

Adsorpsiyon; adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç farklı şekilde gerçekleşebilir.

#### 2.5.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon (*Kemisorpsiyon*)

Bu adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı madde yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal olarak etkileşimi ile oluşmaktadır ki bundan dolayı kimyasal reaksiyonlarla ilişkilidir. Kimyasal adsorpsiyon beş ara yüzey tipinde meydana gelmektedir. Katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeyleri bunların en önemlileridir (Ortaboy, 2010).

Kimyasal adsorpsiyon olayı tersinmezdir ve tek tabakalı olarak gerçekleşir. Bir kimyasal veya valens bağ kuvveti çok güçlüdür ve gaz veya sıvı moleküllerini katı yüzeyine hareket edemeyecekleri şekilde bağlamaktadır. Kimyasal kuvvetlerin etkin aralığı, adsorbe edilen molekülün boyutlarındadır. Yani adsorplanan molekülün boyutları örneğin  $10^{-7}$  cm ise, o zaman yüzeyden bu kadar uzaklıkta kimyasal kuvvetlerin sayısal değeri sıfıra düşer. Yüzey, kemisorpsiyona uğramış moleküllerin tek tabakasına sahip ise, bundan sonra sıvı ya da gaz fiziksel olarak adsorbe olmaktadır. Bir molekül kimyasal olarak adsorplandığında adsorbanın bir kısmı ile tutunur ve her iki madde arasında elektron alış-verişi olur.

Kemisorpsiyon düşük gaz basınçlarında oluşmaktadır ve tek tabaka oluştuğunda adsorplanmış miktar gaz basıncından bağımsız olmaktadır. Kimyasal olarak adsorplanmış gaz veya sıvıyı uzaklaştırmak genellikle çok güçtür. Bunun için sistem çok yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmalı (bazen katının hemen hemen erime noktasına kadar) ve eş zamanlı olarak yüksek vakuma tabi tutulmalıdır ( $\approx 10^{-6}$  mmHg), ki bu durum katının istenmeyen bir şekilde sinterleşmesine neden olabilmektedir. Ayrıca



kemisorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından çok daha büyük olmaktadır (Yılmaz, 2007).

#### 2.5.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu meydana gelen adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyonda olduğu gibi beş tip ara yüzeyde meydana gelmektedir. Bir gaz molekülünü bir katı moleküle bağlayan fiziksel kuvvetin büyüklüğü, yerçekiminden büyük, fakat kimyasal kuvvetten çok daha küçüktür. (Fiziksel kuvvetlerin etkin aralığı  $10^{-5}$  cm'dir.) Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli sitelerde bağlanmaz bu sebeple de yüzeyden ayrılması oldukça kolay olmaktadır. Bu adsorpsiyon türünde zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve adsorpsiyon olayı tersinir olarak gerçekleşir ki, bu da fiziksel ve kimyasal kuvvetlerle meydana gelen adsorpsiyon arasındaki temel farklılıktır. Fiziksel olarak adsorplanmış bir molekülü oldukça düşük vakumda bile ( $10^{-5}$  mmHg) yüzeyden uzaklaştırmak mümkün olabilmektedir (Yılmaz, 2007).

Fiziksel adsorpsiyon polar ile polar olmayan yüzeylerde meydana gelmektedir.

*a) Polar yüzeylerde meydana gelen fiziksel adsorpsiyon:* Bazı moleküllerde elektronlar atom etrafında simetrik olarak dağılmazlar. Bunun sonucu olarak molekülün bir kısmı negatif diğer kısmı pozitif alana sahip olmaktadır. Bu durum, molekülün iyonize olduğu anlamına gelmez, böyle moleküllere polar moleküller denir. Örneğin su polar moleküllü bir maddedir.

Bir katının yüzeyi polar olabilir ve bir kısmı negatif bir kısmı pozitif yüklü kısımlardan oluşabilir. Bu durumda yüzeyce polar bir katı, sıvı veya gaz ile adsorbat arasındaki çekim kuvveti, pozitif ve negatif yükler arasındaki elektriksel çekim kuvvetlerine dayanmaktadır. Polar bir yüzeyde sıvının adsorpsiyonu sıvıdaki yüklü tanecikten kolaylıkla etkilenmektedir. Örneğin, adsorplanan sıvı içindeki hidrojen iyonları, hidroksil iyonları veya tuzlardan gelen çeşitli iyonlar adsorbanın yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvının adsorplanan miktarını değiştirirler (Kobyay, 2000).

*b) Polar olmayan yüzeylerde meydana gelen fiziksel adsorpsiyon:* Bir molekülde yer alan elektronlar atom etrafında simetrik olarak dağılmışsa bu molekül kutupsuzdur ve

böyle moleküller polar olmayan moleküllerdir. Örneğin petrol böyle moleküllere sahip bir maddedir.

Polar olmayan maddeler arasındaki çekim kolaylıkla açıklanamaz. Ancak bu durum polar olmayan pozitif ve negatif yüklerin sürekli olarak döndüğü ve belirli bir zamanda molekülün her bir kısmının pozitif ve negatif olarak değişmesinden dolayı polar olmadığını dikkate alarak basitleştirilmiş bir şekilde açıklanabilir. Bununla birlikte, eğer ikinci molekülün yükü, ilk molekülün yükü ile aynı tarafta dönerse, ikinci molekül ilk molekül tarafından elektriksel olarak çekilmektedir.

Polar ve polar olmayan moleküllerin davranışından polar yüzeyin polar molekülünü, polar olmayan yüzeyin polar olmayan molekülünü çok kolay adsorpladığı görülmektedir. Sonuç olarak yüzeyde adsorpsiyon seçimlidir. Polar ve polar olmayan gaz ve sıvıların katı yüzeyinde seçimli adsorpsiyonu, gaz ve sıvıları saflaştırmayı mümkün kılar, ki bu da fiziksel adsorpsiyonun yaygın bir teknolojik uygulamasıdır (Koby, 2000).

### 2.5.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi altında, iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan madde ile adsorplanan maddenin iyonik güçleri önemli olmaktadır. İyonlar eş yüklü ise seçimli olarak daha küçük olan iyon yüzeyde tutunmaktadır. Çoğu adsorpsiyon olayında, bu üç adsorpsiyon türü de birlikte veya ardarda meydana gelmektedir (Duong, 1998).

## 2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

### 2.5.2.1. pH

Hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetli olarak adsorblanmasından dolayı, diğer iyonların adsorpsiyonu çözümlü pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşenlerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir.

### 2.5.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Açığa çıkan ısının genellikle

fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

### 2.5.2.3. *Yüzey Alanı*

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırmaktadır (Yılmaz, 2007).

### 2.5.3. **Adsorpsiyon Özelliği Olan Maddeler**

Adsorban (adsorplayıcı madde); bir gaz veya bir sıvının uygun miktarını adsorplayabilen maddedir. Bir adsorban doğal ve sentetik olabilir. En önemli doğal adsorbanlar nadir ve toprak alkali metallerin oksitleri, killeri ve zeolitlerdir. En önemli sentetik adsorbanlar ise aktif karbon, aktif alüminyum, silika jel ve iyon değiştirici reçinelerdir. Adsorplayıcı maddenin çok sayıda tane ve parçalardan oluşması tercih edilmektedir. Çünkü bu yapılar adsorplayıcı maddenin yüzey alanını artırır. Adsorbanın tanecik boyutları uygun değilse adsorpsiyon olmayabilir. Tanecik çapı adsorban seçimi için belirleyici bir faktördür.

Adsorbanın seçimi için diğer bir faktör de kimyasal kompozisyonudur. Polar ve polar olmayan yüzeyler polar veya polar olmayan sıvıları ve gazları seçici olarak adsorplanmaktadır. Asidik adsorbanlar öncelikle alkali ürünleri, alkali adsorbanlar ise asidik ürünleri adsorbe etmektedir (Ortaboy, 2010).

### 2.5.4. **Adsorplanan Maddenin Özellikleri**

Bir adsorplanan madde için ise genel olarak aşağıdaki özellikleri verebilir. Adsorplanan maddenin polar yüzeyler tarafından adsorplanabilmesi için polar yapıda olması, polar olmayan yüzeyler tarafından adsorplanabilmesi için ise hidrofobik yapıda olması gerekmektedir. Adsorplanan madde ayrıca küçük moleküllü olmalı ve fazla yüzey aktif olmamalıdır (Ortaboy, 2010).

### 2.5.5. **Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının konsantrasyonla (veya basınçla) değişimini veren grafiklere adsorpsiyon izotermi denir. Brauner, Emet, Teller (BET) adsorpsiyon izotermelerini beş sınıfa ayırarak değerlendirmişlerdir. Eğrilerin tipinden

yararlanılarak adsorbanın adsorbat moleküllerine olan ilgisi, adsorbat moleküllerinin yüzeydeki yönelme biçimi, adsorbanın kapasitesi vs. hakkında bilgiler edinilebilir. Deneysel yoldan elde edilen adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Bu denklemlerin türetilmesinde kullanılan adsorplanan madde miktarı ve dağılım katsayıları aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

Birim kütlede adsorplanan madde miktarı  $q$ ;

$$q = (C_0 - C) \times \frac{V}{m} \quad (2.4)$$

Burada,  $C_0$  başlangıç derişimi,  $C$  denge derişimi,  $V/m$  çözelti hacminin adsorban kütlesine oranıdır. Adsorplanan madde miktarının birimi  $C$ 'nin ve  $m$ 'in birimine bağlı olarak, mol/g, mol/Kg, mg/g vs olabilir.

Birim yüzeyde adsorpsiyon ( $\Gamma$ ) ise adsorplanan madde miktarının adsorbanın yüzeyine oranlanması ile elde edilir.

$$\Gamma = q/A \quad (2.5)$$

Dağılım katsayısı  $K_D$  ise, katı fazda tutunmuş olan madde miktarının çözeltidekine oranıdır ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$K_D = q/C \quad (2.6)$$

$$K_D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times \frac{V}{m} \quad (2.7)$$

Derişim molalite cinsinden alınırsa dağılım katsayısı birimsiz olarak elde edilir ve denge sabiti  $K$ 'ya eşit olarak kabul edilerek, termodinamik hesaplamalarda kullanılabilir. Van't Hoff izokorundan yararlanılarak  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında grafik çizilerek eğimden entalpi değişimi hesaplanabilir (Başçetin, 2000).

### 2.5.5.1. Adsorpsiyon İzotermi Eşitlikleri

En çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri şunlardır:

#### a) Freundlich Denklemi

Freundlich denklemi genellikle heterojen yüzeyler için kullanılan ampirik bir ifadedir. Üstel ve doğrusal Freundlich denklemleri;

$$q = k \cdot C^n \quad (2.8)$$

$$\log q = \log k + n \cdot \log C \quad (2.9)$$

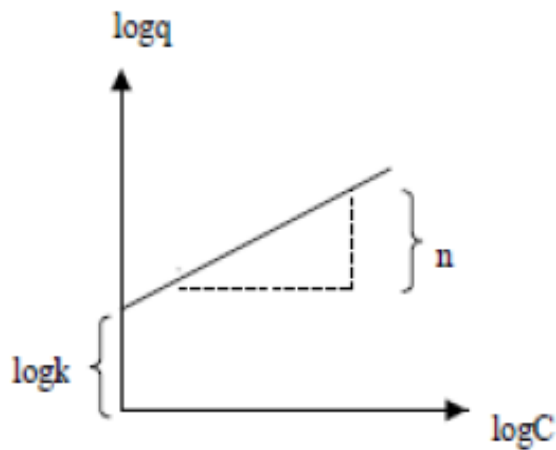
olarak ifade edilir. Burada;

$q$  = gram adsorban tarafından adsorbe edilen maddenin mol veya gram olarak ağırlığı

$C$  = denge halindeki çözeltinin molar derişimi

$k$  ve  $n$  ise Freundlich sabitleri dir.

Bu sabitlerin tayin edilmesi için denklem yukarıdaki gibi logaritması alınarak grafiğe şekil 2.16'da görüldüğü gibi aktarılır ve buradan sabit değerlere ulaşılır.  $n < 1$  değerleri için adsorplanan maddenin adsorbana ilgisinin yüksek olduğu bildirilmiştir (Başçetin, 2000).



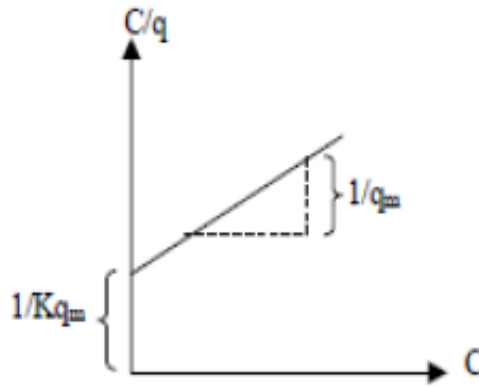
Şekil 2.16: Örnek Freundlich izotermi

*b) Langmuir Denklemi*

Denklem Langmuir tarafından teorik olarak bulunmuştur. Langmuir'e göre de ancak adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşittir. Langmuir denklemi katı yüzeyin tamamen üniform olduğunu kabul etmektedir. Doğrusal hale getirilmiş Langmuir denklemi;

$$C/q = 1 / K_L \cdot q_m + 1/q_m \cdot C \quad (2.10)$$

olarak ifade edilir. Burada;  $1/K_L \cdot q_m$  ve  $1/q_m$  değerleri aşağıdaki gibi grafik yardımıyla tayin edilir (Başçetin, 2000).



Şekil 2.17: Örnek Langmuir izotermi

Ayrıca  $K_L$  değeri kullanılarak termodinamik fonksiyon parametreleri de belirlenebilir.

$$\Delta G = -R T \ln K_L \quad (2.11)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (2.12)$$

*c) Dubinin-Radushkewich (D-R) İzotermi*

Freundlich izotermine alternatif olarak kullanılabilen bir izotermdir. D-R izoterm parametrelerinden yararlanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi hesaplanabilir.

$$\ln q = \ln q_m - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (2.13)$$

bağıntısı ile ifade edilen lineerleştirilmiş D-R izoterminde  $q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösterir, adsorpsiyon enerjisi ise  $K_{D-R}$  parametresinden yararlanılarak

$$E = (-2 K_{D-R})^{-1/2} \quad (2.14)$$

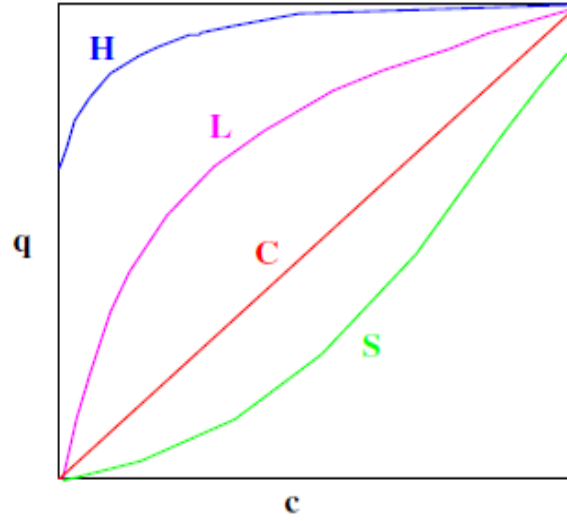
bağıntısı ile hesaplanır. 2.11 numaralı eşitlikteki  $\varepsilon$ ,

$$\varepsilon = RT \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \quad (2.15)$$

bağıntısı ile verilir. Enerji değerleri 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi, küçükse fiziksel adsorpsiyon, büyükse partikül diffüzyonudur (Başçetin, 2000).

#### 2.5.5.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Adsorpsiyon izoterm tipleri Giles tarafından 4 sınıfa ayrılmıştır. İzotermelerin başlangıç bölgesindeki biçimine göre izoterm S, L, C ve H tipi olarak adlandırılır. Başlangıç bölgesi iç bükey olanlar S tipidir ve adsorbanın adsorbanta ilgisinin başlangıçta az olduğunu gösterir. Daha sonra adsorban-adsorbat etkileşimleri ile adsorpsiyonda hızlı bir artış gözlenir. Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ile doğrusal değişmesi durumunda izoterm C, dış bükey olması durumunda L tipidir. Adsorpsiyonda iyon değişimi söz konusu olduğunda iyonların adsorbana ilgisi eşit ise izoterm C, izlenen maddenin ilgisi fazla ise izoterm L tipidir. L tipi izoterm adsorpsiyonun Langmuir eşitliğine uyduğunu gösterir. Adsorbanın adsorbata ilgisi çok fazla olduğu durumlarda ise H tipi izoterm elde edilmektedir (Rosen, 1978).



Şekil 2.18: Giles sınıflamasına göre izoterm tipleri

### 2.5.6. Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu

Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerden katı-substrat üzerinde adsorpsiyonu için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Bu mekanizmalar başlıca aşağıdaki gibidir:

- İyon değişimi mekanizması: Çözeltideki substrat iyonları ile benzer yüklü yüzey aktif madde iyonlarının yer değiştirmesi ile oluşmaktadır.
- İyon çifti mekanizması: Çözeltideki Yüzey aktif maddelerin, karşı iyonlarla kaplanmamış zıt yüklü yüzey siteleri üzerinde adsorpsiyonu ile oluşmaktadır.
- Hidrofobik bağ mekanizması: Adsorplanmış yüzey aktif madde molekülleri ile çözeltide mevcut yüzey aktif madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle meydana gelmektedir.
- $\pi$  elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon mekanizması: Elektronca zengin aromatik çekirdek içeren yüzey aktif madde moleküllerinin, pozitif yüklü sitelere sahip katı adsorban üzerinde adsorpsiyonu ile oluşmaktadır.
- Dispersiyon kuvvetleri ile meydana gelen adsorpsiyon mekanizması: Bu adsorpsiyon türü, adsorban ve adsorbat arasındaki Van der Waals etkileşimleri ile gerçekleşmektedir ve söz konusu bu kuvvetler adsorbantın artan molekül ağırlığı ile orantılı olarak artmaktadır (Rosen, 1978, Paria ve Khilar, 2004).



Yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunda adsorbanın ve yüzey aktif maddenin özellikleri etkilidir. Adsorbanın ve yüzey aktif maddenin yükü, adsorbanın yüzey alanı, yükü ve gözenekliliği ayrıca kritik misel konsantrasyonu (KMK) da adsorpsiyon üzerinde önemli rol oynamaktadır.

Baş grubu iyonik olan yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon prosesi, non-iyonik amfifil yüzey aktif madde adsorpsiyonuna göre oldukça karmaşıktır. İyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu, yüzey yükü ile aynı veya ters yüklü iyonların etkileşimlerine karşı oldukça hassastır ve çözeltinin pH'ı yüzey aktif madde - substrat sistemindeki birçok parametreyi etkileyebilmektedir. Bu parametreler arasında, yüzey gruplarının ayrışma basamağı, ters yüklü iyonların misel bağlanma derecesi ve çözeltideki tüm iyonik kuvvetler gibi parametreler sayılabilir. Eğer yüzey gruplarındaki ortak iyonların affinitesi yeterince yüksek ise, ortak iyonlar yüzeydeki adsorpsiyon bölgeleri için rekabet edebilir. Tüm bu faktörler, sadece yüzey yük fazlalığını değil aynı zamanda yüzey yığılma şekillerinin morfolojilerini de etkilemektedir. Sonuç olarak, tüm iç ve dış faktörlerin yüzey aktif madde adsorpsiyonuna olan etkisini belirleyebilmek amacıyla sistematik çalışmalar yapmak gerekmektedir.

Adsorpsiyon izotermelerini konu alan birçok literatürde, adsorbe tabaka morfolojisinin belirlenmesine ilişkin farklı metodlar yer almaktadır. Sonuç olarak, özellikle basit tek tabakalı ve çift tabakalı sistemler için adsorpsiyon izotermelerinin özelliklerini belirleyebilmek amacıyla önerilen metodlar, aşırı yüzey doygunluğu (fazlalığı) ile ifade edilmektedir ki; bu durum, son elde edilen veriler ışığında önerilen kesikli yüzey birleşimleri (agregasyonları) ile oldukça tezat bir durum oluşturmaktadır. Bununla birlikte, yeni geliştirilen bu adsorpsiyon prosesi, özellikle kritik yüzey birleşim (agregasyonlarının), konsantrasyonunun (critical surface aggregation concentration-CSAC) altındaki konsantrasyonlarda adsorpsiyon prosesinin belirlenebilmesi için yapılan adsorpsiyon analizlerinde hiçbir azalma meydana getirmemektedir. Son yapılan izoterm deneyleri sonucunda elde edilen veriler, birleşme öncesi (pre-aggregation) alandaki adsorbe tabaka yapısının kesin olarak aydınlatılabilmesi için yeterli olmamıştır. Adsorpsiyon izotermeleri, özellikle düşük yüzey aktif madde konsantrasyonunda meydana gelen elektrostatik etkileşimler hakkında, ayrıca yüzey

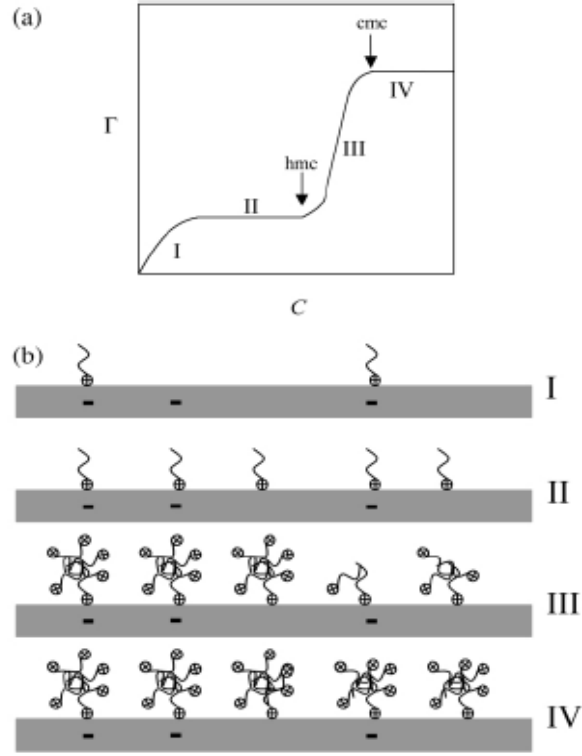
yükünün çözelti koşullarına uyduğu ve yüzey fazlalığının bozulduğu durumlar hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır.

Yüzey aktif madde adsorpsiyonunda, iki basamaklı adsorpsiyon modeli ve dört bölge adsorpsiyon modeli olmak üzere, yüklü bir ara yüzeydeki adsorpsiyon için daha geçerli açıklamalar elde edebilecek iki adsorpsiyon modeli üzerinde durulmaktadır. Bu adsorpsiyon modelleri ile yüzey aktif madde zincir uzunluğunun ve yüzey yükünün adsorpsiyona olan etkisi yanında, farklı konsantrasyonlardaki tuz çözeltilerinin varlığında elde edilen ölçümler ve aynı substrat preparatı ile farklı metodlarla elde edilen sonuçların izotermi arasındaki genel kesişim noktasının (common intersection point - CIP) uygunluğu hakkında da detaylı bilgiler edinilebilmektedir.

Adsorpsiyon izotermi genel olarak, konsantrasyon ile yüzey yükünün artış oranı değişimi göz önüne alınarak yorumlanmaktadır. Bu durum, adsorpsiyon izotermi her bir bölgede adsorplanmış yüzey aktif madde morfolojisinin birbirinden farklı ve bir bölge içinde homojen olduğu birçok bölgeye ayrılmasına olanak sağlamaktadır. Bu yorum doğrultusunda ortaya konan en yaygın yaklaşımlar, iki basamaklı ve dört bölge adsorpsiyon izotermi modelleridir (Atkin ve diğ., 2003).

#### *2.5.6.1. İki basamaklı izoterm modeli*

Lineer bir aralıkta ifade edilen adsorpsiyon izotermilerinde, tipik iki düzlemsel bölge ve KMK yakınlarında yüzey yükünde keskin bir artış gözlenmektedir. Bir çok literatürde, çeşitli yüzey aktif madde – substrat kombinasyonları için iki basamaklı izoterm modelinin birçok açıklaması mevcuttur. Daha önce yayınlanan çalışmalarda, adsorplanmış yüzey aktif madde tabakalarının AFM uygulamalarının değerlendirilmesi sonucu, izoterm şekillerinin hidrofilik yüzeylerde çift tabaka ve hidrofobik yüzeylerde ise tek tabaka olduğu belirtilmiştir (Bysterbosch, 1974).



Şekil 2.19: Katyonik bir yüzey aktif maddenin silika yüzeyindeki iki basamaklı adsorpsiyonu: (a) Adsorpsiyon izoterminin genel şekli: x eksenini, adsorplanmadan kalan yüzey aktif madde konsantrasyonunu, y eksenini ise, adsorpsiyon yoğunluğunu ve (b) Katyonik yüzey aktif madde için önerilen adsorpsiyon modeli (Gao ve diğ., 1987)

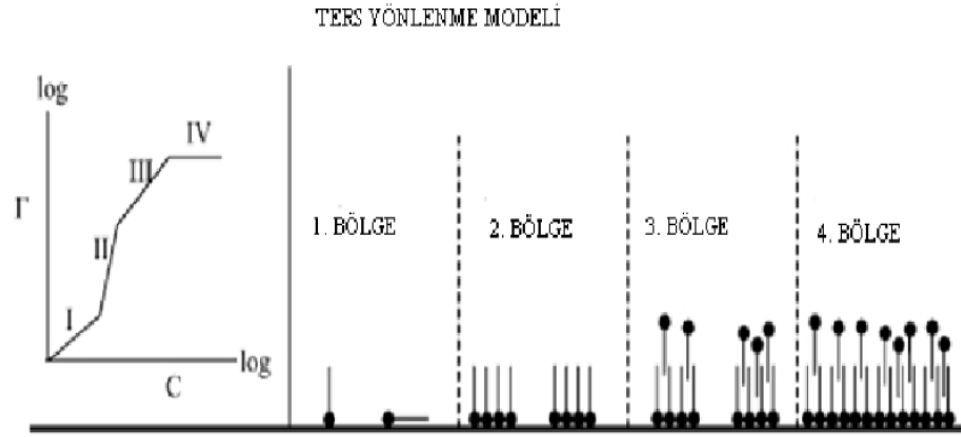
Gao ve diğ. (1987) yapmış oldukları adsorpsiyon çalışmalarında bir istisna belirlemişlerdir. Onlar bu çalışmalarında, alkilpiridinyum halojenürlerinin silika üzerindeki adsorpsiyonu üzerinde durmuş ve söz konusu adsorpsiyonun izoterminde iki plato bölgesi belirlemişlerdir. Birinci plato düşük yüzey aktif madde konsantrasyonunda (pre-hmc), ikinci plato ise adsorbanın yüzey aktif madde ile doyma noktasında (KMK üzerinde) gözlemlenmiştir. Bu durum sonucunda, Gao ve arkadaşları iki basamaklı adsorpsiyon izoterm modelinin önermişler ve şekil 2.19'da da belirtilen bu bölgeleri şu şekilde tanımlamışlardır; I. bölge; düşük yüzey fazlalığı bölgesi (adsorplanan yüzey aktif madde miktarının düşük olduğu bölge), II. bölge; birinci plato bölgesi, III. bölge; hidrofobik etkileşim bölgesi ve IV. bölge; ikinci plato bölgesidir.

I. bölgede yüzey aktif maddenin silika substratı yüzeyinde elektrostatik etkileşimler ile adsorplandığı önerilmiştir. Yüzey yükü, çoğunlukla yüzey fazlalığı ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyonun aralıklı olması (kesikli agregasyon) sebebiyle,

adsorplanmış yüzey aktif madde molekülleri arasındaki etkileşimler ihmal edilmiştir. II. bölgede substratın yüzey yükü nötral hale gelmektedir. Ayrıca yüzey aktif madde çözeltisinin aktivitesi, ara yüzeydeki yüzey aktif madde agregasyonların herhangi bir formda olabilmesi için yeterli olmadığından yüzey aktif madde, bu bölgede de bir monomer gibi adsorplanmaya devam etmektedir. Adsorpsiyondaki ani artış (hmc), III. bölgenin başlangıcını belirtmektedir. Bu bölgede, yüzey aktif madde çözeltisinin konsantrasyonu, monomerler arasında hidrofobik etkileşimler meydana getirebilmek için yeterli değildir. II. bölgede monomerlerin elektrostatik olarak adsorplanması, hemimisel şekilleri için bir bağlayıcı (veya çekirdekleşme siteleri) gibi rol oynadığını düşündürmektedir. Bir hemimisel yapısının, yüzey aktif madde baş gruplarının hem substrata hem de çözelti içine doğru dönmesi (yönemesi) ile küreye benzer bir şekilde olduğu belirlenmiştir. Son zamanlarda, bu şekildeki yapılar ‘admisel’ olarak adlandırılmaktadır. III. bölgedeki admisel yapılarının daha fazla adsorpsiyona imkan sağlanabilmesi için kesin bir şekli yoktur. KMK üzerinde meydana gelen IV. bölgede ise yüzey içeriğinin (substratın adsorplama kapasitesinin) doyma noktasına ulaşması ile yüzey aktif madde birleşimlerinin (agregatlarının) belirgin bir şekil aldığı belirtilmiştir (Gao ve diğ., 1987).

#### *2.5.6.2. Dört bölgeli izoterm modeli*

Somasundaran ve Fuerstenau tarafından önerilen dört bölgeli veya zıt yönelmeli adsorpsiyon modelinde adsorpsiyon izotermi logaritmik ölçekte çizilmektedir. Adsorpsiyon izotermlerinin log-log ölçekli grafiklerde gösterilmesinin başlıca nedeni, düşük yüzey fazlalığı değerinde bile izoterm özelliklerini genişleterek daha iyi ayırt edilebilmesine olanak sağlamasıdır. Bu metod, özellikle alümina (alüminyum oksit) ve rutil (titanium dioksit) adsorbanı üzerindeki adsorpsiyon izotermelerini açıklamada başarı göstermiştir (Somasundaran, 1966). Bu şekilde çizilmiş izotermelerin genel şekli ve her bir alanda adsorpsiyona ait önerilen mekanizma şekil 2.20’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.20: Dört bölgeyi veya zıt yönelimli adsorpsiyon modeli. Adsorpsiyon izoterminin ve katı substrat yüzeyindeki yüzey aktif madde birleşimlerinin (agregasyonunun) önerilen modelleri (Fan ve diğ., 1997)

İzotermin I. bölgesinde, yüzey aktif madde monomerleri substrat yüzeyine, yüzey aktif madde baş grupları ve yüzey arasındaki etkileşimler ile elektrostatik olarak adsorplanmaktadır. Yüzey aktif maddenin hidrokarbon kuyruk grupları substratın herhangi bir hidrofobik kısımları ile etkileşime girebilir. II. bölge, adsorplanmış monomerler arasındaki kuvvetli yanıl etkileşimleri içerir ve bu durum birinci agregasyon (birleşim) şeklinin oluşması ile sonuçlanmaktadır. Somasundaran ve diğ., Raman spektroskopisi, floresans spektroskopisi, elektron spin rezonansı ve temas açısı ölçümleri gibi teknikleri kullanarak, yüzey aktif madde baş gruplarının yüzeye doğru (yüzeye temas halinde), hidrokarbon kuyruk gruplarının ise çözelti içine doğru yöneldiğini ve yüzey aktif maddelerin substrat yüzeyinde baş grupları ile adsorplandıklarını açıklamışlardır. Bu durum, yüzeyde hidrofobik parçaların oluşumuna yol açmaktadır ve dört bölgeyi adsorpsiyon modelinde, agregatların (yüzey aktif madde birleşimlerinin) bu şekli 'hemimisel' olarak adlandırılmaktadır. III. bölgede, II. bölgede oluşan agregatların büyümesi ile yüzey agregatları sayısında herhangi bir artış olmaksızın, yüzey fazlalığında şiddetli bir artış meydana gelmektedir. (III. bölgede adsorplanan maddenin artışı II. bölgede oluşmuş yapıların büyümesine yol açmaktadır.) Çözelti içine dönen baş grupların varlığı, yüzeyi yeniden hidrofilik hale çevirmektedir. II. bölge ve III. bölge arasındaki geçişin yüzey yükünün nötralizasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, IV. bölgede yüzey morfolojisinin tam olarak çift tabakalı bir yapıya ulaştığı bildirilmiştir. Bu aşamadan sonra, yüzey aktif

madde çözeltilisinin konsantrasyonunda daha fazla artış meydana gelmesi yüzey fazlalığının daha da artmasına sebep olmamaktadır (Fan ve diğ., 1997).

#### 2.5.6.3. Modeller arası benzerlikler

Başlangıçta bu modeller birbirinden tamamen farklı görünseler de aslında birçok ortak noktaya sahiptirler. Her iki modelde de izoterm, adsorban yüzeyinde adsorplanmış yüzey aktif madde morfolojilerinin birbirinden farklı olduğu dört bölgeye ayrılmaktadır.

Modeller arasındaki birinci fark, hemimisel birleşimlerinin başladığı noktalar ile ilgilidir. Dört bölgeli izoterm modelinde hemimisel birleşimleri ikinci bölgede oluşmaya başlarken, iki basamaklı izoterm modelinde, hemimisel oluşum şekli çözeltilinin yüksek konsantrasyonunda ve üçüncü bölgede gerçekleşmektedir.

Modeller arasındaki ikinci farklılık ise, iki aşamalı modelin ikinci bölgesindeki hidrofobik etkileşim eksikliğidir. Son edinilen bilgiler ışığında, dört bölgeli adsorpsiyon modelinde önerilen misel yapılarının aşağı yönde, iki aşamalı adsorpsiyon modelinde tahmin edilen admisel yapılarının ise yukarı yönde nötrleme yaptığı kabul edilmektedir (Atkin ve diğ., 2003).

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER

##### 3.1.1. Gemini Yüzey Aktif Maddelerin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

###### 3.1.1.1. *Tetradeciltrimetil amonyum bromür* ( $C_{17}H_{38}NBr$ )(Fluka)

Gemini yüzey aktif maddelerin sentezinde 14 karbon içeren hidrofobik kuyruk olarak kullanılmıştır. Diğer adları, N,N,N-Trimetil-1-tetradekanamonyum bromür ve miristiltrimetil amonyum bromür'dür. Erime noktası 245 - 250 °C, molar kütlesi 336.4 g/mol ve sudaki çözünürlüğü 20 g/100 ml'dir. Kimyasal yapısı aşağıda gösterilmiştir.

###### 3.1.1.2. *1,4-Dibromo Bütan* ( $C_4H_8Br_2$ ) (Fluka)

Gemini yüzey aktif maddelerin sentezinde 4 karbonlu ara bağlayıcı molekül (spacer) olarak kullanılmıştır. Diğer bir adı Tetrametilen dibromür'dür. Erime noktası -20°C, kaynama noktası 197°C, molar kütlesi 215.91 g/mol ve yoğunluğu 1.808 g/ml' dir. Kimyasal yapısı aşağıda gösterilmiştir.

###### 3.1.1.3. *1,6-Dibromo Hekzan* ( $C_6H_{12}Br_2$ ) (Fluka)

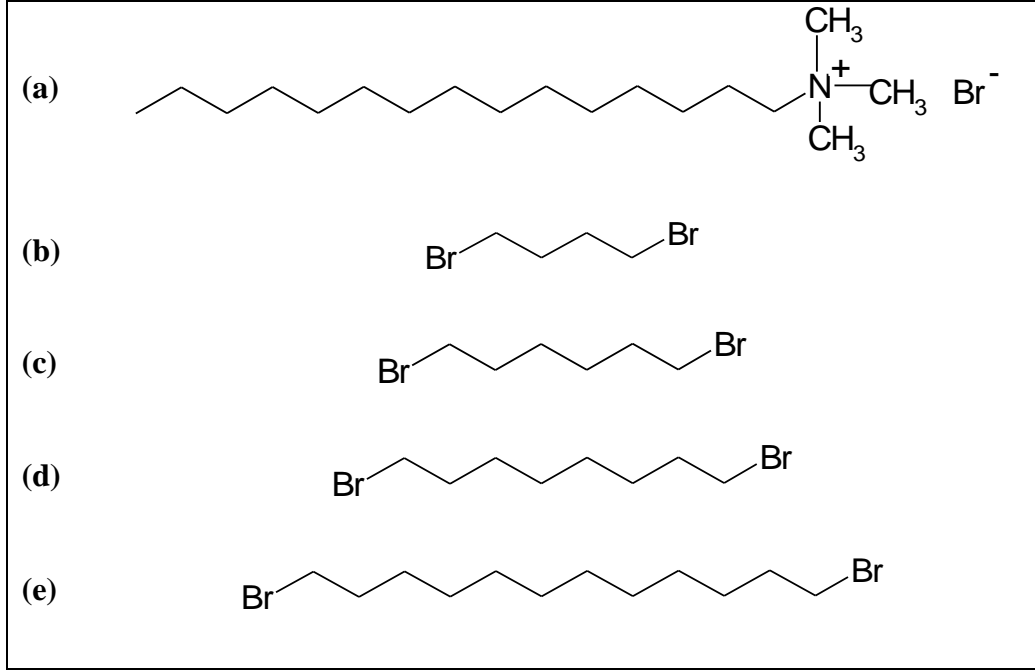
Gemini yüzey aktif maddelerin sentezinde 6 karbonlu ara bağlayıcı molekül (spacer) olarak kullanılmıştır. Diğer bir adı Hekzametilen dibromür'dür. Erime noktası -2°C, kaynama noktası 243°C ve alevlenme noktası 110°C'dir. Molar kütlesi 243.97g/mol ve yoğunluğu 1.586 g/ml olmakla beraber suda çözünmemektedir. Kimyasal yapısı aşağıda gösterilmiştir.

###### 3.1.1.4. *1,8-Dibromo Oktan* ( $C_8H_{16}Br_2$ ) (Fluka)

Gemini yüzey aktif maddelerin sentezinde 8 karbonlu ara bağlayıcı molekül (spacer) olarak kullanılmıştır. Diğer bir adı Oktametilen dibromür'dür. Erime noktası 12-16°C ve kaynama noktası 270-272°C'dir. Molar kütlesi 272.02 ve yoğunluğu 1.477 g/ml olmakla beraber suda çözünmemektedir. Kimyasal yapısı aşağıda gösterilmiştir.

### 3.1.1.5. 1,12-Dibromo Dodekan ( $C_{12}H_{24}Br_2$ ) (Fluka)

Gemini yüzey aktif maddelerin sentezinde 12 karbonlu ara bağlayıcı molekül (spacer) olarak kullanılmıştır. Diğer bir adı Dodekametilen dibromür'dür. Erime noktası 37-42°C ve kaynama noktası 362.8°C'dir. Molar kütlesi 328.13 g/mol ve yoğunluğu 1.297 g/ml olmakla beraber suda çözünmemektedir. Kimyasal yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Gemini yüzey aktif maddelerin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin yapısı (a) Tetradeciltrimetil amonyum bromür ( $C_{17}H_{38}NBr$ ), (b) 1,4-Dibromo Bütan ( $C_4H_8Br_2$ ), (c) 1,6-Dibromo Hekzan ( $C_6H_{12}Br_2$ ), (d) 1,8-Dibromo Oktan ( $C_8H_{16}Br_2$ ) ve (e) 1,12-Dibromo Dodekan ( $C_{12}H_{24}Br_2$ )

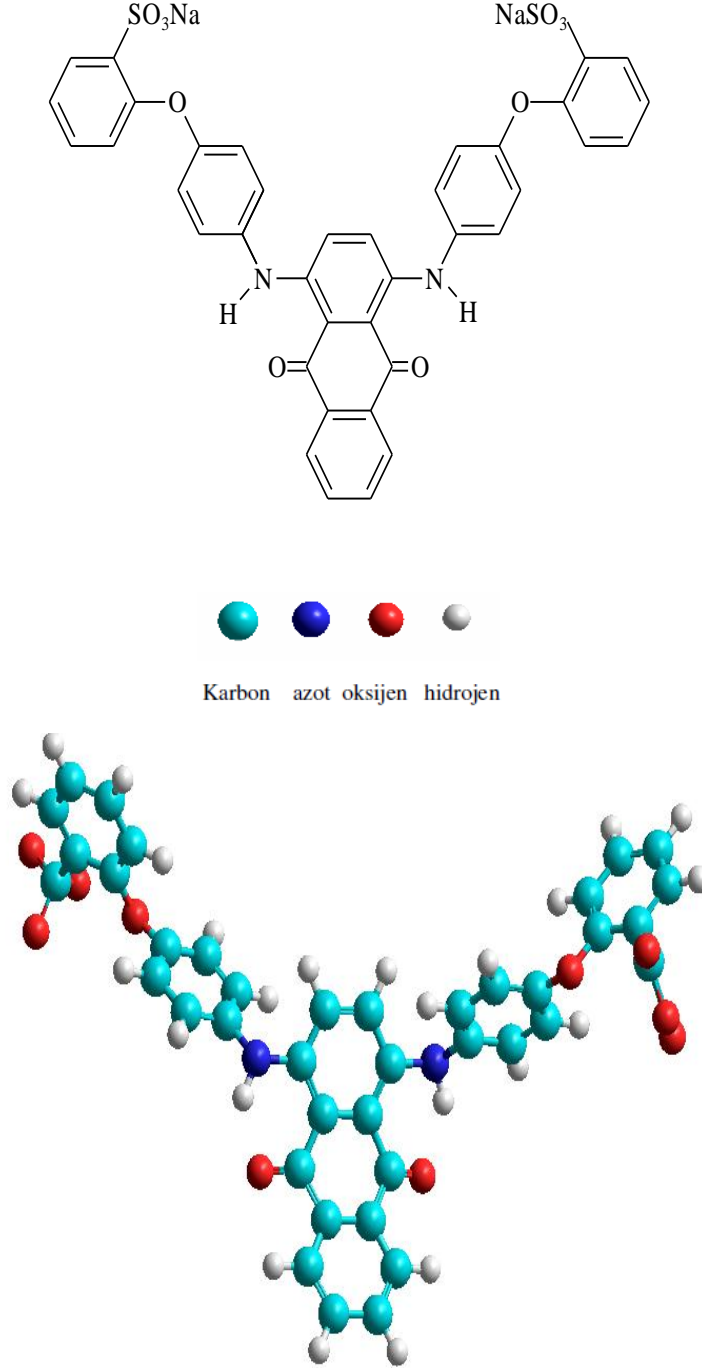
### 3.1.2. Adsorpsiyonda Kullanılan Boyar Madde

Adsorpsiyon çalışmalarında, ticari ismi Lanaset Green B, kimyasal ismi ise [9,10-Dihidro-9,10-diokso-1,4-antilen bis (imino-1,4-feniloksi)] bis (benzen sülfonat) olan boyar madde kullanılmıştır. C. I. (Colour Index)'de klor içermeyen reaktif boyar maddeler sınıfında yer alan bu boyar madde, suda iyi çözünebilme özelliğine sahip olan asit boyar maddedir ve molar kütlesi 755 g/mol'dür.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Lanaset Green B boyar maddesi, Setaş Kimya San. Tic. A. Ş.'den temin edilmiştir.



Hyperchem 8.0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen Lanaset Green B boyar maddesinin 3 boyutlu şekli aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Lanaset Green B boyar madde molekülünün Hyperchem 8.0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen 3 boyutlu şekli

### 3.1.3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan aseton ( $C_3H_6O$ ), dietil eter ( $C_4H_{10}O$ ) ve etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) Merck'ten sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda adsorban olarak kullanılan klinoptilolit kili (tanecik boyutu  $<100 \mu$ ) ise, Manisa Gördes'deki Enli Madencilik'den temin edilmiştir.

### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

- SHIMADZU UV-1800 Spektrofotometre
- GFL 1083 Termostatlı Çalkalayıcı
- ELEKTRO-MAG M4818 P Santrifüj
- JENWAY 3040 Ion Analyzer pH-metre
- MİLLİPORE DIRECT Q3 Ultra saf su cihazı
- EVEREST ultrasonik banyo
- RADWAG mantolu ısıtıcı
- RADWAG Terazî
- Etüv

### 3.3. DENEYSEL KISIM

Deneysel çalışmalarda üç aşamada yapılmıştır.

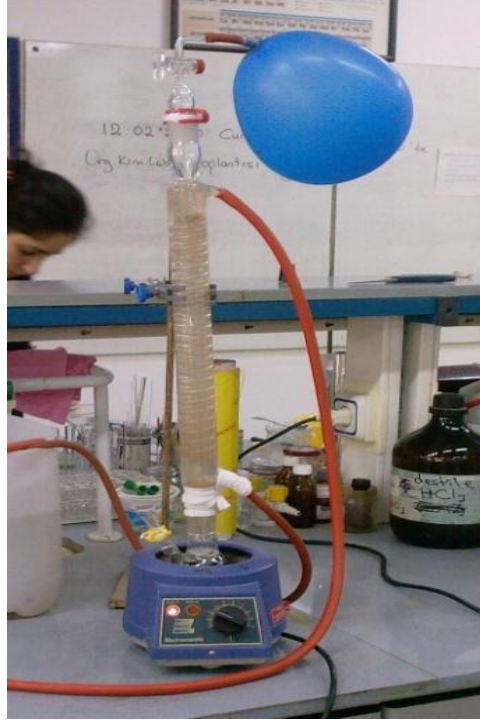
#### 3.3.1. Belirli Karbon Sayılı ve Ara Bağlayıcı GYAM'ların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

##### 3.3.1.1. GYAM'ların sentezi

Deneysel çalışmalarda doğal klinoptilolit modifikasyonunda kullanılması amaçlanan, karbon sayısı 14 olan katyonik uçlar ile karbon sayısı 4-12 arasında değişen ara bağlayıcılar içeren gemini yüzey aktif maddelerin sentezi ile başlanmıştır. Bu sentez işleminde,  $C_{14}H_{31}N$  (N,N-dimetiltetradesilamin) kimyasal maddesi katyonik uç olarak  $C_4H_8Br_2$  (1,4-dibromobutan),  $C_6H_{12}Br_2$  (1,6-dibromoheksan),  $C_8H_{16}Br_2$  (1,8-dibromooktan) ve  $C_{12}H_{24}Br_2$  (1,12-dibromododekanın) kimyasal maddeleri ise ara bağlayıcı molekül (spacer) olarak kullanılmıştır.

GYAM'ların sentezinde Tehrani-Bagha, A. R. ve arkadaşlarının (2007 a) sentez metodu kullanılarak şekil 3.3'deki reflüks düzeneği hazırlanmıştır. Düzenekte 40 cm uzunluğundaki spiralli geri soğutucu, yan kollu balon üzerine yerleştirilmiş ve bu sistem

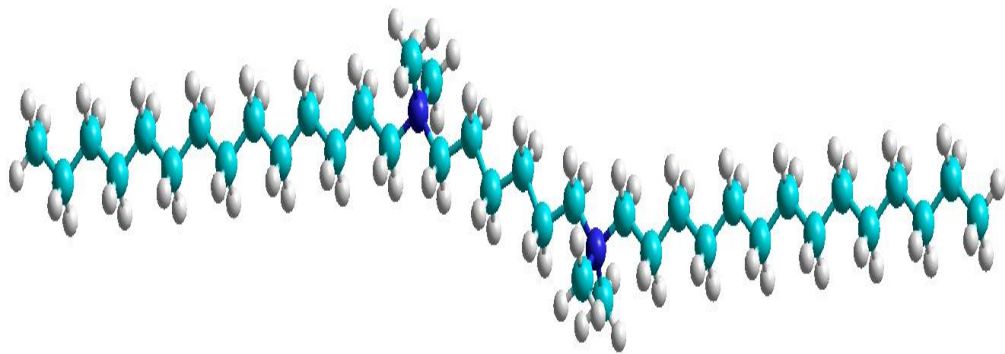
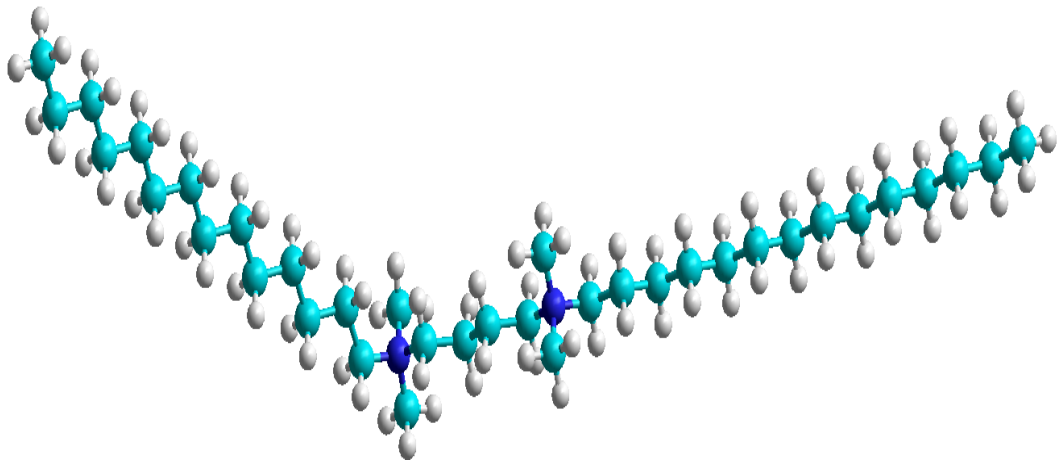
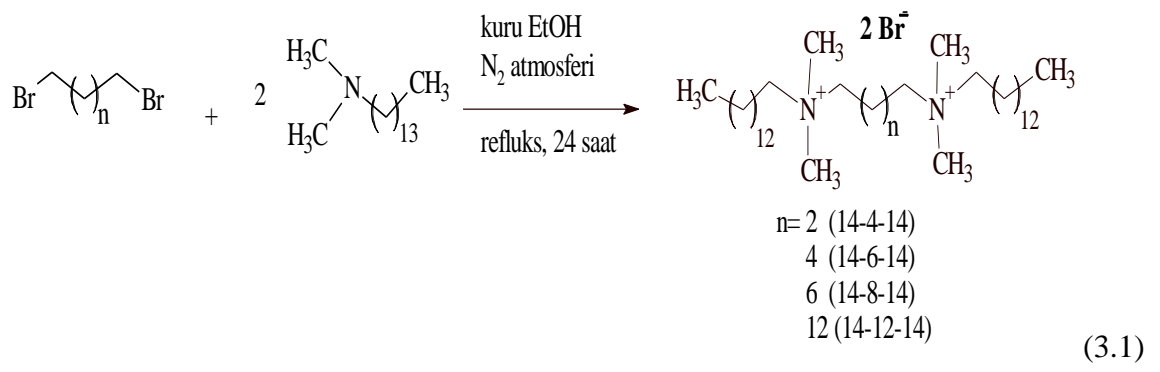
bir mantolu ısıtıcı ile kombine edilmiştir. Balon içerisine azot gazı doldurularak 90°'lik musluklu bağlantı adaptörü yardımıyla geri soğutucunun üst kısmına bağlanmış ve bu suretle sistemden azot gazı geçirilmiştir (Şekil 3.3).

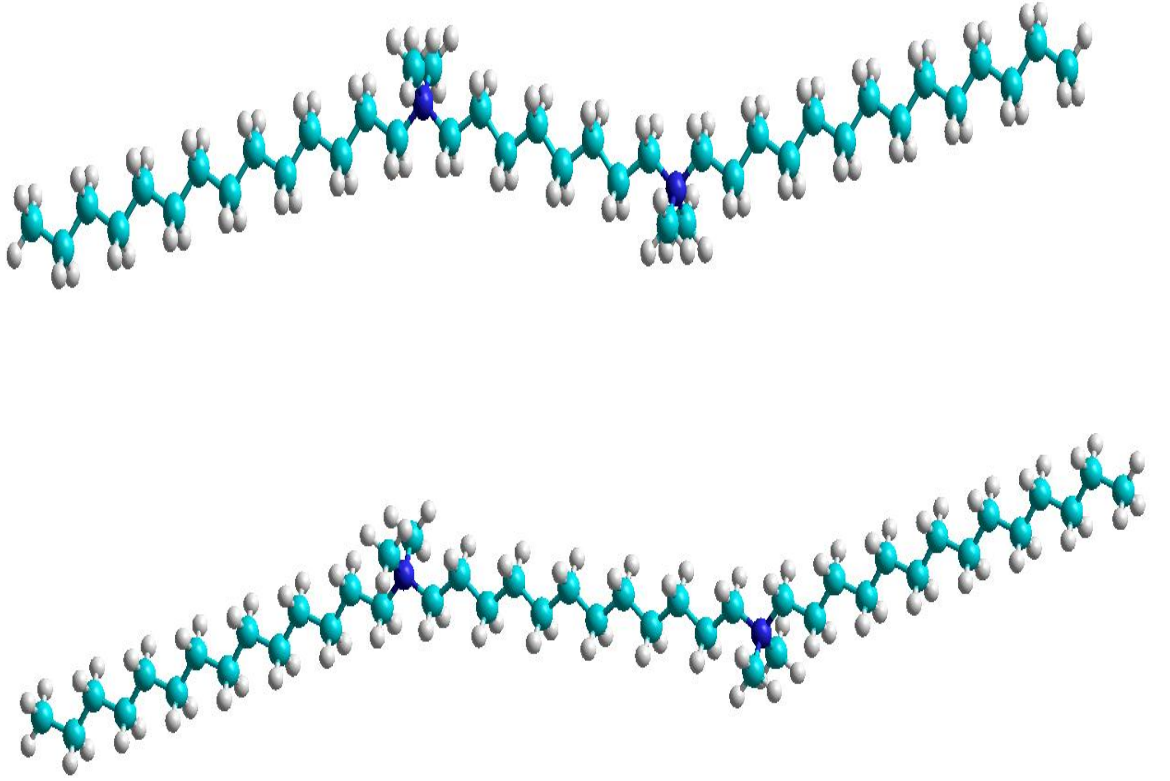


Şekil 3.3: GYAM'ların sentezinde kullanılan reflüks düzeneği

Ara bağlayıcı molekül (spacer) ve katyonik uçlar 1:2 oranlarında kuru etanolde çözülmüş, elde edilen çözelti azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır (2.1). Karışım soğutulduğunda çöken GYAM kristalleri süzildükten sonra safsızlıklardan arındırmak amacıyla aseton ile yıkanarak etil alkol – dietil eter (1:2) karışımından kristallendirilmiş ve vakum etüvünde 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

GYAM'ların sentez reaksiyonu (2.1) ve Hyperchem 8.0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen, 3 boyutlu şekilleri aşağıda gösterilmiştir (Şekil 3.4).





Şekil 3.4: Sentezlenen GYAM moleküllerinin Hyperchem 8.0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen, 3 boyutlu şekilleri sırasıyla 14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14

### 3.3.1.2. Sentezlenen GYAM'ların karakterizasyonu

Sentezlenen GYAM'ların yapısını belirlemek amacıyla  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları metanol-d ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) ya da kloroform-d ( $\text{CDCl}_3$ ) içinde TMS standardına göre alınmıştır.

### 3.3.2. Doğal Klinoptilolitin Sentezlenen GYAM'lar İle Modifikasyonu ve Modifiye Klinoptilolitin Karakterizasyonu

#### 3.3.2.1. Doğal klinoptilolitin sentezlenen GYAM'lar ile modifikasyonu

Doğal klinoptilolitin GYAM'lar ile modifikasyonunda Kuleyin A.'nın (2007) modifikasyon metodu izlenmiştir. Sentezlenen GYAM'ların klinoptilolite bağlanma işlemi için seçilen GYAM 0,03 mol/L konsantrasyonunda olacak şekilde, 100 mL etanolde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiliye 10g klinoptilolit eklenmiş ve karışım 24 saat mekanik karıştırıcıda karıştırmaya bırakılmıştır (Şekil 3.5). 24 saat sonunda karışım süzölmüş ve süzöntü modifiye klinoptilolite bağlanmamış GYAM'ların giderilmesi amacı ile sırasıyla etanol, destile su ve son olarak tekrar etanol ile yıkanarak  $50^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan modifiye klinoptilolit ezilerek toz

haline getirildikten sonra karakterize edilerek, adsorpsiyon çalışmaları için kullanılmıştır.



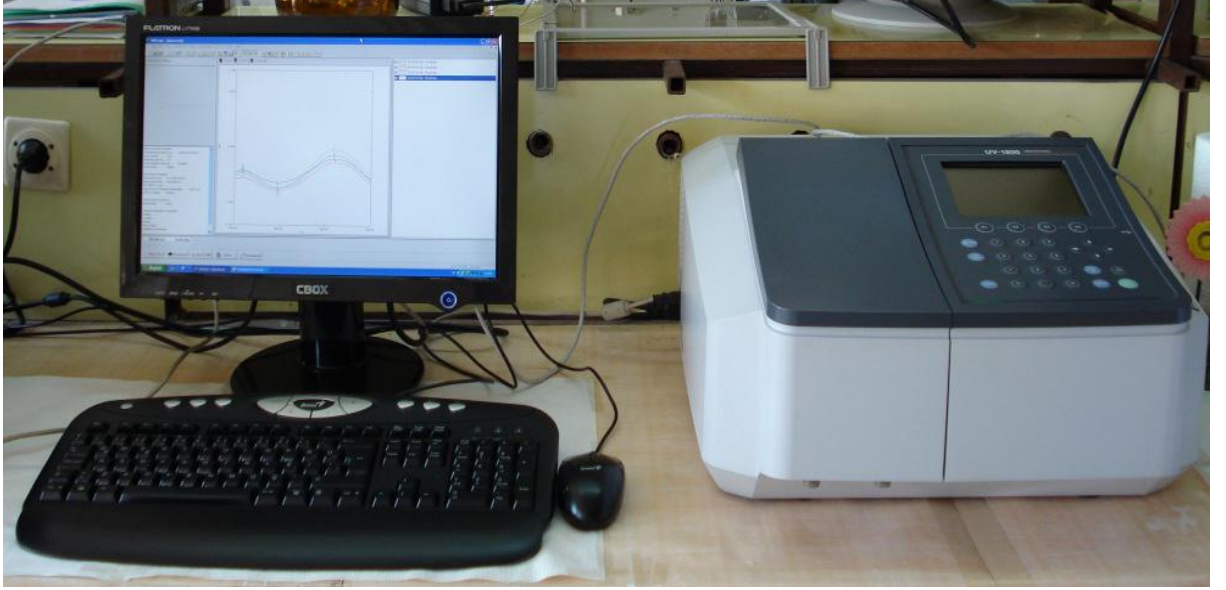
Şekil 3.5: Doğal klinoptilolit GYAM'lar ile modifikasyonunda kullanılan deney düzeneği

### 3.3.2.2. GYAM'lar ile modifiye klinoptilolit karakterizasyonu

GYAM'lar ile modifiye edilen klinoptilolit yüzeyleri XRD (X Ray Diffraction) ve FT-IR (Fourier Transform Infra Red) spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

### 3.3.3. Asit Boyar Madde Lanaset Green B'nin Doğal ve Modifiye Edilmiş Klinoptilolit Üzerinde Adsorpsiyonu

Bu kısımda, asit boyar madde Lanaset Green B'nin doğal ve modifiye klinoptilolit yüzeylerindeki adsorpsiyon denemeleri, batch yöntemiyle çalışılarak UV spektrofotometresi ile izlenmiştir. Çalışmadaki tüm deneylerde Shimadzu UV-1800 markalı spektrofotometre (şekil 3.6) kullanılmış ve tüm çalışmalar 1 cm genişliğinde kuartz küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

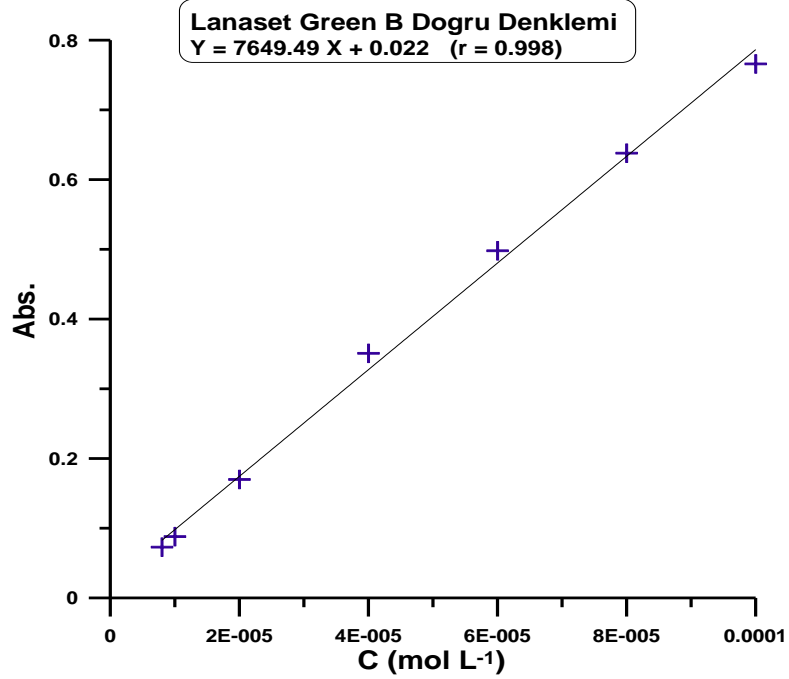


Şekil 3.6: Spektrofotometrik deneylerin gerçekleştirildiği Shimadzu UV-1800 model spektrofotometre

### 3.3.3.1. *Lanaset Green B boyar madde stok çözeltilerinin hazırlanması ve kalibrasyon grafiği*

Stok çözelti olarak, asit Lanaset Green B boyar maddesinin  $10^{-2}$  M (100 ml) ve  $10^{-3}$  M (100 ml)'lık çözeltileri kullanılmıştır.  $10^{-2}$  M'lık stok boyar madde çözeltisi için 0.755g Lanaset Green B (katı ve toz halinde) boyar maddesi tartılarak, ölçülü balon jodede toplam hacim 100 mL olacak şekilde ultra saf su ile çözümlenerek hazırlanmış ve 15 dk. boyunca oda sıcaklığındaki ultrasonik banyoda bekletilmiştir.  $10^{-3}$ M (100 ml)'lik stok çözeltinin hazırlanması için ise, 0.0755 g Lanaset Green B (katı ve toz halinde) boyar maddesi tartılarak, ölçülü balon jodede toplam hacim 100 mL olacak şekilde yukarıda belirtilen şekillerde hazırlanmıştır.

Adsorban yüzeyinde adsorplanan Lanaset Green B boyar maddesinin derişimi hesaplayabilmek için eğiminden yararlandığımız kalibrasyon grafiği şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Lanaset Green B boyar madde çözeltilerinde derişimin hesaplanması için çizilen kalibrasyon doğrusu ve doğru denklemi

### 3.3.3.2. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak uygun V/m oranının belirlenmesi

Çalışmanın bu kısmında, boyarmaddenin klinoptilolit ile uygun adsorpsiyon verilerini elde edebilmek amacıyla adsorban miktarı (m) ve temas ettiği çözeltilinin hacmi (V) arasındaki uygun V/m oranları belirlenmiştir.

Lanaset Green B boyar madde çözeltilisinin doğal klinoptilolit üzerinde oda sıcaklığında ( $25 \pm 2$  °C) en fazla tutulabildiği sıvı/katı oranını tayin edebilmek amacıyla farklı sıvı/katı oranlarında örnekler hazırlanmış ve aynı konsantrasyondaki boyar madde çözeltilisinin katı adsorban üzerindeki tutunabilirliği spektrofotometrik olarak incelenmiştir.

Bunun için öncelikle  $10^{-3}$  M'lık Green B boyar madde stok çözeltilisinden 1 ml alınarak 4 ml destile su ilave etmek suretiyle 9 tane  $1 \times 10^{-4}$  M (5 ml)'lik boyar madde çözeltilisi hazırlanmıştır. Daha sonra her bir  $10^{-4}$  M 5 ml'lik boyar madde çözeltilisine farklı miktarlarda adsorban (doğal klinoptilolit) ilave edilerek 2 saat çalkalama ve 10 dakika santrifüj sonucunda dengedeki boya miktarı spektrofotometrik olarak saptanmıştır. Elde



edilen spektrofotometrik absorbans değerlerinden adsorpsiyon parametreleri hesaplanmış ve sonuçlar grafiklendirilmiştir.

### 3.3.3.3. *Adsorpsiyon deneyleri için uygun dengelenme zamanının belirlenmesi*

Lanaset Green B boyar madde çözeltisinin doğal klinoptilolit kili üzerinde oda sıcaklığında ( $25 \pm 2$  °C) dengelenme süresinin tayin edilebilmesi amacıyla farklı sıvı/katı oranlarında örnekler hazırlanmış ve boyar madde çözeltisinin katı adsorban üzerindeki tutunabilirliği spektrofotometrik olarak incelenmiştir.

Bunun için öncelikle (100 ml)  $10^{-3}$  M'lık Green B ( $M_A = 755$  g/mol) boyar madde stok çözeltisinden 0,5 ml alınarak 4,5 ml destile su ilave etmek suretiyle 12 adet  $5 \times 10^{-4}$  M (5 ml)'lik boyar madde çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra her bir  $5 \times 10^{-4}$  M 5 ml'lik boyar madde çözeltisine 0,04g doğal klinoptilolit ilave edilerek her bir örnek farklı çalkalama sürelerine tabi tutulmuştur. Belirlenen süreler sonundaki çalkalama işlemleri sonucunda çözeltideki boyar madde miktarı spektrofotometrik olarak saptanmıştır. Elde edilen spektrofotometrik absorbans değerlerinden adsorpsiyon parametreleri hesaplanmış ve sonuçlar grafiklendirilmiştir.

### 3.3.3.4. *Farklı sıcaklıklarda başlangıç derişimi (Co) 'ne bağlı adsorpsiyon deneyleri*

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlardaki Lanaset Green B boyar madde sulu çözeltisinin doğal ve modifiye klinoptilolit kili üzerinde, farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) adsorplanma miktarları belirlenmiştir. Bu deneyler, adsorban olarak doğal ve tüm GYAM'lar (14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14) ile modifiye edilmiş klinoptilolit kili kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Bunun için öncelikle 100 ml'lik  $10^{-2}$  M'lık ve 100 ml'lik  $10^{-3}$  M'lık Lanaset Green B stok çözeltileri kullanılarak  $2 \times 10^{-4}$  M ile  $8 \times 10^{-3}$  M arasında değişen her biri 5 ml olacak şekilde 10 ayrı boyarmadde çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan boyar madde çözeltilerine 0,04 g ( $V/m = 0,125$  L/g) doğal klinoptilolit adsorban olarak ilave edilmiştir. Verilen bir sıcaklıkta 2 saat (en ideal dengelenme süresi) çalkalama ve 10 dakika santrifüj işlemlerinin ardından çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Elde edilen absorbans değerlerinden

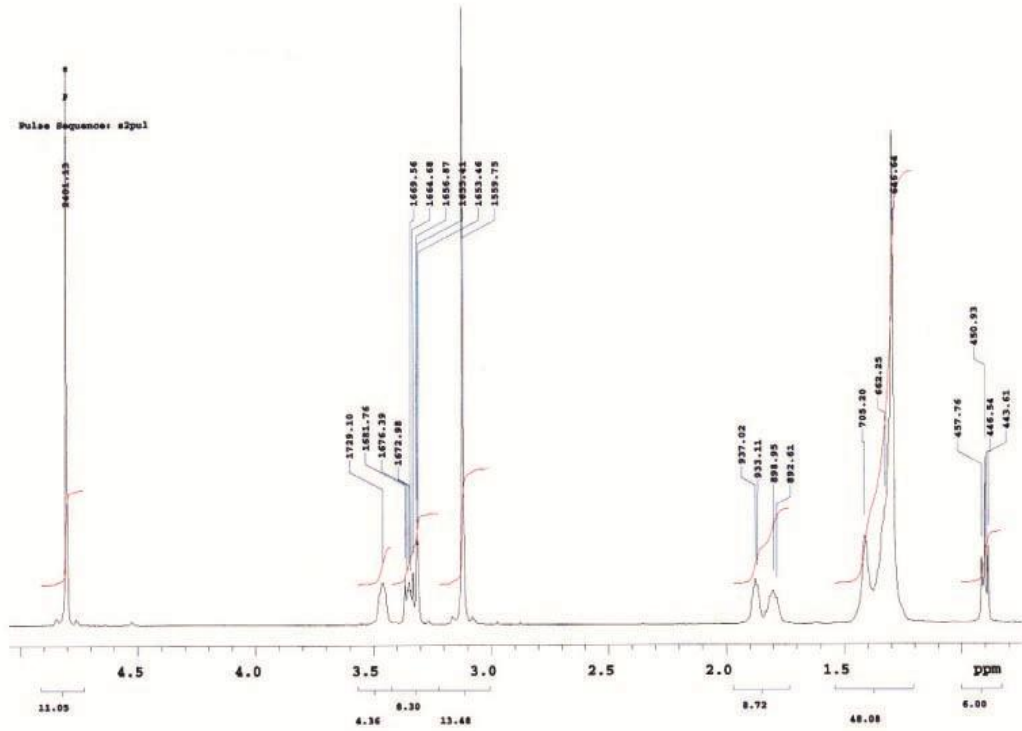
adsorpsiyon parametreleri hesaplanmış ve sonuçlar grafiklendirilmiştir. Belirtilen bu işlem 25, 35, 45 ve 55°C olmak üzere 4 sıcaklık için de gerçekleştirilmiştir.

14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14 ile modifiye klinoptilolit adsorbanları (0.04 g) için de yukarıda belirtilen her bir sıcaklıkta, aynı boyar madde konsantrasyon aralıkları ve aynı şartlar altında çalışılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları spektrofotometrik olarak belirlenerek, elde edilen absorbans değerlerinden adsorpsiyon parametreleri hesaplanmış ve sonuçlar grafiklendirilmiştir.

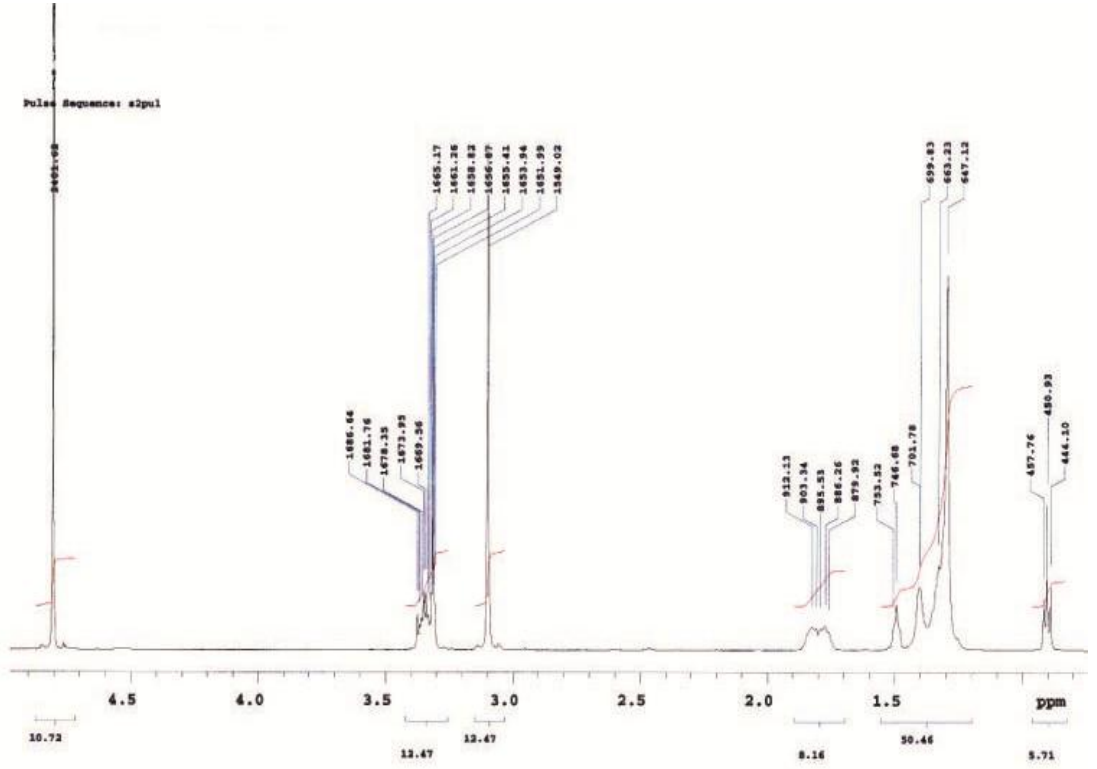
## 4. BULGULAR

### 4.1. SENTEZLENEN GYAM'LERİN KARAKTERİZASYONUNA AİT BULGULAR

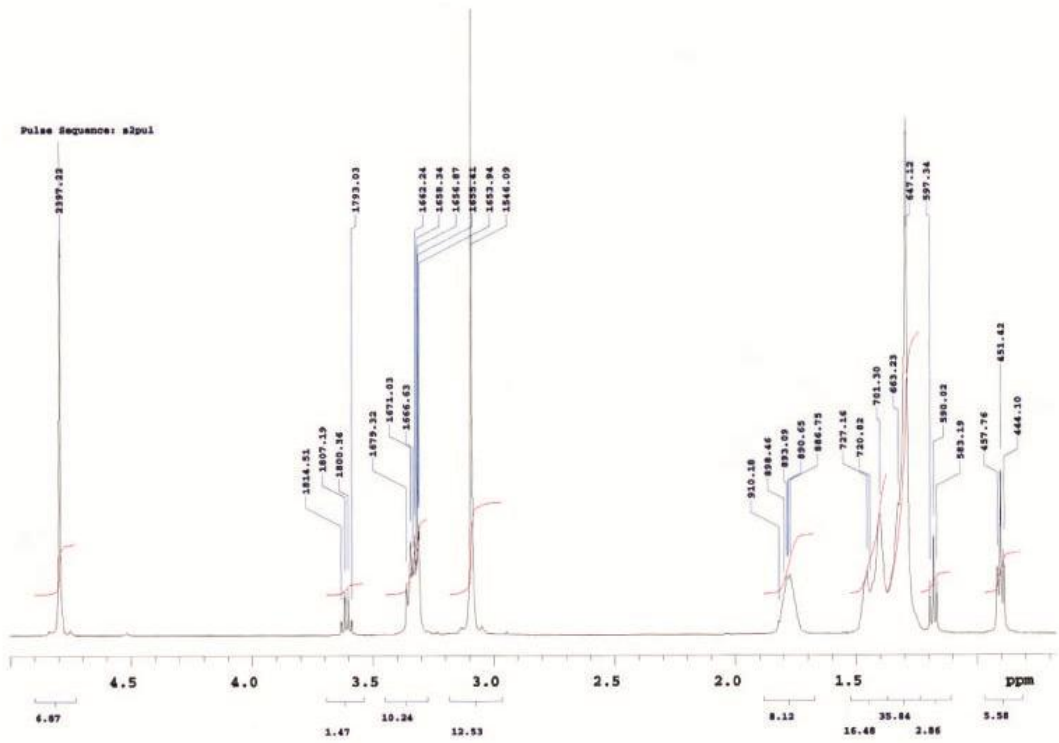
Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4' de verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları sırasıyla, sentezi yapılan 14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14 GYAM'lerine aittir ve bu spektrumlar, metanol-d ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) ya da kloroform-d ( $\text{CDCl}_3$ ) içinde TMS standardına göre alınmıştır.



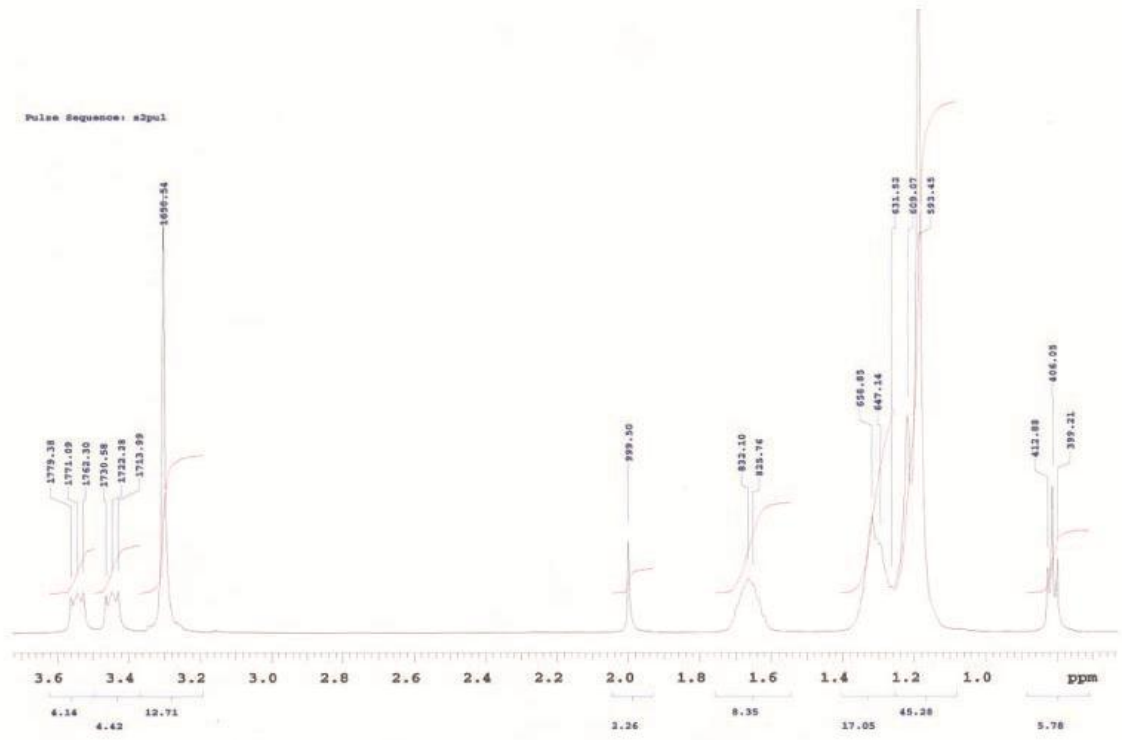
Şekil 4.1: 14-4-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu



Şekil 4.2: 14-6-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu



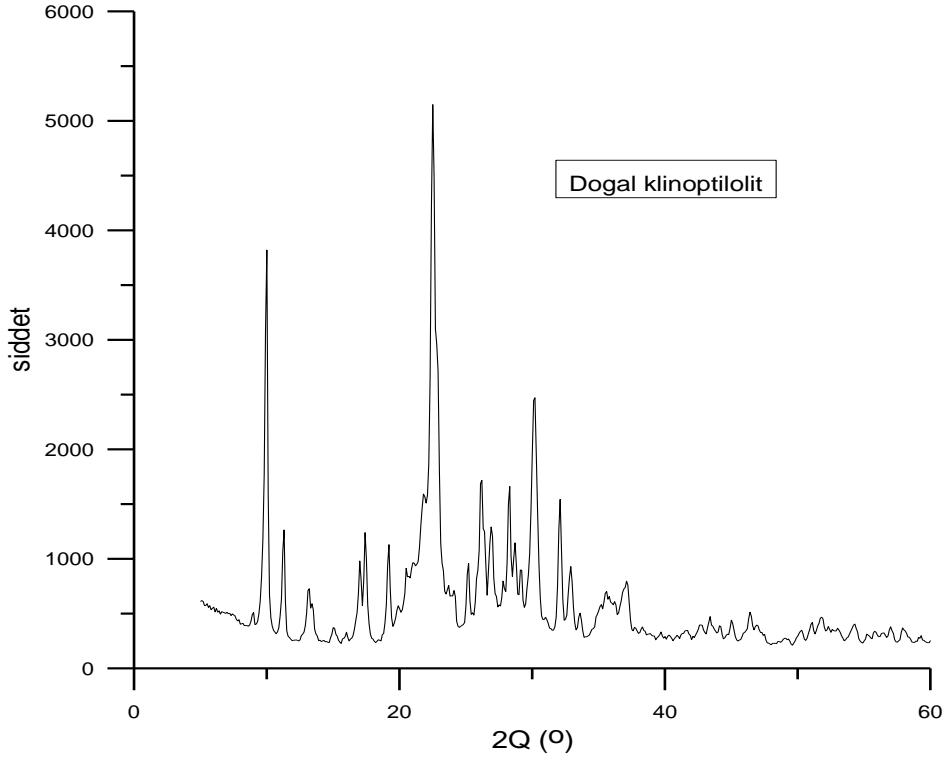
Şekil 4.3: 14-8-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu



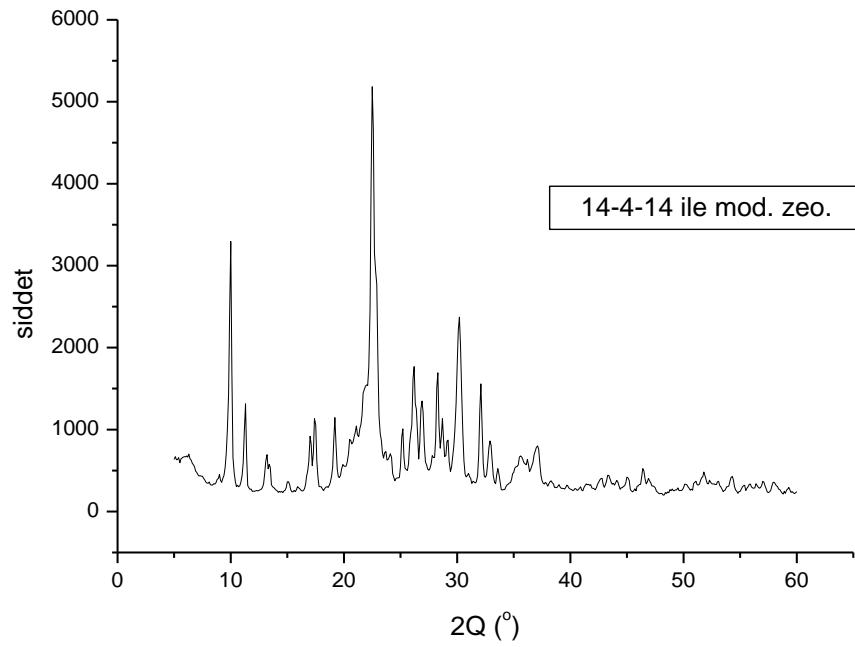
Şekil 4.4: 14-12-14 GYAM'sine ait NMR spektrumu

## 4.2. GEMİNİ YÜZEY AKTİF MADDELER İLE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİTİN KARAKTERİZASYONUNA AİT BULGULAR

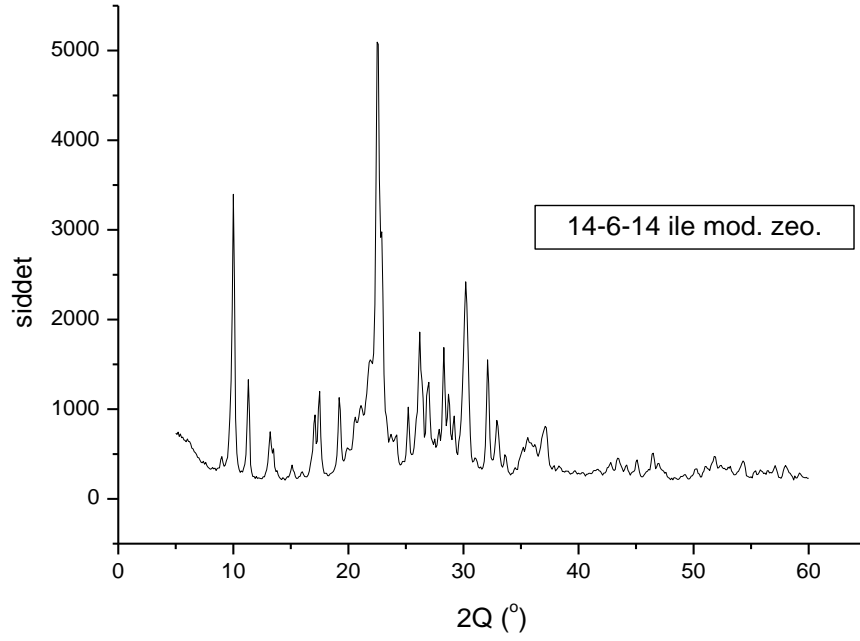
GYAM'ler ile modifiye edilen klinoptilolit yüzeyleri XRD ve FT-IR spektroskopi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da sırasıyla doğal klinoptilolit, 14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14 ile modifiye klinoptilolit yüzeylerine ait XRD spektrumları, Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'de ise, sırasıyla 14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14 ile modifiye klinoptilolit yüzeylerine ait FT-IR spektrumları, doğal klinoptilolit ve saf GYAM'ler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



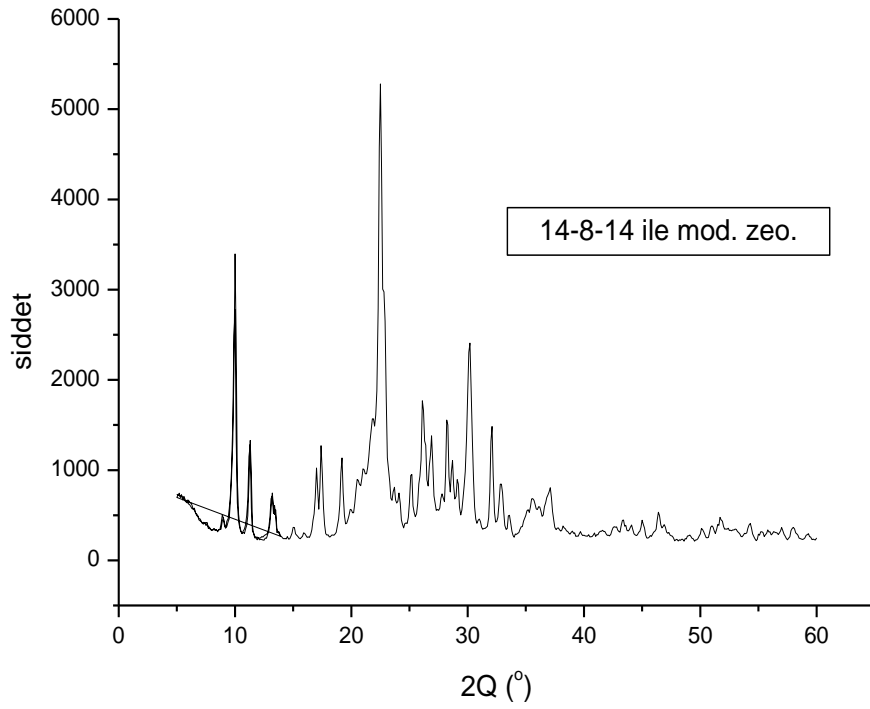
Şekil 4.5: Doğal klinoptilolitinin XRD spektrumu



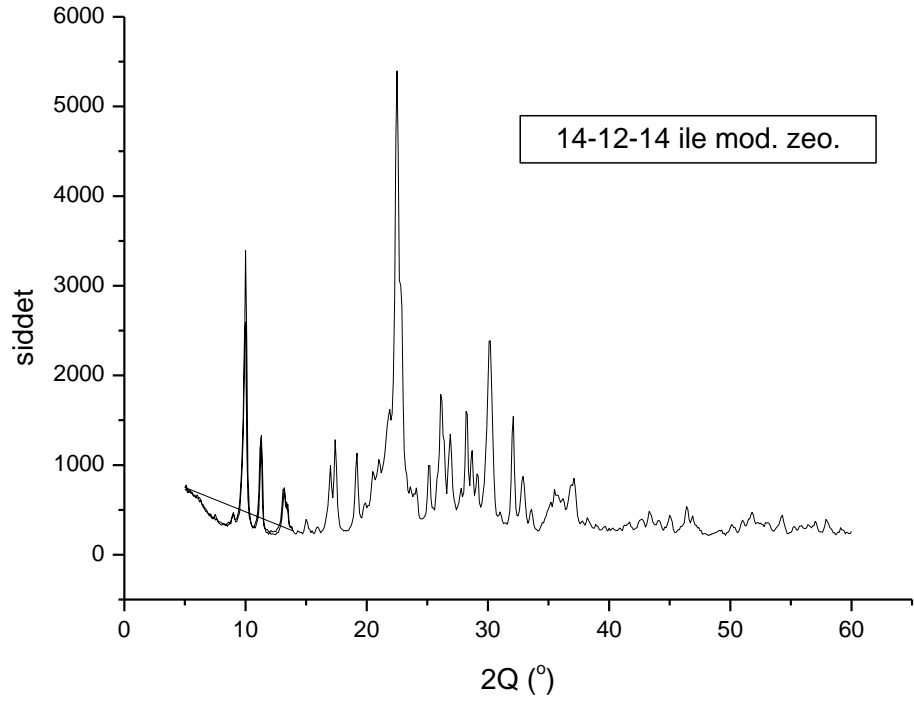
Şekil 4.6: 14-4-14 ile modifiye klinoptilolitinin XRD spektrumu



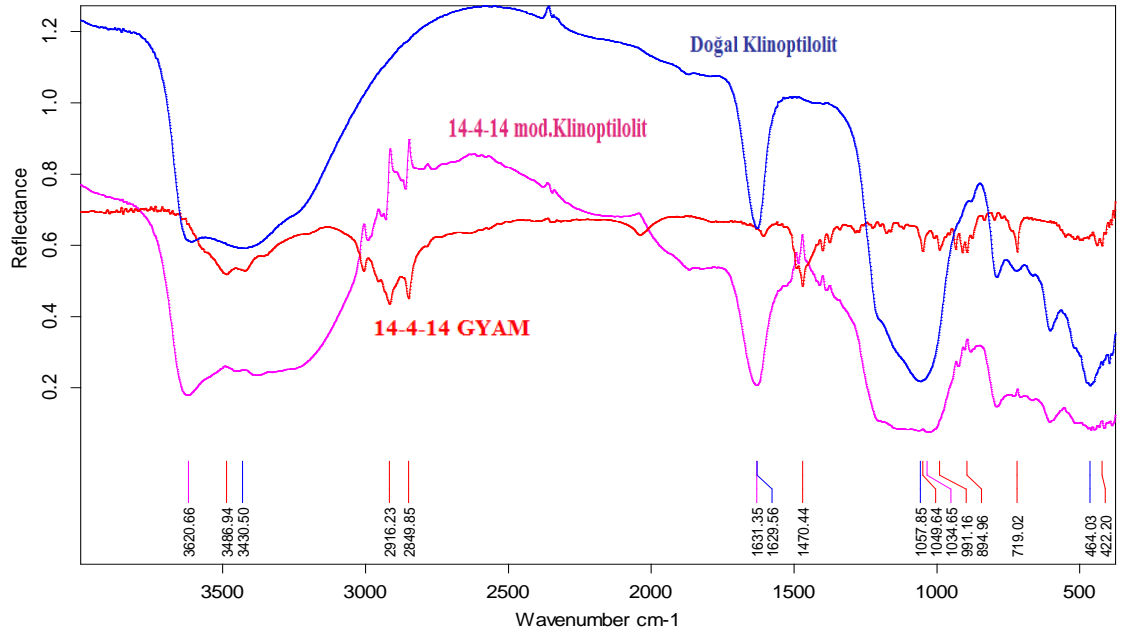
Şekil 4.7: 14-6-14 ile modifiye klinoptilolitin XRD spektrumu



Şekil 4.8: 14-8-14 ile modifiye klinoptilolitin XRD spektrumu

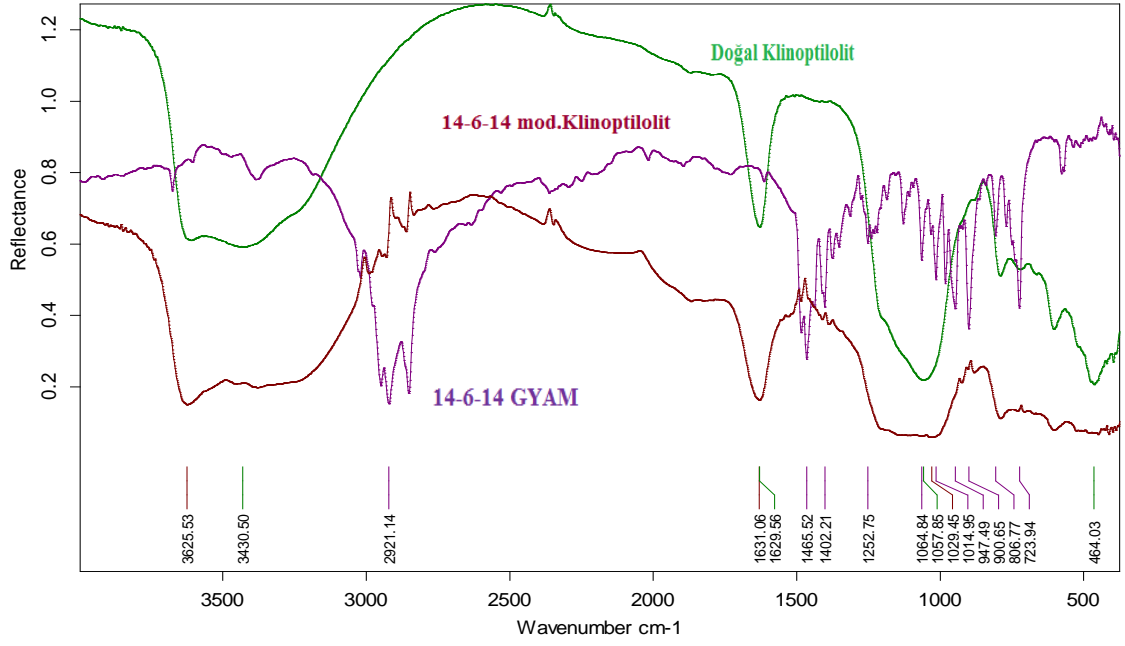


Şekil 4.9: 14-12-14 ile modifiye klinoptilolit XRD spektrumu

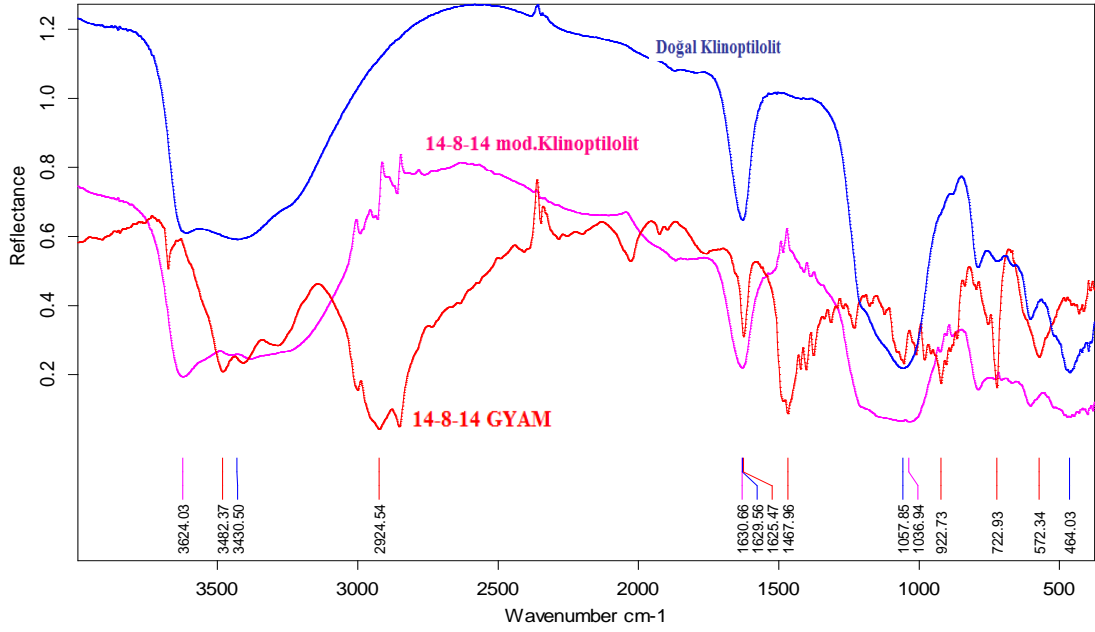


Şekil 4.10: 14-4-14 GYAM ile modifiye klinoptilolit FT-IR spektrumu

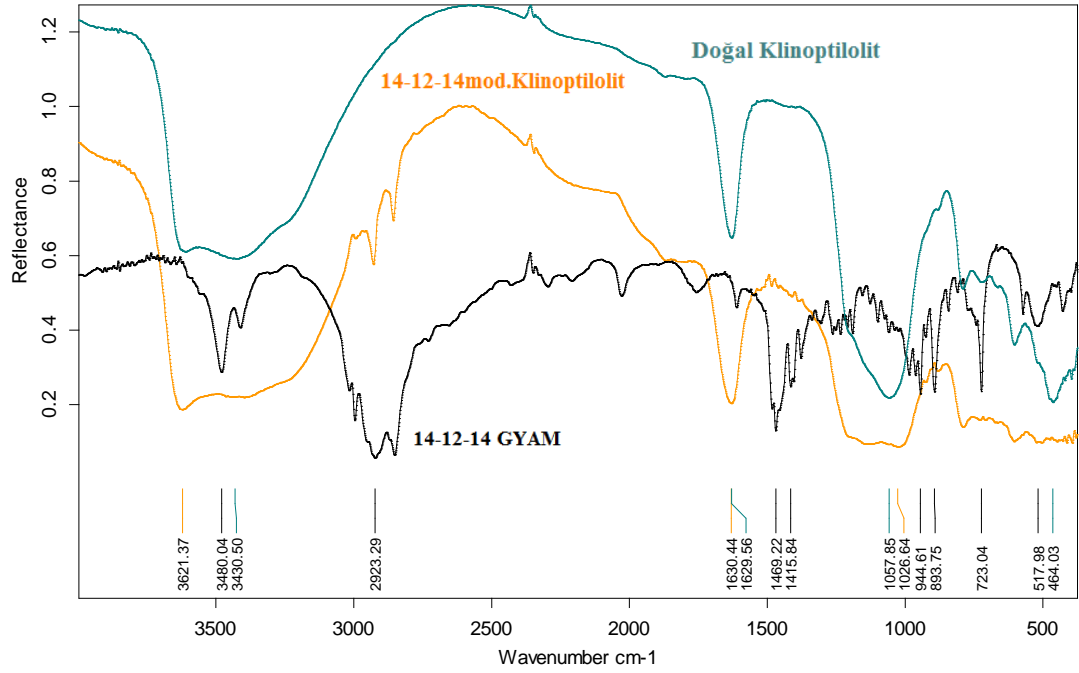




Şekil 4.11: 14-6-14 GYAM ile modifiye klinoptilolit FT-IR spektrumu



Şekil 4.12: 14-8-14 GYAM ile modifiye klinoptilolit FT-IR spektrumu



Şekil 4.13: 14-12-14 GYAM ile modifiye klinoptilolitin FT-IR spektrumu

### 4.3. ADSORPSİYON DENEYLERİNE AİT BULGULAR

#### 4.3.1. Adsorpsiyon Deneylerinde Kullanılacak Uygun V/M Oranının Belirlenmesine İlişkin Bulgular

3.3.2.2’de belirtilen şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen - spektrofotometrik absorptans değerlerinden aşağıdaki tabloda verilen adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanmasında aşağıda verilen formüllerden yararlanılmıştır.

Tabloda belirtilen adsorpsiyon parametreleri şöyledir;  $m$  = adsorban miktarı (g),  $V$  = çözelti hacmi (L),  $V/m$  = çözeltideki sıvı/katı (adsorban/adsorbat) oranı (L/g),  $C_o$  = Adsorplanan çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mol/L),  $C_d$  = Adsorplanan çözeltinin denge konsantrasyonu (mol/L),  $q$  = adsorplanan madde miktarı (mol/g),  $K_D$  : dağılım katsayısı (L/g) ve % Ads = Adsorplanan madde yüzdesi.

$$C_d = \text{Absorbans} / \text{Kalibrasyon grafiğinin eğimi} \quad (4.1)$$

(Green B kalibrasyon grafiğinin eğimi 7649,49 olarak bulunmuştur.)

$$q = (C_0 - C_d) \times \frac{V}{m} \quad (4.2)$$

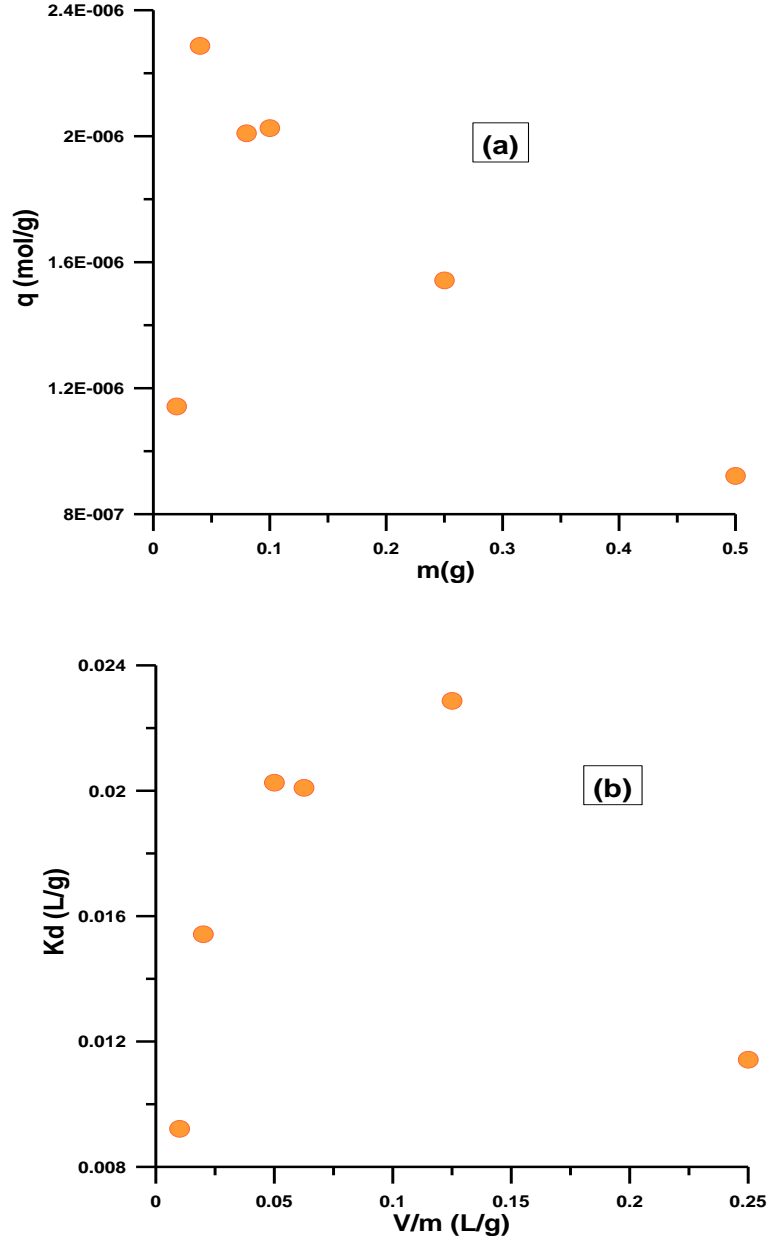
$$K_D = \frac{(C_0 - C_d)}{C_0} \times \frac{V}{m} \quad (4.3)$$

$$\% Ads = \frac{(C_0 - C_d)}{C_0} \times 100 \quad (4.4)$$

Tablo 4.1: Uygun V/m oranının belirlenmesine ilişkin hesaplanan adsorpsiyon parametrelerinin sayısal değerleri

Deney No	m (g)	V/m (L/g)	$C_d$ ( $\times 10^{-5}$ ) (mol/L)	q ( $\times 10^{-5}$ ) (mol/g)	$K_D$ (L/g)	%Ads
1	0,5	0,01	0,784	0,092	0,009	92,156
2	0,25	0,02	2,287	0,154	0,015	77,122
3	0,1	0,05	5,948	0,202	0,021	40,518
4	0,08	0,0625	6,784	0,201	0,020	32,1512
5	0,04	0,125	8,171	0,229	0,022	18,295
6	0,02	0,25	9,543	0,114	0,011	4,568

Tabloda verilen değerler ile çizilen grafiklerden (Şekil 4.14) de görülebileceği gibi en uygun V/m değeri 0,125 L/g olarak belirlenmiş ve bundan sonraki tüm adsorpsiyon çalışmalarında bu değer kullanılmıştır.



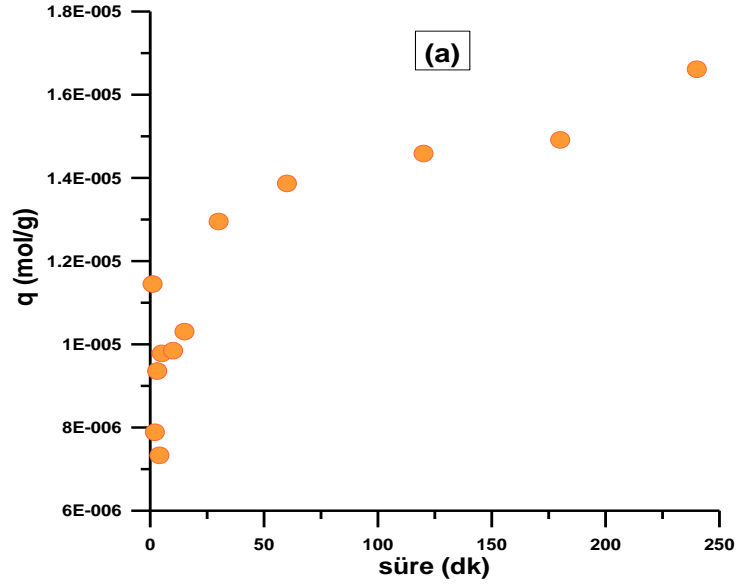
Şekil 4.14: Lanaset Green B'nin doğal klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda a) adsorplanan madde miktarının adsorban dozajı, b) dağılım katsayısının çözelti/adsorban oranına bağlı olarak değişimi ( $C_0=5 \times 10^{-4} M$ )

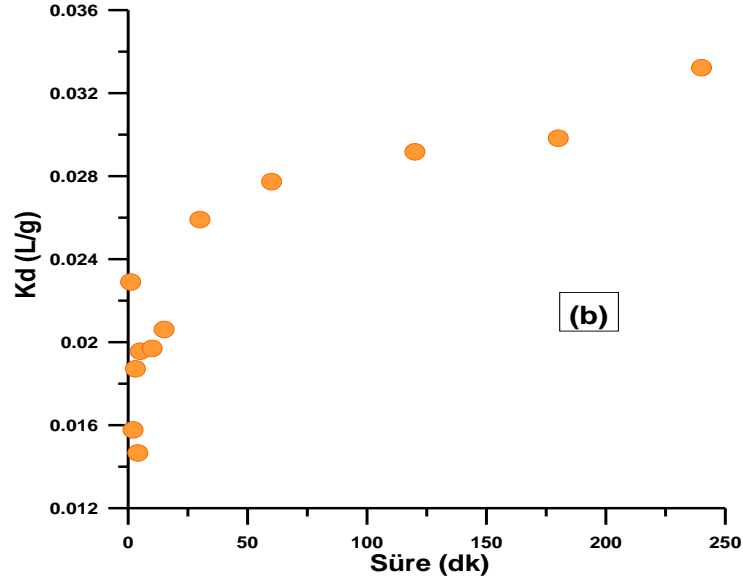
#### 4.3.2. Adsorpsiyon Deneşleri İçin Uygun Dengelenme Zamanının Belirlenmesine İlişkin Bulgular

3.3.3.3'de belirtilen şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen spektrofotometrik absorbans değerlerinden aşağıdaki tabloda verilen adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.2: Adsorpsiyonun dengelenme süresinin belirlenmesine ilişkin hesaplanan adsorpsiyon parametrelerinin sayısal değerleri (  $C_0=5 \times 10^{-4} M$  )

Deney No	süre (dk)	$C_d (x10^{-5})$ (mol/L)	$q (x10^{-5})$ (mol/g)	$K_D$ (L/g)	Log $K_D$
1	1	40,834	1,145	0,023	-1,641
2	2	43,689	0,788	0,016	-1,801
3	3	42,513	0,935	0,019	-1,727
4	4	44,134	0,733	0,015	-1,833
5	5	42,173	0,978	0,019	-1,708
6	10	42,121	0,986	0,0197	-1,705
7	15	41,754	1,031	0,021	-1,685
8	30	39,637	1,295	0,025	-1,586
9	60	38,905	1,386	0,027	-1,556
10	120	38,329	1,458	0,029	-1,534
11	180	38,068	1,491	0,030	-1,525
12	240	36,708	1,661	0,033	-1,478



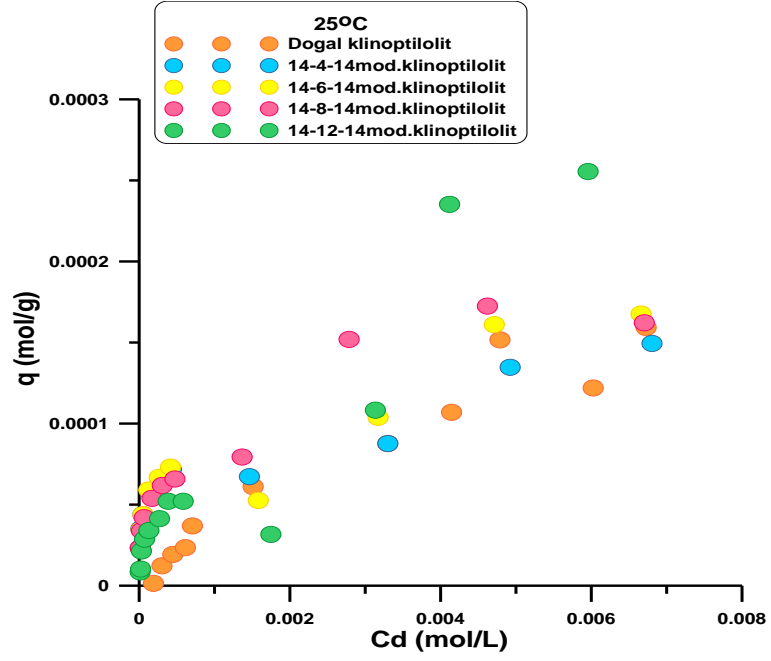


Şekil 4.15: Lanaset Green B nin doğal klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda a) adsorplanan madde miktarının, b) dağılım katsayısının zamanla değişimi ( $C_0=5 \times 10^{-4} M$ ,  $V/m = 0,125 L/g$ ).

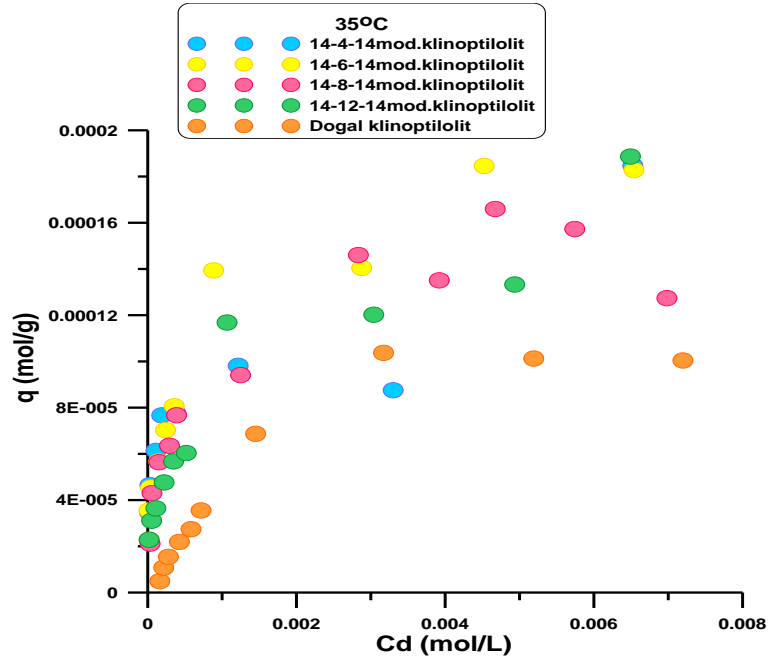
Verilen tablo ve çizilen grafiklerden de görülebileceği gibi klinoptilolit üzerinde Lanaset Green B adsorpsiyonu için en uygun dengelenme süresinin 240 dakika olduğu belirlenmiş ve bundan sonraki tüm adsorpsiyon çalışmalarında dengelenme süresi (çalkalama süresi) 240 dakika olarak ayarlanmıştır.

#### 4.3.3. Farklı Sıcaklıklarda Başlangıç Derişimine ( $C_0$ ) Bağlı Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Bulgular

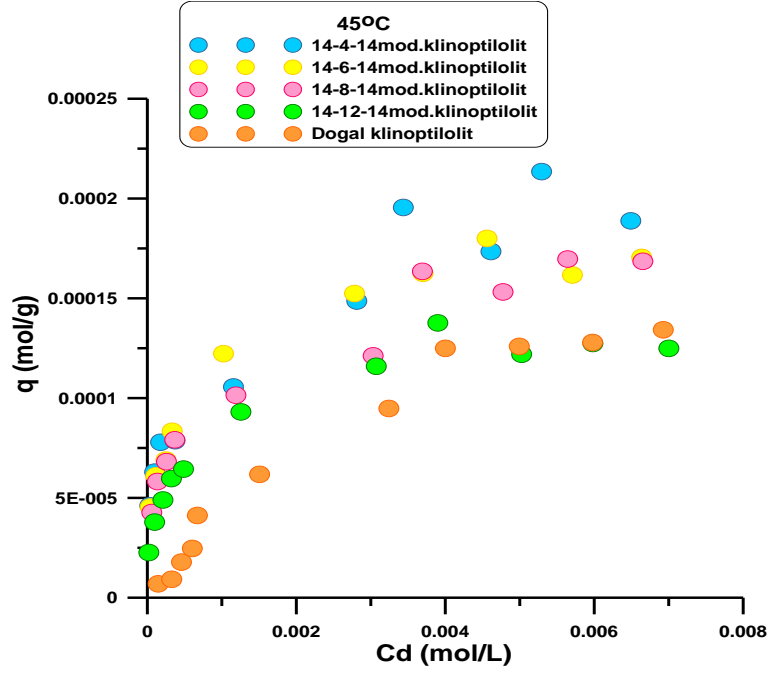
25, 35, 45 ve 55°C'lerde Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit (14-4-14, 14-6-14, 14-8-14, 14-12-14) adsorbanları kullanılarak, 1.2.3 (c)'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilen deneyler sonucu hesaplanan adsorpsiyon parametrelerinden yararlanılarak aşağıdaki grafikler oluşturulmuştur.



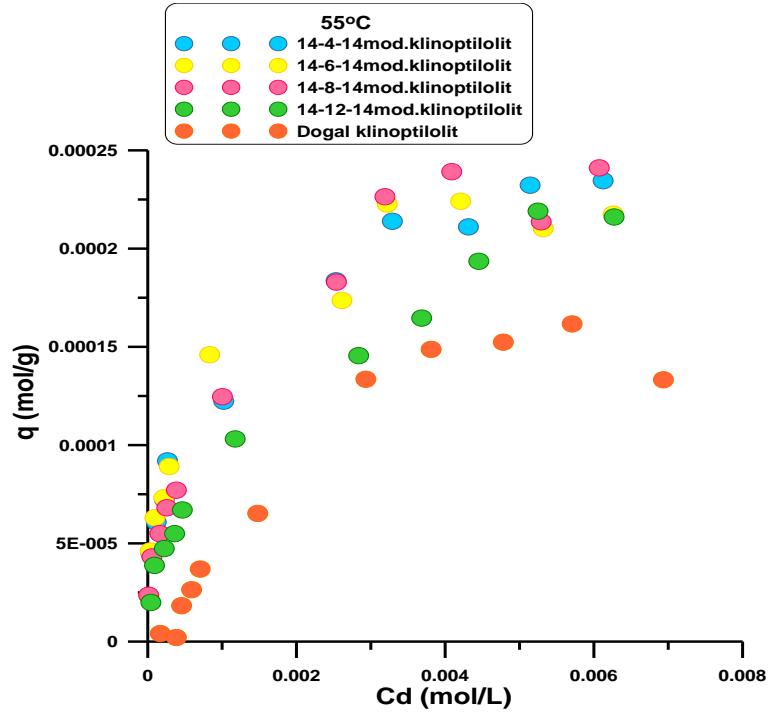
Şekil 4.16: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 25°C'deki adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.17: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 35°C'deki adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.18: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 45°C'deki adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.19: Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolitlerin 55°C'deki adsorpsiyon izotermi



## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. SENTEZLENEN GYAM'LERİN KARAKTERİZASYONUNA AİT SONUÇLAR

Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4' de verilen sentezlenen GYAM'lerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2$  ve  $\text{N-CH}_3$  gruplarına ait yarılmalardan, pik yerlerinin ve integrasyon değerlerinin kaynak verilerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Balcı 2000, Lambert ve diğ., 1998).

### 5.2. GYAM'LER İLE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİTİN KARAKTERİZASYONUNA AİT SONUÇLAR

Doğal ve modifiye klinoptilolit örneklerinin XRD grafikleri (şekil 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9) karşılaştırıldığında, pik yerlerinde herhangi bir kayma olmadığı görülmektedir. Buradan klinoptilolit kristal yapısının, modifikasyon işlemi sonucunda değişmediği söylenebilir. Buna karşın,  $2\theta = 10\text{Å}$  pikinin şiddetinde hafif bir azalma (4000 sayım/s'den 3500 sayım/s'ye) meydana geldiği gözlenmektedir ki, bu durum kristallerin iç kısımlarının, bir dereceye kadar GYAM ile kaplandığına atfedilmiştir.

Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'deki, sırasıyla 14-4-14, 14-6-14, 14-8-14 ve 14-12-14 GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit yüzeylerine ait FT-IR spektrumlarının, doğal klinoptilolit ve saf GYAM'ler ile karşılaştırılması ile klinoptilolit yüzeyinin daha ileri karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu grafiklerde GYAM'a ait  $2916$ ,  $2849$  ve  $1470\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler modifiye edilmiş zeolit üzerinde de gözlenmektedir. Dolayısıyla GYAM'lerin klinoptilolit yüzeyinde tutulması sonucunda yüzey modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır.

### **5.3. ADSORPSİYON DENEYLERİNE AİT SONUÇLAR**

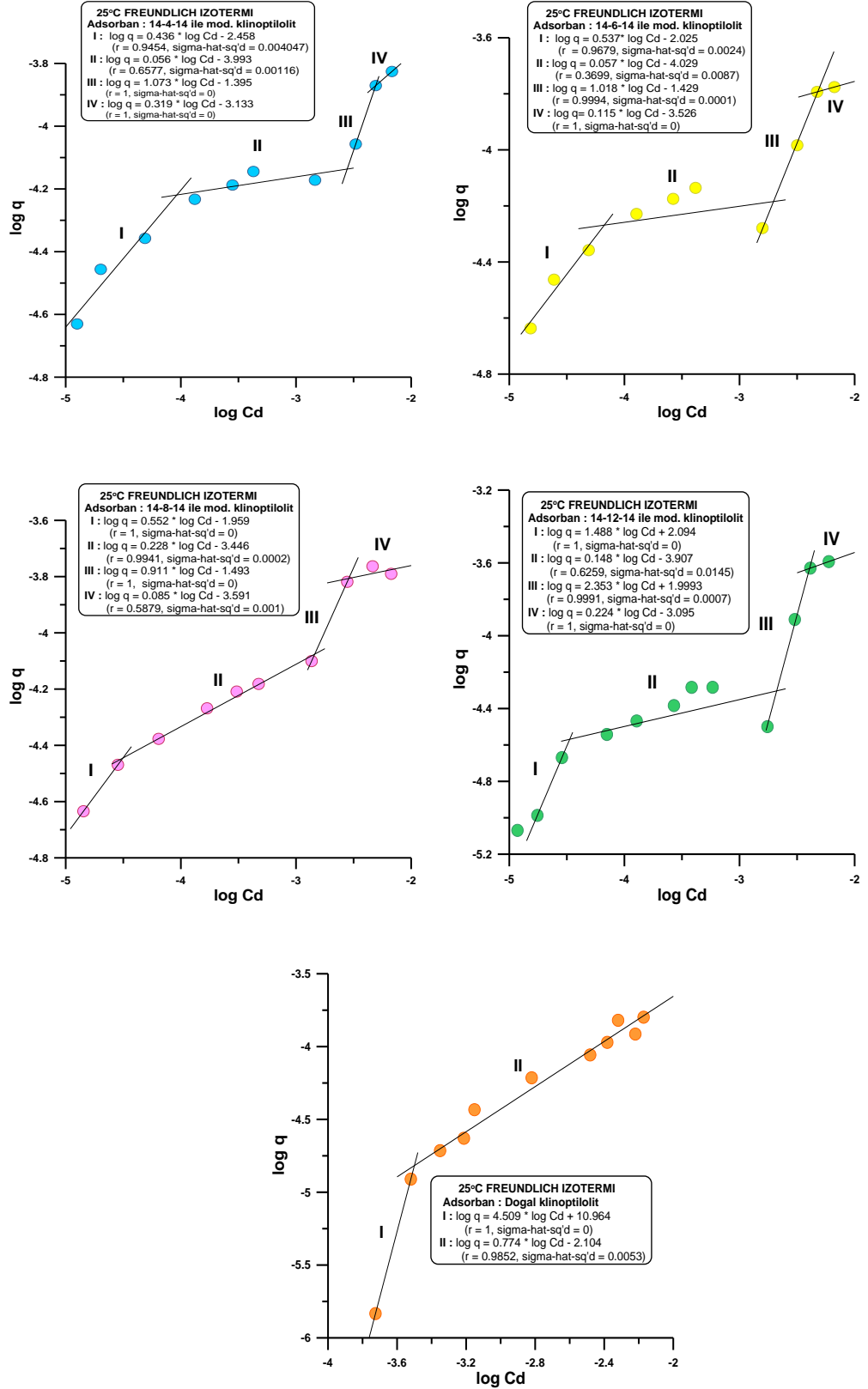
GYAM' ler ile doğal klinoptilolit karşılaştırıldığı Şekil 4.16 - 4.19'daki adsorpsiyon izotermi incelendiğinde klinoptilolit üzerinde boyar madde tutulmasının S tipi izoterm verdiğini görülmektedir. Bu tip izoterm düşük başlangıç derişimlerinde adsorbatın adsorban tarafından tercih edilmediğinin bir göstergesidir. Lanaset Green B'nin GYAM' ler ile modifiye edilmiş yüzeylerde düşük derişimlerdeki adsorplanma miktarları klinoptilolite kıyasla daha fazladır ve izoterm L (Langmuir) tipidir.

### **5.4. DENEYSEL VERİLERİN ADSORPSİYON İZOTERMLERİNE UYGULANMASI**

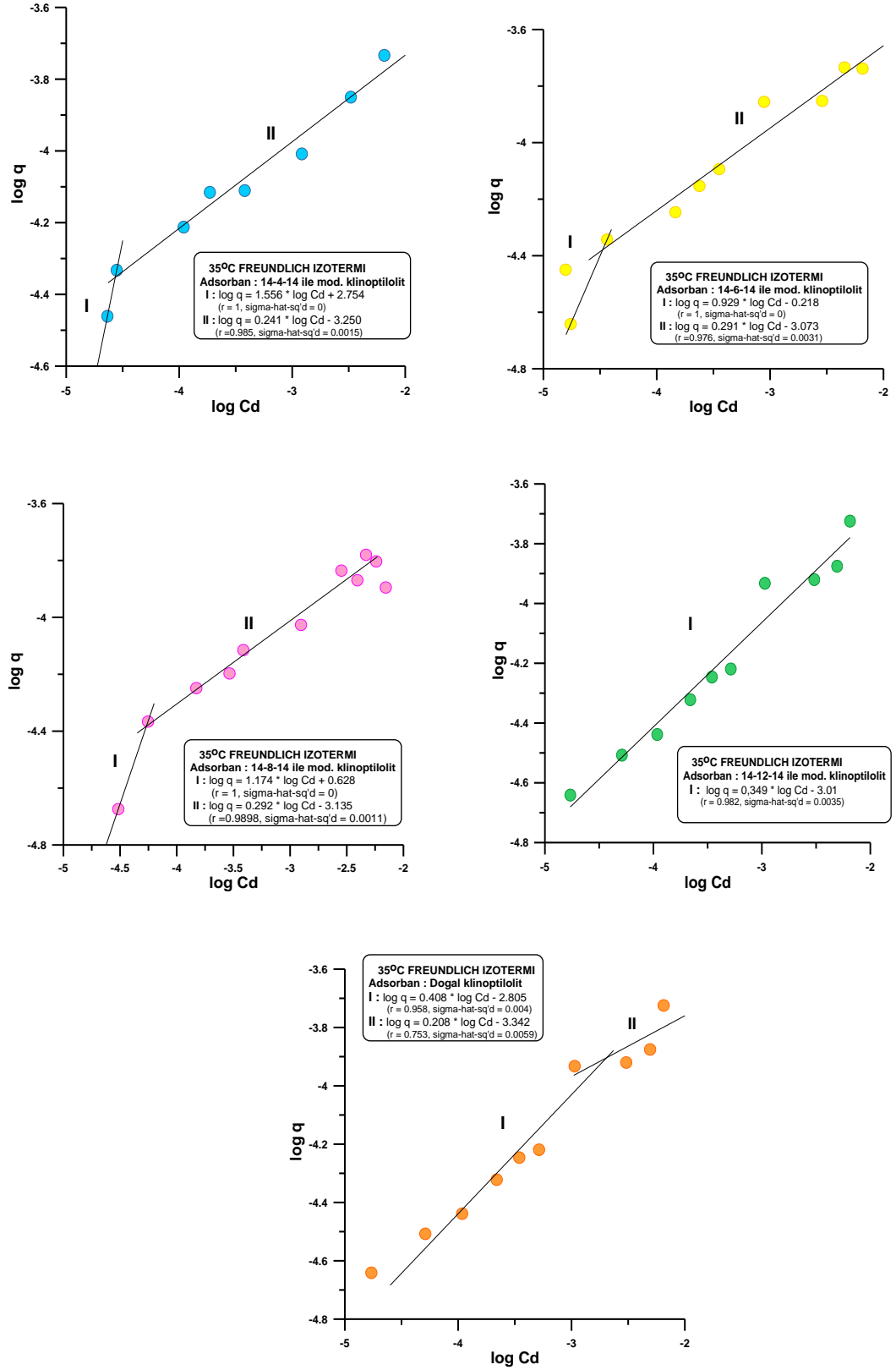
Şekil 4.16 - 4.19'da görülen izoterm verileri Freundlich, Langmuir ve Dubinin – Radushkevich (D-R) izoterm eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon mekanizmaları açıklanmıştır.

#### **5.4.1. Freundlich İzotermi**

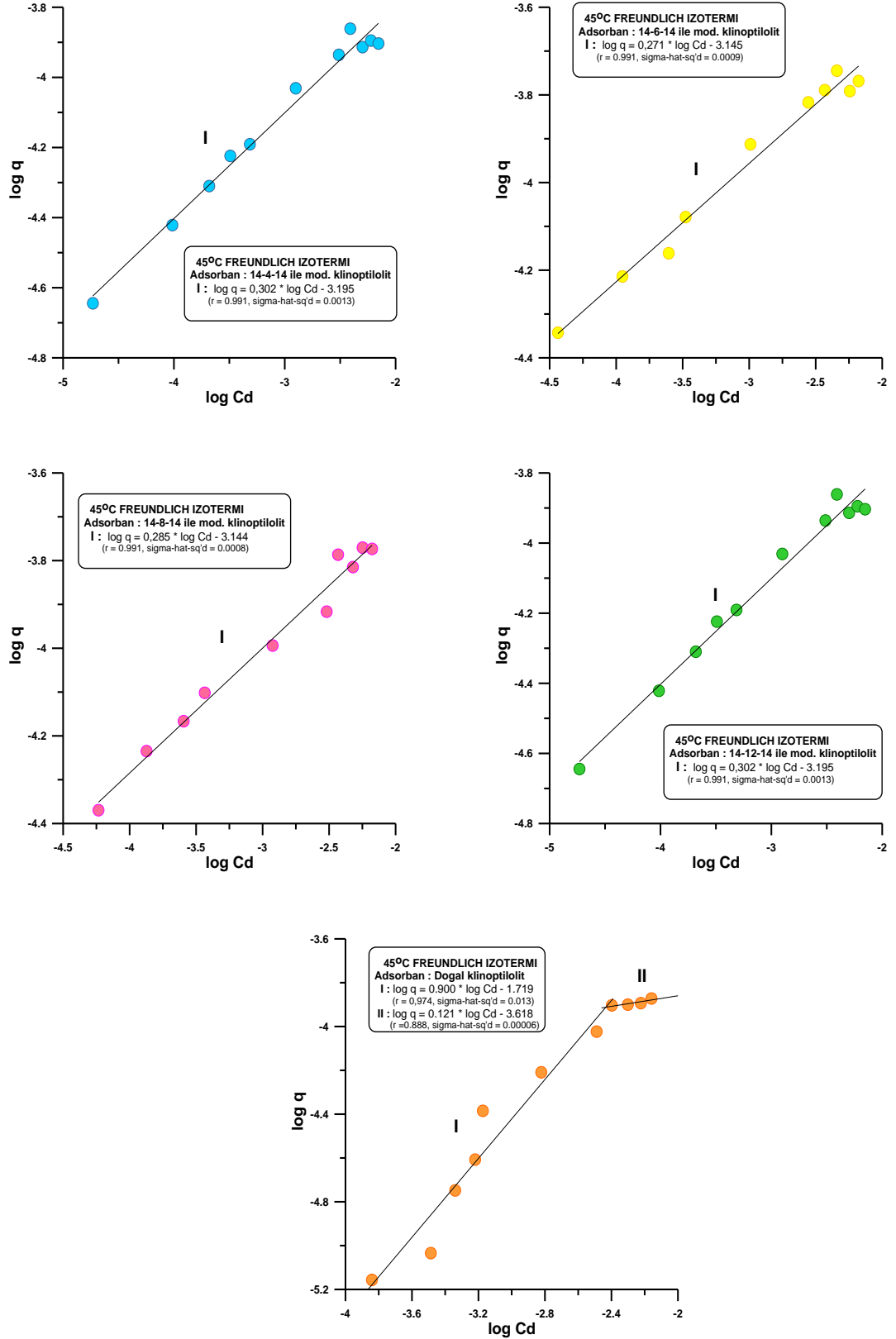
25, 35, 45 ve 55°C'lerde doğal ve GYAM' ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerinde, sulu çözeltisinden Lanaset Green B boyar maddesi adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen denge derişimleri ( $C_d$ ) ve adsorplanan madde miktarlarının ( $q$ ) logaritmaları arasında grafikler çizilerek Freundlich adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklar için çizilen bu izoterm grafikleri şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'te verilmiştir. Ayrıca izoterm grafiklerinden elde edilen  $n$  ve  $q$  değerleri de tablo 5.1'de gösterilmiştir.



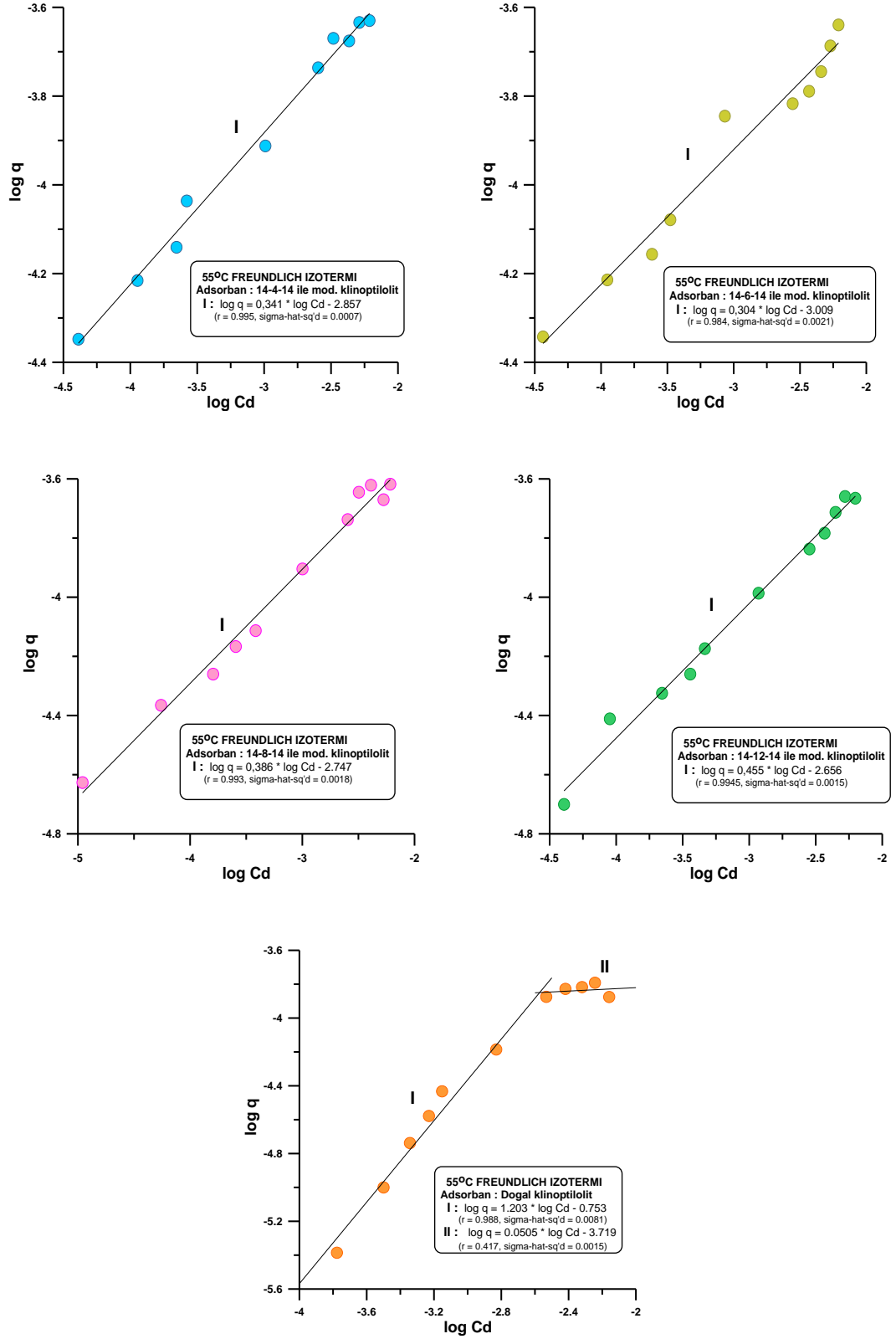
Şekil 5.1: 25°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi



Şekil 5.2: 35°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi



Şekil 5.3: 45°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi



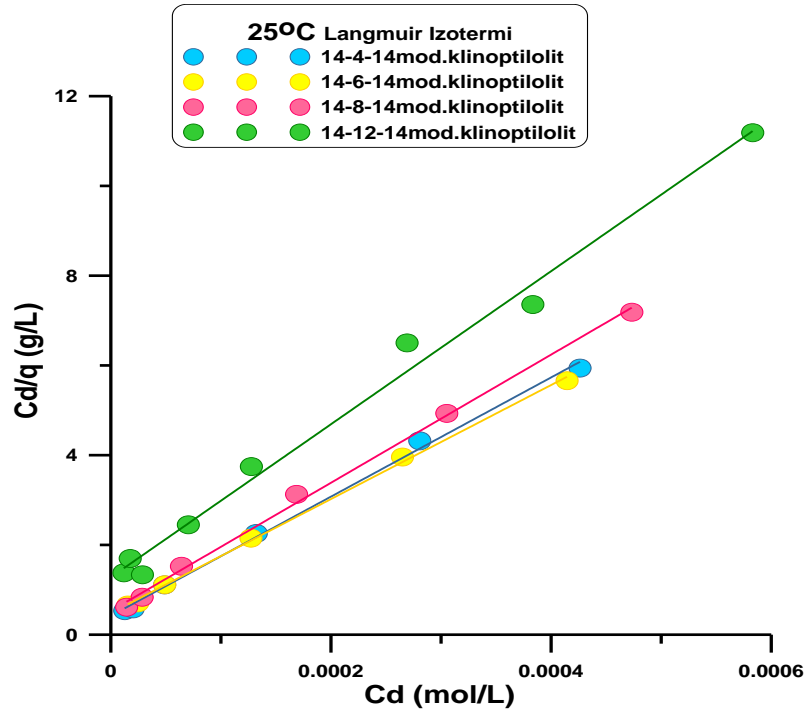
Şekil 5.4: 55°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi

Tablo 5.1 25, 35, 45 ve 55°C'lerde sulu çözeltisinden Lanaset Green B'nin Doğal ve GYAM'ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen Freundlich izoterm parametreleri

Adsorban	T (°C)	Bölge	DeneySEL Nokta	n	r	q(10 <sup>4</sup> ) (mol/g)	
Doğal zeolit	25	I	2	4.51	1.00		
		II	10	0.77	0.98	6.62	
	35	I	7	0.41	0.96		
		II	4	0.21	0.75	4.57	
	45	I	8	0.91	0.97		
		II	4	0.12	0.88	2.41	
	55	I	7	1.21	0.99		
		II	5	0.05	0.42	1.91	
	14-4-14 ile modifiye zeolit	55	I	4	0.44	0.95	
			II	4	0.06	0.66	0.72
III			2	1.07	1.00		
IV			2	0.32	1.00	1.25	
35		I	2	1.56	1.00		
		II	7	0.24	0.98	5.62	
45		I	11	0.30	0.99	6.38	
		55	I	10	0.34	0.99	13.93
14-6-14 ile modifiye zeolit		25	I	3	0.54	0.97	
			II	4	0.06	0.37	0.93
	III		3	1.02	0.99		
	IV		2	0.12	1.00	2.97	
	35	I	2	0.93	1.00		
		II	8	0.29	0.98	8.45	
	45	I	10	0.27	0.99	7.16	
		55	I	10	0.31	0.98	15.13
	14-8-14 ile modifiye zeolit	25	I	2	0.55	1.00	
			II	6	0.23	0.99	0.79
III			2	0.91	1.00		
IV			3	0.08	0.59	2.56	
35		I	2	1.17	1.00		
		II	10	0.29	0.99	7.33	
45		I	10	0.28	0.99	7.18	
		55	I	11	0.38	0.99	17.91
14-12-14 ile modifiye zeolit		25	I	2	1.49	1.00	
			II	7	0.15	0.63	1.24
	III		3	2.35	0.99		
	IV		2	0.22	1.00	8.04	
	35	I	10	0.35	0.98	9.77	
		45	I	11	0.31	0.99	6.38
	55		I	11	0.45	0.99	22.01

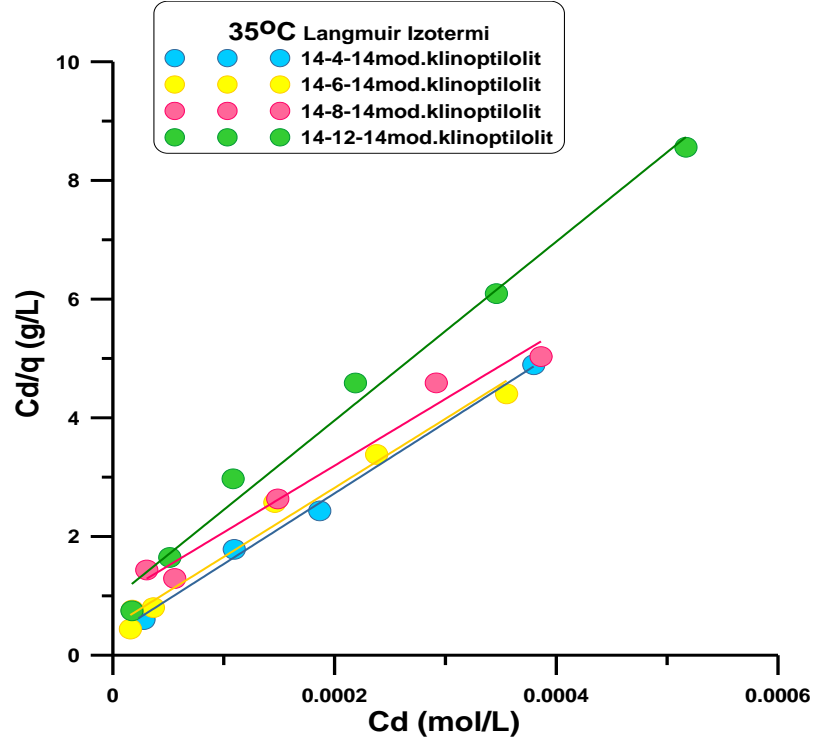
### 5.4.2. Langmuir İzotermi

25, 35, 45 ve 55°C’lerde doğal ve GYAM’ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerinde, sulu çözeltisinden Lanaset Green B boyar maddesi adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen denge derişimleri (Cd) ve adsorplanan madde miktarları (q) değerlerinden, Cd ile Cd/q arasında grafikler çizilerek Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklar için çizilen bu izoterm grafikleri şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8’de verilmiştir. İzoterm grafiklerinden elde edilen Langmuir parametreleri de tablo 5.2’de gösterilmiştir. Ayrıca  $K_L$  değeri ve 2.11 ve 2.12 eşitlikleri kullanılarak termodinamik fonksiyon parametreleri de hesaplanmış ve tablo 5.3’de verilmiştir.

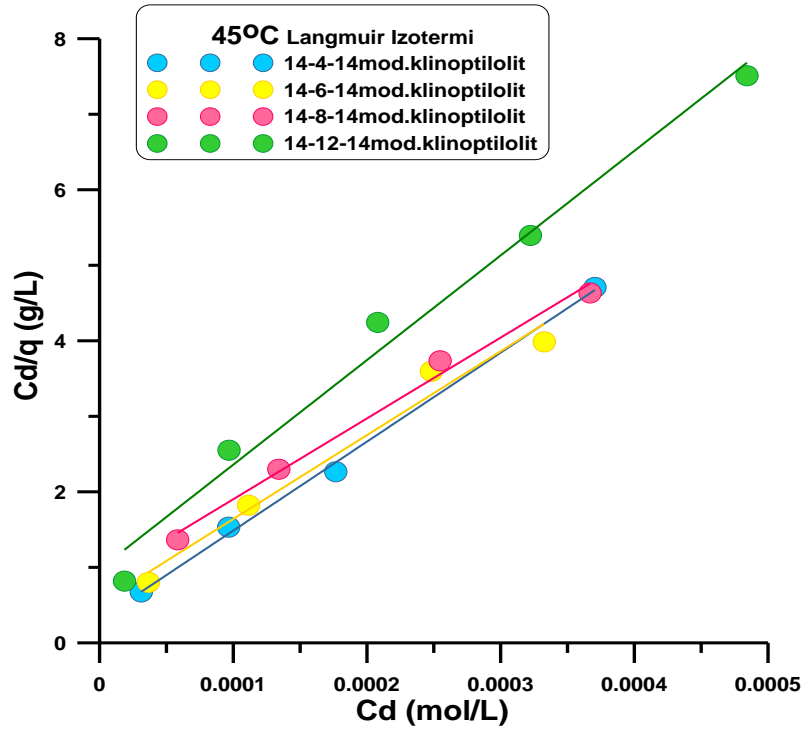


Şekil 5.5: 25°C’de GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermi

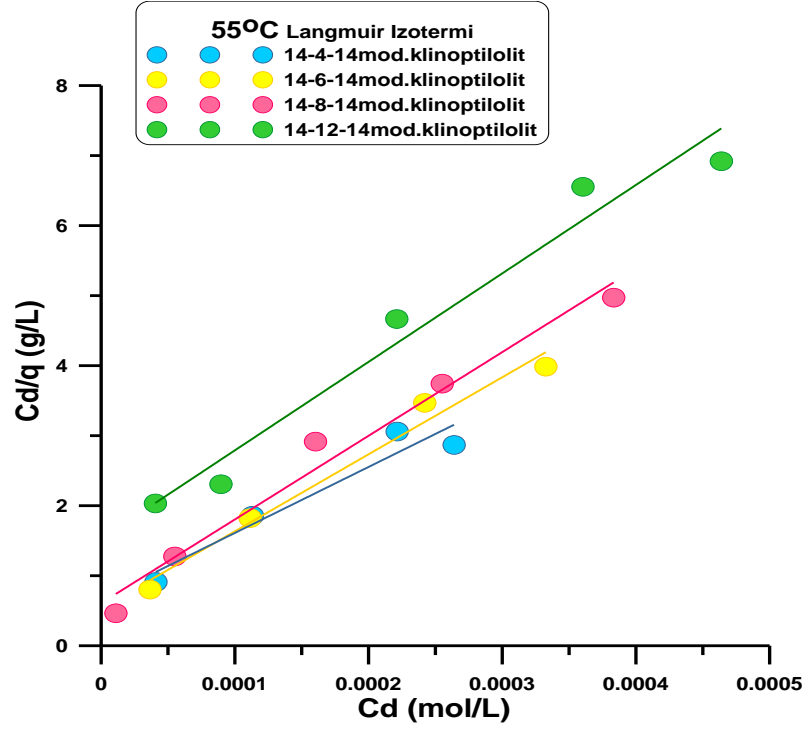




Şekil 5.6: 35°C'de GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermi



Şekil 5.7: 45°C'de GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermi



Şekil 5.8: 55°C’de GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde ( $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M) sulu çözeltisinden Lanaset Green B Adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermi

Tablo 5.2: 25, 35, 45 ve 55°C’lerde GYAM’ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B’nin adsorpsiyonundan elde edilen Langmuir izoterm parametreleri

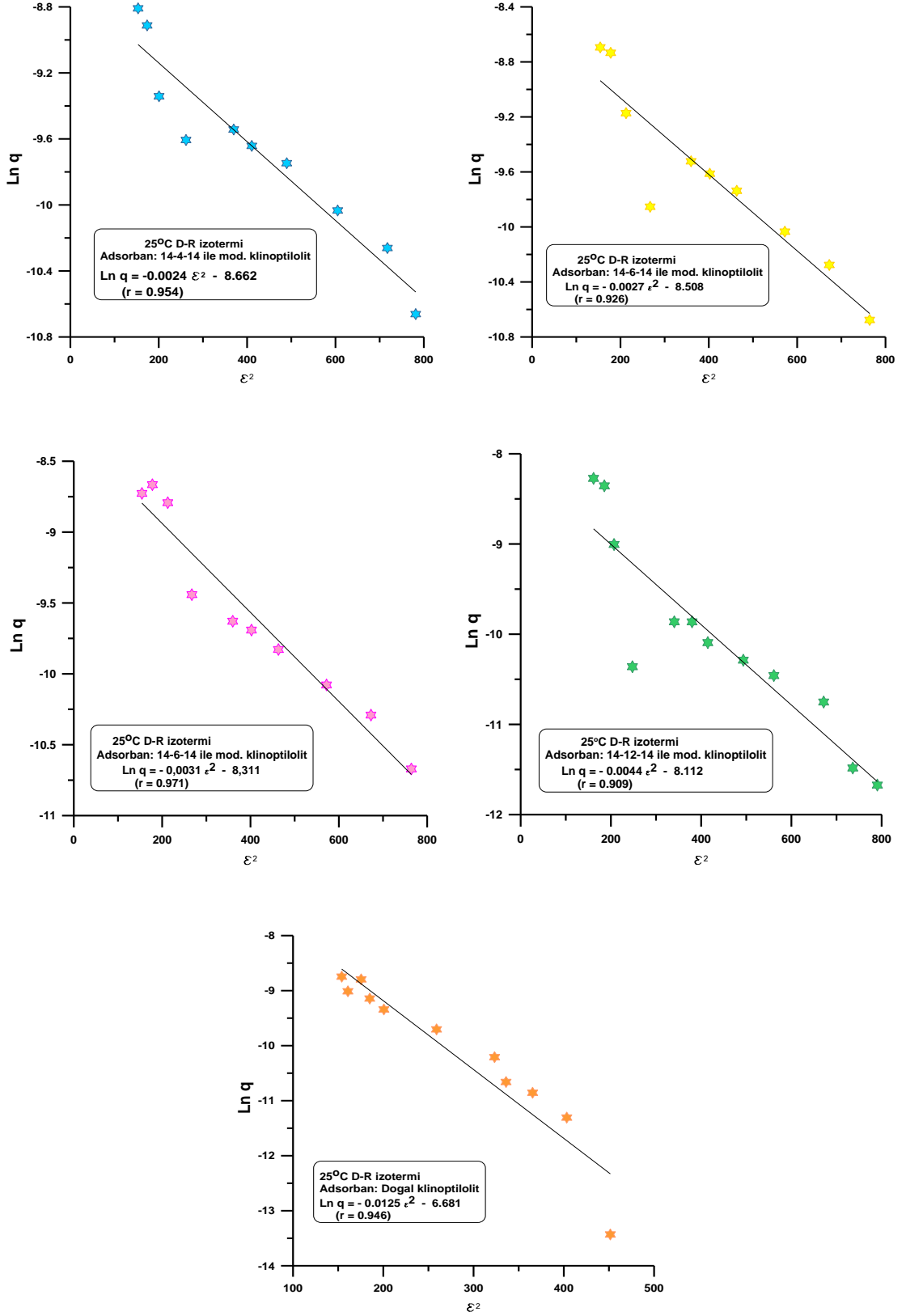
Adsorban	T (K)	2x10 <sup>-4</sup> ile 1x10 <sup>-3</sup> M Konsantrasyon Aralığı			
		q <sub>m</sub> x10 <sup>-4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	r	ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )
14-4-14 ile modifiye zeolit	25	0.753	31704	0.998	-25.68
	35	0.840	34404	0.998	-26.74
	45	0.849	38115	0.998	-27.88
	55	1.061	14109	0.963	-26.05
14-6-14 ile modifiye zeolit	25	0.787	26416	0.999	-25.22
	35	0.859	23595	0.989	-25.78
	45	0.900	20995	0.987	-26.31
	55	0.909	20640	0.989	-27.09
14-8-14 ile modifiye zeolit	25	0.700	26984	0.998	-25.27
	35	0.889	11895	0.988	-24.03
	45	0.934	12861	0.995	-25.02
	55	0.837	19646	0.989	-26.96
14-12-14 ile modifiye zeolit	25	0.586	13335	0.995	-23.53
	35	0.664	15974	0.994	-24.78
	45	0.722	14210	0.992	-25.28
	55	0.791	8276	0.983	-24.61

Tablo 5.3 Langmuir izoterm sabiti ( $K_L$ ) değeri kullanılarak hesaplanan termodinamik fonksiyon parametreleri

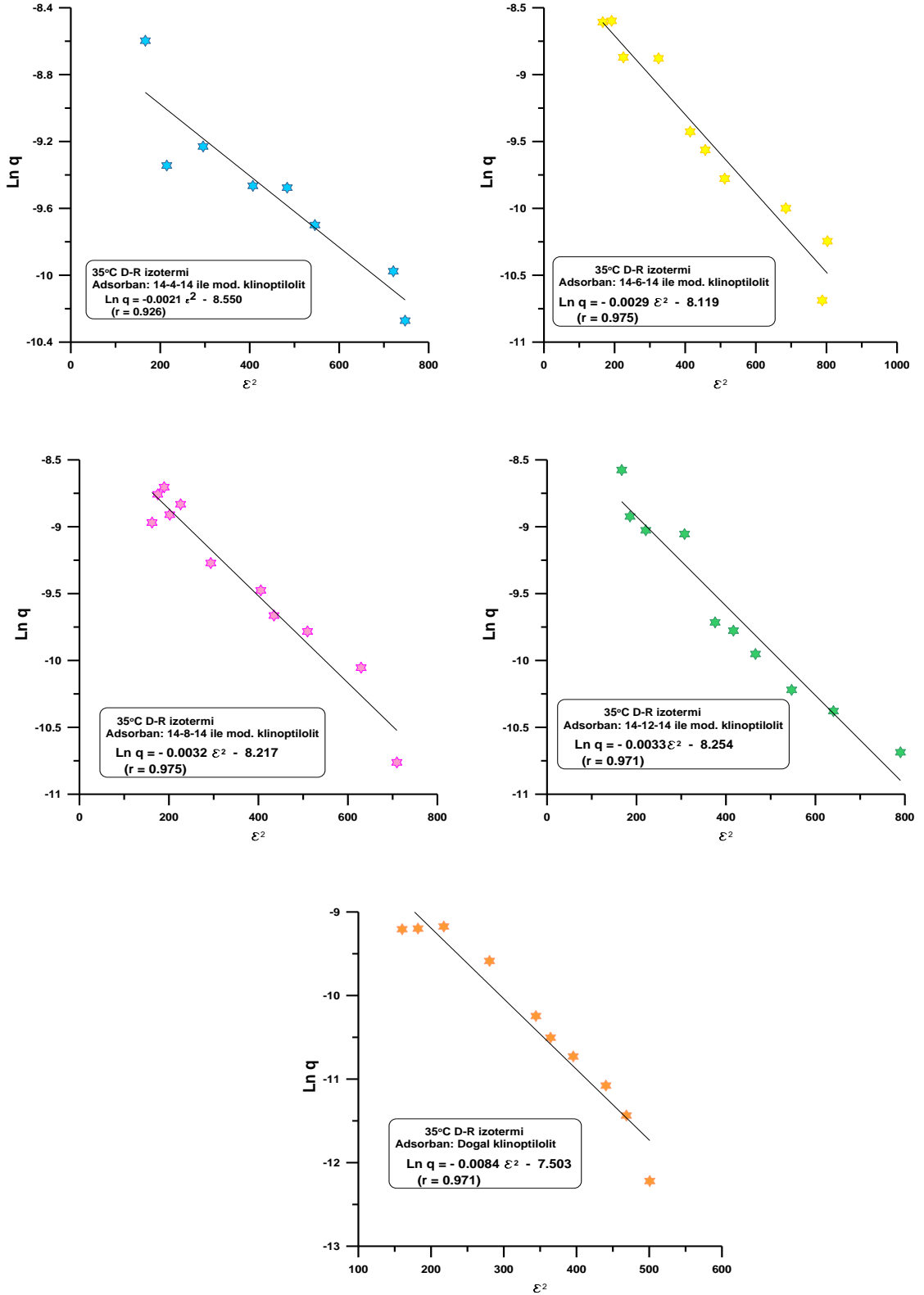
Adsorban	$\Delta S$ ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Doğal zeolit	-	-
14-4-14 ile modifiye zeolit	0,026	-18,341
14-6-14 ile modifiye zeolit	0,061	-7,009
14-8-14 ile modifiye zeolit	0,056	-7,747
14-12-14 ile modifiye zeolit	0,039	-12,199
TTAB ile modifiye zeolit	0,044	-12,620

#### 5.4.3. Dubinin-Radushkewich (D-R) İzotermi

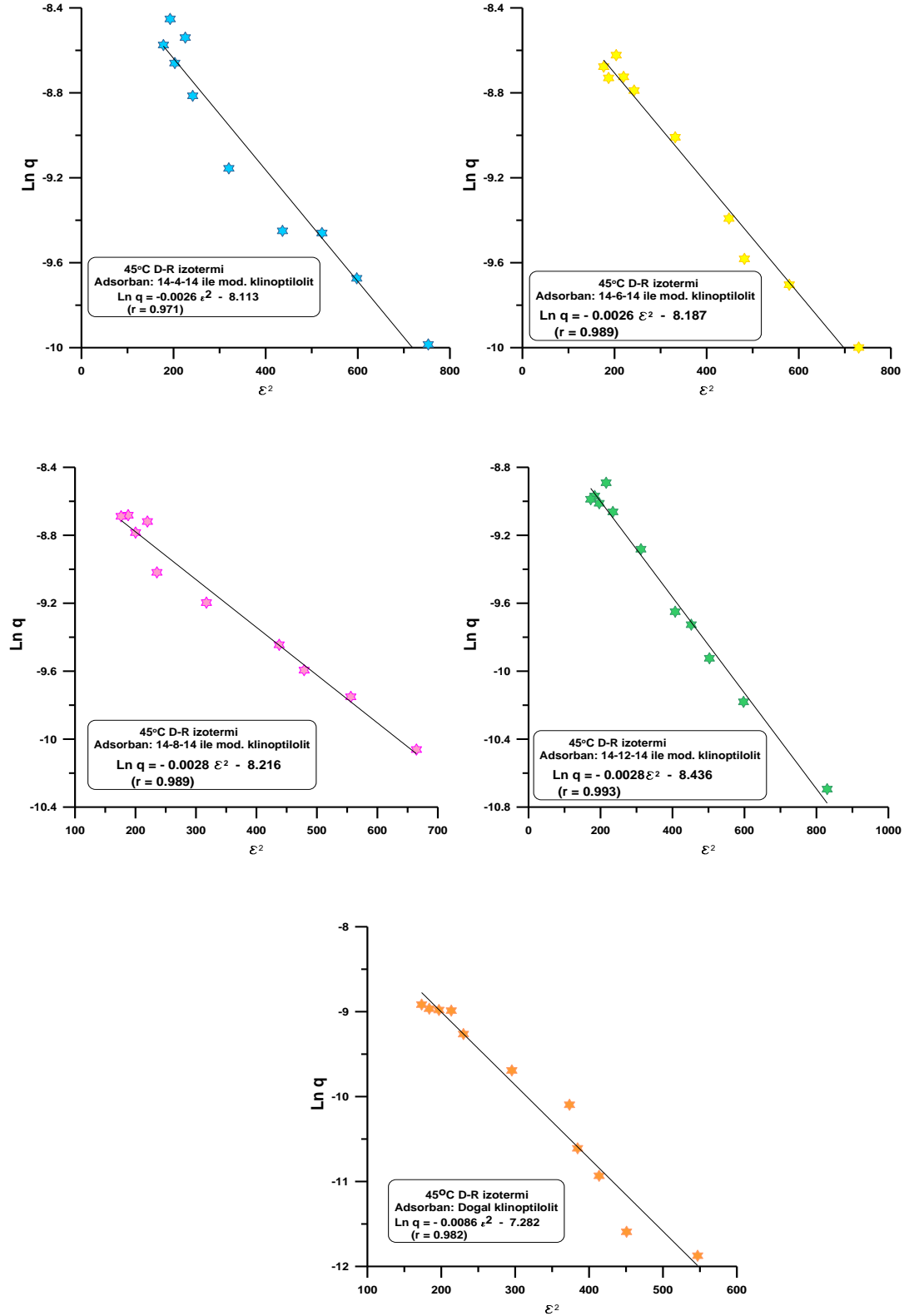
25, 35, 45 ve 55°C'lerde doğal ve GYAM'ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerinde, sulu çözeltisinden Lanaset Green B boyar maddesi için yapılmış olan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin D-R izotermine uygulanması için  $\varepsilon^2$  ve  $\text{Ln}q$  değerleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklar için çizilen D-R izoterm grafikleri şekil 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12'de verilmiştir. Ayrıca izoterm grafiklerinden elde edilen D-R izoterm parametreleri de tablo 5.3' de gösterilmiştir.



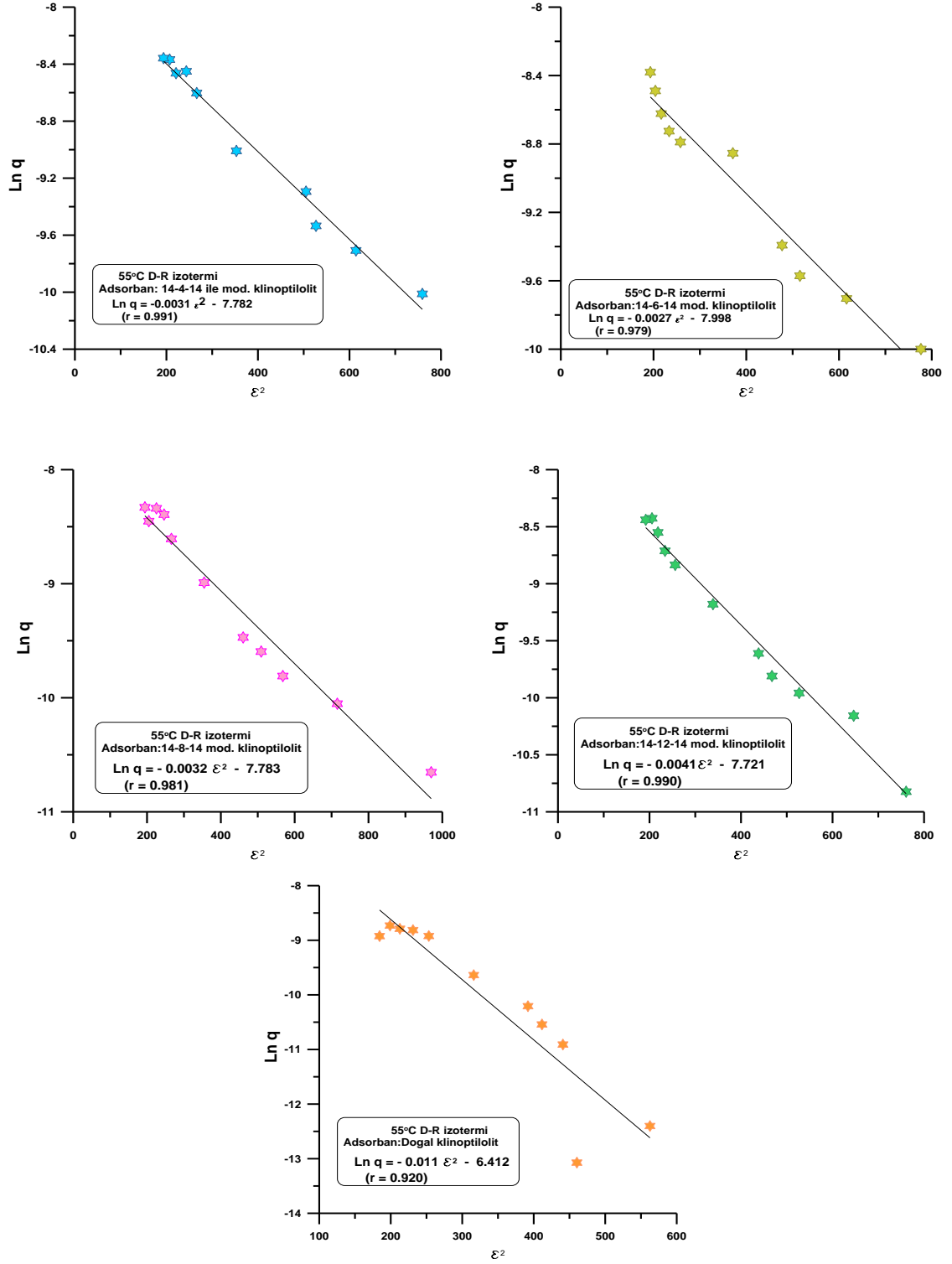
Şekil 5.9 25°C’de Doğal ve GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde Lanaset Green B Adsorpsiyonu için D-R izotermi



Şekil 5.10: 35°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B adsorpsiyonu için çizilen D-R izoterm grafikleri



Şekil 5.11: 45°C’de Doğal ve GYAM’ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B adsorpsiyonu için çizilen D-R izoterm grafikleri



Şekil 5.12: 55°C'de Doğal ve GYAM'ler ile modifiye klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B adsorpsiyonu için çizilen D-R izoterm grafikleri

Tablo 5.4: 25, 35, 45 ve 55°C'lerde GYAM'ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B'nin adsorpsiyonundan elde edilen D-R izoterm parametreleri

Adsorban	T (K)	$q_m \times 10^{-4}$ (mol g <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	r
Doğal zeolit	25	12.54	6.32	0.946
	35	5.51	7.71	0.971
	45	6.87	7.62	0.982
	55	1.64	6.74	0.920
14-4-14 ile modifiye zeolit	25	1.73	14.43	0.954
	35	1.93	15.43	0.926
	45	2.99	13.86	0.971
	55	4.17	12.71	0.991
14-6-14 ile modifiye zeolit	25	2.01	13.61	0.926
	35	2.97	13.13	0.975
	45	2.78	13.86	0.989
	55	3.36	13.61	0.979
14-8-14 ile modifiye zeolit	25	2.45	12.71	0.971
	35	2.70	12.51	0.975
	45	2.70	13.36	0.989
	55	4.16	12.51	0.981
14-12-14 ile modifiye zeolit	25	2.99	10.66	0.909
	35	2.60	12.31	0.971
	45	2.16	13.36	0.993
	55	4.43	11.04	0.990

Adsorbat ve adsorbanın karakterizasyonu ve adsorpsiyon sonuçların izoterm eşitliklerine uygulanmasından adsorpsiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.



GYAM' lerin Hyperchem 8.0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen, 3 boyutlu şekilleri (Şekil 3.4) incelendiğinde literatürlerde (Şekil 2.6) (Zana, 2002) tahmin edildiği gibi hidrofobik kuyrukların aynı yönde paralel olmadığı aksine ters yönde paralel olduğu anlaşılmaktadır. GYAM' deki her bir yüzey aktif maddenin quaterner  $N^+$  katyonuna bağlı 2 şer  $-CH_3$  grubu da hidrofobik zincirlerin oluşturduğu düzlemin altında ve üstünde olacak şekilde trans bir yapı oluşturmaktadır. Yani, 2 tane N atomu üzerinde lokalize olmuş pozitif yüklerin biri düzlemin altına diğeri üstüne doğru yönelmiştir.

pH 3 - 12 aralığında klinoptilolitin zeta potansiyel değerleri negatif olarak ölçüldüğü için yüzeyi negatif bir yüke sahiptir (Ersoy ve Çelik, 2002). Bu yüzden pozitif yüklü GYAM' lerin negatif yüklü yüzey sitelerinde elektrostatik çekim kuvvetleri ile tutunmuş olması beklenir. GYAM' ın 3 boyutlu çizilmiş şekli göz önüne alındığında yapısındaki  $N^+$  in bir tanesi yüzeye bağlandığında diğeri dış tarafa yönelmelidir.

Bu tez çalışmasının üçüncü aşamasında ise, doğal ve GYAM' ler ile modifiye edilmiş klinoptilolit yüzeyleri üzerinde sulu çözeltisinden Lanaset Green B'nin adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda, başlangıç derişimine bağlı olarak incelenmiştir. Lanaset Green B boyar maddesinin şekil 3.2'deki formülü göz önüne alındığında antrakinin grubuna bağlı simetrik iki aromatik grubun uçlarında negatif olarak iyonlaşan sulfonat grupları mevcuttur. Klinoptilolit te negatif yüklü olduğu için anyonik yapılu bu boyar maddenin antrakinin grubu yönünden zeolitin kanallarına girdiği negatif yüklü sulfonat gruplarının ise adsorbanın dış tarafına doğru yönlendiği düşünülebilir. Şekil 4.16 - 4.19' daki adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde klinoptilolit üzerinde boyar madde tutulmasının S tipi izoterm verdiğini görülmektedir. Bu tip izoterm düşük başlangıç derişimlerinde adsorbatın adsorban tarafından tercih edilmediğinin bir göstergesidir ve Langmuir izotermine uymazlar. Ancak daha yüksek derişimlerde boya - boya etkileşimleri adsorplanan madde miktarında artışa neden olmaktadır. Bu izoterm Freundlich izotermine uygulandığında, Şekil 5.6 - 5.9 da görüldüğü gibi iki doğru parçası vermektedirler. Başlangıçtaki eğimi yüksek olan doğru, boyar maddenin adsorban tarafından tercih edilmediği izoterm için büyük profiline karşılık gelmektedir. Klinoptilolit üzerinde adsorplanan boyarmadde miktarının sıcaklıkla azalması boyarmaddenin zayıf kuvvetlerle adsorbana tutunduğunun bir göstergesidir (Tablo 5.1).

Lanaset Green B'nin GYAM' ler ile modifiye edilmiş yüzeylerde düşük derişimlerde adsorplanma miktarları klinoptilolittekiye kıyasla daha fazladır ve izoterm L (Langmuir) tipidir (Şekil 4.16 - 4.19). Şekil 5.10 - 5.13'ten de görülebileceği gibi bu izoterm  $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M aralığındaki derişimlerde Langmuir izotermine uymaktadırlar. Tablo 5.2'deki izoterm parametreleri incelendiğinde tek tabaka kapasitesinin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu durum Lanaset Green B'nin  $N^+$  grubuna elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlandığını düşündürmektedir. Söz konusu bu reaksiyonlar ekzotermiktir ve artan sıcaklık ile  $\Delta G$  değerlerinin gittikçe negatif oluşu adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha istemli olduğunu göstermektedir.

25°C deki izotermiler Freundlich izotermine uygulandığında 4 tane doğru parçası gözlenmektedir (Şekil 5.6) (Atkin ve diğ., 2003). 2 numaralı doğru parçasının son noktasına karşılık olan q değeri adsorbanın tek tabakasının kapasitesi ilgili bir fikir verebilir. Freundlich izoterminden elde edilen bu değerler, gerçek kapasite değildir ancak karşılaştırma amacı ile kullanılabilirler. 3 numaralı doğru parçası hidrofobik etkileşimlere atfedilir. Bu bölgede GYAM ile kaplanmış yüzeydeki hidrofobik gruplarla boyar madde arasında etkileşim olur. 4 numaralı doğru parçası ise bu etkileşimler sonucunda adsorplanmış olan tabakanın kapasitesi ile ilgili karşılaştırmalı bir ölçüdür. Sıcaklık arttığında hidrofobik etkileşimler azaldığı için Freundlich izotermindeki 3. ve 4. bölge gözlenmemektedir (Şekil 5.7-5.9) (Tablo 5.1). En yüksek sıcaklıkta çalışılan tüm derişim aralığında Freundlich izotermi ile uyumlu tek bir doğru parçası elde edilmiştir (Şekil 5.9).

Adsorpsiyon denge verileri D-R izotermine uygulandığında hesaplanan enerji değerleri doğal klinoptilolit üzerinde boyarmadde adsorpsiyonu için 8 kJ/mol'den küçük bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyonun zayıf Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleştiği düşüncesini destekler (Başçetin, 2000). Benzer şekilde 8 kJ/mol'den büyük enerji değerleri pozitif yüklü yüzey aktif madde kaplanmış yüzeyle negatif yüklü boyar madde arasındaki kuvvetli etkileşimin bir sonucudur (Tablo 5.4)

## 6. KAYNAKLAR

- ALAMI, E., BEINERT, G., MARIE, P., ZANA, R., 1993, Alkanediyl-alpha, omega - bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants: 3. Behavior at the air-water interface, *Langmuir*, 9, 1465-1467.
- ANDERSON, M., RUBİN, J., 1981, *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*, Ann Arbor Science Publishers Inc, Michigan, 0-250-40226-2.
- ARMAGAN, B., TURAN, M., ÇELİK, M. S., 2004, Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, *Desalination*, 170, 33-39.
- ASWAL, V.K., GOYAL, P.S., 1998, Mixed micelles of alkyltrimethylammonium halides a small-angle neutron-scattering study, , *Physica B: Condensed matter*, 245, 73-80.
- ATEŞ, A., 2006, *Otomotiv endüstrisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ATKIN, R., CRAIG, V.S.J., WANLESS, E.J., BIGGS, S., 2003, Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface, *Advances in colloid and interface science*, 103, 219-304.
- BAGHA, A.R., BAHRAMI, H., MOVASSAGH, B., ARAMI, M., MENGER, F.M., 2007, Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric, *Dyes and Pigments*, 72, 331-338.
- BALCI, M., 2000, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- BAŞÇETİN, E., 2000, *Organik ve radyoaktif kirliliklerin atık sulardan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- BAYKUT, S., BIRAN, M., 1986, *Yüzey Aktif Maddeler*, Yüzey aktif maddeler ve fizikokimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 338-359.
- BENDJERIOU-SEDJERARI, A., DERRIEN, G., CHARNAY, C., CHORRO, C., PARTYKA, S., 2005, Calorimetric investigation of the adsorption of cationic dimeric surfactants with a hydrophilic spacer group onto silica, *Thermochimica Acta*, 434, 171-176.

BENDJERIOU-SEDJERARI, A., DERRIEN, G., CHARNAY, C., ZAJAC, J., DE MENORVAL, L. C., LINDHEIMER, M., 2009, Contribution of  $^1\text{H-NMR}$  to the investigation of the adsorption of cationic Gemini surfactants with oligooxyethylene spacer group onto silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 281-287.

BIJSTERBOSCH, B.H., 1974, Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 1, 186-198.

BORSE, M.S., DEVİ, S., 2004, Dependence of aggregation behavior and physicochemical properties of bis-cationic surfactants on the polarity of surfactant head group, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 245, 1-8.

CHORRO, C., CHORRO, M., DOLLADILLE, O., PARTYKA, S., ZANA, R., 1998, Adsorption of Dimeric (Gemini) Surfactants at the Aqueous Solution/ Silica Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 199, 169-176.

CHUTIA, P., KATO, S., KOJIMA, T., SATOWAKA, S., 2009, Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 204-211.

DONG, Y., WU, D., CHEN, X., LIN, Y., 2010, Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 585-590.

DONMEZ, Z., 2006, *Genişletilmiş Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin zeolitler üzerinde uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

DUONG D. D., 1998, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Series on chemical engineering, Imperial College Pres Yayınları.

ECE, M., 2005, *Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi*, Yüksek Lisans, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ERSOY, B., 2000, *Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ERSOY, B., ÇELİK, M.S., 2002, Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 3, 305-312.

FAN, A., SOMASUNDARAN, P., TURRO, N. J., 1997, Role of sequential adsorption of polymer/surfactant mixtures and their conformation in dispersion/flocculation of alumina, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146, 1-3, 397-403.

GAO, Y., DU, J., GU, T., 1987, Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel-water interface, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83, 2671-2679.

GROSMAIRE, L., CHORRO, C., CHORRO, M., PARTYKA, S., ZANA, R., 2001, Investigations of first adsorption step of cationic dimeric (Gemini) surfactants on to silica surfaces by analytical and calorimetric methods, *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 525-527.

HAIT, S.K., MOULIK, S.P., 2002, Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules, *Current Science*, 82, 9-15.

İZCİ, E., 1995, *Zeolitlerin toz deterjanlarda kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

İZCİ, E., 2001, *Gördes yöresi doğal klinoptilolitin doğal ve iyon değiştirmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı.

JIN, X., JIANG, M., SHAN, X., PEI, Z., CHENA, Z., 2008, Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328, 243–247.

KARASULOĞLU, G., 2007, *Organik Kirleticilerin Yüzey Aktif Maddelerin Varlığında Elektrokinetik Yöntemlerle Toprakta Giderilmesinin Araştırılması*, Yüksek Lisans, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

KILINÇ ALPAT, S., ÖZBAYRAK, Ö., ALPAT, Ş., AKÇAY, H., 2008, The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 213-220.

KIM, T.S., KIDA, T., NAKATSUJI, Y., HIRAO, T., IKEDA, I., 1996, Surface-active properties of novel cationic surfactants with two alkyl chains and two ammonio groups, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 7, 907-911.

KOBYA M., 2000, *Adsorpsiyon Prosesleri*, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Yayınları, İstanbul, 5-6.

KULEYİN, A., 2007, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 307-315.

LAMBERT, J.B., SHURVELL, H.F., LIGHTNER, D.A. ve COOKS, R.G., 1998, *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey.

LEYA-RAMOS, R., JOCOBA-AZURA, A., DIAZ-FLORES, P. E., GUERRERO-CORONADO, R. M., MENDOZA-BARRON, J., BERBER-MENDOZA, M. S., 2008, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 330, 35–41.

MULLIGAN, C. N., YONG, R. N., GIBBS, B. F., 2001, Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering Geology*, 60, 193-207.

MYERS, D., 1999, *Surfactants, Surfaces, interfaces and colloids: Principles and applications*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-Vch, New York.

ORHUN, Ö., 1997, Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 989, Eskişehir, 19-21.

ORTABOY, S., 2010, *Bazı kobalt komplekslerinin elektrokimyasal davranışı ve titanyumdioksit üzerinde adsorpsiyonu*, Doktora, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

OZCAN, Y., 1984, *Tekstil elyaf ve boyama tekniği*, Boya ve Boyarmaddeler, İ.Ü. Müh. Fak. Yayınları, 3176, İstanbul, 60-70.

PARA, G., HAMERSKA-DUDRA, A., WILK, K.A., WARSZYNSKI, P., 2011, Mechanism of cationic surfactant adsorption—Effect of molecular structure and multiple charge, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 121, 10-18.

PARIA, S., KHILAR, K.C., 2004, A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (3), 75-79.

PATDHANAGUL, N., SRITHANRATANA, T., RANGSRIWATANANON, K., HENGRASMEE, S., 2010, Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 97-102.

QIUA, M., QIANB, C., XUB, J., WUB, J., WANGB, G., 2009, Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite, *Desalination*, 243, 286-292.

RAOUL, Z., 2002, Dimeric (gemini) surfactants: Effect of the spacer group on the association behaviour in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 203-220.

ROSEN, M. J., 1978, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., 3rd ed., New York, 9780471478188.

SAITO, S., 1967, Solubilization properties of polymer-surfactant complexes, *Journal of colloid and interface science*, 24, 227-234.

SCHULMAN, J.M., DISCH, R.L., VENANZI, T.J., 1984, Schulman, Disch and Venanzi Reply, *Trends in pharmacological science*, 5, 370.

SEKHON, B.S., 2004, Gemini (dimeric) surfactants, *Rezonance general article*, 42-49.

SHARMA, K.S., RODGERS, C., PALEPU, R.M., RAKSHIT, A.K., 2003, Studies of mixed surfactant solutions of cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactant C12E6 in aqueous medium, *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 482-488.

SOMASUNDARAN, P., HEALY, T. W., FUERSTENAU, D. W., 1966, The aggregation of colloidal alumina dispersions by adsorbed surfactant ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 22, 6, 599-605.

TAFFAREL, S. R., RUBIO, J., 2010, Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB, *Minerals Engineering*, 23, 771-779.

TCHEUMIA, H.L., TONLE, I.K., NGAMENI, E., WALCARIUS, A., 2010, Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode, *Talanta*, 81, 972-979.

TEHRANI BAGHA, A.R., BAHRAMI, H., MOVASSAGH, B., ARAMI, M., MENGER, F.M., 2007(a), Interactions of gemini cationic surfactants with anionic azo dyes and their inhibited effects on dyeability of cotton fabric, *Dyes and Pigments*, 72, 331-338.

TEHRANI-BAGHA, A.R., BAHRAMI, H., MOVASSAGH, B., ARAMI, M., AMIRSHAHI, S.H., MENGER, F.M., 2007(b), Dynamic adsorption of gemini and conventional cationic surfactants on to polyacrylonitrile, *Colloids and Surfaces*, 307, 121-127.

TURAN B., 2009, Bazı Organik Kirliliklerin Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilmiş Killerle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

UNALDI, T., 1995, *Bigadiç yöresi doğal zeolitin iyon değiştirilmiş formlarının CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

YILMAZ, N., 2007, Doğal kil minareli bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

ZANA, R., 2002, Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review, *Advances in colloid and interface science*, 97, 205-253.

ZHAO, J.X., YANG, X.F., JIANG, R., MA Y.H., CAO, J., 2006, Adsorption layer structure formation at the air/water interface in aqueous mixtures of an anionic carboxylate gemini and a cationic surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 275, 142-147.

ZHOU, L., CHEN, H., JIANG, X., LU, F., ZHOU, Y., YIN, W., JI, X., 2009, Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 16-21.

## **7. ÖZGEÇMİŞ**

10.10.1986 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğrenimini Silivri Y.D.A. Lisesi'nde tamamladı. Lisans öğrenimini 2004-2008 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamlayarak, 2008 yılında kimyager ünvanı ile mezun oldu. Yüksek Lisans öğrenimine 2009 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Programı'nda başladı ve halen aynı yerde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.