

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KİL YÜZEYLERİNE ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN
ADSORPSİYONU VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Kimyager Yurdanur ATEŞ

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Doç. Dr. Nalan TEKİN

KOCAELİ, 2009

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KİL YÜZEYLERİNE ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN
ADSORPSİYONU VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

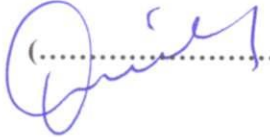
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Yurdanur ATEŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih: 12 Haziran 2009

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Nalan TEKİN

(.....)


Üye
Yrd.Doç.Dr. Ali KARA

(.....)


Üye
Yrd.Doç. Dr. Saadet BEYAZ

(.....)


KOCAELİ, 2009

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve killerin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle ikisi üzerinde yapılan çalışmalar oldukça yoğunlaşmıştır. Bu çalışma sırasında sepiyolit ve bentonit killerinin polivinilimidazol ile adsorpsiyonunun ve yüzey özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmamın başından sonuna kadar, deneyimi ile beni yönlendiren ve desteğini benden esirgemeyen ,bundan daha önemlisi manevi desteğini de sürekli hissettiğim ailemden biri olarak gördüğüm tez danışmanım Doç.Dr. Nalan TEKİN' e ,zeta potansiyeli ölçümlerinde bize yardımcı olan Doç.Dr. Özkan Demirbaş' a, polivinilimidazolün eldesini sağlayan Yrd.Doç.Dr Ali KARA' ya, killerin yüzey alanını bulamamızı sağlayan Yrd.Doç.Dr Saadet BEYAZ' a, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen , beni bu günlere getiren aileme ve tezimin gerçekleşmesinde 2007/071 nolu projesiyle destek veren KOCAELİ ÜNİVERSİTESİNE teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER.....	vii
ÖZET	viii
İNGİLİZCE ÖZET.....	ix
1. GENEL KISIMLAR	1
1.1. Kil	1
1.1.2. Kil minerallerinin oluşumu	1
1.1.3. Kil minerallerinin özellikleri.....	1
1.1.4. Killerin sınıflandırılması	2
1.1.4.1. Endüstride kullanılışlarına göre	2
1.1.4.2. Oluşumlarına göre.....	2
1.1.4.3. İç Yapılarına ve kimyasal bileşimlerine göre	3
1.1.5. Killerin kullanıldığı yerler	3
1.2. Bentonit.....	4
1.2.1. Tanım ve sınıflandırma	4
1.2.2. Yapısı	5
1.3. Sepiyolit	6
1.3.1. Tanım ve sınıflandırma	7
1.3.2. Sepiyolit yapısı	8
1.4. Polivinilimidazol.....	10
1.5. Elektrokinetik Olaylar.....	12
1.5.1. Elektriksel çift tabaka	12
1.5.2. Potansiyel tayin eden iyonlar	15
1.5.3. Sıfır yük noktası	15
1.5.4. Zeta potansiyeli ve önemi	15
1.6. Adsorpsiyon	17
1.6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon	17
1.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	18
1.7.1. Freundlich izotermi.....	19
1.7.2. Langmuir izotermi	19
1.8. Adsorpsiyon Kinetiği	21
1.9. İnter-Partikül Difüzyon Modeli	22
1.10. Literatür Özeti	23
1.11. Çalışmanın Amacı.....	23
2. MALZEME VE YÖNTEM	25
2.1. Sepiyolit ve Bentonit Örneklerinin Temini ve Özellikleri.....	25
2.2. Sepiyolit Safsızlıklardan Arındırılması	26
2.3. Bentonitin Safsızlıklardan Arındırılması	26

2.4. PVI' nın Temini ve Özellikleri	27
2.5. Brilliant Yellow' un Temini ve Özellikleri.....	27
2.6. Elektrokinetik Ölçümler.....	28
2.7. PVI' nın Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu	28
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1. PVI' nın Sepiyolit ve Bentonit Yüzeyine Adsorpsiyonu	30
3.2. PVI' nın Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu	30
3.2.1. Sıcaklığın etkisi.....	30
3.2.2. pH' nın etkisi.....	32
3.2.3. İyon şiddetinin etkisi.....	35
3.2.4. Zamanın etkisi.....	37
3.2.5. Elektrokinetik özellikler.....	38
3.2.5.1. PVI adsorplamış sepiyolit zeta potansiyeli üzerine pH etkisi.....	38
3.2.5.2. PVI yüklü sepiyolit zeta potansiyeli	40
3.2.6. Adsorpsiyon izotermi.....	41
3.2.6.1. Freundlich izotermi	41
3.2.6.2. Langmuir izotermi	42
3.2.7. PVI' nın sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyon kinetiği	44
3.2.7.1. Yalancı birinci mertebeli adsorpsiyon kinetiği	44
3.2.7.2. Yalancı ikinci mertebeli adsorpsiyon kinetiği.....	45
3.2.7.3. İnter-partikül difüzyon modeli	46
3.3. PVI' nın Bentonit Yüzeyine Adsorpsiyonu	47
3.3.1. Sıcaklığın etkisi.....	47
3.3.2. pH' nın etkisi.....	49
3.3.3. İyon şiddetinin etkisi.....	51
3.3.4. Zamanın etkisi.....	54
3.3.5. Elektrokinetik özellikler.....	56
3.3.5.1. PVI adsorplamış bentonitin zeta potansiyeli üzerine pH etkisi	56
3.3.5.2. PVI yüklü bentonitin zeta potansiyeli.....	57
3.3.6. Adsorpsiyon izotermi.....	58
3.3.6.1. Freundlich izotermi	58
3.3.6.2. Langmuir izotermi	59
3.3.7. PVI' nın bentonit yüzeyinde adsorpsiyon kinetiği.....	61
3.3.7.1. Yalancı birinci mertebeli adsorpsiyon kinetiği	61
3.3.7.2. Yalancı ikinci mertebeli adsorpsiyon kinetiği.....	61
3.3.7.3. İnter-partikül difüzyon modeli	63
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
4.1. PVI' nın Sepiyolit ve Bentonit Yüzeyine Adsorpsiyonu	64
4.1.1. PVI' nın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu	64
4.1.1.1. Sıcaklığın etkisi.....	64
4.1.1.2. pH' nın etkisi.....	66
4.1.1.3. İyon şiddeti etkisi.....	67
4.1.1.4. PVI adsorbe edilmiş sepiyolit zeta potansiyeli	67
4.1.1.5. Desorpsiyon deneyleri	67
4.1.1.6. Zamanın etkisi.....	68
4.1.2. PVI' nın bentonit yüzeyine adsorpsiyonu.....	68
4.1.2.1. Sıcaklığın etkisi.....	69
4.1.2.2. pH' nın etkisi.....	71
4.1.2.3. İyon şiddeti etkisi.....	72

4.1.2.4. PVI adsorbe edilmiş bentonitin zeta potansiyeli.....	72
4.1.2.5. Desorpsiyon deneyleri	73
4.1.2.6. Zamanın etkisi.....	74
4.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	74
4.3. Adsorpsiyon Mekanizması.....	75
4.4. Sonuçlar	76
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Bentonitin Yapısı	6
Şekil 1. 2. Sepiyolit Kristal Yapısı	8
Şekil 1. 3. PVI' nin kimyasal yapısı	11
Şekil 1. 4. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri	13
Şekil 1. 5. Sulu çözeltideki bir mineral üzerinde elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma.....	14
Şekil 1. 6. Bir mineral-çözelti arayüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi	16
Şekil 2. 1. Sepiyolit XRD Çekimi.....	26
Şekil 2. 2. Brilliant Yellow' un Kimyasal Yapısı	27
Şekil 3. 1. Sepiyolit yüzeyinde PVI' nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	32
Şekil 3. 2. Sepiyolit yüzeyine PVI' nin adsorpsiyonuna pH etkisi.....	35
Şekil 3. 3. Sepiyolit yüzeyine PVI' nin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	37
Şekil 3. 4. PVI' nin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi.....	38
Şekil 3. 5. Sepiyolit zeta potansiyeli üzerine pH' ın etkisi.....	39
Şekil 3. 6. pH 8,50 'da adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi	40
Şekil 3. 7. Şekil 3. 1' deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	42
Şekil 3. 8. Şekil 3. 2' deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 3. 9. Şekil 3. 3' deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 3. 10. Sepiyolit üzerinde PVI' nin adsorpsiyonu için ikinci mertebeli kinetik grafiği	45
Şekil 3. 11. Bentonit yüzeyinde PVI' nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	49
Şekil 3. 12. Bentonit yüzeyine PVI' nin adsorpsiyonuna pH etkisi.....	51
Şekil 3. 13. Bentonit yüzeyine PVI' nin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	54
Şekil 3. 14. PVI' nin bentonit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi.....	55
Şekil 3. 15. Bentonitin zeta potansiyeli üzerine pH' ın etkisi.....	56
Şekil 3. 16. pH 8,50 'da adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi	57
Şekil 3. 17. Şekil 3.1 1' deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	59
Şekil 3. 18. Şekil 3. 12' deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	60
Şekil 3. 19. Şekil 3. 13' deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	60
Şekil 3. 20. Bentonit üzerinde PVI' nin adsorpsiyonu için ikinci mertebeli kinetik grafiği.....	62
Şekil 4. 1. Sepiyolit yüzeyine PVI adsorpsiyonu için lnK' ye karşı 1/T grafiği	65
Şekil 4. 2. Bentonit yüzeyine PVI adsorpsiyonu için lnK' ye karşı 1/T grafiği	70

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. 1. Sepiyolitın Kullanım Alanları	10
Tablo 2. 1. Sepiyolitın Kimyasal Bileşimi.....	25
Tablo 2. 2. Bentonitın Kimyasal Bileşimi	25
Tablo 3. 1. Sepiyolit yüzeyinde PVI' nın adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler.....	30
Tablo 3. 2. Sepiyolit yüzeyinde PVI' nın adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler	33
Tablo 3. 3. Sepiyolit yüzeyinde PVI' nın adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler.....	35
Tablo 3. 4. PVI'nın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi.....	37
Tablo 3. 5. PVI Adsorplanmış Sepiyolitın Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi	39
Tablo 3. 6. Farklı q_e değerlerinde PVI adsorplanmış sepiyolitın zeta potansiyelindeki değişim	40
Tablo 3. 7. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	41
Tablo 3. 8. Sepiyolit üzerinde PVI adsorpsiyonu için Yalancı birinci mertebeye kinetik parametreler	44
Tablo 3. 9. Sepiyolit üzerinde PVI adsorpsiyonu için Yalancı ikinci mertebeye kinetik parametreleri	45
Tablo 3. 10. Sepiyolit üzerinde PVI adsorpsiyonu için İntra-partikül difüzyon mertebeye kinetik parametreleri	46
Tablo 3. 11. Bentonit yüzeyinde PVI' nın adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler	47
Tablo 3. 12. Bentonit yüzeyinde PVI' nın adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler	49
Tablo 3. 13. Bentonit yüzeyinde PVI' nın adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler.....	52
Tablo 3. 14. PVI'nın bentonit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi	54
Tablo 3. 15. PVI Adsorplanmış Bentonitın Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi.....	56
Tablo 3. 16. Farklı q_e değerlerinde PVI adsorplanmış bentonitın zeta potansiyelindeki değişim	57
Tablo 3. 17. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	58
Tablo 3. 18. Bentonit üzerinde PVI adsorpsiyonu için Yalancı birinci mertebeye kinetik parametreler	61
Tablo 3. 19. Bentonit üzerinde PVI adsorpsiyonu için Yalancı ikinci mertebeye kinetik parametreleri	62
Tablo 3. 20. Bentonit üzerinde PVI adsorpsiyonu için İntra-partikül difüzyon mertebeye kinetik parametreleri	63
Tablo 4. 1. Sepiyolit yüzeyinden PVI desorpsiyonu.....	68
Tablo 4. 2. Bentonit yüzeyinden PVI desorpsiyonu	73

SİMGELER

pH_{iep}	: İzoelektrik nokta
Ψ_0	: Yüzey potansiyeli
q_e	: Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı
C_e	: Adsorbatın konsantrasyonu

FARKLI KİL YÜZEYLERİNE ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN ADSORPSİYONU VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yurdanur ATEŞ

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, sepiyolit, bentonit, polivinilimidazol, zeta potansiyeli, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi

Özet: Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci bölüm, polivinilimidazolün (PVI) pH, iyon şiddeti ve sıcaklık gibi parametrelerin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunun sistematik olarak araştırılmasından oluşmaktadır. Deneysel sonuçlara göre, PVI adsorpsiyonu, pH'nın 8,50'den 11,50'ye artmasıyla artarken; sıcaklığın 25°C'den 55°C'ye ve iyonik şiddetin 0'dan 0,1 mol L⁻¹ 'e artmasıyla azalmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. İzoterm verileri için, Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden daha uygun olduğu görülmüştür. Sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyeli farklı PVI konsantrasyonlarında ve pH' lardaki sulu çözeltilerinden ölçülmüştür. Deneysel sonuçlara göre; (i) pH ,sepiyolit zeta potansiyelini etkili biçimde değiştirir; (ii) sepiyolit suda pH 6,6 civarında bir izoelektrik noktaya sahiptir; (iii) PVI, sepiyolit arayüzey yükünü artırmaktadır. Sıcaklık etkisi, Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değişimleri gibi çeşitli termodinamik parametrelerin hesaplanmasıyla çalışılmıştır. Boyutsuz ayırma faktörü(R_L), sulu çözeltilerden PVI adsorpsiyonu için sepiyolit kullanılabileceğini göstermiştir.

İkinci bölüm ise, PVI adsorplamış bentonitin adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetikleri gibi yüzey özellikleri ile sıcaklık, iyon şiddeti ve pH' nın bir fonksiyonu olarak elektrokinetik özelliklerinin araştırılmasından oluşmaktadır. Bentonit örneklerinin zeta potansiyelini pH'nın etkili biçimde değiştirmesine rağmen, bentonit pH 2-12 aralığında hiçbir izoelektrik noktaya sahip değildir. PVI, bentonit yüzeyine adsorbe olurken, bentonit ara yüzey yükünü negatiften daha az negatif yöne doğru değiştirir. Adsorplanan miktarlar (q_e) pH'ya büyük bir bağlılık gösterir. PVI adsorpsiyonu artan pH ile artarken, sıcaklık ve iyonik şiddet ile azalır. Deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak araştırılmış ve Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi temsil ettiği bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasını ve potansiyel hız kontrol basamağını araştırmak için, yalancı-birinci ve ikinci mertebe kinetik denklemleri ve intra-partikül difüzyon modeli deneysel verileri test etmek için kullanılmıştır. Hız sabitleri ve ilgili korelasyon katsayıları deneysel sonuçlar ile önceden bildirilen verilerin uygunluğunu sağlamak için belirlenmiştir. İkinci mertebe kinetik eşitliğinin deneysel veriler için uygun olduğu bulunmuştur.

ADSORPTION OF SEVERAL POLYMERS ONTO DIFFERENT CLAY SURFACES AND RESEARCHMENT OF SURFACE CHARACTERSTICS

Yurdanur ATEŞ

Keywords: Adsorption, sepiolite, bentonite, polyvinylimidazole, zeta potential, adsorption kinetics, adsorption isotherms

Abstract: This study was carried out in two parts. The first section is consisted of; the adsorption of polyvinylimidazole (PVI) onto sepiolite from aqueous solution has been investigated systematically as a function of parameters such as pH, ionic strength, and temperature. According to the experimental results, the adsorption of PVI increases with pH from 8,50 to 11,50, while temperature from 25 to 55°C, and ionic strength from 0 to 0,1 mol L⁻¹ decreases. Langmuir and Freundlich isotherm models are used. The Langmuir isotherm model appeared to fit the isotherm data better than the Freundlich isotherm model. The zeta potentials of sepiolite suspensions have been measured in aqueous solutions of different PVI concentrations and pH. From the experimental results, (i) pH strongly alters zeta potential of sepiolite; (ii) sepiolite has an isoelectric point at about pH 8,50 in water ; (iii) PVI changes the interface charge from the negative to more negative values for sepiolite. The study of temperature effect has been quantified by calculating various thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy, and entropy changes. The dimensionless separation factor (R_L) has shown that sepiolite can be used for adsorption of PVI from aqueous solutions.

The second part is consisted of surface properties pH polyvinylimidazole-adsorbed bentonite such as adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties have been investigated as a function of temperature, ionic strength and pH. Although pH strongly altered the zeta potential of bentonite sample, bentonite does not yield any isoelectric point in the pH ranges of 2-12 , PVI changes the interface charge from negative values to more negative values. Adsorbed amounts(q_e) showed a great dependence on pH. The adsorption of PVI increases with increasing pH while temperature and ionic strength decreasing. Experimental adsorption data were investigated using Langmuir and Freundlich isotherm models and found that Langmuir isotherm model gave the best representation of the adsorption equilibrium. In order to investigate the mechanism of adsorption and potential rate controlling step, pseudo- first- and second- order kinetic equations, and intraparticle diffusion model have been used to test the experimental data. The rate constants and the related correlation coefficients were determined in order to assess which model provides the best-fit predicted data with experimental results. Second- order kinetic equation provided the best fit to experimental data.

1. GENEL KISIMLAR

1.1. Kil

Kil mineralleri ince tanecikli doğal materyallerdir. Bu materyaller silika, alumina ve sudan oluşan silikatlardır. Hatta bu minerallerin içerisinde ihmal edilemeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunur[1]. SiO_2 ve Al_2O_3 tetrahedraeri bir tabaka meydana getirmek üzere farklı şekillerde birleşirler ve çeşitli kil minerallerini oluştururlar. Killer, çoğunlukla sediment veya kayac bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm' den küçük olduğundan rutin mikroskoplarda tayin edilemezler[2]. Ancak elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde tayin edilebilir. Kilin kristal mineral parçacıklardan oluştuğu 1930 yılında Fry ve Hendricks tarafından X-ışını fotoğrafları yardımıyla kanıtlanmıştır[3].

1.1.2. Kil minerallerinin oluşumu

Kil mineralleri, farklı oksit ve hidroksitlerde, asit ve alkali ortamlarda basınç ve sıcaklığın etkisine bırakılmışlardır. Deneyler sonucunda Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O yun farklı oranları, farklı sıcaklık ve basınç etkisi ile kil minerallerini oluşturmuşlardır. Örneğin, alkali ortamlarda 500°C sıcaklıkta ve 530-540 atm basınç altında $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1/10 ise korendonun meydana geldiği, aynı ortamda 400°C sıcaklığın altında ve 300 atm basıncında Böhmit mineralinin oluştuğu görülmüştür. Kil mineralleri oluşumuna göre üç grupta toplanabilir:

- Dış etkenlerle oluşanlar
- İç etkenler oluşanlar
- İç ve dış etkenlerle oluşanlar

1.1.3. Kil minerallerinin özellikleri

Kil minerallerini bizim için önemli kılan ve geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlayan özellikleri şunlardır:

- Plastiklik
- Su emme yeteneği

- Büzülme
- Şişme
- Bağlama kuvveti
- Geçirgenlik

1.1.4 Killerin sınıflandırılması

Killer için üç tip sınıflama yapmak mümkündür:

1. Endüstride kullanışlarına göre
2. Oluşumlarına göre
3. Kimyasal bileşimlerine göre

1.1.4.1. Endüstride kullanışlarına göre

Endüstride sıkça kullanılan killer ve kullanıldıkları yerler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Kaolen : Seramikte, refrakter madde olarak , kağıt ve boya dolgusu olarak,

Plastik Dolgusu : Seramik ve refrakter endüstride sondaj çamuru olarak, dökümcülükte, seramik sanayinde

Bentonit : Sondaj çamuru olarak dökümcülükte, seramik sanayinde

Lekeci kili : Leke çıkarıcı olarak filtrasyonda,

Şeyl ve diğerleri : Leke giderici olarak ve çimento yapımında kullanılırlar.

1.1.4.2. Oluşumlarına göre

Killeri oluşumlarına göre genel olarak sınıflandırmak istersek aşağıdaki gibi inceleyebiliriz :

Rezidüel (kalıntı) killer: Kimyasal ayrışma ile kayacın bozulmasından yerinde olarak oluşan killer.

Kireçtaşı ve dolomitlerin ayrışması ile oluşanlar: Bu cins killer özellikle yağışlı bölgelerde kireçtaşlarının erime boşluklarında toplanırlar. Feldspatlı kayaların kimyasal ayrışması sonucu oluşurlar

Ayrışma ile oluşan killler : Volkanik tüff ve küllerin alterasyonu ile oluşan bentonitik killer

Taşınma ile oluşan killer : Nehir, göl, bataklık, lagün ve denize taşınıp tortul olarak oluşan killer.

1.1.4.3. İç yapılarına ve kimyasal bileşimlerine göre

Kil mineralleri atomik iç yapılarına ve kimyasal bileşimlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmışlardır:

Sepiyolit grubu : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ veya $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ bileşimli olup elektron mikroskopunda ince levhalar halinde hegzagonal şekilli görülür. Çapları 1-1500 μ arasındadır. Sepiyolit grubu kil mineralleri; sepiyolit, dikit, nakrit ve halloysittir.

Montmorillonit grubu : $(OH)_4(Al_2Fe_4Mg_4)Si_8O_{20}H_2O$ bileşiminde olan montmorillonit grubunun mineral atomlarının iç dizilişi üç tabakalı yapı şeklindedir. Şekilleri genellikle pulcuklar halindedir. Çoğu kez alkali ve toprak alkali tuzlarının bulunduğu yerlerde oluşur ve bunlar kristal tabakalarının arasına girerek hacminin artmasına neden olur. Montmorillonit grubu kil mineralleri; montmorillonit, beidellit, vermikülit, natronit ve hektionittir. Montmorillonit ile beidellit'in değişen oranlardaki bileşimi ile oluşan bentonit, fazla su emmesi nedeniyle renk giderici filtrasyon için kullanılır.

İllit grubu : İllit, mikaya benzeyen kil mineraline verilen genel bir isimdir. Elektron mikroskopunda ufak yassı levhacıklar halinde görülür. Atomik iç yapısı montmorillonit gibi üç tabakalıdır. Bileşiminde yüksek oranda potasyum mevcuttur. Bu tip mineraller potasyum bakımından zengin ortamlarda oluşurlar. İllit grubu kil mineralleri; illit ve glaukonitlerdir.

Klorit grubu : Bu grup iç yapısı bakımından illit grubuna benzer. Bir tabaka mika, bir tabaka brussitten ibaret kil minerallerini oluştururlar. $Mg_5Si_8O_{20}$ olup telsel kristal halindedir. İç yapısı zincirli tiptendir. Magnezyum bakımından zengin volkanik küllerin ayrışması ile oluşurlar[4].

1.1.5. Killerin kullanıldığı yerler

İlk insanlardan bu yana kullanıla geldiği sanılan killer bilinen en eski hammaddelerdir. İlk yazının kil levhalar üzerine yazıldığı ve sabun yerine kullanılan

ilk temizlik malzemesinin kil olduğu sanılmaktadır [5]. Yeryüzünde bilinen binlerce mineral içerisinde plastisite özelliği gösteren tek mineral kil mineralidir. Bu özelliğinden dolayı sanayide geniş ölçüde kullanılabilme olanağı doğmuştur[6]. Killerin plastisite özelliği azaltılıp çoğaltılabilir. Genel olarak plastisite suyu % 15'ten az, % 40'tan fazla olmaz. Killer plastisite olmayan mineral türlerini de ihtiva ederler. Genelde plastisite özellik gösterenler sepiyolit ve montmorillonit gruplarıdır. Plastisite özellik göstermeyen kil mineralleri ise kalsit, kuvarsit ve mika gurubu içerikli minerallerdir. Plastisite özelliği gösteren killer, ateşe dayanıklılık karakterine sahiptir, diğer killer ise genellikle değildir[7]. Seramik endüstrisi, kağıt endüstrisi, petrol endüstrisi, yağ sanayiinde filtrasyonda, ziraat işlerinde, inşaat işlerinde kil mineralleri kullanılmaktadır. Kil minerallerini yüksek absorplama özellikleri sayesinde çeşitli sanayii dallarında ağartıcı olarak kullanılmaktadır.

1.2. Bentonit

1.2.1. Tanım ve sınıflandırma

Volkanik kil veya tüf gibi camsı volkanik gercin kimyasal ayrışmasıyla ve başlıca montmorillonit (smektit) grubu minerallerden oluşan bentonit kısmen kolloidal silisten ibaret, yumuşak, şekillenebilir, açık renkli bir kil taşıdır. Ca, Na ve Na-Ca montmorillonitlerden oluşmasına göre bentonitin jeolojik özellikleri değişmektedir.. Örneğin Na ve Na-Ca bentonitler sondaj, demir tozu peletlemesi gibi işlerde kullanılırken Ca bentonitler ağartma vb. işlerde kullanılmaktadır. Mühendislik ve sondaj çalışmalarında reolojik özellikleri geliştirilmiş bentonite olan gereksinme Ca bentonitlerini soda vb. katkı maddeleriyle aktiflendirilmesini zorunlu kılmıştır. Ayrıca ağartma toprağı olarak kullanılan Ca bentonitlerin de ağartma gücünü istenen düzeye çıkarmak için asitle aktiflendirme yapılmaktadır.

Bentonit volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden ibaret, çokça su emip şişen, ticari, olarak sondaj çamurunda, katalist, boya, plastik dolgu vb. konularda kullanılan toprağımsı bir madendir. Mineralojik-kimyasal bileşimine, sanayi ve mühendislik uygulamalarıyla vb., kullanım alanlarına göre çeşitli sınıflandırmalar vardır.

Bentonit Türkiye' de mağmatik kayalar, volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerin içinde mercek, cep, kütle, ara seviyeler ve kırıklar boyunca düzensiz bir biçimde yataklanmalar gösterir. Piyasada bentonit ham, öğütölmüş yığın ve

torbalanmış ve aktifleştirilmiş halde satılmaktadır. Başlıca sondaj, paketleme, ilaç, dolgu, döküm ve yav ağartma cinsi bentonit çeşitleri olarak ülkemizde bilinmektedir.

Montmorillonit mineralinin baskın olduğu bentonitler, içinde yoğun miktarda camı gereç bulunan volkanik kül, tuf ve lavların (bazik ve ultrabazik kayaların) magnezyumlu suların etkisi ile kimyasal ayrışım sonucu oluşurlar. Ticari anlamda ise gelişmiş sıvı emici ve kolloidal özelliği olan her kile bentonit denir. Oluşum mekanizmaları bakımından bentonitleri;

a) Volkanik oluşumlu bentonit yatakları,

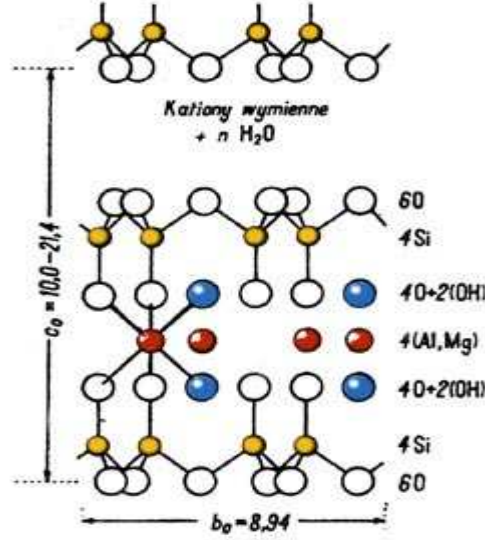
b) Sedimenter oluşumlu bentonit yatakları ve

c) Hidrotermal oluşumlu bentonit yatakları olarak sınıflandırılabiliriz.

1.2.2. Yapısı

Bentonit kristal yapısı itibariyle, yapraksı ve katlı bir yapıdadır. Bu katlar, altıgen şekilde dizilmiş oktaeder ve tetraeder katlardır. Tetraederlerin merkezinde Silis, oktaederlerin merkezinde ise Al, Mg, Na Ca, Fe, Li vb. gibi katyonlar bulunur. Altı oktaeder boşluğunun tamamı dolu ise Trioktaedrik, dördü dolu ise Dioktaedrik (Kil) bentoni tadını alır. Bentonitin Tiksotropi özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir. Bentonite bu özelliği veren ana mineral Montmorillonittir. Montmorillonitin bileşimi; hem kafes yapısındaki ve hem de değişebilir iyonların bünyesindeki farklılıklardan dolayı birinden diğerine değişiklik gösterir. Bu nedenle bentonitin yapısına bakıldığında, bentonitin esas olarak iki adet silis ve oksijen yaprağı arasında bir oktahedral sulu arjilibrusit ($Mg(OH)$) yaprağından oluştuğu görülür. Montmorillonit yapısının en büyük özelliği birim tabakalar arasına girebilen kafes yapısında, o yönde genişlemeye neden olan su ve bazı organik maddeler gibi polar moleküller olmasıdır. Çok değişik renklerde gözlenebilen bentonitin iyon (katyon) değiştirme kapasitesi oldukça yüksektir. Genellikle çevresel bağların kopma doygunluğuna atfedilen montmorillonitteki çevresel katyonlar, toplam katyon değişim kapasitesinin ancak %20'si kadardır. Bununla beraber oktahedral yapraktaki Al +3 ve Mg +2 gibi daha düşük değerli iyonlarla tetrahedral yapraktaki Si+4 ile Al+3'ün birbirlerini ornatmaları, değişim kapasitesinin % 80'inden sorumlu olan dengesiz yüklenmeler oluşturur. Oktaeder dizilimindeki hidroksitlerin hidrojeni, kırık bağlar nedeniyle

ortamdaki ornatma gücü (başka bir iyonla yer değiştirebilme) yüksek Na, K, Ca, Mg ve NH gibi iyonlar tarafından ornatılır. Değişebilen katyonlardaki ornatma gücü sırası azdan çoğa doğru Na, K, Ca, Mg ve NH şeklindedir. Bentonitler, değişebilen katyonuna göre; a)Na-Bentoniti, b)Ca-Bentoniti c)Li-Bentoniti d) Nötr Bentonit olmak üzere 4 gruba ayrılabilirler. Şekil 1.1'de bentonitin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 1. 1: Bentonitin yapısı

1.3. Sepiyolit

Sepiyolit, $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4 \cdot 8H_2O$, formülü ile ifade edilen, fillosilikatler grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif eksenini boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir. Tabiatta ortorombik yapıda kristalleşen sepiyolit, genellikle iki tip oluşum sergilemektedir. Birinci tip sepiyolit oluşumu özellikle Eskişehir ve Konya yörelerinde rastlanan lületaşı (α -sepiyolit) diğeri ise sanayi ve tabakalı sepiyolit olarak adlandırılan sedimanter (β -sepiyolit) sepiyolittir. İkinci tip oluşumlar daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihaliççık-Yunusemre yörelerinde görülmektedir.

Sepiyolit yapısı, ısı işlemlere karşı duyarlıdır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe yapıdan uzaklaşır. Bu mineral ayrıca asitle muameleye karşı duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı hemen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asitle muameleleri, sepiyolit yüzey özelliklerini ve porozitesini değiştirebilir. Böylece, mineralin sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerini

değiştirmek mümkün olabilmektedir. Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin büyük kısmı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Bu durum, rezervlerinin büyüklüğünden çok, son 30 yıllık araştırma ve geliştirme faaliyetleri sonucunda ortaya koydukları 40'ın üzerinde ürün çeşidi ve pek çok sayıda patentten kaynaklanmaktadır. Yine hiçbir rezervi olmamasına karşın Japonya'nın sepiyolit konusunda 4000'in üzerinde patenti olduğu belirtilmektedir. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA) nün değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye' de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolit varlığı tespit edilmiştir[8]. Ayrıca Somali, Tanzania, Kenya ve Meksika' da da α -sepiyolit bulunmaktadır. Türkiye' de lületaşı oluşumları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmaktadır[9-10]. Özellikle de Eskişehir'in doğusunda Sepetçi, Margı, Sarısu, Kayı , Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesiyle, batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından en önemli bölgelerdir ve bu yöreler 2000 yıldan beri üretim yapmaktadırlar. Türkiye'deki β -sepiyolit yatakları ise Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır.

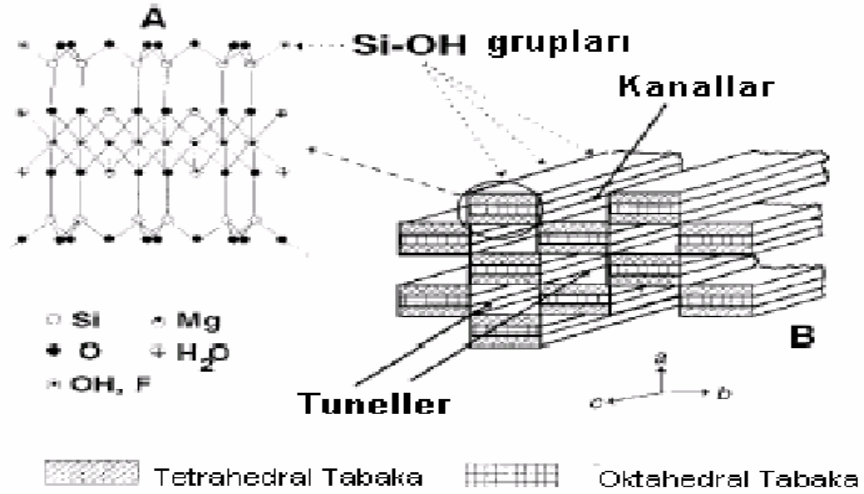
1.3.1. Tanım ve sınıflandırma

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronlarıyla, oktahedral tabakalarından oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolit yapılarında mevcut 4 çeşit su molekülü tanımlanmıştır[8].

- a) Higroskopik su (kaba nem) : Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü
- b) Zeolitik su : Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü
- c) Bağlı su (kristal suyu) : Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü
- d) Hidroksil suyu (bünne suyu) : Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü

1.3.2. Sepiyolitın yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsı yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır. Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronlarıyla, oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitın yapısında mevcut higroskopik su (kaba nem), zeolitik su, bağlı su (kristal suyu), hidroksil suyu (bünye suyu) olmak üzere 4 çeşit su molekülü tanımlanmıştır [8]. Sepiyolitın kristal yapısı şekil 1.2 de verilmiştir [11-15].



Şekil 1. 2: Sepiyolitın kristal yapısı

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip olan tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Gözenekli yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 \AA , mezopor yarıçapı ise $15-45 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir. Nemli olduğunda tırnakları çizebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Kuruma sıcaklığı $40 \text{ }^\circ\text{C}$ olup, kurduğu zaman yoğunluğu azalır ve suda yüzme özelliği gösterir[8]. Sepiyolitın genleşme özelliği yoktur.

Doğal sepiyolit; fiziksel olarak adsorplanmış higroskopik su, kimyasal olarak adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıdaki bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere 4

çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik olarak değişmelere uğramaktadırlar.

20-200⁰ C'de higroskopik ve zeolitik su kaybı, 200-400⁰C'de zayıf bağlı kristal su kaybı, 400-550⁰C'de kuvvetli bağlı su kaybı, 550-875⁰C'de faz dönüşümü veya dehidroksilasyon olmaktadır[16].

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflanmaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına ait minerallerin kristal yapılarında 3 tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır[17].

1. Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu mineralin tetrahedral tabakasındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerde etkileşimi de zayıf olacaktır.

2. Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarıyla koordine olmuş su molekülleri (her Mg²⁺ iyonu için iki H₂O molekülü). Bunlar, adsorplanan türlerle hidrojen bağı oluşturabilir.

3. Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerindeki Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artı ve eksi yük , bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir. Bu gruplar, lif eksenini boyunca 5 ° A aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı kristalin doğal yapısıyla, liflerin boyutlarıyla ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktiflerle kovalent bağı oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit, Avrupa`da (Türkiye, Macaristan, Almanya) yüzyıllardır (1750-1912) pipo yapımında kullanılmış ve üretim merkezi de Almanya'nın Lippe şehri olmuştur. Daha yumuşak ve kompakt olan çeşitleri, önceleri pipo ve sigara filtresi olarak, daha sonraları ise inşaat malzemesi olarak da kullanılmıştır. Günümüzde ise sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır.

Tablo 1. 1: Sepiyolit'in kullanım alanları

Sorptif Uygulamalar	<ul style="list-style-type: none"> • Hayvan altlığı(per-litter) • Renk giderici madde • Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı • İlaç sanayiinde • Sigara filtrelerinde • Deterjan ve temizlik maddeleri
Reolojik Uygulamalar	<ul style="list-style-type: none"> • Polyesterlerde • Boyalarda • Asfalt kaplamalarında • Gres kalınlaştırıcı olarak • Kozmetiklerde • Plastisollerde • Tarımda • Besicilikte • Sondaj Çamuru olarak • Kauçuk sanayinde
Katalitik Uygulamalar	<ul style="list-style-type: none"> • Katalizör taşıyıcı olarak
Diğer Uygulamalar	<ul style="list-style-type: none"> • Seramik üretiminde • Fren balatalarında asbest yerine • Kaplanmış ark-kaynak elektrot. • Biyoreaktörlerde

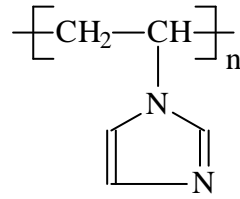
1.4 Polivinilimidazol

Polielektrolit adsorpsiyonu endüstriyel uygulanabilirliği nedeni ile son yıllarda üzerinde çok çalışılan bir konudur. Çoğunlukla koloidal parçacıkların dağılımını dengelemek için kullanılan polielektrolitler, flokulant ajan olarak etki ederler. Kil yüzeyleri üzerine polimer adsorpsiyonunun anlaşılması endüstriyel uygulamalar için

önemlidir. Suyun temizlenmesi, kataforatik tortular için pozitif yük veya ıslanma gibi spesifik yüzey özelliklerinin artırılması, elektrot proseslerinin aktivasyonu ve iyon değişim materyallerinin incelenmesi endüstriyel uygulamalar için önemlidir. Bu uygulamalar için yüzey ile polielektrolitlerin etkileşimleri özellikle incelenmelidir. Polimer-kil arayüzeyinin özellikleri ve yapı karakterizasyonu öncelikle çalışılmalıdır. PVI aşağıdaki özellikleri nedeniyle bu tarz çalışmalar için tercih edilmektedir:

1. Sentezi ve saflaştırılması oldukça kolaydır.
2. Kesin bir molekül ağırlığına sahiptir.
3. Kontrollü kuaternizasyon prosesi pH'dan bağımsız, sürekli bir pozitif yük yoğunluğu oluşturabilir.
4. Kobalt (II) ve Bakır (II) gibi metalik iyonlarla imidazol grupları kompleks oluşturabilir.

PVI; zayıf bazik bir polielektrolittir. Pek çok mineral üzerine adsorpsiyon özelliklerinin araştırılmasında bir model olarak kullanılabilir. Üçüncül amin grupları yüzünden PVI bir polibazdır ve onun pozitif yük yoğunluğu pH'ya, elektrolit tipine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. PVI'nın kimyasal yapısı Şekil 1.3'de görülmektedir.



Şekil 1. 3: PVI'nın kimyasal yapısı

1.5 Elektrokinetik Olaylar

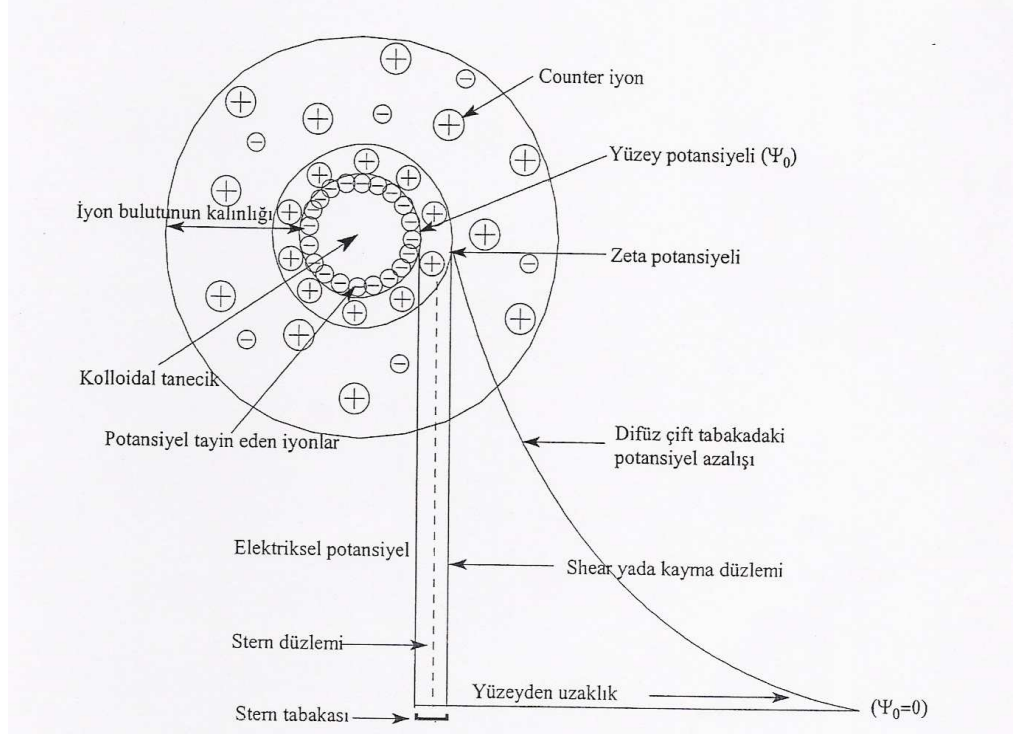
1.5.1 Elektiksel çift tabaka

Elektiriksel çift tabakanın ilk modeli 1879 yılında Helmholtz tarafından geliştirildi. Helmholtz elektiriksel çift tabakayı iyonların yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanabileceğini fiziksel bir modele dayandırarak matematiksel olarak açıkladı ve modelini basit bir kondansatöre benzetti. Daha sonra Gouy-Chapman (1910-1913) elektiriksel çift tabakanın difüz modeline önemli katkılar yaptı. Gouy-Chapman , çözültiden tanecik yüzeyine dengeleyici (counter, zıt yüklü) iyonların adsorpsiyonundan dolayı potansiyelin üstel olarak azalacağını ifade etti. Bugün geçerli olarak kullanılan klasik çift tabaka modeli Gouy-Chapman-Stern modelidir. Bu model Gouy-Chapman difüz tabakası modeli ile Helmholtz modelinin bir kombinasyonu olarak düşünülür [18].

Kolloidal taneciklerin yüzeyindeki yük, tanecik yüzeyindeki asidik veya bazik grupların ayrışmasını ya da çözültiden yüklü bir grubun adsorpsiyonunu içeren çok farklı mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Taneciğin yükü, çözültideki zıt yüklü iyonların eşdeğer miktarları ile dengelenir. Bu zıt yüklü iyonlar difüz iyon bulutundaki taneciklerin etrafında toplanırlar. Tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüz tabakası ile kaplanması sonucu oluşan tabakaya elektiriksel çift tabaka adı verilir [19]. Elektiriksel çift tabaka ve özellikleri Şekil 1.4'de verilmektedir. Elektiriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektiriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözülti ile temasta olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir. Katı madde kırılıp suya konduğu zaman, su içinde başka iyonlar olmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu oluşturan H^+ ve OH^- iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözülti durumunu alır (Şekil 1.4). Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözülti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, bazılarının ki ise azalır [20,21].

Su veya bir çözülti içine konulan katı madde yüzeyinin elektiriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar dolayısıyla meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye

çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir [20,21] (Şekil 1.4).

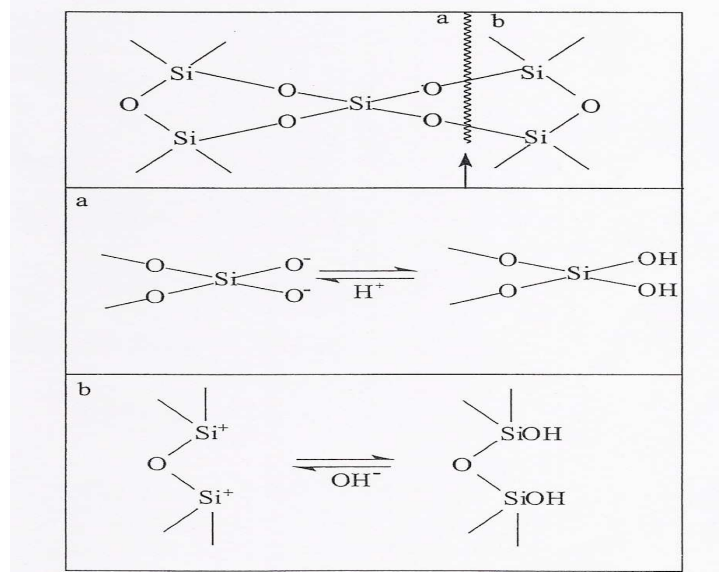


Şekil 1.4: Elektriksel çift tabaka ve özellikleri

Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli (Ψ_0) yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli (Ψ_0) sıfıra inecektir [20,21] (Şekil 1.4).

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütesinin izin vereceği kadar yaklaşabilir. Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem Stern düzlemi olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup buna yaygın olarak Gouy tabakası denilmekle beraber Difüz, Gouy-Chapman veya Shear tabakası da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak

sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir [20,21,22] (Şekil 1.4).



Şekil 1.5: Sulu çözeltideki bir mineral üzerinde elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma

Çoğu zaman iyonlar koloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri ile adsorplanırlar. Bu ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyde bir yüzey yükünün ya da yüzey potansiyelinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüzey yükü: i.) birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına , ii.) counter iyonların koloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir. Böylece koloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler.

Koloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın yada iyon bulutunun kalınlığı, adsorblanan iyonun çözelti konsantrasyonuna bağlı olan yüzey yükünün büyüklüğüne, çözeltideki elektrolitin konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun koloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır [23].

İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değerliği

de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin alüminyum iyonlarının eş değer konsantrasyonu kolloid yükünü nötralize eden sodyum iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değerliklerindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak da tanımlanır [24].

1.5.2 Potansiyel tayin eden iyonlar

Sulu elektrolit çözeltilerindeki koloidal tanecikler, potansiyel belirleyici iyonların adsorpsiyonu ya da desorpsiyonu ile yüzey elektrik yükleri oluştururlar. Yüzey yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara potansiyel belirleyici iyonlar denir [23]. Bu iyonlar minerali oluşturan iyonlar, H^+ ve OH^- iyonları, mineral yüzeyindeki iyonlar ile çözünmeyen tuzlar oluşturan kolektör (toplayıcı) iyonlar veya mineral yüzeyindeki iyonlar ile kompleks iyonlar oluşturabilen iyonlar olabilir [21].

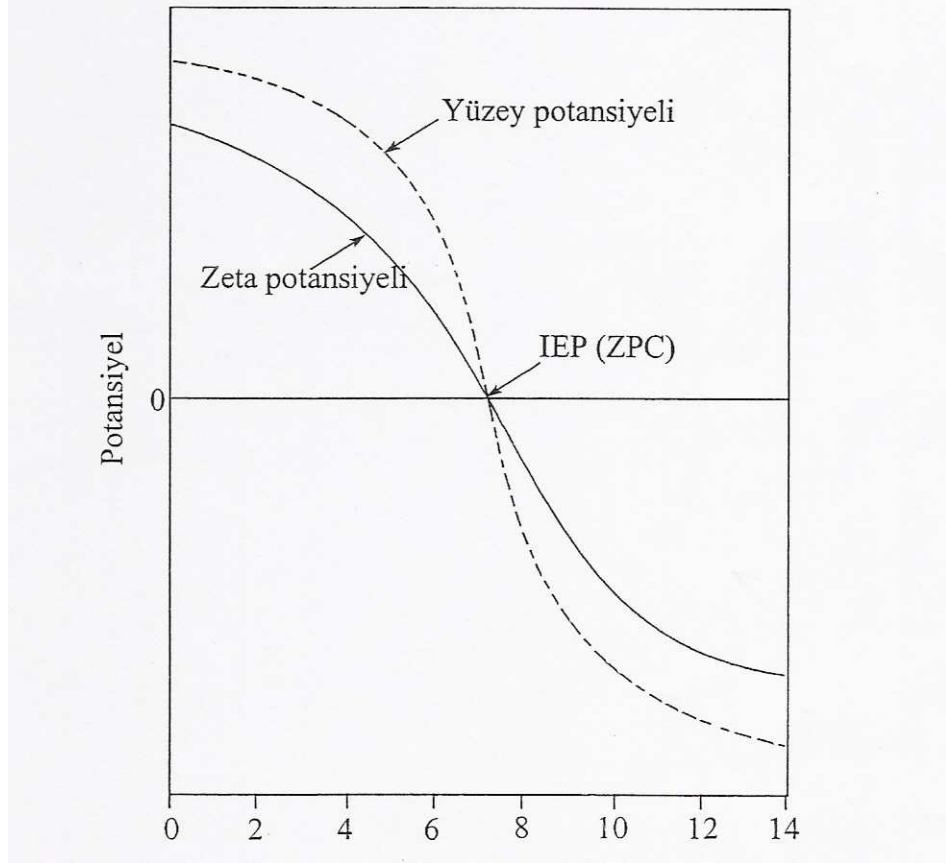
1.5.3 Sıfır yük noktası

Sıfır yük noktası, farklı konsantrasyondaki aynı elektrolit çözeltisinin yüzey yükü-pH değerlerinin birbiriyle kesiştiği noktadır. Sadece bu noktada yüzey yükü destekleyici elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası katıların önemli bir özelliğidir. Belli bir materyal için sıfır yük noktasının değeri materyalin kaynağına, hazırlanma metoduna, ön işlemlere ve eser miktardaki safsızlık miktarına bağlı olarak değişebilir. Sıfır yük noktası aynı zamanda nötralleşme ısısı ve inversiyon ısısı gibi yüzey termodinamik özellikleri ile de ilişkilendirilebilir [21].

1.5.4 Zeta Potansiyeli ve Önemi

Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sıfıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyeli Stern tabakasından doğrusal ve daha sonra difüz tabaka da üstel olarak azalarak sıfıra yaklaşır [24]. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel

farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür [21]. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ya da shear düzlemindeki potansiyel zeta potansiyeli ya da elektrokinetik potansiyel olarak adlandırılır [21-23]. Zeta potansiyeli shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Şekil 1.5'den görüldüğü gibi zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür [21]. Zeta potansiyelinin çözelti pH'sı ile genel olarak değişimi Şekil 1.6'da verilmiştir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, izoelektrik nokta (pH_{iep}) olarak tanımlanır [21,23].



Şekil 1.6: Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın başlangıcındaki büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve bir çok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Aynı zamanda kolloidal sistemlerin sedimentasyon ve mineral

filizlerinin flotasyon davranışlarını zeta potansiyeli ile ilişkilendirmek olasıdır. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar [23].

1.6 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas etkileri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeye birleşmesi olarak tanımlanır. Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazlardaki maddenin (katı faz) yüzeyinde tutunarak ayrılması şeklindedir. Bu şekliyle adsorpsiyondan ayrılır. Bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorbat molekülü adsorbent yüzeyine zayıf veya kuvvetli bir şekilde tutunabilir. Bu durumda fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyondan söz edilir [25].

1.6.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

Adsorbent yüzeyinde adsorbatın tutunması fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle oluşur. Bu iki tip etkileşim arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır [25]:

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı söz konusu olduğundan fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmezdir.
- Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fakat kimyasal adsorpsiyon, kimyasal

bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 10 kcal /mol'den daha düşük iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal /mol'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalırken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır.

1.7 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır [26]. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta bilinen miktardaki bir adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat (adsorbe olan madde) çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafik edilir. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s). Katı adsorbantın birim kütlesi başına adsorplanmış adsorbatın mol sayısı, adsorbatın sıvı fazdaki adsorpsiyondan önce ve sonraki konsantrasyonlarından hesaplanabilir. Matematiksel olarak bu adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Uygulamada en çok karşılaşılan izotermi Freundlich ve Langmuir izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermilerinin her ikisi de atık sulardan adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır [25].

1.7.1 Freundlich izotermi

Çözeltilerden adsorpsiyon için olduğu kadar gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermdir. İlk kez 1907'de H.Freundlich tarafından verilmiştir. Freundlich İzotermine göre bir adsorbentin yüzeyinde bulunan adsorpsiyon noktaları heterojendir. Dengede adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı, q_e (mol/g) ve adsorbatın konsantrasyonu, C_e (mol/L) ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.1)$$

Burada K_F ve n , Freundlich sabitleridir. Bu sabitler yukarıdaki eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması ile tayin edilebilir [27].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.2)$$

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi, düz bir doğru verecektir ve doğrunun eğiminden $1/n$ ve kaymasından da K_F bulunabilir.

1.7.2 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini kabul eder. Böylece adsorbent yüzeyinde meydana gelen adsorbat tabakası bir molekül kalınlığındadır. Ayrıca adsorbent yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorbat moleküllerine karşı aynı ilgiye sahip olduğunu ve adsorplanmış adsorbat molekülleri arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını kabul eder. Langmuir izotermi, katı yüzeyindeki aktif noktalarda meydana gelen adsorpsiyon olayının fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon olayı, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Maksimum doygunluk konsantrasyonunda yüzey adsorbatın tek tabakası ile kaplanmakta yüzeye adsorbe olmuş adsorbat molekülleri hareketsiz kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi

sabittir. Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



Burada k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon için hız sabitleridir. Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan örtülmemiş adsorpsiyon noktaları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise, yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Adsorbentin alanı A ve adsorbat tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanan alan kesri $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (1-\theta)C_e \quad (1.4)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.5)$$

yazılabilir. (1.6) eşitliğine göre, desorpsiyon hızı konsantrasyonda bağımsız, fakat θ 'ya bağlıdır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1-\theta) = k_d \theta \quad (1.6)$$

yazılabilir. Burada C_e , çözeltinin denge konsantrasyonudur. Bu eşitlikte

$$K = k_a / k_d \quad (1.7)$$

yazılır ve düzenlenirse,

$$\theta = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.8)$$

elde edilir. Burada K, adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar :

$$q_e = q_m \theta \quad (1.9)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.10)$$

elde edilir. Burada q_m , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Sonuç olarak adsorpsiyon olayı Langmuir izoterminde uyuyorsa C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği, eğimi $1/q_m$ ve kayımı $1/q_m K$ olan düz bir doğru verecektir [25,27,28]. Bu izoterm, özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu net olarak açıklayamaz [29].

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi adsorpsiyon izotermi ile daha iyi açıklanabileceğinin belirlenebilmesi için deneysel olarak elde edilen verilerin tüm izoterm denklemlerine uygulanması gerekir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun izotermdir. Ama bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

1.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamağı içerebilir[30]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey

tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karışma olduğundan adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği[31]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_t t \quad (1.11)$$

Buradaki k_t , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dak); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol/g); ve t zamandır(dakika).

İkinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği[32]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.12)$$

Burada k_2 , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol dak). Yukarıdaki denklemlerde $\ln (q_e - q_t)$ ve t/q_t değerleri t değerlerine karşı grafik edildiğinde doğruların eğimlerinden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Deneysel veriler yukarıdaki denklemler de kullanılarak en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir.

1.9 İntra-Partikül Difüzyon Modeli

Adsorbat molekülleri çoğu zaman birçok adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olan intra-partikül difüzyon prosesi ile çözelti bulkundan katı faza taşınırlar. İntra-partikül difüzyon olasılığı, intra-partikül difüzyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Bu model aşağıdaki gibi verilebilir[33]:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (1.13)$$

Burada C, ekstrapolasyon değeridir ve sınır tabaka hakkında bir fikir verir, ve k_{dif} ,intra-partikül difüzyon hız sabitidir (mol dakika^{-1/2}.g). Bu modelin geçerli olabilmesi için q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir.

1.10 Literatür Özeti

Adsorpsiyon prosesi özellikle sulu ortamlarda ve araştırmalar ucuz ve iyi adsorbentler bulmak için kullanılır. Cabot ve arkadaşları, silika yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonu üzerine pH ve iyonik şiddetin etkisini [34]; Böhmer ve arkadaşları SiO₂ ve Y₂O₃ yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisini [35]; Pöpping ve arkadaşları silika üzerine PVI'nın adsorpsiyonunu [36]; Roques-Carmes ve arkadaşları silika ve altın yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonu üzerine çözeltideki küçük iyonların pH'nın ve iyonik şiddetin etkisini [37]; yine Roques-Carmes ve arkadaşları silika/su arayüzeyine PVI adsorpsiyonunu [38]; Tekin ve arkadaşları PVI'nın kaolen yüzeyine adsorpsiyonu üzerine pH'nın, iyonik şiddetin, sıcaklığın ve kalsinasyonun etkisini [39]; Roques-Carmes ve arkadaşları silika ve altın üzerine PVI'nın adsorpsiyonu için reflektometrinin uygulanabilirliğini [40] ; Cabot ve arkadaşları silika yüzey yükü dönüşümünün katyon adsorpsiyonu ve katyonik polimer (PVI) adsorpsiyonu gibi farklı metodları kullanarak belirlenmesini [41] incelediler.

1.11 Çalışmanın Amacı

Sulu çözeltilerden katı yüzeyine polimerlerin adsorpsiyonu, kolloidlerin stabilizasyonu (kararlılığı), minerallerden yararlanma, yağların geri kazanımı, deterjanlar, gıda prosesleri, biyoteknoloji, ilaç ve kaplama gibi çeşitli uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Katı yüzeyine polimer (polielektrolitler ve yüksüz polimerler) adsorpsiyonu yüzeyin doğası ve yükü, poliyonun yük yoğunluğu, polimerin konsantrasyonu ve molekül ağırlığı, tuz konsantrasyonu gibi pekçok faktörün göz önüne alınmasıyla belirlenir.

Polielektrolitler günlük yaşamımızda pek çok ürün ve bazı teknolojik proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polielektrolitlerin önemli bir özelliği katı yüzeylerine adsorplanma eğilimleridir. Polielektrolitler ayrıca flokulant ajanlar olarak reaksiyon

gösterirler. Atık suların temizlenmesi ve kağıt üretim endüstrisinde de kullanılırlar. Oksit yüzeyleri üzerine organik türlerin (polimerler, polielektrolitler, yüzey aktif maddeler) adsorpsiyon eğilimlerinin anlaşılması korozyondan korunma, karma kaplama ve katıhal teknolojisi, kimyasal modifiye elektrotlar, kolloidal kararlılık gibi uygulamalarda önemlidir.

PVI önemli bir katyonik model elektrolittir. Bu nedenle bu çalışmada bentonit ve sepiyolit üzerine PVI'nın adsorpsiyonunu kontrol eden faktörler belirlenmiştir. Çözeltinin pH'sı, iyonik şiddet ve sıcaklığın PVI üzerine etkisi araştırılmış, elektrokinetik olarak özellikler pH'nın ve adsorplanmış PVI miktarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri:

1. PVI ve bentonit , sepiyolit arasındaki etkileşimler
2. Adsorpsiyon izoterminin şeklini ve derecesini
3. İyonik şiddet, pH ve sıcaklık gibi çevre faktörlerinin etkilerini açıklayabilecek şekilde tasarlanmıştır.

Yapılan literatür çalışmalarında sepiyolit adsorbentinin PVI adsorpsiyonu için kullanılmadığı bentonit adsorbentinin PVI adsorpsiyonu için ise; bu çalışmadaki kadar kapsamlı deneyler yapılmadığı görülmüştür. Elde edilecek verilerle bu alandaki boşluğun gerek bilimsel gerekse teknolojik açıdan doldurulacağı düşünülmektedir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Sepiyolit ve Bentonit Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan sepiyolit, aktaş lületaşı (Türkiye-Eskişehir) , bentonit ise (Zafer Madencilik LTD) Balıkesir'den temin edilmiştir. Kullanılan minerallerin kimyasal bileşimi XRF ile analiz edilmiş ve Tablo 2.1 ve Tablo 2.2 'de verilmiştir. Şekil-1.7'de ise, sepiyolit mineralinin XRD çekimi verilmiştir.

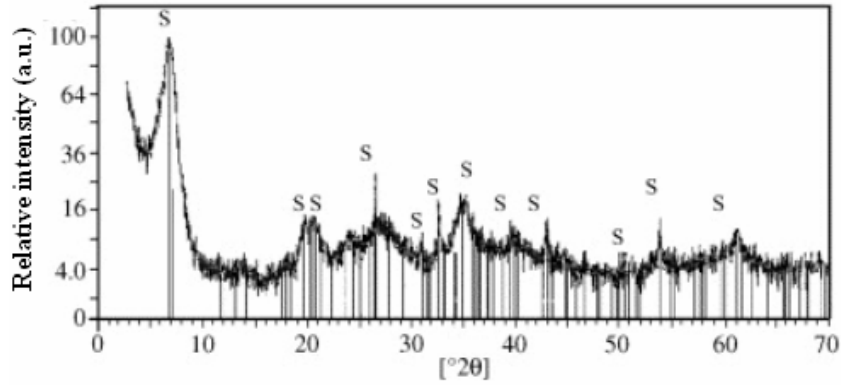
Tablo 2.1: Sepiyolit kimyasal bileşimi

Eleman	% Bileşim
SiO ₂	53.47
MgO	23.55
CaO	0.71
Al ₂ O ₃	0.19
Fe ₂ O ₃	0.16
NiO	0.43
LoI	21.49

LoI: Yanma kaybı

Tablo 2.2: Bentonitin kimyasal bileşimi

Eleman	% Bileşim
SiO ₂	62.66
MgO	2.48
CaO	0.22
K ₂ O	0.72
Al ₂ O ₃	19.31
Fe ₂ O ₃	6.10
MnO	0.01
Na ₂ O	2.36
TiO ₂	0.78
P ₂ O ₈	0.04



Şekil 2.1: Sepiyolit XRD çekimi

Sepiyolit ve bentonitin kation değişim kapasitesi (KDK) amonyum asetat metodu ile sırasıyla 25 ve 75 meq 100 g⁻¹ olarak tayin edilmiş ve yoğunlukları ise piknometre ile 2,5 ve 2,68 g mL⁻¹ olarak bulunmuştur [35,42,43]. Sepiyolit ve bentonitin spesifik yüzey alanı Micromeritics FlowSorb II-2003 cihazıyla BET N₂ adsorpsiyonuyla sırasıyla 342 m²g⁻¹ ve 54 m²g⁻¹ olarak bulunmuştur [20].

2.2. Sepiyolitın Safsızlıklardan Arındırılması

Homojen katı parçacıklar elde etmek için deneylerde kullanılmadan önce aşağıdaki işlemler uygulanmıştır:

Katı örnekleri safsızlıklardan arındırmak için sepiyolit %1'lik süspansiyonları hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakıldı ve bunun ardından dekantasyon işlemi ile orta kısmındaki faz, bir başka kaba aktarıldı. Böylece katı örnekler dibe çöken safsızlıklardan arındırıldı ve daha sonra su trompu yardımı ile beyaz band süzgeç kağıdından süzülerek 105°C'de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan sepiyolit örnekleri ise 75 µm'lik elekten elendi [44].

2.3. Bentonitin Safsızlıklardan Arındırılması

Ham bentonit, Tributh ve Lagaly metodunda bazı değişiklikler yapılarak, saflaştırıldı. Ham bentonit örneği işlem için, önce ezilerek tane boyutu küçültüldü. Sodyum asetat-asetik asit (pH=4.8) tampon çözeltisiyle, kil örneğinden karbonatlar

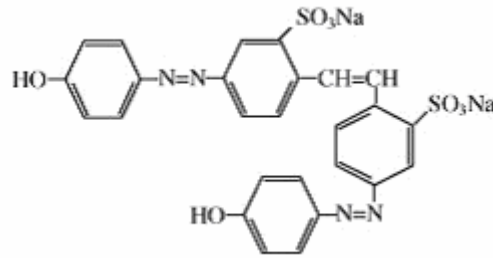
uzaklaştırıldı. Demir oksitler sodyum sitrat, sodyum bikarbonat, sodyum klorür ve sodyum ditiyonat (pH=8.3) tampon sistemi ile giderildi. 90⁰C’de hidrojen peroksit çözeltisiyle yapıda bulunan organik maddeler oksitlendi. Saflaştırılmış örnekler 110⁰C’de 24 saat kurutuldu. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce 100µm tanecik boyutuna getirildi.

2.4. PVI’nın Temini ve Özellikleri

Polimer, bir inhibitör olarak azobisisobutironitrile kullanılmasıyla benzen halkasında serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Metod referans [30,31]’da anlatılmıştır. Molekül ağırlığı zincir transfer ajanı olarak CCl₄’ün kullanılmasıyla kontrol edildi. Molar kütle M_w=70000gr/mol (vizkozimetrik ölçümlerle belirlendi) ve polimolekülerite indeksi M_w /M_n =1,8 bulunmuştur. Üçüncü sıradaki amin grubu nedeniyle PVI bir polibazdır ve onun pozitif yük yoğunluğu elektrolit tipine, konsantrasyonuna ve pH’ya bağlıdır. Amin grubunun protanasyonu için ortalama pK=5’tir. PVI’nın kimyasal yapısı Şekil1.3’de görülmektedir.

2.5. Brilliant Yellow’un Temini ve Özellikleri

PVI miktarını belirlemek için PVI ile kompleks oluşturan Brilliant Yellow (C₂₆ H₁₈ N₄ O₈ S₂ Na₂) boyar maddesi kullanıldı. Boyar madde ACROS firmasından temin edilmiştir. Molekül ağırlığı 624 g mol⁻¹’dir. Boyar maddenin kimyasal yapısı Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Brilliant Yellow’un kimyasal yapısı

Deneyleerde kullanılmak üzere $1 \times 10^{-3} \text{M}$ stok boyar madde çözeltilisi hazırlandı. Adsorpsiyon sonucunda ortamda kalan PVI miktarını belirleyebilmek için oluşturulan kompleksin hazırlanmasında $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ boyar madde çözeltilisi kullanıldı.

2.6. Elektrokinetik Ölçümler

Zeta potansiyeli ölçümleri, $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 'de mikro işlem donanımlı bir Zeta Metre 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak taneciklerin elektroforetik mobilitelerini otomatik olarak hesaplamakta ve bunu Smoluchowski denkleminde göre zeta potansiyeline dönüştürmektedir:

$$\zeta = \frac{4\pi V_t}{D_t} \times EM \quad (2.1)$$

Burada ζ , zeta potansiyeli (mV); D, dielektrik sabiti; V, süspansiyon sıvısının vizkozitesini (poise); ve EM, elektroforetik mobilitedir.

Ölçümler için 100mL'sinde 0,05g sepiyolit ve 0,1g bentonit örneği içeren süspansiyon 24 saat karıştırılarak şartlandırıldı. Süspansiyon, iri taneciklerin dibe çökmesi için 1 dakika dinlendirildikten sonra ölçüm yapıldı. Hazırlanan süspansiyonlar ile 10 ölçüm yapıldı ve bu ölçümlerin ortalamaları alındı. pH'nın etkisinin incelendiği deneyler hariç tüm zeta potansiyeli ölçümleri süspansiyonun doğal pH'sında yapıldı. Süspansiyonun pH'sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltilisi ile ayarlandı. Tüm çözeltiler bidestile su kullanılarak hazırlandı [40].

2.7. PVI'nın Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmaları belirlenen denge verileri ile batch tekniğinin kullanılması ile gerçekleştirildi. Batch tekniği kolayca uygulanabilir olması nedeniyle seçildi. İzoterm çalışmaları için adsorpsiyon deneyleri istenen konsantrasyondaki 50 mL sulu PVI çözeltilisinin 0,1 g sepiyolit ve 0,05 g bentonit örneği ile farklı pH, iyon şiddeti ve sıcaklıklarda 24 saat 250 mL'lik polietilen kaplarda çalkalanması ile gerçekleştirildi. Ön denemeler sepiyolit ve bentonit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonunun 8 saatte dengeye eriştiğini gösterdi. Çalkalayıcı su banyosu ile sıcaklık sabit tutuldu. Deneyleerde PVI'nın, 0,5g/L stok çözeltilisi kullanıldı.

Adsorpsiyon deneylerinde PVI'nın başlangıç konsantrasyonları 5-500 ppm aralığında değiştirildi. Çözeltinin pH'sı inolab wtw series pH 720 markalı pH-metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. Çözeltinin iyonik şiddeti NaCl ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce kalibre edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 4500 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi ve süzüntüdeki PVI iyonlarının konsantrasyonları Shimadzu UV-2450 UV-Vis spektrofotometre ile belirlendi. Kalan PVI miktarını belirlemek için onunla kompleks oluşturan Brilliant Yellow boyar maddesi kullanıldı. Brilliant Yellow'un maksimum dalga boyu 400 nm, PVI-Brilliant Yellow kompleksinin ise maksimum dalga boyu 488 nm'dir. Böylece ölçümler 488 nm'de yapıldı. PVI içermeyen kör örnekler deneylerin her serisi için kullanıldı. Sepiyolit ve bentonit üzerine adsorbe edilen PVI miktarı aşağıdaki denklemden hesaplandı:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.2)$$

Burada q_e , dengede sepiyolit ve bentonit üzerine adsorplanmış PVI'nın miktarı (mg/g) ; C_0 ve C_e sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltildeki PVI'nın miktarı (mgL^{-1}) ; V , çözeltinin hacmi (L) ve W , sepiyolit ve bentonit gram miktarıdır.

Desorpsiyon çalışması için sepiyolit-polimer ve bentonit-polimer süspansiyonları yukarıda anlatılan adsorpsiyon deneylerine benzer şekilde dengeye geldikten sonra süspansiyonların bazıları santrifüj edildi ve sepiyolit ve bentonit örnekleri süspansiyondan ayrıldı. PVI adsorplanmış sepiyolit ve bentonit örnekleri 250 mL polietilen kaplara pH, iyonik şiddet gibi farklı şartlarda PVI içermeksizin çözeltilere eklendi. Karışımlar 8 saat çalkalandı ve çözeltiliye transfer olan PVI miktarları adsorpsiyon deneylerinde anlatılan şekilde belirlendi.

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PVI'nın Sepiyolit ve Bentonit Yüzeyine Adsorpsiyonu

3.2. PVI'nın Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, iyon şiddeti etkileri incelendi ve aşağıdaki deneysel veriler bulundu.

3.2.1. Sıcaklığın etkisi

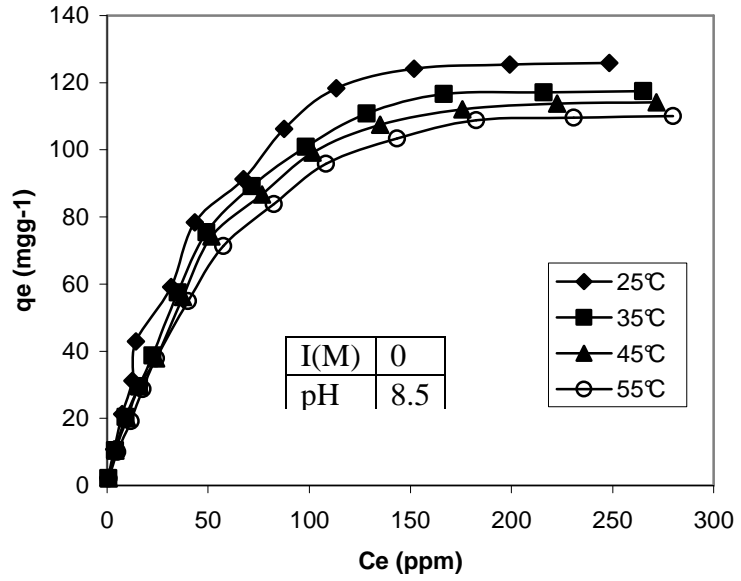
Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden PVI'nın adsorpsiyonu çözeltinin doğal pH'sında ve 25, 35, 45 ve 55 °C'de incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo3.1'de verilerek Şekil 3.1'de grafik edildi. Sıcaklığın artması ile sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.

Tablo 3.1: Sepiyolit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH 8.5, I: 0 mol/L)

C ₀ (ppm)	t(°C)	C _e (ppm)	q _e (mgg ⁻¹)	C _e /q _e (gL ⁻¹)
5	25	0,42	2,29	0,18
25		3,50	10,75	0,33
50		7,50	21,25	0,35
75		12,50	31,25	0,40
100		14,17	42,92	0,33
150		31,67	59,17	0,54
200		43,33	78,33	0,55
250		67,50	91,25	0,74
300		87,50	106,25	0,82
350		113,33	118,33	0,96
400		151,67	124,17	1,22
450		199,17	125,42	1,59
500		248,33	125,83	1,97

Tablo 3.1 (devamı): Sepiyolit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH 8.5, I: 0 mol/L)

5	35	0,67	2,17	0,31
25		4,00	10,50	0,38
50		9,17	20,42	0,45
75		15,83	29,58	0,54
100		22,50	38,75	0,58
150		35,00	57,50	0,61
200		49,17	75,42	0,65
250		71,67	89,17	0,80
300		98,33	100,83	0,98
350		128,33	110,83	1,16
400		166,67	116,67	1,43
450		215,83	117,08	1,84
500		265,00	117,50	2,26
5	45	0,75	2,13	0,35
25		4,17	10,42	0,40
50		10,00	20,00	0,50
75		15,83	29,58	0,54
100		24,17	37,92	0,64
150		37,50	56,25	0,67
200		51,67	74,17	0,70
250		76,67	86,67	0,88
300		101,67	99,17	1,03
350		135,00	107,50	1,26
400		175,83	112,08	1,57
450		222,50	113,75	1,96
500		271,67	114,17	2,38
5	55	0,83	2,08	0,40
25		5,00	10,00	0,50
50		11,67	19,17	0,61
75		17,50	28,75	0,61
100		24,17	37,92	0,64
150		40,00	55,00	0,73
200		57,50	71,25	0,81
250		82,50	83,75	0,99
300		108,33	95,83	1,13
350		143,33	103,33	1,39
400		182,50	108,75	1,68
450		230,83	109,58	2,11
500		280,00	110,00	2,55



Şekil 3.1 Sepiyolit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.2.2. pH'nın etkisi

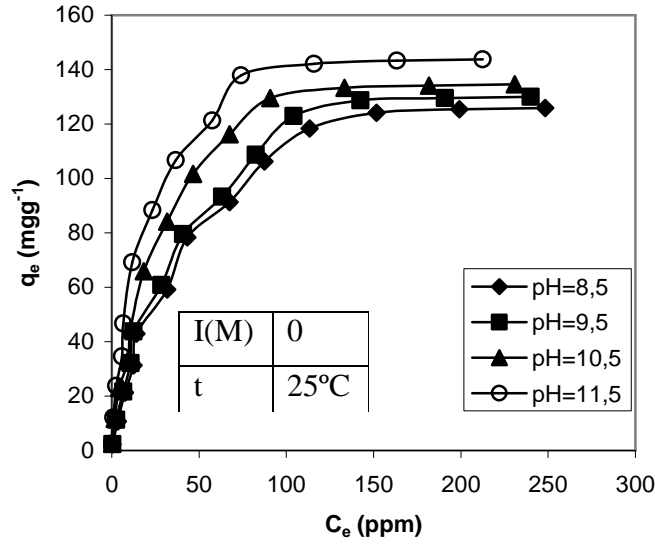
Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden PVI'nın adsorpsiyonu 25°C ve pH 8,5-11,5 aralığında değişen çeşitli başlangıç PVI konsantrasyonlarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.2'de verilerek Şekil 3.2'de grafik edildi. Şekil 3.2' den görüldüğü gibi çözeltilerin artan başlangıç pH değerleri ile sepiyolit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.2: Sepiyolit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L, t:25°C)

C ₀ (ppm)	pH	C _e (ppm)	q _e (mgg ⁻¹)	C _e /q _e (gL ⁻¹)	
5	8,5	0,42	2,29	0,18	
25		3,50	10,75	0,33	
50		7,50	21,25	0,35	
75		12,50	31,25	0,40	
100		14,17	42,92	0,33	
150		31,67	59,17	0,54	
200		43,33	78,33	0,55	
250		67,50	91,25	0,74	
300		87,50	106,25	0,82	
350		113,33	118,33	0,96	
400		151,67	124,17	1,22	
450		199,17	125,42	1,59	
500		248,33	125,83	1,97	
5		9,5	0,33	2,33	0,14
25			2,50	11,25	0,22
50	6,67		21,67	0,31	
75	10,83		32,08	0,34	
100	12,50		43,75	0,29	
150	28,33		60,83	0,47	
200	40,83		79,58	0,51	
250	63,33		93,33	0,68	
300	82,50		108,75	0,76	
350	104,17		122,92	0,85	
400	142,50		128,75	1,11	
450	190,83		129,58	1,47	
500	240,00		130,00	1,85	

Tablo 3.2(devamı): Sepiyolit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L, t:25°C) devamı

5	10,5	0,17	2,42	0,069
25		1,67	11,67	0,14
50		4,17	22,92	0,18
75		9,17	32,92	0,28
100		10,83	44,58	0,24
150		18,33	65,83	0,28
200		31,67	84,17	0,38
250		46,67	101,67	0,46
300		67,50	116,25	0,58
350		90,83	129,58	0,70
400		133,33	133,33	1,00
450		181,67	134,17	1,35
500		230,83	134,58	1,72
5		11,5	0,08	2,46
25	0,83		12,08	0,07
50	2,50		23,75	0,11
75	5,83		34,58	0,17
100	6,67		46,67	0,14
150	11,67		69,17	0,17
200	23,33		88,33	0,26
250	36,67		106,67	0,34
300	57,50		121,25	0,48
350	74,17		137,92	0,54
400	115,83		142,08	0,82
450	163,33		143,33	1,14
500	212,50		143,75	1,48



Şekil 3.2 Sepiyolit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.2.3. İyon şiddetinin etkisi

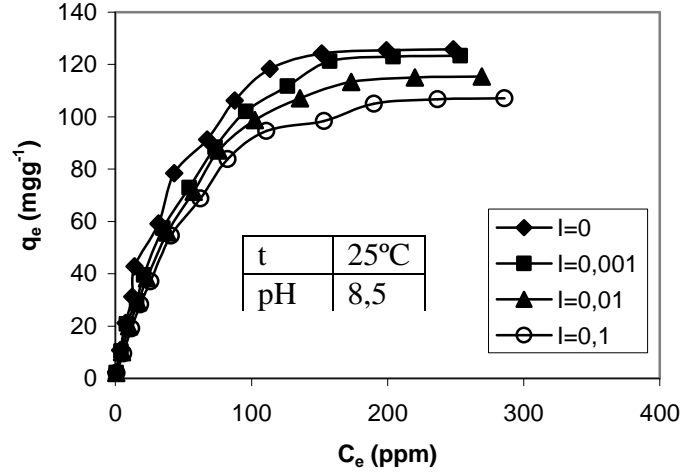
Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 25°C ve çözeltinin doğal pH'ında incelendi. Deneylede NaCl' nin konsantrasyonu 1×10^{-3} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-1} molL⁻¹ olarak alındı. Tablo 3.3, sepiyolit yüzeyinde sulu çözeltilerden PVI'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisine ait deneysel verileri göstermektedir. Şekil 3.3'den görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile sepiyolit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.

Tablo 3.3: Sepiyolitin yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:8.5 t:25°C)

C_0 (ppm)	[I](molL ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mgg ⁻¹)	C_e/q_e (gL ⁻¹)
5	0	0,42	2,29	0,18
25		3,50	10,75	0,33
50		7,50	21,25	0,35
75		12,50	31,25	0,40
100		14,17	42,92	0,33
150		31,67	59,17	0,54
200		43,33	78,33	0,55
250		67,50	91,25	0,74
300		87,50	106,25	0,82
350		113,33	118,33	0,96
400		151,67	124,17	1,22
450		199,17	125,42	1,59
500		248,33	125,83	1,98

Tablo 3.3(devamı): Sepiyolitın yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:8.5 t:25°C)

5	0,001	0,67	2,17	0,31	
25		4,17	10,42	0,40	
50		8,33	20,83	0,40	
75		15,83	29,58	0,54	
100		20,83	39,58	0,53	
150		35,00	57,50	0,61	
200		54,17	72,92	0,75	
250		73,33	88,33	0,83	
300		95,83	102,08	0,94	
350		126,67	111,67	1,13	
400		157,50	121,25	1,30	
450		204,17	122,92	1,66	
500		253,33	123,33	2,05	
5		0,01	0,75	2,13	0,35
25			5,00	10,00	0,50
50	10,00		20,00	0,50	
75	16,67		29,17	0,57	
100	23,33		38,33	0,61	
150	38,33		55,83	0,69	
200	57,50		71,25	0,81	
250	75,83		87,08	0,88	
300	102,50		98,75	1,04	
350	135,83		107,08	1,27	
400	173,33		113,33	1,53	
450	220,00		115,00	1,91	
500	269,17		115,42	2,33	
5	0,1		0,83	2,08	0,40
25			5,83	9,58	0,61
50		11,67	19,17	0,61	
75		18,33	28,33	0,65	
100		25,83	37,08	0,70	
150		40,83	54,58	0,75	
200		62,50	68,75	0,91	
250		82,50	83,75	0,99	
300		110,83	94,58	1,17	
350		153,33	98,33	1,56	
400		190,00	105,00	1,81	
450		236,67	106,67	2,22	
500		285,83	107,08	2,67	



Şekil 3.3 Sepiyolit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.2.4. Zamanın etkisi

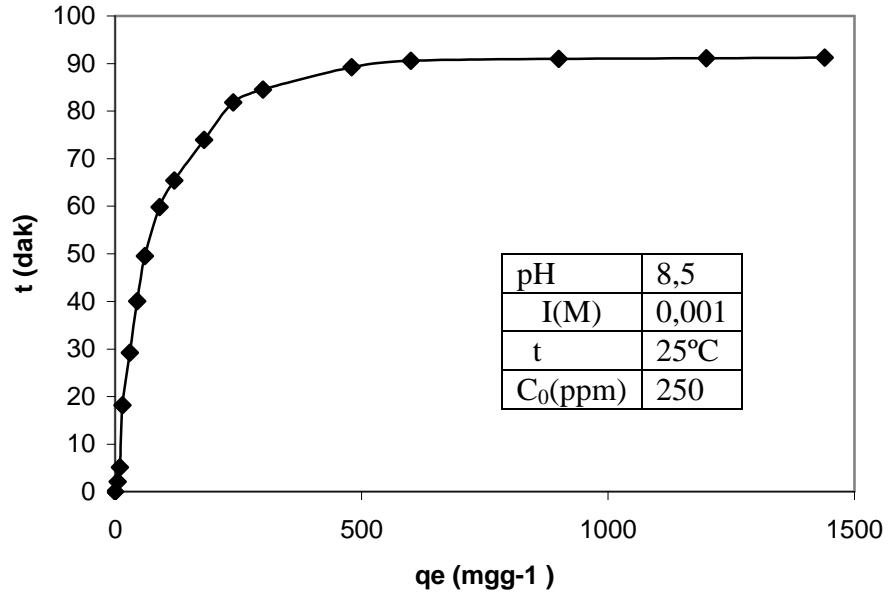
Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna zamanın etkisi 250 ppm derişimli PVI çözeltisi için 25°C'de ve çözeltinin doğal pH'sında incelendi. Deneyleerde NaCl'nin konsantrasyonu $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ olarak alındı. Tablo 3.4, sepiyolit yüzeyinde sulu çözeltilerden PVI'nın adsorpsiyonuna zamanın etkisine ait deneysel verileri göstermektedir. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi zaman arttıkça sepiyolit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonu artmakta 8 saat sonra ise hemen hemen sabit kalmaktadır.

Tablo 3.4: PVI'nın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

t(dk)	$q_e \text{ (mgg}^{-1}\text{)}$
0	0
5	2,114
10	5,089
15	18,195
30	29,247
45	40,036
60	49,522
90	59,821
120	65,385
180	73,948
240	81,841

Tablo 3.4(devamı) : PVI'nın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

300	84,529
480	89,214
600	90,565
900	90,954
1200	91,12
1440	91,25



Şekil 3.4: PVI' nın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

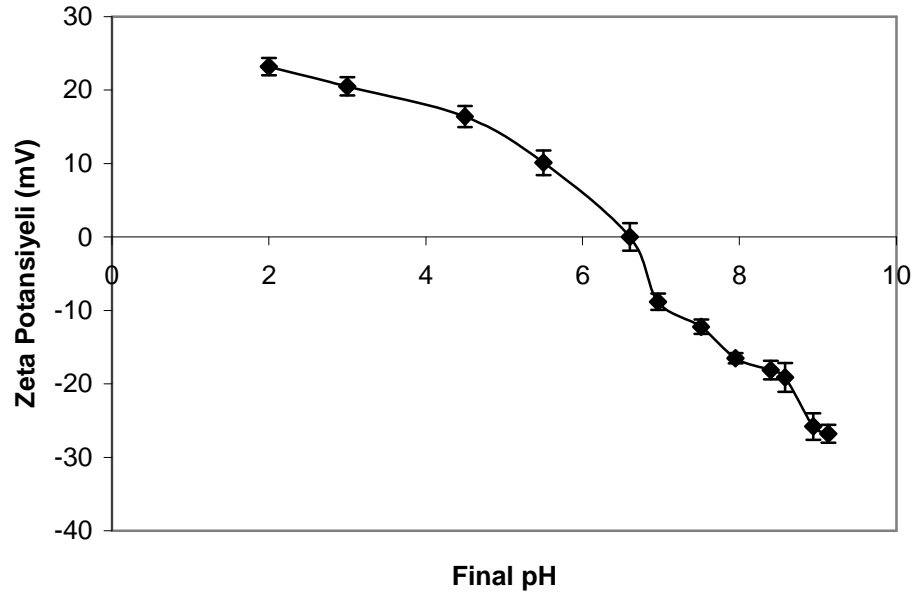
3.2.5. Elektrokinetik özellikler

3.2.5.1. PVI adsorplanmış sepiyolitın zeta potansiyeli üzerine pH etkisi

Sepiyolit pH 6,6'de bir izoelektrik (pH_{IEP}) noktaya sahiptir ve pH 6,6-10,00 aralığında negatif bir zeta potansiyel değeri gösterir. pH 8 ve üzerinde sepiyolit daha negatif yüklüdür. Bu pH bölgesinde polimer yük içermez. Sepiyolitın zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.5'te verilerek Şekil 3.5'de grafik edilmiştir.

Tablo 3.5: PVI Adsorplanmış Sepiyolitin Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi

pH	Zeta Potansiyeli(mV)
2	23,2
3	20,5
4,5	16,4
5,5	10,1
6,6	0
6,96	-8,8
7,51	-12,2
7,95	-16,5
8,4	-18,1
8,58	-19,1
8,94	-25,8
9,13	-26,8



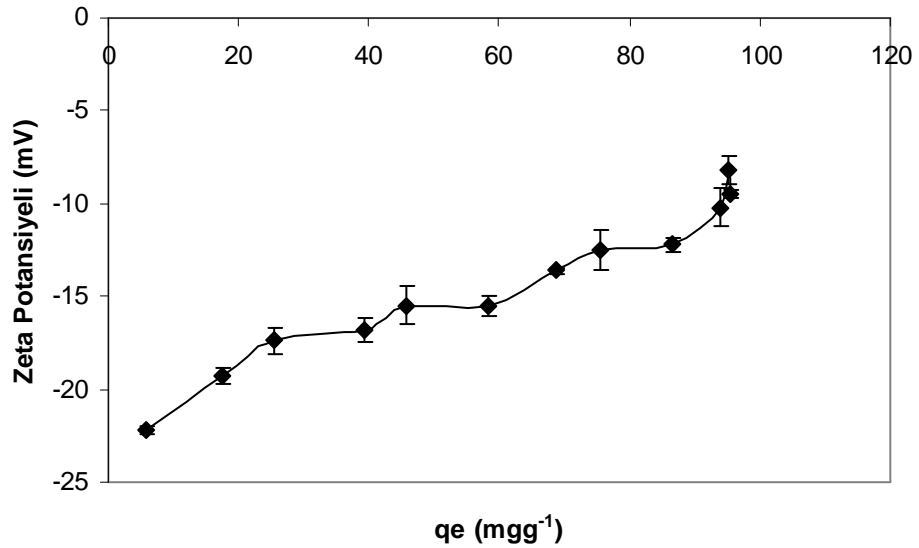
Şekil 3.5: Sepiyolitin zeta potansiyeli üzerine pH' nın etkisi

3.2.5.2. PVI yüklü sepiyolitın zeta potansiyeli

pH 8,50'de adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişiminin deneysel verileri Tablo 3.6'da verilerek Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

Tablo 3.6: Farklı q_e değerlerinde PVI adsorplanmış sepiyolitın zeta potansiyelindeki değişim

NaCl Konsantrasyonu (molL^{-1})	pH	t ($^{\circ}\text{C}$)	q_e (mgg^{-1})	Zeta potansiyeli (mV)
0,001	8,5	25	5,95	-22,2
			17,58333	-19,3
			25,41667	-17,4
			39,16667	-16,8
			45,75	-15,5
			58,16667	-15,5
			68,75	-13,6
			75,41667	-12,5
			86,66667	-12,2
			93,83333	-10,2
			95,16667	-8,2
			95,38333	-9,5



Şekil 3.6: pH 8.50'da adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi

3.2.6. Adsorpsiyon izotermi

PVI-sepiyolit adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verileri analiz etmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi seçildi.

3.2.6.1. Freundlich izotermi

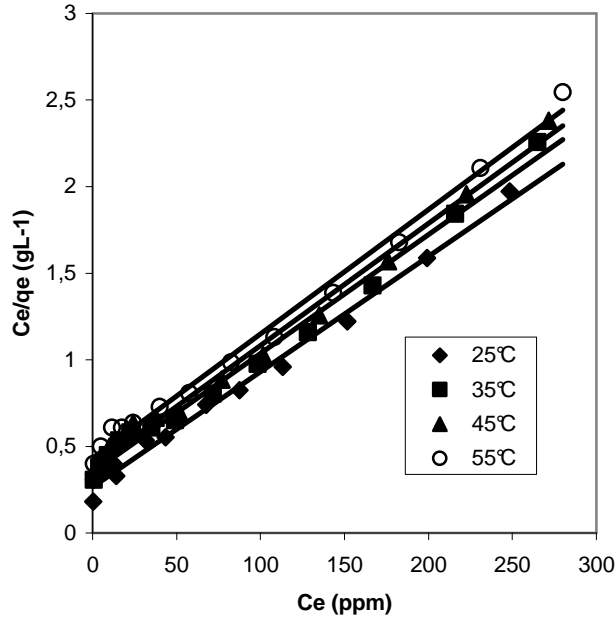
Freundlich izotermi kullanılarak sepiyolit yüzeyinde PVI adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri Tablo 3.7’de verilmiştir. Tablo 3.7’de görüldüğü gibi hesaplanmış R^2 değerleri 0,96-0,98 aralığında değişmektedir.

Tablo 3.7 : Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

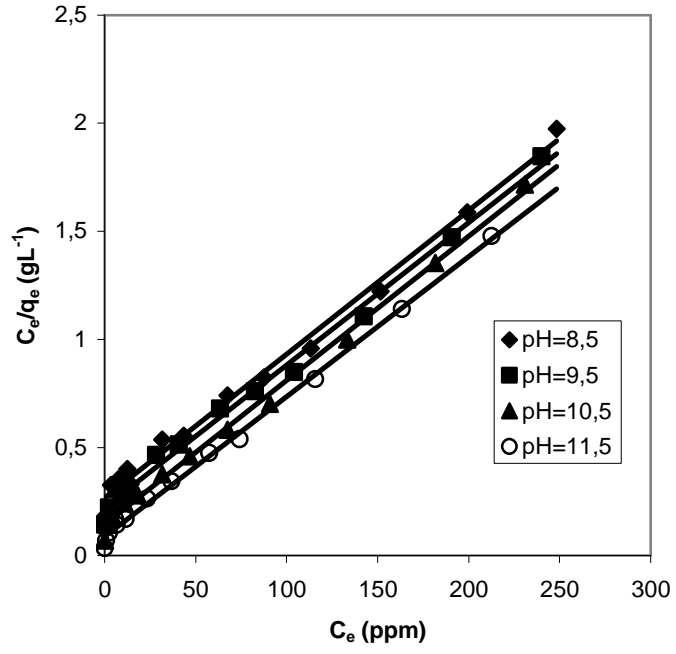
Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			R_L
			Q_m (mgg ⁻¹)	$K \times 10^2$ (Lmg ⁻¹)	R^2	n	K_F	R^2	
25	0	8,5	149,25	2,52	0,9920	1,56	5,49	0,9646	0,9896-0,1378
25	0,001	8,5	156,25	1,76	0,9927	1,46	4,05	0,9709	0,9884-0,1832
25	0,01	8,5	147,06	1,67	0,9918	1,47	3,59	0,9671	0,9876-0,1819
25	0,1	8,5	135,13	1,60	0,9904	1,45	3,23	0,9629	0,9868-0,1794
25	0	9,5	151,20	2,97	0,9922	1,62	6,51	0,9667	0,9902-0,1230
25	0	10,5	149,25	4,66	0,9943	1,75	9,28	0,9625	0,9923-0,0850
25	0	11,5	153,85	7,42	0,9965	1,65	12,75	0,9888	0,9938-0,0596
35	0	8,5	144,93	1,97	0,9912	1,48	4,12	0,9637	0,9870-0,1607
45	0	8,5	142,86	1,85	0,9921	1,47	3,84	0,9618	0,9863-0,1659
55	0	8,5	138,89	1,66	0,9916	1,45	3,38	0,9631	0,9863-0,1770

3.2.6.2. Langmuir izotermi

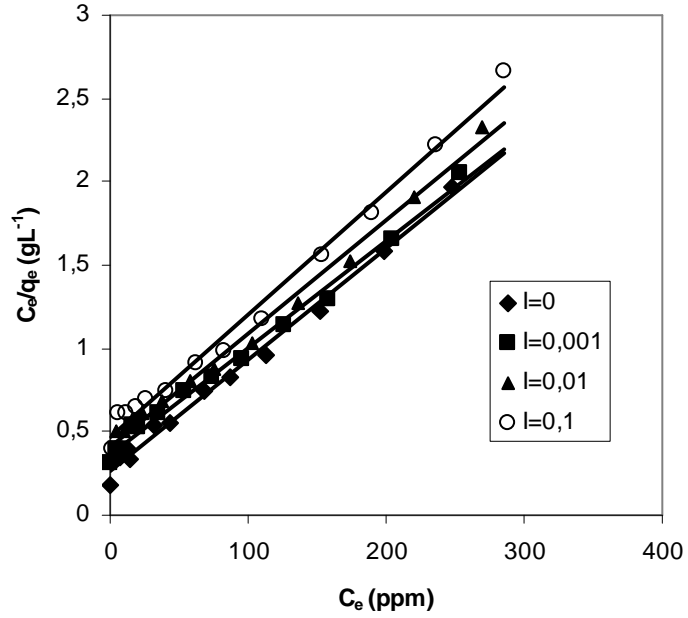
Adsorpsiyon izoterm verileri, deneysel adsorpsiyon sonuçlarının (1.10) eşitliğinde kullanılmasıyla elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.7’de verilmiştir. Veriler, en küçük kareler metodundan hesaplanmış ve ilgili korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) aynı tabloda verilmiştir. Tablo 3.7’den görüldüğü gibi, R^2 değerlerinin tümünün daha yüksek olması nedeniyle Langmuir İzotermi’nin, adsorpsiyon prosesini en iyi temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Şekil 3.1-3.4’deki verilerin Langmuir izotermine ait (1.10) eşitliğinde kullanılmasıyla elde edilen doğrular Şekil 3.7-3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.7: Şekil 3.1’deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.8: Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.9: Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi

3.2.7. PVI' nin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyon kinetiği

3.2.7.1. Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

PVI' nin sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği çözeltilerin doğal pH'sı olan pH 8.50 de, 25°C sıcaklıkta ve 250 ppm'lik çözelti serisi için incelendi. Eşitlik (1.11) kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8'de t: zaman (dakika); q_t : herhangi bir t zamanındaki adsorplanan miktar (mgg^{-1}) ve q_e : denge anındaki adsorplanan miktardır. (mgg^{-1})

Tablo. 3.8: Sepiyolit üzerinde PVI adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebe kinetik parametreler

t	q_t	q_e	$\ln(q_e - q_t)$	R^2
5	19,114	91,25	4,278553	0,9818
10	28,089	91,25	4,145687	
15	32,195	91,25	4,078469	
30	43,247	91,25	3,871264	
45	53,036	91,25	3,643202	
60	59,522	91,25	3,4572	
90	68,821	91,25	3,110355	
120	73,385	91,25	2,882843	
180	79,948	91,25	2,42498	
240	81,841	91,25	2,241667	
300	84,529	91,25	1,905237	
480	89,214	91,25	0,710987	
600	90,565	91,25	-0,37834	

Tabloda görülen değerler kullanılarak reaksiyon için yalancı birinci mertebe kinetik hesaplamaları yapıldı, fakat reaksiyonun bu yaklaşıma uymadığı görüldü.

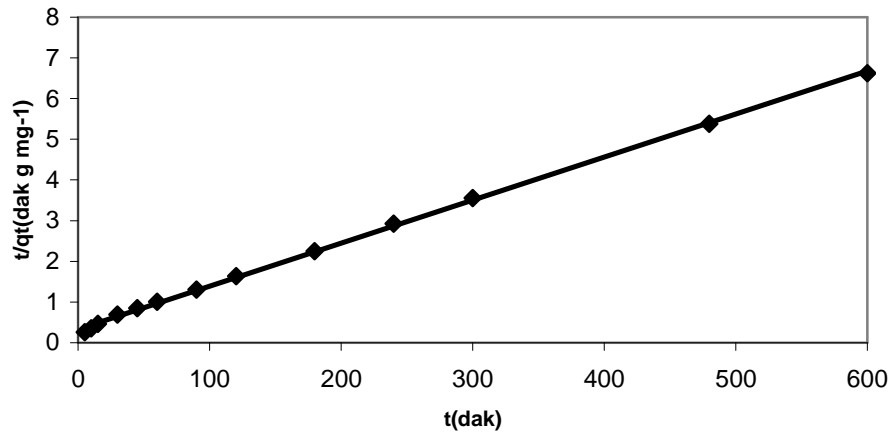
3.2.7.2. Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

PVI' nın sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği çözeltilerin doğal pH'sı olan pH 8.50 de, 25°C sıcaklıkta ve 250 ppm'lik çözelti serisi için incelendi. Eşitlik (1.12) kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 3.9'da verilmiştir. Tablo 3.9'da t: zaman (dakika); q_t : herhangi bir t zamanındaki adsorplanan miktardır (mg g^{-1}).

Tablo. 3.9: Sepiyolit üzerinde PVI adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik parametreler

t	q_t	t/q_t	R^2
5	19,114	0,261588	0,9992
10	28,089	0,356011	
15	32,195	0,465911	
30	43,247	0,69369	
45	53,036	0,84848	
60	59,522	1,008031	
90	68,821	1,30774	
120	73,385	1,635212	
180	79,948	2,251463	
240	81,841	2,932515	
300	84,529	3,549078	
480	89,214	5,380321	
600	90,565	6,625076	

Kinetik verilerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en büyük R^2 değerinin yalancı ikinci mertebe kinetik için olduğu görülmektedir. Şekil 3.10 Sepiyolit üzerine PVI adsorpsiyonu için çizilen yalancı ikinci mertebe kinetik grafiğini göstermektedir.



Şekil 3.10: Sepiyolit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetik grafiği

Sepiyolit üzerine PVI adsorpsiyon işlemi Şekil 3.10'dan görüleceği gibi yalancı ikinci mertebe kinetik izlemektedir.

3.2.7.3. İntra-partikül difüzyon modeli

PVI' nın sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği çözeltilerin doğal pH'sı olan pH 8.50 de, 25°C sıcaklıkta ve 250 ppm'lik çözelti serisi için incelendi. Eşitlik (1.13) kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo. 3.10: Sepiyolit üzerinde PVI adsorpsiyonu için intra-partikül difüzyon kinetik parametreleri

t	q _t	t ^{1/2}	R ²
5	19,114	2,236068	0,8467
10	28,089	3,162278	
15	32,195	3,872983	
30	43,247	5,477226	
45	53,036	6,708204	
60	59,522	7,745967	
90	68,821	9,486833	
120	73,385	10,95445	
180	79,948	13,41641	
240	81,841	15,49193	
300	84,529	17,32051	
480	89,214	21,9089	
600	90,565	24,4949	

3.3. PVI'nın Bentonit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, iyon şiddeti etkileri incelendi ve aşağıdaki deneysel veriler bulundu.

3.3.1. Sıcaklığın etkisi

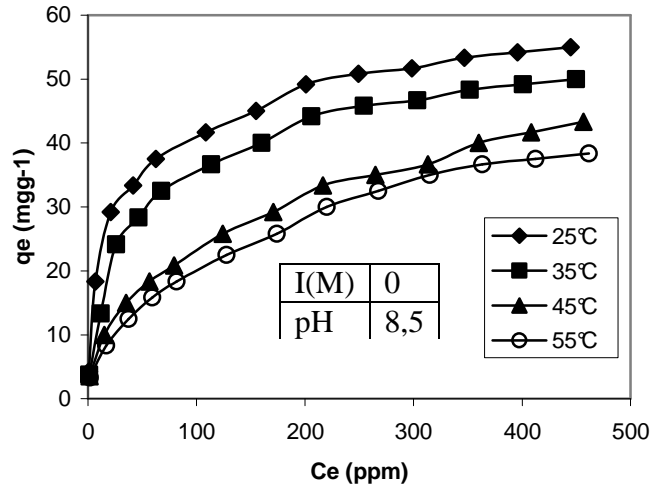
Bentonit yüzeyine sulu çözeltilerden PVI'nın adsorpsiyonu çözeltinin doğal pH'sında 25, 35, 45 ve 55 °C'de incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.11'de verilerek Şekil 3.11'de grafik edildi. Sıcaklığın artması ile sulu çözeltilerden bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.

Tablo 3.11: Bentonit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH:8.5, I: 0 mol/L)

C_0 (ppm)	t (°C)	C_e (ppm)	q_e (mgg ⁻¹)	C_0/q_e (gL ⁻¹)
5	25	0,75	4,25	0,17
25		6,67	18,33	0,36
50		20,83	29,17	0,71
75		41,67	33,33	1,25
100		62,50	37,50	1,67
150		108,33	41,67	2,60
200		155,00	45,00	3,44
250		200,83	49,17	4,08
300		249,17	50,83	4,90
350		298,33	51,67	5,77
400		346,67	53,33	6,50
450		395,83	54,17	7,31
500		445,00	55,00	8,09

Tablo 3.11(devamı): Bentonit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH:8.5, I: 0 mol/L)

5	35	1,25	3,75	0,33
25		11,67	13,33	0,88
50		25,83	24,17	1,07
75		46,67	28,33	1,65
100		67,50	32,50	2,08
150		113,33	36,67	3,09
200		160,00	40,00	4,00
250		205,83	44,17	4,66
300		254,17	45,83	5,55
350		303,33	46,67	6,50
400		351,67	48,33	7,28
450		400,83	49,17	8,15
500		450,00	50,00	9,00
5	45	1,50	3,50	0,43
25		15,00	10,00	1,50
50		35,00	15,00	2,33
75		56,67	18,33	2,79
100		79,17	20,83	3,20
150		124,17	25,83	4,01
200		170,83	29,17	4,86
250		216,67	33,33	5,95
300		265,00	35,00	7,07
350		313,33	36,67	8,15
400		360,00	40,00	9,00
450		408,33	41,67	9,80
500		456,67	43,33	10,94
5	55	1,67	3,33	0,50
25		16,67	8,33	2,00
50		37,50	12,50	2,35
75		59,17	15,83	3,14
100		81,67	18,33	3,45
150		127,50	22,50	4,87
200		174,17	25,83	5,74
250		220,00	30,00	6,83
300		267,50	32,50	8,03
350		315,00	35,00	9,00
400		363,33	36,67	9,91
450		412,50	37,50	11,00
500		461,67	38,33	12,04



Şekil 3.11 Bentonit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.3.2. pH'nin etkisi

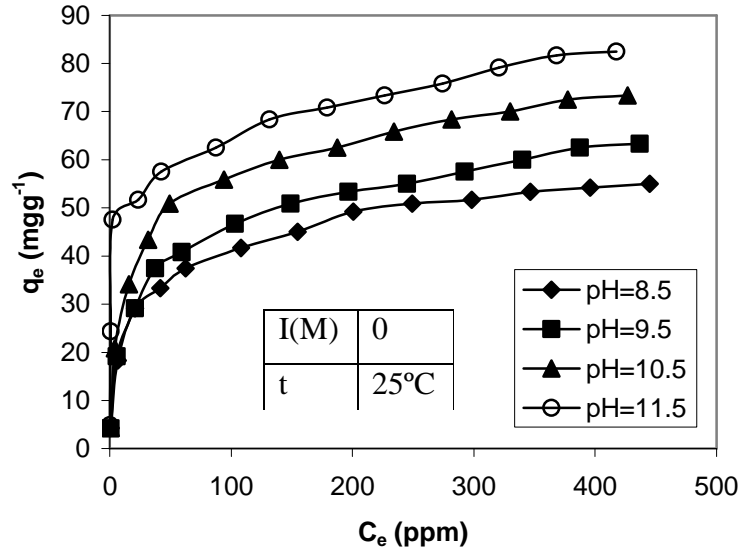
Bentonit yüzeyine sulu çözeltilerden PVI'nin adsorpsiyonu 25°C ve pH 8,5-11,5 aralığında değişen çeşitli başlangıç PVI konsantrasyonlarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.12'de verilerek Şekil 3.12'de grafik edildi. Şekil 3.12'den görüldüğü gibi çözeltilerin artan başlangıç pH değerleri ile bentonit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.12: Bentonit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L, t:25°C)

C ₀ (ppm)	pH	C _e (ppm)	q _e (mgg ⁻¹)	C _e /q _e (gL ⁻¹)
5	8,5	0,75	4,25	0,17
25		6,67	18,33	0,36
50		20,83	29,17	0,71
75		41,67	33,33	1,25
100		62,50	37,50	1,67
150		108,33	41,67	2,60
200		155,00	45,00	3,44
250		200,83	49,17	4,08
300		249,17	50,83	4,90
350		298,33	51,67	5,77
400		346,67	53,33	6,50
450		395,83	54,17	7,31
500		445,00	55,00	8,09

Tablo 3.12 Bentonit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L, t:25°C) devamı

5	9,5	0,83	4,17	0,20
25		5,83	19,17	0,30
50		20,83	29,17	0,71
75		37,50	37,50	1,00
100		59,17	40,83	1,45
150		103,33	46,67	2,21
200		149,17	50,83	2,93
250		196,67	53,33	3,69
300		245,00	55,00	4,45
350		292,50	57,50	5,09
400		340,00	60,00	5,67
450		387,50	62,50	6,20
500		436,67	63,33	6,90
5		10,5	0,75	4,25
25	4,17		20,83	0,20
50	15,83		34,17	0,47
75	31,67		43,33	0,73
100	49,17		50,83	0,97
150	94,17		55,83	1,70
200	140,00		60,00	2,33
250	187,50		62,50	3,00
300	234,17		65,83	3,56
350	281,67		68,33	4,12
400	330,00		70,00	4,71
450	377,50		72,50	5,21
500	426,67		73,33	5,82
5	11,5		0,17	4,83
25		0,67	24,33	0,03
50		2,50	47,50	0,05
75		23,33	51,67	0,45
100		42,50	57,50	0,74
150		87,50	62,50	1,40
200		131,67	68,33	1,93
250		179,17	70,83	2,53
300		226,67	73,33	3,09
350		274,17	75,83	3,62
400		320,83	79,17	4,05
450		368,33	81,67	4,51
500		417,50	82,50	5,06



Şekil 3.12 Bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.3.3. İyon şiddetinin etkisi

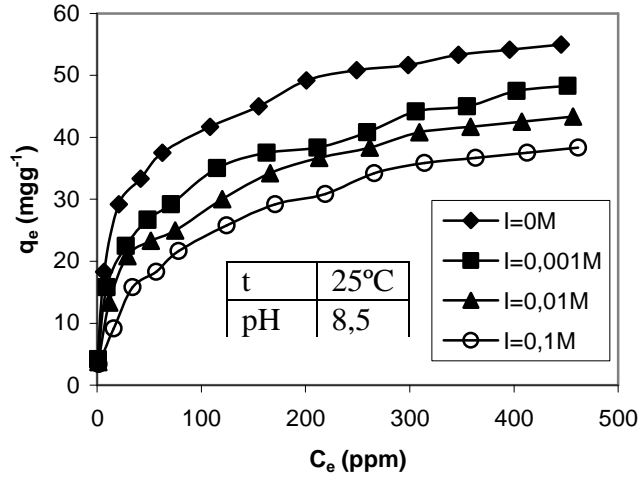
Sulu çözeltilerden bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 25°C ve çözeltinin doğal pH'sında incelendi. Deneyleerde NaCl'nin konsantrasyonu 1×10^{-3} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-1} mol/L olarak alındı. Tablo 3.13, bentonit yüzeyinde sulu çözeltilerden PVI'nın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisine ait deneysel verileri göstermektedir. Şekil 3.13'den görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile bentonit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonununun azaldığı bulundu.

Tablo 3.13: Bentonit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:8.5, t:25°C)

C_0 (ppm)	[I](mol/L)	C_e (ppm)	q_e (mgg ⁻¹)	C_e/q_e (gL ⁻¹)	
5	0	0,75	4,25	0,18	
25		6,67	18,33	0,36	
50		20,83	29,17	0,71	
75		41,67	33,33	1,25	
100		62,50	37,50	1,67	
150		108,33	41,67	2,60	
200		155,00	45,00	3,44	
250		200,83	49,17	4,08	
300		249,17	50,83	4,90	
350		298,33	51,67	5,78	
400		346,67	53,33	6,50	
450		395,83	54,17	7,31	
500		445,00	55,00	8,09	
5		0,001	0,83	4,17	0,20
25			9,17	15,83	0,58
50	27,50		22,50	1,22	
75	48,33		26,67	1,81	
100	70,83		29,17	2,43	
150	115,00		35,00	3,29	
200	162,50		37,50	4,33	
250	211,67		38,33	5,52	
300	259,17		40,83	6,35	
350	305,83		44,17	6,92	
400	355,00		45,00	7,89	
450	402,50		47,50	8,47	
500	451,67		48,33	9,34	

Tablo 3.13 (devamı): Bentonit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:8.5, t:25°C)

5	0,01	1,25	3,75	0,33	
25		11,67	13,33	0,88	
50		29,17	20,83	1,40	
75		51,67	23,33	2,22	
100		75,00	25,00	3,00	
150		120,00	30,00	4,00	
200		165,83	34,17	4,85	
250		213,33	36,67	5,82	
300		261,67	38,33	6,83	
350		309,17	40,83	7,57	
400		358,33	41,67	8,60	
450		407,50	42,50	9,59	
500		456,67	43,33	10,54	
5		0,1	1,58	3,42	0,46
25			15,83	9,17	1,73
50	34,17		15,83	2,16	
75	56,67		18,33	3,09	
100	78,33		21,67	3,62	
150	124,17		25,83	4,81	
200	170,83		29,17	5,86	
250	219,17		30,83	7,11	
300	265,83		34,17	7,78	
350	314,17		35,83	8,77	
400	363,33		36,67	9,91	
450	412,50		37,50	11,00	
500	461,67		38,33	12,04	



Şekil 3.13: Bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.3.4. Zamanın etkisi

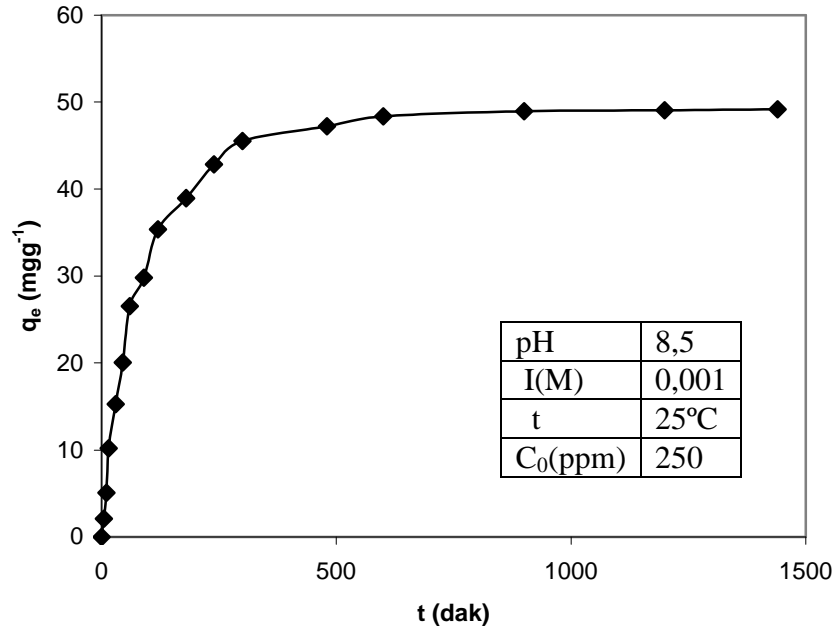
Sulu çözeltilerden bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna zamanın etkisi 250 ppm derişimli PVI çözeltisi için 25°C'de ve çözeltinin doğal pH'ında incelendi. Deneysel verilerde NaCl'nin konsantrasyonu $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ olarak alındı. Tablo 3.14, bentonit yüzeyinde sulu çözeltilerden PVI'nın adsorpsiyonuna zamanın etkisine ait deneysel verileri göstermektedir. Şekil 3.14'den görüldüğü gibi zaman arttıkça bentonit yüzeyinde PVI'nın adsorpsiyonu artmakta 8 saat sonra ise hemen hemen sabit kalmaktadır.

Tablo 3.14: PVI'nın bentonit yüzeyine adsorpsiyonuna zamanın etkisi

t	q_e (mgg ⁻¹)
0	0
5	2,114
10	5,089
15	10,195
30	15,247
45	20,036
60	26,522
90	29,821

Tablo 3.14(devamı) : PVI'nın bentonit yüzeyine adsorpsiyonuna zamanın etkisi

120	35,385
180	38,948
240	42,841
300	45,529
480	47,214
600	48,365
900	48,945
1200	49,065
1440	49,167



Şekil 3.14 : PVI'nın bentonit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

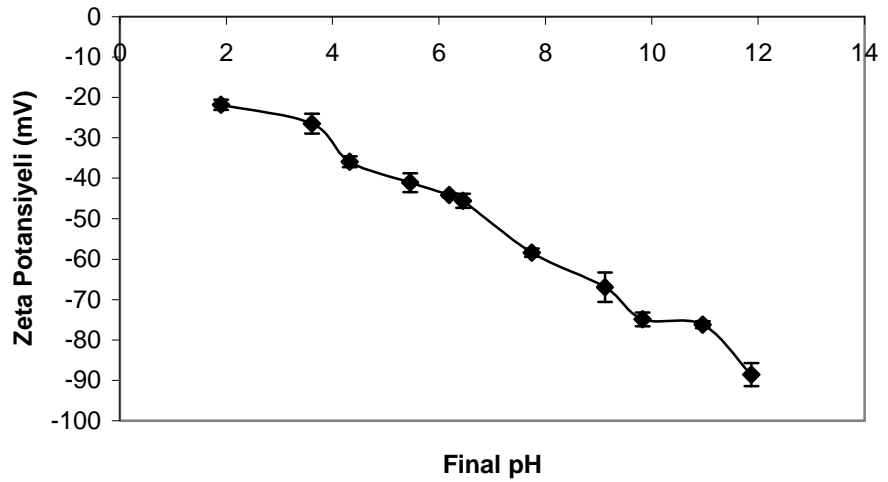
3.3.5. Elektrokinetik özellikler

3.3.5.1. PVI adsorplanmış bentonitin zeta potansiyeli üzerine pH etkisi

25 °C ‘ de bentonit süspansiyonlarının zeta potansiyeline pH’ nın etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 3.15’de verilerek Şekil 3.15’de grafik edildi. Şekil 3.15’den görüldüğü gibi bentonit için pH_{IEP} bulunmamaktadır. Artan pH ile birlikte bentonitin zeta potansiyeli artmakta yani bentonitin yüzeyi daha negatif olmaktadır.

Tablo 3.15: PVI Adsorplanmış Bentonitin Zeta Potansiyeli Üzerine pH Etkisi

pH	Zeta Potansiyeli(mV)
1,9	-21,8
3,61	-26,5
4,32	-35,9
5,46	-41,1
6,19	-44,2
6,45	-45,6
7,74	-58,4
9,12	-66,9
9,83	-74,9
10,96	-76,2
11,87	-88,6



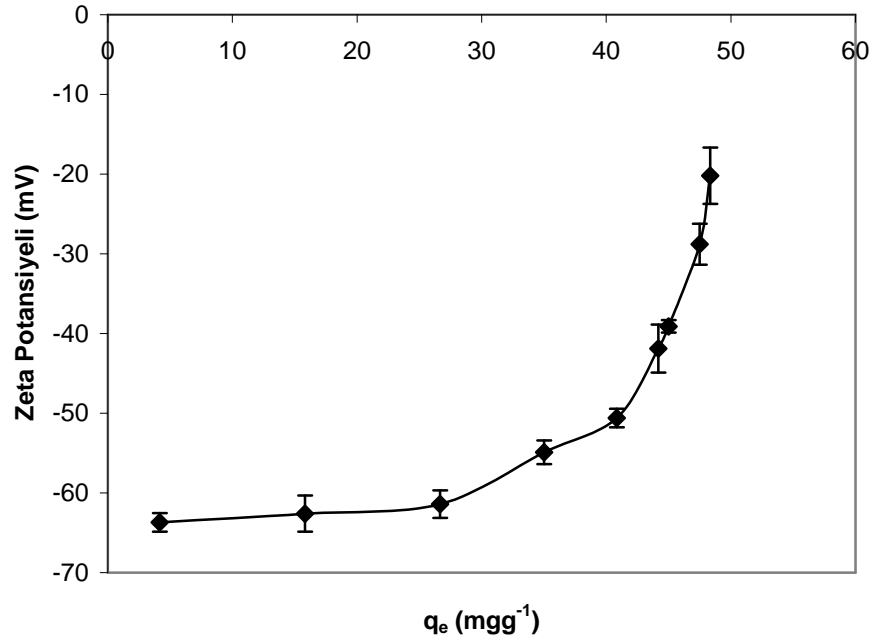
Şekil 3.15: Sepiyolitin zeta potansiyeli üzerine pH’ nın etkisi

3.3.5.2. PVI yüklü bentonitin zeta potansiyeli

pH 8,50'de adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişiminin deneysel verileri Tablo 3.16'da verilerek Şekil 3.16'da gösterilmiştir.

Tablo 3.16: Farklı q_e değerlerinde PVI adsorplanmış sepiyolit'in zeta potansiyelindeki değişim

NaCl Konsantrasyonu (molL^{-1})	pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	q_e (mgg^{-1})	Zeta potansiyeli (mV)
0,001	8,5	25	4,166667	-63,7
			15,833333	-62,6
			26,666667	-61,4
			35	-54,9
			40,833333	-50,6
			44,166667	-41,9
			45	-39,1
			47,5	-28,8
			48,333333	-20,2



Şekil 3.16: pH 8.50'da adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi

Şekil 3.16’ da görüldüğü gibi bentonit yüzeyine adsorplanan PVI konsantrasyonu arttıkça kilin zeta potansiyelinin azaldığı görülmektedir. Kil yüzeyinin negatifliği azalmaktadır.

3.3.6. Adsorpsiyon izotermi

PVI-bentonit adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verileri analiz etmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi seçildi. Eşitlik (1.2 ve 1.10) kullanılarak hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3.17 Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

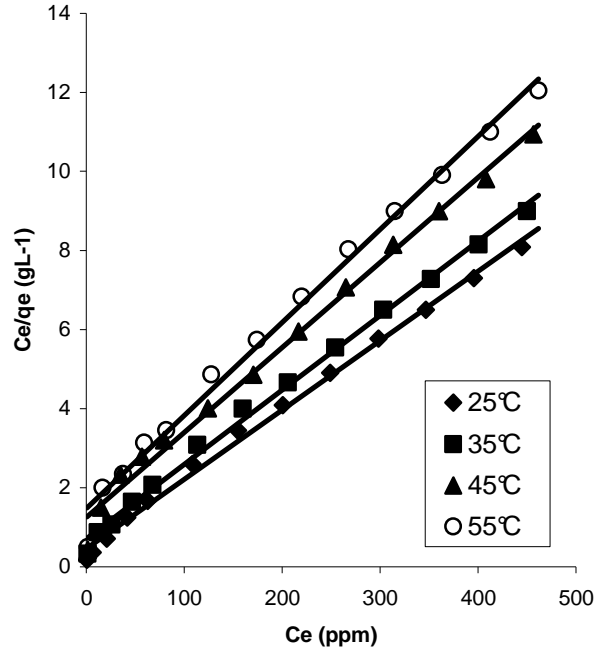
Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			R _L
			q _m (mgg ⁻¹)	Kx10 ² (Lmg ⁻¹)	R ²	n	K _F	R ²	
25	0	8,5	56,82	3,85	0,996	2,77	7,21	0,9220	0,9719-0,0551
25	0,001	8,5	50,25	2,56	0,987	2,76	5,79	0,9648	0,9791-0,0796
25	0,01	8,5	46,29	2,24	0,990	2,54	4,42	0,9673	0,9728-0,0890
25	0,1	8,5	42,55	1,60	0,988	2,32	3,04	0,9883	0,9753-0,1192
25	0	9,5	65,36	3,37	0,993	2,61	7,21	0,9178	0,9727-0,0636
25	0	10,5	75,19	4,24	0,995	2,60	8,70	0,8886	0,9692-0,0524
25	0	11,5	82,64	6,82	0,993	3,72	18,47	0,974	0,9888-0,0339
35	0	8,5	53,19	2,64	0,996	2,39	4,65	0,9477	0,9680-0,0776
45	0	8,5	46,51	1,72	0,991	2,28	3,04	0,9988	0,8748-0,1129
55	0	8,5	42,55	1,59	0,990	2,22	2,52	0,9974	0,9742-0,1199

3.3.6.1. Freundlich izotermi

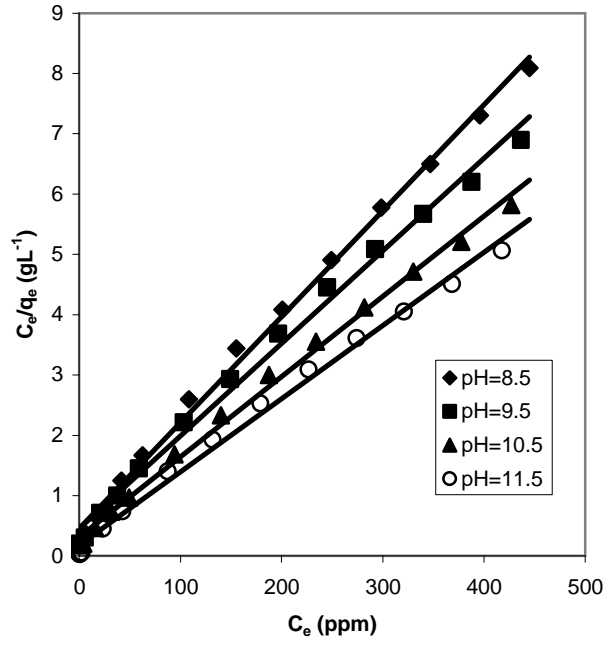
Tablo 3.17’de görüldüğü gibi bentonit yüzeyinde PVI adsorpsiyonu için hesaplanmış R² değerleri 0,79-0,99 aralığında değişmektedir.

3.3.6.2. Langmuir izotermi

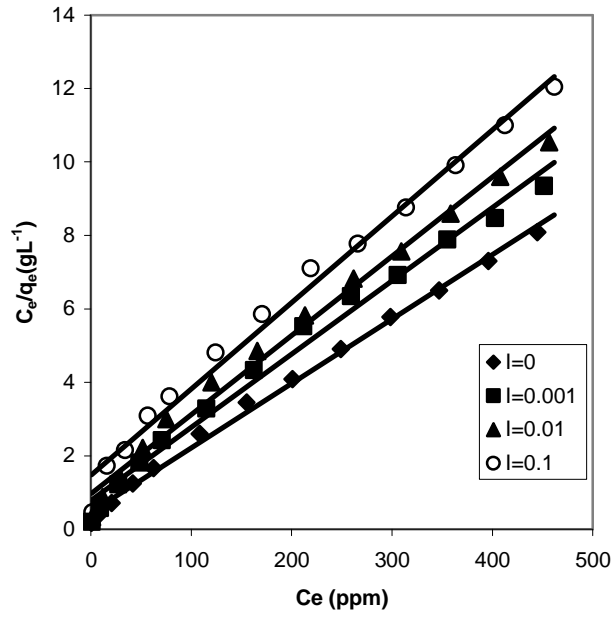
Adsorpsiyon izoterm verileri, deneysel adsorpsiyon sonuçlarının (1.10) eşitliğinde kullanılmasıyla elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.17’de verilmiştir. Veriler, en küçük kareler metodundan hesaplanmış ve ilgili korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) aynı tabloda verilmiştir. Tablo 3.17’den görüldüğü gibi, R^2 değerlerinin tümünün daha yüksek olması nedeniyle Langmuir İzotermi’nin, adsorpsiyon prosesini en iyi temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Şekil 3.11-3.13’deki verilerin Langmuir izotermine ait (1.10) eşitliğinde kullanılmasıyla elde edilen doğrular Şekil 3.17-3.19’da verilmiştir.



Şekil 3.17: Şekil 3.11’deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.18: Şekil 3.12'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.19: Şekil 3.13'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi

3.3.6. PVI' nın bentonit yüzeyinde adsorpsiyon kinetiği

3.3.7.1. Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

PVI' nın bentonit yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği çözeltilerin doğal pH'sı olan pH 8,50 de, 25°C sıcaklıkta ve 250 ppm'lik çözelti serisi için incelendi. Eşitlik (1.11) kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 3.18'de verilmiştir. Tablo 3.18'de t: zaman (dakika); q_t : herhangi bir t zamanındaki adsorplanan miktar (mgg^{-1}) ve q_e : denge anındaki adsorplanan miktardır. (mgg^{-1})

Tablo 3.18: Bentonit yüzeyine PVI adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebe kinetik parametreler

t	q_t	q_e	$\ln(q_e - q_t)$	R^2
5	4,985	49,1667	3,788311	0,9754
10	7,889	49,1667	3,720322	
15	10,195	49,1667	3,662836	
30	18,247	49,1667	3,431394	
45	22,036	49,1667	3,300666	
60	26,522	49,1667	3,119926	
90	31,821	49,1667	2,853345	
120	35,385	49,1667	2,623342	
180	40,948	49,1667	2,106412	
240	42,841	49,1667	1,844621	
300	45,529	49,1667	1,291352	
480	47,214	49,1667	0,669213	
600	48,365	49,1667	-0,22102	

Tabloda görülen değerler kullanılarak reaksiyon için yalancı birinci mertebe kinetik hesaplamaları yapıldı, fakat reaksiyonun bu yaklaşıma uymadığı görüldü.

3.3.7.2. Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

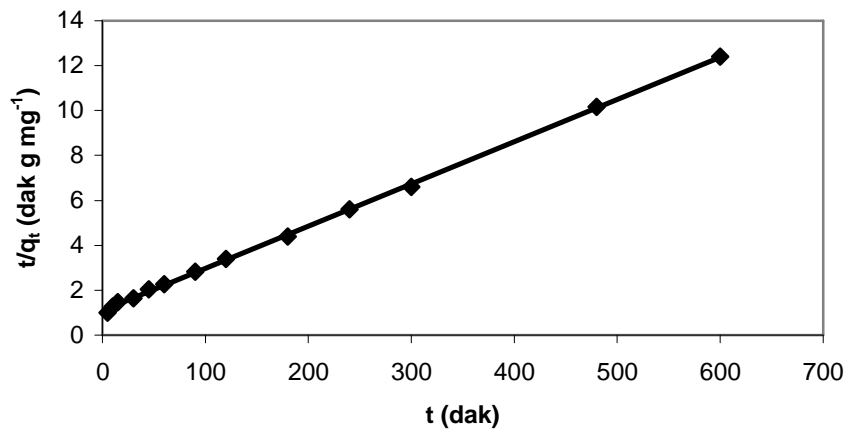
PVI' nın sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği çözeltilerin doğal pH'sı olan pH 8,50 de, 25°C sıcaklıkta ve 250 ppm'lik çözelti serisi için incelendi. Eşitlik (1.12) kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 3.19'da verilmiştir.

Tablo 3.19’da t: zaman (dakika); q_t : herhangi bir t zamanındaki adsorplanan miktardır (mg g^{-1}).

Tablo. 3.19 Bentonit üzerinde PVI adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertbe kinetik parametreler

t	q_t	t/q_t	R^2
5	5,00	1,00	0,9994
10	7,89	1,27	
15	10,20	1,47	
30	18,25	1,64	
45	22,04	2,04	
60	26,52	2,26	
90	31,82	2,83	
120	35,39	3,39	
180	40,95	4,40	
240	42,84	5,60	
300	45,53	6,59	
480	47,21	10,17	
600	48,37	12,41	

Kinetik verilerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en büyük R^2 değerinin yalancı ikinci mertbe kinetik için olduğu görülmektedir. Şekil 3.20 bentonit üzerine PVI adsorpsiyonu için çizilen yalancı ikinci mertbe kinetik grafiğini göstermektedir.



Şekil 3.20: Bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonu için ikinci mertbe kinetik grafiği

Bentonit üzerine PVI adsorpsiyon işlemi Şekil 3.20'den görüleceği gibi yalancı ikinci mertebe kinetik izlemektedir.

3.3.7.3. İntra-partikül difüzyon modeli

PVI' nın bentonit yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği çözeltilerin doğal pH'sı olan pH 8,50 de, 25°C sıcaklıkta ve 250 ppm'lik çözelti serisi için incelendi. Eşitlik (1.13) kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 3.20'de verilmiştir.

Tablo. 3.20: Bentonit üzerinde PVI adsorpsiyonu için intra-partikül difüzyon kinetik parametreleri

t	q _t	t ^{1/2}	R ²
5	4,985	2,236068	0,8817
10	7,889	3,162278	
15	10,195	3,872983	
30	18,247	5,477226	
45	22,036	6,708204	
60	26,522	7,745967	
90	31,821	9,486833	
120	35,385	10,95445	
180	40,948	13,41641	
240	42,841	15,49193	
300	45,529	17,32051	
480	47,214	21,9089	
600	48,365	24,4949	

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. PVI'nın Sepiyolit ve Bentonit Yüzeyine Adsorpsiyonu

4.1.1. PVI'nın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, iyon şiddeti etkileri ve adsorpsiyon kinetiği incelendi ve aşağıdaki sonuçlar bulundu.

4.1.1.1. Sıcaklığın etkisi

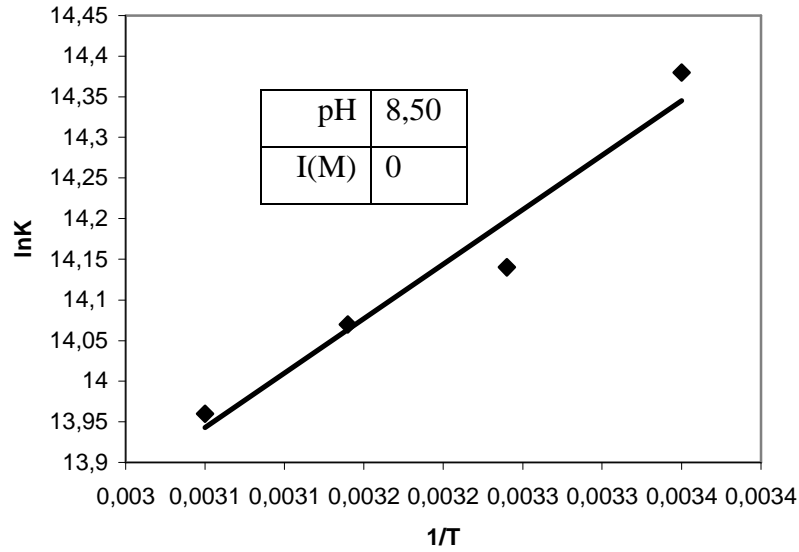
Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi yalnızca adsorpsiyonun büyüklüğü ve hızını etkilemesinden dolayı değil, aynı zamanda kil ve polimer arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sağlaması nedeniyle de çok önemlidir. Ayrıca, adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı değişimi, adsorpsiyon işlemi için entalpi değişimi hakkında bilgi vermektedir. Bu amaçla, PVI'nın sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 55°C' lerde izoterm serilerinin elde edilmesiyle incelendi ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 3.1' de grafik edildi. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi PVI'nın sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyonu sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Bu sonuç farklı çözeltilerden pek çok organik maddenin adsorpsiyonu için de geçerlidir. Bu durumun nedenleri şöyle açıklanabilir: Sepiyolit ve PVI arasındaki etkileşim fiziksel bir etkileşimdir ve adsorpsiyon prosesi ekzotermik bir süreçtir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun azalma eğilimi, esas olarak sepiyolit'in aktif noktaları ve PVI molekülleri arasındaki etkileşimin zayıflamasından kaynaklanıyor olabilir [45].

Farklı sıcaklıklarda verilen izoterm verileri Langmuir eşitliğine uymaktadır. Langmuir sabiti K, adsorpsiyon işlemine eşlik eden serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanması için kullanılabilir. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = - \left(\frac{\partial \ln C_e}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (4.2)$$

$\ln K$ ' ya karşı $1/T$ grafiği düz bir doğru vermelidir. Şekil 4.1 tipik bir izoster gösterir ve hemen hemen lineer bir ilişki ortaya koyar. Şekil 4.1'deki doğrunun eğiminden sepiyolit için hesaplanan ΔH^0 , $-11,14 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değer adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu ve aynı zamanda adsorpsiyonun zayıf çekim kuvvetlerini içeren fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1: Sepiyolit yüzeyine PVI adsorpsiyonu için $\ln K$ ' ya karşı $1/T$ grafiği

Adsorpsiyon işleminin entropi değişimi (ΔS^0), Şekil 4.1'deki doğrunun kesim noktasından, 25°C serbest enerji değişimi (ΔG^0) ise aşağıdaki eşitlikten bulunabilir:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.3)$$

Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerji değişimi genellikle 0-(-20) kJmol⁻¹ aralığındadır. Halbuki kimyasal adsorpsiyon için bu aralık (-80)-400 kJmol⁻¹ dır[46]. Çalışmamızda 25°C’de ΔG^0 değeri -35,57 kJmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔG^0 değeri PVI adsorpsiyonunun kendiliğinden olan bir işlem olduğunu gösterir. Bu değer fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen aralıkların arasındadır. Bu sonuç, fiziksel adsorpsiyonun kimyasal bir etki tarafından güçlendirildiğini göstermektedir[47].

ΔS^0 81,94 Jmol⁻¹K⁻¹’dir. Yüzeylerdeki veya polar olmayan çözünen maddelerin çevresindeki suyun tekrar düzenlenmesi veya tekrar yönelmesi entropi için elverişsizdir. Böylece var olan su yapısı bozulur ve çevredeki su molekülleri yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olur. Sepiyolit yüzeyine PVI’in adsorpsiyonunun bir sonucu olarak PVI molekülleri çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS^0 ’nin pozitif değeri adsorpsiyon süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir [48,49].

4.1.1.2. pH’nın etkisi

pH, oksit yüzeylerine PVI adsorpsiyonu için önemli bir faktördür [50]. Hidroksilli metal oksitler özellikle, Fe, Al ve Mn içerenler, bu işlem için sıklıkla kullanılırlar. Çalışmada sepiyolit yüzeyine PVI’nın adsorpsiyonuna pH’nın etkisini inceleyebilmek için 8,50 ile 11,50 arasında değişen çeşitli başlangıç çözelti pH değerleri kullanıldı (Şekil 3.2). Şekil 3.2’den görüldüğü gibi artan pH ile sepiyolit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Sepiyolit pH 6,6’de bir p_{HIEP}’ye, pH 6,6-10,00 aralığında ise negatif zeta potansiyeli değerlerine sahiptir (Şekil 3.5). Adsorpsiyon, adsorplanan H⁺/OH⁻ miktarı tarafından belirlenebilen, oksitin elektrokinetik davranışına direkt bağlıdır. Şekil 3.2’den görüldüğü gibi pH 8,50 ve üzerinde adsorpsiyon artmıştır ve bu pH’larda polimer yüksüzdür. Düşük iyon şiddeti ve yüksek pH’larda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara göre, PVI ve sepiyolit arasında spesifik (elektrostatik olmayan) bir etkileşim olduğu söylenebilir. Bu etkileşim muhtemel

olarak H-bağlarıdır [51,52]. pH 8,50'de adsorpsiyon, adsorbe edilen polimer ve yeni gelen moleküller arasındaki elektrostatik itme etkileri (kinetik bariyer) sebebiyle düşüktür.

4.1.1.3. İyon şiddeti etkisi

Bu çalışmada sepiyolitın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi NaCl tuzu kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.3' de grafik edilmiştir. Şekil 3.3'den, 0,001, 0,01, 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasite değerleri (q_m) sırasıyla 123,33, 115,42 ve 107,08 mgg^{-1} olarak bulunmuştur.

Oksit yüzeyleri üzerine polielektrolit adsorpsiyonunda NaCl iki zıt etki oluşturur: (i) Yüklü gruplar arasındaki elektrostatik itmenin azalması sebebiyle tuz konsantrasyonunun artışı adsorpsiyonun artmasına sebep olur. (ii) polimer ve oksit yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimi azalttığı için adsorpsiyonu azaltır. Bizim çalışmamızda bu etki söz konusudur.

4.1.1.4. PVI adsorbe edilmiş sepiyolitın zeta potansiyeli

Şekil 3.6 , pH 8,50'de, adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelindeki değişimi gösterir. Zeta potansiyeli, çalışılan pH değerleri için adsorplanan PVI'nın artmasıyla artmaktadır. Sepiyolit, pH 8,50'de negatif yüklü bir yüzeye sahiptir. Aynı pH'da ise, çalışılan polimer yüksüzdür. Adsorplanan PVI miktarının artması kil yüzeyindeki aktif sitelerin polimer ile kaplanması sonucu kil yüzeyinin negatif yükünü azaltmaktadır.

4.1.1.5. Desorpsiyon deneyleri

Tablo 4.3' de PVI'nın sepiyolit yüzeyinden desorpsiyonuna ait sonuçlar verilmektedir. Tablo 4.3' den görüldüğü gibi PVI'nın desorpsiyonu oldukça azdır ($\leq 7,56$). Adsorpsiyon prosesinin yüksek derecede dönüşümsüz olması elektrostatik etkileşimlerin bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. Elektrostatik etkileşimlerin yanında, PVI'nın aromatik kısmı veya PVI'nın azot atomu üzerindeki elektron

çiftleri ve sepiyolit yüzeyinin hidroksil grupları arasında H-bağları da oluşabilir. Bu durum literatürde verilmiştir [52,53].

Tablo 4.1: Sepiyolit yüzeyinden PVI' nın Desorpsiyonu

pH	I (M)	Yüzeye adsorplanan PVI (q_e) (mg g^{-1})	Yüzeyden desorbe olan (PVI) (mg g^{-1})	Yüzeyden desorbe olan (PVI) (%)
8,50	0	89,6667	2,75	3,066913
9,50	0	78,1667	3,166667	4,051171
10,50	0	83,25	3,25	3,903904
11,50	0	88,6667	5,916667	6,67293
8,50	0,001	68,75	2,916667	4,242424
8,50	0,01	62	2,833333	4,569892
8,50	0,1	55,0833	4,166667	7,564301

4.1.1.6. Zamanın etkisi

Sepiyolit yüzeyine PVI adsorpsiyonu, 25°C'de, doğal pH'da (pH 8,50) ve 0,001M NaCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. PVI'nın başlangıç konsantrasyonu 250 ppm ve katı konsantrasyonu 5 g L⁻¹'dir. PVI'nın sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyonunun dengeye ulaşması için gerekli olan süre Şekil 3.10'dan yaklaşık olarak 10 saat bulundu. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için bu sürenin uzun olması, PVI' nın büyük molekül ağırlığının bir sonucu olabilir.

4.1.2. PVI'nın bentonit yüzeyine adsorpsiyonu

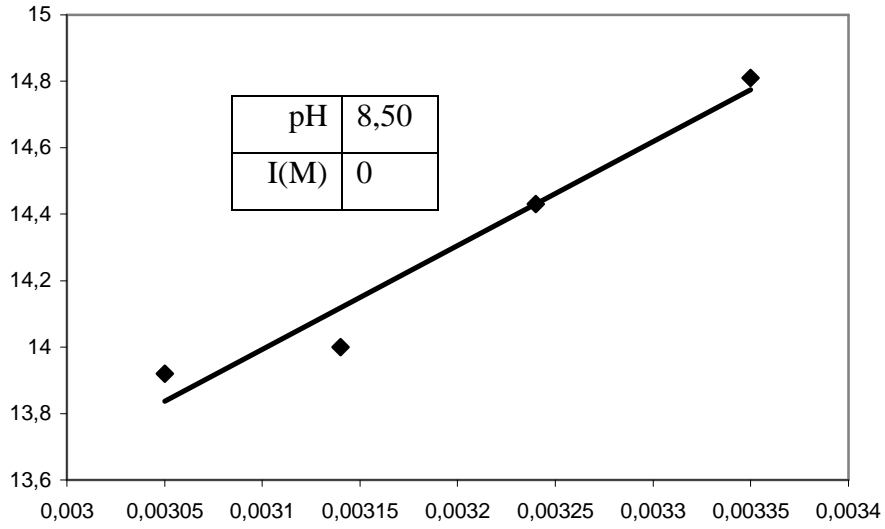
Sulu çözeltilerden bentonit yüzeyine PVI' nın adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, iyon şiddeti etkileri ve adsorpsiyon kinetiği incelendi ve aşağıdaki sonuçlar bulundu.

4.1.2.1. Sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi yalnızca adsorpsiyonun büyüklüğü ve hızını etkilemesinden dolayı değil, aynı zamanda kil ve polimer arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sağlaması nedeniyle de çok önemlidir. Ayrıca, adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı değişimi, adsorpsiyon işlemi için entalpi değişimi hakkında bilgi vermektedir. Bu amaçla, PVI'nın bentonit yüzeyindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 55°C'lerde izoterm serilerinin elde edilmesiyle incelendi ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 3.11'de grafik edildi. Şekil 3.11'den görüldüğü gibi PVI'nın bentonit yüzeyindeki adsorpsiyonu sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Bu sonuç farklı çözeltilerden pek çok organik maddenin adsorpsiyonu için de geçerlidir. Bu durumun nedenleri şöyle açıklanabilir: Bentonit ve PVI arasındaki etkileşim fiziksel bir etkileşimdir ve adsorpsiyon prosesi ekzotermik bir süreçtir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun azalma eğilimi, esas olarak bentonitin aktif noktaları ve PVI molekülleri arasındaki etkileşimin zayıflamasından kaynaklanıyor olabilir [45].

Farklı sıcaklıklarda verilen izoterm verileri Langmuir eşitliğine uymaktadır. Langmuir sabiti K, adsorpsiyon işlemine eşlik eden serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanması için kullanılabilir. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında (4.1 ve 4.2) eşitlikleri kullanılmıştır.

$\ln K$ 'ya karşı $1/T$ grafiği düz bir doğru vermelidir. Şekil 4.2 tipik bir izoster gösterir ve hemen hemen lineer bir ilişki ortaya koyar. Şekil 4.2'deki doğrunun eğiminden bentonit için hesaplanan ΔH° , $-25,97 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değer adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu ve aynı zamanda adsorpsiyonun zayıf çekim kuvvetlerini içeren fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2: Bentonit yüzeyine PVI adsorpsiyonu için $\ln K'$ ya karşı $1/T$ grafiği

Adsorpsiyon işleminin entropi değişimi (ΔS^0), Şekil 4.1'deki doğrunun kesim noktasından, 25°C serbest enerji değişimi (ΔG^0) ise (4.3) eşitliği kullanılarak bulunabilir:

Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerji değişimi genellikle $0-(-20)$ kJmol^{-1} aralığındadır. Halbuki kimyasal adsorpsiyon için bu aralık $(-80)-400$ kJmol^{-1} dür[47]. Çalışmamızda 25°C 'de ΔG^0 değeri $-36,65$ kJmol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔG^0 değeri PVI adsorpsiyonunun kendiliğinden olan bir işlem olduğunu gösterir. Bu değer fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen aralıkların arasındadır. Bu sonuç, fiziksel adsorpsiyonun kimyasal bir etki tarafından güçlendirildiğini göstermektedir[48].

ΔS^0 $35,83$ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Yüzeylerdeki veya polar olmayan çözünen maddelerin çevresindeki suyun tekrar düzenlenmesi veya tekrar yönelmesi entropi için elverişsizdir. Böylece var olan su yapısı bozulur ve çevredeki su molekülleri yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olur. Bentonit yüzeyine PVI'nın adsorpsiyonunun bir sonucu olarak PVI molekülleri çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve

böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS^0 'nin pozitif değeri adsorpsiyon süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir [48,49].

4.1.2.2. pH'nın etkisi

Şekil 3.12, bentonit yüzeyine PVI' nin adsorpsiyon kapasitesine etkisi pH'nın etkisini göstermektedir. Şekil 3.15' den görüldüğü gibi, bentonit izoelektrik noktaya sahip değildir ve çalışılan tüm pH değerlerinde negatif bir zeta potansiyel değeri gösterir.

Bu durum aşağıdaki eşitliklerle açıklanabilir [54,55]:



ve izoelektrik noktada,

$$[-\text{SOH}_2^+] = [-\text{SO}^-] \quad (4.6)$$

pH_{IEP} ayrıca bu noktada şunu gösterir ki, yüzeyde yük yoktur, bu da, toplam pozitif yükü toplam negatif yük dengede demektir (Eşitlik 4.6). Bentonit örneklerinin yüzey yükünden sorumlu olan reaksiyon temelde Eşitlik 4.5'deki reaksiyondur.

Bentonitin çalışılan bütün pH değerlerinde negatif yüklü olmasına rağmen bentonit yüzeyine PVI molekülleri adsorplandığında, bu PVI adsorplamış bentonit örnekleri farklı pH'lardaki zeta potansiyeli değerlerinde bir yük değişimi (negatiften daha az negatife) verir. Parçacık yüzeyine PVI tutunduğunda zeta potansiyel daha az negatif olur.

Sıvı faz pH'ı, adsorban üzerine polimer adsorpsiyonunda önemli bir etkiye sahiptir. Çalışmada bentonit yüzeyine PVI' nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisini inceleyebilmek için 8,50 ile 11,50 arasında değişen çeşitli başlangıç çözelti pH değerleri kullanıldı (Şekil 3.12). Şekil 3.12'den görüldüğü gibi artan pH ile bentonit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu şekildeki eğriler, artan pH ile birlikte bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin arttığını açıkça göstermektedir. Süspansiyonun denge pH'ı yükselir ve PVI moleküllerinin negatif yüklü bentonit yüzeyine tutunması daha kolay olur. Adsorpsiyon, genellikle H^+/OH^- adsorpsiyon miktarı ile tayin edilen oksitin elektrokinetik davranışlarına doğrudan bağlıdır. Süspansiyonun denge pH'ı arttığında, PVI moleküllerinin negatif yüklü bentonit yüzeyine tutunması artan SO^- gruplarından dolayı daha kolay olur (Eşitlik 4.5).

4.1.2.3. İyon şiddeti etkisi

NaCl'in bir uyarıcı olarak sık sık kullanılması sebebiyle bentonit yüzeyine PVI' nin adsorpsiyon kapasitesine iyon şiddetinin (NaCl) etkisi incelenmeye başlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.13' de gösterilmiştir. Şekil 3.13' de, aynı şartlarda artan NaCl konsantrasyonu ile bentonitin adsorpsiyon kapasitesi değerlerini verir. Artan NaCl konsantrasyonu ile birlikte bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Çözeltide NaCl'in olması aşağıda belirtilen etkileri yapabilir: İlk olarak, artan tuz konsantrasyonu ile artan adsorpsiyonun neden olduğu yüklü grupların elektrostatik itme kuvvetini azaltabilir. İkinci olarak tuz protonatasyonu kolaylaştırması ile polielektrolit moleküllerinin ayrışma derecesinin artmasına neden olur [56,57]. Zıt yükün artışıyla katı yüzeyine elektrostatik olarak serbest PVI iyonların bağlanmasıyla adsorbe edilen miktar artar. Bunlardan farklı olarak, polimer ile yüzey arasındaki elektrostatik çekimi tuz ilavesini hemen kabullenmesi nedeniyle azaltır. Burada böyle bir durum söz konusudur.

4.1.2.4. PVI adsorbe edilmiş bentonitin zeta potansiyeli

Şekil 3.16, bentonitin 25°C ve doğal pH'da (pH 8,50) 0,001M NaCl içeren PVI' nin zeta potansiyelinin değişimini göstermektedir. Çözelti içerisinde artan PVI' nin

miktarıyla bentonit yüzeyine adsorplanan miktar ve buna bağlı olarak bentonitin zeta potansiyelinin değeri de artmıştır. Bentonitin negatif yüzeyleri zayıf pozitif yüklü PVI ile örtülür ve başlangıç durumlarından daha az negatif yüzey yüküne sahip olurlar. Sonuç olarak katı parçacıkların zeta potansiyeli azalır (daha az negatif). [52,53,54].

4.1.2.5. Desorpsiyon deneyleri

Tablo 4.2' de PVI' nın bentonit yüzeyinden desorpsiyonuna ait sonuçlar verilmektedir. Tablo 4.2' den görüldüğü gibi PVI' nın desorpsiyonu oldukça azdır ($\leq 9,46$). Adsorpsiyon prosesinin yüksek derecede dönüşümsüz olması elektrostatik etkileşimlerin bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. Elektrostatik etkileşimlerin yanında, PVI' nın aromatik kısmı veya PVI' nın azot atomu üzerindeki elektron çiftleri ve bentonit yüzeyinin hidroksil grupları arasında H-bağları da oluşabilir. Bu durum literatürde verilmiştir [52,53].

Tablo 4.2: Bentonit yüzeyinden PVI' nın Desorpsiyonu

pH	I (M)	Yüzeğe adsorplanan PVI (q_e) (mg g^{-1})	Yüzeyden desorbe olan PVI (mg g^{-1})	Yüzeyden desorbe olan PVI (%)
8,50	0	49,17	2,75	5,59
9,50	0	53,33	3,17	5,94
10,50	0	62,50	3,25	5,20
11,50	0	70,83	5,92	8,35
8,50	0,001	38,33	2,92	7,61
8,50	0,01	36,67	2,83	7,73
8,50	0,1	30,83	2,92	9,46

4.1.2.6. Zamanın etkisi

Bentonit yüzeyine PVI adsorpsiyonu, 25°C’de, doğal pH’da (pH 8,50) ve 0,001M NaCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. PVI’ nın başlangıç konsantrasyonu 250 ppm ve katı konsantrasyonu 5 g L⁻¹’dir. PVI’ nın bentonit yüzeyindeki adsorpsiyonunun dengeye ulaşması için gerekli olan süre Şekil 3.14’ den yaklaşık olarak 8 saat bulundu. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için bu sürenin uzun olması, PVI’ nın büyük molekül ağırlığının bir sonucu olabilir.

4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon verilerinin kinetiği ,adsorpsiyon veriminin belirlenmesindeki en önemli karakteristiklerden biridir. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve intra parçacık difüzyon gibi çeşitli kinetik modeller elde edilen verilere uygulanmıştır. Yalancı birinci mertebe modeli için belirlenen korelasyon katsayısı yalancı ikinci mertebe için belirlenenden daha düşüktür. Bu sonuç, sepiyolit ve bentonit yüzeyine PVI adsorpsiyonunun yalancı birinci mertebe kinetik izlemediğini gösterir. Şekil 10 ve 20’ de grafik edilen ikinci mertebe kinetikler için korelasyon katsayısı 0,999’ un üzerindedir ve hesaplanan q_e değeri deneysel q_e ile uyumludur. Bu sonuçlar, çalışılan adsorpsiyon sisteminin ikinci mertebe kinetik modele uyduğunu göstermektedir.

Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri difüzyon mekanizmasını açıklayamaz. Bu nedenle kinetik sonuçlar intra-parçacık difüzyon modeli kullanılarak analiz edilmelidir. Adsorpsiyon prosesi; eğer intra-parçacık difüzyon içeriyor ve elde edilen grafikteki doğru orijinden geçiyorsa çizilen grafik lineerdir ve intra-parçacık difüzyon hızı kontrol eden basamaktır. Grafik orijinden geçmiyorsa; bu sınır tabaka kontrolünün bazı derecelerinin bir göstergesidir ve ayrıca bu sonuç intra-parçacık difüzyonun yalnızca hız belirleyici basamak olmadığını aynı zamanda diğer kinetik modellerin de adsorpsiyon hızını kontrol ettiğini göstermektedir. İntra- parçacık difüzyon modeli için belirlenen korelasyon katsayısı yalancı ikinci mertebe için belirlenenden daha küçüktür.

4.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Katı yüzeyine polimerlerin adsorpsiyonu üç basamaklı bir mekanizma ile gerçekleşmektedir.

1. Polimer zincirlerinin bulkten ara yüzeyine difüzyonu
2. Başlangıçtaki çıplak kil yüzeyine polimer moleküllerinin adsorpsiyonu
3. Kil yüzeyine ulaşacak yeni polimer zincirlerine yer açmak için yüzey tabakasından konfigürasyonel yeniden düzenlenme

Üçüncü basamak yalnızca polimerin kontrollü adsorpsiyon kinetiği için değil, kil yüzeylerinin yüzey özelliklerinin modifikasyonu için de önemli bir role sahiptir.

4.4. SONUÇLAR

Bu çalışmada sepiyolit-PVI adsorpsiyonu için aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

1. Düşük pH'larda sepiyolit ve PVI' nin etkileşiminin azaldığını ve bunun bir sonucu olarak adsorpsiyon kapasitesinin de azaldığı,
2. Adsorpsiyon işleminin sıcaklığın artmasıyla azaldığı,
3. Tuz konsantrasyonundaki artmanın bir sonucu olarak adsorplanmış tabakada polimer konsantrasyonunun azaldığı,
4. PVI' nin desorpsiyon miktarının çok küçük olması sebebiyle adsorpsiyon işleminin başlıca elektrostatik karakterli olduğunu fakat H-bağı oluşumunun da düşünülebileceğini,
5. Sepiyolit için çalışılan pH değerlerinde, adsorplanmış PVI konsantrasyonundaki artmayla zeta potansiyelinin arttığını (daha az negatif) ,
6. Sepiyolitin Langmuir izoterm modelinin, izoterm verileri için Freundlich izoterm modelinden daha uygun olduğunu,
7. Sepiyolitin farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden belirlenen verilerin kullanılmasıyla elde edilen ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 termodinamik niceliklerinin 25°C'de sırasıyla -11,14 kJmol⁻¹, -35,57 kJmol⁻¹ ve 81,94 Jmol⁻¹K⁻¹ olduğunu,
8. Sepiyolitin ticari bir sistemde sulu çözeltiden PVI adsorpsiyonu için etkili bir adsorbent olduğunu,
9. İkinci merteye kinetik model için belirlenen korelasyon katsayısının 0,999' dan büyük olduğu ,böylece sepiyolit yüzeyine PVI adsorpsiyon işleminin ikinci merteye uyduğunu,
10. pH'nın bentonit/su arayüzeyinin gözlenen kolloid kararlılığında önemli bir rol oynadığını,
11. Düşük pH'larda bentonit ve PVI' nin etkileşiminin azaldığını ve bunun bir sonucu olarak adsorpsiyon kapasitesinin de azaldığı,
12. Bentonitin çalışılan tüm pH değerlerinde negatif zeta potansiyeli değerleri gösterdiğini,
13. Bentonitin Zeta potansiyellerinin çalışılan pH değerlerinde adsorplanan PVI konsantrasyonundaki artışla arttığını (daha az negatif) ,
14. Bentonitin adsorpsiyon prosesinin artan sıcaklıkla azaldığı,

15. Tuz konsantrasyonundaki artışla adsorplanmış tabakadaki polimer konsantrasyonunun azaldığı,
16. Bentonit için Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden deneysel veriler için daha uygun olduğunu,
- 17 .Bentonit için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermlerinden belirlenen verilerin kullanılmasıyla elde edilen ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 termodinamik niceliklerinin 25°C'de sırasıyla -25,97 kJmol⁻¹, -36,65 kJmol⁻¹ ve 35,83 Jmol⁻¹K⁻¹ olduğunu,
18. İkinci mertebe kinetik model için belirlenen korelasyon katsayısının 0,999' dan büyük olduğu ,böylece bentonit yüzeyine PVI adsorpsiyon işleminin ikinci mertebe uyduğunu,
19. PVI'ın desorpsiyon miktarının çok küçük olması sebebiyle adsorpsiyon işleminin başlıca elektrostatik karakterli olduğunu fakat H-bağı oluşumunun da düşünülebileceğini bulduk.

KAYNAKLAR

- [1] Lefond, S.J., Industrial Minerals and Rocks, *Society of Mining Engineers*, Vol.1, New York, (1983) p.585.
- [2] Nesse, W.D., Introduction of Minerology, *Oxford University Pres*, (2000), 3-69, 160-260.
- [3] Carrol, D., Clay Minerals: A Guide to Their X-Ray Identification, *U.S.Geological Survey*, California, p.3.
- [4] E. Sabah, B. Turan, M.S. Çelik, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Research*, 36 (2002) 3957-3964.
- [5] Sarıkaya, Y., Killerin Önemi ve Özellikleri, *III.Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler*, (1987), 13.
- [6] Velde, B., *Clay Minerals A Physico-Chemical Explanation of Their Occurence*, Paris, (1985), p.6.
- [7] Tanışan, H.H., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, İzmir, (1986), 15.
- [8] Sabah, E. Çelik, M.S., *Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları*, İstanbul (1998)
- [9] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, *Endüstriyel Ham Maddeler Alt Komisyonu* (1996)
- [10] DPT- VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Endüstri Mineralleri*(1996)
- [11] Harben, P.W and Bates, *R.L Metal Bulletin Plc*. London (1990)
- [12] Yılmaz, S., and Yücel, H., *Minerals Engineering*, 14, No. 11, 1545-1548 (2001)
- [13] Nagy, B. Bradley, F.W., *Am Mineral* (1955)
- [14] Carrol, D., Clay Minerals: A Guide to Their X-Ray Identification, *U.S.Geological Survey*, California, p.3.
- [15] Blanca, C. Jesus, M. Jose-Maria, S. Eduardo, *R.H Applied Clay Science* (2001)
- [16] N. Güngör, S. Karaoğlan, Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems, *Materials Letters* 48 (2001) 168–175

- [17] Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., “Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite”, *Journal of Hazardous Materials*, B134, (2006), 211-219.
- [18] Hiemenz, P.C., and Rajagopalan, R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, 527-528, *Marcel Dekker*, USA., New York (1997)
- [19] Hunter, R.S., Zeta potential in colloid science : principles and applications *Academic Press*, London (1981)
- [20] Doğan. M., Sulu ortamda Perlit’in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir (2001)
- [21] Kelly, E.G., ve Spottiswood, D.J., in „Introduction to Mineral Processing“ p.95. *Wiley*, New York (1982)
- [22] Atak, s., Flotasyon ilkeleri ve uygulaması. *İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi*, Sayı: 101 İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul (1974)
- [23] Hunter, R.J., „Introduction to Modern Colloid Science“. *Oxford University Press* , New York (1999)
- [24] Ananymous, Everything you want to know about coagulation and flocculation. 1-37, *Zeta-Meter*, Inc., USA, (1993)
- [25] Beyhan, M., Atık çamurlar v eve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2003)
- [26] Ho, Y.S., McKay, G., *Process Biocgem.*, 34, 451-465 (1999)
- [27] Rubin , A.J., and Mercan, D.L., in „Adsorption of inorganic solid-liquid interfaces“ (*M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.*), pp.295-348, Ann Arbor, MI. (1981)
- [28] House, J.E., Principles of chemical kinetics, *Wm. C. Brown Publishers*, Dubuque, USA., 117-118 (1997)
- [29] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., Water, *Air and Soil Pollution*, 120, 229-248 (2000)
- [30] Mathews, A.P., Weber, W.J. *AIChE symp. Ser.* 73, 91-98 (1976).
- [31] Lagergren, S., and Svenska, B.K., *Veternskapsakad Handlingar*.24(4),1-39 (1898).
- [32] Ho, Y.S., and McKay, G., *Chem. Eng. J.* 70, 115-124 (1998).

- [33] Furusawa, T., and Smith, J.M., *J. AIChE* 20(1), 88-93 (1974).
- [34] Cabot, B., Deratani, A., Foissy, A., Adsorption of poly(vinylimidazoles) onto silica surfaces, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 139, 287-297, (1998)
- [35] Böhmer, M.R., Heesterbeek, W.H.A., Deratani, A., Renard, E., Adsorption of partially quarternised PVI onto SiO₂ and Y₂O₃. *Colloids Surfaces A*, 99, 53-64, (1995)
- [36] Pöpping, B., Deratani, A., Seville, B., Desbop, N., Lamarche, J.M., Foissy, A., *Colloids Surfaces*, 64, 125 (1992)
- [37] Roques-Carmes, T., Membrey, F., Deratani, A., Boehmer, M., Foissy, A., Study of the effect of small ions on a key parameter in the adsorption of polyvinylimidazole on silica and gold, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 273-283 (2002)
- [38] Roques-Carmes, T., Aouads, S., Filiatre, C., Membrey, F., Foissy, A., Interaction between poly(vinylimidazole) and sodium dodecyl sulfate : Binding and adsorption properties at the silica / water interface. *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 274, 421-432, (2004)
- [39] Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 472-479, (2006)
- [40] Roques-Carmes, T., Filiatre, C., Membrey, F., Foissy, A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 257-266, (2002)
- [41] Cabot, B., Foissy, A., Mater, J., "Reversal of the surface charge of a mineral powder: application to electrophoretic deposition of silica for anticorrosion coatings.", *Sci.*33, 39-45,(1998)
- [42] M. Doğan, and M. Alkan, "Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent", *Fresenius Environmental Bulletin* 13(3b), (2004), 251-257.
- [43] Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., "The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material", *Adsorption* 8, (2002), 341-349.
- [44] Doğan, M., Alkan, M., Çakır, Ü., "Electrokinetic Properties of Perlite", *Journal of Colloid and Interface Science* 192, (1997), 114-118.
- [45] Alkan M., Demirbaş Ö., Çelikçapa S., Doğan M., "Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, 116 (2004) 135-145
- [46] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood Ltd., Onichester, 1981

- [47] Özcan A., Ömeroğlu Ç., Erdoğan Y., Özcan A.S., Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 173-179
- [48] Israelachvili, J.N., Intermolecular and Surface Forces, 2nd ed., *Academic Press*, New York, (1991).
- [49] Tekin, N., Alkan, M., Demirbaş, Ö., “Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite”, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 85, (2005), 340-350
- [50] Roques-Carnes, T., Membrey, F., Deratani, A., Boehmer, M., Foissy, A., “Study of the effect of small ions on a key parameter in the adsorption of polyvinylimidazole on silica and gold”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, (2002), 273-283.
- [51] Tekin G., Perlit ve Sepiyolit in Amonyum heptamolibdat ile Modifikasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri, Balıkesir Üniversitesi, *Fen Bil. Enst. Dergisi*, 6,2, (2004), 35-49
- [52] Kawaguchi, M., Yamagiwa, S., Takahashi, A., Kato, T., “Adsorption of polystyrene and poly(methyl methacrylate) onto a silica surface studied by the infrared technique. Comparison with theory”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86, (1990), 1383.
- [53] Ghiotto, G., Garrone, E., Boccuzzi, F., “Infrared study of physical adsorption of Nitric oxide on silica aerosil surfaces”, *J. Phys. Chem.* 91, (1987), 5640-5645
- [54] Alkan M, Tekin G., Namlı H., Zeta potential of perlite modified with Dimethyldichlorosilane, 3-Aminopropyltriethoxysilane and, Dimethyldichlorosilane *Fresenius Environmental Bulletin* 14, (2005),795-802
- [55] Hunter, J.R., Introduction to Modern Colloid Science, Oxford Science Publications *Oxford University Press Inc.*, New York, 1993
- [56] Blockhaus, F., Sequaris, J-M., Narres, H.D. and Schwuger, M.J., “Adsorption-Desorption Behavior of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals”, *J. Colloid Interf. Sci.* 186, (1997), 234-247.
- [57] Vermöhlen, K., Lewandowski, H., Narres, H.-D., Schwuger, M.J., “Adsorption of polyelectrolytes onto oxides — the influence of ionic strength, molar mass, and Ca²⁺ ions”, *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 163, (2000), 45-53.

ÖZGEÇMİŞ

19.01.1984 yılında Kocaeli da doğdu. İlk ve orta öğretimini de bu şehirde tamamladıktan sonra 2001 yılında girdiği Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. 2006-2007 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı..