

REAKTİF MAVİSİ BOYARMADESİNİN ORGANO-KİL ÜZERİNE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Çiğdem ÖMEROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Ocak – 2007

REAKTİF MAVİSİ BOYARMADESİNİN ORGANO-KİL ÜZERİNE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Çiğdem ÖMEROĞLU

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Ocak – 2007

KABUL VE ONAY SAYFASI

Çiğdem ÖMEROĞLU' un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Reaktif Mavisi Boyarmaddesinin Organo-Kil Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

11/01/2007

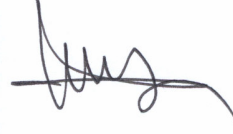
Üye : Prof.Dr. Yunus ERDOĞAN



Üye : Doç.Dr. Adnan ÖZCAN



Üye : DoçDr. Asım OLGUN



Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

REAKTİF MAVİSİ BOYARMADESİNİN ORGANO-KİL ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Çiğdem Ömeroğlu

Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yunus Erdoğan

ÖZET

Bu çalışmada, bir katyonik yüzey aktif madde (dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür) ile bentonit modifiye edilerek sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile bir sentetik tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19 (RM19)'un giderimi araştırılmıştır. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonu deneylerinde; pH, etkileşim süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Bentonitin bir yüzey aktif madde ile modifikasyonunun olup olmadığı elementel analiz ve FTIR spektroskopik yöntemleri ile test edilmiştir. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon değerine yaklaşık pH=1,5 değerinde ulaşılmıştır. Kinetik ve izoterm verileri ve hız sabitlerini elde etmek için deneysel verilere birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği; Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Kinetik modellerin validasyonu kantitatif olarak normalleştirilmiş standart sapma değerleri Δq (%) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve en iyi model olan yalancı-ikinci-dereceden modelde sonuçların %1,952'den daha küçük olduğu bulunmuştur. Deneysel verilerin en iyi Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}) $3,30 \times 10^{-4}$ mol g^{-1} veya 206,58 mg g^{-1} değeri ile elde edilmiştir. Termodinamik verilerinden olan Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif olması, DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bentonit, İzoterm, Kinetik, Organo-kil, Reaktif boyarmadde, Termodinamik, Validasyon

THE INVESTIGATION OF ADSORPTION OF REACTIVE BLUE DYE ONTO ORGANO-CLAY

Çiğdem Ömeroğlu

Department of Chemistry, Master Thesis, 2007

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Yunus Erdoğan

SUMMARY

In this study, the utilization of modified bentonite with a cationic surfactant (dodecyltrimethylammonium (DTMA) bromide) as an adsorbent was investigated to remove a synthetic textile dye (Reactive Blue 19 (RB19)) by adsorption from aqueous solutions. The various experimental parameters such as pH, contact time and temperature were examined for the adsorption of RB19 onto DTMA-bentonite. The modification of bentonite with a surfactant was examined using the elemental analysis and FTIR spectroscopic technique. Effective pH for the was around 1.5. The first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models; the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were applied to the experimental data in order to describe the kinetics and isotherm data of the adsorption. The pseudo-second-order rate equation was able to provide the best description of adsorption kinetics for the adsorption of RB19 onto DTMA-bentonite. The validity of kinetic models can be quantitatively checked by using a normalized standard deviation Δq (%) and the results show that the values of Δq (%) for the best-fitted model, which is the pseudo-second-order model, are less than 1.952%. The Langmuir isotherm model was found to be the best to represent the equilibrium with experimental data. The maximum adsorption capacity (q_{max}) has been obtained to be 3.30×10^{-4} mol g^{-1} or 206.58 mg g^{-1} . The thermodynamic study indicated that the adsorption of RB19 onto DTMA-bentonite was favored with the negative Gibbs free energy values.

Keywords: Adsorption, Bentonite, Isotherms, Kinetics, Organoclay, Reactive dye, Validity, Thermodynamics

TEŐEKKÜR

Bu çalışmada bana yardımcı olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, benden yardımını, sabrını, emeğini, vaktini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Adnan ÖZCAN ve Doç. Dr. Asiye Safa ÖZCAN'a sağladıkları imkânlardan dolayı teőekkür ederim. Ayrıca uzakta olsalar bile sevgi ve desteklerini hep yanımda hissettiğim aileme ve İrem'ime çok teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyon Türleri	4
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	4
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	5
2.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	6
2.1.4. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon).....	7
2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler.....	7
2.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	8
2.3.1. Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	8
2.3.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	9
2.3.3. Kinetik modellerin validasyonu.....	9
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	9
2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	13
2.4.3. Brunaur-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	14
2.5. Çözüldüden Adsorpsiyon.....	17
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	18
3. KİLLER.....	20
3.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	21
3.1.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri.....	21
3.1.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri.....	21
3.1.2.1. İki tabakalı olanlar.....	21
3.1.2.2. Üç tabakalı olanlar.....	22
3.1.2.3. Karışık tabakalı olanlar.....	23

İÇİNDEKİLER(Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.2.4. Zincir yapılı olanlar.....	23
3.2. Bentonit.....	23
3.3. Katyon Değişim Kapasitesi.....	26
3.4. Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler.....	28
3.5. KDK Belirleme Yöntemleri.....	28
3.6. Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi.....	29
3.7. Killerin Modifikasyonu.....	30
4. BOYA VE BOYARMADDE.....	33
4.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	33
4.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler.....	33
4.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler.....	33
4.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	34
4.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler.....	35
4.1.2.1. Bazik boyarmaddeler.....	35
4.1.2.2. Asit boyarmaddeler.....	35
4.1.2.3. Direkt boyarmaddeler.....	35
4.1.2.4. Mordan boyarmaddeler.....	36
4.1.2.5. Küpe boyarmaddeler.....	36
4.1.2.6. İnkişaf boyarmaddeleri.....	36
4.1.2.7. Metal-kompleks boyarmaddeleri.....	36
4.1.2.8. Dispersiyon boyarmaddeleri.....	37
4.1.2.9. Pigment boyarmaddeleri.....	37
4.1.2.10. Reaktif boyarmaddeler.....	37
4.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler.....	37
4.1.3.1. Azo boyarmaddeleri.....	37
4.1.3.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri.....	38
4.1.3.3. Polimetin boyarmaddeleri.....	38
4.1.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri.....	38
4.1.3.5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri.....	38
4.1.3.6. Karbonil boyarmaddeleri.....	38
4.1.3.7. Kükürt boyarmaddeleri.....	39
4.2. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltileri.....	39
4.3. Reaktif Boyarmaddeler.....	40
4.3.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	40
4.3.2. Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	41

İÇİNDEKİLER(Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.3. Reaktif boyarmaddelerin kullanım yerleri.....	42
4.3.4. Reaktif boyarmaddelerin avantajları.....	42
4.3.5. Reaktif boyarmaddelerin dezavantajları.....	42
5. DENEYSEL BÖLÜM.....	44
5.1. Adsorban ve Boyanın Temini.....	44
5.2. Adsorbanın Hazırlanması.....	44
5.3. Na-Bentonitin Modifiye Edilmesi.....	44
5.4. DTMA-Bentonitin KDK'sının Belirlenmesi.....	45
5.5. Bentonit ve DTMA-bentonitin Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi.....	45
5.6. Bentonit ve DTMA-bentonitin Karakterizasyonu.....	45
5.7. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı.....	45
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
6.1. Adsorbanın Karakterizasyonu.....	47
6.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi.....	48
6.3. Adsorban Miktarının Belirlenmesi.....	50
6.4. Kinetik Çalışmalar.....	50
6.5. İzoterm Çalışmaları.....	54
6.6. Termodinamik Çalışmalar.....	58
KAYNAKLAR DİZİNİ	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği.....	14
2.2. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi.....	16
2.3. Çözültiden katı adsorpsiyonu için tipik izoterm.....	18
4.1. Reaktif boyaların kimyasal yapısı.....	41
5.1. RM19'un kimyasal yapısı.....	44
6.1. Doğal bentonit ve DTMA-bentonitin FTIR spektrumu.....	48
6.2. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	49
6.3. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	50
6.4. RM19'un farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi.....	51
6.5. Farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine RM19'un birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	53
6.6. Farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine RM19'un yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	53
6.7. DTMA-bentonit üzerine RM19'un Langmuir adsorpsiyon izotermini.....	56
6.8. DTMA-bentonit üzerine RM19'un Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	57
6.9. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonu için $1/T$ 'e karşı $\ln K_L$ grafiği.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	6
6.1. Bentonitin KDK'sı; bentonit ve DTMA-bentonitin özgül yüzey alanları ve bentonitin kimyasal bileşimi.....	47
6.2. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonunun 20°C'de pH ile değişimi.....	49
6.3. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyon sonuçları.....	51
6.4. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonuna ait birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerler.....	52
6.5. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonu için birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece grafiklerinden hesaplanan kinetik değerler.....	54
6.6. DTMA-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki RM19'un 20°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler.....	55
6.7. DTMA-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki RM19'un 30°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler.....	55
6.8. DTMA-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki RM19'un 40°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler.....	56
6.9. DTMA-BENTONIT ÜZERINE RM19'UN ADSORPSİYONU İÇİN IZOTERM SABİTLERİ.....	57
6.10. DTMA-bentonit üzerine RM19'un 20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- q_t : Farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})
- q_1 : Birinci-dereceden kinetik model için adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})
- k_1 : Birinci-dereceden-hız sabiti (dk^{-1})
- q_2 : İkinci-dereceden kinetik model için adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})
- k_2 : Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ($\text{g mol}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
- n : Standart sapmada kullanılan veri sayısı
- Δq : Standart sapma
- k_a : Adsorpsiyon süreci ile ilişkili olan hız sabiti
- k_d : Desorpsiyon hız sabiti
- q_e : Denge de 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})
- C_e : Denge de çözeltide kalan çözünmüş maddenin denge derişimi (mol dm^{-3})
- K_L : Langmuir izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)
- q_m : Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})
- K_F : Freundlich izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)
- n : Freundlich izoterm sabiti (birimsiz)
- V : Adsorplanan gazın hacmi
- V_m : 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmi
- P_o : Deney koşullarındaki gazın doygunluk buhar basıncı
- dk : Dakika
- t : Süre (dk)
- R : Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- T : Ortam sıcaklığı (K)
- RM19* : Reaktif Mavisi 19
- KDK* : Katyon Değişim Kapasitesi (meq/100 g)
- ΔG^0 : Standart serbest enerji değişimi
- ΔH^0 : Standart serbest entalpi değişimi
- ΔS^0 : Standart serbest entropi değişimi
- r_F^2 : Freundlich izotermi için elde edilen korelasyon sabiti değeri
- r_L^2 : Langmuir izotermi için elde edilen korelasyon sabiti değeri
- θ : Kaplanan yüzeyin kesri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

- $I-\theta$: Kaplanmayan yüzeyin kesri
 v_d : Desorpsiyon hızı
 v_a : Adsorpsiyon hızı
 P : Gaz fazının basıncı
 μ : Mikron
 M^+ : Katyon
 NA : Tuz
 B_m : Boyarmadde
 μm : Mikrometre
 R_L : Ayırma faktörü
 y : Adsorplanan madde miktarı
 C_0 : En yüksek başlangıç adsorplanan derişimi (mol dm⁻³)
 E_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi
 E_L : Adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi
 $T:O:T$: Tetrahedral:Oktahedral:Tetrahedral
 $\ddot{O}YA$: Özgül yüzey alanı (m² g⁻¹)
 $DTMA$: Dodesiltrimetilamonyum
 $EGME$: Etilen glikol monoetil eter
 ζ : Çözünürlüğü sağlayan grup
 Kr : Kromofor grup
 K : Köprü grup
 R : Reaktif grup
 S_1 : Süstitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren süstitüent
 S_2 : Diğer süstitüentler

1. GİRİŞ

Endüstrilerin atıksuları su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisindeki boyama işlemleri sonucu oluşan sulu atıklar bunlar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Boyalar, bu tür kirliliğe yol açan organik ve inorganik maddeleri yapısında bulunduran, büyük mol kütleli ve genellikle de halkalı bileşiklerdir [1]. Boyalar içinde de ülkemizde özellikle tekstil boyalarının neden olduğu kirlilikler son derece önemlidir. Tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyarmaddeler sudaki çözünürlüklerinin fazla olması sebebiyle büyük oranda atıksu sorunu meydana getirirler. Ayrıca bunların çevreye verilmesi de insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. Boyarmaddelerin çoğu; ışığa, kimyasal ve biyolojik işlemlere karşı dirençli olmaları nedeniyle, geleneksel atıksu arıtma yöntemleri yeterli ve ekonomik olamamaktadır [2, 3]. Atık giderimi için bilinen geleneksel yöntemler; çöktürme, sedimentasyon, flotasyon, pıhtılaştırma, iyon değişimi, adsorpsiyon, ters-osmoz, fotokatalitik bozunma, UV/ozon, elektrokimyasal bozunma v.b.'dir [4–6]. Bunların içinde adsorpsiyon işlemi; kolaylığı, atıksız ve temiz bir işlem olmasından dolayı diğerlerine üstünlük sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işleminde genellikle adsorban olarak aktif karbon kullanılmakta, fakat aktif karbonun özellikle geri kazanım maliyetinin çok yüksek olması, onun adsorban olarak kullanımını sınırlamaktadır. Kullanılacak adsorbanlar seçilirken kolay, bol bulunabilen ve ekonomik yönden maliyet getirmeyen adsorbanlar tercih edilmelidir. Bu adsorbanlara örnek olarak biyokütleler, zeolitler, silikajel, bitki lifleri ve killer gösterilebilir. Bu tür adsorban türlerinden birisi olan killer; ülkemizde bol miktarda bulunmakta, kolayca temin edilebilmekte ve ekonomik yönden de oldukça ucuzdur. Adsorban olarak kullanılan killere örnek olarak sepiyolit [7–10], zeolit [11, 12], montmorillonit [13, 14], simektit [15, 16] ve bentonit [17–20] verilebilir.

Killer, yüksek yüzey alanı, kimyasal ve mekanik kararlılığı, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitliliği nedeniyle kirlilik gideriminde çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Genellikle killer; seramik boyama, kaplama, kesici uç, yağların renginin giderimi, hayvan yemi, hayvan altlığı, kozmetik, gübre ve gaz adsorpsiyonu gibi birçok alanda kullanılmaktadır [21, 22]. Ayrıca killerin yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri kimyasal işlemler sonucu daha da arttırılabilmektedir. Bunun sonucu olarak da adsorpsiyon verimi yükselmektedir [23–25].

Çalışmamızda, adsorban olarak bir kil türü olan Na-bentonit kullanılmıştır. Na-bentonit kilinin yüzeyi kuarterner amonyum grubu içeren organik yüzey aktif madde ile modifiye edilerek kilin tekstil boyarmaddesini adsorpsiyon yeteneği araştırılmıştır [17]. Deneysel çalışmalar sırasında tekstil boyarmaddesi olarak negatif uç gruplara sahip Reaktif Mavisi 19 (RM19) kullanılmıştır. Yüzey aktif madde ile modifiye edilen bentonit (organo-bentonit) üzerine RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyon kapasitesi, kinetik, izoterm ve termodinamik verileri çıkartılmıştır. Kinetik verilerin analitik açıdan validasyonu için normalleştirilmiş standart sapma değerleri çıkartılmış ve sonuçların standart sapmasının oldukça düşük değerlerde olduğu bulunmuştur.

2. ADSORPSİYON

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile etkileşimi sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncının düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu olay gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşir. Adsorpsiyon işlemi, klasik yöntemlerle arıtılması güç olan ve zehir, renk ve koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Bir gaz veya buharın katı ile etkileştiğinde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına “absorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise “adsorpsiyon (yüze tutunma)” denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez “sorpsiyon” olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya “adsorplayıcı (adsorbent)”, katının yüzeyine tutulan gaz veya buharına da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” denilmektedir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” denir [26-28]. Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde yüzey gerilimini düşürmek amacıyla kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir.

Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında birarada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrilmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest halde bulunmaktadır. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyinden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine kıyasla tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer [29].

Adsorpsiyon olayının sebebi, adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözülmüş çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilecek ve yüzey

kuvvetleri dengelenmiş olacaktır. Böylece çözümlüde çözümlü maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşecektir. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamayacaktır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı da etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır [26, 27, 30].

2.1. Adsorpsiyon Türleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine yerleşirken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşimler sonucunda iç yüzeydeki “kapiler kondenzasyon” adı verilen yoğunlaşma gerçekleşir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen etkileşme zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir [31].

Özellikle 1980’den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda “biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)” olarak tanımlanmıştır [28].

Çözümlü parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Bunlar; fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyondur.

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek mümkündür. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenmektedir [28].

2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen ve adsorban-adsorplanan arasında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $40\text{--}200\text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon genellikle oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ oluşturabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna karşın, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir. Adsorplanmış tabaka monomoleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşebilmektedir [28].

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar ise genellikle tersinmez bir süreçte ilerlemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal bağlarla çok sıkı bir şekilde bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

Çizelge 2.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

Çizelge: 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki; <ul style="list-style-type: none"> • Gazlar, • Sıvılar, • Çözünmüş katılar. 	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar.
Sıcaklık sınırı	Sıcaklık arttıkça azalır.	Sıcaklık arttıkça artar.
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Hızı aktiflenme enerjisi belirler.
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları derecesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.1.3. İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine “iyon değişimi” adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel yöntemler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [27].

2.1.4. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)

Atıksudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atıksu işlemlerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşumu, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu Kasan ve Stegmann [32] tarafından ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların tutulması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi “biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)” olarak tanımlanmaktadır.

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İntert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İntert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar.

Biyolojik desorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorban, çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişimle birlikte olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır [27].

2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Adsorbanın fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH, sıcaklık, organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir [27]. Gazların adsorpsiyon derecesi, gazın ve adsorbanın türüne bağlı olduğu gibi

gazın kısmi basıncına da bağlıdır. Çözeltilerde ise, çözünen ve çözücünün türü ile çözeltinin derişimine göre adsorpsiyon derecesi değişmektedir [33].

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik (ısıveren) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir [27].

Adsorpsiyon olayının gerekleştii çözeltinin pH'sı adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanır. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [27].

Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetli bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilimi de o kadar az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler ise tercihli olarak daha çok adsorplanırlar. Bir diğer faktör ise polaritedir. Genel olarak, birçok –OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler, su ve polar buharları tercihen adsorladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplarlar [29].

2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

2.3.1. Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_1} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_1} \quad (2.1)$$

Burada q_t , farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mol g^{-1});

q_1 , adsorpsiyon kapasitesini (mol g^{-1});

k_1 , adsorpsiyon için birinci-dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir [3].

Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1/q_1 ve ordinatı kesim noktası $1/q_1$ olan bir doğru elde edilir.

2.3.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada; k_2 yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ($\text{g mol}^{-1} \text{dk}^{-1}$)'dir [34].

Eşitlik 2.2'deki t 'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $\frac{1}{q_2}$ ve ordinatı kesim noktası $\frac{1}{k_2 q_2^2}$

olan bir doğru elde edilir.

2.3.3. Kinetik modellerin validasyonu

Kinetik modellerin validasyonu kantitatif olarak normalleştirilmiş standart sapma ($\% \Delta q$) değerlerini veren Eşitlik (2.3) kullanılarak değerlendirilebilir [35].

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{deneyse} - q_{hesaplanan}) / q_{deneyse}]^2}{n-1}} \quad (2.3)$$

Burada; n kullanılan veri sayısıdır.

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözültideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir [36]. Yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon izoterm türleri; Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmett-Teller (BET) izotermidir.

2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir'in 1915–1918 yıllarında yayınladığı makaleler, yüzey biliminde köklü değişikliklere öncülük etti. Langmuir eğer herhangi bir molekül yüzeye çarptığında yoğunlaşıyorsa, buharlaşmadan önce belli bir süre geçmesi gerektiğini ileri sürmüştür. Bu zaman gecikmesi moleküllerin yüzey katmanında yoğunlaşmasına sebep olur. Bu da adsorpsiyonun sebebi olarak düşünebilir. Ayrıca Langmuir, moleküller arasındaki ikinci katta

bulunan kuvvetlerin kristal yüzeyinde ve moleküllerin ilk katında bulunan kuvvetlerden daha az olduğunu öne sürmüştür.

1915 yılında Langmuir [37] tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak üretilmiştir.

Fiziksel adsorplamada moleküller, yüzeyde fiziksel kuvvetler tarafından tutulur. Bu adsorpsiyonlarda, adsorplanma ısıları düşük değerlerdedir. Adsorplanma sırasında yayılan bu ısılar, gazların yoğunlaşma ısılarına yakın değerlerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesi ile yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir [26].

Langmuir bu teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırmıştır.

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmasına bağlı değildir [38].

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller yüzey tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır. Her iki adsorplama için de birçok adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplamanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini gözönüne alarak kendi adı ile bilinen ünlü denklemini türetmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yüzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yüzeyin çıplak kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplanma hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplanma hızı

$$v_a = k_a P (1-\theta) \quad (2.4)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_a adsorplanma hızı, P gazın basıncı, k_a ise adsorpsiyon süreciyle ilişkili olan hız sabitidir. Yüzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yüzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani θ ile orantılı olacağından;

$$v_d = k_d \theta \quad (2.5)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_d desorplanma hızı, k_d ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_a = v_d$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirlerine eşitlenirse;

$$k_a (1-\theta) P = k_d \theta \quad (2.6)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_a/k_d = K_L$ olmak üzere,

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} P = K_L P \quad (2.7)$$

bağıntısı elde edilir.

Düşük basınçlarda K_L 'yi ihmal edebiliriz. Bu durumda θ , P ile orantılıdır.

$$1-\theta = \frac{1}{1+K_L P} \quad (2.8)$$

Çok yüksek basınçlarda ise;

$$1-\theta \approx \frac{1}{K_L P} \quad (2.9)$$

yazılabilir. Eşitlik 2.8, Eşitlik 2.7' de yerine konulursa, Eşitlik 2.10 elde edilir [39].

$$\theta = \frac{K_L P}{1+K_L P} \quad (2.10)$$

Eğer 1 gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı y ile gösterilirse, bu miktar yüzeyin örtülü kesri ile orantılı olacağından;

$$y = k \theta \quad (2.11)$$

olur.

Burada; k bir sabittir. Eşitlik 2.10'deki θ değeri, Eşitlik 2.11'de yerine konulursa,

$$y = k\theta = \frac{kK_L P}{1 + K_L P} \quad (2.12)$$

elde edilir. Eşitlik 2.12'deki, kK_L , maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m 'e eşit ise,

$$y = \frac{q_m P}{1 + K_L P} \quad (2.13)$$

yazılabilir.

Son eşitlik genel olarak Langmuir adsorpsiyon denklemi adını alır. Denklemin her iki tarafı da P 'ye bölünürse;

$$\frac{y}{P} = \frac{q_m}{1 + K_L P} \quad (2.14)$$

oluşur. Eşitlik 2.14 ters çevrilirse Eşitlik 2.15, bu eşitlik düzenlendiğinde ise ikinci dereceden bir denklem elde edilir (Eşitlik 2.16).

$$\frac{P}{y} = \frac{1 + K_L P}{q_m} \quad (2.15)$$

$$\frac{P}{y} = \frac{1}{q_m} + \frac{K_L}{q_m} P \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16'a göre P 'e karşı P/y değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi K_L/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir.

Langmuir eşitliği, çözümlenmiş adsorpsiyon için genellikle Eşitlik 2.17'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (2.17)$$

Burada; q_e , 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1}); C_e , çözümlenmiş maddenin denge derişimi (mol dm^{-3}); K_L , Langmuir sabiti (g dm^{-3}) ve q_m , dengedeki adsorplanan adsorban miktarıdır (mol g^{-1}). Eşitlik 2.17'deki $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ 'i, ordinatı kesim noktası da $1/q_m K_L$ 'i verir [33].

Langmuir izotermi ile ilgili olan bir başka terim de ayırma faktörüdür (R_L). Bu faktör, adsorpsiyon izoterminin tipi hakkında bilgi verir. Birimsiz olan R_L , aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.18)$$

Burada K_L , Langmuir izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$), C_o ise en yüksek başlangıç adsorplanan derişimidir (mol dm^{-3}). Buna göre R_L , 0–1 aralığında değerler aldığında adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşir. $R_L=0$ olması izotermin tersinmez olduğunu ve $R_L=1$ ise izotermin doğrusal olduğunu veya $R_L>1$ ise izotermin uygun olmadığını gösterir [40].

2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1906 yılında [41] adsorpsiyon işlemi ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır. Freundlich izoterm denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.19)$$

Burada; q_e 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1}),

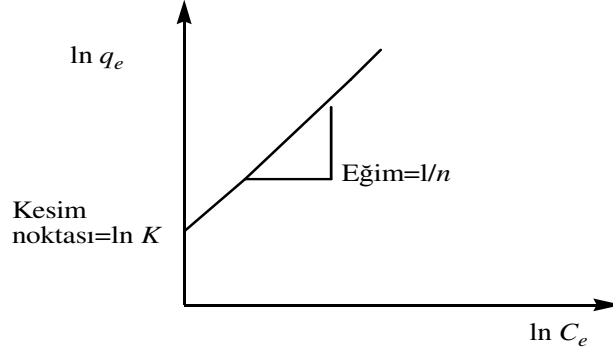
K ve n = Freundlich izoterm sabitleri,

C_e = Denge halinde, çözültideki adsorbanın derişimidir (mol L^{-1}).

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa, denklem;

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (2.20)$$

şeklini alır. Böylece, $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde Şekil 2.1'deki gibi bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ ve ordinatı kesim noktası ise $\ln K$ olur. Buradan da Freundlich sabitleri K ve n hesaplanabilir.



Şekil 2.1. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği

2.4.3. Brunaur-Emmett-Teller (BET) izotermi

Bir diğer izoterm türü Brunauer, Emmett ve Teller tarafından gerçekleştirilmiş ve onların isimlerinin baş harflerinin kısaltılmasıyla (BET) adlandırılmıştır. Brunauer, Emmett ve Teller, altı farklı gazın (N_2 , Ar, O_2 , CO, CO_2 ve C_4H_{10}) kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında gaz adsorpsiyonu kullanmışlardır.

Adsorpsiyon izotermeleri üç farklı durum için S şeklinde bulunmuştur. Bu izotermeler, düşük basınç durumunda basınç ekseninde konkav, yüksek basınç durumunda konveks, orta basınçlarda ise yaklaşık doğrusaldır. Yüzey alanı A ve B noktasındaki adsorplanmış miktardan hesaplanır. BET teorisinde B noktasının seçimi, tek tabaka durumundan çok tabakaya geçişin gözlenmeye başladığı durumdur. BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişletmiştir. Denge durumunda, yoğunlaşma ve buharlaşma hızı her bir adsorplanmış tabaka için eşitlenmiş ve birinci tabakadan sonra bütün tabakalar için adsorpsiyon enerjisinin yoğunlaşma enerjisine eşit olduğu gözönüne alınmıştır [26].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_o bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_o} \quad (2.21)$$

şeklinde verilmiştir. Burada c sabiti;

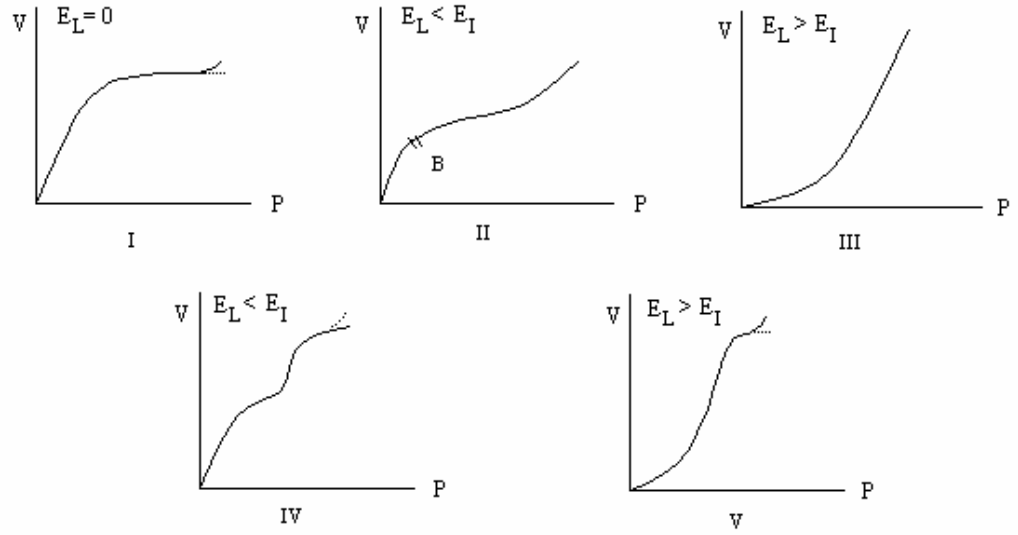
$$c = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT} \quad (2.22)$$

olarak düşünülebilir. Burada (P/P_0) değerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $(c-1)/V_m c$ doğrunun eğimi, doğrunun kesim noktası ise $1/V_m c$ 'dir [31].

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uygulanmasıdır. Çok tabakalı adsorpsiyon kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır fakat gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon gerçekleşir. Brunauer, Emmett-Teller, bilinen örneklerle göre 5 tür izoterm ileri sürmüştür (Şekil 2.2). Bunlardan Tip-IV ve Tip-V izoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doymuş buhar basıncına doğru asimtotik olarak yaklaştığından bu durum kılcal bir yoğunlaşmanın gerçekleştiğini gösterir.

I. tip izoterm Langmuir izotermidir. Çok ince ve gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermiler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

II. tip izoterm çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı E_1 'dir. Diğer tabakalardaki adsorpsiyon ısuları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_1=E_2=...=E_L$). B noktasına kadar olan adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.



Şekil 2.2. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi

III. tip izoterm adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az karşılaşılan bir adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0,05-0,35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, fakat gazlara uygulanmaz. Tip IV ve Tip V izotermi kapiler kondenzasyonun oluşması ile meydana gelmektedir [31, 38].

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir.

I- Katı adsorplayıcının yüzeyi uniform olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanır.

II- İlk tabakaya adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.

III- Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.

IV- Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

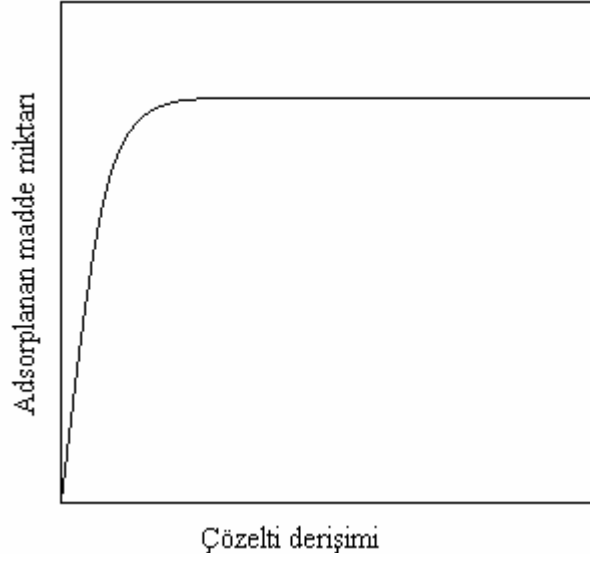
V- İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir. Adsorplayıcıların çoğu küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar.

2.5. Çözeltilen Adsorpsiyon

Sıvı fazdan adsorpsiyon ile ilgili ilk çalışmalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipte odun kömürü kullanılmıştır [42].

Çözeltilen adsorpsiyona genellikle Langmuir ve Freundlich eşitlikleri uygulanır. Çalışma yöntemi gaz adsorpsiyonuna göre daha kolay, fakat sonuçlar daha az duyarlıdır. Bunun sebepleri olarak; çözücünün de çözünenin yanında adsorbe olması, çözünen moleküllerin büyük ve karmaşık şekilli olmaları yüzünden yüzey alan değerlerinin belirsiz olmasıdır.

Özellikle çözeltilerden katı çözünenin adsorpsiyonunda gözlenen en uygun izoterm Şekil 2.3'deki gibidir. Bu tür doygunluğa ulaşmış izoterm için Freundlich eşitliği uygulanamaz. Böyle sistemler için Langmuir denklemi iyi sonuç verir.



Şekil 2.3. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için tipik bir izoterm

Bir gazın katı tarafından adsorpsiyonunda izoterm, birim katı tarafından adsorplanan miktarı gösterir. Fakat çözelti adsorpsiyonunda yapılan ölçüm, çözeltideki derişim değişimidir. Çözelti derişimlerinden hesaplanan adsorpsiyon, “gözlenen”, “seçimli” veya “karma” adsorpsiyon olarak ifade edilir.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyon sınır yüzeydeki derişime bağlıdır. Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı içindekinden daha yüksektir, bu durumda adsorpsiyon pozitifdir. Yüzey gerilimini arttıran maddelerin ise yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha düşüktür ve bu durumda adsorpsiyon negatifdir.

Birçok katı su ile etkileştiğinde bir elektriksel yük kazanır ve su ile katı zıt yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar [30].

2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı adsorpsiyon ısısı oluştuğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG^0 , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutularak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS^0 de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + \Delta S^{\circ} \quad (2.23)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısıveren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi ile ilgili termodinamik parametreler olan serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle de termodinamik parametreler Langmuir izoterm sabiti (K_L) kullanılarak aşağıdaki eşitliklerden kolayca çıkartılabilir.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_L \quad (2.24)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (2.25)$$

Eşitlik 2.25'e göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve ordinatı kesim noktasından da ΔS° hesaplanabilir.

3. KİLLER

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyutu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım günümüze kadar birçok kez değiştirilmiştir. Kil; doğal olarak oluşmuş, ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su ile karıştırılınca plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemedir. Kildeki ortak fazlar, plastiklik yapmayan materyaller ve organik maddeler içerebilir. Kil mineralleri kolayca ve bol miktarlarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır [43].

Ufak boyutlara ayrılan taş ve madenlerin büyük bir kısmı su veya diğer çözücülerle kimyasal yolla etkileşimlerinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna rağmen, küçülen ama taneli yapılarını koruyan maddeler kili meydana getirirler. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere magnezyum, demir ve titanyum gibi elementlerin oluşturduğu yapılardır. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda biraraya gelmesiyle de “killer” oluşur. Kil kütleleri; etkili kil minerallerine bağlı olarak kaolin, sepiyolit, montmorillonit, smektit, bentonit vb. gibi özel kil isimleri alırlar.

Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanırlar. Birçok kil alüminyuma ek olarak özellikle magnezyum ve demir içerir. Bazıları ise hiç demir bulundurmaz.

Killerin basit formülleri prensip olarak $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmez. Gerçek bileşimler asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte bu formüller Si/Al oranındaki değişimi ve su miktarının bağlı miktarını gösterir. Bileşim ve özellikler arasında doğrudan bir bağıntı yoktur. Çeşitli elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, adsorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, çok farklı bileşimlerdeki killer benzer özellikler gösterebilirler.

Doğadaki killer, iki veya daha çok kil mineralinin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemesi, organik maddeleri ve suda çözünebilen

tuzları içermektedir. Bununla birlikte küçük miktardaki bir bileşen ile kilin özellikleri büyük ölçüde değişebilir. Özellikle kildeki montmorillonit yüzdesi, kilin plastisitesini önemli ölçüde değiştirebilir.

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

Kil parçacıkları tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun sürelerde süspansiyon halinde kalabilirler. Elektrolitler tarafından floküle edilebilirler, çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde bir değişiklik olduğundan diğerleri ile yer değiştirebilirler. Aynı zamanda küçük boyutlarının etkisiyle, kil partikülleri su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastik olurlar, diğer bir deyişle ıslandığında biçimlendirilebilirler.

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilir, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanabilir.

3.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf (allofan grubu), kristal yapıda (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar [44].

3.1.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi $xAl_2O_3ySiO_2zH_2O$ şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki SiO_2/Al_2O_3 oranı 0,5–1,8 arasında olup bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gipsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karışığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir [44].

3.1.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri

3.1.2.1. İki tabakalı olanlar

Bir tetrahedral ve oktahedral tabakadan oluşan çift tabaka, 7,1 Å kalınlığındadır. En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste

dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın bileşimi ile oluşmaktadır. Kaolinitin yapısal formülü $Al_2Si_8O_{20}(OH)_{16}$ şeklinde olup, kuramsal bileşimi %46,54 SiO_2 ; %39,50 Al_2O_3 ve %13,96 H_2O şeklindedir. Kaolinitin kristal yapısına, çok az süstitüye grup bağlanabilmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır [44].

3.1.2.2. Üç tabakalı olanlar

Üç tabakalı killer arasında sınıflandırma, tabakaların birbirinden ayrılabilme kolaylığına dayanarak yapılır. Bu nedenle üç tabakalı killer kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapıları olarak ikiye ayrılır.

Genişleyen kristal yapıları kil minerallerinden birisi olan montmorillonit kristali, alt ve üstten iki silika tabakasıyla kuşatılmış bir gibsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle oluşmuştur. Silis ve gibsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonit yapısındaki kristal üniteleri birbirine H_2O ve katyonlarla bağlanmış olup kristallerin çapları 0,01-2 μm arasında değişmektedir. Kristal üniteleri arasındaki uzaklık kolayca genişleyebildiğinden katyonlar ve su molekülleri üniteler arasına girebilmektedir.

Genişleyen kristal yapıları kil minerallerinden bir diğeri olan ve büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitden izomorfik iyon değişimleriyle türemiş olan beidelit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere çoğunlukla bentonit adı verilmektedir. Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Bentonitlerin suya karşı oldukça duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce büyük ölçüde genişlemeleri ve oluşturdukları süspansiyonların bazik olması karakteristik özellikleridir.

Genişlemeyen kristal yapıları kil minerallerinin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitin yapısal formülü $K_{1,6}Al_4(Si_{6,4}Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$ şeklinde olup yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) olarak düzenlenmiştir. İllitin kimyasal ayrışmasında tetrahedral tabakadaki beş Si'dan birinin yerine Al geçmiştir. Oktahedral tabakadaki Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonları, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile yer değiştirirler. İllitler ince taneli mikalara bağlı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K'ların yerini ise su doldurmaktadır. İllitler doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir [44].

3.1.2.3. Karışık tabakalı olanlar

Farklı tetrahedral ve oktahedral yapılar arasındaki yakın benzerlikler, tabakaların düzenli ve düzensiz olarak karıştıkları karışık tabakalı minerallerin oluşumuna neden olmaktadır. Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli ve demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için bir çok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakaların brunit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü $[(Mg_{10}Al_2)(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$, dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brunit] şeklindedir [44].

3.1.2.4. Zincir yapılı olanlar

Zincirli yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Formülü $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir [44].

3.2. Bentonit

Bentonit, simektit grubu kil minerallerinin oluşturduğu bir kildir. Esas yapısı montmorillonit olup, kilin %60-95'ini bu mineral oluşturur [45]. Bazı bentonitler ise aynı grubun saponit ve hektorit adlı mineralleri tarafından meydana getirilmiştir. Formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ 'dur. Ancak başlangıç minerali montmorillonit ise, ki çoğunlukla böyledir, bu mineralin yapısındaki kalsiyum, sodyum ve magnezyum'u içerir.

Ham bentonit kaolin kıvamında, yumuşak ve parçaları kırılmaya uygundur. Ele sürülünce yağsı bir görünüşle yayılır ve yüzeye yapışır. Beyaz, açık sarı, yeşilimtrak sarı, pembemsi bej veya açık pembe renkli olabilir. Çok ince tanelidir. Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Na-bentonit, su ile etkileştiğinde 5–10 kata kadar şişebilen, ağırlıklı olarak sondaj sanayi, döküm sanayi ve inşaat sanayinin kullanılan bentonit türüdür. Ca-bentonit, su etkileştiğinde 2–3 katı kadar şişebilir ve kedi kumu ile gıda sektöründe berraklaştırma amacı ile kullanılır. Şişen bentonitlerin sulu çözeltilerinde pH değeri 8,5–9,5; şişmeyen bentonitlerde ise bu değer 4–7 arasındadır. Şişen bentonitler yeşil, gri ve krem renginde; şişmeyenler ise yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında renkler almaktadır [42, 46].

Ticari bentonitler H_2SO_4 'e karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört gruba ayrılmaktadırlar:

- a. Alkali bentonitler: Bunlar birbirlerinin yerlerini kolayca alabilen alkali bazları içerirler. Bu bakımdan, H_2SO_4 ile etkileştiklerinde yapıları bozulmaz; kaybolan alkali yerine başka bir alkali tuz katılarak tekrar eski hallerine kavuşturulurlar.
- b. Alkali yarı bentonitler: Alkalilerin kolayca yer değiştirebilme özelliği bunlarda da vardır. Ama asitle etkileştiklerinde özellikleri değişir.
- c. Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen toprak alkali bazları içerirler ve alkali tuz ile reaksiyona girdiklerinde bentonit özelliği kazanabilirler.
- d. Toprak alkali yarı bentonitler: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar [47].

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

- Demire veya başka metallerle hazırlanan döküm kalıplarının yapımında, döküm kumunun birbirine bağlanmasını sağlamak amacıyla bunlardan yararlanılmaktadır. Ortaya çıkan kalıplar daha fazla dayanıklı, uygun derecede refrakter karakterli ve üretim sırasında kendi üstlerine yansıyacak çeşitli gazları geçirir özellikte olacaklardır.
- Kâğıt hamuruna katıldığında, ince yapılı, dayanıklı ve temiz yüzeyli kâğıdın elde edilmesi sağlamaktadır. Bunun için bentonitin topraksız, sabun kayganlığında ve beyaz renkte olması gerekmektedir.
- Bentonitlerden dispersiyon ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atıksuların arıtımında yararlanılmaktadır.
- Muşamba, perde kumaşı, kordon vb. malzemenin üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Lastik üretiminde de yine dolgu maddesi olabilirler ama özellikleri farklıdır.
- Seramikçilikte ek hammadde olarak yararlanılır. Ancak iyi cins ve beyaz renkte olmalıdırlar. Bunlardan yararlanılarak üretilmiş olan seramik malzemeler hem plastisite kazanmış hem de dayanıklılıkları artmış olur.

- Refrakter killere karıştırılarak refrakter malzeme üretiminde kullanıldıklarında, üretilen cihazların 3–4 misli dayanıklılık kazandığı görülür.
- Bentonit eklenmesi, çimento ve beton harçlarının homojen olmasını sağlamakta, hava ve su geçirme özelliğini ve donma zamanını azaltarak betonun dayanımını arttırmaktadır.
- Bir diğer önemli kullanım alanı ise petrol endüstrisidir. Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır.
- Bentonit, ayrıca, kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, camcı macunu, macun, tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak kullanılır.
- Alçılarda donma süresini kısaltıcı madde olarak yararlanır.
- Morfin, kokain ve nikotin toksisitesinde bentonitler antidotal etki göstermektedir. Radyolojik ölçümler için kullanılan BaSO₄ süspansiyonlarını iyileştirmektedir. Ayrıca bentonit, bazı antibiyotiklerin kararlılığının artırılmasında, saflaştırmada, vitamin derişimlerinin hazırlanmasında, krem ve diş macunu üretiminde de kullanılmaktadır.
- Demir çelik sektöründe demirin paletlenmesi amacıyla kullanılır.
- Bentonit doğrudan temizleyici bir madde olup, saf haliyle sabunun % 20–50'si kadar etkilidir. Bu bakımdan, sabun veya diğer temizleyicilerin yapımında da geniş şekilde bentonitten yararlanır.
- Şarap, likör, bira, meyva suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin gideriminde bentonit kullanılmaktadır. Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları da aktifleştirilmiş bentonitlerdir. Ayrıca şeker kamışı şerbetinin renginin gideriminde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında kireçle birlikte bentonit de kullanılmaktadır.
- İnşaat sektöründe geçirimsiz tabaka ve zemin stabilizasyonunda bentonitten yararlanır.

- Yangın söndürücüler, boya endüstrisi ve birçok kimya endüstrisinde bentonit katalizör olarak kullanılabilir.
- Yüksek kation değişim kapasitelerinden dolayı bentonitik killer ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar [42].

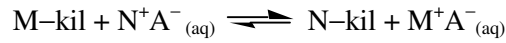
3.3. Kation Değişim Kapasitesi

Kil minerallerinde benzer büyüklükteki kationların birbiriyle yer değiştirmesi mümkündür. Bu olay “kation değişimi” olarak bilinmektedir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek kationun miktarı “kation değişim kapasitesi (KDK)” olarak adlandırılmaktadır. KDK, 100 mg mineralin adsorpladığı kationun miliequivalent değeri (meq/100 g) olarak ifade edilmektedir. Mineral yapısındaki Fe^{+2} veya Mg^{+2} , Ca^{+2} ile benzer şekilde Fe^{+3} , Al^{+3} ile yer değiştirebilir. Böyle yer değiştirmeler sonucunda kimyasal bileşim değişmesine rağmen, bir yük değişikliği olmaz; yerdeğiştiren iyonların değerliklerinin aynı olması sebebiyle yapı elektriksel olarak nötral kalır. Fakat değişen iyonların değerliklerinin aynı olmadığı örgü içi yerdeğiştirmeler de mümkündür, örneğin Al^{+3} , Si^{+4} ün yerine geçebilir. İyonların değerliklerindeki bu farklılık nedeniyle yapıda bir pozitif yük eksikliği ortaya çıkar. Bu durumda kil, negatif yüklüdür. Bu yük eksikliği kil yapısına dıştan kationların adsorpsiyonu ile dengelenir. Bu şekilde örgü içinde bir kationun benzer büyüklükte diğer bir kationla yer değiştirmesi izomorfik yerdeğiştirme olarak adlandırılır. İzomorfik yer değiştirmeler özellikle montmorillonit minerallerinde önemlidir.

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir kationun, daha büyük değerlikli bir kation ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı M^+ kationlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanır. M^+ tipi kationları adsorplamış kil, M–kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda bir miktar iyonlaşır:



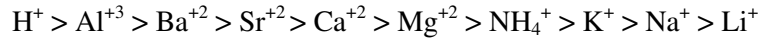
M^+ kationunun, örneğin N^+ gibi diğer bazı kationlarla yer değiştirmesi de mümkündür. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



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

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyonla denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri sorpsiyon ya da desorpsiyonun eşliğinde yürür.

Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de imkânsızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kil minerallerinin özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir tercih sırası aşağıdaki gibi verilebilir:



Buna göre, H^+ veya Ca^{+2} , Na^+ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekteleşmez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin, NaCl çözeltilisi kullanarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltilisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ 'un Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir.

Killerde en yaygın değişebilir katyonlar bağlı çoklukları sırasında; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise; SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} ve NO_3^- dır [42].

Killer üzerinde potasyum gibi bazı iyonlar sabitleşir veya çok zor yer değiştirir. Sabitleşme kristal olmayan minerallerin varlığı ile ilgilidir. Potasyum, amonyum ve fosfat sabitleşmesi tarım topraklarının gübrenmesinde çok önemlidir.

Killerde anyon değişimi de söz konusu olmakla birlikte, katyon değişimi daha önemlidir. Örneğin 2:1 tabakalı minerallerden smektitlerin KDK'sı 50–150 meq/100 g arasında değişirken, anyon değişim kapasiteleri genellikle 5'den daha azdır.

Killerde katyon değişimin nedenleri şöyle özetlenebilir:

- 1) Silika-alumina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK de artar.

2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.

3) Açıktaki hidroksillerin hidrojeni değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir [48].

3.4. Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler

Katyon değişimi kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır. İyonun değerliği artıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya +3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşmaktadır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkiler. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenir.

Katyon değişiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yi fazlaca etkilemez. Sıcaklığının KDK'ya etkisi genelde azdır. Sıcaklık artıkça genel olarak KDK azalır ama azalma tekdüze değildir. Ortam pH'sinin azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur [49].

3.5. KDK Belirleme Yöntemleri

İyonik yer değiştirebilme birçok yöntem ile nicel olarak belirlenebilir. Katyon veya anyon değişim kapasitesi normal olarak pH 7'de ölçülür ve genellikle kuru örneğin 100 gramı başına milieşdeğer gram, cinsinden ifade edilir.

KDK belirlenmesi için birçok yöntem önerilmiştir. Killerin KDK'larının belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler; sodyum asetat, amonyum asetat ve metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemleridir. İnel ve Aşkın [50], bentonit, sepiyolit ve zeolitin KDK'larının bulunmasında Kjeldhal distilasyonunu kullanarak amonyum asetat yöntemini uygulamışlardır. Yörükoğulları ve arkadaşları [51], doğal zeolit ve bazı yöresel killerin KDK'larını sodyum asetat ve metilen mavisi yöntemiyle belirlemişlerdir. Rytwo ve ark. [52], montmorillonitteki değişebilir katyonların saptanması için metilen mavisi ve kristal violet kullanmışlardır. Neumann ve arkadaşları [53], bazı killerin KDK'larını belirlemek amacıyla KCl yöntemini kullanmışlardır.

KDK belirlemek için kullanılan diğer yöntemler; asitle doyurulmuş killerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, kolorimetrik mangenez, baryumla doyurma, Grillman, EDTA, reçine, trikloroheksaminkobalt, gümüş-tiyöre ve stronsiyum klorür yöntemleridir.

3.6. Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey kimyası, kataliz, adsorpsiyon araştırma ve uygulamalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı (ÖYA), onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Yüzey alanı kavramı, katının dış yüzeyinden daha çok, küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyi ile bağlantılı olarak toplam yüzey alanıdır. ÖYA, genellikle katının birim kütlesi başına yüzey alanı olarak ifade edilmekte ve $m^2 g^{-1}$ birimiyle verilmektedir [42].

Adsorpsiyon başlıca iki şekilde ölçülebilir. Bunlardan birincisi, adsorplayıcı maddenin kütlesinin artışını ölçmeye veya adsorpsiyon tamamlandıktan sonra yüzeyden çıkarılan adsorpsiyon maddesini tartmaya dayanan doğrudan yöntemdir. Dolaylı yöntem ise, çok tanınmış bir yöntem olup, adsorplanan maddenin basınç veya derişimindeki değışikliğı ölçüp, buradan ne kadar maddenin adsorplanmış olduğunu bulmaya dayanır [54].

Yüzey alanı belirlenmesinde; gaz veya buhar adsorpsiyonu, çözültiden çözünenin adsorpsiyonu gibi adsorpsiyona dayalı yöntemler ve elektron mikroskobu, ıslanma ısısı, civa porozimetresi, DTA tekniğı, gaz geçirgenliğı, partikül boyut verilerinden hesaplama ve radyasyon absorpsiyonu gibi adsorpsiyondan bağımsız çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca çok kısa sürede yüzey alanı belirlenmesi için otomatik sistemler de bulunmaktadır.

Yüzey alanı belirlenmesi için yukarıda değinilen birçok yöntem önerilmişse de uygulamada en güvenilir yöntem gaz veya buhar adsorpsiyonudur. Bu yöntemle yüzey alanı belirlenmesi uzun zaman alır ve yüksek vakum aparatları gerektirir. Yöntem, genellikle Brunauer ve çalışma arkadaşlarının kuramına göre sabit bir sıcaklıkta miktarı bilinen katı tarafından adsorplanan gaz niceliğinin hacimsel veya gravimetrik olarak ölçülmesi esasına dayanır. Bu yüzden yöntem BET (Brunauer, Emmett, Teller) yöntemi olarak da bilinir. BET yönteminde her ne kadar gaz veya buharlar kullanılıyorsa da genellikle N_2 gazı kullanılmaktadır. Ayrıca IUPAC tarafından bütün katıların yüzey alanının belirlenmesi için standart bir yöntem olarak, 77 K'de N_2 gazı adsorpsiyonunun BET analiziyle değerlendirildiğı yöntem önerilmiştir.

Çözüldüden adsorpsiyon yöntemleri için Kristal Violet, Orange II, Ponceau II R, Asit Mavisi 25, Metilen Mavisi gibi çeşitli boyarmaddeler ve yüzey-aktif bileşikler, bazı yağ asitleri, fenol ve p-nitrofenol gibi diğer bazı maddelerin adsorpsiyonu önerilmektedir.

Çözüldüden adsorpsiyonda, çözüldülerinin kolayca kolorimetrik olarak analiz edilebilmeleri nedeniyle boyalar sıklıkla kullanılır, fakat boyarmadde molekülleri çoğunlukla iyonik miseller şeklinde adsorplandığından, adsorplanan taneciğin gerçek kesit alanı bilinemez. Bu yüzden ÖYA için çözüldü adsorpsiyonu her zaman güvenilir değildir. Ayrıca belirli bir madde tüm adsorbanlar (veya diğer maddeler) üzerinde iyi sonuç vermez.

Metilen Mavisi ile bazı hidrofobik maddeler için yeterli sonuçlar alınabildiği halde, hidrofilik yüzeylerde boya etkilendiğinden dolayı iyi sonuç alınmamaktadır. Ayrıca Metilen Mavisi ile silikajel, aktif kömür gibi bazı mikro gözenekli maddelerde çok küçük yüzey alanları elde edilmektedir. Aynı zamanda yöntem, katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. Kil, oldukça sulu bir süspansiyon oluşturacak şekilde Metilen Mavisi çözüldüsü ile reaksiyona sokulduktan sonra arasına karıştırarak adsorpsiyonun dengeye ulaşması için bir süre bekletilir. Süspansiyon santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra, bir spektrofotometre yardımıyla sıvı kısımdaki Metilen Mavisi derişimi belirlenir. Buradan kil tarafından adsorplanan Metilen Mavisi niceliğine, ardından da yüzey alanına geçilir [55].

Killerin yüzey alanı etilen glikol veya gliserol tutma yöntemiyle de belirlenebilir. Ancak bu yöntem de oldukça zaman alıcıdır. Daha sonra önerilen EGME (etilen glikol mono etil eter) yöntemi etilen glikol yöntemine göre daha hızlı ve daha uygundur [42]. Orijinal ve aktive edilmiş sepiyolitlerin özgül yüzey alanlarını belirlemede sıklıkla kullanılan yöntemler, azot adsorpsiyonu prensibine göre yapılan BET yöntemi ve Metilen Mavisi adsorpsiyonu yöntemidir.

3.7. Killerin Modifikasyonu

Kil mineralleri, koloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir spesifik yüzey alanına sahiptir ve bunların modifikasyon ile adsorpsiyon özellikleri önemli ölçüde artmaktadır. Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir. Doğal killerin değişebilen inorganik katyonları (örneğin; Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırırılar. İnorganik katyonların uzun hidrokarbon zincirli alkil amonyum tuzlarıyla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri oluşturur. Bu

işlem sırasında, organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur [56].

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon,
- Değişik poli(hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi,
- Lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Genel olarak iyon değişimi ile modifikasyon, iki temele dayanmaktadır. Bunlar;

- Birinci kategori organo-kil olarak tanımlanmakta ve doğal iç tabaka katyonlarının tetrametilamonyum [57], dodesiltrimetilamonyum [58] ve hekzadesiltrimetil amonyum [59] gibi organo-katyonlar ile yer değiştirmesiyle elde edilmektedir.
- İkinci kategori metal oksit bazlı killeri içermekte olup, bunlar iç tabaka katyonlarının büyük yüklü polimerik metal türleriyle yer değiştirmesiyle sentezlenmektedir. Bu amaçla farklı polioکزkatyonlar (Al^{+3} , Ni^{+2} , Mg^{+2} vb.) ve çoklu metalik türler kullanılmaktadır [60–62].

Alkil amonyum iyonlarıyla iyon değişimi; kil minerallerini ve killeri organik çözücüler içerisinde dağılıbilir hale getiren ve bunların bazı işlemlerde hidrofobik malzemelerle yarışabilir hale gelmesine yardımcı olan ve iyi bilinen bir yöntemdir.

Kil mineralleri polar organik bileşikleri iç tabakalarında adsorplayabilirler. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltisi iki faza ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi yüzey aktif maddece zengin, diğeri ise su yönünden zengindir. Eğer killer iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile etkileşirse, yüzey aktif maddece zengin hale gelmektedir [63].

Endüstride özellikle boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında asitle aktive edilmiş killerin kullanımı oldukça yaygındır. Bunların, anyonik boya adsorplama gücü son derece yüksektir. Seyreltik boya çözeltisindeki boya moleküllerinin asit-bentonit yüzeyine ilgisi yüksek olduğu için, bunlar yüzeyde tamamen adsorplanırlar [64]. Sülfürik asit ile aktivasyon sırasında boya molekülleri sülfat grupları ile olabildiğince yakın bir şekilde tek tabaka oluştururlar. Aynı zamanda ortamdaki fazla protonlar da asit aktivasyonu sırasında uzaklaştırılmaktadır [65].

Jiang ve Zeng'in [1] kil türlerinin ve modifikasyon koşullarının adsorpsiyona etkisini inceledikleri bir başka çalışmada, modifikasyon amacıyla organik maddelerin kullanıldığı durumlarda, organik maddenin, killerin yüzey özelliklerini hidrofiliten hidrofobiğe dönüştürdüğünü ve dolayısıyla fenol gibi organik bileşiklere karşı ilgilerini dikkate değer bir biçimde arttırdığını belirtmişlerdir. Bors ve arkadaşları [66] ise organo-killerin bazı fonksiyonel gruplara (örneğin; kuaterner alkil amonyum) ve yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Lothenbach [67] polimerlerle modifiye edilen killerin inorganik bileşiklerin adsorpsiyonunda oldukça yararlı olduğunu öne sürmüştür.

Smith ve ark. [68] büyük alkil katyonları ve küçük aromatik katyonlarla hazırlanan organo-killerin dikkate değer şekilde farklı tetrakloro metan adsorpsiyon izotermi verdiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Boyd ve ark. [69] benziltrimetil amonyum gibi organik katyonlardaki alkil gruplarının büyüklüğü arttıkça, etil benzen adsorpsiyonunun arttığını göstermişlerdir.

Jaynes ve Boyd [70] organo-killeri, büyük alkil gruplarından oluşan organofilik organo-killer ve küçük alkil gruplarından oluşan adsorplayıcı organo-killer olmak üzere iki gruba ayırmıştır. Park ve arkadaşları [71] montmorillonitin yüzey modifikasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, modifikasyon sonucu kilin iç yüzeyinin hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesiyle kilin iç yüzeyindeki fiziksel ve elektriksel bağlanma kuvvetlerinin azaldığını belirtmişler; bunun nedenini de nanobileşiklerin oluşumuna bağlamışlardır.

4. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak sözcüğü ile ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere “*boya*” denir. Çoğu kez boya ve boyarmadde sözcükleri birbiriyle karıştırılmaktadır. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise “*boyarmadde*” denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal bir etkileşime girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

4.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı ve kullanım alanları gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınarak birkaç şekilde sınıflandırılabilirler [72].

4.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler; suda çözünenler ve suda çözünmeyenler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

4.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan ekleyerek de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre üçe ayrılır. Bunlar; (a)

Anyonik suda çözünen boyarmaddeler, (b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler ve (c) Zwitter (çift) iyon karakterli boyarmaddelerdir.

4.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür. Bunlar; substratta ve organik çözücülerde çözünen, geçici çözünlülüğü olan, polikondenzasyon, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentlerdir.

Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer [72].

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürlür. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar [72].

Geçici çözünlülüğü olan boyarmaddeler: Çeşitli indirgenme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar [72].

Polikondenzasyon boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle birleşik büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan örneğin; inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde Na₂S ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar [72].

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu sınıfa girer [72].

Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyon halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar [72].

4.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemlerle elyafı boyayabildiklerine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri; bazik, asit, direkt, mordan, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispers, pigment ve reaktif boyarmaddeleri şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

4.1.2.1. Bazik boyarmaddeler

Organik bazların hidrürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir.

4.1.2.2. Asit boyarmaddeler

Genel formülleri $B_m-SO_3^-Na^+$ (B_m : boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur.

Asit boyarmaddeleri anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yapımlarıyla asit boyarmaddelerinden ayrılırlar. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir [72].

4.1.2.3. Direkt boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklılık gösterirler. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısmında bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı sınırlıdır [72].

4.1.2.4. Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa uygulayan madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir. Daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır [72].

4.1.2.5. Küpe boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit, ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür.

Genellikle bunlar keto grupları içeren ve indirgenmiş halde bir enol olarak leuko formunda sulu bazik banyodan elyafa aktarıldıktan sonra, lif içinde yükseltgenerek tekrar çözünmez keto yapısı haline getirilen suda çözünmeyen boyarmadde sınıfıdır. İndirgeme sonucu oluşan leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir.

4.1.2.6. İnkişaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyafa afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir [72].

4.1.2.7. Metal-kompleks boyarmaddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşumu ile meydana getirdikleri boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [72].

4.1.2.8. Dispersiyon boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen ve bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır [72].

4.1.2.9. Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi olumsuz özellikleridir [72].

4.1.2.10. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler Bölüm 4,3’de detaylı olarak açıklanacaktır.

4.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

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

4.1.3.1. Azo boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, hemen hemen diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuyla karşılaşılır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur [72].

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilebilir. Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis- azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Üç veya daha fazla azo grubunu içerenlere “poliazo boyarmaddesi” de denir.

4.1.3.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte $-OH$, $-NR_2$ gibi elektron verici grup içeren boyarmaddelerdir [72].

4.1.3.3. Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Polimetin boyarmaddeleri, optik özelliklerinin ve yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişiklikler gösterir. Heterosiklik grupların geniş seçim olanakları, polimetin zincirinin uzunluğu ve substitüentlerin türleri nedeniyle, bu boyarmaddelerin sentezinde ayrıntılı bir tanımlama olanaksızdır. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyarmaddelerinin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır [72].

4.1.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri

Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. Burada X, $-CH$ veya $-N$ şeklinde olabilir. Burada; X grubu adsorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Arilmetin boyarmaddelerin çok sayıdaki karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır [72].

4.1.3.5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri

18π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları içeren siklik bir renk verici yapıya sahip boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerin en önemlileri arasında yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri sayılabilir [72].

4.1.3.6. Karbonil boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere ‘*karbonil boyarmaddeleri*’ adı verilir. İndigo ve antrakinon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır. Bütün indigo boyarmaddeleri doğal kaynaklardan elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesinden türemiştir. Karbonil boyarmaddelerinin temel yapısına sahip antrakinon hafif sarı renklidir. İyonik yapıdaki karbonil boyarmaddeleri başlıca

antrakinoid yapısındadır ve bir veya daha fazla suda çözünen iyonik grup taşırlar. Katyonik grup taşıyan karbonil boyarmaddelerine örnek olarak da trialkilhidrazinyum bileşiği olan sandocryl boyarmaddeleri gösterilebilir [72].

4.1.3.7. Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin ve fenollerin; kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromoleküler yapı ve renkli organik bileşikler “*kükürt boyarmaddeleri*” olarak adlandırılır. $B_m-S-S-B_m$ şeklinde sembolize edilebilir. Bunlar bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları, merkapto gruplarına ($-S^-Na^+$) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluştururlar. Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksek olduğu için elyaf tarafından çekilebilir [72].

4.2. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltileri

Boyarmaddeler, genellikle moleküllerinde suda çözünmeyi sağlayan gruplar içerirler. Suda çözünmeyi sağlayan gruplar içermediği durumlarda da boyama işlemi sırasında çözünmeyi sağlayan gruplar oluşabilir. Anyonik boyarmaddelerde çözünmeyi sağlayan $-SO_3H$ ($-SO_3Na$), $-OS_3H$ ($-OS_3Na$), $-COOH$ ($-COONa$) ve $-OH$ ($-ONa$) gruplarıdır. Katyonik boyarmaddelerde ise çözünmeyi amino ve süstitüe olmuş amino grupları sağlamaktadır. Bunlar; amonyum veya amonyum tuzları halinde bulunurlar.

Boyarmaddelerin çözünürlüğüne, boyarmadde molekülünün büyüklüğünün etkisi fazladır. Molekül ne kadar büyük olursa çözünürlüğü de o kadar azalır. Boyarmaddeler suda veya sulu ortamlarda ($[B_m-NH_3]^+Cl^-$ veya $[B_m-SO_3]^-Na^+$) şeklinde iyonlarına ayrılmış halde bulunurlar.

Boyarmadde (B_m) iyonu karşıtı olan iyonla birlikte boyarmadde tuzunu oluşturur. Boyarmadde iyonunun cinsine göre katyonik boyarmaddeler ve anyonik boyarmaddeler olmak üzere iki grup boyarmaddeden söz edilebilir. Çoğunlukla boyarmadde molekülleri veya iyonları çözelti içerisinde yalnız tek başlarına olmayıp, kısmen de birkaç molekülün biraraya gelmesiyle oluşan topaklar halinde bulunmaktadırlar. Gerçekte, tek moleküller ile çeşitli büyüklükteki topaklar arasında dinamik bir denge vardır [73].

4.3. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, kovalent bağ oluşumu ile tekstil fiberleri üzerine reaktif gruplarının tutunma kapasitelerinden dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [74]. Bu karakteristik özellikler fiber etkileşimindeki enerji tüketimini azaltmaktadır [75]. Dünya çapında üretilen ticari sentetik pigmentlerin büyük bir kısmı (yaklaşık olarak %12'si) reaktif boyarmaddelerdir [76].

Reaktif boyarmaddeler, uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. En önemli özellikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Mol kütleleri genellikle $69-221 \text{ g mol}^{-1}$ 'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar.

Reaktif boyarmaddeler suda kolayca çözünürler. Selülozun $-OH$, poliamidin $-NH_2$, protein esaslı liflerin $-NH_2$ ve SH (merkaptan) grupları ile kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Bir durulama ile materyalden uzaklaştırılması gerekmektedir.

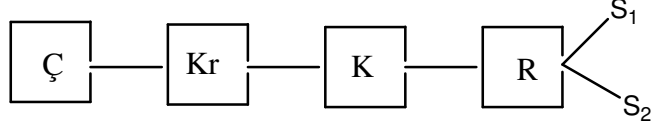
4.3.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Reaktif boyarmaddelerin ışık, yaş ve ter haslıkları yüksektir. Boya-lif bağları çok düşük ve yüksek pH'larda hidrolize uğradığı için asit ve alkali haslıkları orta seviyededir. Özellikle reaktifliği diklor ve triklorprimidin boyarmaddeleri çok kolay hidrolize uğrar. Klor haslıkları düşük olduğu için klor içermeyen ağartma maddeleri kullanılarak bu dezavantaj azaltılmaya çalışılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler sökülebilirler. Bazı boyarmaddeler beyaza dek sökülebilmektedir.

Reaktif boyarmaddeler, yüksek ölçüde suda çözünebilir boyarmaddelerdir. Ancak direkt boyarmaddelerin tersine düşük substantiviteye sahiptirler.

Kovalent bağın oluşumu bazik ortamda ve bazen de tersinir olabilir. Kovalent bağ kuvveti, metal koordinasyon bağlarından daha kuvvetlidir. Elektrostatik bağlar, hidrojen köprüleri, Van der Waals kuvvetleriyle oluşan bağlar çok daha kuvvetlidir. Bunun sonucu olarak reaktif boyarmaddeler çok iyi yıkama, sürtme ve ışık haslıkları verir. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı şematik olarak Şekil 4,1'de gösterilmektedir. Burada Ç;

çözünürlük sağlayan grup, Kr ; kromofor grup, K ; köprü grup, R ; reaktif grup, S_1 ; substitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren substitüent, S_2 ; diğer substitüentlerdir.



Şekil 4.1. Reaktif boyaların kimyasal yapısı

Reaktif boyarmaddeler direkt boyarmaddelerin kompleks moleküllerinden daha basittir. Bunlar; asit klorürler, vinilsülfonlar, antrakininonların vinilsülfon ve triazin türevleridir. Renk verici kromofor grupları genellikle azo ve antrakininon türevidir. Reaktif boyarmaddenin reaktif grupları; selülozun hidroksil grupları, yünün amino grupları ile reaksiyona girerler. Reaktif boyarmaddelerin lifle reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyarmaddedeki grupların reaktiflik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir.

Reaktif boyarmaddenin reaktifliği; heterosiklik halkaya, substitüent grubun özelliklerine ve diğer substitüentin özelliklerine bağlıdır.

Reaktif boyarmaddenin boyama özelliği; renk veren grup ve reaktif grup tarafından belirlenmektedir. Reaktif grup reaksiyon süresi üzerinde de etkilidir. Reaktif boyarmaddelerin reaktifliği sıcaklık ve pH değeri ile değişmektedir.

4.3.2. Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması

Reaktif boyarmaddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar. En yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmadde grupları azalan aktiviteye göre; diklorotriazin, diflorokloroprimidin, vinilsülfon, monoklorotriazin, kloroprimidin, akrilolamino ve monoflorotriazin şeklinde sıralanır.

Bir boyarmadde yukarıdaki gruplardan yalnızca birine sahip olabileceği gibi birden fazla reaktif gruba da sahip olabilir. Bu tip boyarmaddelere bifonksiyonel reaktif boyarmaddeler denir. Bu tip boyarmaddelerin boyama verimleri monofonksiyonel yapılara göre daha iyidir.

4.3.3. Reaktif boyarmaddelerin kullanım yerleri

Reaktif boyarmaddeler önce selüloz esaslı lifler için geliştirilmiş, ancak günümüzde yaygın olmasa da yün, ipek, naylon, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler; pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerine parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir.

4.3.4. Reaktif boyarmaddelerin avantajları

Reaktif boyarmaddeler bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Yıkama ve ışık haslıkları çok iyidir.
- Renkleri parlak ve canlıdır.
- Reaktif gruplarına bağlı olarak basit ve çeşitli uygulama yöntemlerine uygundur.
- Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik mümkündür.
- Düzgün boyama kolaydır.
- Reaktif boyarmaddelerin fiyatları, direkt ve küp boyarmaddeleri arasındadır. Direkt boyarmaddelerden daha pahalı olmasına karşın, bunlardan ışık haslıkları ve yaş haslıkları bakımından çok daha avantajlıdır.

4.3.5. Reaktif boyarmaddelerin dezavantajları

Reaktif boyarmaddeler bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar;

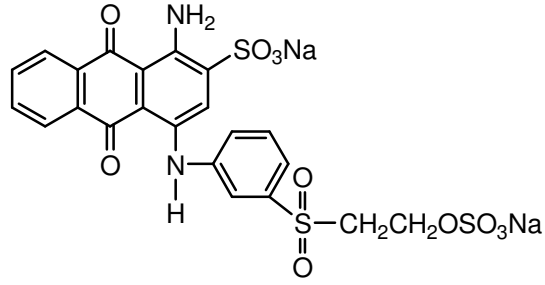
- Klor haslıkları ve bazik çözeltilere haslıkları iyi değildir.
- Merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından terbiye görecektir ipliği boyalı kumaşlarda kullanılmazlar.
- İyi ve çok iyi ışık haslıklarına karşın, yaş haslıkları reaktif gruba ve substantifliğine bağlı olarak orta derecede olabilmektedir. Gerekli durumlarda haslık arttırıcı maddelerle ard işlem yapılmakta, fakat bu zaman alıcıdır. Dikkat gerektirir. Su tüketimini, atıksu miktarını ve sabun tüketimini arttırır.
- Bazı işlemlerde özellikle sıcaklık yüksekse liflere kovalent olarak bağlanan boyarmaddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyarmadde şekline dönüşür.
- İstenmeyen yan reaksiyon sonucu boyarmadde %15–40'a kadar hidrolize olur. Ancak son gelişmeler, suya daha dayanıklı boyarmadde üretimi sağlamıştır.

- Vinilsülfon tipi boyarmaddelerin perboratlı deterjan yıkamalarına haslıkları orta veya kötü derecededir.

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Adsorban ve Boyanın Temini

Deneylerde kullanılan organo-bentoniti hazırlamak için kullanılan doğal bentonit Çanakkale'den alınmıştır. Bir ticari tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19 (RM19) (Remazol Brilliant Blue R) Bursa'dan temin edilmiştir. Boyarmadde, adsorpsiyon deneylerinde herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. RM19'un kimyasal yapısı Şekil.5.1'de gösterilmektedir.



Şekil.5.1. RM19'un kimyasal yapısı

5.2. Adsorbanın Hazırlanması

Deneylerde kullanılan modifiye bentonit Na-bentonitten hazırlanmıştır. Na-bentoniti hazırlamak için öğütülmüş olan bentonitten 70 g alınarak üzerine 2 M 1L NaCl çözeltisi eklenerek 24 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra karışım süzülerek klor iyonları gidinceye kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen Na-bentonit, bir kapsüle alınarak 110°C'de Binder marka etüvde 2 saat bekletilerek kurutulmuş, 63 µm'lik Fritsch marka elekten elenmiş ve deneylerde elek altına geçen kil kullanılmıştır.

5.3. Na-Bentonitin Modifiye Edilmesi

Dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$]; boyarmadde adsorpsiyon deneyleri için katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. DTMA modifiye bentonit literatüre [18] göre hazırlanmıştır.

5.4. DTMA-Bentonitin KDK'sının Belirlenmesi

Na-bentonitten 0,5 g tartılıp üzerine 60 ml 0,01 M'lık metilen mavisi çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzöldükten sonra deiyonize su ile uygun derişime seyreltilerek UV spektrofotometresinde absorbansı okunmuştur. 663,5 nm dalga boyundaki absorbans değeri kullanılarak Na-bentonit için KDK değeri 107,7 meq g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

5.5. Bentonit ve DTMA-bentonitin Özgöl Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Na-bentonitten ve DTMA-bentonitin özgöl yüzey alanları 77 K'de N₂ gazının adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Quantachrome Nova 2200E Surface Area&Pore Size Analyzer cihazı kullanılarak hesaplanmıştır.

5.6. Bentonit ve DTMA-bentonitin Karakterizasyonu

Bentonitin metal oksit bileşimlerini tayin etmek amacıyla dispersive X-ışınları spektrometresi (EDX-LINK ISIS 300) ve taramalı elektron mikroskopy (SEM-Cam Scan S4) kullanılmıştır. Bentonitte kristalin fazın varlığı Cu K_α radyasyonu kullanılarak X-ışınları difraktometresinde (XRD-Rigaku Rint 2000) belirlenmiştir. Ayrıca deneylerde kullanılan bentonit ve DTMA-bentonitin kimyasal bileşimleri elementel analiz cihazı (Vario ELIII Elemental Analyzer, Hanau, Germany) ile bulunmuştur.

Bentonit yüzey aktif bir madde olan dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür ile modifikasyonu sonucu organo-kil olarak bilinen DTMA-bentonit elde edilmiştir. Bu oluşumun olup olmadığı yani yüzey aktif maddenin kil tabakaları arasına girip girmediğini anlamak için doğal kilin ve modifikasyonla elde edilen organo-kilin KBr aracılığı ile FT-IR spektrumları (Jasco FT/IR-300E Model) alınmıştır.

5.7. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Adsorpsiyon deneyleri için uygun pH aralığını belirlemek amacıyla pH taraması yapılmıştır. Bunun için erlene 2,00x10⁻⁴ mol dm⁻³ derişiminde RM19 çözeltisinden 50 mL alınarak üzerine 0,025 g DTMA-bentonit eklenmiştir. Çözeltilerin istenilen pH'a ayarlanması, belirli miktarlarda HCl veya NaOH eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözeltiler bir saat süreyle karıştırılmıştır. Bir saat süre sonunda çözeltiler adi süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Elde edilen süzöntüler belirli oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçölmüştür. RM19 için maksimum dalga boyu 592 nm olarak belirlenmiştir. Bu

dalga boyundaki absorbans değerleri ölçülmüş ve boya adsorpsiyonunun pH=1,5'da gerçekleştiği gözlenmiştir.

Kinetik çalışmalar için erlene $2,00 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} RM19 çözeltisinden 50 mL, adsorbandan ise 0,03 g alındı. Erlenler su banyosuna yerleştirilerek karışım istenilen sıcaklıkta magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Belirli bir süre sonra erlendeki çözeltiler süzüldü ve belirli oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometresiyle absorbans değerleri ölçülmüştür.

İzoterm çalışmaları için erlenmayere $2,00$ – $4,50 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} derişim aralığında RM19 çözeltilerinden 50'şer mL alınmış ve üzerlerine 0,03'er g DTMA-bentonit eklenerek pH=1,5'da magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiler süzülerek uygun oranlarda seyreltilmiş ve UV spektrofotometresiyle absorbans değerleri ölçülmüştür.

Termodinamik çalışmalar için ise aynı deneyler 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Adsorbannın Karakterizasyonu

Bentonitin KDK'sı metilen mavisi yöntemiyle; bentonit ve DTMA-bentonitin özgül yüzey alanları BET yöntemine göre 77 K'de N₂ gazının adsorpsiyonu ile bentonitin kimyasal bileşimi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) bağlantılı dispersive X-ışınları spektrometresi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Bentonitin KDK'sı; bentonit ve DTMA-bentonitin özgül yüzey alanları ve bentonitin kimyasal bileşimi

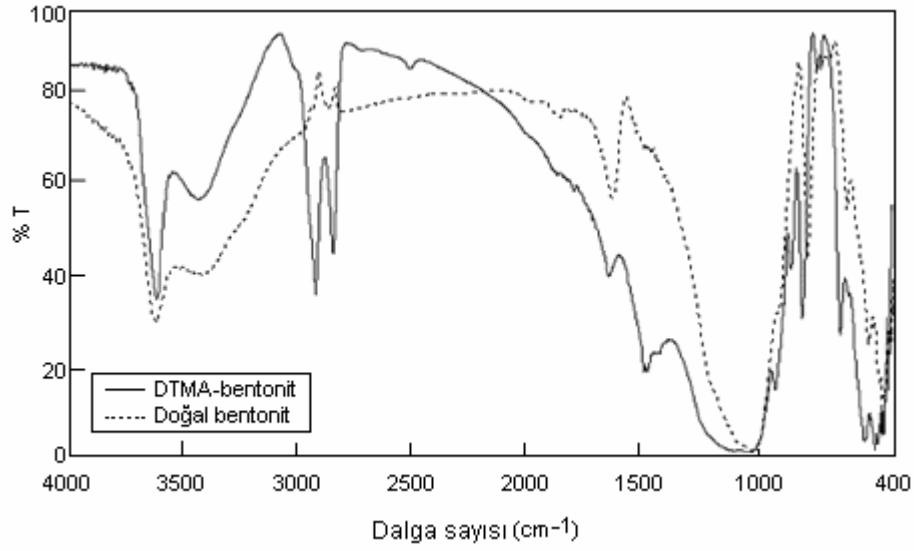
Bileşenler	Yüzde (%)	Kasyon değişim kapasitesi (KDK)	Özgül yüzey alanı (m ² g ⁻¹)
SiO ₂	70,75	107,7 meq/100 g	Bentonit : 35,09 DTMA-bentonit: 32,86
Al ₂ O ₃	16,18		
K ₂ O	2,12		
CaO	1,62		
MgO	1,25		
Fe ₂ O ₃	0,70		
TiO ₂	0,18		
Na ₂ O	0,11		
Ateş kaybı	6,63		

Çizelge 6.1'de verilen bentonitin metal oksit bileşimi incelendiğinde kildeki ana bileşenin silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) olduğu ve Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO ve TiO₂'in de safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. XRD (X-Ray Diffraction) sonuçlarına göre yapıda serbest halde kuartzın bulunduğu görülmüştür. Bu verilere göre adsorpsiyon için önemli olan başlıca türlerin SiO₂ veya Al₂O₃ olduğu söylenebilir.

Doğal bir kil olan bentonitin önce sodyum formuna dönüştürülüp, daha sonra yüzey aktif madde ile yapılan modifikasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için bentonit ve DTMA-bentonite elementel analiz ve FTIR spektroskopisi yöntemleri uygulanmıştır.

Elementel analiz sonuçlarına göre modifiye-bentonit için C/N oranı 12,61; hesaplanan teorik değer ise 12,86 ve DTMA molekülünün bentonit tabakaları arasına giren miktarı ise 16,07 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar bentonit tabakaları arasına DTMA moleküllerinin yerleştiğini kanıtlamaktadır.

Doğal bentonit ve DTMA-bentonitin FTIR spektrumları Şekil 6.1’de gösterilmektedir. 2856 ve 2929 cm^{-1} ’de kuvvetli bir çift bant sadece DTMA-bentonitte gözlenmiştir. Bu bantlar metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ile ilgili olup bunlara ait bükülme bantları da 1396 ve 1486 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu gerilme ve eğilme bantları doğal bentonitte gözlenmemiştir. Bu durum, kilin silika tabakaları arasına yüzey aktif maddenin yerleştiğinin kanıtıdır. 3400 cm^{-1} ’deki $-\text{OH}^-$ gruplarının gerilme titreşimleri ve 1600 cm^{-1} ’deki suyun hidroksitinin deformasyonu ile ilgili bantların şiddeti yüzey aktif maddenin modifikasyonu ile azalmıştır (Şekil 6.1). Aynı zamanda bütün bu FTIR sonuçları elementel analiz sonuçları ile uyumludur.



Şekil 6.1. Doğal bentonit ve DTMA-bentonitin FTIR spektrumu

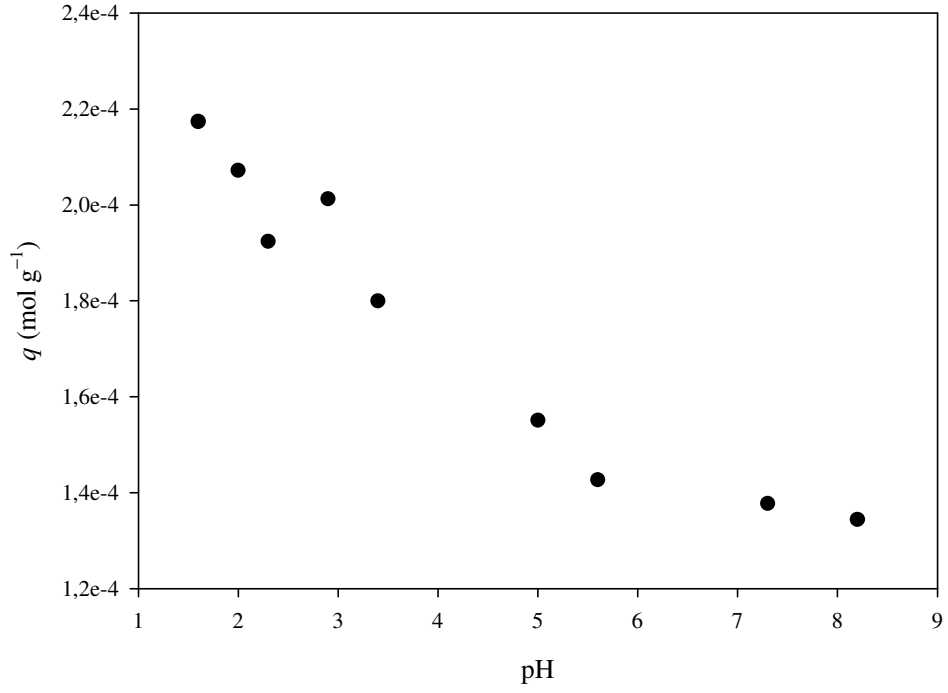
6.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

DTMA-bentonit üzerine RM19’un adsorpsiyonu pH 1–9 aralığında incelenmiş ve adsorpsiyonun pH artışıyla azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 6.2; Şekil 6.2). Yüzey aktif madde olan dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür ile modifiye edilmiş ve bentonitin yüzeyi pozitif yüklü hale gelmiş ve yapıda bulunan $-\text{OH}^-$ uç gruplarının etkisi azalmıştır. Böylece düşük pH değerlerinde organo-bentonit (DTMA-bentonit), reaktif boyarmadde gibi anyonik yapıdaki bileşiklerin adsorpsiyonu için cazip hale gelmiştir. Bunun doğal bir sonucu olarak da düşük pH değerlerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır. Tersine pH değeri arttığında ortamda bulunan $-\text{OH}^-$ iyon derişimleri artar ve dolayısıyla anyonik boyarmadde

yapısındaki (–) yüklü gruplar ile ortamın bazik olmasından kaynaklanan –OH[–] grupları yarışır hale gelir. Negatif yüklü gruplar arasındaki itme kuvveti artar ve adsorpsiyon kapasitesi düşer. Sonuç olarak, RM19’un DTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 1,5 olduğu bulunmuş ve deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.2. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonunun 20°C’de pH ile değişimi

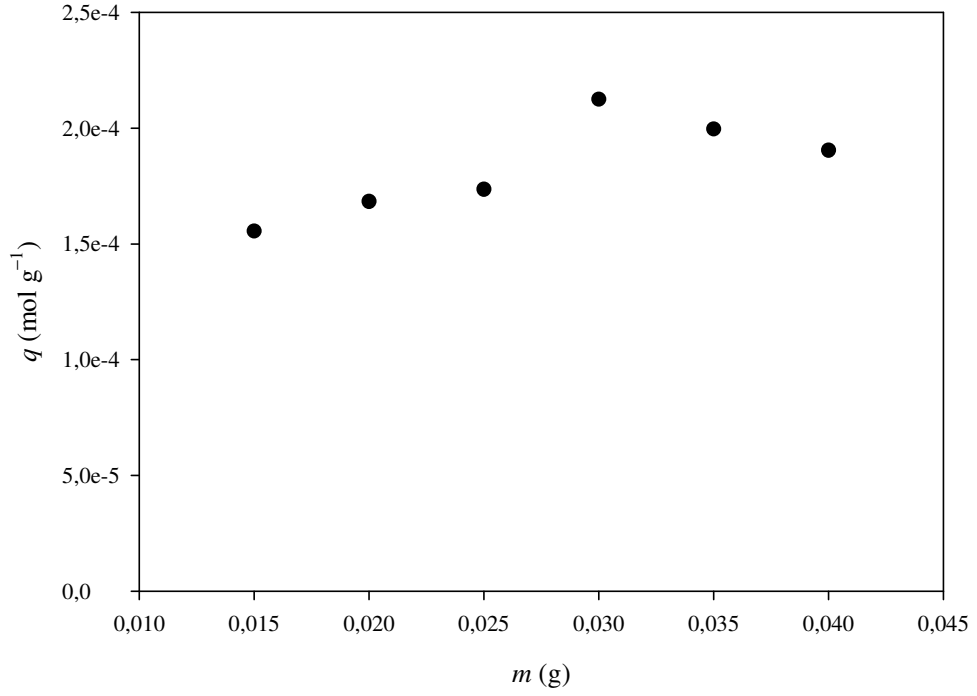
pH	q (mol g ⁻¹)
1,5	2,174x10 ⁻⁴
2,0	2,067x10 ⁻⁴
2,5	1,924x10 ⁻⁴
3,0	2,012x10 ⁻⁴
3,5	1,800x10 ⁻⁴
5,0	1,551x10 ⁻⁴
5,5	1,427x10 ⁻⁴
7,5	1,377x10 ⁻⁴
8,5	1,344x10 ⁻⁴



Şekil 6.2. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonunun pH ile değişimi

6.3. Adsorban Miktarının Belirlenmesi

Şekil 6,3'de farklı adsorban miktarlarında (0,015–0,040 g) ve $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ derişimindeki RM19'a ait adsorpsiyon grafiği gösterilmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi RM19 için maksimum adsorpsiyon, 0,03 g DTMA-bentonit adsorbanı kullanılmasıyla elde edilmiştir.



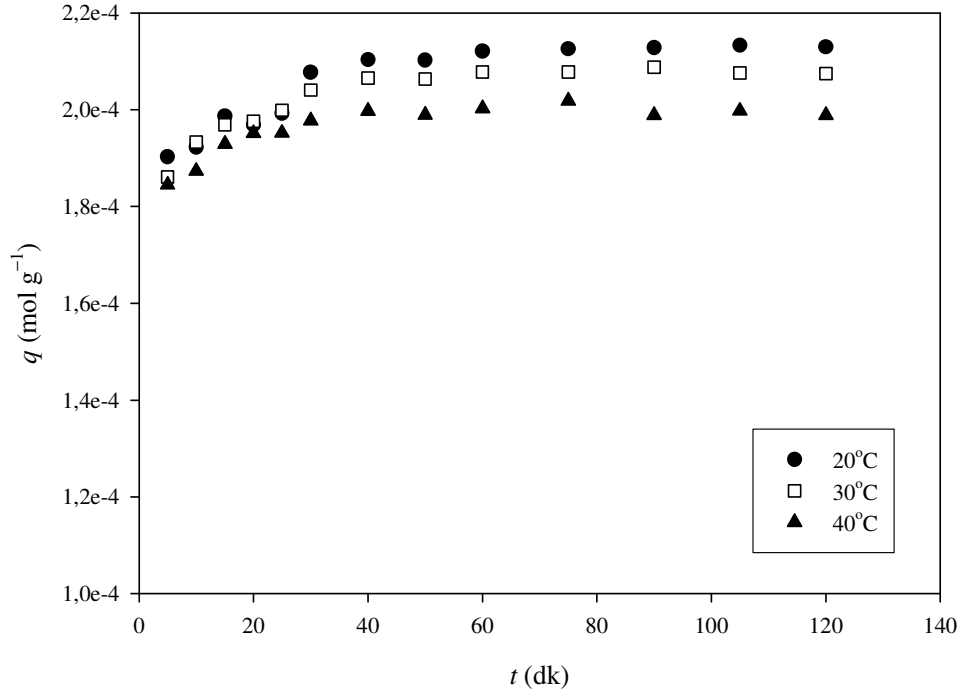
Şekil 6.3. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

6.4. Kinetik Çalışmalar

DTMA-bentonit üzerine $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ derişimindeki RM19'un farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6,3'de verilmektedir. Şekil 6,4'de ise RM19'un farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Çizelge 6.3. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyon sonuçları

t (dk)	q (mol g ⁻¹)		
	20°C	30°C	40°C
5	1,903x10 ⁻⁴	1,861x10 ⁻⁴	1,845x10 ⁻⁴
10	1,923x10 ⁻⁴	1,933x10 ⁻⁴	1,874x10 ⁻⁴
15	1,987x10 ⁻⁴	1,969x10 ⁻⁴	1,930x10 ⁻⁴
20	1,969x10 ⁻⁴	1,977x10 ⁻⁴	1,952x10 ⁻⁴
25	1,993x10 ⁻⁴	1,999x10 ⁻⁴	1,952x10 ⁻⁴
30	2,077x10 ⁻⁴	2,041x10 ⁻⁴	1,978x10 ⁻⁴
40	2,103x10 ⁻⁴	2,066x10 ⁻⁴	1,998x10 ⁻⁴
50	2,102x10 ⁻⁴	2,064x10 ⁻⁴	1,990x10 ⁻⁴
60	2,121x10 ⁻⁴	2,079x10 ⁻⁴	2,003x10 ⁻⁴
75	2,126x10 ⁻⁴	2,079x10 ⁻⁴	2,019x10 ⁻⁴
90	2,129x10 ⁻⁴	2,088x10 ⁻⁴	1,989x10 ⁻⁴
105	2,134x10 ⁻⁴	2,077x10 ⁻⁴	1,998x10 ⁻⁴
120	2,130x10 ⁻⁴	2,075x10 ⁻⁴	1,989x10 ⁻⁴



Şekil 6.4. RM19'un farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

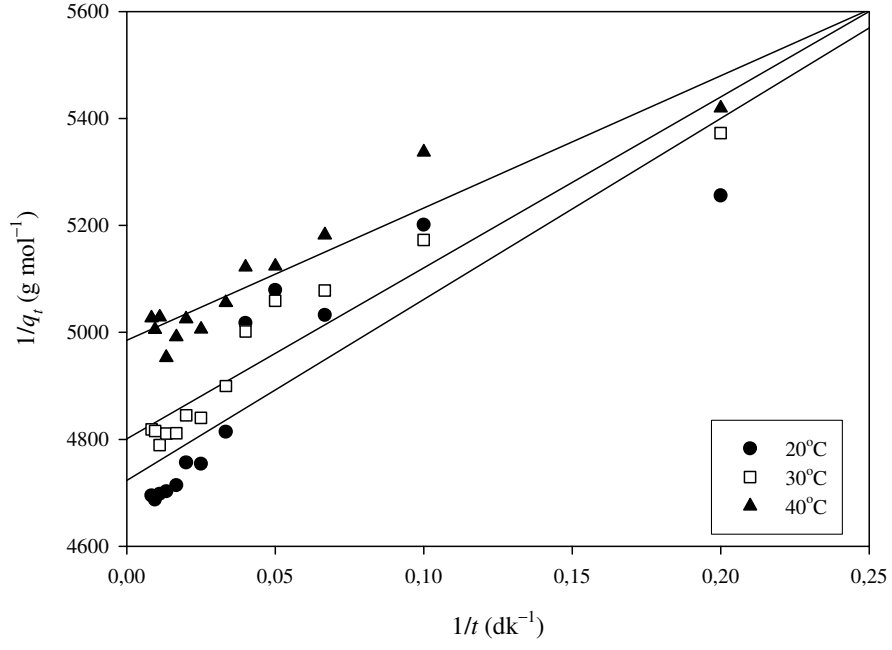
Grafikten de görüldüğü gibi RM19'un adsorpsiyonu 40 dk'a kadar artış göstermekte ve 40 dk'da dengeye gelmektedir.

DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Bu durum, RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve DTMA-bentonit ile RM19 arasındaki etkileşimin zayıf olması da olayın fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermektedir [77].

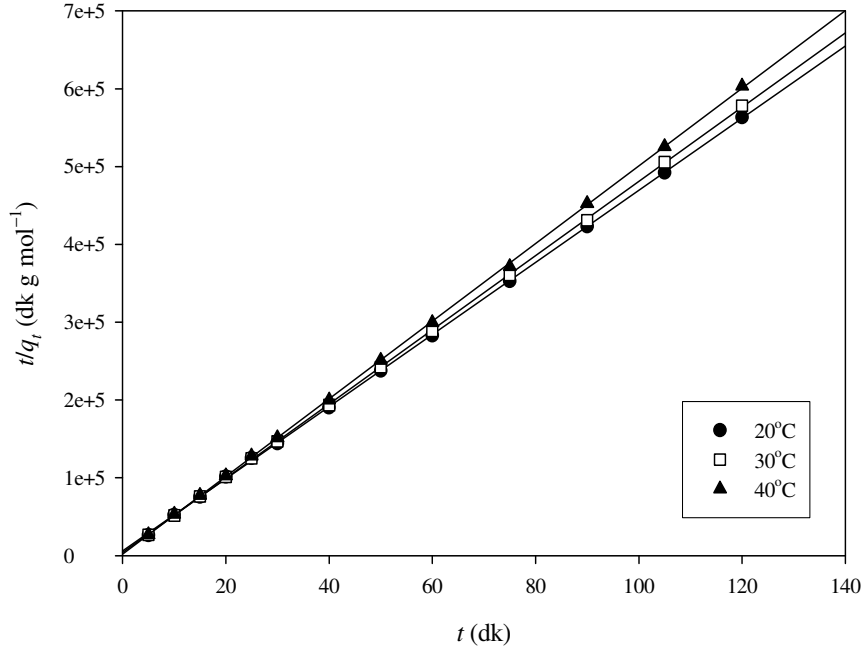
Farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonuna ait birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri için Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2'e göre hesaplanan değerler Çizelge 6.4'de verilmektedir. RM19'un birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece adsorpsiyon kinetikleri için çizilen grafikler Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da gösterilmektedir. Çizilen grafiklerinden elde edilen kinetik parametreler ise Çizelge 6,5'de verilmektedir.

Çizelge 6.4. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonuna ait birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerler

t (dk)	$1/q_t$ (g mol ⁻¹)			t/q_t (dk g mol ⁻¹)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
5	4,695x10 ³	4,818x10 ³	5,024x10 ³	0,263x10 ⁵	0,269x10 ⁵	0,271x10 ⁵
10	4,687x10 ³	4,815x10 ³	5,005x10 ³	0,520x10 ⁵	0,517x10 ⁵	0,534x10 ⁵
15	4,698x10 ³	4,789x10 ³	5,028x10 ³	0,755x10 ⁵	0,762x10 ⁵	0,777x10 ⁵
20	4,703x10 ³	4,811x10 ³	4,953x10 ³	0,508x10 ⁵	1,012x10 ⁵	1,025x10 ⁵
25	4,714x10 ³	4,811x10 ³	4,992x10 ³	1,016x10 ⁵	1,250x10 ⁵	1,280x10 ⁵
30	4,756x10 ³	4,845x10 ³	5,025x10 ³	1,444x10 ⁵	1,470x10 ⁵	1,517x10 ⁵
40	4,754x10 ³	4,840x10 ³	5,006x10 ³	1,902x10 ⁵	1,936x10 ⁵	2,002x10 ⁵
50	4,814x10 ³	4,900x10 ³	5,056x10 ³	2,378x10 ⁵	2,423x10 ⁵	2,513x10 ⁵
60	5,018x10 ³	5,002x10 ³	5,122x10 ³	2,828x10 ⁵	2,887x10 ⁵	2,995x10 ⁵
75	5,079x10 ³	5,059x10 ³	5,124x10 ³	3,527x10 ⁵	3,608x10 ⁵	3,715x10 ⁵
90	5,032x10 ³	5,078x10 ³	5,182x10 ³	4,228x10 ⁵	4,310x10 ⁵	4,526x10 ⁵
105	5,201x10 ³	5,172x10 ³	5,337x10 ³	4,922x10 ⁵	5,056x10 ⁵	5,256x10 ⁵
120	5,256x10 ³	5,372x10 ³	5,420x10 ³	5,634x10 ⁵	5,782x10 ⁵	6,032x10 ⁵



Şekil 6.5. Farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine RM19'un birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.6. Farklı sıcaklıklarda DTMA-bentonit üzerine RM19'un yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 6.5. DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonu için birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece grafiklerinden hesaplanan kinetik değerler

	t (°C)		
	20	30	40
k_1 (dk ⁻¹)	0,717	0,666	0,497
q_1 (mol g ⁻¹)	2,117x10 ⁻⁴	2,083x10 ⁻⁴	2,006x10 ⁻⁴
Δq (%)	3,802	2,794	2,216
r_1^2	0,748	0,912	0,892
k_2 (g mol ⁻¹ dk ⁻¹)	3,603x10 ³	5,646x10 ³	1,147x10 ⁴
q_2 (mol g ⁻¹)	2,157x10 ⁻⁴	2,097x10 ⁻⁴	2,006x10 ⁻⁴
Δq (%)	1,804	1,951	0,598
r_2^2	0,999	0,999	0,999

Çizelge 6,5'den de görüldüğü gibi, DTMA-bentonit üzerine RM19'un birinci-dereceden hız sabitleri sıcaklık arttıkça azalırken, yalancı-ikinci-derece hız sabitleri ise sıcaklık artışı ile artmaktadır. Birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeller için, sıcaklık 20°C'den 40°C'e artarken maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_1 ve q_2) azalmaktadır. Bu düşüş yüksek sıcaklıklarda adsorban moleküllerinin toplam enerjisinin artması ve buna bağlı olarak adsorban moleküllerinin yüzeyden kaçarak adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına yol açmasından kaynaklanır.. Sonuç olarak DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonu düşük sıcaklıkta ve fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile ilerlemektedir [18, 78].

Kinetik verilerin validasyonu için Eşitlik (2.18) kullanılmış ve sonuçlar Çizelge 6.5'de özetlenmiştir. Çizelgeye göre, birinci-dereceden kinetik modelin (% Δq) değerleri 2,216 ile 3,802 arasında değişmiş, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için ise bu değerler daha düşük (0,598 ile 1,951 arasında) bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, yalancı-ikinci-derece kinetik model daha geçerli bir modeldir, denilebilir.

6.5. İzoterm Çalışmaları

Çizelge 6.6, Çizelge 6.7 ve Çizelge 6.8'de sırasıyla 20, 30 ve 40°C sıcaklıkta, farklı derişimlerdeki (2,00–4,50x10⁻⁴ mol dm⁻³) RM19'un DTMA-bentonit üzerine adsorpsiyon sonuçları verilmektedir.

Derişimin artmasıyla RM19'un DTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonunun da arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon miktarındaki artış, derişimin artmasıyla adsorban ile boyarmadde

çözültüsü arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır [77]. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azalması, olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.6. DTMA-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki RM19'un 20°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

$C_o \times 10^{-4}$ (mol dm ⁻³)	$C \times 10^{-4}$ (mol dm ⁻³)	q (mol g ⁻¹)	$1/C_e$ (dm ³ mol ⁻¹)	$1/q_e$ (g mol ⁻¹)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
2,00	0,690x10 ⁻⁴	2,183x10 ⁻⁴	1,449x10 ⁴	4,581x10 ³	-9,581	-8,430
2,25	0,848x10 ⁻⁴	2,337x10 ⁻⁴	1,180x10 ⁴	4,278x10 ³	-9,376	-8,361
2,50	1,009x10 ⁻⁴	2,484x10 ⁻⁴	9,907x10 ³	4,025x10 ³	-9,201	-8,300
2,75	1,217x10 ⁻⁴	2,555x10 ⁻⁴	8,216x10 ³	3,914x10 ³	-9,014	-8,272
3,00	1,403x10 ⁻⁴	2,661x10 ⁻⁴	7,128x10 ³	3,757x10 ³	-8,872	-8,232
3,50	1,835x10 ⁻⁴	2,775x10 ⁻⁴	5,450x10 ³	3,603x10 ³	-8,603	-8,190
4,00	2,282x10 ⁻⁴	2,863x10 ⁻⁴	4,382x10 ³	3,492x10 ³	-8,385	-8,158
4,50	2,759x10 ⁻⁴	2,902x10 ⁻⁴	3,624x10 ³	3,446x10 ³	-8,196	-8,145

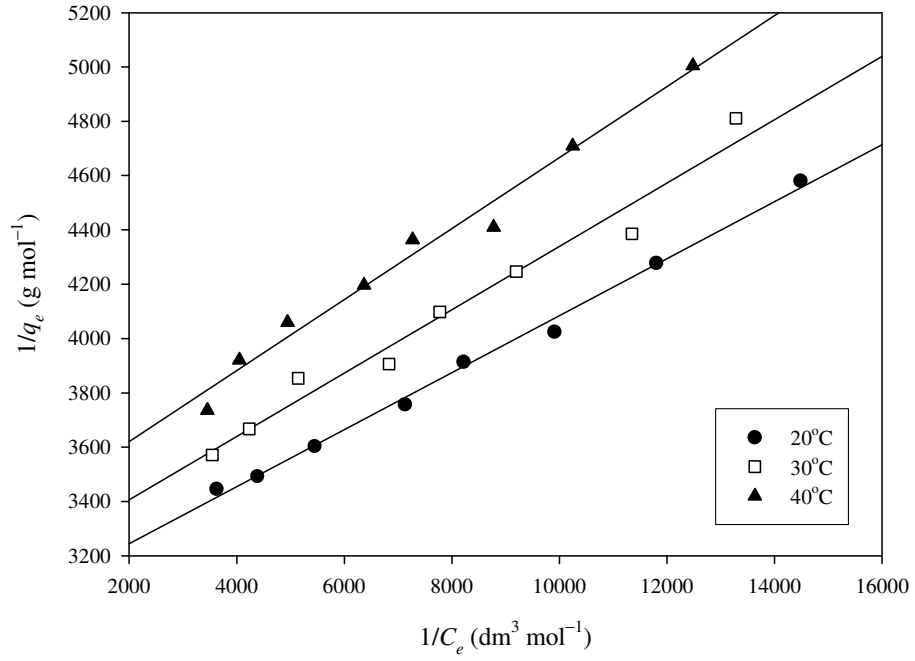
Çizelge 6.7. DTMA-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki RM19'un 30°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

$C_o \times 10^{-4}$ (mol dm ⁻³)	$C \times 10^{-4}$ (mol dm ⁻³)	q (mol g ⁻¹)	$1/C_e$ (dm ³ mol ⁻¹)	$1/q_e$ (g mol ⁻¹)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
2,00	7,529x10 ⁻⁵	2,079x10 ⁻⁴	1,328x10 ⁴	4,811x10 ³	-9,494	-8,479
2,25	8,810x10 ⁻⁵	2,280x10 ⁻⁴	1,135x10 ⁴	4,386x10 ³	-9,337	-8,386
2,50	1,087x10 ⁻⁴	2,355x10 ⁻⁴	9,200x10 ³	4,246x10 ³	-9,130	-8,354
2,75	1,286x10 ⁻⁴	2,440x10 ⁻⁴	7,777x10 ³	4,098x10 ³	-9,959	-8,318
3,00	1,464x10 ⁻⁴	2,560x10 ⁻⁴	6,832x10 ³	3,906x10 ³	-8,829	-8,270
3,50	1,944x10 ⁻⁴	2,595x10 ⁻⁴	5,145x10 ³	3,854x10 ³	-8,546	-8,257
4,00	2,364x10 ⁻⁴	2,727x10 ⁻⁴	4,231x10 ³	3,667x10 ³	-8,350	-8,207
4,50	2,820x10 ⁻⁴	2,800x10 ⁻⁴	3,547x10 ³	3,571x10 ³	-8,174	-8,181

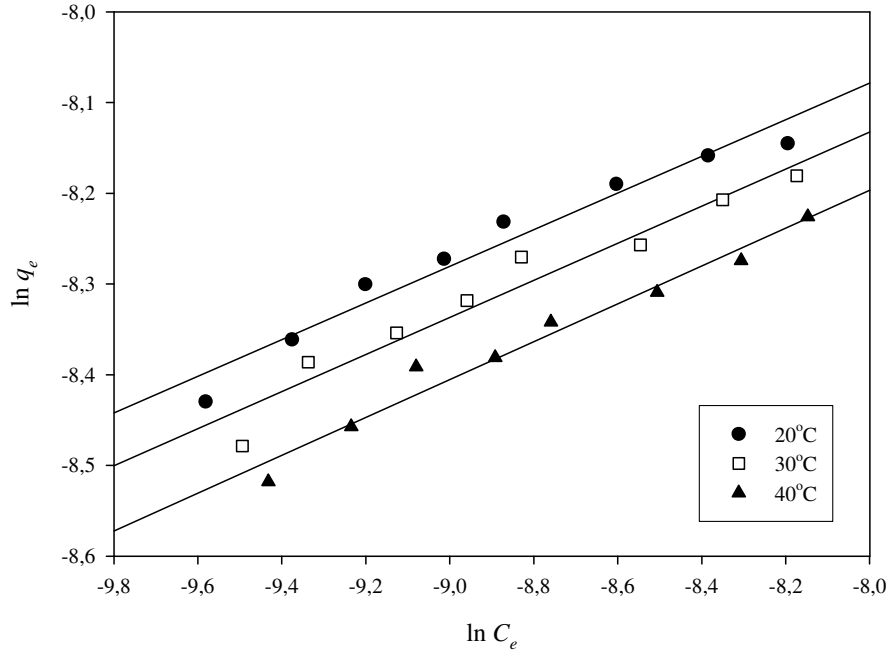
Çizelge 6.8. DTMA-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki RM19'un 40°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

$C_0 \times 10^{-4}$ (mol dm ⁻³)	$C \times 10^{-4}$ (mol dm ⁻³)	q (mol g ⁻¹)	$1/C_e$ (dm ³ mol ⁻¹)	$1/q_e$ (g mol ⁻¹)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
2,00	8,012x10 ⁻⁵	1,998x10 ⁻⁴	1,248x10 ⁴	5,005x10 ³	-9,432	-8,518
2,25	9,759x10 ⁻⁵	2,123x10 ⁻⁴	1,025x10 ⁴	4,709x10 ³	-9,235	-8,457
2,50	1,139x10 ⁻⁴	2,268x10 ⁻⁴	8,777x10 ³	4,410x10 ³	-9,080	-8,392
2,75	1,375x10 ⁻⁴	2,291x10 ⁻⁴	7,272x10 ³	4,364x10 ³	-8,892	-8,381
3,00	1,570x10 ⁻⁴	2,383x10 ⁻⁴	6,369x10 ³	4,196x10 ³	-8,759	-8,342
3,50	2,022x10 ⁻⁴	2,463x10 ⁻⁴	4,945x10 ³	4,060x10 ³	-8,506	-8,309
4,00	2,470x10 ⁻⁴	2,551x10 ⁻⁴	4,049x10 ³	3,921x10 ³	-8,306	-8,274
4,50	2,894x10 ⁻⁴	2,677x10 ⁻⁴	3,455x10 ³	3,736x10 ³	-8,148	-8,226

20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki Langmuir ve Freundlich izotermi için çizilen grafikler Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Grafiklerin eğim ve kesim noktalarından hesaplanan izotermilere ait sabitler ve korelasyon değerleri ise Çizelge 6.9'da verilmektedir.



Şekil 6.7. DTMA-bentonit üzerine RM19'un Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.8. DTMA-bentonit üzerine RM19'un Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 6.9. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

	t (°C)		
	20	30	40
Langmuir			
q_m (mol g ⁻¹)	$3,295 \times 10^{-4}$	$3,152 \times 10^{-4}$	$2,978 \times 10^{-4}$
K_L (dm ³ mol ⁻¹)	$2,891 \times 10^4$	$2,718 \times 10^4$	$2,566 \times 10^4$
r_L^2	0,995	0,995	0,982
R_L	$7,138 \times 10^{-2}$	$7,557 \times 10^{-2}$	$7,970 \times 10^{-2}$
Freundlich			
n	4,946	4,896	4,793
K_F (dm ³ g ⁻¹)	$1,563 \times 10^{-3}$	$1,506 \times 10^{-3}$	$1,463 \times 10^{-3}$
r_F^2	0,958	0,947	0,971

Çizelge 6.9'dan kolayca görülebileceği gibi, Langmuir (r_L^2) ve Freundlich (r_F^2) izotermi için elde edilen korelasyon sabitleri değerleri incelendiğinde, Langmuir izotermi için bulunan değerlerin daha yüksek olması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir. Langmuir izotermi için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri kinetik sonuçlar ile hesaplanan değerlerle uyum halindedir ve burada da sıcaklık artışı ile adsorpsiyon

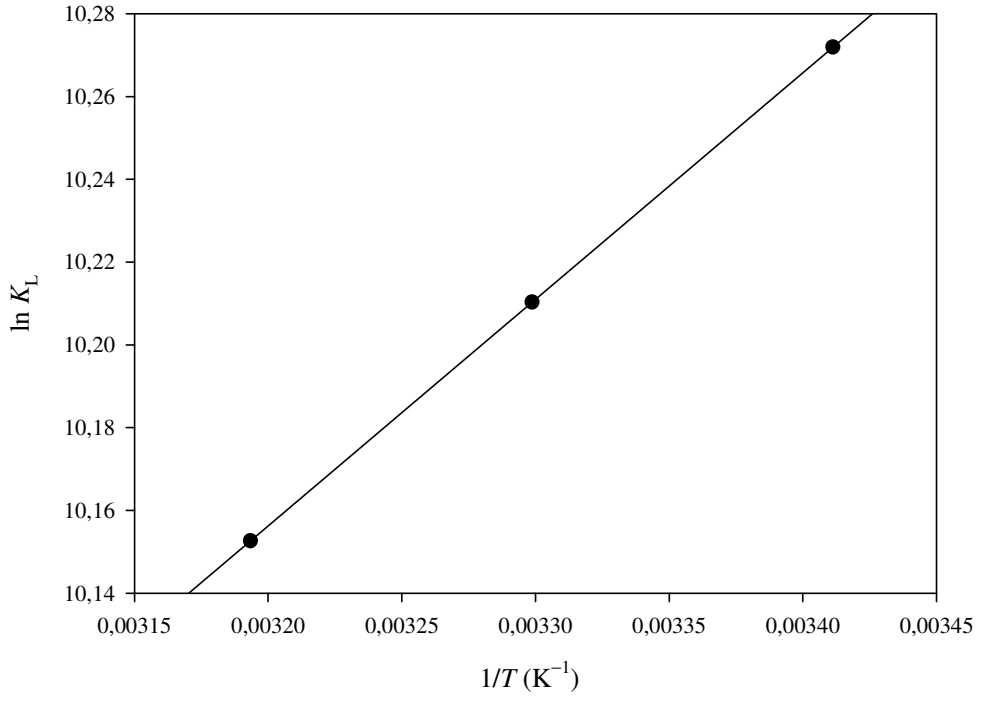
kapasiteleri azalmıştır. Ayrıca Eşitlik (2.18)'den hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

Freundlich sabiti n adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eder. n 'in değerinin 1'e eşitse adsorpsiyon doğrusaldır. Eğer 1'in altında ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu, 1'in üstünde ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterir. Dengede n 'in en yüksek değeri 20°C sıcaklıkta 4,946'dır (Çizelge 6.9). Bu sonuç, DTMA-bentonit üzerine RM19 adsorpsiyonunun, düşük sıcaklıkta ve fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile ilerlediğini gösterir.

6.6. Termodinamik Çalışmalar

Langmuir izoterm sabiti (K_L) değerleri kullanılarak Eşitlik 2.25'ye göre çizilen, $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği Şekil 6.9'da gösterilmektedir. Grafiğin eğim ve kesiminden sırasıyla entalpi (ΔH°) ve entropi değişimleri (ΔS°) hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyonun serbest enerji değişimi Eşitlik 2.24 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.10'da verilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerji değişimi genellikle -20 ve 0 kJ mol^{-1} değerleri arasında olmasına karşın, kimyasal adsorpsiyon için serbest enerji değişimi -80 ile 400 kJ mol^{-1} arasındadır [79]. K_L değerlerinin kullanılmasıyla bulunan ΔG° değerlerinin negatif olması olayın bu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu değerler fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun değerleri arasındadır. Bu bir kimyasal etki ile artırılan fiziksel adsorpsiyon olarak da yorumlanabilir [80]. ΔH° değerinin negatif olması ($-4,55 \text{ kJ mol}^{-1}$) adsorpsiyonun ekzotermik ve fiziksel olduğunu gösterir. ΔS° değerinin ($+69,88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) pozitif olması ise adsorban-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artmasıyla açıklanabilir.



Şekil 6.9. DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği

Çizelge 6.10. DTMA-bentonit üzerine RM19'un farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar

t (°C)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
20	-25,04	-4,55	+69,88
30	-25,73		
40	-26,43		

Sonuç olarak elde edilen kinetik, izoterm ve termodinamik verileri, RM19'un giderilmesinde yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş bentonitin (organo-bentonit) oldukça faydalı olabileceği ve diğer pahalı (aktif karbon gibi) adsorbanlara bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Jiang, J.Q. and Zeng, Z., 2003, Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance, *Chemosphere*, 53, 1, 53–62.
- [2] Sabah, E., Turan, M. and Çelik, S., 2002, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Res.*, 36, 16, 3957-3964.
- [3] Kannan N. and Sundaram, M.M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: A comparative study, *Dyes Pigments*, 51, 1, 25-40.
- [4] Gupta, G.S., Singh, A.K., Tyagi, B.S., Prasad, G. and Singh, V.N., 1992, Treatment of carpet and metallic effluents by China clay, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 55, 277-283.
- [5] El-Geundi, M.S., 1991, Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Res.*, 25 (3), 271-273.
- [6] Bae, J.H., Song, D.K. and Jean, Y.W., 2000, Adsorption of anionic dye and surfactant from water onto organomonmorillonite, *Sep. Sci. Technol.*, 35 (3), 353-365.
- [7] Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S., 2006, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 277, 1–3, 90–97.
- [8] Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S., 2006, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite, *J. Hazard. Mater.*, 129, 1-3, 244-252.
- [9] Ravikumar, K., Pakshirajan, K., Swaminathan, T. and Balu, K., 2005, Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent, *Chem. Eng. J.*, 105, 131-138.
- [10] Ozcan, A.S., Tetik, S. and Ozcan, A., 2004, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite, *Sep. Sci. Technol.*, 39, 2 2004, 301-320
- [11] Armagan, B., Ozdemir, O., Turan, M. and Çelik, M.S., 2003, The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78, 7, 725-732.
- [12] Wang, S., Li, H. and Xu, L., 2006, Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.*, 295, 1, 71-78.
- [13] Wang, C.-C., Juang, L.-C., Hsu, T.-C., Lee, C.-K., Lee, J.-F. and Huang, F.-C., 2004, Adsorption of basic dyes onto montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 273, 1, 80-86.
- [14] Polubesova, T., Epstein, M., Yariv, S., Lapidés, I. and Nir, S., 2004, Adsorption of alizarinate-micelle complexes on Na-montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, 24, 3-4, 177-183.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [15] M. Ogawa, R. Kawai and K. Kuroda, 1996, Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on smectites, *J. Phys. Chem.-US* 100, 40, 16218–16221.
- [16] Czímerová, J., Bujdák, A. Gáplovský, 2004, The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 243, 1-3, 89-96.
- [17] Özcan, A.S., Erdem, B. and Özcan, A., 2005, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 266, 1-3, 73-81.
- [18] Özcan, A.S., Erdem, B. and Özcan, A., 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 280, 1, 44-54.
- [19] Hu, Q.H., Qiao, S.Z., Haghseresht, F., Wilson, M.A. and Lu, G.Q., 2006, Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 733-738.
- [20] Al-Asheh, S., Banat, F. and Abu-Aitah, L., 2003, The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites, *Ads. Sci. Technol.*, 21, 5, 451-462.
- [21] Bergaya, F. and Lagaly, G., 2001, Surface modification of clay minerals, *Appl. Clay Sci.*, 19, 1-6, 1-3.
- [22] Bonczek, J.L., Harris, W.G. and Nkedi-Kizza, P., 2002, Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite, *Clay Clay Miner.*, 50, 1, 11-17.
- [23] Brindley, G.W. and Thompson, T.D., 1970, Methylene blue adsorption by montmorillonites. Determination of surface areas and exchange cap., *Israel J. Chem.*, 8, 409-415.
- [24] Kahr, G., and Madsen, F.T., 1995, Determination of the cation exchange capacity and surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, *Appl. Clay Sci.*, 9, 327-336.
- [25] Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N.A., Sorption behavior of cationic and anionic dye from aqueous solution on different types of activated carbons, *Separation Science and Technology*, 36, 91-102, (2001)
- [26] Özkırım, İ., 2002, Doğal zeolitlerde azot adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 72 s. (yayımlanmamış).
- [27] Çalık, A., 1999, Atıksulardaki demir(III) siyanür kompleks iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile biyosorpsiyonunun aktif karbon adsorpsiyonuyla karşılaştırmalı olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [28] Toprak, R., 1999, Deri sanayi atıksularında kromun doğal zeolit yardımıyla adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (yayımlanmamış).
- [29] Hızırçioğlu, N., 1999, Model çözeltilerde patulin uzaklaştırılmasında aktif karbon adsorpsiyonu kinetiğinin kesikli ve sürekli sistemlerde, incelenmesi ve matematiksel modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (yayımlanmamış).
- [30] Berkem, A. ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya(II), Fatih Yayınevi Matbaası, 817 s., İstanbul.
- [31] Yörükoğulları, E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniv. Yayınları, Yayın No: 988, 58 s., Eskişehir.
- [32] Kasan ve Stegmann (1988)
- [33] Pekin, B., 1986, Fizikokimya II, Çağlayan Kitabevi, 133 s., İstanbul.
- [34] Ho, Y.S., Wase, D.A.J. and Forster, C.F., 1996, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, Environ. Technol., 17, 1, 71-77.
- [35] Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S., 2001, Water Res., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, 35, 3, 613-618.
- [36] Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, 672 s., Ankara.
- [37] Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40, 9, 1361-1403.
- [38] Yıldız, S., 1996, Fizikokimya I, Bizim Büro Basımevi, 300 s., Ankara.
- [39] Laidler, K.J. and Meiser, J.H., 1995, Physical chemistry, 2nd Edi., Houghton Mifflin Co, 988 p., Boston.
- [40] T.W. Weber and R.K. Chakravorti, 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, J. Am. Inst. Chem. Eng. 20, 228-238.
- [41] Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, Z. Phys. Chem., 57, 385-470.
- [42] Albayrak, F., 1990, Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 152 s. (yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [43] Holzheu, S. and Hoffmann, H., 2002, Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods, *J. Colloid Interface Sci.*, 245, 1, 16-23.
- [44] Grim, R.E., 1968, *Clay mineralogy*, Mc Graw Hill Company, 596 p., New York.
- [45] Lopez, G.D., Mitre, G.I., Fernandez, J.F., Merine, J.C. and Pastor, J.M., 2005, Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties, *Polymer*, 46, 2758-2765.
- [46] Tetik, Ş., 2001, Killer üzerine asit boyalarının adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 61 s. (yayımlanmamış).
- [47] Seyhan, İ., 1972, Kaolin, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi, MTA Yayınları, No: 13, 14-17, Ankara.
- [48] Sabah, E. ve Çelik, S., 1998, Sepiyolit, oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, 153 s., Afyon.
- [49] Yurdakoç, M.K., Güzel, F. ve Tez, Z., 1989, Katyon değişim kapasitesi belirleme yöntemleri, IV. Ulusal Kil Sempozyumu, Sivas, 183-187.
- [50] İnel, O. ve Aşkın (Börekçi), A., 1996, Adsorption of monovalent cationic dyes on some silicates, *Tr. J. Chem.*, 20, 276-282.
- [51] Yörükoğulları, E., Orhun, Ö., İnel, O. ve Kayıkçı, N., 1990, Doğal zeolit ve bazı yöresel killerin ıslanma ısıları ve katyon değişim kapasitelerinin tayini, *Anadolu Üniv. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 6, 2, 63-74.
- [52] Rytwo, G., Serban, C., Nir, S. and Margulies, L., 1991, Use of methylene blue and crystal violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite, *Clay Clay Miner.*, 39, 5, 551-555.
- [53] Neumann, M.G., Gessner, F., Schmitt, C.C. and Sartori, R., 2002, Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension, *J. Colloid Interface Sci.*, 255, 2, 254-259.
- [54] Dean, R.B., 1956, *Modern kolloidler, büyük moleküllerin ve küçük partiküllerin fizikokimyasına giriş*, (Çeviren. B. Baysal), Ankara Üniv., Fen Fakültesi Yayınları, Yayın No: 76, Ankara.
- [55] Taylor, R.K., 1985, Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 35A, 195-207.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [56] Jaynes, W.F. and Vance, G.F., 1999, Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations, *Clay Clay Miner.*, 47, 3, 358-365.
- [57] Lee, J.F., Mortland, M.M., Chiou, C.T., Lkile, D.E. and Boyd, S.A., 1990, Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities, *Clay Clay Miner.*, 38, 113-120.
- [58] Pal, O.R. and Vanjara, A.K., 2001, Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays, *Sep. Purif. Technol.*, 24, 167-172.
- [59] Wibulswas, R., White, D.A. and Rautiu, R., 1999, Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays, *Environ. Protect.*, 77 (B2), 88-92.
- [60] Montarges, E., Michot, L.J., Lhote, K., Fabien, T. and Villieras, F., 1995, Intercalation of ¹³Al-polyethyleneoxide complexes into montmorillonite clay, *Clay Clay Miner.*, 43, 4, 417-426.
- [61] Frini, F., Crespin, M., Messad, D., Van Damme, H. and Bergaya, F., 1997, Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions, *Appl. Clay Sci.*, 12, 281-292.
- [62] Bergaoui, L., Mrad, I., Lambert, J.-F. and Ghorbel, A., 1999, A comparative study of the acidity toward the aqueous phase and adsorptive properties of Al-13-pillared montmorillonite and Al-13-pillared saponite, *J. Phys. Chem.*, 103, 15, 2897-2902.
- [63] Ito, A., Nii, S., Kawaizumi, F. Ve Takahashi, K., 2003, Separation of clay minerals based on phase transition of surfactant followed by cooling, *Sep. Purif. Technol*, 30, 2, 139-146.
- [64] Özcan, A.S. and Özcan, A., 2004, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 276, 1, 39-46.
- [65] Espantaleón, A.G., Nieto, J.A., Fernández, M. and Marsal, A., 2003, Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery wastewaters, *Appl. Clay Sci.*, 24, 1-2, 105-110.
- [66] Bors, J., Dultz, S. and Gomy, A., 1998, Sorption of iodide, cesium and strontium on organophilic bentonite, *Radiochim. Acta*, 82, 269-274.
- [67] Lothenbach, B., Furrer, G. and Schulin, R., 1997, Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 5, 1452-1462.
- [68] Smith, J.A., Jaffe, P.R. and Chiou, C.T., 1990, Effect on ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1167-1172.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [69] Boyd, S.A., Mortland, M.M. and Chiou, C.T., 1991, Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 652-657.
- [70] Jaynes, W.F. and Boyd, S.A., 1991, Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 43-48.
- [71] Park, S.J., Seo, D.I. and Lee, J.R., 2002, Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, 160-165.
- [72] Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990, Boyarmadde kimyası, Marmara Üniv. Yayınları, Yayın No:482, 207 s., İstanbul.
- [73] Cengiz, S., 2001, Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve boyama yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 89 s. (yayımlanmamış).
- [74] Weber, E.J. and Stickney, V.C., 1993, Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-vinyl sulfone *Water Res.*, 27, 1, 63-67.
- [75] Camp, S.R. and Sturrock, P.E., The identification of the derivatives of C.I. Reactive Blue 19 in textile wastewater, 1990, *Water Res.*, 24, 10, 1275-1278.
- [76] Gemeay, A.H., El-Ghrabawy, G.R. and Zaki, A.B., 2007, Kinetics of the oxidative decolorization of Reactive Blue-19 by acidic bromate in homogeneous and heterogeneous media, *Dyes Pigments*, 73, 90-97.
- [77] Erdem, B., 2004, Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 74 s. (yayımlanmamış).
- [78] Y.S. Ho and G. McKay, 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety Environ. Protect.* 76, B2, 183-191.
- [79] M.J. Jaycock and G.D. Parfitt, 1981, *Chemistry of interfaces*, Ellis Horwood Ltd., Onichester.
- [80] Yu, Y., Zhuang Y.-Y. and Wang, Z.-H., 2001, Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin, *J. Colloid Interface Sci.* 242, 2, 288-293.