

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ERZİNCAN VE ORDU BENTONİTLERİ YÜZEYİNE
KATYONİK BOYARMADDE ADSORPSİYONU**

Mahir ERKAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2013**

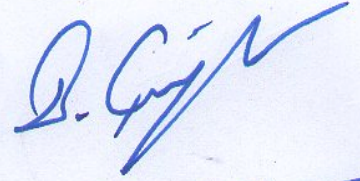
Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK' un danışmanlığında, Mahir ERKAN tarafından hazırlanan bu çalışma 04/07/2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAN

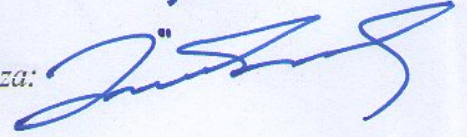
İmza:



Üye

Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK

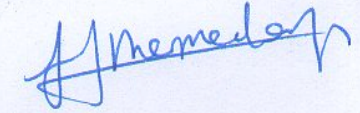
İmza:



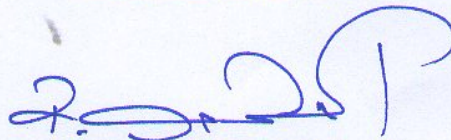
Üye

Yrd. Doç. Dr. Hamit Mermeryaz

İmza:



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Recep POLAT
Enstitü Müdürü

04/07/2013

ÖZET

Yüksek Lisans

**ERZİNCAN VE ORDU BENTONİTLERİ YÜZEYİNE
KATYONİK BOYARMADDE ADSORPSİYONU**

Mahir ERKAN

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK

Karadeniz Bölgesi, Ordu ilinden temin edilen bentonit ile Erzincan ilinden temin edilen iki farklı bentonit örneklerinin sulara boyar madde giderimine etkisi araştırıldı. Çalışmada, ilk olarak bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendi. Genelde bentonitlerin yapısal olarak % 63.60 SiO₂, % 13.20 Al₂O₃, % 1.13 Fe₂O₃, % 1.53 CaO, % 2.87 MgO, % 0.18 Na₂O ve % 0.44 K₂O içerdiği tespit edildi. Bentonitlerin sulu çözeltilerinde rhodamine B adsorpsiyonu temas süresi, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak araştırıldı. Adsorpsiyon dengesinin 200 dakika içerisinde kurulduğu ve maksimum adsorpsiyonun pH 2,41’de olduğu belirlendi. Çözeltilerin sıcaklıklarındaki artış ile birlikte sudan giderilen boyarmadde miktarı ve qd değerlerinin arttığı belirlendi. Rhodamine B boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermi deneysel olarak Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri ile açıklandı. Boyarmadde adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi. Adsorpsiyonun artan boyarmadde miktarı ve pH ile genel olarak azaldığı, sıcaklık artışıyla ise arttığı belirlendi.

2013, 76 sayfa**Anahtar Kelimeler:** Bentonit; Rhodamine B; Boyarmadde; Adsorpsiyon; Kinetik.

ABSTRACT

Master Thesis

**ADSORPTION OF CATIONIC DYESTUFF ONTO SURFACES OF
ERZİNCAN AND ORDU BENTONITES**

Mahir ERKAN

Erzincan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Osman ÇUBUK

Two different bentonite samples obtained from province of Ordu in the Black Sea Region, and Erzincan investigated the effect of the removal of dyestuff in water. In the study, firstly, the physical and chemical properties of the bentonites were examined. Generally, it was found that the bentonites structurally contained 63.60 % SiO₂, 13.20 % Al₂O₃, 1.13 % Fe₂O₃, 1.53 % CaO, 2.87 % MgO, 0.18 % Na₂O and K₂O. In the aqueous solution of the bentonites was determined adsorption of Rhodamine B by using contact time, pH, and temperature parameters. It was determined that adsorption equilibrium was established in 200 minutes and the maximum adsorption at pH 2,41. With increase in temperature of water solutions, it was determined that the amount of removal dyestuff form water and qd increased. Adsorption isotherms of Rhodamine B dyestuffs were explained as experimental with Freundlich and Langmuir adsorption models. Adsorption of dyestuffs followed pseudo-second-order kinetic model. It was observed that the adsorption decreased with amount of duystuff and pH, whereas it increased at higher temperature.

2013, 76 pages**Keywords:** Bentonite, Rhodamine B, Dyestuff; Adsorption; Kinetic

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın gerçekleőmesinde katkılarından dolayı, aőađıda adı geçen kiői ve kuruluőlara içtenlikle teşekkür ederim.

Tez konusu seçimi ve çalıőmalarım sırasında bana yol gosteren, her turlü yapıcı ve yonlendirici yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK, Sayın Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR ve Analizlerim boyunca bana yardım eden Sayın Öğr. Gör. Ersin DEMİR' e teşekkür ederim.

Her konuda destek veren sevgili eőim, annem, babam ve kız kardeőimin gosterdikleri anlayıő ve sabırdan dolayı teşekkür ederim.

Mahir ERKAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2. 1. Adsorpsiyon.....	5
2. 1. 1. Adsorpsiyonun tanımı ve tarihçesi	5
2. 1. 2. Adsorpsiyon türleri.....	6
2. 1. 3. Adsorpsiyon esasları.....	8
2. 1. 3. a. Yüzey etkileşimleri	8
2. 1. 3. b. Adsorplanan çözücü özellikleri	9
2. 1. 3. c. Sistem özellikleri.....	11
2. 1. 3. d. Adsorban özellikleri.....	12
2. 1. 3. e. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi.....	14
2. 1. 3. f. Langmuir modeli	15
2. 1. 3. g. Freundlich Modeli.....	16
2. 2. Killer ve Kil Mineralleri.....	17
2. 2. 1. Bentonit.....	21
2. 2. 2. Bentonit çeşitleri.....	23
2. 2. 2. a. Kalsiyum-bentonit (Ca-bentonit)	23
2. 2. 2. b. Doğal sodyum bentonit	23
2. 2. 2. c. Aktive edilmiş bentonit	23
2. 2. 2. d. Organik seven bentonit (Organokil)	23
2. 2. 2. e. Asitle aktive edilmiş bentonit	23
2. 2. 3. Bentonitin kullanım alanları.....	24
2. 2. 3. a. Sodyum bentonitin kullanım alanları	24
2. 2. 3. b. Kalsiyum bentonitin kullanım alanları.....	25
2. 2. 3. c. Etkinleştirilmiş (aktive edilmiş) ağartma toprağının kullanım alanları	25
2. 3. Boya.....	26
2. 3. 1. Boyarmadde	26
2. 3. 2. Boyarmaddelerin özellikleri.....	27
2. 3. 3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması	27
2. 3. 4. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma.....	28
2. 3. 4. a. Bazik boyarmaddeler.....	28

2. 3. 4. b. Asit boyarmaddeler	28
2. 3. 4. c. Direkt boyarmaddeler	28
2. 3. 4. d. Mordan boyarmaddeler	29
2. 3. 4. e. Direkt boyarmaddeler	29
2. 3. 4. f. Reaktör boyarmaddeler	30
2. 3. 4. g. Küpe boyarmaddeler	30
2. 3. 4. k. İnkışaf boyarmaddeler	30
2. 3. 4. m. Dispersiyon boyarmaddeler	31
2. 3. 4. n. Pigment boyarmaddeler	31
2. 3. 5. a. Nitro boyalar	32
2. 3. 5. b. Azo boyar maddeler	32
2. 3. 6. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	36
2. 3. 6. a. Suda çözünen boyar maddeler	36
2. 3. 6. b. Suda çözünen anyonik boyar maddeler	37
2. 3. 6. c. Suda çözünen katyonik boyar maddeler	37
2. 3. 6. d. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler	37
2. 3. 6. e. Suda çözünmeyen boyar maddeler	37
2. 3. 6. f. Substratta çözünen boyar maddeler	37
2. 3. 6. k. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler	38
2. 3. 6. l. Polikondensasyon boyar maddeleri	38
2. 3. 6. m. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler	38
2. 3. 6. n. Pigmentler	38
2. 3. 7. Rhodamine B boyar maddesi	39
2. 3. 7. 1. Fizikokimyasal özellikleri	39
2. 3. 7. 2. Kullanım alanları	40
2. 3. 7. 3. Çevresel etkileri	40
2. 3. 7. 4. Boyama atık sularının özellikleri	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3. 1. Materyal	41
3. 1. 1. Kullanılan killer ve kimyasal malzemeler	41
3. 1. 2. Kullanılan cihazlar	41
3. 2. Yöntem	42
3. 2. 1. Ham bentonit yüzeylerine Rhodamine B adsorpsiyonunun incelenmesi	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4. 1. Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları	44
4. 2. Ham Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi	44
4. 3. RhB Tutunmuş Ham Bentonitlerin ve Erzincan Killerinin IR Verilerinin Değerlendirilmesi	48
4. 4. Killerin yüzeyine RhB tutunmasına pH'nın etkisi	50
4. 5. Bentonit ve kil yüzeylerine tutunmasına başlangıç boyar madde derişimin ve sıcaklığın etkisi	51

4. 6. Bentonit Yüzeylerine Tutunma Adsorpsiyon Denge İzotermi	56
4. 7. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait tutunma kinetikleri	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	69
5. 1. Sonuçlar	69
5. 2. Öneriler	71
7. ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

\bar{X}	Ortalama
%	Yüzde
α	Güvenirlilik Katsayısı
β	Regresyon katsayısı
B	Regresyon Sabiti
r	Korelasyon Katsayısı
S	Standart Sapma
Sd	Serbestlik Derecesi
Sh	Serbest Hata
t	t-değeri
tO	Oktahedral (ikili düzgün sekizyüzlü)
Do	Tioktahedral (üçlü düzgün sekizyüzlü)
RHB	Rhodamine B
XRD	X-ışınları Toz Kırınımı
FTIR	Fourier transform Infrared
TG	Termogravimetri
DTG	Türevsel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
q_e ve q_t	Dengede kil yüzeyine tutunan boyarmaddenin miktarı
t	Zaman
k_1	Hız sabiti
k_2	Yalancı-ikinci derece hız sabitidir
R^2	Korelasyon katsayıları
C_e :	Dengede adsorplanmadan çözültide kalan boyarmadde derişimi
K_L :	Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),
q_{maks} :	Adsorbentin maksimum kapasitesi
Erzincan-K	Erzincan İlinden temin edilen Kırmızı Renkli Kil
Erzincan-B	Erzincan İlinden temin edilen Beyaz Renkli Kil

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kimyasal ve Fiziksel adsorpsiyon karşılaştırması(Doğan 1989).....	8
Tablo 2.2. Kullanılan boyarmaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.	39
Tablo 4.1. Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz verileri.....	44
Tablo 4.2. Ham bentonitin IR titreşim pikleri	46
Tablo 4.3 Tavutlu bentonit, Erzincan Kırmızı ve Beyaz killerin 25 °C'deki adsorpsiyon miktarı.....	51
Tablo 4.4. Saf, Bentonitler 'nin ve Erzincan Killerinin tutunmasına ait 25 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri.....	60
Tablo 4.5. Saf, Bentonitler 'nin ve Erzincan Killerinin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri.....	62
Tablo 4.6. Saf, Bentonitler 'nin ve Erzincan Killerinin tutunmasına ait 45 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri.....	63
Tablo 4.7. Tavutlu ve Erzincan killerinin'nin tutunmasına ait yalancı I. Dereceden kinetik verileri.....	65
Tablo 4.8. Tavutlu ve Erzincan killerinin'nin tutunmasına ait yalancı II. Dereceden kinetik verileri.....	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Killerin oluşumu	3
Şekil 2.1.	Silikatların sınıflandırılması	18
Şekil 2.2.	Düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekiz yüzlü katmanın grafiksel resmi	19
Şekil 2.3.	Bir bentonitin kesitsel görünümü.....	21
Şekil 2.4.	Sodyum bentonitin kullanım alanları.....	24
Şekil 2.5.	Kalsiyum bentonitin kullanım alanları.....	25
Şekil 4.1	Saf Erzincan Kırmızı Kil IR spektrumları.....	46
Şekil 4.2.	Saf Erzincan Beyaz Kil IR spektrumları	47
Şekil 4.3.	Saf Tavutlu Bentonit IR spektrumları.....	47
Şekil 4.4.	RhB tutulmuş Erzincan Kırmızı Kil IR spektrumları	48
Şekil 4.5.	RhB tutulmuş Erzincan Beyaz Kil IR spektrumları.....	49
Şekil 4.6.	RhB tutulmuş Tavutlu Bentonit IR spektrumları.....	49
Şekil 4.7.	25 °C'deki adsorpsiyon miktarının pH' ile değişim grafiği	51
Şekil 4.8.	Bentonit ve Erzincan Killerinin 25 °C' deki zamana göre adsorpsiyon miktarları.....	53
Şekil 4.9.	Bentonit ve Erzincan Killerinin ve tutunmasına ait 25 °C'deki adsorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.10.	Bentonit ve Erzincan Killerinin ve tutunmasına ait 35 °C'deki adsorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 4.11.	Bentonit ve Erzincan Killerinin ve tutunmasına ait 45 °C'deki adsorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.12.	Bentonit ve Erzincan Killerinin ve tutunmasına ait 25 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 4.13.	Bentonit ve Erzincan Killerinin ve tutunmasına ait 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	59
Şekil 4.14.	Bentonit ve Erzincan Killerinin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	60
Şekil 4.15.	Bentonit ve Erzincan Killerinin tutunmasına ait 35 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	61

Şekil 4.16. Bentonit ve Erzincan Killerinin tutunmasına ait ait 45 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 4.17. Bentonit ve Erzincan Killerinin tutunmasına ait ait 45 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 4.18. Bentonit ve Erzincan killerinin farklı konsantrasyondaki RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı birinci dereceden kinetik eğrileri	67
Şekil 4.19. Bentonit ve Erzincan killerinin farklı konsantrasyondaki RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı ikinci dereceden kinetik eğrileri.....	68

1. GİRİŞ

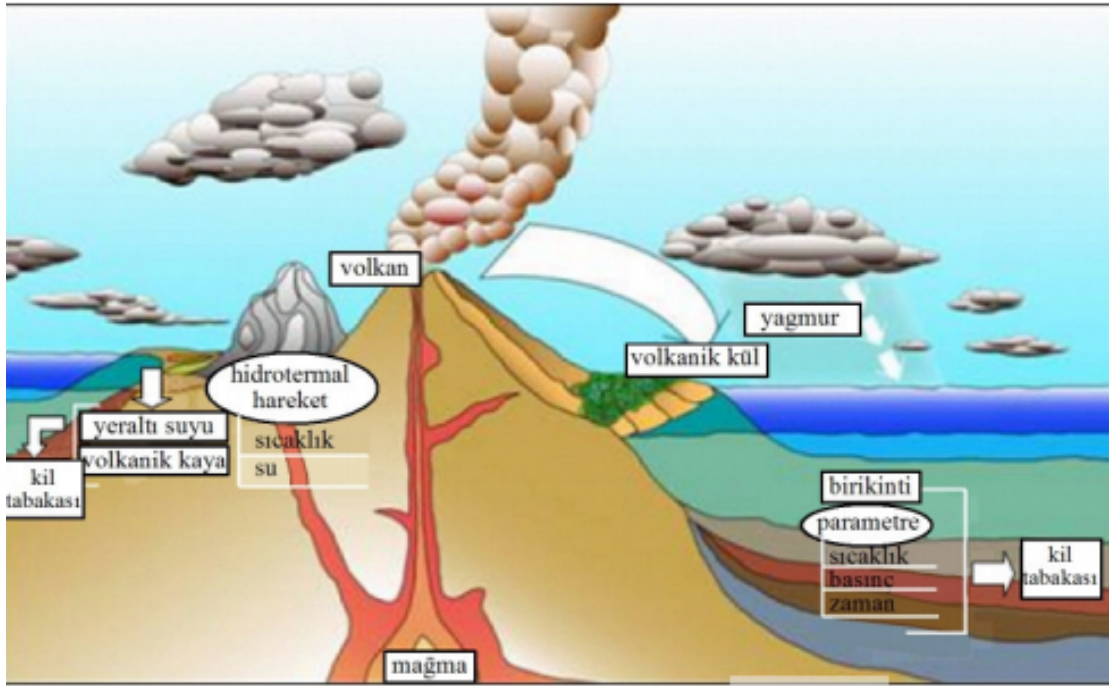
Dünya nüfusunun sürekli olarak artması ve buna paralel olarak teknolojik gelişmelere her gün yenilerinin eklenmesi, endüstriyel faaliyetlerin nitelik ve nicelik olarak artmasına yol açmaktadır. Endüstrilerin hızla gelişmesi bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine yol açmaktadır. Kullanılan sular, kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Türkiye’de en gelişmiş endüstri dalı tekstil’dir. Tekstil endüstrisinde yüksek su tüketimi dolayısıyla atık su üretimi de fazladır. Bu atık suların kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Renkli tekstil atık suları alıcı su ortamlarında birikerek suyun ışık geçirgenliğini azaltmakta ve estetik görünümünü bozmaktadır. Aynı zamanda bazı boyar maddelerin toksik maddeler içerdiği de bilinmektedir. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır.

Endüstriyel, atık sularında ve tarımsal arazilerinde kaynaklanan sızıntı sularında bulunan boyar maddeler oluşturdukları çevresel etkileri nedeni ile ciddi sorunlar yaratmaktadır. Dünyada 100.000 çeşitten fazla olduğu bilinen boyar maddelerin, toplam üretim miktarı 7×10^5 ton/yıl üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (Zolinger, 1987). Üretilen boyar maddelerin üçte birlik oranı tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır (Lourenço, Novais, J.M., Pinheiro H.M., 2001) ve bu tür boyama işlemleri sırasında kullanılan boyar maddelerin %15’i atık suda kalmaktadır (Gemeay, Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zeki A.B., 2002). Bu atık suların kontrolsüz olarak alıcı su ortamlara deşarj edilmesi önemli kirlilik problemleri oluşturmaktadır. Çoğu boyar maddeler su ekosisteminde foto sentetik aktivelerini engeller, oksijen salınımını bozar ve estetik olmayan bir görüntü oluştururlar. Çeşitli

mikrobiyolojik canlılar ve balık türleri için kanserojendirler. Boyar maddenin içme suyu ile insan bünyesine alınması durumunda mide bulantısı ve mide kanaması ile üreme sistemine, karaciğere, beyine ve merkezi sinir sistemine büyük hasar verme olasılığı bulunmaktadır (Kadirvelu 2002).

Killerin uygulama alanları içerisinde jeoloji, tarım, inşaat, mühendislik alanları ile çevresel uygulamaları içinde seramik, kâğıt, boya, plastik, sondaj çamuru, döküm, kimyasal taşıyıcılar, sıva engelleyicileri, renk gidericiler ve kataliz en önemlilerini oluşturmaktadır. Son yıllarda, gelişmiş kil işleme teknikleri kullanılarak yüksek saflıkta, belirli parçacık boyutuna ve dağılımına sahip, daha beyaz ve parlak renkli, yüzey kimyası ve diğer boyutuna ve dağılımına sahip olmaktadır. Daha beyaz ve parlak renkli, yüzey kimyası ve diğer fiziksel-kimyasal özellikleri değiştirilmiş yeni kil ürünlerinin üretilmesi killerin ticari ve katalitik uygulama alanlarında artışa yol açmıştır (Beall, 2003; De Stefanis ve Tomlison, 2006; Okomoto 2006).

Volkanik kayaçların güçlü hava akımlarının etkisiyle aşınması ve doğal hidrotermal olaylar sırasında killer oluşmaktadır (Şekil 1.1). Killer, görüntüde sert fakat kesilebilecek kadar yumuşak, su ile ıslatıldıklarında kolayca şekillendirilebilen, yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ise kalıcı olarak sertleşebilen hidratlaşmış alüminyum ya da magnezyum silikatlarıdır. Mineralojik ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killer donuk griden kırmızıya kadar çeşitli renklerde oluşabilmektedirler. Tarih öncesinde bile killerin değişik özelliklerini gören insanlar, onları kil figürleri, çanak, çömlek, seramik ve tuğla yapımında kullanmışlardır (Adams 1987). Günümüzde ise seramik başta olmak üzere petrolün çıkarılması ve rafinasyonu, kâğıt, ilaç, boya, kozmetik ve döküm endüstrileri yanında adsorplayıcı, ağartıcı, iyon değiştirici, moleküler elek bağlayıcısı gibi birçok farklı alanda ham madde olarak kullanılmaktadır (Grim 1968, Grim and Güven 1978, Barrer 1989, Srasra 1989, Gamiz 1992, Murray 1991, 2000, Varma 2002). Killer katalitik etkinlikleri yüksek ve adsorplama kapasiteleri büyük olan mikro- ve mezo- gözenekli katılardır.



Şekil 1. 1. Killerin oluşumu (http://www.kunimine.co.jp/english/bent/bent_01.html)

Ayrıca, killer günlük yaşamdaki işlevleri nedeniyle de değişik araştırmalara konu olmuştur. Killerin ana bileşeni olan kaolin ve simektit gruplarındaki kil minerallerinden çoğu tabakalı yapıdadır. Kil minerallerinin tabakaları arasında organik veya inorganik moleküller ya da iyonların sokulmasıyla yeni özelliklere sahip inorganik/inorganik veya inorganik/organik nanokompozitler elde edilmektedir. Doğadaki benzer oluşumlar canlı ve cansız varlıklar arasındaki dönüşümü katalizlemektedir. Killerin tabakaları arasında sokulan büyük inorganik katyonlar ile sütunlaştırılmaları (pileleştirilmesi) sonucu mikro- ve mezo-gözenekli yapıları istenilen yönde değiştirilerek difüzyon, reolojik ve katalitik özellikleri geliştirilebilmektedir (Kloprogge, 1998). Özellikle mikro-gözeneklerin adsorpsiyon ve kataliz sırasındaki etkinlikleri çok yüksektir (Gil et al. 1995).

Simektit grubu killerin tabakaları arasında doğal olarak bulunan Na^+ , Ca^{2+} gibi değişebilen katyonların yerine 6 ile 8 karbon atomu içeren alkil amonyum, alkil diamonyum veya kuartener amonyum gibi organik katyonlar yerleştirilerek organokiller ve büyük inorganik polikatyonlar yerleştirilerek sütunlanmış killer

(SK, pillared interlayered clays-PILC) elde edilmektedir (Barrer 1989, Breen et al. 1997).

Sütunlanmış killer, tabakalar arasına sokulan moleküler destek ya da sütunlaştırıcının kilin yüzey oksijenleri ile kimyasal bağlar oluşturdukları için “çapraz bağlı simektitler (cross linked smectite-CLS)” ya da “tabakalar arası sütunlanmış kil” olarak da bilinirler. Kullanılan sütunlaştırıcının türüne bağlı olarak oldukça yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı ve sağlam yapılı gözeneklere sahiptirler (Kloprogge 1998). SK’ ler toz halinde bulunabildikleri gibi tablet olarak da bulunabilirler veya film haline getirilebilirler. Ayrıca, katı halde ya da süspansiyon içinde katalizör olarak da kullanılabilirler (Vaccari, 1998).

Jeolojik araştırmalar Türkiye’nin yaklaşık olarak 290 milyon ton gibi çok zengin bir bentonit rezervine sahip olduğunu göstermektedir. Türkiye’de yıllık bentonit üretiminin ise yaklaşık 500 bin ton civarında olduğu belirtilmektedir. Sodyum bentonit rezervi 200 ise milyon ton dolayındadır (Anonim, 2000). Daha ekonomik değerlendirme için bu bentonit yatağının ayrıntılı olarak incelenerek mineralojik ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi yanında inorganik ve organik nanokompozitlerin sentezlerinde kullanılması büyük önem taşımaktadır. Bu tür bir bentonitin zenginleştirilmesiyle elde edilen yüksek saflıktaki bir sodyum simektit kullanılarak çeşitli organokil nanokompozitleri hazırlanmış ve bazı fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir (Önal, 1997).

2. KURAMSAL TEMELLER

2. 1. Adsorpsiyon

2. 1. 1. Adsorpsiyonun tanımı ve tarihçesi

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır (Doğan, 1989).

Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19.yy'ın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City'de inşaa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atık su arıtımında; 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır.

1900'lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz, 1998).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon mono moleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım, 2003).

2. 1. 2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon; katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve dejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı 2003). Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2003).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının

negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan yonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Kimyasal Adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsion ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım, 2003).

İyonik Adorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur (Tatlı, 2003).

Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel 2003 ve Al-Ghouti 2003).

Tablo 2.1. Kimyasal ve Fiziksel adsorpsiyon karşılaştırması (Doğan 1989)

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ Kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon	Daima ekzotermik yoğunlaşma

Genleşen yapılu hücreye sahip tabakalı silikatlarda modifikasyonun sebep olduğu adsorpsiyon ve ayırma özelliklerindeki değişimlerin özelliği, modifiye edilen organik kationun boyutuna bağlı olmaktadır.

2. 1. 3. Adsorpsiyon esasları

2. 1. 3. a. Yüzey etkileşimleri

Yüzey veya ara yüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pek çok bileşiğin sulu

sistemlerinin enerji denklilikleri, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırımında oluşmaktadır. Adsorpsiyonun boyutu, bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği veya çözünmeye karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünmezliği önemlidir ve bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlarla ara yüzeydeki adsorplanmaya eğilimi çok önemlidir. Bileşik ve içinde çözündüğü çözücü arasındaki bağların adsorpsiyon işleminden önce kırılması da söz konusu olabilmektedir. Sonuçta, bileşiğin çözünürlüğü, bağların zayıf-kuvvetli olmasını ve adsorpsiyonun derecesini etkileyen parametreler arasındadır (Walter, 1985).

2. 1. 3. b. Adsorplanan çözücü özellikleri

Bir çözücü-adsorplanan-adsorban sistemi için, çözücüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorplananın çözünmezlik karakteristiği veya adsorplananın adsorban yüzeyiyle olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Walter, 1985).

Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşiğin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü, bileşiğin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözümlerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü, büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H_2O) bağlarının oluşumuna yol açar.

Hızın moleküler boyuta bağılılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir.

Çoğu organik bileşikler iyoniktir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisidler uygun pH şartlarında suda iyonize olan maddelerden bir kaçıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama yeteneğini etkileyebilmektedir. Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit ve elektrostatik veya değişim reaksiyonları önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır.

Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayrımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Ethanol (C_2H_5OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitiftir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen tarafında tersi söz konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir (Walter, 1985).

2. 1. 3. c. Sistem özellikleri

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır.

Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenebilmektedir. pH, bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenol iyonları) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır.

Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu, herbiri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır (Walter, 1985).

Gözenekli adsorbanlardaki difüzyon kontrollü adsorpsiyon hızıyla ilgili olarak, adsorplananın karışım halinde olduğu sistemlerdeki çok yavaş difüzlenen türler daha hızlı difüzlenenlerin tutunma hızını bastırabilmektedir (Walter, 1985).

2. 1. 3. d. Adsorban özellikleri

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir (Türk ve Tay, 2005).

Adsorbanların performans özellikleri büyük ölçüde iç partikülerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur (Walter, 1985).

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikro gözenek (mikropor), 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek (mezopor) ve 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek (makropor) denir.

Adsorpsiyonda, bir adsorbanın adsorplama kapasitesi o adsorbanın etkinliği konusunda önemli bir gösterge olmaktadır. Bir gram adsorban yüzeyinin moleküllerce tek tabaka olarak yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $n_m \text{ mol g}^{-1}$ yada $v_m \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ birimi cinsinden verilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorbanın bir gramının sahip olduğu alana eşit olarak alınmaktadır. Adsorplanan bir molekülün bir tanesinin kapladığı alan a ile gösterilirse tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı (A),

$$A = n_m \cdot L \cdot a \quad (6.1)$$

bağıntısından bulunmaktadır. Burada; n_m , tek tabaka kapasitesi, L , Avogadro sabitidir ve bulunan A değerine özgül yüzey alanı denir. Molekül alanları literatürden

bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılardan da hesaplanabilmektedir. Örneğin, bir azot molekülünün kapladığı alan;

$$a=1.096(M/\rho L)^{2/3} \quad (6.2)$$

bağıntısı kullanılarak bulunabilmektedir. Buradaki M, azot gazının mol kütleini, L, Avagadro sabitini, ρ , azot molekülünün yoğunluğunu göstermektedir. Adsorbanın örtülü yüzey kesri olarak Eşitlik 6.3'de tanımlanan çıplak yüzey kesri (1- θ) olmaktadır. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında $\theta = 1$ olmaktadır. Buradaki n (mol g^{-1}) bir gram adsorbana tutunan madenin molar miktarı ve v ($cm^3 g^{-1}$) normal koşullarda indirgenmiş hacimdir.

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (6.3)$$

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak σ çarpışma çapına eşit olduğu varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı (t), Eşitlik 6.4'den bulunmaktadır.

$$t = (n/n_m)\sigma \quad (6.4)$$

Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür, benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik buharları, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplaya bilmektedir. Genel olarak, birçok OH^- grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar, nişasta, selüloz gibi organik maddeler, su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplamaktadırlar. Kaynama noktası yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri, kaynama noktası daha düşük olan bir sıvı buharının moleküllerinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Dolayısıyla kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır. Bu durum,

gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorplayıcılar için geçerli olmaktadır (Türk ve Tay 2005).

Ticari uygulamalar için iyi bir sorban şu özelliklere sahip olmalıdır (Seader 1998):

- Çok iyi ayrımlar için yüksek seçicilik
- Minimum sorban kullanımı
- Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri
- Adsorban miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısıl dayanıklılık
- Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık
- Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest-akış eğilimli olmak
- Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç
- İstenmeyen kimyasal reaksiyonlara teşviğe meyilli olmamak
- Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi
- Mümkün olabildiğince düşük ücrete sahip olmaktır.

2. 1. 3. e. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olaak, adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Adsorsiyon dengesini matematiksel olarak ifade eden çeşitli modeller geliştirilmiştir (Tatlı, 2003).

2. 1. 3. f. Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Adsorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler (Tatlı 2003). Langmuir modeli Eş. 2.4.3.5. ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.4.3.5.)$$

Burada; C_e : Denge de adsorplanmadan çözültide kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplanan sorbente ilgisi ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

q_{maks} : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum kapasitesi) (mg/g)'dır.

Eşitlik (2.4.3.5.)'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik (2.4.3.6.) elde edilir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{b q_{maks}} \quad (2.4.3.6.)$$

C_e/q_e ' ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1 / b q_{maks}$), eğimi $1/q_{maks}$ ' yi verir. q_{maks} ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder.

Adsorpsiyon çok az, yani $b C_e \ll 1$ ise, denge birim sorben başına Adsorplanan madde miktarı, çözültide adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durumda;

$$q_e = q_{maks} b C_e \quad (2.4.3.7.)$$

dir. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $bC_e \gg 1$ olup, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 2.4.3.7.ile ifade edilir.

$$q_e = q_{maks} \quad (2.4.3.8.)$$

Langmuir modeli, seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir (Gerçel 2006, Tatlı 2003).

Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan “b” gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$R_L = (1/(1+ bC_0)) \quad (2.4.3.8.9)$$

b değerinin 1’den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1’e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Annadurai, 2008).

2. 1. 3. g. Freundlich Modeli

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşiliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 2.4.3.8. ile tanımlanır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4.3.8.10)$$

Burada; K_F : Sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti,

n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

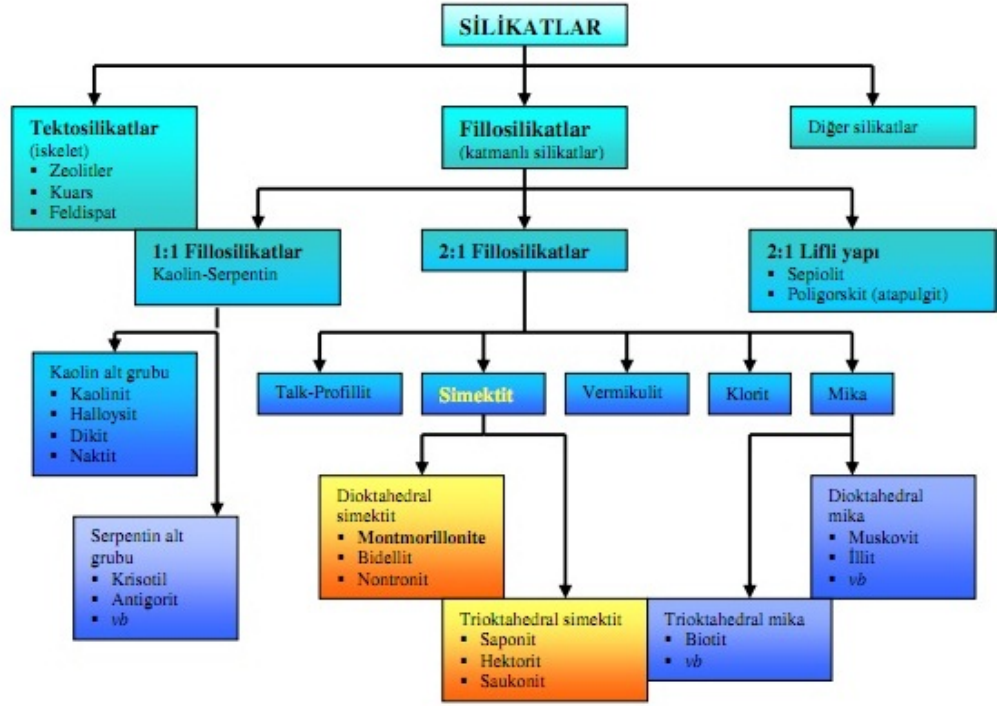
Eşitlik (2.4.3.8.10).’un doğru sallaştırılmış şekli Eşitlik (2.4.3.8.11) ile verilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Tatlı, 2003).

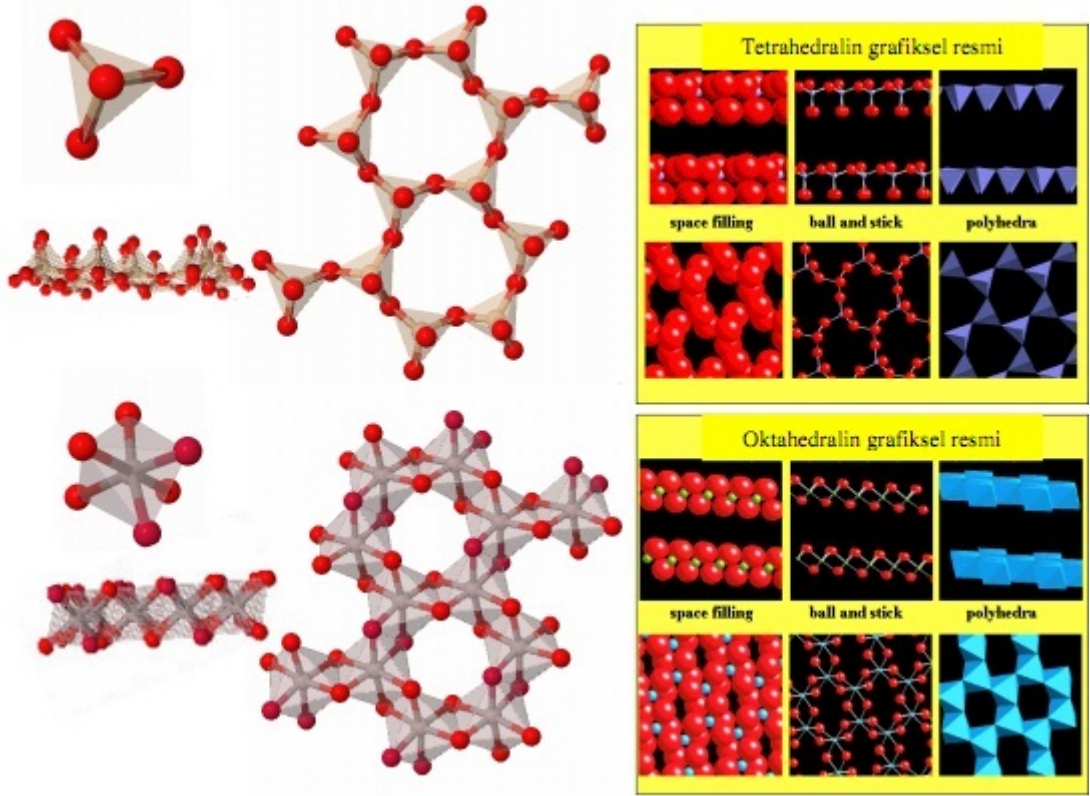
2. 2. Killer ve Kil Mineralleri

Silikatlar, silisyum ve oksijenin bir bileşigi olan Si_xO_y , bir ya da birden çok metal ve hidroksilden meydana gelirler. Silikat minerallerinin ana yapı taşı Si-tetrahedronlarıdır (T) (düzgün dörtyüzlü). Bu tetrahedronların polimerizasyon derecesine (tek, çift, halka, tek zincir, çift zincir, katman ve iskelet=üç boyutlu) göre silikat mineralleri sınıflandırılırlar. Fillosilikatlar koordine olmuş $Si(O,OH)$ tetrahedralleri ile koordine olmuş metal $M(O,OH)_6$ oktahedral (O) (düzgün sekizyüzlü) katmanlarından oluşan tabakalı silikatlardır ($M= Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}$ veya Fe^{2+}). Şekil 2. 1'de görüldüğü gibi kil mineralleri fillosilikat ailesinin yani hidratlanmış tabakalı silikatların en büyük grubudur (Vaccari, 1998).



Şekil 2. 1. Silikatların sınıflandırılması (Bailey 1980, Rieder et al. 1998)

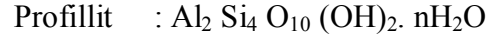
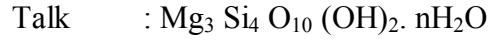
Su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan ve partikülleri suda kendiliğinden 2 μm altına dağılabilen tabakalı ya da lifli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikatlara kil mineralleri denir. Kil minerallerinin ağırlıkta olduğu kayalara ise kil adı verilmiştir. Killer içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve atapulgit (poligorskit) gibi bir ya da birkaç tane ana kil minerali yanında kuars, amfibol, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit, korendum, opal-C ve opal-CT gibi kil dışı mineraller ve eser miktarda da organik maddeler bulunduran mineral karışımlarıdır. Bir Si-tetrahedral katman (birim hücre SiO_4^{4-}) ile bir Al-oktahedral katmanın (birim hücre $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$) birleşmesi ile kalınlığı 0,72 nm olan (TO tabakası) 1:1 kil mineralleri, iki tane Si-tetrahedral katmanının arasına bir tane oktahedral katmanın girmesiyle kalınlığı 1,0 nm olan (TOT tabakası) 2:1 kil mineralleri oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2. Düzgün dörtyüzlü (T) ve düzgün sekiz yüzlü (O) katmanın grafiksel gösterimi (<http://www.mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/thums/montmorillonite,2006>; www.gly.uga.edu/schoeder/geo16550/CM06.html, 2006)

Bu tetrahedral katmanlar ile oktahedral katmanlar birbirlerine oksijen köprüsü yaparak bağlanırlar. Bütün tetrahedral merkezler Si^{4+} ile dolu iken elektro nötrallığın korunabilmesi için oktahedronlardan yalnızca $2/3$ ' sinin merkezinde alüminyum (Al^{3+}) atomu bulunur. Geri kalanı $1/3$ ' i ise boştur. Böyle düzenlenmeye dioktahedral (dO, ikili düzgün sekizyüzlü) yapı denir (Şekil 2.2). Eğer oktahedronların $3/3$ ' ünün merkezi magnezyum (Mg^{2+}) atomları ile doluyorsa buna brusit katmanı denir ve böyle bir düzenlenmeye ise trioktahedral (TO, üçlü düzgün sekizyüzlü) yapı denir. Eğer 1:1 ya da 2:1 tabakaları elektriksel olarak nötral ise, tabakalar arası ya boştur ya da yalnızca su bulunur. Böyle tabakalar birbirlerine oldukça zayıf dipoller ve van der waals bağlarıyla bağlanırlar. Örneğin, 1:1 minerallerinden kaolinit (TO) mineralinin tabaka yükü sıfıra çok yakındır. Bu nedenle tabakalar arası boştur. Eğer kaolinit mineralinin tabakalar arasında su bulunuyorsa bu minerale halloysit denir. Krisotil' in de (TO) tabaka yükü sıfıra yakındır. 2:1 minerallerinden talk (TO) ve profililit

(TO) de sıfır tabaka yüküne sahiptirler (Kloprogge 1998). Talk ve profillit' in ideal kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir.



Eğer 1:1 ve 2:1 tabakaları elektrostatik olarak negatif yüklü ise elektro nötrallığın sağlanması için değişik katyonlar, hidratlaşmış katyonlar, hidroksi polikasyonlar, organik katyonlar ve pozitif yüklü oktahedral katmanlar tabakalar arasında girer. Tabakanın tipine ek olarak, tabakalar arası materyallere göre de fillosilikatlar sınıflandırılır. Örneğin, 2:1 tabakaları arasında oktahedral bir katmanın girmesiyle klorit minerali oluşur. Eğer, hidratlaşmış katyonlar tabakalar arasında girmiş ise bir simektit minerali oluşur. Simektit ve klorit arasında kalan bir yapıya da vermikulit denir. Vermikulit 2:1 tabakaları arasında tamamlanmamış bir oktahedral katman konfigürasyonunu oluşturan iki su katmanı içindeki genellikle hidratlaşmış Mg^{2+} katyonları içerir. Mika, simektit gibi 2:1 yapısında olup belli bir tabaka yükü olmasına rağmen tabakalar arasında K^+ bulunmasından dolayı şişmeyen bir mineraldir (Bailey, 1980).

2. 2. 1. Bentonit



Şekil 2. 3. Bir bentonitin kesitsel görünümü.

Yaklaşık 100 milyon yıl kadar önce, dünyamızda yoğun yanardağ faaliyetleri sonucu denize dökülen yanardağ külleri, deniz suyunun etkisiyle yavaş yavaş değişime uğrayarak bentonit diye bildiğimiz killeri oluşturmuştur. Bentonit, ilk kez, M.Ö. 5.000 yıllarında Kıbrıs'ta yünlerin yağını almak için kullanılmıştır. Nemlendirilmiş bentonit gıcırta çıkaran kağına tekerleğine sürülerek izolasyon malzemesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca kızılderililer de bentoniti sabun olarak kullanmışlardır.

1868 yılında, Fullers Earth (İngiltere'de bentonite verilen ad) ile parafinin arıtılması konusunda patent almıştır. Fullers Earth daha sonraki hidrokarbonların, bitki ve hayvansal yağların arıtılması konusundaki çalışmalarıyla da patent almıştır. 1880 yılında, bentonit ABD'de yemeklik yağların kısmen arıtılmasında ve baz ağırtılmasında kullanıldı. 1901 yılından beri bentonit delme çamuru olarak kullanıldı ve hala delme ve tüne işinde kullanılmaktadır. 1906 yılında, Almanya'da, ağırtma toprakları asitlerle aktive edildi. Bentonit hidroklorik asitle aktive edilerek, yağların veya renklerinin ağırtılmasında kullanıldı. Bu ürün günümüzde asitle aktive edilmiş kil olarak satılmakta ve daha nitelikli katalizörler keşfedilene kadar petrolün parçalanmasında kullanılmaktadır.

1920 yılından beri bentonit döküm sanayinde kalıp kumlarını yapıştırmak için kullanılmaktadır. Döküm sektörü bentonitin en çok kullanıldığı alan olup yıllık tüketimi 3,5 milyon tona ulaşmaktadır. 1949 yılında, bentoniti su olmayan ortamlarda kullanabilmek için özellikleri değiştirilerek organokiller elde edildi. Elde edilen organokiller delme sıvısı ve kaplama kalınlaştırıcısı olarak kullanıldı.

1959 yılından beri bentonit kedi kumu olarak kullanılmaktadır. Tutkal, hayvan yemi, demir cevherinin peletlenmesi, kâğıt üretimi, kısmen su arıtma işlemi, kağıtta hamuru koruma ve homojenliği sağlama, karbonsuz kopya kağıt üretiminde, atık su arıtmada katkı olarak, nükleer atıkları çevrelemede, çamaşır yıkanmasında kumaş yumuşatıcı olarak, nem alıcı ve yağ emici su bazlı ürünlerde kalınlaştırıcı olarak ve çok sayıdaki farklı uygulamalarda bentonit kullanılmaktadır. Bentonitin en yeni kullanım alanı ise polimer katkısı olarak kullanımındır. Bentonit katkısıyla polimerin gaz engelleme ve sıcaklık savuşturma özelliği artırılarak polimerin alev alması ve tutuşması geciktirilmektedir. Bentonitten üretilen alev geciktiriciler (örneğin plastikten üretilen elektrik prizi gibi) sığağa ve aleve dayanıklılık isteyen ürünlerde kullanılmaktadır.

Doğal şekli, tane inceliği ve ham haliyle bentonit, yumuşak bir kayadır. Kırılmaya elverişli, ele yumuşak ve yağlı bir izlenim verir ve ağızda (tükürükte) hemen dağılma özelliği gösterir. Rengi beyaz, hafif sarı, sarı, bej, pembemsi, yeşilimsi sarı veya açık pembe olabilir. Bentonitin teorik formülü $\text{Na}_{0,7} \text{Al}_{3,3} \text{Mg}_{0,7} \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{H}_2\text{O}$ 'dan oluşmaktadır (Döktaş 2000).

En önemli özelliklerinden biri suyu emince, kabarıp şişmesi, jelimsi bir kitle meydana getirmesidir. % 1-2 ölçüsünde bentonit, su içine konularak kuvvetli şekilde çalkalanırsa, dibe çökmeden suda askıda kalır. Bentonitin kıvamlilik özelliği, su ile temas geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir. Çok değişik renklerde gözlenebilen bentonitin iyon (katyon) değiştirme kapasitesi oldukça yüksektir. Süspansiyon halindeki koloit bentonit taneleri negatif yüklüdür.

2. 2. 2. Bentonit çeşitleri

Bentonitler; doğal olarak Kalsiyum bentonit (Ca-Bentonit), sodyum bentonit (Na-Bentonit) olmak üzere iki tip dahiptir. Ayrıca bu be bentonitlerin çeşitli modifiye işlemlerinden sonra, aktive edilmiş bentonit, organik seven bentonit ve Asitle aktive edilmiş bentonit olmak üzere beş gruba ayrılır.

2. 2. 2. a. Kalsiyum-bentonit (Ca-bentonit)

Bentonitlerin orta katında çoğunlukla kalsiyum (Ca^{2+}) veya Magnezyum (Mg^{2+}) bulunan bentonitlere denir.

2. 2. 2. b. Doğal sodyum bentonit

Orta katında ağırlıklı olarak Na^+ iyonları bulunan ayrıca değişen yoğunluklarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları da içerebilen bentonittir.

2. 2. 2. c. Aktive edilmiş bentonit

Kalsiyum bentonitlerin alkali aktivasyonu ile sodyum bentonite dönüştürülmesiyle oluşan bentonite denir. Bu tür bir bentonitte soda külü katkısıyla orta kattaki Ca^{2+} - iyonları Na^+ iyonlarıyla yer değiştirmiş haldedir.

2. 2. 2. d. Organik seven bentonit (Organokil)

Orta kattaki katyonları, örneğin alkil amonyum gibi polar organik moleküllerle yer değiştirmesi sonucu oluşan bentonittir. Bu bentonitler suyu sevmezler, organik çözücülerle şişme özelliği gösterirler.

2. 2. 2. e. Asitle aktive edilmiş bentonit

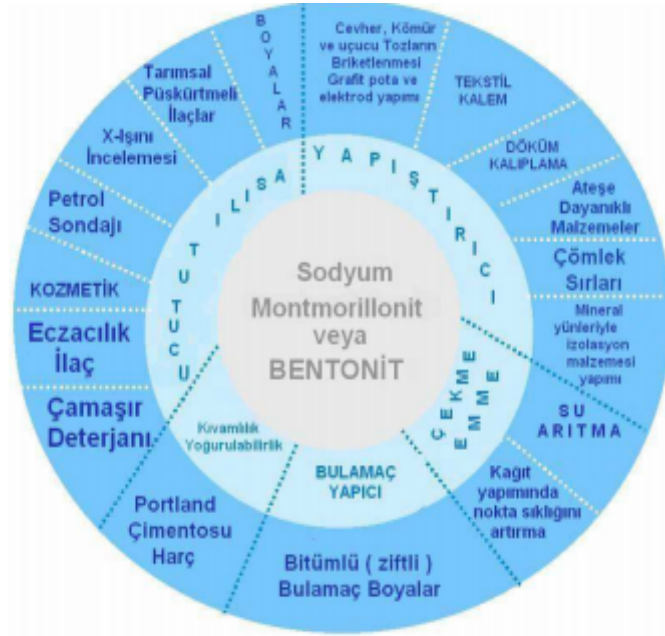
Yapısı asitlerle muamele edilerek aktivasyon derecesine göre orijinal Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+ katyonlarının çoğu alınmış, kafesteki alüminyum, demir, magnezyum ve silisyum'un kısmen arıtılmış olduğu bentonitlerdir. Bu bentonitlerin bir gramı 200 m^2 gibi geniş yüzey alanına ve mikro gözeneklere sahiptir (Bentonit, VIII. K. Planı).

2. 2. 3. Bentonitin kullanım alanları

Döküm sektörü bentonitin en çok kullanıldığı alan olup yıllık tüketimi 3,5 milyon tona ulaşmaktadır. Deterjan, kâğıt ve seramik endüstrisi bentonitin çok kullanıldığı diğer alanlardır. Ayrıca sondaj, dolgu ve zirai ilaç alanında kullanılmaktadır. Her sektör için kullanım amacı farklı olup dolayısıyla bentonitten istenen özellikler de farklı olmaktadır. Bentonitin sağlık, güzellik ve tıpta virüs tedavisinde kullanımı da hızla gelişen alanlardır. Çok çeşitli özellikler gösteren sodyum bentonit, kalsiyum bentonit, aktive edilmiş killer, organik killer binlerce ürün ve uygulamada kullanılmaktadır (VIII. K. Planı).

2. 2. 3. a. Sodyum bentonitin kullanım alanları

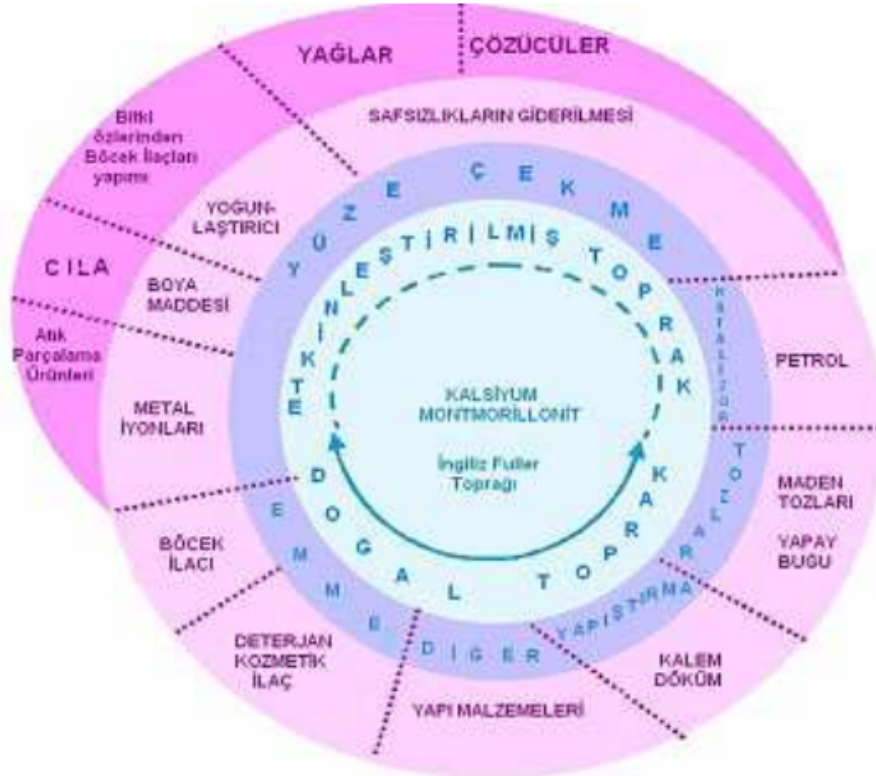
Sodyum bentonitin kullanım alanları Şekil 2. 4 'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2. 4. Sodyum bentonitin kullanım alanları

2. 2. 3. b. Kalsiyum bentonitin kullanım alanları

Doğal kalsiyum bentonitin; doğal ağartma toprağının ve etkinleştirilmiş (aktive edilmiş) ağartma toprağının kullanım alanları Şekil 2. 5 'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2. 5. Kalsiyum bentonitin kullanım alanları

2. 2. 3. c. Etkinleştirilmiş (aktive edilmiş) ağartma toprağının kullanım alanları

Aktive edilmiş ağartma toprağının kullanım alanları ise; petrol, yağların arıtılması ve ağartılması, çözücülerin arıtılması ve ağartılması, bitki özlerinden böcek ilacı yapımı, cilalar ve atık parçalama ürünleri gibi birçok alanda uygulama imkânı bulmaktadır.

2. 3. Boya

Cisimlerin renklendirilmesi “boyama” olarak ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez “boya” ve “boyarmadde” sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır ki bu kullanım yanlıştır. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış, fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilmektedirler.

2. 3. 1. Boyarmadde

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyarmadde” denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı killer ve bazı bitki özsularıdır (Özcan ve Ulusoy 1978).

İnorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. verilebilmektedir. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte, bunların çoğu sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemlerle elde edilebilmektedir (Başer ve İnanıcı 1980).

2. 3. 2. Boyarmaddelerin özellikleri

Bir maddenin boya özelliğini gösterebilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. Kromofor grupları renk özelliği vermektedirler ancak boya maddesi değildirler. Oksokrom grupları ise buldukları bileşiklerin rengini geliştirmektedir, renk şiddetini artırmaktadır. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum ve amonyum kationlarıyla boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; CH_3COO^- , $\text{COOC}-\text{COO}$, Cl_4 , SO_2 gibi anyonlarla boya iyonu kationunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir.

Bir organik tuz olan boyarmadde su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve kation gruplarına ayrılarak, aynı çözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hale gelmektedir. Fakat bu iyonlaşma olayı tekstilde kullanılan bütün boyalarda aynı şiddette ve hızda olmamaktadır. Bazı boyaların molekülleri tamamen ikiye ayrıldığı halde bazı boyaların moleküllerinin bir kısmı ikiye ayrılırken bir kısmı ise ayrılmamaktadır. Bunların bazısında yalnız boya kökü, bazılarında hem boya kökü hem tuz kökü eriyik içinde anyon ve kation halindedir. Bunlar kolloid hallerini koruyarak, boya banyosu içinde ufak veya iri agregat halinde dolaşmaktadırlar. Dolayısıyla, her boyanın boya banyosu içindeki çözünme şekli aynı değildir. Fakat boya banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi ile agregat halinde bulunan kökler daha küçük kısımlara ayrılarak boya banyosunun yoğunluğunu artırıp boyama gücünü yükseltmektedirler (Özcan ve Ulusoy, 1978).

2. 3. 3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre üç tipte sınıflandırılmaktadırlar. Kimyasal yapı bakımından büyük bir grubu oluşturan azo boyarmaddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alırlar (Gezergen Asma, 1998; Akgün, 1999).

2. 3. 4. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

2. 3. 4. a. Bazik boyarmaddeler

Organik bazların hidrürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olan N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinde anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasından kullanılırlar. Elyaf- boyarmadde ilişkisi iyoniktir. Bu tip boyalar elyafta tuz bağlarını kırarak reaksiyona girmektedir. Boyar madde (+) yüklüdür. Bu da boyar maddedeki “Kuaterner amonyum” grubundan dolayıdır. Genellikle bazik boyalar trifenil meten tipleridir. Bu tip boyalar poliakrilonitril elyafını ve mordanlı selüloz elyafını boyamakta kullanılmaktadır. Çok parlak olmamalarına rağmen ışık haslıkları düşük olduğundan pek tutulmamaktadırlar. Organik bazların hidroklorürleri şekline olup, katyonik grubu renkli kısımda taşımaktadırlar. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanmaktadır (Başer ve İnancı, 1980).

2. 3. 4. b. Asit boyarmaddeler

Genel formülleri $Bm-SO_3-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ süfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşturur (Gezergen Asma, 1998).

2. 3. 4. c. Direkt boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksili asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle $[B.M.SO_3]Na^+$ genel formülüyle gösterilebilirler. Pek çok azo boyar maddeleri yapı bakımından bu gruba girer. Selülozik elyafla doğrudan doğruya bağlanabilirler. Bunlara substantif

boyarmaddeler de denir. Protein elyafı boyasalar da, özel durumlar dışında bu amaçla kullanılamazlar (Gezergen Asma, 1998). Direkt boyar maddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de kâğıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir(Akgün,1999).

2. 3. 4. d. Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden 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.

2. 3. 4. e. Direkt boyarmaddeler

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

2. 3. 4. f. Reaktör boyarmaddeler

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

2. 3. 4. g. Küpe boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlar. 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.

2. 3. 4. k. İnkişaf boyarmaddeler

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

2. 3. 4. l. Metal-kompleks boyarmaddeler

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

2. 3. 4. m. Dispersiyon boyarmaddeler

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

2. 3. 4. n. Pigment boyarmaddeler

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi 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, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir.

2. 3. 5. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyar maddelerin yapısal olarak sınıflandırılmasında, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki grupları da esas kabul edilebilmektedir. Boyar maddenin sentez ve pratik uygulamalarına dayalı kimyasal sınıflandırma ve bu sınıflarda yer alan maddeler alt başlıklarda açıklanmıştır. (Kurbanova, vd., 1998).

2. 3. 5. a. Nitro boyalar

Nitro boyalar, fenol, naftol veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bunlar en eski sentetik boyalar olarak bilinmektedir. Bu boyaların yapısında nitro ve bazı hallerde sulfö grup olduğundan dolayı asidik özellik göstermekte ve teknik sınıflandırmaya göre asidik boyar madde grubunda yer almaktadırlar (Kurbanova, vd., 1998).

2. 3. 5. b. Azo boyar maddeler

Azo boyar maddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda hetero halkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyar maddeler sentezlenmiştir (Ertan, 1995). Tekstil, lak-boya, poliorganifa, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik elyafların boyanmasında ve diğer sanayii alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır

Azo boyar maddeler, yapısındaki azo grubun sayısına bağlı olarak isimlendirilmektedirler;

- Mono-azo boyar maddeler: Bir azo grubu taşır.
- Di-azo boyar maddeler: İki azo grubu taşır.
- Tri-azo boyar maddeler: Üç azo grubu taşır.
- Poli-azo boyar maddeler: Üçten fazla azo grubu taşırlar.

Bu boyar madde grubu boyacılık ve basmacılıkta kullanılan birçok boyar maddeyi içermektedir. Anyonik yapıdaki asit boyar maddeleri bu grup içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Katyonik (bazik), reaktif, pigment, inkişaf ve lak boyar maddeler de bu grupta yer alabilmektedir. Dayanıklı boyar maddelerin çok azı bu grupta yer almaktadır. Oksitlenebilen aminoazo boyar maddeleri de bu grup içerisinde bulunabilmektedir (Kurbanova, vd., 1998).

Azo boyar maddeler, yapısında amino- ya da oksis- grup olduğundan bazik veya asidik özellik göstermektedirler. Azo boyar maddelerin asidik özellikleri, molekül yapısında sülf- grupları bulunduğunda yükselmektedir. Yapısında sülf- grup olan azo boyar maddeleri Na-tuzları (çözünen azo boyalar), Ba- ve Ca-tuzları olarak (çözünmeyen azo boyalar, laklar) kullanılmaktadırlar (Seventekin,1988).

Bazik yapıli azo boyar maddelerin genellikle pamuk boyanması için, asidik azo boyar maddelerin (çözünen Na-tuzları şeklinde) ise hayvansal liflerin boyanması için kullanıldığı belirtilmektedir. Bazı di- ve poli-azo boyar maddeler pamuk ve viskoz liflerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Kurbanova, vd., 1998).

Bazik azo boyar maddeler (Aminoazo boyar maddeler): Bazik azo boyar maddelerin molekülünde bir ya da birkaç amino-grup bulunmakta ve hiç bir sülf- karboksil-grubu bulunmamaktadır. Bu boyar maddeler pratik olarak suda çözünmediğinden HCl ile oluşturduğu tuzları şeklinde kullanılmaktadırlar. Bazik azo boyaların kullanım alanı deri ve kâğıt sanayisidir. Tekstil sanayisinde bu boyar maddelerin kullanılmadığı belirtilmektedir (Kurbanova, vd., 1998).

Asidik azo boyar maddeler: Asidik azo boyar maddelerin molekülünde bir veya birkaç sülf- grup bulunmaktadır. Ayrıca karboksil grup içeren asidik boyar maddeler de bulunmaktadır. Bu boyar maddeler suda çözünebilen Na-tuzları şeklinde kullanılmaktadırlar. Asidik azo boyar maddeler genellikle yün ve elyafların boyanmasında kullanılmaktadırlar (Kurbanova, vd., 1998).

Diazolama boyar maddeleri: Azo boyar maddeleri sınıfına dahil olup, kromofor (renklendirici) grup olarak iki tane azo grubu içerirler. Günümüzde önemi kalmamış bir boyar madde sınıfıdır. Diazolama boyar maddeleri boyamadan sonra haslıkların getirilmesi amacıyla bir veya daha fazla diazolanabilecek gruplar içeren azo tipi dayanıklı boyar maddelerdir (Başer, 1990).

Nitrozo boyar maddeler: Yapısında nitrozo grup olan bileşiklerdir. Bu boyar maddelerin o-nitrozofenol ve o-nitrozonaftollerin türevleri oldukları bilinmektedir (Kurbanova, vd., 1998).

Arilmetan boyar maddeler: Bu gruba giren boyar maddelerin, yapısında kinoid grubu olan diaril ve triarilmetanın türevleri oldukları belirtilmektedir. Bu grupta diaminodifenilmetan, di- ve triaminotriarilmetan, di- ve trioksitriarilmetan, ksanten, ksanten türevleri de bulunmaktadır (Kurbanova, vd., 1998).

Kinakridonlar: Yapısında akridon grubu olan bileşikler bu grupta bulunmaktadır (Kurbanova, vd., 1998).

Kinonimin boyar maddeler: Oksazinler, tiazinler ve azinlerdir. Bunlar daha çok indikatör ve genellikle deri boyaması için kullanılmaktadırlar (Kurbanova, vd., 1998).

Antrakinin boyar maddeler: Antrakinin boyar maddelerin, karbonil boyar maddelerin temel yapısına sahip antrakinin türevleri oldukları belirtilmiştir. Bu sınıf boyalar, oksi- ve aminoantrakinin sınıflarına ayrılmaktadır. Antrakinin boyar maddeleri birleşik aromatik yapılarından dolayı, parçalanmaya karşı daha dirençlidirler (Kurbanova, vd., 1998).

Polisiklik küpe boyar maddeler: Bu grupta bulunan boyar maddelerin yapılarında en az iki karbonil grubu olan, birbirleri ile doymamış bağlarla birleşen yapılar olduğu belirtilmektedir (Kurbanova, vd., 1998).

İndigo boyar maddeler: İndigo boyalar Vat boya grubuna girmektedir. Vat boyalar; indigoid, indigo ve tioindigo boyalar ile antraquinoid boyalar (Caledon Golden Yellow 3G) olarak iki grupta toplanabilir (Kulla, 1981).

Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo ve diğer boyar maddeler kimyasal koagülasyon ve flokülasyon proseslerinde tek başına kullanıldığı durumlarda düşük arıtma verimleri ile giderilebilmektedir. Konvansiyonel aerobik aktif çamur sistemlerinde ise inert boyar maddeleri içeren atık suda renk ve inert KOİ giderimi yeterince yapılamamaktadır (Vigo, 1997).

Doğal indigo, sentetik indigo'nun kullanılması ile 500 yıl önce Hindistan'da yetişen bir bitki olan İndigo fera'dan elde edilmiş ve boyalıcılıkta kullanılmıştır. 1900'lü yıllarda ise indigonun antraquinon ve indantron türevleri elde edilmiştir. İndigo bileşikleri pamuklu giysiler üzerine baskı yapmada ve zayıf alkali ortamda indirgenmeleri nedeni ile yün boyamada kullanılırlar (Özcan, 1978).

Kükürtlü (Sülfürlü) boyar maddeler: Suda çözünen kükürtlü boyar maddelerdir. Kükürtlü boyar maddelerin molekül yapılarında, sülfhidrür ($-SH$), sülfid ($-S$), disülfid ($-S-S$), polisülfid ($-S_n-$), sülfoksid ($-SO-$) ve diğer gruplar bulunmaktadır (Kurbanova, vd., 1998).

Polimetin boyar maddeleri: Yapısında polimetin ($-CH=$) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Polimetin boyar maddelerin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişikler gösterir. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyar maddelerin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla

sınırlıdır. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılmaktadırlar (Kurbanova, vd., 1998).

Azometin boyar maddeleri: Yapısında $>C=N-$ grubu olan bileşiklerdir (Kurbanova, vd., 1998).

Oksidasyon boyar maddeleri: Bunlar, en eski sentetik boyalardan biridir. Oksidasyonu sırasında tabii halinde tekstil ürününü gayet iyi boyayabilen ara ürünlerdir. Anilin siyahı en şiddetli, en has siyahlardan biri olarak bu gruba bir örnektir. Difenil siyahı da bu gruba dahildir. Okside edilebilen ara ürünlerin büyük bir kısmı kürklerin boyanmasında kullanılır. Oksidasyon boyar maddeleri ile boyamanın esası; boyanacak malzemeyi uygun aromatik bir aminle muamele etmek ve sonra malzemenin üzerinde bu amini oksitleyerek boyar maddeyi oluşturmaktır (Venkataraman, 1952)

2. 3. 6. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyar maddeler yapılarına bağlı olarak uygun çözücülerde çözünebilmektedir. En başta gelen çözücü sudur. Bu sınıflandırmada bulunan boyar maddeler alt başlıklar halinde açıklanmıştır (Venkataraman, 1952)

2. 3. 6. a. Suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünen boyar madde molekülleri en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadırlar. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlüğü sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun özelliğine göre üçe ayrılır (Venkataraman, 1952)

2. 3. 6. b. Suda çözünen anyonik boyar maddeler

Anyonik, suda çözünen boyar maddeler en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COOH}$) asit gruplarını içermektedirler. Bu gruba giren boyar maddeler sodyum tuzları ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) olarak kullanılırlar. Asit ve direkt boyar maddeler bu grupta yer almaktadırlar (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. c. Suda çözünen katyonik boyar maddeler

Boyar madde molekülünde bazik grup ($-\text{NH}_2$) içeren maddelerdir. Bu gruba giren boyar maddelerin anorganik asitler (HCl) ya da organik asitler ($-\text{COOH}$) ile tepkimeleri sonucu tuzları oluşturulmakta ve bu şekilde kullanılmaktadır (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. d. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunan boyar maddelerdir. Bu gruba giren boyar maddeler amfoter özellik gösteren yapı içerdiklerinden asidik ve bazik maddelerle tepkimeleri sonucu tuzlarını oluşturmaktadırlar (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. e. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeler alt başlıklar halinde açıklanmıştır (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. f. Substratta çözünen boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddeler toz halindedirler ve suda süspansiyonları olarak kullanılmaktadırlar. Sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddelerin bu sınıfa dahil olduğu belirtilmiştir (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. g. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu sınıfta yer alan boyar maddeler uygun organik çözücüde çözünebilirler. Çözücü boyar maddeleri de denilen bu organik boyar maddeler lak halinde de uygulanabilmektedir. Bilgisayar yazıcı mürekkebi ve matbaa mürekkebi olarak kullanılabilirdiği gibi vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde de kullanılmaktadırlar (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. k. Geçici çözünlüğü olan boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddeler çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu şekilde uygulanmaktadırlar (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. l. Polikondensasyon boyar maddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar. Böylece uygulanan maddeye kimyasal olarak bağlanmaktadırlar (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. m. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

İki ayrı elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfta yer alırlar. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girmektedir (Venkataraman, 1952).

2. 3. 6. n. Pigmentler

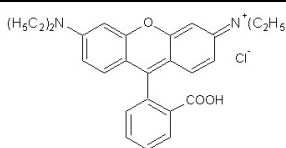
Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler kuruyan yağlar ve reçineler içinde süspansiyonları halinde uygulanmaktadırlar (Venkataraman, 1952).

2. 3. 7. Rhodamine B boyar maddesi

2. 3. 7. 1. Fizikokimyasal özellikleri

Bu çalışmada kullanılan metilen mavisi ve rhodamine b boyar maddelerinin fiziksel, kimyasal özellikleri ve kimyasal yapıları, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıfları, moleküler ağırlıkları ve ışığı maksimum absorbladıkları dalga boyları Tablo 2.2’de verilmiştir (<http://stainsfile.info>).

Tablo 2.0.2 Kullanılan boyarmaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri (<http://stainsfile.info>).

İsim ve C.I numarası	Kimyasal Yapı	Sınıf	M _A (gr/mol)	λ _{max} (nm)
Rhodamine B C.I. 45170		Xanthene /Fluorone (Bazik)	479	554

Çalışmada kullanılan metilen mavisinin uluslararası renk indeks kataloğunda basic blue 9 veya solvent blue 8, rhodamine b’nin ise rhodamine basic violet 10, rhodamine 610 olarak tanımlanmaktadır. Her iki boya madde suda yüksek oranda çözülebilen boyarmaddelerdir. Genel olarak bazik özellikler taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte Rhodamin-B amfoterik özelliği bulunmaktadır. Böylelikle boyar maddelerin rengini veren kromofor grupları molekülün kation grubunu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin bağlanma eğilimlerini sağlayan oksokromlar ise molekülerde yer alan dimetilamino gruplarıdır.

Boyar maddelerin kromofor grupları kuinoid halkalarla bağlanmaktadırlar (çift bağlı halkalara).

2. 3. 7. 2. Kullanım alanları

Katyonic bir boyar madde olan Rhodamine B yaygın olarak tekstil endüstrisinde, gıda endüstrisinde, ilaç endüstrisinde ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca florasans etkisi nedeni ile su yollarının takibi amacı ile hidrojeolojik çalışmalarda da kullanılmaktadır.

2. 3. 7. 3. Çevresel etkileri

Çeşitli endüstriyel alanlarda, bilimsel araştırmalarda boyar madde ve bioksit olarak kullanılan boyarmaddelerin kontrolsüz olarak deşarj edilmesi suda çeşitli çevresel problemleri oluşturmaktadırlar. Daha önce açıklandığı gibi sucul ortamlarda çok küçük yoğunluklarda dahi anlamlı estetik problemler oluşturabilmektedirler. Bunun yanında kimyasal özelliklerine bağlı olarak canlılar üzerinde zararlı etkiler gösterebilmektedir. Yapılan araştırmalar Rhodamine B'nin ağızdan alındığında veya deri ile teması durumunda insan ve hayvan sağlığına zararlı olabileceğini göstermiştir. Deri ile temas halinde ciltte, gözde ve solumada tahrişlere sebep olmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda kanser riski taşıdığı, üreme ve sinir sistemine etkilemesinin yanı sıra kronik toksisiteye sebep olduğu ispatlanmıştır (Kornbrust, Barfknecht, 1985).

2. 3. 7. 4. Boyama atık sularının özellikleri

Boyama atık suları koyu renk, geniş pH aralığı, yüksek sıcaklığa, COD, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenlik ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptir. Büyük pH salınımları boyahane atık sularının en önemli olumsuzlukları arasındadır. Bunun nedeni boyama presesinde değişik türlerde boyarmaddelerin kullanılmasıdır. Atık suların pH aralığı 2-12 arasından değişebilir. Boyama atık sularının sıcaklığı oldukça yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 900 °C 'nin üzerinde durulmama suları kullanılmaktadır(Buckley, 1992).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Materyal

3. 1. 1. Kullanılan killer ve kimyasal malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit Ordu ilinin Tavutlu bölgesinde ve Erzincan iline ait iki farklı katyon temin edildi. Killerin eldesinde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, % 99,9), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, % 99) kullanıldı. Bentonitin hazırlanmasında H_2SO_4 çözeltisi (Merck, % 98) kullanıldı. Adsorpsiyon deneylerinde katyonik boyarmadde olarak Rhodamine B (RhB, Sigma, % 98) kullanıldı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal tuzlar analitik saflıkta olup Merck firmasından sağlandı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su (double deiyonize su) kullanıldı.

3. 1. 2. Kullanılan cihazlar

- Kil numunelerinin X-Işınları toz kırınım desenleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ dalga boylu $\text{Cu K}\alpha/40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ RIGAKU 2200 difraktometresi ile alındı.
- Ham ve katyon değiştirilmiş kil numunelerinin termik analiz eğrileri Rize Üniversitesi, Kimya Bölümünde SII marka AG 6300 model TG/DTA termik analiz cihazı ile elde edildi. Numunelerin termik analiz eğrileri $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, 5-10 mg numune Pt kroze içerisine konularak hava atmosferinde, 20-1000 ve 20-1200 $^\circ\text{C}$ aralığında sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referansına karşı alındı.
- Ham ve katyon değiştirilmiş kil numunelerinin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak Rize Üniversitesi, Kimya Bölümünde Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometresiyle $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçümler alınarak elde edildi.

- Boyar madde adsorpsiyon çalışmalarında T80+ UV-Vis spektrofotometresi kullanıldı.
- Çözeltilerin pH değerleri Jenway model pH metre ile ölçüldü. Cihaz her ölçümden önce standart tampon çözeltileri kullanılarak kalibre edildi.
- Karıştırma ve tartım işlemlerinde sırasıyla Elektro-mag ve Cat/M ısı kontrollü manyetik karıştırıcılar ve Chyo ve Avery Berkel 0.0001g duyarlıklı teraziler kullanıldı.

3. 2. Yöntem

3. 2. 1. Ham bentonit yüzeylerine Rhodamine B adsorpsiyonunun incelenmesi

Katyonik boyar madde olan Rhodamine B'nin $2,5 \times 10^{-6}$ – $1,5 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonları arasında hazırlanan çözeltilerinin maksimum dalga boyundaki absorpsiyonları (554 nm) ölçülerek kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Adsorpsiyon işlemleri polietilen tüp içerisinde 25, 35 ve 45 °C'de 4×10^{-3} g/mL katyonik Rhodamine B boyar maddesinin çözeltisi ile 25 mg kil numunesi kullanılarak gerçekleştirildi. pH 2,4-10,1 arasında değiştirilerek katyonik Rhodamine B boyar maddesi $1,1 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-4}$ M arasında değiştirilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Çözeltilerin pH değerleri deney öncesinde derişik NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldıktan sonra süspansiyona 3000 devir/dak.'da 5 dakikalık süre ile iki kez santrifüj işlemi uygulandı. Santrifüj işleminden sonra çözeltiler uygun oranlarda seyreltildi. Daha sonra T80+ UV-Vis. spektrofotometresi kullanılarak 554 nm'deki başlangıç ve denge konsantrasyonları farkından yararlanılarak hesaplamalar yapıldı. Tüm deneysel ölçümler en az iki kez tekrarlandı.

3. 2. 2. Boyar madde kinetiği

Katyonic Rhodamine B boyar maddesinin bentonitler yüzeyine adsorpsiyonuna ait kinetik çalışmaları pH 2,41'de ve 25°C'de 4×10^{-3} g/mL konsantrasyonlarda 25 mL katyonik Rhodamine B boyar maddesinin maksimum absorpsiyon yaptığı 554 nm'deki absorbans değişimleri 600 dakikalık zaman diliminde her 60 dakikada bir ölüm alınarak gerçekleştirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4. 1. Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları

Ham bentonitinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4. 1.'de verilmiştir. SiO₂ miktarının yüksek olması tetrahedral tabakalarda çoğunlukla Si atomunun yer aldığını ve Al₂O₃, Fe₂O₃ ve MgO miktarları ise oktahedral tabakada çoğunlukla Al merkez atomlarının yer aldığını göstermektedir. Bunlara ilaveten CaO miktarının Na₂O miktarına nispeten oldukça fazla oluşu tabakalar arasında değiştirilebilir kation olarak Ca²⁺ kationlarının yer aldığını göstermektedir. Bu durum X-ışınları verileri ile de desteklenmektedir.

Tablo 4. 1. Ham bentonitinin kimyasal analiz verileri.

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% Y.kaybı
63,60	13,20	1,13	1,53	2,87	0,18	0,44	0,15	16,30

4. 2. Ham Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi

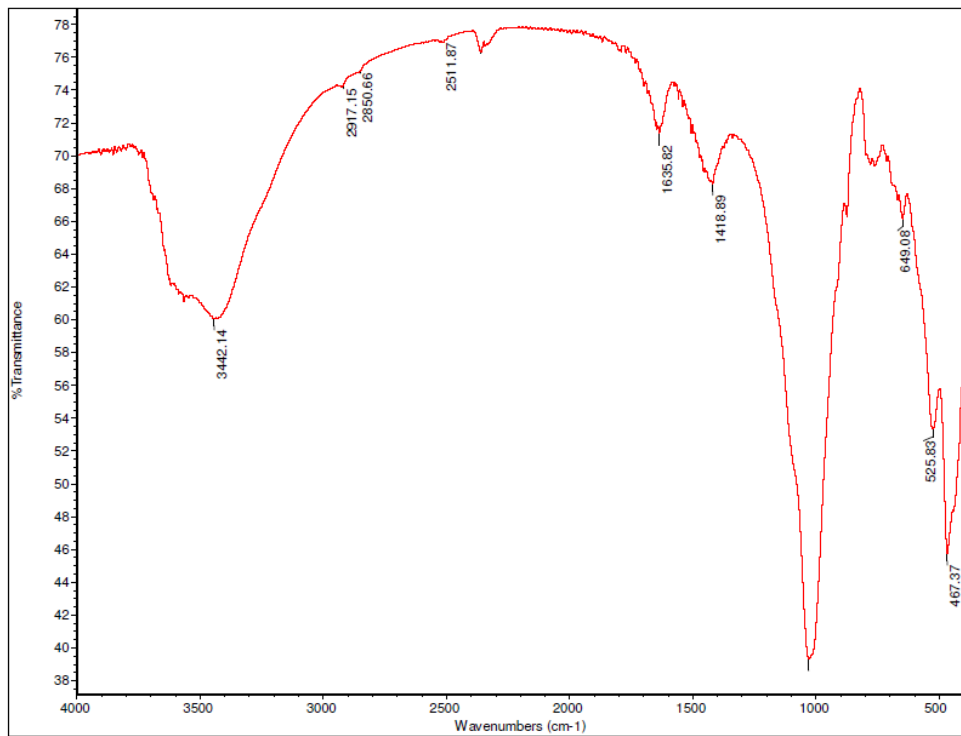
Ham bentonit numunesinin ATR spektrumu Şekil 4.2.a.'da, karşılık gelen titreşim pikleri ve dalga sayıları da Tablo 4.2'de gösterilmiştir. 3626 cm⁻¹'de gelen pik Al–Al–OH gerilme titreşimlerinden, 3400 cm⁻¹'de gözlenen geniş ve yayvan pik ise H-bağlı suyun OH gerilmesinden (Madejova v.d., 1998a, Madejova, 2003). 1641 cm⁻¹'deki pik suyun OH biçim bozulması, 1080 cm⁻¹'deki pik ise Si-O geriliminin boyuna uzama pikidir. Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme piki, Al-O-Si ve Si-O-Si biçim bozunma pikleri de sırasıyla 1039, 513 ve 471 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Farmer, 1974, Xu v.d., 2000). Bentonitte bulunan kristobalit kil dışı bileşeninden kaynaklanan pikler 793 ve 622 cm⁻¹'de yer almıştır. Bunlara ilaveten oktahedral tabakanın Al–Al–OH ve Al–Mg–OH eğilme pikleri ise sırasıyla 913 ve 838 cm⁻¹'

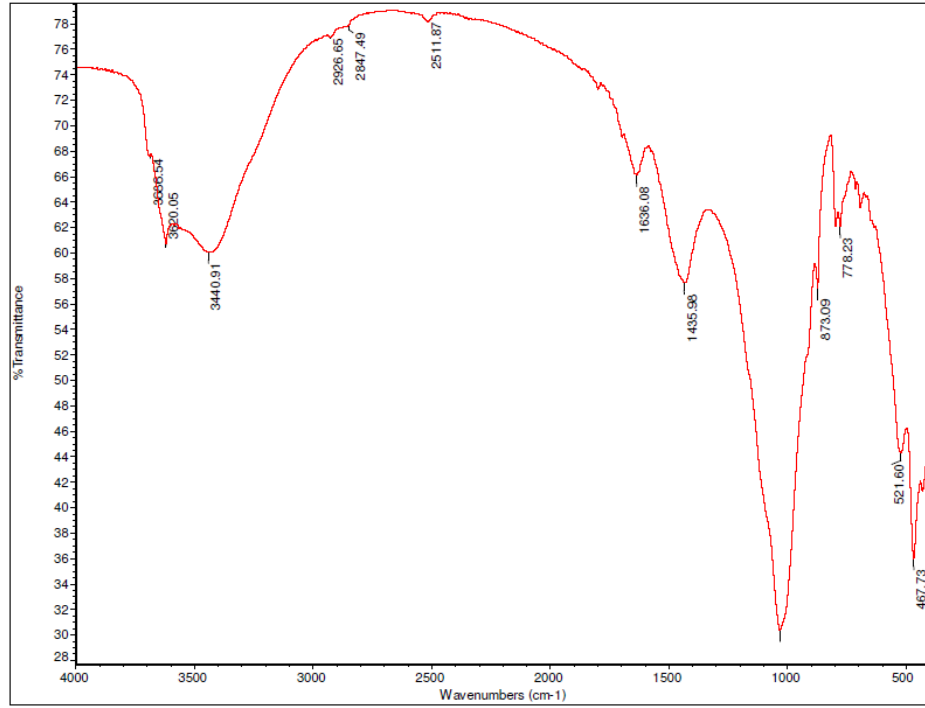
dedir. Oktahedral yer değiştirmenin göstergesi olan Al–Al–OH, Al–Fe–OH ve Al–Mg–OH eğilme pikleri literatürde sırasıyla yaklaşık 915, 885 ve 840 cm^{-1} 'de gelmektedir (Madejova v.d., 1998a, Madejova, 2003). Ham bentonitin IR spektrumu incelendiğinde Al–Fe–OH eğilme titreşiminden kaynaklanan 885 cm^{-1} 'deki pik gözlenmemiştir. Bu durum oktahedral tabaka merkezlerinde alüminyum ile demir atomları arasında yer değiştirmenin olmadığını ve oktahedral tabakada demir atomlarının bulunmadığını göstermektedir. Fakat ham bentonitin IR spektrumunda gözlenen Al–Al–OH ve Al–Mg–OH eğilme pikleri esas alındığında oktahedral tabaka merkezlerine ağırlıklı olarak alüminyum atomlarının yerleştiği, bunun yanında magnezyum atomlarının az miktarda bulunduğu görülmektedir. Hem x-ışını kırınım desenleri hem de IR spektrumları ham bentonit numunesinin alüminyumca zengin dioktahedral montmorilonit ana bileşeninden ibaret olduğunu ortaya koymaktadır.

Kasyon değiştirilmiş bentonit numunelerin IR spektrumları Şekil 4.2.b-d.'de gösterilmiştir. Genel olarak tabakalar arasındaki kasyonların yer değiştirilmesi, kilin IR spektrumlarında bariz değişiklikler yapmamaktadır. Ancak H-bentonitte az da olsa asidin etkisiyle Al–Al–OH ve Si–O–Si gerilme pikinin konumlarında farklılık göstermektedir.

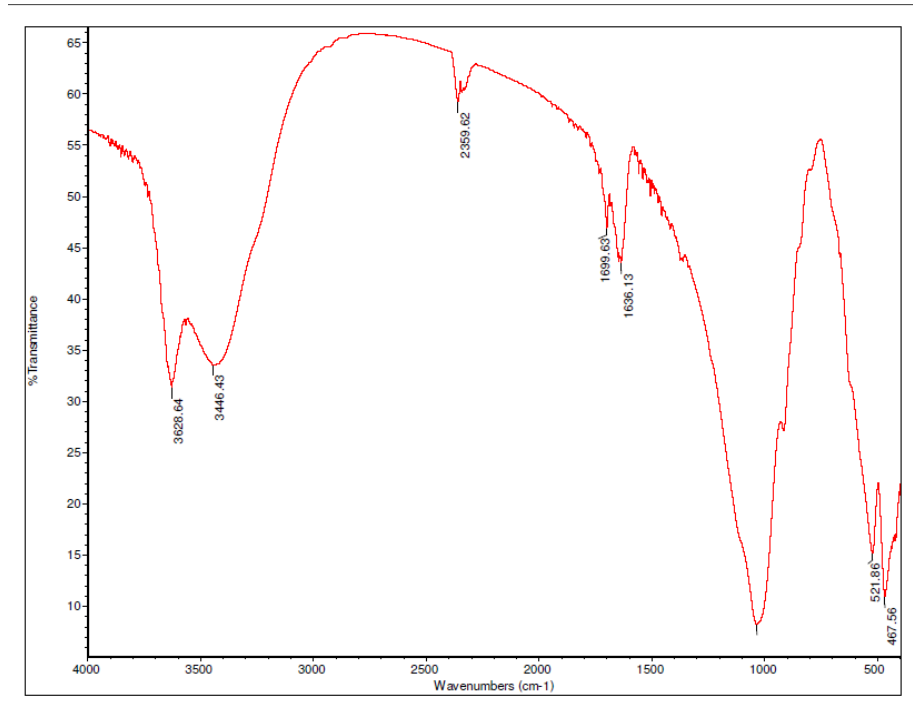
Tablo 4. 2. Ham bentonitin IR titreşim pikleri

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3626	Yapısal OH gerilmesi (AlAlOH)
3437	H-bağlı suyun OH gerilmesi
1641	Suyun OH bîçim-bozulması
1080	Si-O boyuna gerilmesi
1039	Si-O-Si gerilmesi
913	AlAlOH bîçim-bozulması
838	AlMgOH bîçim-bozulması
793	Silika ve kristobalitin Si-O gerilmesi
622	Kristobalitin Si-O gerilmesi
524	Al-O-Si bîçim-bozulması
471	Si-O-Si bîçim-bozulması

**Şekil 4. 1.** Saf Erzincan kırmızı kil IR spektrumları



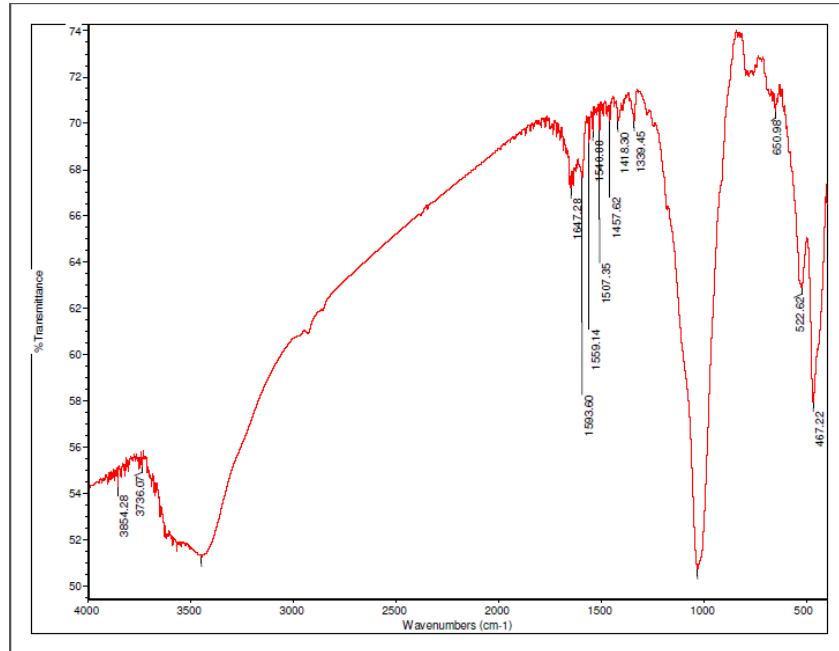
Şekil 4. 2. Saf Erzincan beyaz kil IR spektrumları



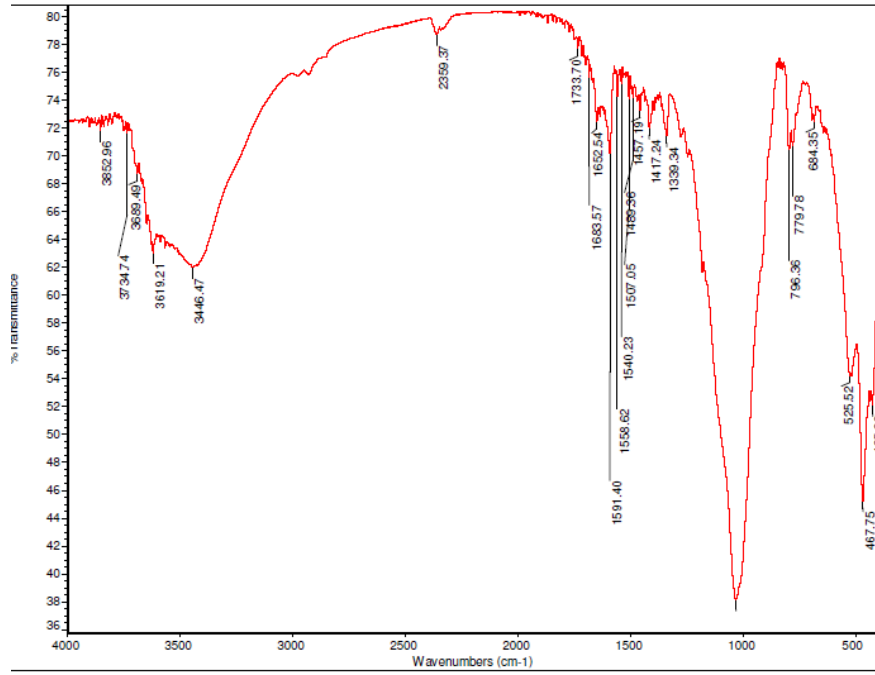
Şekil 4. 3. Saf Tavutlu bentonit IR spektrumları

4. 3. RhB Tutunmuş Ham Bentonitlerin ve Erzincan Killerinin IR Verilerinin Değerlendirilmesi

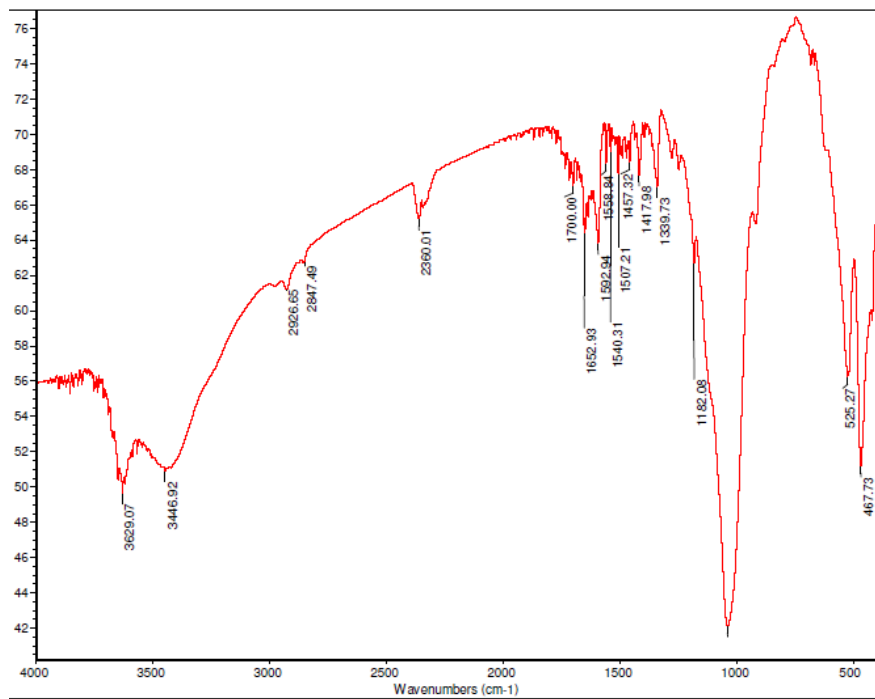
RhB ile etkileştirilmiş ham bentonit ve Erzincan killerin numunelerinin IR spektrumları (Şekil 4.4.-4.6.) birbirine benzemektedir. Bu numunelerin IR spektrumları incelendiğinde bentonite ait IR bandlarının yanısıra RhB molekülünden kaynaklanan alkil gruplarına, karboksil grubuna ve aromatik halkalara ait pikler gözlenmiştir. 2975, 2923 ve 2852 cm^{-1} 'de sırasıyla asimetric C-H gerilme ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), asimetric C-H gerilme ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) ve simetric C-H gerilme ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) pikleri yer almaktadır. Aromatik halka (iskelet) gerilme pikleri 1530, 1467 ve 1414 cm^{-1} 'de, C-aril bağ titreşimi 1340 cm^{-1} 'de, C-H düzlem dışı eğilme ve aromatik C-H sallanma bandları ise sırasıyla 824 ve 683 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bunlara ilaveten C=O gerilme bandı omuz şeklinde 1704 cm^{-1} 'de, C=N gerilme bandı 1648 cm^{-1} 'de ve C-O-C gerilme bandı ise 1245 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Ayrıca halka gerilmesinden kaynaklanan 1591 cm^{-1} 'deki pike N-H eğilme titreşimi de katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4. 4. RhB tutulmuş Erzincan kırmızı kil IR spektrumları



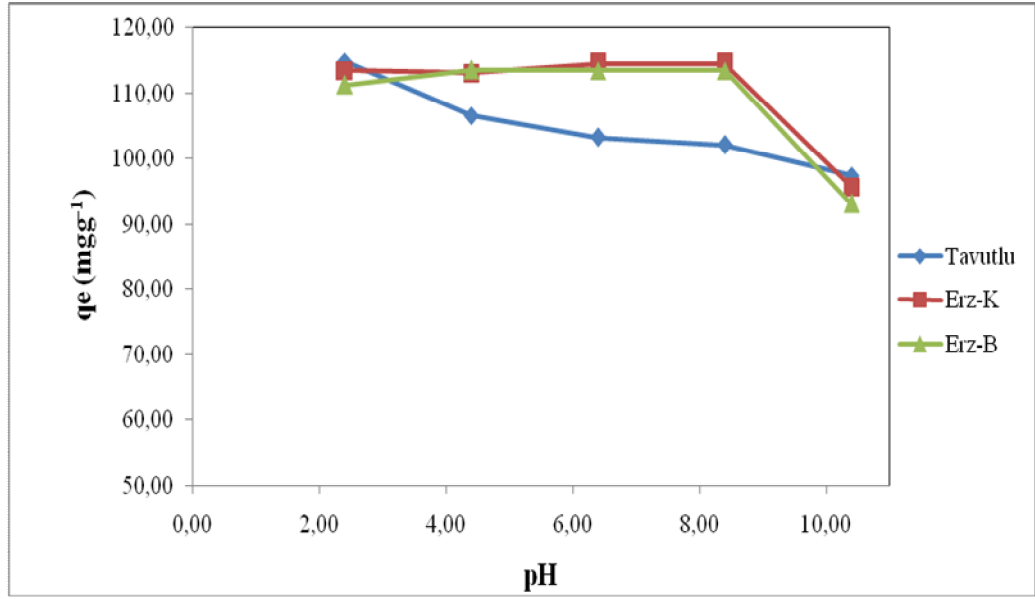
Şekil 4. 5. RhB tutulmuş Erzincan beyaz kil IR spektrumları



Şekil 4. 6. RhB tutulmuş Tavutlu bentonit IR spektrumları

4. 4. Killerin yüzeyine RhB tutunmasına pH'nın etkisi

Çeşitli adsorbentler yüzeyine boyar madde tutunması çalışmalarında çözeltinin başlangıç pH değerleri hem boyar maddenin yapısını ve yükünü hem de adsorbentin yüzey yükünü değiştirdiğinden dolayı tutunmaya etki eden en önemli parametrelerdendir. Bu sebepten dolayı mevcut çalışmamızda 2,41, 4,18, 6,50, 8,06 ve 10,12 olmak üzere geniş aralıktaki beş farklı pH değerlerindeki boyar maddenin bentonit numuneleri üzerine tutunması incelenmiş ve numunelerin adsorpsiyon kapasitelerinin 25 °C'de pH ile değişimi Şekil 4.7.'de ve Tablo 4.3.'de gösterilmiştir. Buradaki verilerden bentonit yüzeyine tutunmasının pH-bağımlı bir olay olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle ham bentonit yüzeyine tutunmasında pH artışıyla adsorpsiyon kapasitesi diğer üç numuneye nispeten hızlı bir şekilde azalmaktadır. Genel olarak bütün bentonit numuneleri pH=2,41'de en fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler ve artan pH ile adsorpsiyon kapasiteleri azalmaktadır. Bu durum düşük pH'da negatif yüklü bentonit yüzeyi ile pozitif yüklü (pH<4) boyar madde molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. pH>4 olduğu ortamlarda ise boyada bulunan asidik gruplardan (-COOH) protonun ayrılması kolaylaşmakta ve negatif yüklü boyar madde molekülleri oluşmaktadır (Gupta v.d, 2000; Gad ve El-Sayed, 2009). Bu oluşan negatif yüklü boyar madde molekülleri ile negatif yüklü bentonit yüzeyi arasındaki elektriksel itmelerden dolayı de numunelerinin adsorpsiyon kapasiteler azalmaktadır. Ayrıca bu durum pH<4 çözeltilerinde katyonik ve monomerik yapıya sahip olan moleküllerinin kilin gözeneklerine kolaylıkla nüfus edebilmesi, fakat pH>4,00 çözeltilerinde ise zwitterionic yapıda bulunan moleküllerinin dimer oluşumunu kolaylaştırarak kilin gözeneklerine girişini azaltmasıyla da açıklanabilir (Gad ve El-Sayed, 2009).



Şekil 4. 7. 25 °C'deki adsorpsiyon miktarının pH' ile değişim grafiği

Tablo 4. 3. Tavutlu bentonit, Erzincan kırmızı ve beyaz killerin 25 °C'deki adsorpsiyon miktarları

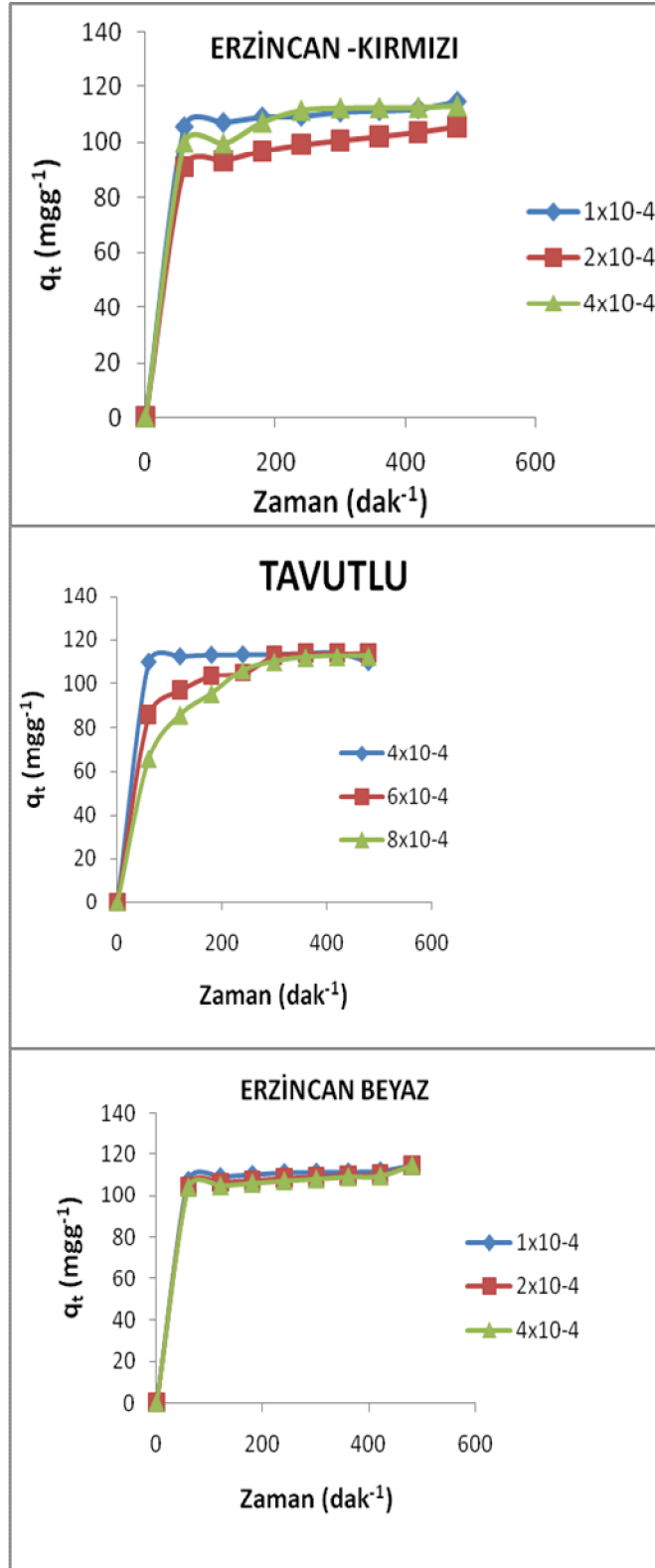
Tutunan boyar madde miktarı (mg.g ⁻¹)			
pH	Tavutlu Bentonit	Erzincan Kırmızı Kil	Erzincan Beyaz Kil
2,41	114,77	113,43	111,26
4,50	106,57	113,02	113,49
6,30	103,23	114,45	113,42
8,35	102,07	114,43	113,39
10,40	97,46	95,71	93,17

4. 5. Bentonit ve kil yüzeylerine tutunmasına başlangıç boyar madde derişimin ve sıcaklığın etkisi.

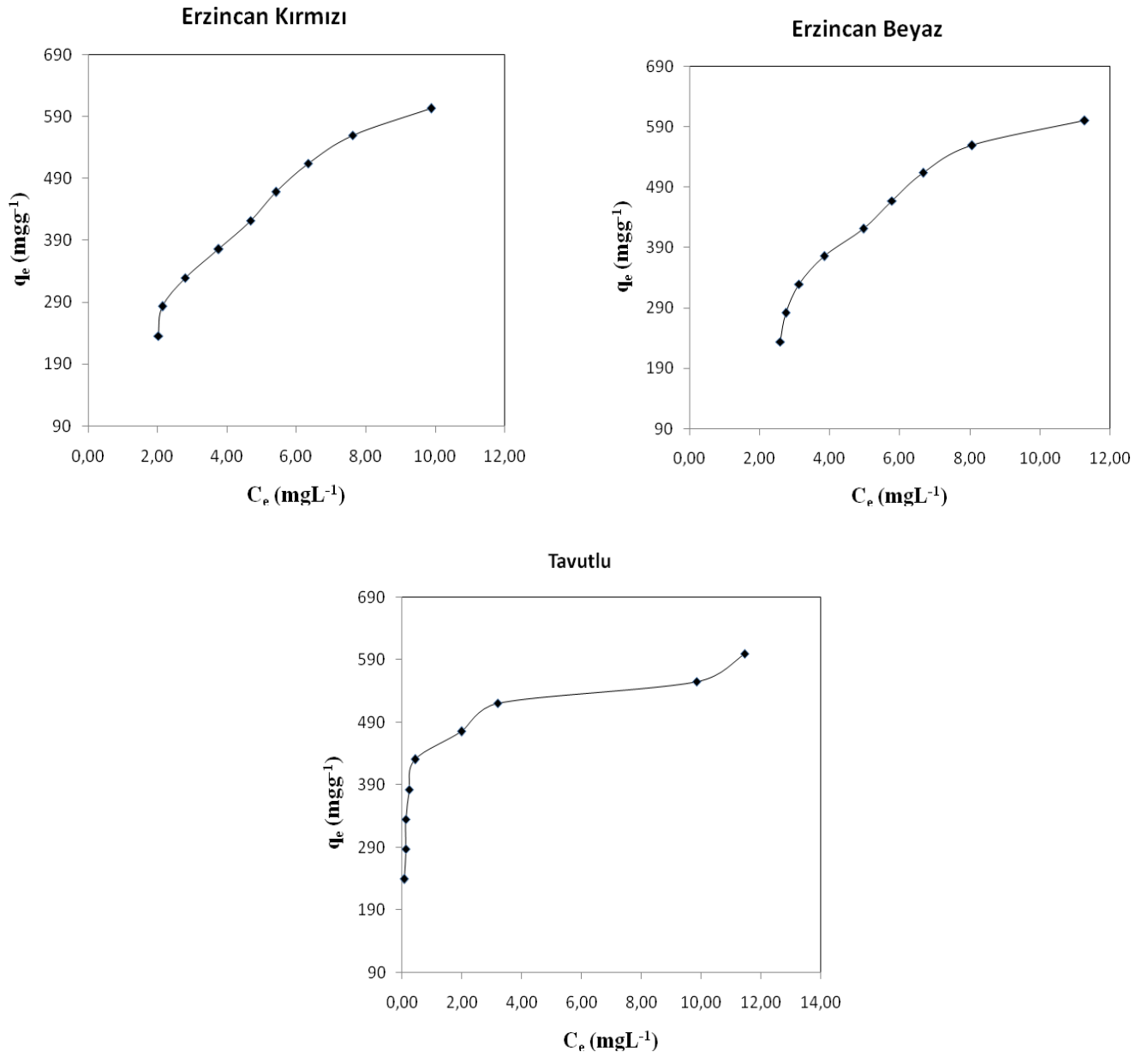
Ham, bentonit ve Erzincan kil yüzeylerine farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45 °C) boyar maddesinin tutunmasına ait izotermeler Şekil 4.8., 4.9., ve 4.10., 4.11'de verilmiştir. Boyar madde başlangıç derişimi artıkça tutunan madde miktarı ilk başlarda hızlı bir artış, sonra daha yavaş bir artış ve nihayetinde doygunluk göstermektedir. Bu durum başlangıçta boş adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlere

boyar maddenin kolaylıkla tutunabilmesi, ardından zamanla bu merkezlerin boyar maddeler ile işgal edilmesi ve dengeye ulaşmasıyla izah edilir.

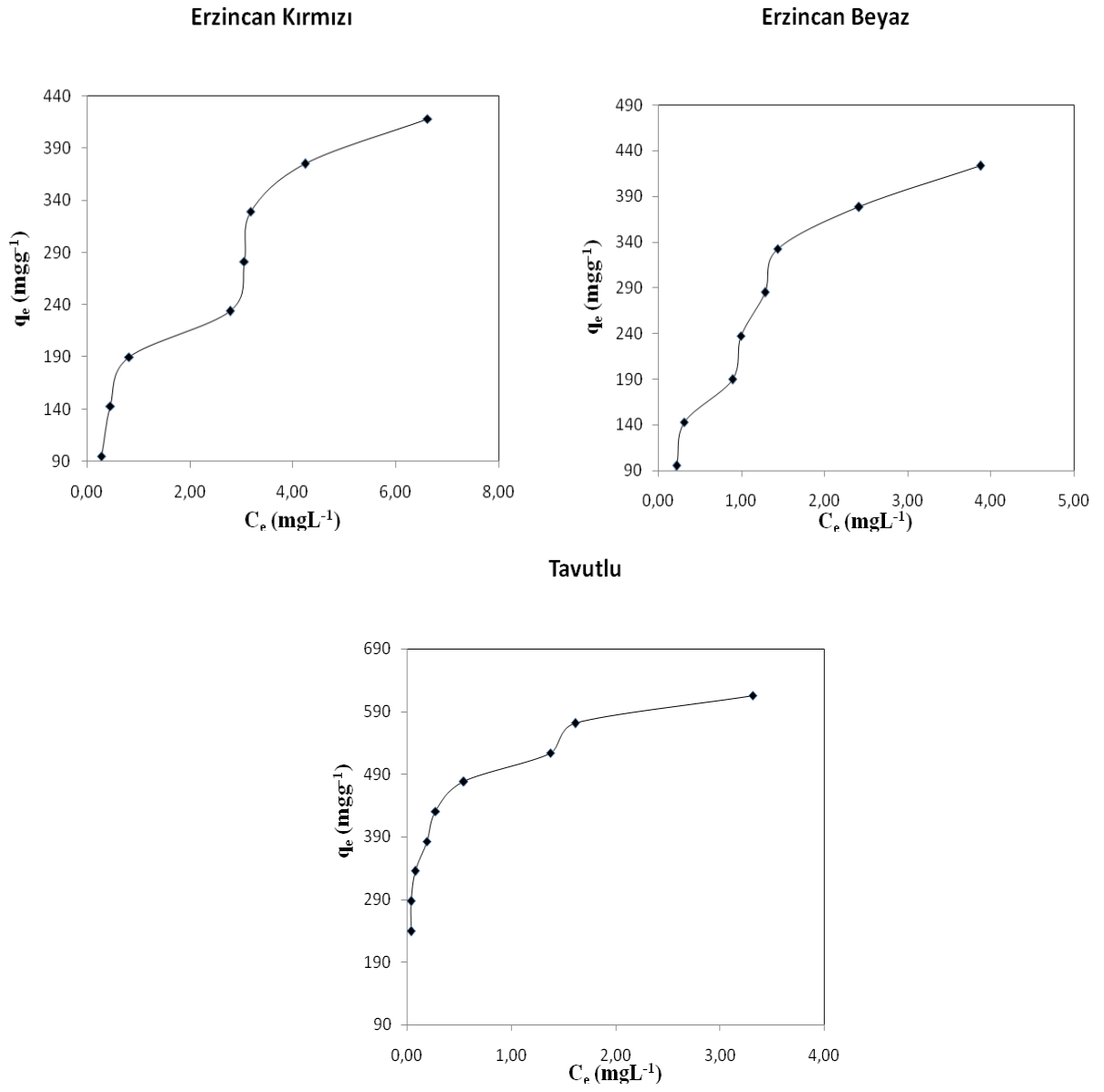
Sıcaklık bentonit yüzeylerine sulu çözülden adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığı termodinamik büyüklükler hakkında önemli bilgiler de vermektedir. Bu çalışmada artan sıcaklıkla boyar maddenin dış ve iç difüzyon hızının artmasından dolayı adsorpsiyon miktarı da artmıştır. Ayrıca sıcaklıkla adsorpsiyondaki bu değişim adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir ve termodinamik büyüklüklerle uyum içerisindedir.



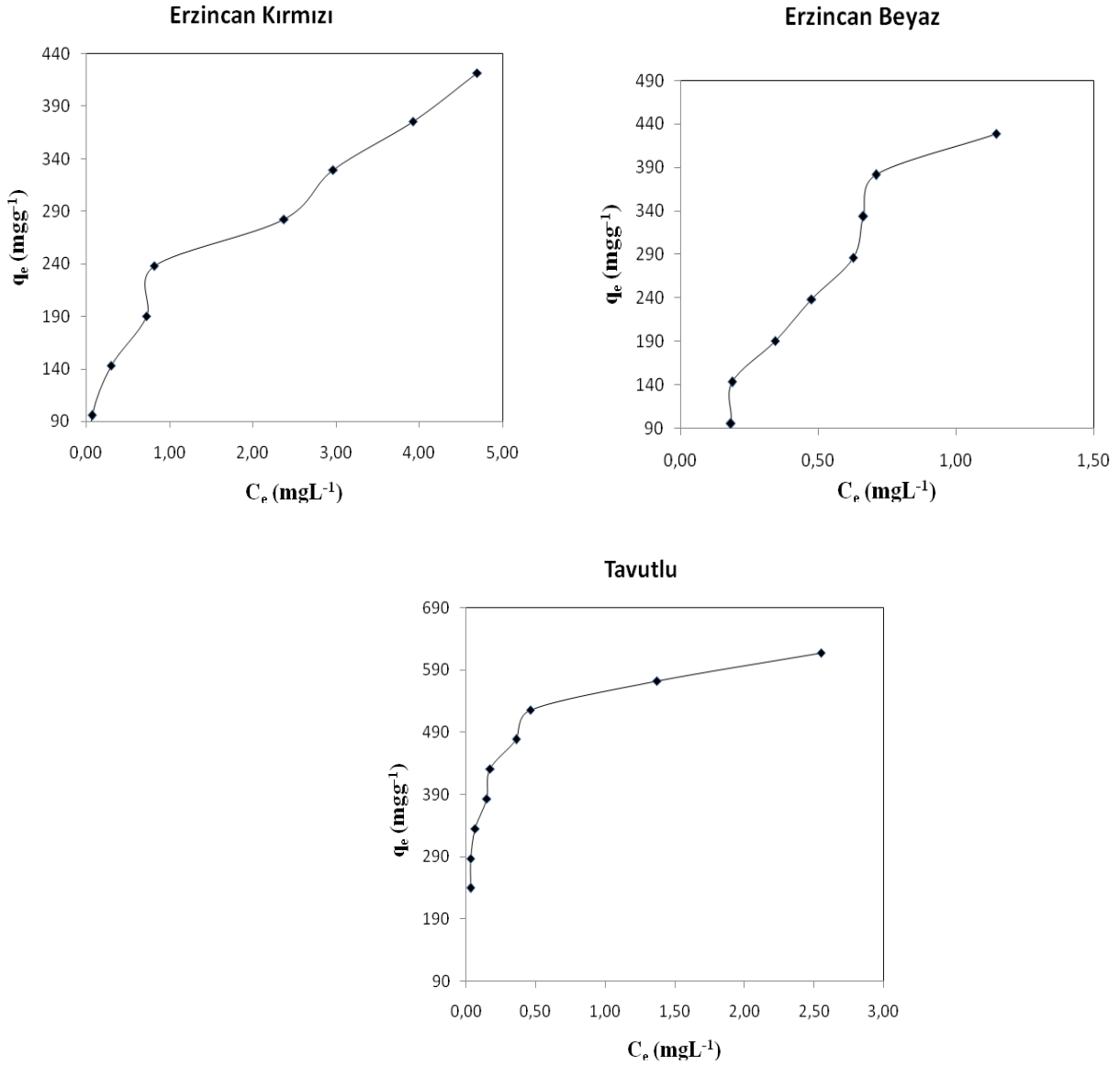
Şekil 4. 8. Bentonit ve Erzincan killерinin 25 °C' deki zamana karşı adsorpsiyon miktarları



Şekil 4. 9. Bentonit ve Erzincan killerinin 25 °C'deki adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 4. 10. Bentonit ve Erzincan killерinin 35 °C’deki adsorpsiyon izotermлeri



Şekil 4. 11. Bentonit ve Erzincan killerinin 45 °C’deki adsorpsiyon izotermeleri

4. 6. Bentonit Yüzeylerine Tutunma Adsorpsiyon Denge İzotermeleri

Sulu çözeltilerden adsorbent yüzeyine boyar madde tutunmasını tanımlamak için adsorpsiyon denge izotermeleri büyük öneme sahiptirler. Bu çalışmada, sentezlenen bentonit numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için Freundlich ve Langmuir izotermeleri kullanılmıştır. 25, 35 ve 45 °C’de elde edilen Freundlich ve Langmuir izotermeleri Şekil 4.12.-4.17. arasında ve elde edilen veriler Tablo 4.4.-4.6.

arasında verilmiştir. Deneysel verilere Freundlich ve Langmuir izotermi uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında Langmuir izotermi korelasyon katsayılarının Freundlich izotermi korelasyon katsayılarından daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum bentonit yüzeylerindeki aktif merkezlerin homojen dağılımından dolayı Langmuir izotermine daha iyi uymasıyla açıklanabilir. Çünkü Langmuir izotermi adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Buna ilaveten boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan R_L 'ye göre Langmuir izotermi özelliği açıklanabilir (Hall v.d., 1966).

$$R_L = 1 / (1 + bC_0)$$

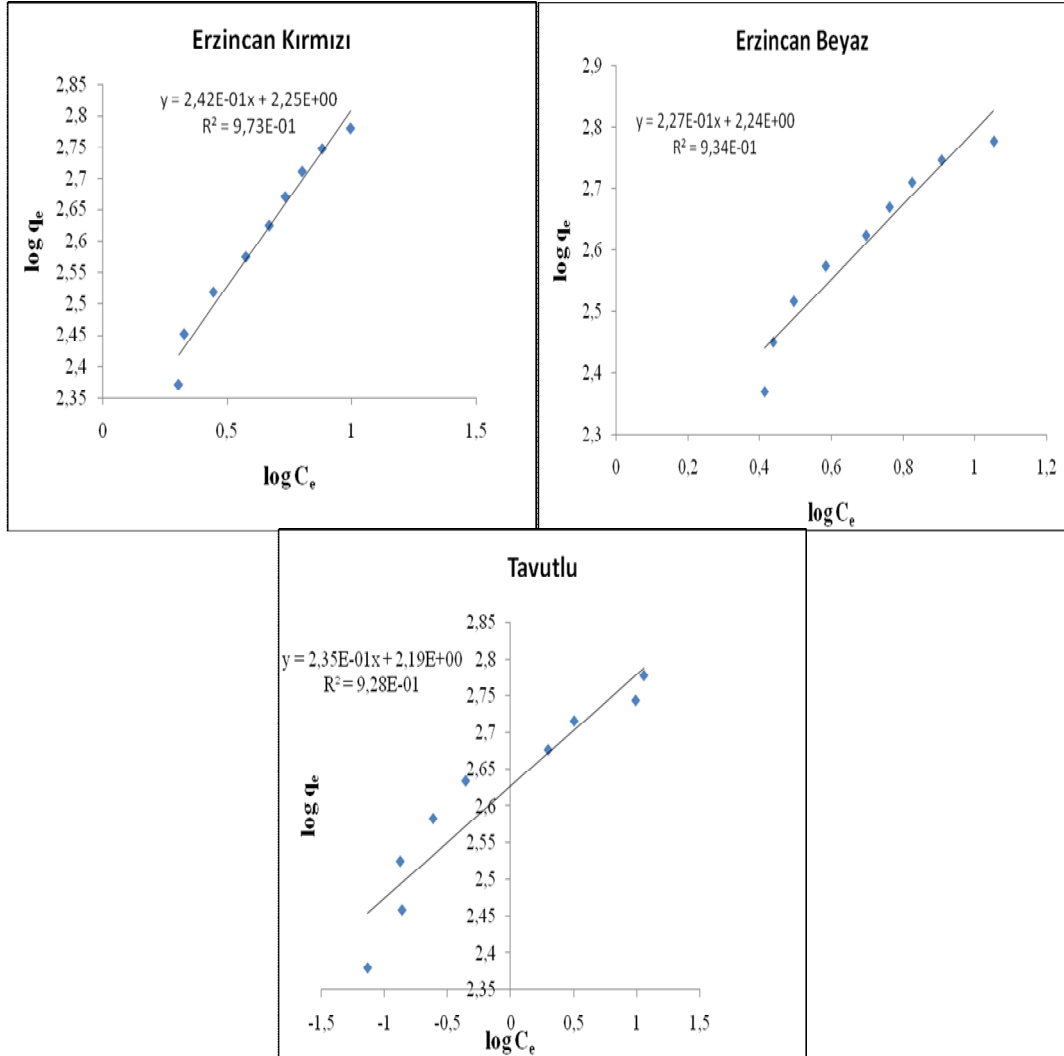
Eşitlikte;

b: Langmuir adsorpsiyon sabiti (Lmg^{-1})

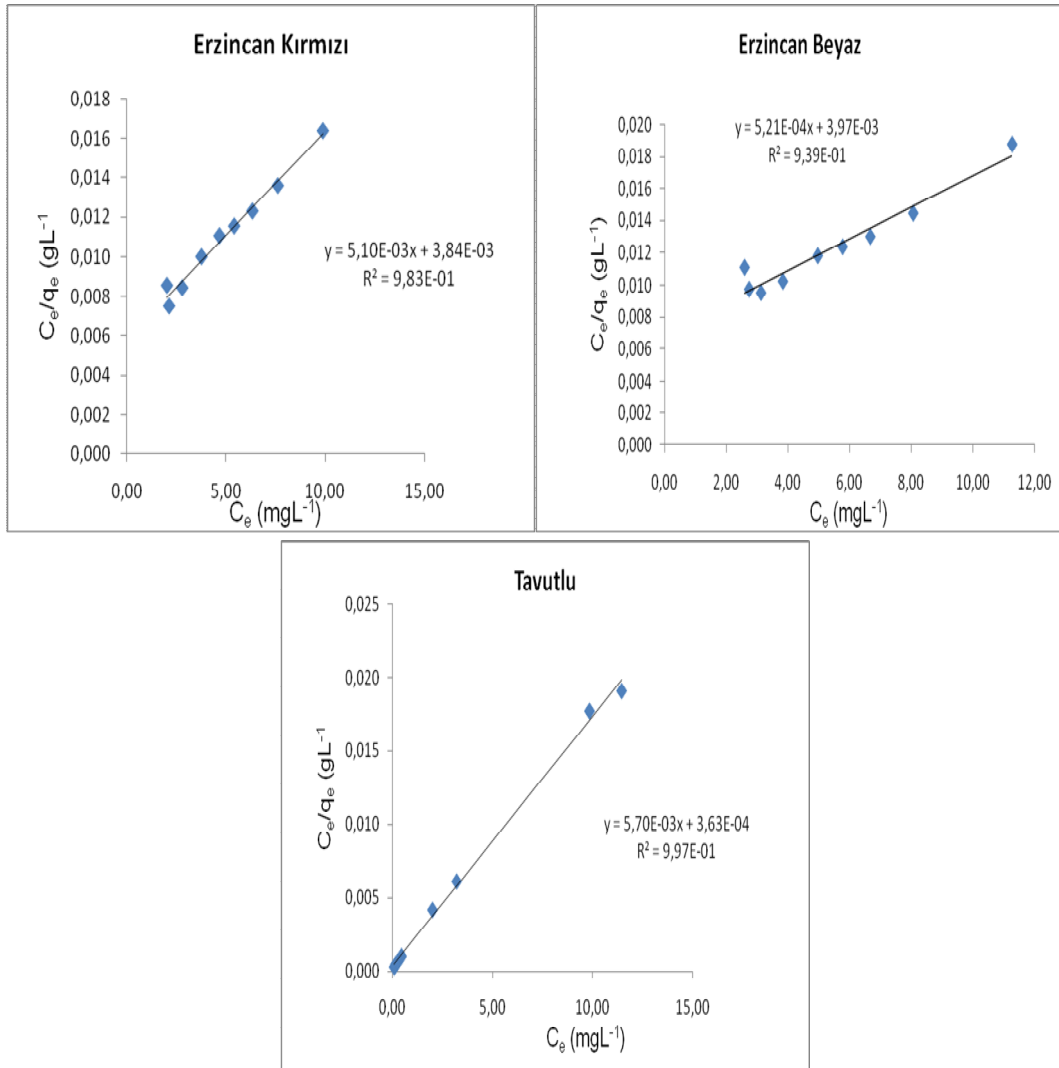
C_0 : Başlangıç konsantrasyonu'dur (mgL^{-1}).

$R_L > 1,0$ ise adsorpsiyon tipi uyumsuz, $R_L = 1,0$ ise çizgisel, $0 < R_L < 1,0$ ise uygun ve $R_L = 0$ ise tersinmezdir. Elde edilen R_L değerleri $0 < R_L < 1,0$ koşulunu sağladığından dolayı Rhodamine B boyar maddesinin adsorpsiyonu için ham ve modifiye edilmiş bentonitlerin uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir. Ayrıca sıcaklık değişimleri ile q_m değerleri düzenli olarak değişmez iken, b değerleri artan sıcaklıkla artmaktadır.

Freundlich izoterm modelinin parametreleri incelendiğinde ise adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değerlerinin artan sıcaklık ile arttığı tespit edilmiştir. Freundlich sabiti olan n, yüzey heterojenitesinin ve adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür ve $1/n$ değeri ne kadar sıfıra yaklaşırsa yüzey heterojenitesi o kadar artar. Çalışmada n değerlerinin 1'den büyük olması çalışılan ve daha yüksek konsantrasyonlar için uygun olduğunu göstermektedir (Eren, v.d., 2010).



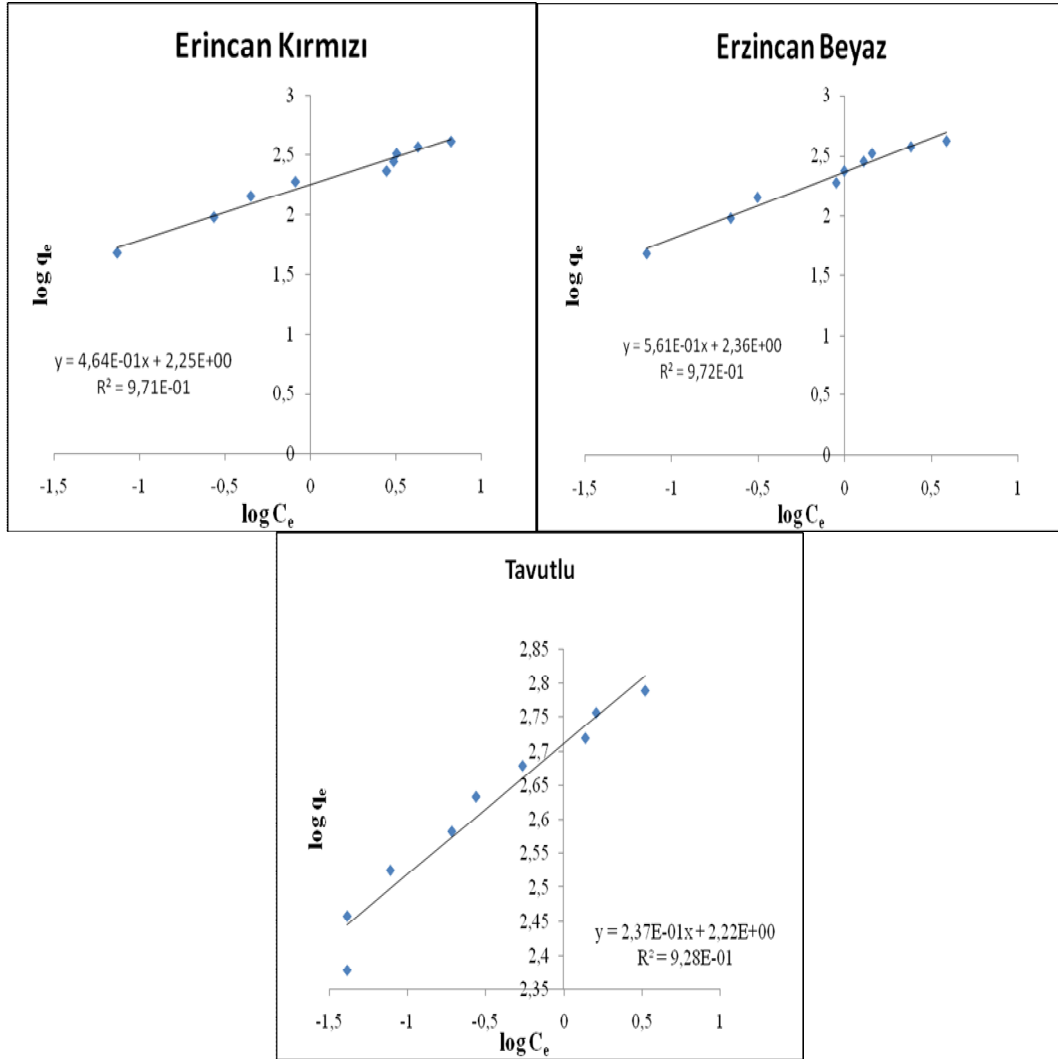
Şekil 4. 12. Bentonit ve Erzincan killerinin tutunmasına ait 25 °C’deki Freundlich adsorpsiyon izotermi



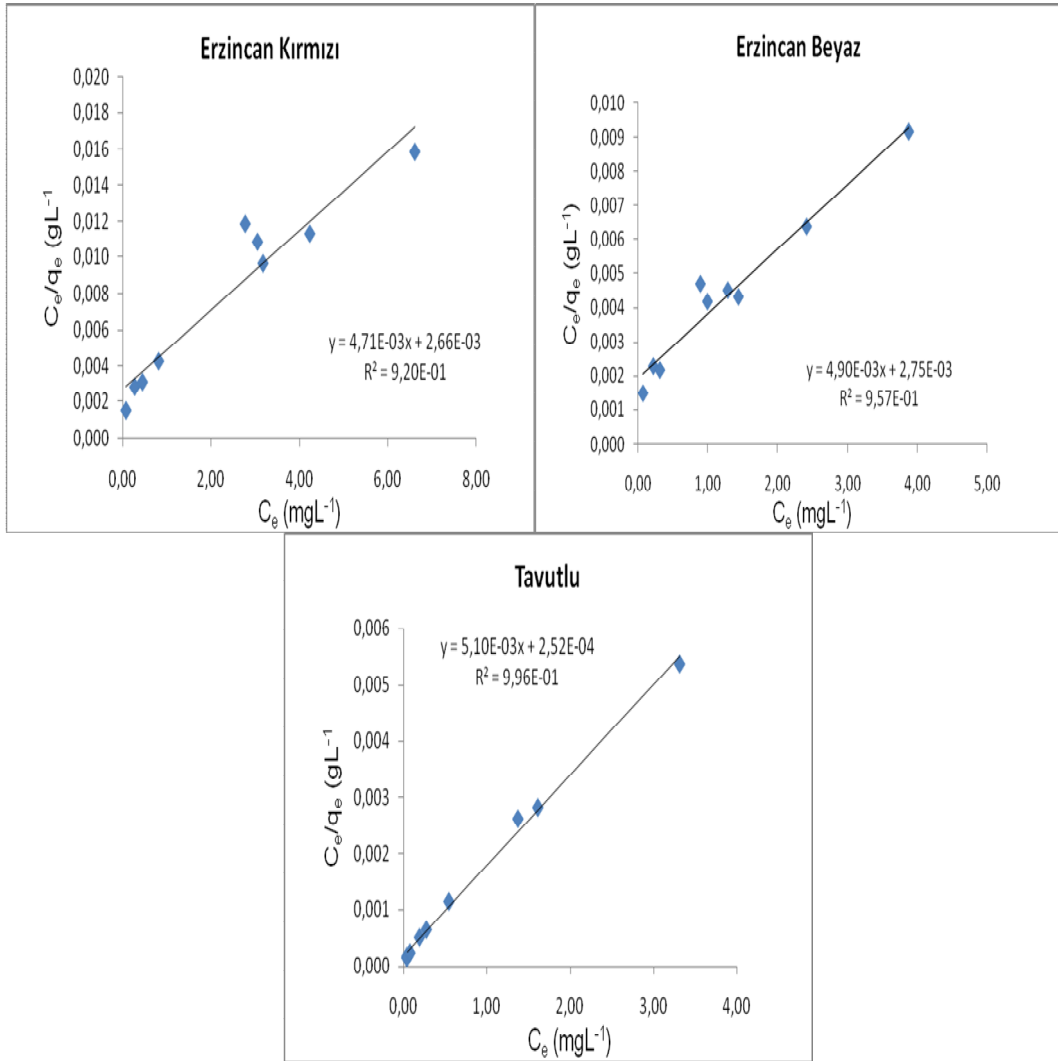
Şekil 4. 13. Bentonit ve Erzincan killерinin tutunmasına ait 25 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermaları

Tablo 4. 4. Saf bentonitlerin ve Erzincan killерinin tutunmasına ait 25 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri

	Erzincan Kırmızı	Erzincan Beyaz	Tavutlu
q_m (mgg ⁻¹)	196,07	191,93	171,54
b (Lmg ⁻¹)	1,328	1,312	1,57
R^2 (Langmuir)	0,983	0,939	0,997
K_f (mgg ⁻¹)	177,88	173,78	154,88
n	4,13	4,40	4,25
R^2 (Freundlich)	0,973	0,934	0,928



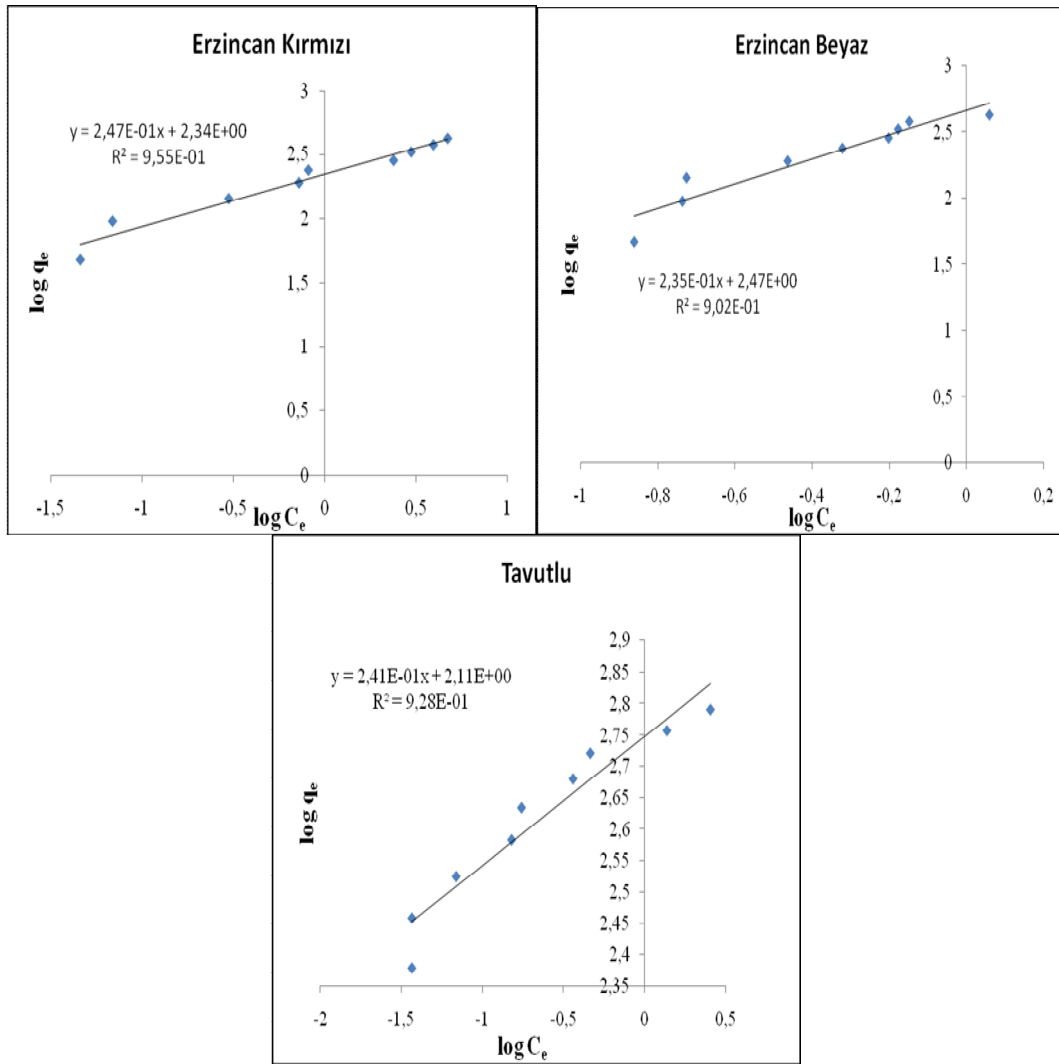
Şekil 4. 14. Bentonit ve Erzincan killерinin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermeleri



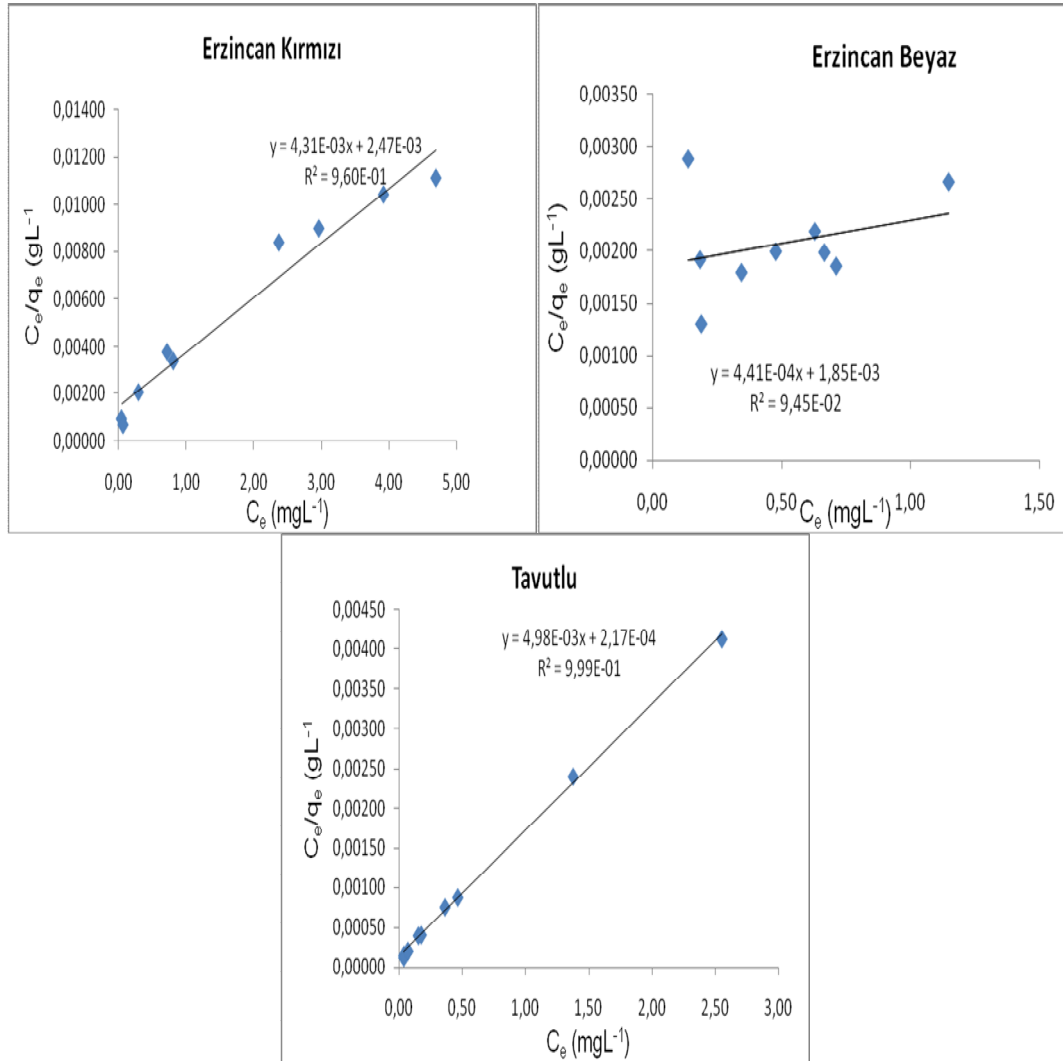
Şekil 4. 15. Bentonit ve Erzincan killerinin tutunmasına ait 35 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermeleri

Tablo 4. 5. Saf bentonit ve Erzincan killerinin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri

	Tavutlu	Erzincan-K	Erzincan-B
q_m (mgg ⁻¹)	196,07	212,31	204,08
b (Lmg ⁻¹)	2,02	1,77	1,78
R^2 (Langmuir)	0,996	0,920	0,957
K_f (mgg ⁻¹)	165,96	177,83	229,08
n	4,21	2,15	1,78
R^2 (Freundlich)	0,928	0,971	0,972



Şekil 4. 16. Bentonit ve Erzincan killerinin tutunmasına ait 45 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 4. 17. Bentonit ve Erzincan killerinin tutunmasına ait 45 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermeleri

Tablo 4. 6. Saf bentonit ve Erzincan killerinin tutunmasına ait 45 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri

	Tavutlu	Erzincan-K	Erzincan-B
q_m (mgg ⁻¹)	200,80	232,01	226,75
b (Lmg ⁻¹)	2,29	1,74	2,38
R^2 (Langmuir)	0,999	0,960	0,0945
K_f (mgg ⁻¹)	218,78	295,12	128,82
n	4,04	4,25	4,14
R^2 (Freundlich)	0,928	0,955	0,902

4. 7. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait tutunma kinetikleri

Deneysel veriler yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece modellere uygulanarak RhB türlerinin ham ve işlenmiş bentonitler üzerindeki tutunma kinetikleri incelenmiştir.

Largergen modeli kullanılarak yalancı-birinci derece hız kinetiği için aşağıdaki eşitlikler türetilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

burada q_e ve q_t dengede kil yüzeyine tutunan boyarmaddenin miktarı (mmol g^{-1}), t zaman (dak) ve k_1 hız sabiti (dak^{-1})'dir. (4.1) no'lu eşitlikte sınır şartları olarak $t=0$ ve $q_t=0$ 'dan $t=t$ ve $q_e=q_t$ 'ye integrali alınırsa

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.2)$$

$\log (q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden hız sabiti k_1 bulunur (Şekil 4.16).

Tutunma verileri yalancı-ikinci dereceden hız modeli kullanılarak da analiz edilebilir.

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

burada k_2 yalancı-ikinci derece hız sabitidir (g/mmol dak). (4.3) no'lu eşitlik için $t=0$ ve $q_t=0$ 'dan $t=t$ ve $q_e=q_t$ 'ye sınır şartları uygulanarak integral alınırsa

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad (4.4)$$

(4.4) no'lu eşitliğin doğrusal şekli

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.5)$$

Eğer başlangıç tutunma hızı,

$$h = k_2 q_e^2 \text{ ise} \quad (4.6)$$

(4.4) ve (4.5) no'lu eşitliklerden (4.7) ve (4.8) no'lu eşitlikler elde edilir,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{1}{q_e}} \quad (4.7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.8)$$

(4.8) no'lu eşitlik kullanılarak t/q_t 'ye karşı t çizilirse eğimden h ve k_2 bulunabilir (Şekil 4.18.).

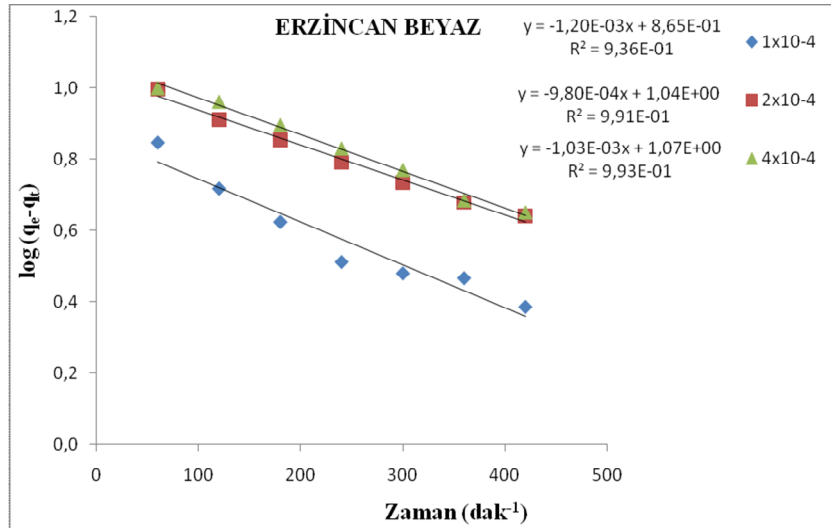
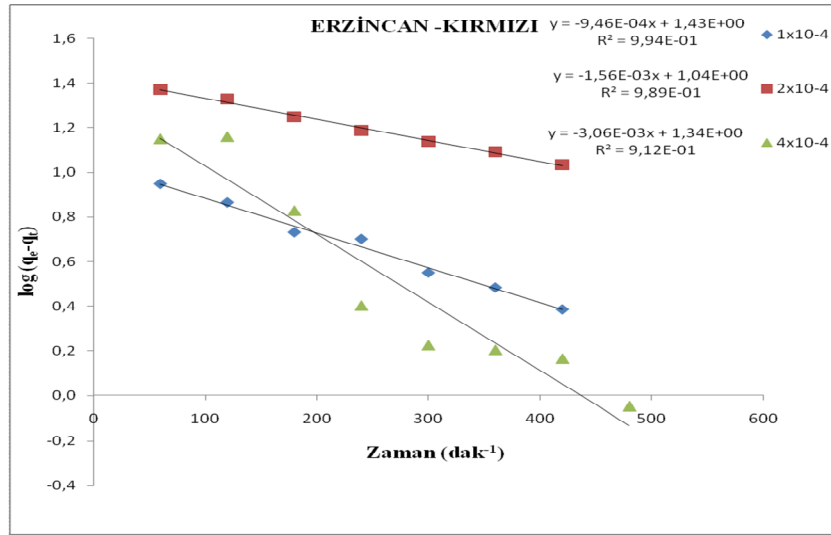
Yalancı-ikinci derece tutunmalar için hesaplanan korelasyon katsayılarının yalancı birinci derece için hesaplanan korelasyon katsayılarından büyük olması bentonit yüzeylerine RhB adsorpsiyon prosesi için yalancı-ikinci derece kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir.

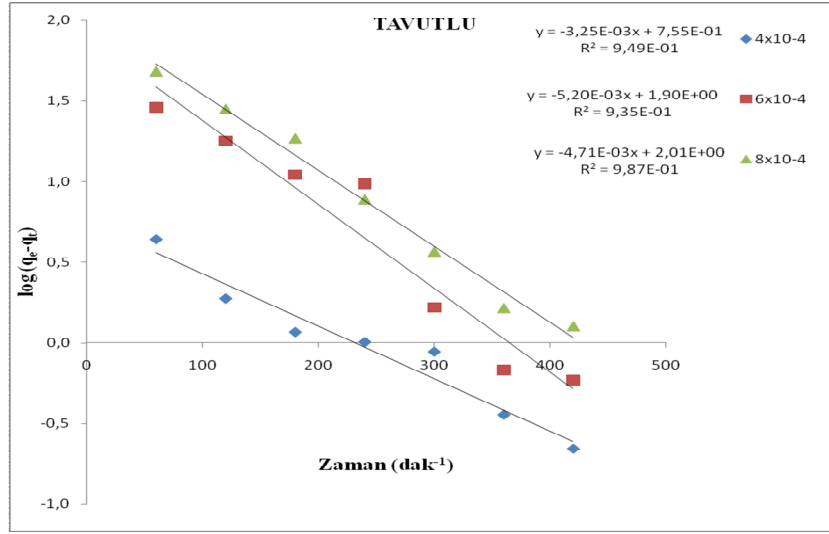
Tablo 4.7 Tavutlu ve Erzincan killerinin'nin tutunmasına ait yalancı I. Dereceden kinetik verileri

Numune	1×10^{-4} (M)	2×10^{-4} (M)	4×10^{-4} (M)	6×10^{-4} (M)	8×10^{-4} (M)
Tavutlu	0	0	0,748	1,667	1,08
Erzincan K.	2,179	0,359	0,704	0	0
Erzincan B.	0,276	2,579	0,237	0	0

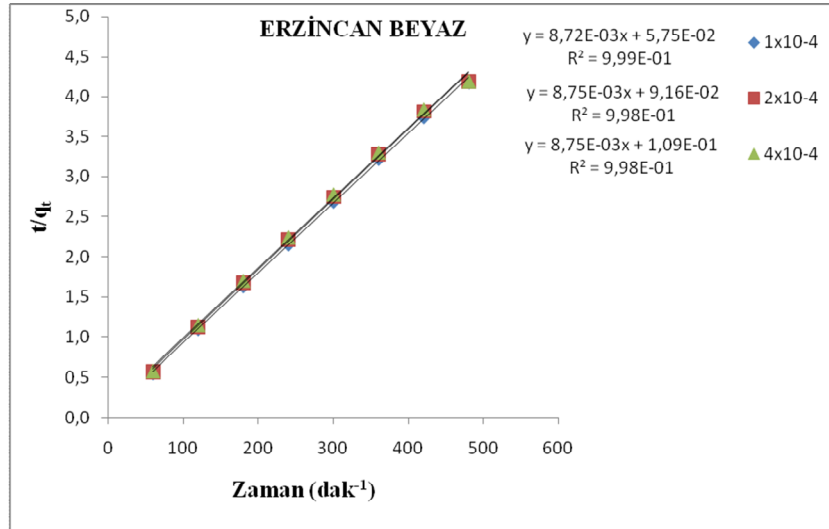
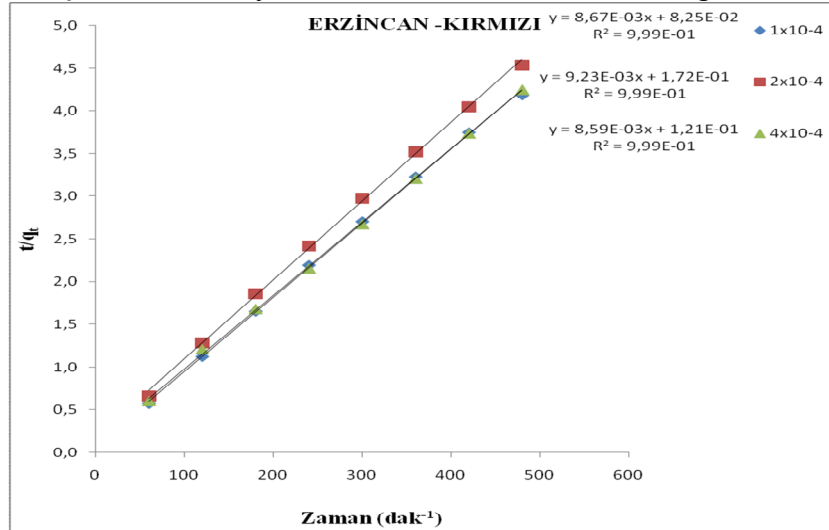
Tablo 4.8 Tavutlu ve Erzincan killerinin'nin tutunmasına ait yalancı II. Dereceden kinetik verileri

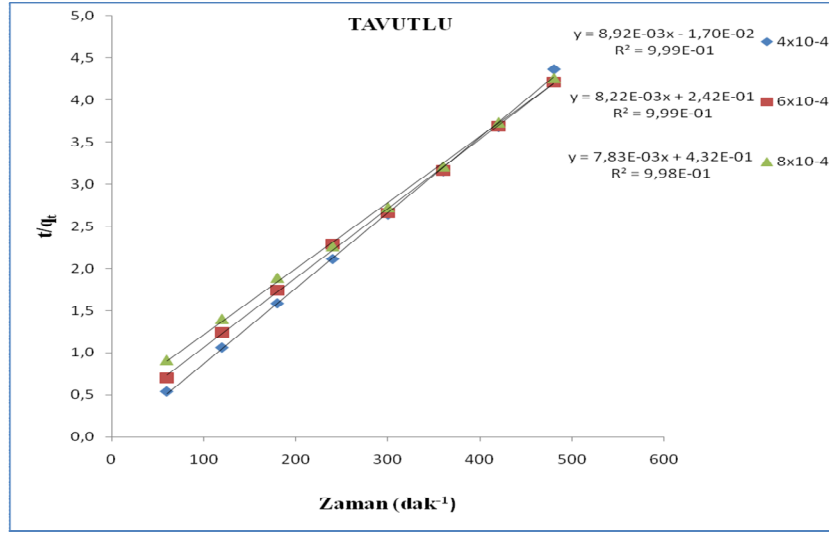
Numune	1×10^{-4} (M)	2×10^{-4} (M)	4×10^{-4} (M)	6×10^{-4} (M)	8×10^{-4} (M)
Tavutlu	0	0	1,121	1,212	1,277
Erzincan K.	1,153	1,083	1,164	0	0
Erzincan B.	1,146	1,142	1,143	0	0





Şekil 4. 18. Bentonit ve Erzincan killerinin farklı konsantrasyondaki RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı birinciden kinetik eğrileri





Şekil 4. 19. Bentonit ve Erzincan killerinin farklı konsantrasyondaki RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı ikinci dereceden kinetik eğrileri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5. 1. Sonuçlar

Tavutlu ve Erzincan yöresinden temin edilen kil numunelerinin boyar madde giderimine etkisinin araştırıldığı çalışmada bentonit ve kil numunesinin atomik adsorpsiyon spektrumunda titreşim pikleri ve dalga sayıları da detaylı olarak aydınlatılmıştır. Sadece bentonitte az da olsa asidin etkisiyle Al-Al-OH ve Si-O-Si gerilme piklerinin konumlarında farklılıklar tespit edilmiştir. RhB ile etkileştirilmiş ham bentonit numunelerinin IR spektrumları incelendiğinde ise bentonite ait IR bandlarının yanı sıra RhB molekülünden kaynaklanan aromatik halkalara, karboksil kruplar ve alkil gruplarına ait pikler gözlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, bentonit yüzeyine RhB boyar maddesinin tutunması pH, temas süresi, madde derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmalarında Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Ham bentonit ve killerin yüzeylerine tutunmasında pH artışıyla adsorpsiyon kapasitelerinin hızlı bir şekilde azaldığı ve bütün bentonit numunelerinin pH=2,41'de en fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Numunelerin adsorpsiyon kapasitelerinin ilk 120 dak'dan önce sürekli ve hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra ise adsorpsiyon hızının yavaşlayarak doygunluğa ulaştığı tespit edilmiştir.

Artan başlangıç boyar madde derişimi ve artan sıcaklıkla boyar maddenin dış ve iç difüzyon hızının artmasından dolayı adsorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir.

Deneysel verilerin Freundlich ve uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında Langmuir izotermelerinin korelasyon katsayılarının Freundlich izotermelerinin korelasyon katsayılarından daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine daha iyi uymasıyla açıklanmıştır. Ayrıca R_L değerleri $0 < R_L < 1,0$ koşulunu sağladığından dolayı rhodamine B boyar maddesinin adsorpsiyonu için ham ve modifiye edilmiş bentonitlerin uygun bir adsorbent olduğu belirlenmiştir. Deneysel verilerin yalnızca ikinci-derece kinetik hız eşitliği ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

5. 2. Öneriler

Ordu ili Bentonit ve Erzincan killlerinin bazik boyar madde etkisi incelenmiştir. Boyar madde giderimin diğer boyar madde sınıfları üzerindeki etki incelenebilir. Sistemin giderim verimliliği, kullanılan killerin yüzey alanın artırıcı fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemlerine tabi tutularak incelenebilir. Ayrıca değişik işletme koşulları için kolon çalışmaları yapılabilir. Ham ve modifiye edilmiş bentonitler tekstil ve ağır metal atık sularının arıtılmasında değerlendirilebilir. RhB tutunma bu küllerin yangın önleyici özellikleri çalışılabilir. Bentonitlerin katı destek ve katalizör maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca ağır metaller bulunan ve yağ üretimi yapan işletmelerde çöktürme kimyasalları olarak kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Adams, J.M. Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts, A review. *Applied Clay Science*, 2 (4), 309-342. (1987)
- Akgün, T., (1999), “Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atık sularında Renklerin Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İ.Ü. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul.
- Annadura, G., Ling, L.Y., Lee J.,F., “Adsorption of Reaktif dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm”, *Kinetic and Thermodynamic Analysis*”, 152, 337-346 (2008).
- Anonim 8. V-Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu. Endüstriyel Hammaddeleri Alt Komisyonu, *Genel Endüstri Mineralleri, Çalışma Grubu Raporu*, Cilt IV, ANKARA. (2000)
- Babel, S., and Kuriniawon, T.A., “Low-Cost adsorbents for heavy metals aptolce from contaminated water: A review”, *J. Haz. Mat.* 97 (1–3): 219–243 (2003).
- Bailey, S.W. Summary of recommendations of AIPEA [Association Internationale Pour l’Étude des Argiles] nomenclature committee on clay. *American Mineralogist*, 65, 1-7. (1980)
- Barrer, R.M. “Shape-selective sorbents based on clay minerals; A Review”. *Clays and Clay Minerals*, 37(5), 385-395. (1989)
- Başer, İ. ve İnancı, Y., “Boyarmadde Kimyası,” *Marmara Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, TÜRKİYE, (1990).
- Bentonit, Avrupa Bentonit Üreticileri Derneği, www.ima-eu.org/eubaindex.htm (2007)
- Bleam, W.F., The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. *Clays Clay Miner.*, 38, 527-536. (1990)
- Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadewl, P. and Klapyta, Z., Acid- activated organoclays: *Preparation, characterization and catalytic activity of acid-treated tetraalkylammonium-exchanged smectites*. *Langmuir*, 13, 6473-6479. (1997)
- Buckley C.A., Membrane Tecnology For The Treatment of Dyehouse Effluents. *Water Sci.and tech.*,25, 10. (1992)
- De Stefanis, A., Tomlinson, A. A. G., *Towards designing pillared clays for catalysis*. *Catal. Today*, 114, 126-141. (2006)

Doğan, A., “Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atık suyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtıla bilirliliğinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Eskişehir, (1989).

Döktaş, Y. Günay, S. Değirmenci, B. Şirin, N. Akarlar. Türkiye’de Döküm Bentonitlerinin İyileştirilmesi, *Metalurji Dergisi* Sayı 126, 13. (2000)

Eren, E., “Ham ve ön-işlem görmüş kil numunelerinin boyarmadde, ağır metal, proton, piridin ve formik asit moleküllerini alıkoyma davranışlarının XRD, FTIR, termik analiz (DTA, TG-DTG), atomik adsorpsiyon, UV-Gör. Spektroskopisi ve yüzey alanı ölçüm teknikleriyle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 1-47 (2007).

Eren, E., Caglar, B., Eren, B., Tabak, A., “Equilibrium and kinetic studies on the removal of basic dye using raw and thermal-activated Fatsa bentonite”, *Fresenius Environ. Bull.* 9 (5): 773-782 (2010).

Ertan, N. “Synthesis of Some Hetarylazopyrazolone Dyes and Solvent Effects on Their Absorption Spectra” ,*Dyes and Pigments*, Cilt : 44 : 41-48., (1995)

Gad, H.M.H., El-Sayed, A.A., “Activated carbon from agricultural by-products fort he removal of rhodamine B from aqueous solution”, *J. Hazard. Mater.*, 168: 1070-1081 (2009).

Gemeay, A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zeki A.B, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, Journal of Molecular Catalysis A: *Cehemical*, 193, 109-120 (2003)

Gezergen Asma, S., , “Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma”, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze/ Kocaeli. Giderimi, *Yüksek Lisanstezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği* (1998)

Gil, A., Massion, A. and Grange, P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti- pillared clays. *Microporous Materials*, 4(5), 369-78. (1995).

Grim, R.E. Clay Mineralogy, 2nd ed., *McGraw-Hill*, New York. (1968)

Grim, R.E. and Güven, N.. Bentonites -Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology, 24, *Elsevier*, New York. (1978).

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., “Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5 (2): 212-213 (1966).

Kadirvelu, K. Kavipriya, M., Karthika,C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S., Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and

application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 87, 129–132. (2003)

Kloprogge, J.T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: *A Review. Journal of Porous Materials*, 5, 5-41. (1998)

Kornbrust, D., Barfknecht, T.,. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabricdyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays. *Environmental Mutagenesis*, 7,101–120. (1985)

Kulla, H.G.,”Aerobic Bacterial Degradation of Azo Dyes”, FEMS symp., 12 : 387-399, (1981)

Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ; Özcan, E., ”Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi”, *Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya, 263, (1998).

Metilen Mavisi ve Rhodamine B, <http://stainsfile.info>

Önal, M.. Reşadiye/Tokat bentonitinden elde edilen sodyum montmorillonit ile hazırlanan organokillerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi. *Doktora tezi. Ankara Üniversitesi*, Ankara. (1997).

Özcan , Y. Ve Ulusoy, E., “Tekstil Elyat Ve Boyama Tekniği, “*İstanbul Üniversitesi Yayınları*”, Sayı :2557, No:39, 371-376, (1978).

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Muller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss Z. and Wones D.R .. *Nomenclature of micas. Clays and Clay Minerals*, 46(5), 586–595. (1998)

Seventekin, N.,”*Boyar Madde Kimyasına Giriş*”, 1.Baskı, Bornova (1988)

Tatlı, İ. A., “Çeşitli Tekstil Boyar maddelerin Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi” *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara, (2003).

Vaccari, A.. *Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. Cataysis Today*, 41, 53-71. (1998)

Venkataraman, K.,”The Chemistry of Synthetic Dyes”, *Academic Press*, New York, 1 : 240-247, (1952)

VIII. Kalkınma Planı Bentonit ÖİK Raporu,
<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik632.pdf>

Vigo, T.L.,”Textile Processing and Properties; Preparation, Dyeing, Finishing and Performance”, *Elsevier, The Netherlands*, (1997)

Walter, J. , Adsorption theory, concepts, and models; adsorption thechnology (Ed: Sle, ko, F), *And Basel marcel Dekker, INC.* , New York, 1–7 (1985).

Yıldırım, E., “Tekstil Atık sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara, (2003).

Zollinger H. , , Colour chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. *VCH Publishers* New York: 6. (1987)

7. ÖZGEÇMİŞ

20.05.1980 yılı Kayseri Tomarza ilçesi doğumluyum. 1997 yılında Erzincan Lisesi'nde lise öğrenimimi tamamladım. 2001 yılında Van 100. Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksek Okulu, Bilgisayar Programcılığı'nı bitirdim. 2007 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden "kimyager" olarak lisans öğrenimimi tamamladım. 2010 yılında, Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım. Halen aynı Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimimi sürdürmekteyim.