

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

POLİVİNİLİMİDAZOL'ÜN KAOLEN VE PERLİT YÜZEYİNE
ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine KADINCI

Balıkesir, Şubat 2007

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

POLİVİNİLİMİDAZOL'ÜN KAOLEN VE PERLİT YÜZEYİNE
ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine KADINCI

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.Nalan TEKİN

Sınav Tarihi : 09/02/2007

Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Mahir ALKAN

Yrd.Doç.Dr.Nalan TEKİN

Yrd.Doç.Dr.Gamze TEKİN

Balıkesir, Şubat 2007

ÖZET

POLİVİNİLİMİDAZOL'ÜN KAOLEN VE PERLİT YÜZEYİNE ADSORPSİYONU

EMİNE KADINCI

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Nalan TEKİN)

Balıkesir, 2007

Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci bölüm, polivinilimidazolün (PVI) kalsinasyon sıcaklığı, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık gibi parametrelerin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine adsorpsiyonunun sistematik olarak araştırılmasından oluşmaktadır. Deneysel sonuçlara göre, PVI adsorpsiyonu, pH'nın 8,50'den 11,50'ye, sıcaklığın 25°C'den 55°C'ye ve iyon şiddetinin 0'dan 0,1 mol L⁻¹'e artmasıyla artmaktadır. Kaolinit örnekleri maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu 600°C'de kalsine edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm verileri için, Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden daha uygun olduğu görülmüştür. Kaolinit süspansiyonlarının zeta potansiyeli farklı PVI konsantrasyonlarında ve pH'lardaki sulu çözeltilerinden ölçülmüştür. Deneysel sonuçlara göre; (i) pH, kaolinitin zeta potansiyelini etkili biçimde değiştirir; (ii) kaolinit suda pH 2,35 civarında, 249,9 ppm PVI konsantrasyonunda ise pH 8,75 civarında bir izoelektrik noktaya sahiptir; (iii) PVI, kaolinitin arayüzey yükünü negatiften pozitifeye değiştirmektedir. Sıcaklık etkisi Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değişimleri gibi çeşitli termodinamik parametrelerin hesaplanmasıyla çalışılmıştır. Boyutsuz ayırma faktörü (R_L), sulu çözeltilerden PVI adsorpsiyonu için kaolinitin kullanılabileceğini göstermiştir.

İkinci bölüm ise, PVI adsorplamış genişmiş perlitin adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetikleri gibi yüzey özellikleri ile sıcaklık, iyon şiddeti ve pH'nın bir fonksiyonu olarak elektrokinetik özelliklerin araştırılmasından oluşmaktadır. Zeta potansiyeli ölçümleri izoelektrik noktayı (iep) ve potansiyel belirleyen iyonları (pdi) belirlemek için yapılmıştır. Genleşmiş perlit örneklerinin zeta potansiyelini pH'nın etkili biçimde değiştirmesine rağmen, genişmiş perlit pH 2-11 aralığındaki hiçbir izoelektrik noktaya sahip değildir. PVI, genişmiş perlit yüzeyine adsorbe olurken, genişmiş perlitin arayüzey yükünü negatiften pozitive değiştirir. Adsorplanan miktarlar (q_e) pH'ya büyük bir bağlılık gösterir. PVI adsorpsiyonu artan pH, iyon şiddeti ve sıcaklık ile artmaktadır. Deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak araştırılmış ve Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi temsil ettiği bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasını ve potansiyel hız kontrol basamağını araştırmak için, yalancı-birinci ve ikinci mertebe kinetik denklemleri ve moleküllerarası difüzyon modeli deneysel verileri test etmek için kullanılmıştır. Hız sabitleri ve ilgili korelasyon katsayıları deneysel sonuçlar ile önceden bildirilen verilerin uygunluğunu sağlamak için belirlenmiştir. Yalancı birinci mertebe kinetik eşitliğin deneysel veriler için uygun olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon; Kaolinit; Adsorpsiyon kinetiği; Zeta potansiyeli; Genleşmiş perlit; Polivinilimidazol; Adsorpsiyon izotermi.

ABSTRACT

ADSORPTION OF POLYVINYLMIDAZOLE ONTO KAOLINITE AND PERLITE

EMİNE KADINCI

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Master Thesis/Supervisors: Assistant Yrd.Doç.Dr. Nalan TEKİN)

BALIKESİR, 2007

This study was carried out in two parts. The first section is consisted of; the adsorption of polyvinylimidazole (PVI) onto kaolinite from aqueous solutions has been investigated systematically as a function of parameters such as calcination temperature of kaolinite, pH, ionic strength, and temperature. According to the experimental results, the adsorption of PVI increases with pH from 8,50 to 11,50, temperature from 25 to 55⁰ C, and ionic strength from 0 to 0,1 mol L⁻¹. The kaolinite sample calcined at 600⁰ C has a maximum adsorption capacity. Langmuir and Freundlich isotherm models are used. The Langmuir isotherm model appeared to fit the isotherm data better than the Freundlich isotherm model. The zeta potentials of kaolinite suspensions have been measured in aqueous solutions of different PVI concentrations and pH. From the experimental results, (i) pH strongly alters the zeta potential of kaolinite; (ii) kaolinite has an isoelectric point at about pH 2,35 in water and about pH 8,75 in 249,9 ppm PVI concentration; (iii) PVI changes the interface charge from negative to positive for kaolinite. The study of temperature effect has been quantified by calculating various thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy, and entropy changes. The dimensionless separation factor (R_L) has shown that kaolinite can be used for adsorption of PVI from aqueous solutions.

The second part is consisted of surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite such as adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties have been investigated as a function of temperature, ionic strength and pH. The zeta potential measurements have been performed to determine the isoelectric point (iep) and potential determining ions (pdi). Although pH strongly altered the zeta potential of expanded perlite sample, expanded perlite does not yield any isoelectric point in the pH ranges of 2–11, poly(vinylimidazole) (PVI) changes the interface charge from negative to positive for expanded perlite when adsorbed on its surface. Adsorbed amounts (q_e) showed a great dependence on pH. The adsorption of PVI increases with increasing pH, ionic strength and temperature. Experimental adsorption data were investigated using Langmuir and Freundlich isotherm models and found that Langmuir isotherm model gave the best representation of the adsorption equilibrium. In order to investigate the mechanism of adsorption and potential rate controlling step, pseudo-first- and second-order kinetic equations, and intraparticle diffusion model have been used to test the experimental data. The rate constants and the related correlation coefficients were determined in order to assess which model provides the best-fit predicted data with experimental results. Pseudo-first-order kinetic equation provided the best fit to experimental data.

Keywords: Adsorption; Kaolinite; Adsorption kinetics; Zeta potential; Expanded perlite; Poly(vinylimidazole); Adsorption isotherms.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	i
ABBSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	v
SEMBOL LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiv
1.GİRİŞ	1
1.1 Kil	1
1.2 Kaolin	1
1.2.1 Kaolinitin Kristal Yapısı	3
1.2.2 Kaolinin Kullanım Alanları	3
1.3 Perlit	4
1.3.1 Perlitin Özellikleri	5
1.3.2 Perlitin Kullanım Alanları	6
1.4 Polivinilimidazol (PVI)	6
1.5 Elektrokinetik Olaylar	7
1.5.1 Elektiksel Çift Tabaka	7
1.5.2 Potansiyel Tayin Eden İyonlar	11
1.5.3 Sıfır Yük Noktası	11
1.5.4 Zeta Potansiyeli ve Önemi	11
1.6 Adsorpsiyon	13
1.6.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	13
1.7 Adsorpsiyon İzotermi	14

1.7.1 Freundlich İzotermi	15
1.7.2 Langmuir İzotermi	16
1.8 Literatür Özeti	18
1.9 Çalışmanın Amacı	19
2. MATERYAL VE YÖNTEM	20
2.1 Kaolinit ve Genleşmiş Perlit Örneklerinin Temini ve Özellikleri	20
2.2 Kaolinit ve Perlitin Safsızlıklardan Arındırılması	20
2.3 PVİ'nin Temini ve Özellikleri	21
2.4 Elektrokinetik Ölçümler	21
2.5 PVİ'nin Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu	22
3. BULGULAR	24
3.1 PVİ'nin Kaolinit ve Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	24
3.2 PVİ'nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu	24
3.2.1 Sıcaklığın Etkisi	24
3.2.2 pH'nın Etkisi	26
3.2.3 İyon Şiddetinin Etkisi	28
3.2.4 Kalsinasyonun Etkisi	30
3.3 Elektrokinetik Özellikler	32
3.3.1 PVİ Adsorplamış Kaolinit'in Zeta Potansiyeli Üzerine pH'nın Etkisi	32
3.3.2 PVİ Yüklü Kaolinitin Zeta Potansiyeli	34
3.4 PVİ'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	35
3.4.1 PVİ'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonunda Zamanın Etkisi	35
3.4.2 Genleşmiş Perlit Üzerine PVİ Adsorpsiyonu ve Adsorplanan Parçacıkların Zeta Potansiyel Değerleri	37
3.4.3 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline Sıcaklığın Etkisi	39
3.4.4 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline NaCl Etkisi	43
3.4.5 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline pH'nın Etkisi	47
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	52
4.1 PVİ'nin Kaolinit ve Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	52
4.2 PVİ'nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu	52
4.2.1 Sıcaklığın Etkisi	52

4.2.2 Kalsinasyonun Etkisi	55
4.2.3 pH'nın Etkisi	57
4.2.4 İyon Şiddeti Etkisi	58
4.2.5 PVİ Adsorbe Edilmiş Kaolinitin Zeta Potansiyeli	59
4.2.6 Desorpsiyon deneyleri	59
4.3 PVİ'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	60
4.3.1 PVİ'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyindeki Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	60
4.3.2 Genleşmiş Perlit Yüzeyinde PVİ'nin Adsorpsiyonu ve Adsorplanan Parçacıkların Zeta Potansiyeli	60
4.3.3 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline Sıcaklığın Etkisi	61
4.3.4 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline NaCl Etkisi	61
4.3.5 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline pH'nın Etkisi	62
4.4 Termodinamik Parametreler	63
4.5 Adsorpsiyon Kinetiği	64
4.6 Parçacıklararası Difüzyon Eşitliği	67
4.7 Adsorpsiyon İzotermi	68
4.7.1 Freundlich İzotermi	68
4.7.2 Langmuir İzotermi	68
4.8 Sonuçlar	73
5.KAYNAKLAR	75

SEMBOL LİSTESİ

Simge	Adı	Birimi
pH_{pzc}	Sıfır yük noktası	---
pH_{IEP}	İzoelektrik nokta	---
Ψ_0	Yüzey potansiyeli	mV
ζ	Zeta potansiyeli	mV
D	Dielektrik sabiti	---
V	Süspansiyon sıvısının vizkozitesi	$\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$
A	Adsorbent yüzey alanı	m^2/g
T	Mutlak sıcaklık	K
e	Elektronun yükü	C
n	Freundlich sabiti	---
K_F	Freundlich sabiti	mol/g
C_0	Adsorbat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu	M
C_e	Adsorbatın denge konsantrasyonu	M
q_e	Adsorbent gramı başına adsorplanan adsorbatın mol sayısı	mol/g
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti	---
k_d	Desorpsiyon hız sabiti	---
k_{int}	Parçacıklararası difüzyonun hız sabiti	$\text{mg}(\text{gdk}^{1/2})^{-1}$
θ	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	---
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
q_m	Adsorbent tek tabaka kapasitesi	mol/g
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü ya da denge parametresi	---
ΔH	Adsorpsiyon ısısı	kJ/mol
ΔG	Gibbs enerjisi	kJ/mol
ΔS	Entropi değişimi	J/molK
V	Sulu çözeltinin hacmi	L

W	Adsorbentin kütlesi	g
q ₀	Adsorbentin gramı başına başlangıçtaki adsorbatın konsantrasyonu	mol/g
N _A	Avagadro sabiti	Molekül/mol
z _i	i iyonik türünün değeriği	M
R ²	Korelasyon katsayısı	---

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Kaolinitin üç boyutlu yapısı	3
Şekil 1.2	PVİ'nin kimyasal yapısı	7
Şekil 1.3	Elektriksel çift tabaka ve özellikleri	9
Şekil 1.4	Sulu çözeltideki bir mineral üzerinde elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma	10
Şekil 1.5	Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi	12
Şekil 3.1	Kaolinit yüzeyinde PVİ'nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	26
Şekil 3.2	Kaolinit yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	28
Şekil 3.3	Kaolinit yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	30
Şekil 3.4	Kaolinit yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonuna kalsinasyon sıcaklığının etkisi	32
Şekil 3.5	Kaolinit ve PVİ adsorplamış kaolinitin zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi	33
Şekil 3.6	pH 8.50'de adsorplanmış PVİ konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi	35
Şekil 3.7	PVİ'nin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi	36
Şekil 3.8	Genleşmiş perlitin farklı PVİ başlangıç konsantrasyonlarındaki zeta potansiyel değişimi	38
Şekil 3.9	Genleşmiş perlit üzerine PVİ adsorpsiyonu	39
Şekil 3.10	PVİ adsorplamış genleşmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi	41

Şekil 3.11	Genleşmiş perlit yüzeyine PVI adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	43
Şekil 3.12	PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi	45
Şekil 3.13	PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi	47
Şekil 3.14	PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine pH etkisi	49
Şekil 3.15	PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi	51
Şekil 4.1	Kaolinit yüzeyine PVI adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği	54
Şekil 4.2 (a)	Doğal ve kalsine edilmiş kaolinitin 4000-3000 cm^{-1} 'deki FTIR spektrumu ((i) 25°C (ii) 300°C (iii) 600°C ve (iv) 800°C)	56
Şekil 4.2 (b)	Şekil 4.2 Doğal ve kalsine edilmiş kaolinitin 1200-400 cm^{-1} 'deki FTIR spektrumu ((i) 25°C (ii) 300°C (iii) 600°C ve (iv) 800°C)	57
Şekil 4.3	Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	71
Şekil 4.4	Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	71
Şekil 4.5	Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	72
Şekil 4.6	Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	72

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1	Kaolinit ve genleşmiş perlitin kimyasal bileşimleri	20
Tablo 3.1	Kaolinit yüzeyinde PVİ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler	25
Tablo 3.2	Kaolinit yüzeyinde PVİ'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler	27
Tablo 3.3	Kaolinit yüzeyinde PVİ adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler	29
Tablo 3.4	Kaolinit yüzeyinde PVİ adsorpsiyonunun kalsinasyon ile değişimine ait deneysel veriler	31
Tablo 3.5	Kaolinit ve PVİ adsorplamış kaolinitin zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi	33
Tablo 3.6	Farklı q_e değerlerinde PVİ adsorplamış kaolinitin zeta potansiyelindeki değişim.	34
Tablo 3.7	PVİ'nin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi	36
Tablo 3.8	Genleşmiş perlitin farklı PVİ başlangıç konsantrasyonlarındaki zeta potansiyel değişimi	37
Tablo 3.9	Genleşmiş perlit üzerine PVİ adsorpsiyonu	38
Tablo 3.10	PVİ adsorplamış genleşmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi	40
Tablo 3.11	Genleşmiş perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	42
Tablo 3.12	PVİ'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin zeta potansiyeline NaCl konsantrasyonunun etkisi	44

Tablo 3.13	PVİ'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi	46
Tablo 3.14	PVİ'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine pH etkisi	48
Tablo 3.15	PVİ'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi	50
Tablo 4.1	Kalsine edilmiş kaolinitin yüzey alanları	56
Tablo 4.2	Kaolinit yüzeyinden PVİ'nin Desorpsiyonu	59
Tablo 4.3	Genleşmiş perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyonunun kinetik değerleri	66
Tablo 4.4	Kaolinit yüzeyine PVİ adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	69
Tablo 4.5	Genleşmiş perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	70

ÖNSÖZ

Üniversiteye başladığım ilk yıldan itibaren kişiliği, çalışmaları, başarıma azmi ve öğrencileriyle olan samimi ilişkilerinden dolayı kendime yakın hissettiğim ve örnek aldığım; çalışmalarım boyunca bilgilerini, tecrübelerini ve zamanını sınırsızca benimle paylaşan ve bana bir danışmandan çok bir abla gibi yaklaşan sevgili hocam Yrd .Doç. Dr. Nalan TEKİN'e sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgilerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Mahir Alkan ve Doç. Dr. Mehmet Doğan'a; ayrıca benimle bilgilerini paylaşmasının yanında laboratuvar çalışmalarım da bana zaman ayırdığı ve tecrübelerini benimle paylaştığı için sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Özkan Demirbaş'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Benim bugünlere gelebilmemi sağlayan ve hayatımın her anında bana destek olan ve hiçbir şeyi benden esirgemeyen sevgili aileme sonsuz minnet ve sevgilerimi sunar, her şey için teşekkür ederim.

Balıkesir, 2007

Emine KADINCI

1. GİRİŞ

1.1 Kil

İlk insanlardan bu yana kullanıla geldiği sanılan killer bilinen en eski hammaddelerdir. İlk yazının kil levhalar üzerine yazıldığı ve sabun yerine kullanılan ilk temizlik malzemesinin kil olduğu sanılmaktadır [1].

Kil mineralleri ince tanecikli doğal materyallerdir. Bu materyaller silika, alumina ve sudan oluşan silikatlardır. Hatta bu minerallerin içerisinde ihmal edilemeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunur [2]. Killer, çoğunlukla sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm'den kktr [3].

Kil terimi bir oluşumu belirtmez. Kil terimi hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma ürünleri için, hem de sedimentasyon yoluyla okelmiş malzemeler için kullanılır [4]. Kilin kristal mineral parçacıklardan oluştuğu 1930 yılında Fry ve Hendricks tarafından X-ışını fotoğrafları yardımıyla kanıtlanmıştır [5].

Yeryüzünde bilinen binlerce mineral içerisinde plastisite özelliği gösteren tek mineral kil mineralidir. Bu özelliğinden dolayı sanayide geniş ölçüde kullanılabilme olanağı doğmuştur [6]. Killerin plastisite özelliği azaltılıp çoğaltılabilir. Genel olarak plastisite suyu % 15'ten az, % 40'tan fazla olamaz. Killer plastisite olmayan mineral türlerini de ihtiva ederler. Genelde plastisite özellik gösterenler kaolinit ve montmorillonit gruplarıdır. Plastisite zellik göstermeyen kil mineralleri ise kalsit, kuvarsit ve mika gurubu içerikli minerallerdir. Plastisite özelliği gösteren killer, ateşe dayanıklılık karakterine sahiptir, diğer killer ise genellikle değildir [7].

1.2 Kaolin

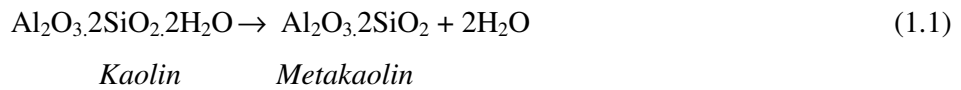
Kaolin ismi, bulunduğu yer olan in'in Kiangski eyaletindeki Kao-Ling (yüksek dağ) dağından gelmektedir.

Killerin sınıflandırılmasında ve terminolojide tam bir birlik sağlanamamış ve uzun yıllar tartışılmıştır. Ross ve Kerr, Kaolin ismini bir grup mineral (kaolinit, dikit, nakrit ve halloysit) için kullanmış, bazı yazarlar da petrografik bir tanımlama olarak kaolin grubunu kil minerallerinden oluşmuş bir kaya ismi olarak kullanmışlardır. “Kandites” ismi Brown tarafından kaolin grubu kil mineralleri için önerilmiş ancak kabul görmemiştir [8].

Ana minerali kaolinit olan killere “kaolin” adı verilir. Kaolin hammaddesini oluşturan en önemli mineral olan kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir [9]. Kaolinit, $800^\circ C$ 'de sertleşir, yoğunluğu $2,2-2,6 g/cm^3$ tür, rengi beyazdır, Fe-Mg bileşikleri tarafından boyanabilir ve erime noktası $1850^\circ C$ ' dir [10].

Kaolinit yaprakçıkları tam elastik olmamakla birlikte bükülebilir özelliktedirler. Mohs sertliğine göre 2-3 civarında sertlikte olup, boyları 1000-5000 Å, kalınlıkları ise 200 Å'dır [11].

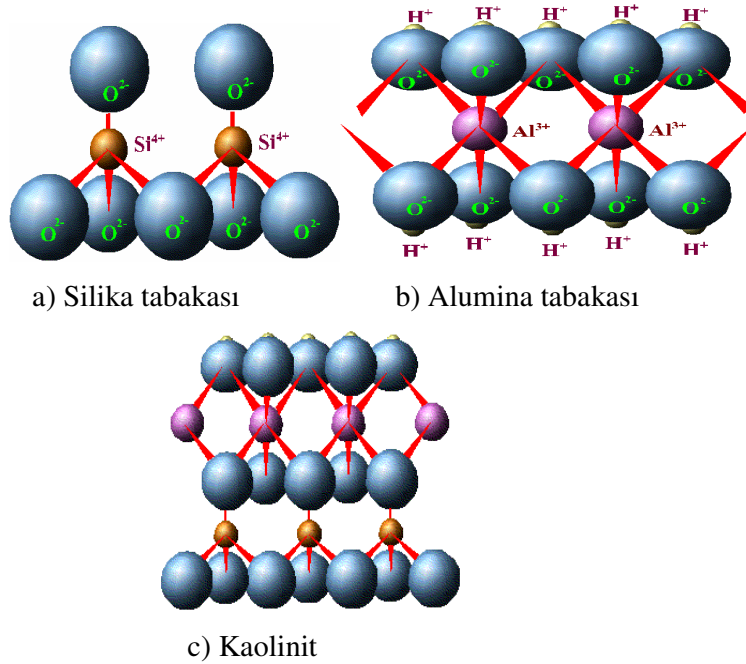
Kaolinit minerali, seramik yapımında $200^\circ C$ 'nin altında ısıtıldığında higroskopik suyunu, $500-600^\circ C$ 'de kimyasal formüldeki bağlı suyunu bırakır [8]. Yapılan bu ısıtma işlemi kalsinasyon olarak isimlendirilir ve kaolin mineralinin kalsinasyonu sonrasında oluşan yüksek reaktiviteye sahip ara ürün *metakaolin* olarak adlandırılır [2].



Türkiye kaolin yatakları andezit, dasif, tuf ve granite bağlı olarak oluşmuşlardır. Yurdumuzda Marmara, Doğu Karadeniz, İç Batı ve Orta Anadolu bölgelerinde toplam 102 kaolin oluşum yatağı belirlenmiştir. İşletilen ocakların çoğunluğu Çanakkale, Balıkesir, Bursa, Bilecik, İstanbul, Eskişehir, Uşak illeri sınırları içinde yer alır [10].

1.2.1 Kaolinitin Kristal Yapısı

Kaolinit mineralinin birim katmanı TO şeklinde simgelenir ve silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alumina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla oluşur. Birim katmanın kalınlığı 0,72 nm'dir [12]. Yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve bu partiküllerin de gelişigüzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur. Kaolinit mineralinin tüm özelliklerini gösteren en küçük kristale "birim hücre" adı verilir. Birim hücre içinde, yapıtaşları tarafından ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları yanında yalnızca bir yapıtaşına ait oksijen ve hidroksil iyonları da bulunmaktadır [13].



Şekil 1.1 Kaolinitin üç boyutlu yapısı

1.2.2 Kaolinin Kullanım Alanları

Kaolinin sanayide kullanım alanları on ana başlık altında toplanabilir [10]:

1. Seramik
2. Kağıt

3. Çimento
4. Refraktör malzeme üretimi
5. Seramik izolatörler
6. Gübre
7. Yapıştırıcılar
8. Zirai ilaçlar, tıbbi ilaçlar, yemler
9. Ağartıcı, absorbanlar, katalizörler, deterjan ve kozmetikler, lastik ve plastik malzemeler, tekstil boya, döküm kalıpları
10. Kurşun kalem ve benzerleri

Türkiye’de üretilen kaolinlerin %60’ı çimento sektöründe, %30’u seramik, %10’u cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye’de üretilen kaolinlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika’da üretilen kaolinlerin %80’i kağıt sektöründe tüketilmektedir. Avrupa ve Amerika’da kağıt ve kaolin endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolinlerin %75’i kağıt ve ince seramik üretimi için tesislerde kullanılmaktadır [8].

1.3 Perlit

Perlit; inci parlaklığında, açık gri renkli, küçük, yuvarlak camsı taneciklerden oluşmuş, amorf yapılı volkanik bir kayadır [14,15]. Ticari olarak perlit terimi doğal (ham veya genleşmemiş) ya da genleşmiş perlit tanımlamak için kullanılır. Genleşmemiş (ham) perlit içinde diğer volkanik kaynaklı camlardan %2-6 oranında daha fazla sıkışmış olarak su bulunur. Genleşmemiş perlit öğütülüp, hızlı ve kontrollü bir şekilde özel fırınlarda yumuşama noktasına kadar (900 °C -1100 °C) ısıtılıp işleme tabi tutulursa bu tanecikler, içlerindeki suyun buharlaşması sonucu ilk hacminin 20-25 katı kadar genleşebilir. Genleşme neticesinde sıcak, yumuşamış, camsı parçacıklar halinde sayısız ufak tanecikler oluşur. Bu camsı tanecikler, genleşmiş perlitin çok hafif, düşük termal iletkenlikli ve ateşe dayanıklı bir malzeme olmasına neden olur. Ham perlitin genleşmesi sonucu oluşan düşük bulk yoğunluklu genleşmiş perlit kazandığı önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanı bulmuştur. Saf sudaki pH’sı 7 olup kimyasal açıdan inerttir. Yoğunluğu genel olarak 2,24-2,40 g/ml aralığındadır. Genleşmemiş perlitin rengi

açık griden camı siyaha ve genişmiş perlitin rengi ise griden kar beyaza değişmektedir [16].

Perlit yataklarının bulunduğu ülkeler makro düzeyde genç volkanik faaliyetlerin yer aldığı bölgelerdedir. Önemli perlit üreticisi ülkeler Amerika, Yunanistan ve Türkiye'dir. Bu ülkeleri Çin, Japonya, Macaristan ve İtalya takip etmektedir. Türkiye perlit üretici ülkeler arasında çok büyük bir perlit rezervine sahiptir. Dünya perlit rezervinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olduğu sanılmaktadır. Türkiye, dünya perlit rezervinin yaklaşık %70'ine sahiptir [14,17].

1.3.1 Perlitin Özellikleri

Ham perlitin geliştirilmesiyle kazandığı yeni özellikler perlite çeşitli uygulama alanları sağlamıştır. Bu özellikler; gözeneklilik, hafiflik, ısı ve ses yalıtıcılığı, kimyasal inertlik ve yanmazlıktır.

Gözeneklilik, perlite emicilik ve yüzeyde adsorpsiyon özelliği kazandırır. Bu özellik, perlit taneciklerindeki boşluk hacminin toplam hacmine oranının ortalaması olarak tanımlanır.

Hafiflik, perlitin gözenekli bir yapıya sahip olmasının sonucudur. Bu özellik, dolgu ve prefabrik yapı malzemeleri için önem teşkil eder.

Isı ve ses yalıtıcılığı özelliği de perlitin gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanır. Bu özelliği kendi başına perlit kullanımını özendirilen en önemli faktördür ve bu özelliğinin kullanımı yapı endüstrisinde ön plana çıkmaktadır.

Perlit kararlı bir kimyasal yapıya sahip olduğundan inert bir maddedir. Bu yüzden perlit, hem çeşitli kimyasal maddelerle birlikte onları etkilemeden kullanılmakta hem de fiziksel özellikleriyle de birçok olaya katkıda bulunmaktadır.

Anorganik bir yapıya sahip olan perlit, özellikle hafiflik ve yalıtıcılıkta kendisine rekabet edebilecek organik kökenli yapay malzemelere oranla yanmazlık

üstünlüğüne sahiptir. Bundan dolayı yangında zarar görmesi istenmeyen önemli yapı elemanlarının korunmasını sağlar [17].

1.3.2 Perlitin Kullanım Alanları

Ham perlite kıyasla genişmiş perlitin uygulama alanı çok daha geniştir. Bunun nedeni, perlitin geliştirildikten sonra teknik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha da iyileştirilmiş olmasıdır. Genleşmiş perlit, çok hafif bir malzeme olup ısıya dayanıklı ve ses geçirmeyen bir izolatördür. Genleşmiş perlitin düşük termal iletkenliği ve bulk yoğunluğu, ateşe dayanıklılığı ve yüksek ses absorpsiyonundan dolayı, geleneksel katılara göre birçok avantaja sahiptir. Üretilen perlitin yarısından fazlası yapı endüstrisinde, özellikle yalıtım döşemeleri, sıvaları ve betonlarda agregat olarak kullanılmaktadır. Genleşmiş perlit bitki öldürücü ilaç, böcek öldürücü ve kimyasal gübreler için bir taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır. Perlit genellikle %70'den fazla silika içerdiğinden, adsorpsiyon özelliği gösterir; kimyasal açıdan inert olduğu için birçok proseste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır [16].

Genleşmiş perlit boyalarda, cilalamada, plastiklerde, reçinelerde ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [15]. Ham perlit ise döküm ve çelik endüstrisinde ve silika kaynağı olarak kullanılmaktadır [18].

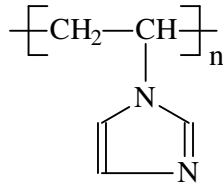
1.4 Polivinilimidazol (PVI)

Polielektrolit adsorpsiyonu endüstriyel uygulanabilirliği nedeni ile son yıllarda üzerinde çok çalışılan bir konudur. Çoğunlukla koloidal parçacıkların dağılımını dengelemek için kullanılan polielektrolitler, flokulant ajan olarak etki ederler. Kil yüzeyleri üzerine polimer adsorpsiyonunun anlaşılması endüstriyel uygulamalar için önemlidir. Suyun temizlenmesi, kataforatik tortular için pozitif yük veya ıslanma gibi spesifik yüzey özelliklerinin artırılması, elektrot proseslerinin aktivasyonu ve iyon değişim materyallerinin incelenmesi endüstriyel uygulamalar için önemlidir. Bu uygulamalar için yüzey ile polielektrolitlerin etkileşimleri özellikle

incelenmelidir. Polimer-kil arayüzeyinin özellikleri ve yapı karakterizasyonu öncelikle çalışılmalıdır. PVİ aşağıdaki özellikleri nedeniyle bu tarz çalışmalar için tercih edilmektedir [19] :

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

PVİ; zayıf bazik bir polielektrolittir. Pek çok mineral üzerine adsorpsiyon özelliklerinin araştırılmasında bir model olarak kullanılabilir. Üçüncül amin grupları yüzünden PVİ bir polibazdır ve pozitif yük yoğunluğu pH'ya, elektrolit tipine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. PVİ'nin kimyasal yapısı Şekil 1.2'de görülmektedir.



Şekil 1.2 PVİ'nin kimyasal yapısı

1.5 Elektrokinetik Olaylar

1.5.1 Elektiksel Çift Tabaka

Elektiriksel çift tabakanın ilk modeli 1879 yılında Helmholtz tarafından geliştirildi. Helmholtz elektiriksel çift tabakayı, iyonların yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanabileceğini fiziksel bir modele dayandırarak matematiksel olarak açıkladı ve modelini basit bir kondansatöre benzetti. Daha sonra Gouy-Chapman (1910-1913) elektiriksel çift tabakanın difüz modeline önemli katkılar yaptı. Gouy-Chapman ,

çözüldüğü tanecik yüzeyine dengeleyici (counter, zıt yüklü) iyonların adsorpsiyonundan dolayı potansiyelin üstel olarak azalacağını ifade etti. Bugün geçerli olarak kullanılan klasik çift tabaka modeli Gouy-Chapman-Stern modelidir. Bu model Gouy-Chapman difüzyon tabakası modeli ile Helmholtz modelinin bir kombinasyonu olarak düşünülür [20].

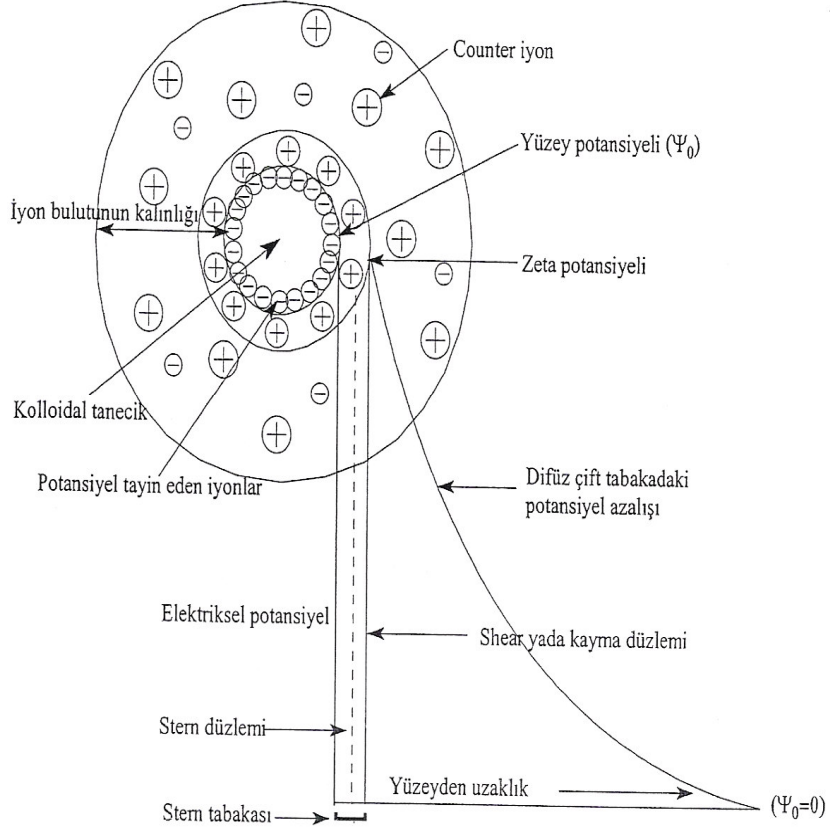
Kolloidal taneciklerin yüzeyindeki yük, tanecik yüzeyindeki asidik veya bazik grupların ayrışmasını ya da çözüldüğü yüklü bir grubun adsorpsiyonunu içeren çok farklı mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Taneciğin yükü, çözüldüğü zıt yüklü iyonların eşdeğer miktarları ile dengelenir. Bu zıt yüklü iyonlar difüzyon iyon bulutundaki taneciklerin etrafında toplanırlar. Tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüzyon tabakası ile kaplanması sonucu oluşan tabakaya *elektriksel çift tabaka* adı verilir [21]. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri Şekil 1.3'de verilmektedir. Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözüldüğü ile temasta olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir [14,22].

Katı madde kırılıp suya konduğu zaman, su içinde başka iyonlar olmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu oluşturan H^+ ve OH^- iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözüldüğü durumunu alır (Şekil 1.3). Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözüldüğü içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, bazılarının ki ise azalır [14,22].

Su veya bir çözüldüğü içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar dolayısıyla meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara *dengeleyici iyonlar (counter ions)* adı verilir [14,22] (Şekil 1.3).

Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözüldüğünün normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici

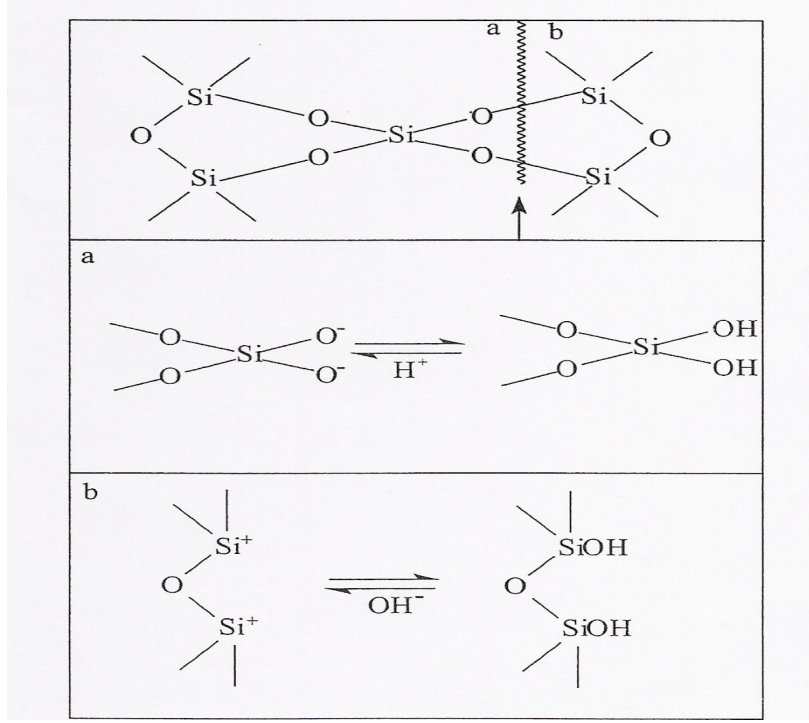
iyonların yüzeye toplanması ile mineralin yüzey potansiyeli (Ψ_0) yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineralin yüzey potansiyeli (Ψ_0) sıfıra inecektir [14,22] (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Elektriksel çift tabaka ve özellikleri

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

sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir [14,22,23] (Şekil 1.3).



Şekil 1.4 Sulu çözeltideki bir mineral üzerinde elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma

Çoğu zaman iyonlar kolloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri ile adsorplanırlar. Bu ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyde bir yüzey yükünün ya da yüzey potansiyelinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüzey yükü: i.) birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına, ii.) counter iyonların kolloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir. Böylece kolloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler. Kolloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı, adsorblanan iyonun çözelti konsantrasyonuna bağlı olan yüzey yükünün büyüklüğüne, çözeltideki elektrolitin konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir

çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır [24]. İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin alüminyum iyonlarının eş değer konsantrasyonu kolloid yükünü nötralize eden sodyum iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değerliklerindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak da tanımlanır [25].

1.5.2 Potansiyel Tayin Eden İyonlar

Sulu elektrolit çözeltilerindeki kolloidal tanecikler, potansiyel belirleyici iyonların adsorpsiyonu ya da desorpsiyonu ile yüzey elektrik yükleri oluştururlar. Yüzey yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara *potansiyel belirleyici iyonlar* denir [24]. Bu iyonlar minerali oluşturan iyonlar, H^+ ve OH^- iyonları, mineral yüzeyindeki iyonlar ile çözünmeyen tuzlar oluşturan kolektör (toplayıcı) iyonlar veya mineral yüzeyindeki iyonlar ile kompleks iyonlar oluşturabilen iyonlar olabilir [22].

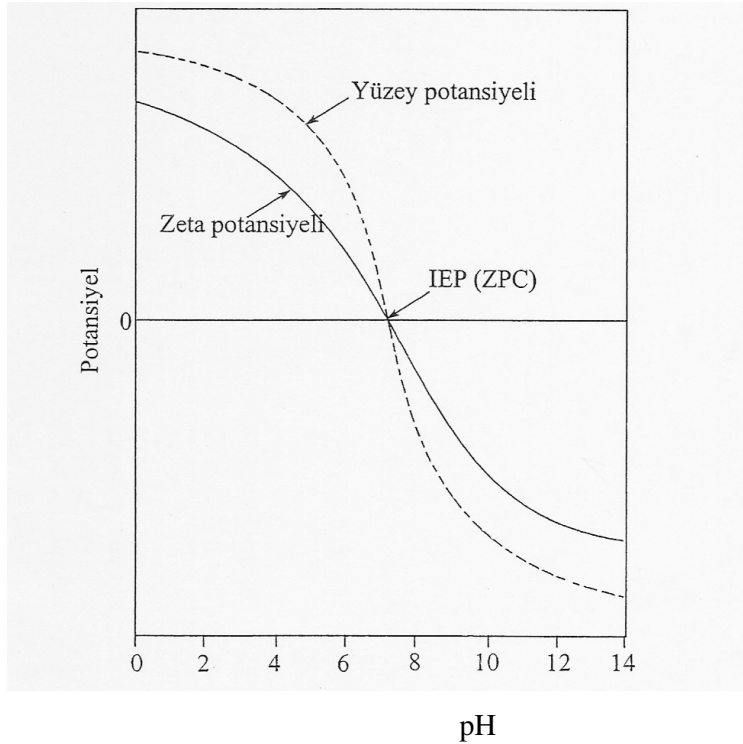
1.5.3 Sıfır Yük Noktası

Sıfır yük noktası, farklı konsantrasyondaki aynı elektrolit çözeltisinin yüzey yükü-pH değerlerinin birbiriyle kesiştiği noktadır. Sadece bu noktada yüzey yükü destekleyici elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası katıların önemli bir özelliğidir. Belli bir materyal için sıfır yük noktasının değeri materyalin kaynağına, hazırlanma metoduna, ön işlemlere ve eser miktardaki safsızlık miktarına bağlı olarak değişebilir. Sıfır yük noktası aynı zamanda nötralleşme ısısı ve inversiyon ısısı gibi yüzey termodinamik özellikleri ile de ilişkilendirilebilir [22].

1.5.4 Zeta Potansiyeli ve Önemi

Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en

yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sifıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyeli Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabakada üstel olarak azalarak sifıra yaklaşır [25]. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür [22]. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ya da shear düzlemindeki potansiyel *zeta potansiyeli* ya da *elektrokinetik potansiyel* olarak adlandırılır [22,24]. Zeta potansiyeli shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Şekil 1.5'den görüldüğü gibi zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür [22]. Zeta potansiyelinin çözelti pH'sı ile genel olarak değişimi Şekil 1.5'de verilmiştir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, *izoelektrik nokta* (pH_{IEP}) olarak tanımlanır [22,24].



Şekil 1.5 Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın başlangıcındaki büyüklüğünü belirlemektir. Zeta

potansiyeli, kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve birçok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Aynı zamanda kolloidal sistemlerin sedimentasyon ve mineral filizlerinin flotasyon davranışlarını zeta potansiyeli ile ilişkilendirmek olasıdır. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar [24].

1.6 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeye birleşmesi olarak tanımlanır. Bu olayda, fazlardan birindeki bir maddenin (çözültüdeki molekül) diğer fazlardaki maddenin (katı faz) yüzeyinde tutunarak ayrılması şeklindedir. Bu şekliyle adsorpsiyondan ayrılır. Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorbat molekülü adsorban yüzeyine zayıf veya kuvvetli bir şekilde tutunabilir. Bu durumda fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyondan söz edilir [26].

1.6.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyinde adsorbatın tutunması fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle oluşur. Bu iki tip etkileşim arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır [26]:

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı söz konusu olduğundan fiziksel

adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.

- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmezdir.
- Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fakat kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 10 kcal mol^{-1} 'den daha düşük iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal mol^{-1} 'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalırken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır.

1.7 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır [27]. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat (adsorbe olan madde) çözültülerini dengeye ulaştırarak

elde edilir. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafik edilir. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg L^{-1} , ppm v.s). Katı adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanmış adsorbatın mol sayısı, adsorbatın sıvı fazdaki adsorpsiyondan önce ve sonraki konsantrasyonlarından hesaplanabilir. Matematiksel olarak bu adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Uygulamada en çok karşılaşılan izotermiler Freundlich ve Langmuir izotermileridir [26]. Freundlich ve Langmuir izotermilerinin her ikisi de polimer adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır.

1.7.1 Freundlich İzotermi

Çözeltiden adsorpsiyon için olduğu kadar gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermdir. İlk kez 1907'de H.Freundlich tarafından verilmiştir. Freundlich izotermine göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon noktaları heterojendir. Denge de adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı, q_e (mol g^{-1}) ve adsorbatın konsantrasyonu, C_e (mol L^{-1}) ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.2)$$

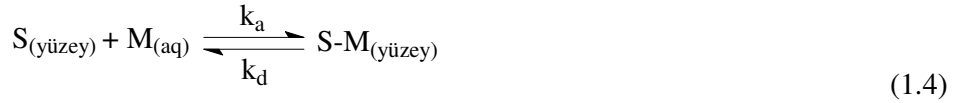
Burada K_F ve n , Freundlich sabitleridir. Bu sabitler yukarıdaki eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması ile tayin edilebilir [28].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.3)$$

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

1.7.2 Langmuir İzotermi

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



Burada k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon için hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan örtülmemiş adsorpsiyon noktaları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise, yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Adsorbanın alanı A ve adsorbat tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmamış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (1-\theta)C_e \quad (1.5)$$

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

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.6)$$

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

$$k_a C_e (1-\theta) = k_d \theta \quad (1.7)$$

yazılabilir. Burada C_e , çözeltilinin denge konsantrasyonudur. Bu eşitlikte

$$K = k_a / k_d \quad (1.8)$$

yazılır ve düzenlenirse,

$$\theta = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.9)$$

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

$$q_e = q_m \theta \quad (1.10)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.11)$$

elde edilir. Burada q_m , adsorbanın tek tabaka kapasitesidir (mol g^{-1}). Sonuç olarak, adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği, eğimi $1/q_m$ ve kayımı $1/q_m K$ olan düz bir doğru verecektir [26,28,29]. Bu izoterm, özellikle

tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu net olarak açıklayamaz [30].

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

1.8 Literatür Özeti

Adsorpsiyon prosesi özellikle sulu ortamlarda kullanılır ve araştırmalar ucuz ve iyi adsorbanlar bulmak için kullanılır. Cabot ve arkadaşları, silika yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonu üzerine pH ve iyonik şiddetin etkisini inceleyip adsorpsiyonun pH ile azaldığını, tuz miktarı ile attığını buldular [31]; Böhmer ve arkadaşları SiO₂ ve Y₂O₃ yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisini inceleyip; yüksek hidrojenlenme derecesinde, artan tuz konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarında küçük bir artışa sebep olurken %4'den daha küçük hidrojenlenme derecelerinde artan tuz konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarında azalmaya sebep olduğunu belirlediler [32]; Pöpping ve arkadaşları silica, CaF₂ ve SiC üzerine PVİ'nin adsorpsiyonunu inceleyip, ortama eklenen fosfat iyonları sonucunda adsorpsiyonun kuvvetli bir şekilde arttığını elektroforetik ölçümlerle gözlediler [33]; Roques-Carmes ve arkadaşları silika ve altın yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonu üzerine çözeltideki küçük iyonların pH'nın ve iyonik şiddetin etkisini incelediler ve küçük iyonların arayüzeyin yük dağılımı üzerinde etkili olduğunu, polimer adsorpsiyonunun serbest enerjisinde çok önemli rol oynadıklarını buldular [34]; yine Roques-Carmes ve arkadaşları silika/su arayüzeyine PVİ-sodyum dodesil sülfat (SDS) kompleksinin adsorpsiyonunu araştırdılar ve yüksek SDS konsantrasyonlarında adsorpsiyon hızının azaldığını buldular [35]; Tekin ve arkadaşları PVİ'nin kaolin yüzeyine adsorpsiyonu üzerine pH'nın, iyonik şiddetin, sıcaklığın ve kalsinasyonun etkisini incelediler ve adsorpsiyon miktarının pH, iyonik şiddet ve sıcaklığın artmasıyla arttığını, 600⁰C'de kalsine edilmiş kaolin ile yapılan deneylerde adsorpsiyonun maksimum olduğunu buldular [19]; Roques-Carmes ve

arkadaşları silika ve altın üzerine PVI'nin adsorpsiyonu için reflektometrinin uygulanabilirliğini araştırdılar ve adsorpsiyon üzerine moleküler konformasyonun önemli bir etkisinin olmadığını ve tuz konsantrasyonundaki artışla adsorpsiyonun arttığını buldular [36]; Tekin ve arkadaşları PVI adsorplamış genişmiş perlit örneklerinin yüzey özelliklerini incelediler ve zeta potansiyellerinin adsorplanmış PVI konsantrasyonundaki artışla arttığını, artan sıcaklık ve tuz konsantrasyonuyla PVI adsorpsiyonunun arttığını, adsorpsiyon işleminin birinci merteye kinetiğine uyduğunu belirlediler [37].

1.9 Çalışmanın Amacı

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

Polielektrolitler günlük yaşamımızda pek çok ürün ve bazı teknolojik proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polielektrolitlerin önemli bir özelliği katı yüzeylerine adsorplanma eğilimleridir. Polielektrolitler ayrıca flokulant ajanlar olarak reaksiyon gösterirler. Atık suların temizlenmesi ve kağıt üretim endüstrisinde de kullanılırlar. Oksit yüzeyleri üzerine organik türlerin (polimerler, polielektrolitler, yüzey aktif maddeler) adsorpsiyon eğilimlerinin anlaşılması korozyondan korunma, karma kaplama ve katıhal teknolojisi, kimyasal modifiye elektrotlar, kolloidal kararlılık gibi uygulamalarda önemlidir. Yapılan literatür çalışmalarında kaolinit ve perlit adsorbanlarının PVI adsorpsiyonu için kullanılmadığı görülmüştür. Elde edilecek verilerle bu alandaki boşluğun gerek bilimsel gerekse teknolojik açıdan doldurulacağı düşünülmektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kaolinit ve Genleşmiş Perlit Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan kaolinit, Aksaray'ın Güzelyurt ilçesinden, genleşmiş perlit ise Menderes Etibank Perlit İşletme Müdürlüğü'nden (İzmir, Türkiye) temin edilmiştir. Kullanılan minerallerin kimyasal bileşimi XRF ile analiz edilmiş ve Tablo 2.1'de verilmiştir. Kaolinit ve perlitin katyon değişim kapasitesi (KDK) amonyum asetat metodu ile sırasıyla 13 ve 33,3 meq 100 g⁻¹ olarak tayin edilmiş ve yoğunlukları ise piknometre ile 2,18 ve 2,2 g mL⁻¹ olarak bulunmuştur. [19,38,39]. Genleşmiş perlitin spesifik yüzey alanı Micromeritics FlowSorb II-2003 cihazıyla BET N₂ adsorpsiyonuyla 2,30 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur [14].

Tablo 2.1 Kaolinit ve genleşmiş perlitin kimyasal bileşimleri

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	A.K
%Ağırlık, Kaolinit	53,00	26,71	0,62	1,39	0,57	0,37	0,28	17,20
%Ağırlık, Perlit	72,75	13,56	2,92	4,93	1,10	0,83	0,29	3,63

(A.K: Ağırlık Kaybı)

2.2 Kaolinit ve Perlitin Safsızlıklardan Arındırılması

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

Katı örnekleri safsızlıklardan arındırmak için kaolinit ve perlitin %1'lik süspansiyonları hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakıldı ve bunun ardından dekantasyon işlemi ile orta kısmındaki faz, bir başka kaba aktarıldı. Böylece katı

örnekler dibe çöken safsızlıklardan arındırıldı ve daha sonra su trompu yardımı ile beyaz band süzgeç kağıdından süzülerek 110°C’de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan genişmiş perlit örnekleri 150 µm, kaolinit örnekleri ise 75 µm’lik elekten elendi [40].

2.3 PVI’nin Temini ve Özellikleri

Polimer, bir başlatıcı olarak azobisisobutironitril kullanılmasıyla benzen halkasında serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi [31,32]. Molekül ağırlığı zincir transfer ajanı olarak CCl₄’ün kullanılmasıyla kontrol edildi. Molar kütle $M_w=70000\text{g mol}^{-1}$ (vizkozimetrik ölçümlerle belirlendi) ve polimolekülerite indeksi $M_w/M_n=1,8$ bulundu. Amin grubunun protanasyonu için ortalama pK, 5’tir.

2.4 Elektrokinetik Ölçümler

Zeta potansiyeli ölçümleri, 25±1°C’de mikro işlemci donanımlı bir Zeta Metre 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak taneciklerin elektroforetik mobilitelerini otomatik olarak hesaplamakta ve bunu Smoluchowski denkleminde göre zeta potansiyeline dönüştürmektedir:

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

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

Zeta potansiyeli ölçümleri, kaolinitin kullanıldığı deneylerde pH ve adsorplanan PVI konsantrasyonunun fonksiyonu olarak, perlitin kullanıldığı deneylerde ise, pH, iyon şiddeti, sıcaklık ve PVI konsantrasyonunun fonksiyonu olarak adsorpsiyon prosesine benzer şekilde gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminden sonra süspansiyonlardan santrifüjlenerek ayrılan PVI yüklü parçacıkların zeta potansiyelleri ölçüldü. Bu işlemde, 0,2 g katı örnek 250 ml’lik polietilen kaba alınarak 50 ml sulu çözelti eklendi. Parçacıklar termostatik çalkalayıcı banyo ile

dağıtıldı. Kaolinit örnekleri için 8 saat,perlit örnekleri için 12 saat çalkalamadan sonra süspansiyonlar, iri taneciklerin dibe çökmesi için 1 dakika dinlendirildikten sonra ölçüm yapıldı. Hazırlanan süspansiyonlar ile 10 ölçüm yapıldı ve bu ölçümlerin ortalamaları alındı. pH'nın etkisinin incelendiği deneyler hariç tüm zeta potansiyeli ölçümleri süspansiyonun doğal pH'sında yapıldı. Süspansiyonun pH'sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Tüm çözeltiler bidestile su kullanılarak hazırlandı [40].

2.5 PVI'nin Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmaları denge verilerinin belirlenmesi için Batch tekniğinin kullanılmasıyla gerçekleştirildi. Batch tekniği kolay uygulanabilir olması nedeniyle tercih edilmiştir. İzoterm çalışmaları için,adsorpsiyon deneyleri kaolinit için 0,2 g, perlit için ise 0,25 g örneğin 250 ml'lik polietilen kaplara konularak birer farklı konsantrasyonda 50 ml sulu çözelti eklenip çalkalanmasıyla gerçekleştirildi. Ön denemeler kaolinit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun 8 saatte, genleşmiş perlitte ise 12 saatte dengeye eriştiğini gösterdi. Çalkalayıcı su banyosu ile sıcaklık sabit tutuldu. Deneylerde PVI'nin, $7,142 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹'lik stok çözeltisi kullanıldı. Adsorpsiyon deneylerinde PVI'nin başlangıç konsantrasyonları 50-500 ppm aralığında değiştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrod ile donatılmış bir Orion 920A pH-metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. Çözeltinin iyonik şiddeti NaCl ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce kalibre edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi ve süzüntüdeki PVI iyonlarının konsantrasyonları $1E$ UV-Vis spektrofotometre (Varian) ile belirlendi. PVI miktarını belirlemek için PVI ile kompleks oluşturan Brilliant Yellow boyar maddesi kullanıldı. Brilliant Yellow'un maksimum dalga boyu 400 nm, PVI-Brilliant Yellow kompleksinin ise maksimum dalga boyu 494 nm'dir. Böylece ölçümler 494 nm'de yapıldı. PVI içermeyen kör örnekler deneylerin her serisi için kullanıldı. Adsorbe olan PVI miktarı aşağıdaki denklemden hesaplandı:

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

Burada q_e , dengede adsorban yüzeyinde adsorplanmış PVI'nin miktarı (mg m^{-2}); C_0 ve C_e sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki PVI'nin miktarı (ppm) ; V , çözeltinin hacmi (L) ve W , adsorbentin gram miktarıdır.

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

3. BULGULAR

3.1 PVI'nin Kaolinit ve Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

3.1.1 PVI'nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu

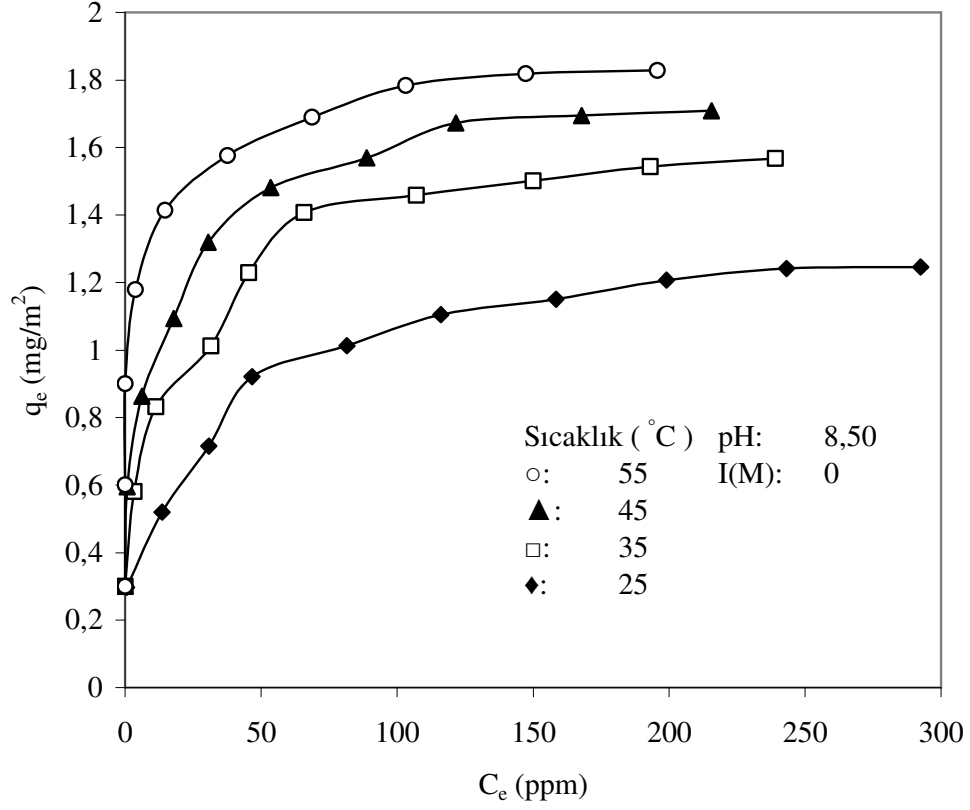
Sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, iyon şiddeti ve kalsinasyonun etkileri incelendi ve aşağıdaki deneysel veriler bulundu.

3.1.1.1 Sıcaklığın Etkisi

Kaolinit yüzeyine sulu çözeltilerden PVI'nin adsorpsiyonu çözeltinin doğal pH'sında (~8,50) ve 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.1'de verilerek Şekil 3.1'de grafik edildi. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.1 Kaolinit yüzeyinde PVİ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH:8,50, I:0 mol/L)

C₀ (ppm)	t (° C)	C_e (ppm)	q_e (mg m⁻²)	C_e/q_e (m²L⁻¹)
49,9	25	0,534	0,297	1,798
100,1		13,536	0,519	26,062
149,8		30,812	0,715	43,039
200,2		46,664	0,921	50,666
249,9		81,484	1,012	80,475
300,3		116,126	1,104	105,119
350,0		158,427	1,150	137,659
399,7		199,035	1,207	164,876
450,1		243,206	1,242	195,804
499,8		292,542	1,246	234,713
49,9	35	0,000	0,300	0,000
100,1		3,294	0,580	5,672
149,8		11,398	0,832	13,691
200,2		31,525	1,011	31,151
249,9		45,417	1,229	36,946
300,3		65,810	1,407	46,771
350,0		107,131	1,459	73,422
399,7		150,055	1,501	99,935
450,1		193,069	1,543	125,093
499,8		239,109	1,567	152,543
49,9	45	0,000	0,300	0,000
100,1		0,801	0,595	1,344
149,8		6,233	0,863	7,218
200,2		17,892	1,093	16,363
249,9		30,545	1,318	23,164
300,3		53,521	1,480	36,140
350,0		88,786	1,569	56,574
399,7		121,558	1,672	72,668
450,1		167,866	1,694	99,045
499,8		215,599	1,708	126,172
49,9	55	0,000	0,300	0,000
100,1		0,000	0,600	0,000
149,8		0,000	0,901	0,000
200,2		3,740	1,178	3,172
249,9		14,693	1,413	10,392
300,3		37,669	1,576	23,899
350,0		68,749	1,689	40,685
399,7		103,124	1,783	57,819
450,1		147,295	1,818	80,999
499,8		195,740	1,828	107,072



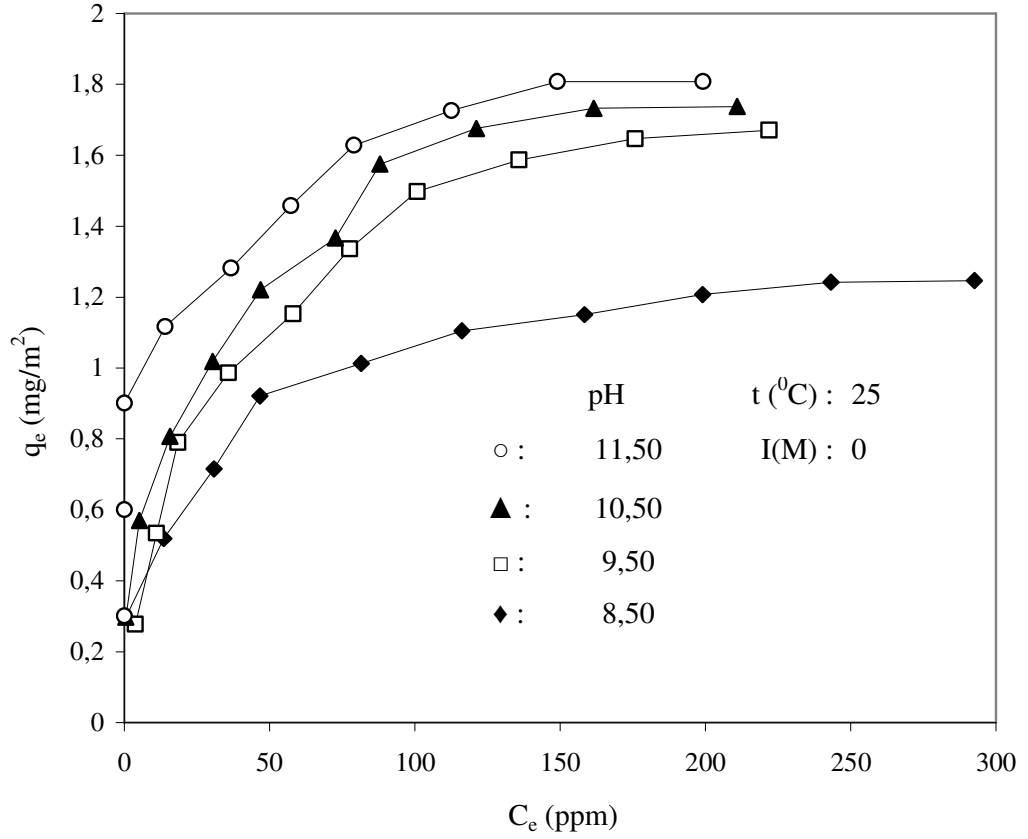
Şekil 3.1 Kaolinit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.1.1.2 pH'nın Etkisi

Kaolinit yüzeyine sulu çözeltilerden PVI'nin adsorpsiyonu 25°C ve pH 8,50-11,50 aralığında değişen çeşitli başlangıç PVI konsantrasyonlarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.2'de verilerek Şekil 3.2'de grafik edildi. Şekil 3.2'den görüldüğü gibi çözeltilerin artan başlangıç pH değerleri ile kaolinit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.2 Kaolinit yüzeyinde PVI'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol L⁻¹, t:25°C)

C ₀ (ppm)	pH	C _e (ppm)	q _e (mg m ⁻²)	C _e /q _e (m ² L ⁻¹)
49,9	8,50	0,534	0,297	1,798
100,1		13,536	0,519	26,062
149,8		30,812	0,715	43,039
200,2		46,664	0,921	50,666
249,9		81,484	1,012	80,475
300,3		116,126	1,104	105,119
350,0		158,427	1,150	137,659
399,7		199,035	1,207	164,876
450,1		243,206	1,242	195,804
499,8		292,542	1,246	234,713
49,9	9,50	3,829	0,277	13,806
100,1		11,042	0,534	20,665
149,8		18,434	0,790	23,325
200,2		35,799	0,986	36,296
249,9		58,063	1,153	50,345
300,3		77,566	1,336	58,039
350,0		100,720	1,497	67,251
399,7		135,807	1,587	85,566
450,1		175,792	1,647	106,720
499,8		221,922	1,670	132,825
49,9	10,50	0,534	0,297	1,798
100,1		5,165	0,569	9,066
149,8		15,673	0,806	19,424
200,2		30,367	1,018	29,802
249,9		46,842	1,220	38,372
300,3		72,579	1,366	53,116
350,0		87,896	1,574	55,817
399,7		121,113	1,675	72,286
450,1		161,633	1,732	93,304
499,8		210,879	1,737	121,394
49,9	11,50	0,000	0,300	0,000
100,1		0,000	0,600	0,000
149,8		0,000	0,901	0,000
200,2		14,070	1,116	12,598
249,9		36,690	1,281	28,625
300,3		57,350	1,457	39,337
350,0		78,990	1,628	48,513
399,7		112,564	1,726	65,185
450,1		149,076	1,807	82,464
499,8		199,124	1,807	110,148



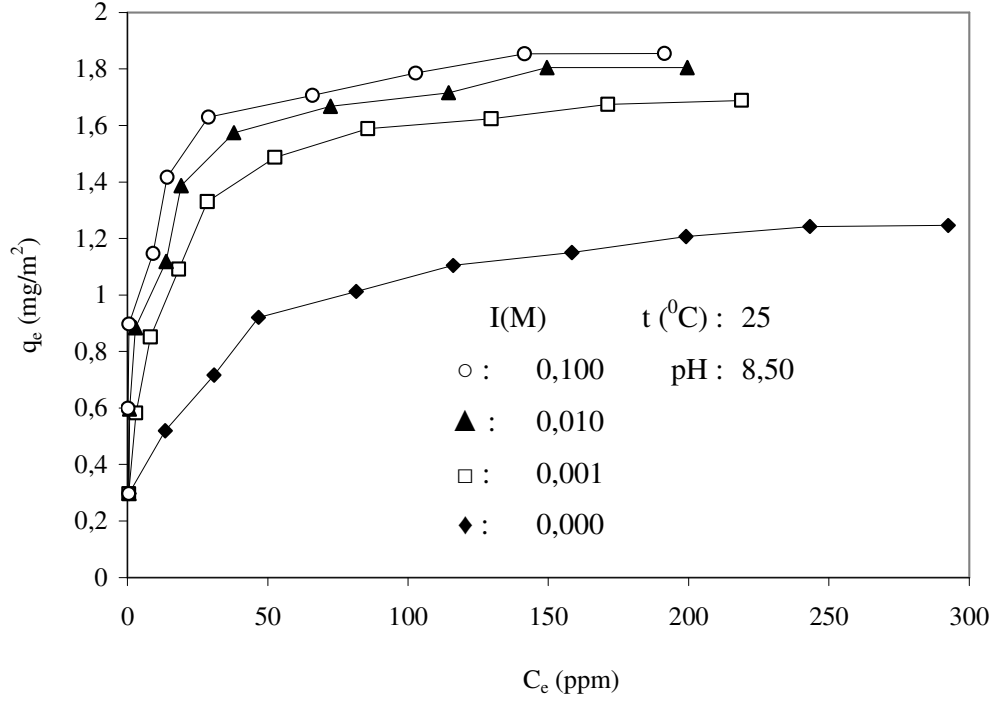
Şekil 3.2 Kaolinit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.1.1.3 İyon Şiddetinin Etkisi

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

Tablo 3.3 Kaolinit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:8,50, t:25°C)

C_0 (ppm)	$[I]$ (mol L ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mg m ⁻²)	C_e/q_e (m ² L ⁻¹)
49,98	0,000	0,534	0,297	1,798
100,1		13,536	0,519	26,062
149,8		30,812	0,715	43,039
200,2		46,664	0,921	50,666
249,9		81,484	1,012	80,475
300,3		116,126	1,104	105,119
350		158,427	1,150	137,659
399,7		199,035	1,207	164,876
450,1		243,206	1,242	195,804
499,8		292,542	1,246	234,713
49,98		0,001	0,445	0,297
100,1	3,027		0,582	5,197
149,8	8,192		0,851	9,617
200,2	18,256		1,091	16,722
249,9	28,497		1,330	21,410
300,3	52,541		1,486	35,338
350	85,669		1,588	53,944
399,7	129,662		1,624	79,837
450,1	171,250		1,674	102,268
499,8	218,894		1,688	129,602
49,98	0,010		0,534	0,297
100,1		0,801	0,595	1,344
149,8		2,849	0,883	3,223
200,2		13,803	1,118	12,341
249,9		19,146	1,387	13,802
300,3		37,937	1,574	24,093
350		72,400	1,667	43,409
399,7		114,434	1,715	66,702
450,1		149,521	1,805	82,832
499,8		199,57	1,805	110,558
49,98		0,100	0,445	0,297
100,1	0,222		0,599	0,371
149,8	0,561		0,897	0,624
200,2	9,172		1,146	8,001
249,9	14,159		1,417	9,991
300,3	28,853		1,629	17,710
350	65,989		1,706	38,672
399,7	102,768		1,785	57,550
450,1	141,506		1,853	76,355
499,8	191,377		1,854	103,204



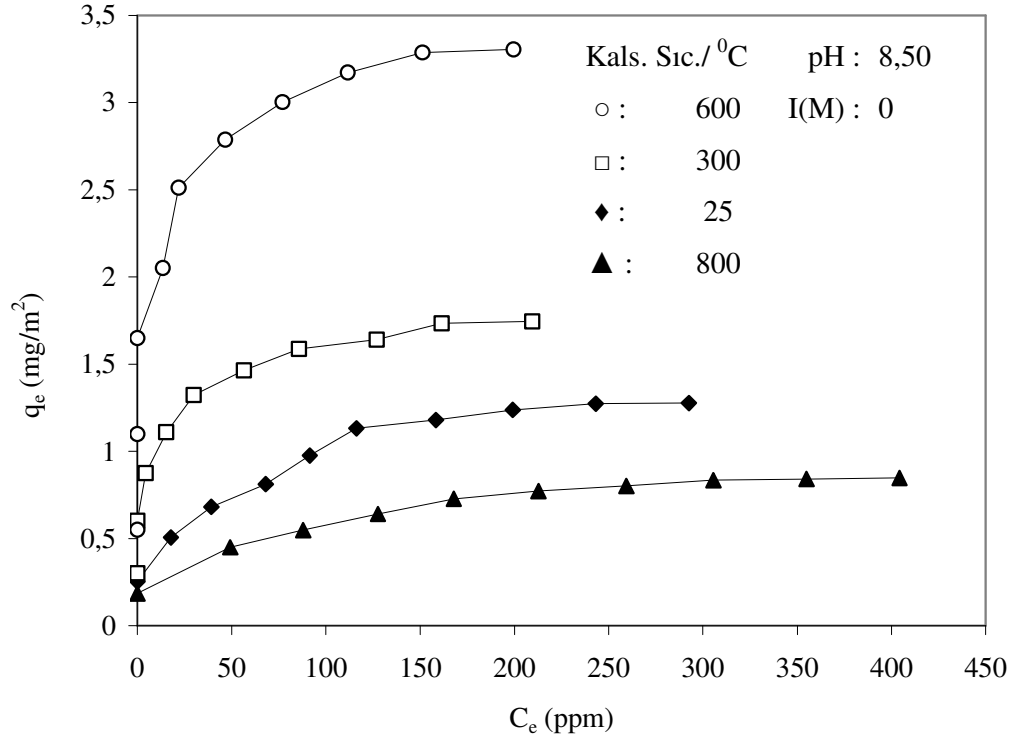
Şekil 3.3 Kaolinit yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.1.1.4 Kalsinasyonun Etkisi

Kaolinit yüzeyine sulu çözeltilerden PVİ'nin adsorpsiyonuna kalsinasyonun etkisi doğal pH'da, 25°C ve 300, 600 ve 800°C kalsinasyon sıcaklıklarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.4'de verilerek Şekil 3.4'de grafik edildi. 600°C'de kalsine edilmiş kaolinit örneği kullanıldığında PVİ adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.4 Kaolinit yüzeyinde PVI adsorpsiyonunun kalsinasyon ile değişimine ait deneysel veriler (pH:8,50, I:0)

C_0 (ppm)	$t_{\text{kalsinasyon}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	C_e (ppm)	q_e (mg m^{-2})	C_e/q_e (m^2L^{-1})
49,9	25	0,008	0,252	0,035
100,1		17,810	0,505	35,21
149,8		39,183	0,681	57,454
200,2		68,037	0,812	83,780
249,9		91,369	0,976	93,558
300,3		116,126	1,131	102,592
350		158,427	1,179	134,350
399,7		199,035	1,236	160,913
450,1		243,206	1,272	191,097
499,8		292,542	1,277	229,071
49,9		300	0,000	0,300
100,1	0,000		0,600	0,000
149,8	4,363		0,874	4,987
200,2	15,406		1,108	13,893
249,9	29,922		1,322	22,627
300,3	56,460		1,463	38,584
350	85,848		1,587	54,093
399,7	126,901		1,640	77,347
450,1	161,454		1,733	93,144
499,8	209,454		1,745	119,983
49,9	600		0,000	0,549
100,1		0,000	1,099	0,000
149,8		0,000	1,649	0,000
200,2		13,536	2,050	6,600
249,9		21,818	2,510	8,690
300,3		46,664	2,787	16,743
350		77,031	3,002	25,652
399,7		111,673	3,171	35,210
450,1		151,213	3,286	46,010
499,8		199,57	3,305	60,381
49,9		800	0,000	0,186
100,1	49,157		0,450	109,226
149,8	87,985		0,548	160,307
200,2	127,614		0,640	199,225
249,9	167,866		0,727	230,792
300,3	212,749		0,772	275,403
350	259,325		0,802	323,080
399,7	305,633		0,835	365,942
450,1	354,880		0,841	421,628
499,8	404,216		0,848	476,661



Şekil 3.4 Kaolinit yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonuna kalsinasyon sıcaklığının etkisi

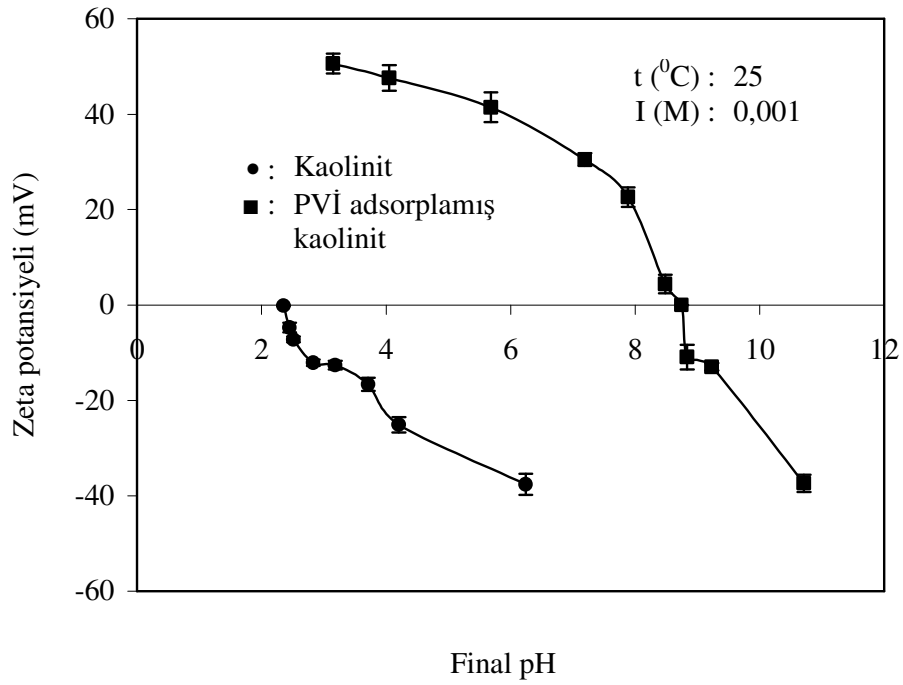
3.1.2 Elektrokinetik Özellikler

3.1.2.1 PVİ Adsorplanmış Kaolinit'in Zeta Potansiyeli Üzerine pH'nın Etkisi

Kaolinit pH 2,35'de bir izoelektrik (pH_{IEP}) noktaya sahiptir ve pH 2,35-10,50 aralığında negatif bir zeta potansiyel değeri gösterir. pH 8,5 ve üzerinde kaolinit daha negatif yüklüdür. Bu pH bölgesinde polimer yük içermez. PVİ adsorplanmış kaolinitin izoelektrik noktası ise \sim pH 8,5 civarındadır. Kaolinit ve PVİ adsorplanmış kaolinitin zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.5'te verilerek Şekil 3.5'de grafik edilmiştir.

Tablo 3.5 Kaolinit ve PVİ adsorplamış kaolinitin zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

[PVI] (mol L ⁻¹)	pH	Zeta potansiyel (mV)
3,57x10 ⁻⁶	3,14	50,62
	4,05	47,59
	5,68	41,45
	7,19	30,49
	7,88	22,63
	8,48	4,40
	8,74	0,00
	8,83	-10,88
	9,22	-12,95
	10,71	-37,35
0	2,35	-0,12
	2,45	-4,70
	2,51	-7,22
	2,83	-12,08
	3,18	-12,60
	3,71	-16,60
	4,20	-25,08
	6,24	-37,61



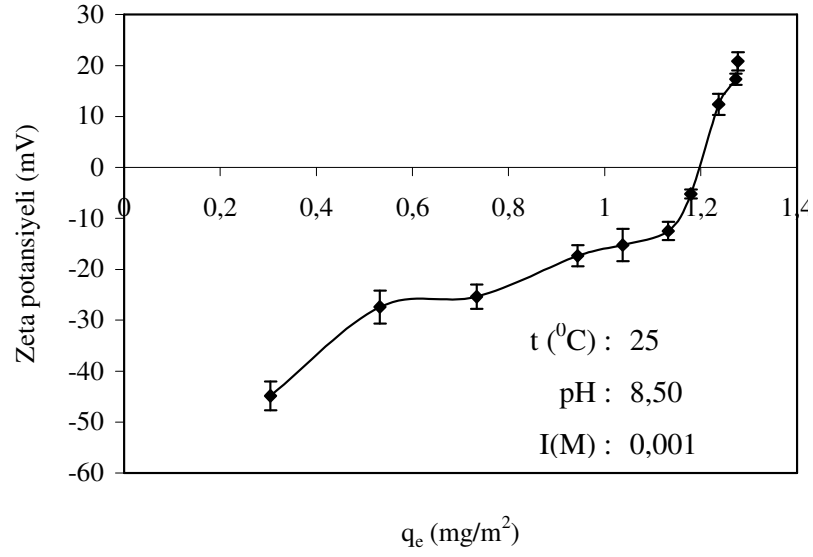
Şekil 3.5 Kaolinit ve PVİ adsorplamış kaolinitin zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

3.1.2.2 PVİ Yüklü Kaolinitin Zeta Potansiyeli

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

Tablo 3.6 Farklı q_e değerlerinde PVİ adsorplanmış kaolinitin zeta potansiyelindeki değişim.

[NaCl] (mol L ⁻¹)	pH	t (°C)	q_e (mg m ⁻²)	Zeta potansiyel (mV)
0,001	8,50	25	0,3045	-44,82
			0,5322	-27,40
			0,7335	-25,36
			0,9437	-17,34
			1,0375	-15,24
			1,1319	-12,46
			1,1792	-5,22
			1,2369	12,37
			1,2727	17,31
			1,2771	20,80



Şekil 3.6 pH 8,50'de adsorplanmış PVI konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi

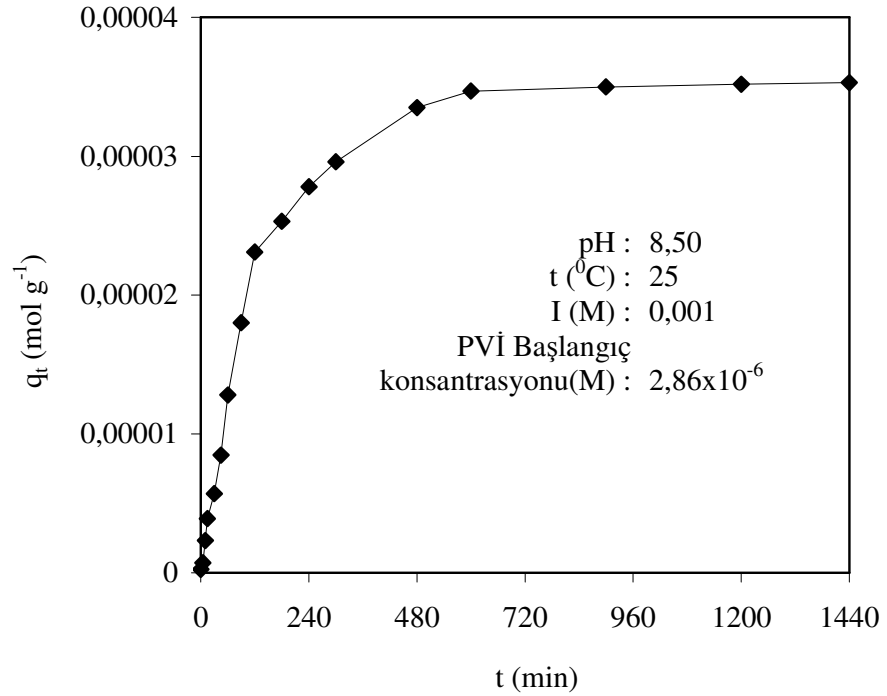
3.1.3 PVI'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

3.1.3.1 PVI'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonunda Zamanın Etkisi

Genleşmiş perlit yüzeyine PVI adsorpsiyonu, PVI'nin 25°C'de, doğal pH'da (pH ~ 8,50), $2,86 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ PVI başlangıç konsantrasyonunda ve 0,001M NaCl içeren sulu çözeltisinde gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3.7'de verilerek Şekil 3.11'de grafik edildi. Şekil 3.7'e göre PVI'nin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonu için dengeye gelme süresinin 10 saat olduğu görüldü.

Tablo 3.7 PVI'nin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

$t_{\text{dak.}}$	$q_t \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0	$2,37 \times 10^{-7}$
5	$7,14 \times 10^{-7}$
10	$2,31 \times 10^{-6}$
15	$3,89 \times 10^{-6}$
30	$5,69 \times 10^{-6}$
45	$8,48 \times 10^{-6}$
60	$1,28 \times 10^{-5}$
90	$1,80 \times 10^{-5}$
120	$2,31 \times 10^{-5}$
180	$2,53 \times 10^{-5}$
240	$2,78 \times 10^{-5}$
300	$2,96 \times 10^{-5}$
480	$3,35 \times 10^{-5}$
600	$3,47 \times 10^{-5}$
900	$3,50 \times 10^{-5}$
1200	$3,52 \times 10^{-5}$
1440	$3,53 \times 10^{-5}$



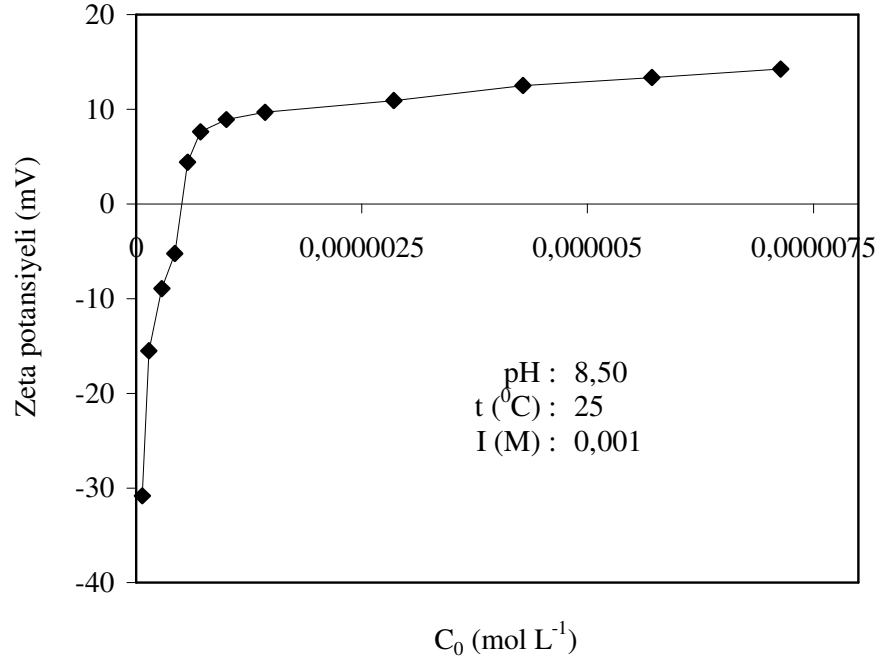
Şekil 3.7 PVI'nin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

3.1.3.2 Genleşmiş Perlit Üzerine PVİ Adsorpsiyonu ve Adsorplanan Parçacıkların Zeta Potansiyel Değerleri

Genleşmiş perlitin 25°C ve doğal pH'da (pH 8,50) 0,001M NaCl içeren PVİ'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin zeta potansiyeli değerleri ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.8'de verilerek Şekil 3.8'de grafik edildi. Aynı şartlarda elde edilen adsorpsiyon değerleri ise Tablo 3.9'da verilerek Şekil 3.9'da grafik edildi. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da, PVİ'nin artan başlangıç konsantrasyonuyla genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, PVİ konsantrasyonuyla zeta potansiyeli değerlerinin azaldığı ve PVİ çözeltisinin $5,50 \times 10^{-7}$ M'da bir sıfır yük noktasına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 3.8 Genleşmiş perlitin farklı PVİ başlangıç konsantrasyonlarındaki zeta potansiyel değişimi

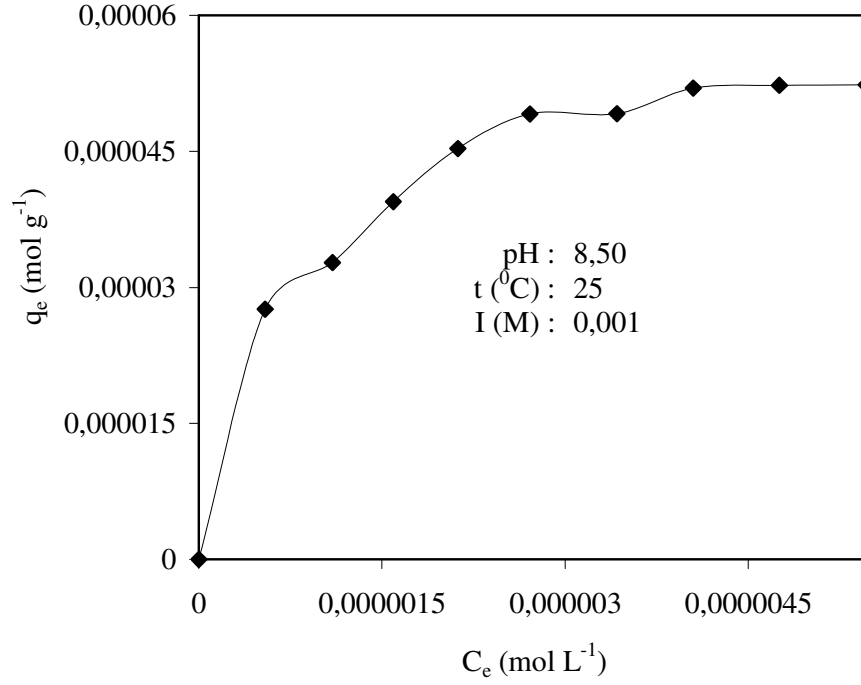
C_0 (mol L ⁻¹)	Zeta potansiyel(mV)
$7,14 \times 10^{-8}$	-30,82
$1,43 \times 10^{-7}$	-15,49
$2,86 \times 10^{-7}$	-8,95
$4,28 \times 10^{-7}$	-5,24
$5,71 \times 10^{-7}$	4,42
$7,14 \times 10^{-7}$	7,63
$1,00 \times 10^{-6}$	8,93
$1,43 \times 10^{-6}$	9,69
$2,86 \times 10^{-6}$	10,91
$4,28 \times 10^{-6}$	12,51
$5,71 \times 10^{-6}$	13,37
$7,14 \times 10^{-6}$	14,26



Şekil 3.8 Genleşmiş perlitin farklı PVİ başlangıç konsantrasyonlarındaki zeta potansiyel değişimi

Tablo 3.9 Genleşmiş perlit üzerine PVİ adsorpsiyonu

C _e (mol/L)	q _e (mol/g)
0	0
5,45x10 ⁻⁷	2,760 x10 ⁻⁵
1,09x10 ⁻⁶	3,274 x10 ⁻⁵
1,59 x10 ⁻⁶	3,947x10 ⁻⁵
2,12 x10 ⁻⁶	4,532x10 ⁻⁵
2,71 x10 ⁻⁶	4,914 x10 ⁻⁵
3,43 x10 ⁻⁶	4,915 x10 ⁻⁵
4,05 x10 ⁻⁶	5,198 x10 ⁻⁵
4,75 x10 ⁻⁶	5,227 x10 ⁻⁵
5,47 x10 ⁻⁶	5,235 x10 ⁻⁵



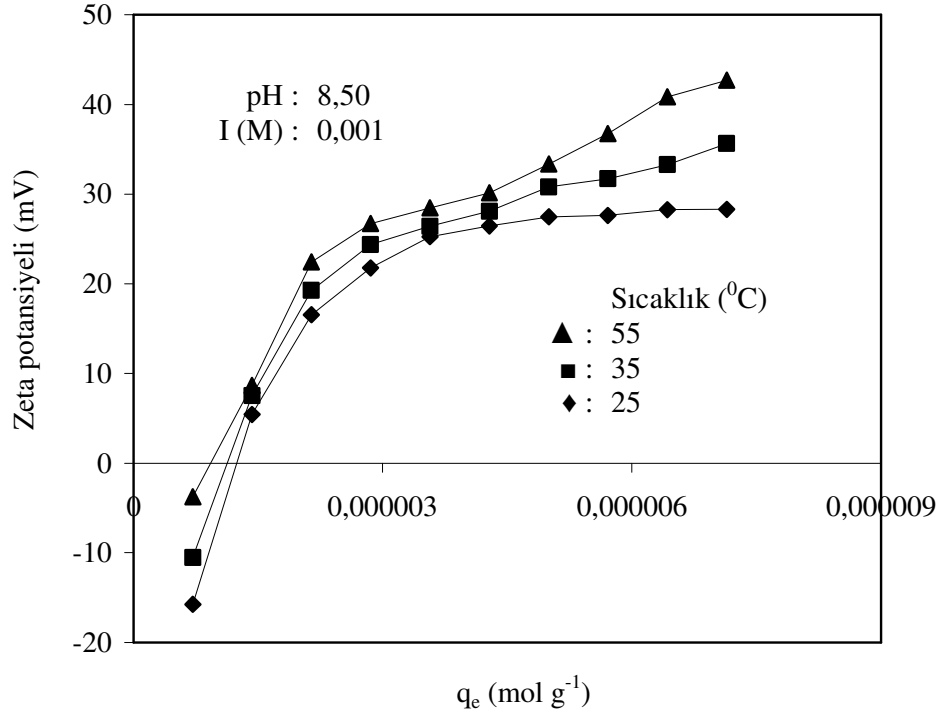
Şekil 3.9 Genleşmiş perlit üzerine PVİ adsorpsiyonu

3.1.3.3 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline Sıcaklığın Etkisi

Zeta potansiyel değerleri üzerine sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon izotermi, genleşmiş perlit için 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarında bir seri izoterm gerçekleştirilmesiyle çalışıldı. Sonuçlar Tablo 3.10 ve Tablo 3.11’de verilerek Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de grafik edildi. Şekil 3.10 ve 3.11 göstermiştir ki, PVİ’nin adsorpsiyonu için genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi ve zeta potansiyeli sıcaklığın artmasıyla artar.

Tablo 3.10 PVI adsorplamış genleşmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi

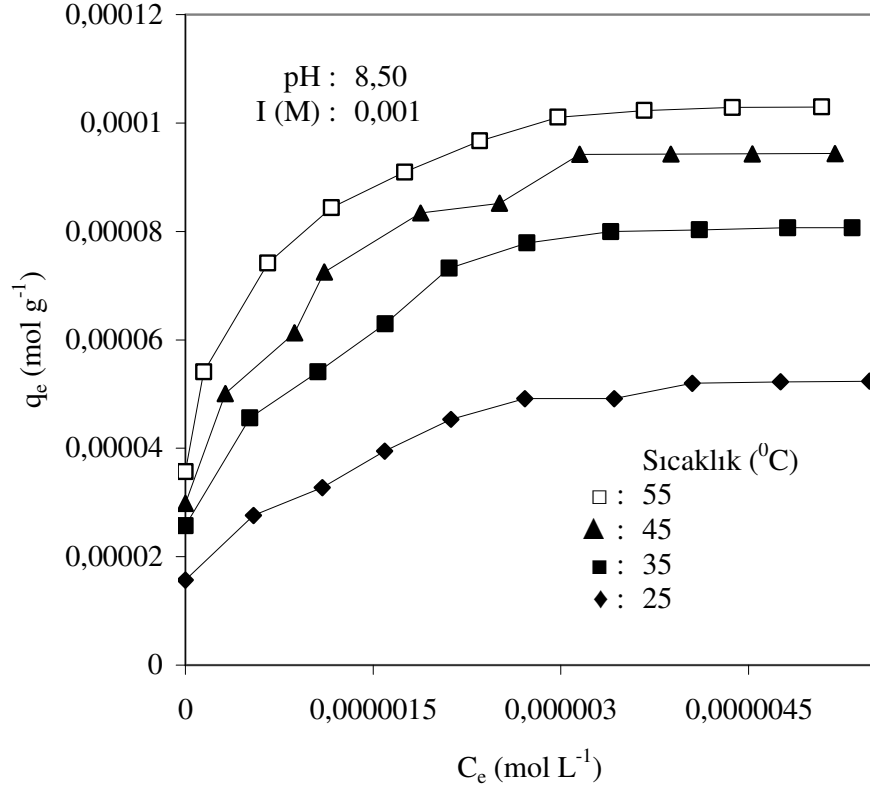
pH	I(M)	T(°)	C ₀ (mol/L)	Zeta potansiyel(mV)
8,50	0,001	25	7,14x10 ⁻⁷	-15,739
			1,43x10 ⁻⁶	5,411
			2,14 x10 ⁻⁶	16,55
			2,86 x10 ⁻⁶	21,776
			3,57 x10 ⁻⁶	25,233
			4,29 x10 ⁻⁶	26,462
			5 x10 ⁻⁶	27,472
			5,71 x10 ⁻⁶	27,624
			6,43 x10 ⁻⁶	28,249
		7,14 x10 ⁻⁶	28,313	
		35	7,14x10 ⁻⁷	-10,514
			1,43 x10 ⁻⁶	7,524
			2,14 x10 ⁻⁶	19,252
			2,86 x10 ⁻⁶	24,382
			3,57 x10 ⁻⁶	26,432
			4,29 x10 ⁻⁶	28,091
			5 x10 ⁻⁶	30,824
			5,71 x10 ⁻⁶	31,701
			6,43 x10 ⁻⁶	33,272
		7,14 x10 ⁻⁶	35,632	
		55	7,14x10 ⁻⁷	-3,751
			1,43 x10 ⁻⁶	8,67
			2,14 x10 ⁻⁶	22,424
			2,86 x10 ⁻⁶	26,709
			3,57 x10 ⁻⁶	28,473
			4,29 x10 ⁻⁶	30,155
			5 x10 ⁻⁶	33,346
5,71 x10 ⁻⁶	36,737			
6,43 x10 ⁻⁶	40,856			
7,14 x10 ⁻⁶	42,687			



Şekil 3.10 PVI adsorplamış genişmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi

Tablo 3.11 Genleşmiş perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

pH	I (M)	t (°C)	C _e (mol L ⁻¹)	q _e (mol g ⁻¹)
8,50	0,001	25	0	1,57 x10 ⁻⁵
			5,445x10 ⁻⁷	2,760x10 ⁻⁵
			1,094x10 ⁻⁶	3,274 x10 ⁻⁵
			1,592 x10 ⁻⁶	3,947 x10 ⁻⁵
			2,120 x10 ⁻⁶	4,532 x10 ⁻⁵
			2,712 x10 ⁻⁶	4,914 x10 ⁻⁵
			3,426 x10 ⁻⁶	4,915 x10 ⁻⁵
			4,049 x10 ⁻⁶	5,198 x10 ⁻⁵
			4,754 x10 ⁻⁶	5,227 x10 ⁻⁵
			5,466 x10 ⁻⁶	5,235x10 ⁻⁵
		35	0	0,0000257
			5,152 x10 ⁻⁷	4,563x10 ⁻⁵
			1,059 x10 ⁻⁶	5,411 x10 ⁻⁵
			1,596x10 ⁻⁶	6,296 x10 ⁻⁵
			2,106x10 ⁻⁶	7,321 x10 ⁻⁵
			2,727 x10 ⁻⁶	7,787 x10 ⁻⁵
			3,399 x10 ⁻⁶	7,998x10 ⁻⁵
			4,106 x10 ⁻⁶	8,031x10 ⁻⁵
			4,812 x10 ⁻⁶	8,071 x10 ⁻⁵
			5,330 x10 ⁻⁶	8,071 x10 ⁻⁵
45	0	2,98 x10 ⁻⁵		
	5,152 x10 ⁻⁷	5,01 x10 ⁻⁵		
	1,059 x10 ⁻⁶	6,13 x10 ⁻⁵		
	1,596 x10 ⁻⁶	7,25 x10 ⁻⁵		
	2,106 x10 ⁻⁶	8,34 x10 ⁻⁵		
	2,727x10 ⁻⁶	8,52 x10 ⁻⁵		
	3,399x10 ⁻⁶	9,42 x10 ⁻⁵		
	4,107x10 ⁻⁶	9,43 x10 ⁻⁵		
	4,812 x10 ⁻⁶	9,44 x10 ⁻⁵		
	5,330 x10 ⁻⁶	1,13 x10 ⁻⁴		
55	0	3,57 x10 ⁻⁵		
	1,463 x10 ⁻⁷	5,41 x10 ⁻⁵		
	6,590x10 ⁻⁷	7,42 x10 ⁻⁵		
	1,168 x10 ⁻⁶	8,44 x10 ⁻⁵		
	1,752 x10 ⁻⁶	9,1 x10 ⁻⁵		
	2,351 x10 ⁻⁶	9,67 x10 ⁻⁵		
	2,977 x10 ⁻⁶	0,000101		
	3,667 x10 ⁻⁶	0,000102		
	4,370 x10 ⁻⁶	0,000103		
	5,082 x10 ⁻⁶	0,000103		



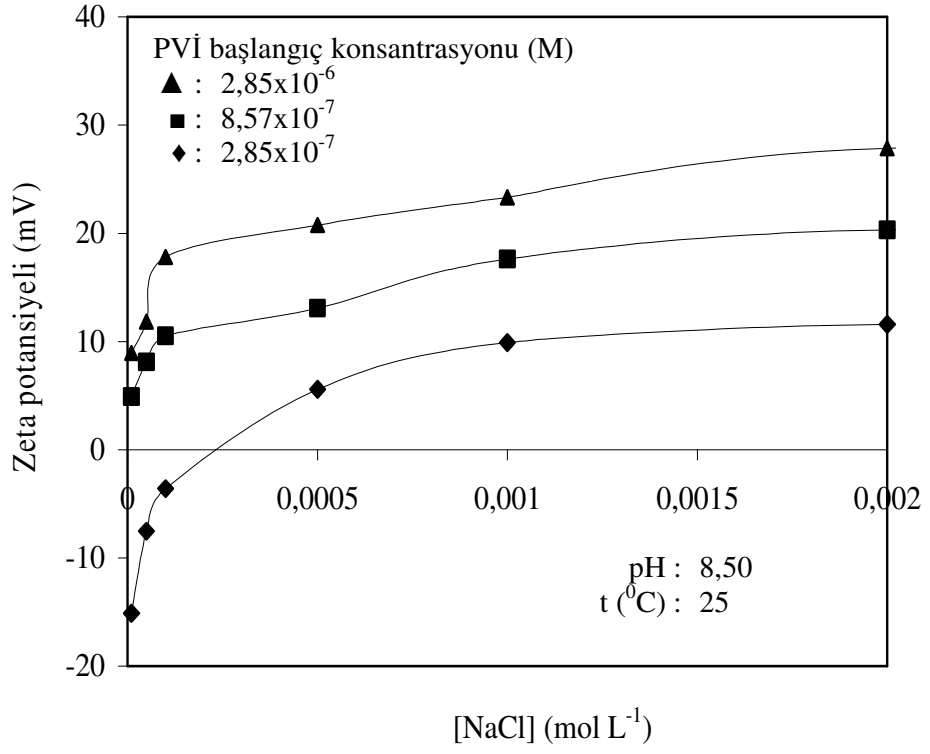
Şekil 3.11 Genleşmiş perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

3.1.3.4 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline NaCl Etkisi

25°C ve doğal pH'da (pH 8,50) farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki genleşmiş perlit süspansiyonlarının zeta potansiyeline NaCl'nin etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'de verilerek Şekil 3.12 ve 3.13'de grafik edildi. Şekil 3.12, 25°C ve doğal pH'da (pH 8,50) farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki genleşmiş perlit süspansiyonlarının zeta potansiyeline NaCl'nin etkisini göstermektedir. Şekil 3.13 ise, yukarıdaki şartlarla aynı şartlarda artan NaCl konsantrasyonu ile genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi değerlerini vermektedir. Artan NaCl konsantrasyonu ile birlikte genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmüştür.

Tablo 3.12 PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin zeta potansiyeline NaCl konsantrasyonunun etkisi

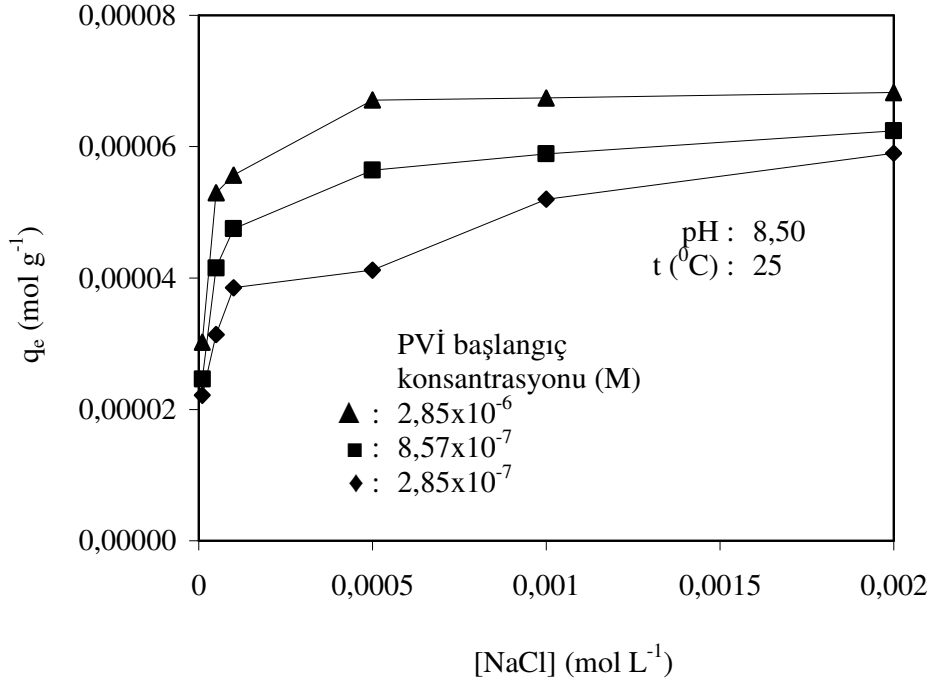
pH	T(°C)	PVI başlangıç konsantrasyonu(M)	[NaCl] (mol/L)	Zeta potansiyel (mV)
8,50	25	2,85x10 ⁻⁷	0,00001	-15,13
			0,00005	-7,52
			0,00010	-3,59
			0,00050	5,59
			0,00100	9,91
			0,00200	11,58
			0,01000	14,08
			0,05000	18,86
			0,10000	19,53
		2,57x10 ⁻⁷	0,00001	4,91
			0,00005	8,12
			0,00010	10,53
			0,00050	13,09
			0,00100	17,61
			0,00200	20,29
			0,01000	20,96
			0,05000	24,18
			0,10000	24,20
		2,85x10 ⁻⁶	0,00001	8,93
			0,00005	11,83
			0,00010	17,82
			0,00050	20,75
			0,00100	23,32
			0,00200	27,88
			0,01000	31,57
			0,05000	33,19
			0,10000	33,20



Şekil 3.12 PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi

Tablo 3.13 PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi

pH	t (°C)	PVI başlangıç konsantrasyonu (M)	[NaCl] (mol L ⁻¹)	q _e (mol g ⁻¹)
8,50	25	2,85x10 ⁻⁷	0,00001	2,21 x10 ⁻⁵
			0,00005	3,14 x10 ⁻⁵
			0,00010	3,85 x10 ⁻⁵
			0,00050	4,12 x10 ⁻⁵
			0,00100	5,20 x10 ⁻⁵
			0,00200	5,90 x10 ⁻⁵
		8,57x10 ⁻⁷	0,000010	2,46 x10 ⁻⁵
			0,000050	4,15 x10 ⁻⁵
			0,000100	4,75 x10 ⁻⁵
			0,000500	5,64 x10 ⁻⁵
			0,001000	5,89 x10 ⁻⁵
			0,002000	6,24 x10 ⁻⁵
		2,85x10 ⁻⁶	0,00001	3,02 x10 ⁻⁵
			0,00005	5,30 x10 ⁻⁵
			0,00010	5,57 x10 ⁻⁵
			0,00050	6,71 x10 ⁻⁵
			0,00100	6,74 x10 ⁻⁵
			0,00200	6,82 x10 ⁻⁵



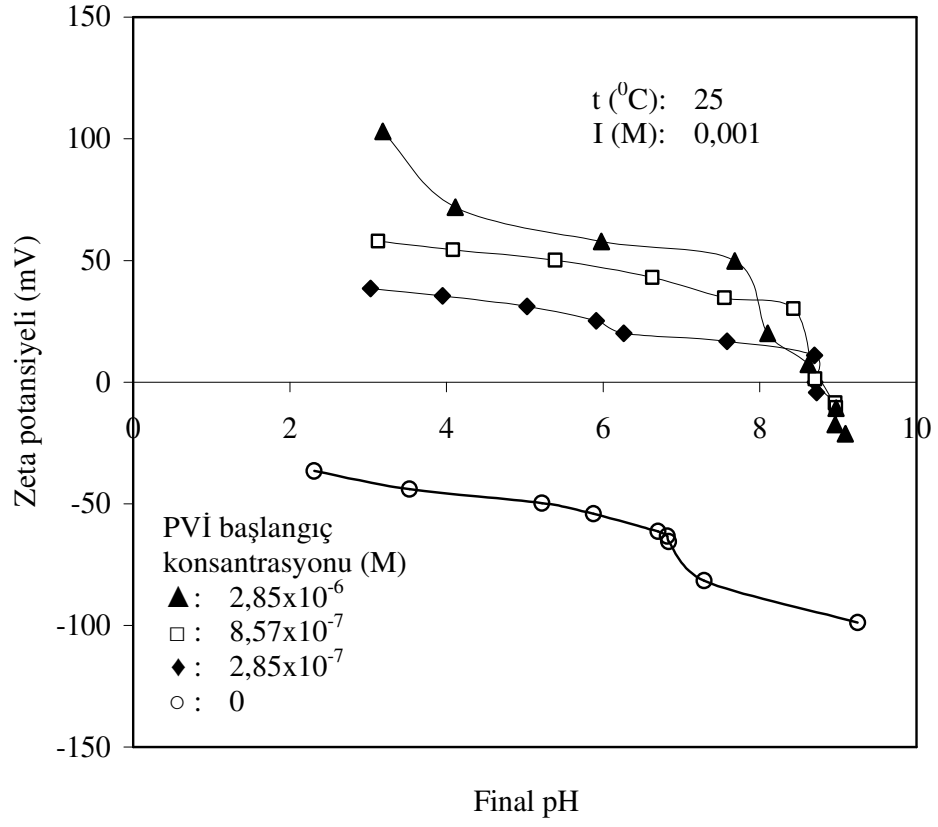
Şekil 3.13 PVİ'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi

3.1.3.5 PVİ Adsorplamış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline pH'nın Etkisi

25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki genişmiş perlit süspansiyonlarının zeta potansiyeline pH'nın etkisi incelendi. İyon şiddetini sabit tutabilmek için ortama 0,001M NaCl eklendi. Sonuçlar Tablo 3.14 ve Tablo 3.15'de verilerek Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'de grafik edildi. Şekil 3.14'den görüldüğü gibi, artan pH ile birlikte genişmiş perlitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Genleşmiş perlitin p_H_{IEP}'si olmamasına rağmen PVİ adsorplamış genişmiş perlit örnekleri pH 8,7 civarında bir p_H_{IEP}'ye sahiptir.

Tablo 3.14 PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine pH etkisi

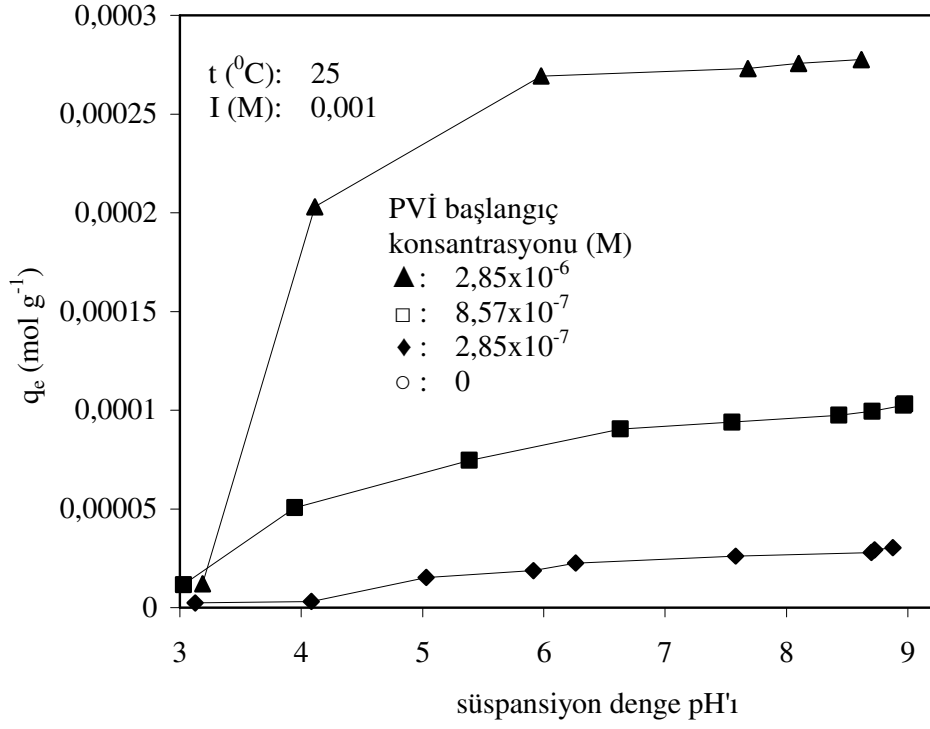
T(°C)	[NaCl] (mol/L)	PVI başlangıç konsantrasyonu(M)	pH	Zeta potansiyel (mV)
25	0,001	$2,85 \times 10^{-7}$	3	38,43
			4	35,42
			5	31,12
			6	25,16
			7	20,13
			8	16,77
			9	10,99
			10	0,00
			11	-4,23
			$8,57 \times 10^{-7}$	3
		4		54,37
		5		50,04
		6		42,93
		7		34,65
		8		30,22
		9		1,34
		10		-8,59
		11		-10,51
		$2,85 \times 10^{-6}$		3
			4	71,89
			5	57,81
			6	49,84
			7	20,02
			8	7,32
			9	-10,73
			10	-17,46
			11	-21,22



Şekil 3.14 PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlitin zeta potansiyeli üzerine pH etkisi

Tablo 3.15 PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi

t (°C)	[NaCl] (mol/L)	PVI başlangıç konsantrasyonu(M)	pH	q _e (mol g ⁻¹)
25	0,001	2,85x10 ⁻⁷	3,12	2,31 x10 ⁻⁶
			4,08	3,11 x10 ⁻⁶
			5,03	1,52 x10 ⁻⁵
			5,91	1,87 x10 ⁻⁵
			6,26	2,25 x10 ⁻⁵
			7,58	2,60 x10 ⁻⁵
			8,69	2,79 x10 ⁻⁵
			8,72	2,92 x10 ⁻⁵
			8,87	3,03 x10 ⁻⁵
		8,57x10 ⁻⁷	3,03	1,16 x10 ⁻⁵
			3,94	5,05 x10 ⁻⁵
			5,38	7,45 x10 ⁻⁵
			6,6	9,04 x10 ⁻⁵
			7,551	9,39 x10 ⁻⁵
			8,43	9,74 x10 ⁻⁵
			8,70	9,93 x10 ⁻⁵
			8,96	0,000103
			8,97	0,000103
		2,85x10 ⁻⁶	3,18	1,20 x10 ⁻⁵
			4,11	1,20 x10 ⁻⁵
			5,97	1,20 x10 ⁻⁵
			7,68	1,20 x10 ⁻⁵
			8,10	1,20 x10 ⁻⁵
			8,61	1,20 x10 ⁻⁵
			8,84	1,20 x10 ⁻⁵
			8,96	1,20 x10 ⁻⁵
			9,09	0,000279



Şekil 3.15 PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında genişmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1 PVI'nin Kaolinit ve Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

4.1.1 PVI'nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, iyon şiddeti ve kalsinasyonun etkileri incelendi ve aşağıdaki sonuçlar bulundu.

4.1.1.1 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı değişimi, adsorpsiyon işlemi için entalpi değişimi hakkında bilgi vermektedir. Bu amaçla, PVI'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 55°C'lerde izoterm serilerinin elde edilmesiyle incelendi ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 3.1'de grafik edildi. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi PVI'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyonu sıcaklığın artması ile artmaktadır. Bu sonuç farklı çözeltilerden pek çok organik maddenin adsorpsiyonu için de geçerlidir. Bu durumun nedenleri şöyle açıklanabilir [19]:

Su-polimer ve polimer-polimer etkileşimleri sıcaklıktan önemli derecede etkilenmektedir. Bu duruma, polimer-su moleküllerindeki H-bağı etkileşimlerinin bozulması ve polimerin moleküler konformasyonunun değişiminin sebep olduğu düşünülebilir. Polimer zincirlerinin düşük sıcaklık aralığında (25-55°C), H-bağları vasıtasıyla oluşan kuvvetli su-polimer etkileşimi sebebiyle daha fazla yayıldığı düşünülebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda su-polimer H-bağlarının bozulmasıyla polimer-polimer etkileşimi daha uygun hale gelir ve bu da daha fazla yumaklaşmanın oluşmasına veya konformasyonun küçülmesine sebep olur.

Sonuç olarak artan sıcaklık ile polimer molekülleri ortaya çıkar ve yumaklar açılır ve bunun sonucunda yüzey ile etkileşime giren aktif bölgelerin sayısı artar.

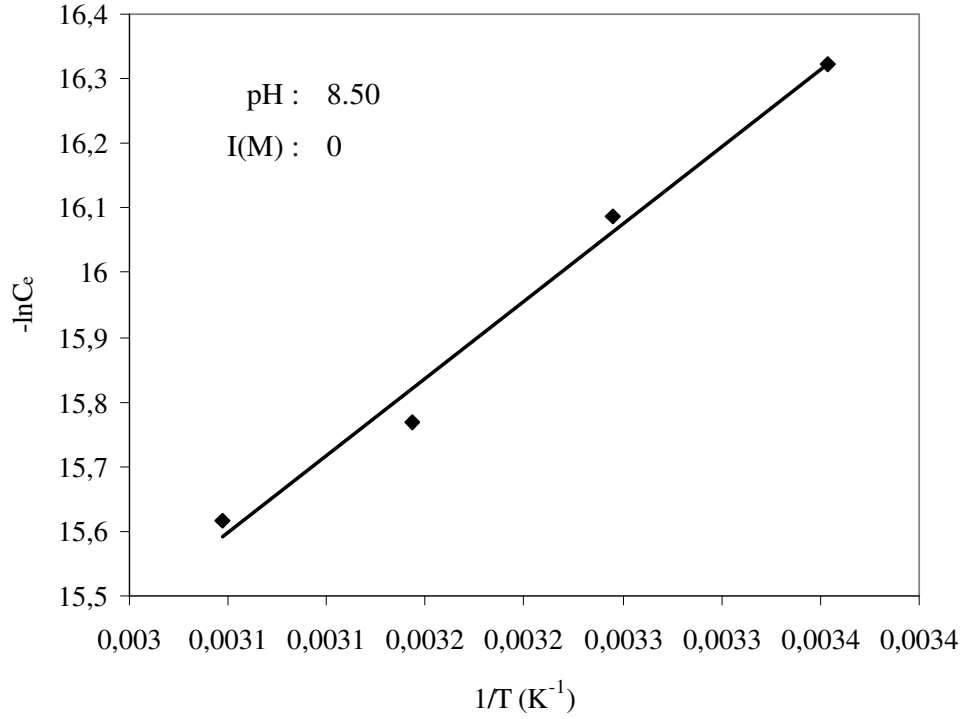
Ayrıca yüksek sıcaklıklarda polimerin artan hareketliliği sebebiyle arayüze ulaşan zincirlerin sayısı da artmaktadır [41].

Tablo 3.7’de verilen R_L değerleri de artan sıcaklıkla adsorpsiyon işleminin daha elverişli hale geldiğini göstermektedir [42].

Farklı sıcaklıklarda verilen izoterm verileri Langmuir eşitliğine uymaktadır. K 'nın sıcaklığa bağlılığı adsorpsiyonun izosterik entalpisini (ΔH^0) belirlemek için kullanılabilir. Belirli bir yüzey kaplanma kesrinde entalpi ($\theta=q_e/q_m$) aşağıdaki eşitlikle verilmektedir [19]:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln C_e}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (4.1)$$

$-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği düz bir doğru vermelidir. Şekil 4.1 tipik bir izoster gösterir ve hemen hemen lineer bir ilişki ortaya koyar. Şekil 4.1’deki doğrunun eğiminden hesaplanan ΔH^0 , $19,9 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1 Kaolinit yüzeyine PVİ adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

Adsorpsiyon işleminin entropi değişimi (ΔS^0), Şekil 4.1'deki doğrunun kayım noktasından, Gibbs enerjisi (ΔG^0) ise aşağıdaki eşitlikten bulunabilir:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.2)$$

ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri 25°C'de sırasıyla $-0,735 \text{ kJmol}^{-1}$ ve $69,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Negatif ΔG^0 değeri PVİ adsorpsiyonunun kendiliğinden olan bir işlem olduğunu gösterir. Yüzeylerdeki veya polar olmayan çözünen maddelerin çevresindeki suyun tekrar düzenlenmesi veya tekrar yönelmesi entropi için elverişsizdir. Böylece var olan su yapısı bozulur ve çevredeki su molekülleri yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olur. Kaolinit yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonunun bir sonucu olarak PVİ molekülleri çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS^0 'nin pozitif değeri adsorpsiyon süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir [43,44].

4.1.1.2 Kalsinasyonun Etkisi

Kaolinit yüzeyine sulu çözeltilerden PVI'nin adsorpsiyonuna kalsinasyonun etkisi 25, 300, 600 ve 800°C'lerde incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.4'de verilerek Şekil 3.4'de grafik edildi.

Kaolinitin termal davranışı pek çok çalışmanın konusunu oluşturmaktadır [45,46]. Kaolinitin yapısında ısıtma işlemi süresince şu değişimler meydana gelmektedir [19,46]:

- (i) $T < 100^{\circ}\text{C}$: Yüzey üzerinde ve gözenek içindeki adsorbe edilmiş suyun düşük sıcaklıkta kaybı,
- (ii) $T \sim 100-400^{\circ}\text{C}$: Oktahedral tabakada tekrar düzenlenmenin bir sonucu olarak yüzeyin hidroksitlerindeki ön dehidrasyon sebebi ile kütle kaybı,
- (iii) $T \sim 400-600^{\circ}\text{C}$: kaolinitin dehidroksilasyonu ve metakaolin oluşumu,
- (iv) $T \sim 500-900^{\circ}\text{C}$: İki basamakta alunitin bozunması,
- (v) $T \sim 1000^{\circ}\text{C}$: müllit oluşumu.

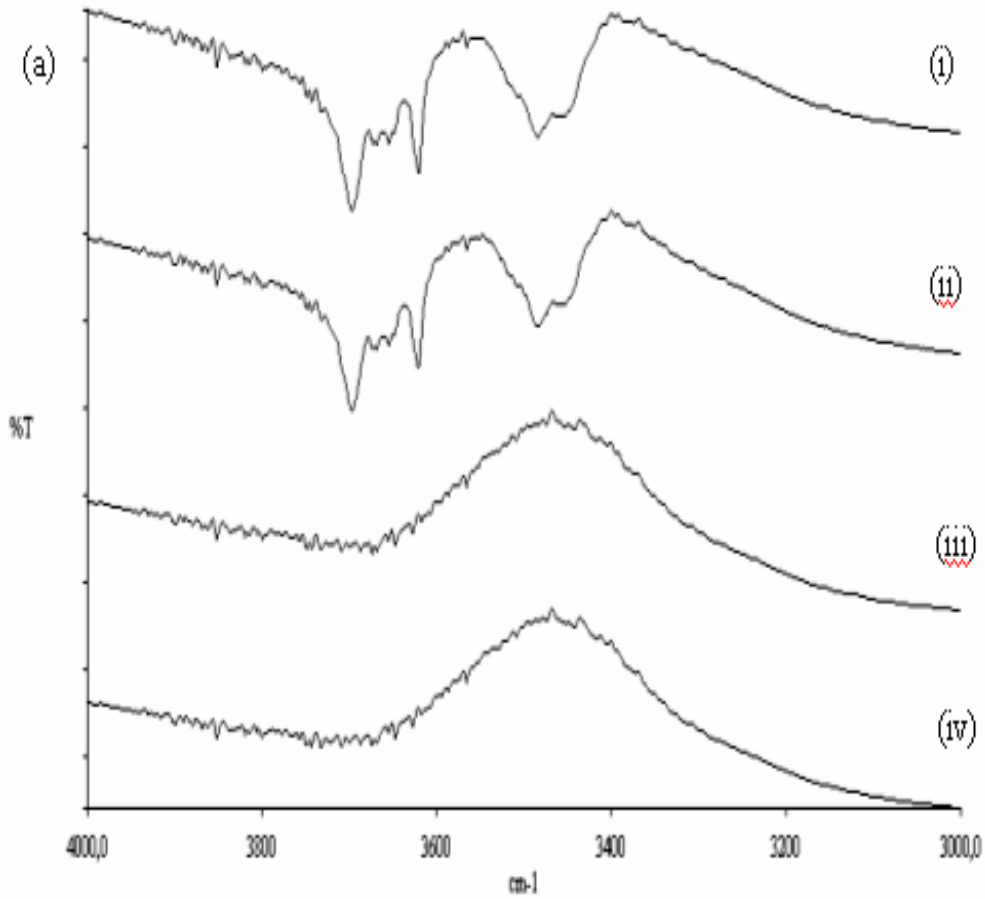
Şekil 4.2'deki FTIR spektrumlarından da görüldüğü gibi 600°C'deki kalsinasyon sıcaklığından sonra, kaolinitin yapısı değişmektedir. Kalsinasyona bağlı olarak kaolinitin spesifik yüzey alanları Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'den görüldüğü gibi kaolinitin spesifik yüzey alanı 600°C kalsinasyon sıcaklığına kadar artmış ve kalsinasyon sıcaklığının daha fazla artırılması spesifik yüzey alanında azalmaya sebep olmuştur. Spesifik yüzey alanındaki azalma örneğin ısıtılması sebebiyle yapının katlanması ve mikro gözeneklerin pek çoğunun ortadan kalkmasının bir sonucudur [45,47].

Tablo 4.1 Kalsine edilmiş kaolinitin yüzey alanları

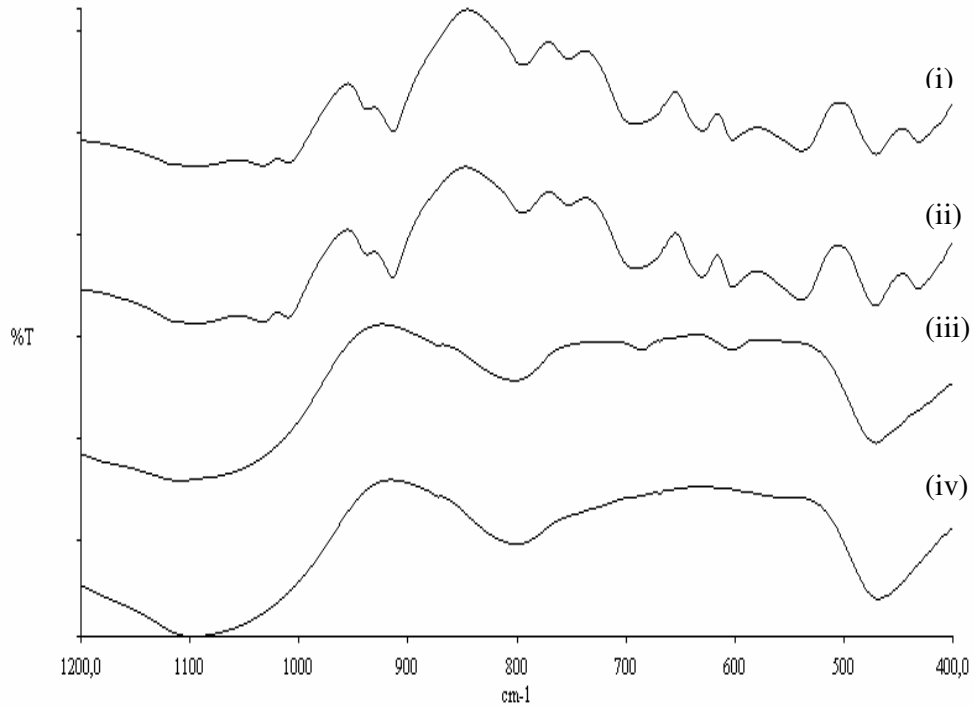
Sıcaklık(°C)	Yüzey alanı (m ² g ⁻¹)
25	20,30 ^a
350	20,80 ^a
600	22,72 ^a
900	14,11 ^b

a kaynak [46]

b kaynak [47]



Şekil 4.2 (a) Doğal ve kalsine edilmiş kaolinitin 4000-3000 cm⁻¹'deki FTIR spektrumu ((i) 25°C (ii) 300°C (iii) 600°C ve (iv) 800°C)



Şekil 4.2(b) Doğal ve kalsine edilmiş kaolinitin 1200-400 cm^{-1} 'deki FTIR spektrumu ((i) 25°C (ii) 300°C (iii) 600°C ve (iv) 800°C)

Şekil 3.4 doğal ve kalsine edilmiş kaolinit örnekleri yüzeyinde PVİ'nin adsorpsiyonunu göstermektedir. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi kaolinit yüzeyine adsorplanan PVİ miktarının 600°C kalsinasyon sıcaklığına kadar arttığı daha sonra ise kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azaldığı bulunmuştur. 600°C'deki kalsinasyon sıcaklığından sonra yüzey alanındaki azalmanın bir sonucu olarak adsorbe olan PVİ miktarı azalmaktadır. Aynı zamanda Şekil 4.2 (a)'dan görüldüğü gibi kaolinitin 600°C'den sonra yüzey hidroksil gruplarındaki azalmada adsorplanan PVİ miktarını etkileyebilmektedir.

4.1.1.3 pH'nın Etkisi

pH, oksit yüzeylerine PVİ adsorpsiyonu için önemli bir faktördür [34]. Hidroksilli metal oksitler özellikle, Fe, Al ve Mn içerenler, bu işlem için sıklıkla kullanılırlar. Çalışmada kaolinit yüzeyine PVİ'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisini inceleyebilmek için 8,50 ile 11,50 arasında değişen çeşitli başlangıç çözelti pH

değerleri kullanıldı (Şekil 3.2). Şekil 3.2'den görüldüğü gibi artan pH ile kaolinit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Kaolinit pH 2,35'de bir pH_{IEP} 'ye, pH 2,35-11,50 aralığında ise negatif zeta potansiyeli değerlerine sahiptir (Şekil 3.5). Adsorpsiyon, adsorplanan H^+/OH^- miktarı tarafından belirlenebilen, oksitin elektrokinetik davranışına direkt bağlıdır. Şekil 3.2'den görüldüğü gibi pH 8,50 ve üzerinde adsorpsiyon artmıştır ve bu pH'larda polimer yüksüzdür. Düşük iyon şiddeti ve yüksek pH'larda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara göre, PVI ve kaolinit arasında spesifik (elektrostatik olmayan) bir etkileşim olduğu söylenebilir. Bu etkileşim muhtemel olarak H-bağlarıdır [33,48]. pH 8,50'de adsorpsiyon, adsorbe edilen polimer ve yeni gelen moleküller arasındaki elektrostatik itme etkileri (kinetik bariyer) sebebiyle düşüktür.

4.1.1.4 İyon Şiddeti Etkisi

Bu çalışmada kaolinitin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi NaCl tuzu kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.3'de grafik edilmiştir. Şekil 3.3'den, 0,001, 0,01, 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasite değerleri (q_m) sırasıyla 1,74, 1,84 ve 1,88 mg/m^2 olarak bulunmuştur.

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

İlk etki yüzeyin adsorpsiyon kapasitesi için daha baskın görünmektedir. Ortama eklenen daha fazla tuz polimer birimleri ve moleküller arasındaki itme etkisi azaltır. Ayrıca adsorbe edilen moleküller ile yeni gelen moleküller arasındaki elektrostatik bariyeri de azaltır. Bunun sonucu olarak yüzeyin polimer ile kaplanması kolaylaşır [34].

4.1.1.5 PVİ Adsorbe Edilmiş Kaolinitin Zeta Potansiyeli

Şekil 3.6, pH 8,50'de, adsorplanmış PVİ konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelindeki değişimi gösterir. Zeta potansiyeli, çalışılan pH değerleri için adsorplanan PVİ'nin artmasıyla artmaktadır. Kaolinit, pH 8,50'de negatif yüklü bir yüzeye sahiptir. Kaolinit yüzeyi üzerine tutunan PVİ moleküllerinin zayıfça pozitif yüklü olduğu pH 8,50'de zeta potansiyeli pozitif olmaktadır. Benzer gözlemler silika yüzeyine PVİ adsorpsiyonu için literatürde verilmiştir [31,32].

4.1.1.5 Desorpsiyon deneyleri

Tablo 4.2'de PVİ'nin kaolinit yüzeyinden desorpsiyonuna ait sonuçlar verilmektedir. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi PVİ'nin desorpsiyonu oldukça azdır ($\leq 5\%$). Adsorpsiyon prosesinin yüksek derecede dönüşümsüz olması elektrostatik etkileşimlerin bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. Elektrostatik etkileşimlerin yanında, PVİ'nin aromatik kısmı veya PVİ'nin azot atomu üzerindeki elektron çiftleri ve kaolinit yüzeyinin hidroksil grupları arasında H-bağları da oluşabilir. Bu durum Kaowaguchi ve Ghiotto tarafından da literatürde verilmiştir [48,49].

Tablo 4.2 Kaolinit yüzeyinden PVİ'nin Desorpsiyonu

PVİ başlangıç konsantrasyonu (ppm)	t (°C)	pH	I (M)	Yüzeye	Yüzeyden	Yüzeyden
				adsorplanan PVİ (q_e) (mg/m ²)	desorbe olan PVİ (q_d) (mg/m ²)	desorbe olan PVİ (%)
249,9	25	8,50	0	1,038	0,053	5,07
249,9	25	9,50	0	1,182	0,028	2,37
249,9	25	10,50	0	1,252	0,046	3,68
249,9	25	11,50	0	1,313	0,061	4,59
249,9	25	8,50	0,001	1,362	0,041	3,04
249,9	25	8,50	0,01	1,421	0,056	3,97
249,9	25	8,50	0,1	1,451	0,045	3,06

4.1.2 PVI'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

4.1.2.1 PVI'nin Genleşmiş Perlit Yüzeyindeki Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

Genleşmiş perlit yüzeyine PVI adsorpsiyonu, 25°C'de, doğal pH'da (pH 8,50) ve 0,001M NaCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. PVI'nin başlangıç konsantrasyonu $2,86 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ ve katı konsantrasyonu 5 g L⁻¹'dir. PVI'nin genleşmiş perlit yüzeyindeki adsorpsiyonunun dengeye ulaşması için gerekli olan süre Şekil 3.7'den yaklaşık olarak 10 saat bulundu. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için bu sürenin uzun olması, PVI'nin büyük molekül ağırlığının bir sonucu olabilir.

4.1.2.2 Genleşmiş Perlit Yüzeyinde PVI'nin Adsorpsiyonu ve Adsorplanan Parçacıkların Zeta Potansiyeli

Şekil 3.8, genleşmiş perlitin 25°C ve doğal pH'da (pH 8,50) 0,001M NaCl içeren PVI'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki zeta potansiyelinin değişimini, Şekil 3.9 ise aynı şartlarda elde edilen adsorpsiyon grafiğini göstermektedir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi, çözelti içerisinde artan PVI'nin miktarıyla genleşmiş perlit yüzeyine adsorplanan miktar ve buna bağlı olarak genleşmiş perlitin zeta potansiyelinin değeri de artmış, $5,50 \times 10^{-7}$ M PVI çözeltisi içerisinde perlit sıfır yük noktasına sahip olmuştur. Genleşmiş perlitin negatif yüzeyleri pozitif yüklü PVI ile örtülür ve başlangıç durumlarından daha az negatif yüzey yüküne sahip olurlar. Sonuç olarak katı parçacıkların zeta potansiyeli azalır (daha az negatif) ve $5,50 \times 10^{-7}$ M PVI konsantrasyonundan daha büyük çözelti konsantrasyonlarında pozitiftir. Literatürde benzer gözlemler iyonik ve iyonik olmayan poliakrilamidin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyonunda verilmiştir [32,48,49].

4.1.2.3 PVİ Adsorblanmış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline Sıcaklığın Etkisi

Zeta potansiyeline sıcaklığın etkisi, genleşmiş perlit için 25, 35, 45 ve 55°C’de çalışılmıştır. Şekil 3.10 ve 3.11’de görüldüğü gibi, PVİ’nin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonu ve zeta potansiyeli artan sıcaklıkla artmaktadır. Genleşmiş perlit yüzeyine daha fazla PVİ tutunmasıyla zeta potansiyeli daha da pozitif olmaktadır (Şekil 3.8 ve Şekil 3.10). Bu sonuçlar aşağıdaki veriler yardımı ile açıklanabilir:

- 1.Adsorpsiyon işlemi endotermiktir ve entropik olarak yürütülür.
- 2.Sıcaklıkta meydana gelen artışla, gözenekler içine daha fazla PVİ molekülü adsorplanır.
- 3.Adsorplanan PVİ miktarı arttıkça taneciklerin zeta potansiyellerinin değeri de artmaktadır.

4.1.2.4 PVİ Adsorblanmış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline NaCl Etkisi

NaCl’nin bir uyarıcı olarak sık sık kullanılması sebebiyle PVİ adsorplamış genleşmiş perlit parçacıklarının zeta potansiyeli ve genleşmiş perlit yüzeyine PVİ’nin adsorpsiyon kapasitesine iyon şiddetinin (NaCl) etkisi incelenmeye başlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.12 ve 3.13’de gösterilmiştir. Şekil 3.12, 25°C ve doğal pH’da (pH 8,50) farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki genleşmiş perlit süspansiyonlarının zeta potansiyeli üzerine NaCl’nin etkisini gösterir. Şekil 3.13 ise, yukarıdaki şartlarla aynı şartlarda artan NaCl konsantrasyonu ile genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi değerlerini verir. Artan NaCl konsantrasyonu ile birlikte genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Şekil 3.12’ye tekrar bakılırsa, artan iyon şiddetinin, katı parçacıkların negatif zeta potansiyeli değerini azalttığını gösterir. Çözeltide NaCl’nin olması aşağıda belirtilen etkileri yapabilir: İlk olarak, artan tuz konsantrasyonu ile artan adsorpsiyonun neden olduğu yüklü grupların elektrostatik itme kuvvetini azaltabilir. İkinci olarak tuz protonasyonu kolaylaştırması ile polielektrolit moleküllerinin ayrışma derecesinin artmasına neden

olur [50, 51]. Zıt yükün artışıyla katı yüzeyine elektrostatik olarak serbest PVİ iyonların bağlanmasıyla adsorbe edilen miktar artar. Burada böyle bir durum söz konusudur. Bunlardan farklı olarak, polimer ile yüzey arasındaki elektrostatik çekimi tuz ilavesini hemen kabullenmesi nedeniyle azaltır.

Birinci ve ikinci etki yüzey adsorpsiyon kapasitesi üzerinde daha baskındır. Ayrıca daha fazla tuz, polimer segmentleri ile moleküller arasındaki itici etkileşimi azaltır. Tuz miktarının artışı adsorplanmış moleküller ile gelen moleküller arasındaki elektrostatik bariyeri azaltır. Böylece bu etki yüzeyin örtülmesini kolaylaştırır [34].

4.1.2.5 PVİ Adsorblanmış Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeline pH'nın Etkisi

Şekil 3.14, saf genleşmiş perlitin ve PVİ adsorbladıktan sonraki taneciklerin zeta potansiyeline pH'nın etkisini göstermektedir. Şekil 3.14'den görüldüğü gibi, genleşmiş perlit izoelektrik noktaya sahip değildir ve çalışılan tüm pH değerlerinde negatif bir zeta potansiyel değeri gösterir, fakat PVİ adsorbe edilen genleşmiş perlit örnekleri pH 8,7 civarında bir izoelektrik noktaya sahiptir. Bu durum aşağıdaki denklemle açıklanabilir [32,52]:



ve izoelektrik noktada,

$$[-\text{SOH}_2^+] = [-\text{SO}^-] \quad (4.5)$$

pH_{IEP} ayrıca bu noktada şunu gösterir ki, yüzeyde yük yoktur, bu da, toplam pozitif yükü toplam negatif yük dengede demektir (Denklemler 4.3 ve 4.4). Genleşmiş perlit örneklerinin yüzey yükünden sorumlu olan reaksiyon temelde Eşitlik 4.4'deki reaksiyondur.

Genleşmiş perlitin çalışılan bütün pH değerlerinde negatif yüklü olmasına rağmen farklı PVİ başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlit yüzeyine pozitif yüklü PVİ molekülleri adsorplandığında, bu PVİ adsorplamış genleşmiş perlit örnekleri farklı pH'lardaki zeta potansiyeli değerlerinde bir yük değişimi (negatiften pozitif) verir. Parçacık yüzeyine daha pozitif yüklü PVİ tutunduğunda zeta potansiyel daha pozitif olur. Sonuç olarak, farklı PVİ başlangıç konsantrasyonlarında PVİ adsorplamış genleşmiş perlit örnekleri pH 8,7 civarında bir izoelektrik noktaya sahip olurlar.

Sıvı faz pH'ı, adsorban üzerine polimer adsorpsiyonunda önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 3.14, genleşmiş perlitin PVİ adsorplamadan önceki ve PVİ adsorpladıktan sonraki denge pH'larıyla zeta potansiyellerinin değişimini gösterir. Şekil 3.15 ise, genleşmiş perlitin denge pH'ı ile PVİ'nin adsorplanan miktarlarının (q_e) değişimini gösterir. PVİ ile genleşmiş perlitin q_e değerlerine pH'nın etkisini çalışmak için, deneyler çeşitli pH değerlerindeki denge çözeltileri kullanılarak yapıldı. Çözelti pH'ları 3 ile 9 aralığında değişmektedir (Şekil 3.15). Bu şekildeki eğriler, artan pH ile birlikte genleşmiş perlitin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin arttığını açıkça göstermektedir. Süspansiyonun denge pH'ı yükselir ve PVİ moleküllerinin negatif yüklü genleşmiş perlit yüzeyine tutunması daha kolay olur. Adsorpsiyon, genellikle H^+/OH^- adsorpsiyon miktarı ile tayin edilen oksitin elektrokinetik davranışlarına doğrudan bağlıdır. Süspansiyonun denge pH'ı arttığında, PVİ moleküllerinin negatif yüklü genleşmiş perlit yüzeyine tutunması artan SO_4^{2-} gruplarından dolayı daha kolay olur (Denklem 4.4).

4.1.3 Termodinamik Parametreler

Şekil 3.15'den görülen farklı sıcaklıklardaki izoterm verileri Langmuir eşitliğine uymaktadır. Langmuir izoterm sabitleri kullanılarak Bölüm 4.1.1.1'de anlatıldığı şekilde ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri belirlenmiştir. $25^\circ C$ 'de ΔH^0 $14,10 \text{ kJmol}^{-1}$, ΔG^0 $-7,11 \text{ kJmol}^{-1}$ ve ΔS^0 $77,67 \text{ kJmol}^{-1}K^{-1}$ bulunmuştur. Negatif ΔG^0 değeri PVİ adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğunu gösterir. Yüzeylerdeki veya polar olmayan çözünen maddelerin çevresindeki suyun tekrar

düzenlenmesi veya tekrar yönelmesi entropi için elverişsizdir. Böylece var olan su yapısı bozulur ve çevredeki su molekülleri yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olur. Perlit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonunun bir sonucu olarak PVI molekülleri çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS^0 'nin pozitif değeri perlit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyonu süresince katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir [27,53].

4.1.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Bu çalışmada, adsorpsiyon işleminin kontrol mekanizmasının açıklanabilmesi için çeşitli kinetik modeller kullanılmıştır. Pek çok matematiksel model arasında Lagergren kinetik eşitliği olarak bilinen birinci mertebe reaksiyon hızı modeli hayli yaygın olarak kullanılır ve aşağıdaki eşitlik ile verilebilir [27,53]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.6)$$

Yalancı birinci mertebe modelinin lineer formu Lagergren tarafından tanımlanmıştır. Daha sonra, $t = 0$ 'da $q_t = 0$ ve $t = t'$ 'de $q_t = q_t$ sınır şartlarının uygulanmasıyla integrasyon işlemi yapılmıştır. Eşitlik 4.6'nın integre formu aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.7)$$

q_e ve q_t , dengede ve t zamanında adsorplanan PVI'nin miktarıdır (mol/gr). k_1 ise yalancı birinci mertebe reaksiyonun hız sabitidir (dakika⁻¹). PVI adsorpsiyonunun yarılanma süresi $t_{1/2}$, dengedeki PVI'nin yarısının oksit örneklerine adsorpsiyonu için gereken süredir. Bu süre sıklıkla adsorpsiyon hızının ölçülmesinde kullanılır ve aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (4.8)$$

k_1 ve $t_{1/2}$ değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Eğer adsorpsiyonun hızı ikinci mertebe bir mekanizmaya sahipse yalancı ikinci mertebe hız eşitliği aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.9)$$

ve

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4.10)$$

Eşitlikteki h değeri başlangıç adsorpsiyon hızını göstermektedir (molg^{-1} dakika $^{-1}$).

Yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik ve parçacıklararası difüzyon modeli adsorpsiyon verilerinin test edilmesi için kullanıldı. Belirlenen deneysel sonuçlar Tablo 4.3’de verilmiştir. k_1 değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ - t grafiğinden, k_2 değerleri, t/q_t - t grafiğinden ve kinetik değerleri ise q_t - $t_{1/2}$ grafiklerinden hesaplandı. Birinci mertebe kinetik model için korelasyon katsayısı (R^2) 0,99, ikinci mertebe kinetik model için ise 0,84’tür. Birinci mertebe kinetik model için korelasyon katsayısı 0,99’dan daha büyüktür. Bu da, genleşmiş perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyon işleminin birinci mertebeden olduğunu ve bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir. Ayrıca birinci ve ikinci mertebe kinetik denklemleri kullanılarak q_e değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4.3’de görüldüğü gibi deneysel q_e değerleri ile birinci mertebe kinetik model için çizilen lineer grafiklerden belirlenen hesaplanmış q_e değerleri uyumludur.

Tablo 4.3 Genleşmiş perlit yüzeyine PVI adsorpsiyonunun kinetik değerleri

Birinci mertebe kinetik eşitliği			$t_{1/2}$ (dakika)	İkinci mertebe kinetik eşitliği				Parçacıklararası difüzyon eşitliği	
$k_1 \times 10^3$ (dakika ⁻¹)	q_e (hesaplanan) mol g ⁻¹ x10 ⁵	R ²		$k_2 \times 10^{-2}$ g (mol dakika) ⁻¹	$h \times 10^6$ mol (g dakika) ⁻¹	q_e (hesaplanan) mol g ⁻¹ x10 ⁵	R ²	$k_{int} \times 10^6$ mol (g dakika ^{1/2}) ⁻¹	R ²
6,5	3,41	0,99	106,63	9,17	1,96	4,63	0,84	2,10	0,95

(deneysel koşullar: t :25⁰C, pH 8,50)

4.1.5 Parçacıklararası Difüzyon Eşitliği

Yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modelleri difüzyon mekanizmasıyla belirlenemez ve parçacıklararası difüzyon modeli ile kinetik sonuçlar analiz edilir.

Denge için fraksiyonel yaklaşım $(D/r^2)^{1/2}$ 'nin bir fonksiyonu olarak değişir; r , parçacık yarıçapı ve D , parçacık içinde çözünen maddenin difüzlenebilirliğidir. Parçacıklararası difüzyonun başlangıç hızı aşağıdaki gibi belirlenebilir [53],

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (4.11)$$

Parçacıklararası difüzyon hız parametresi (k_{int}), aşağıdaki gibi verilebilir,

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (4.12)$$

k_{int} , parçacıklararası difüzyonun hız sabitidir ($mg(gdk^{1/2})^{-1}$) ve Tablo 4.3'de verilmektedir.

Sonuç olarak, incelediğimiz katı yüzeyine polimer adsorpsiyonunun, literatürde verilen katı yüzeyine polimer adsorpsiyonunun üç basamaklı bir mekanizmayla oluştuğu gerçeğine uyduğu görülmüştür [54].

1. Yoğun fazdan ara faza polimer zincirlerinin difüzyonu
2. Başlangıç çıplak yüzey üzerine polimer moleküllerinin adsorpsiyonu
3. Yüzeye ulaşan yeni polimer zincirlerine yer açabilmek için yüzey tabakasında konformasyonel yeniden düzenlenme.

Üçüncü adım, yalnızca polimer adsorpsiyon kinetiklerinin kontrolünde önemli bir rol oynamakla kalmaz, aynı zamanda yüzeylerin yüzey özelliklerinin modifikasyonunda da rol oynar.

4.1.6 Adsorpsiyon İzotermi

PVİ-kaolinit ve PVİ-genleşmiş perlit adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verileri analiz etmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi seçildi.

4.1.6.1 Freundlich İzotermi

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'den görüldüğü gibi kaolinit ve perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyonu için hesaplanmış R^2 değerleri kaolinit için 0,78-0,99, perlit için ise 0,93-0,98 aralığında değişmektedir.

4.1.6.2 Langmuir İzotermi

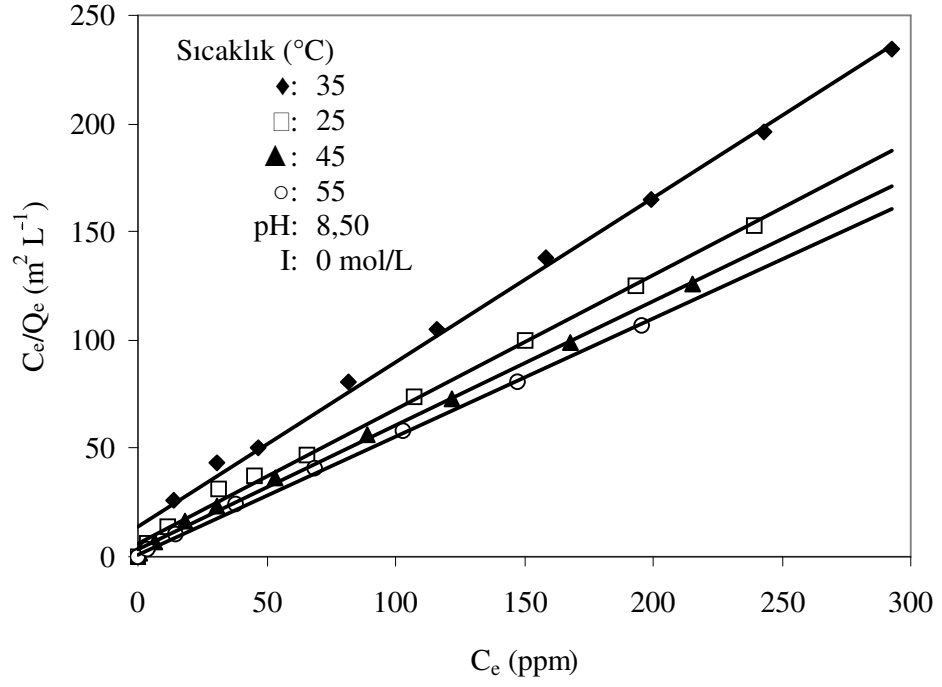
Adsorpsiyon izoterm verileri, deneysel adsorpsiyon sonuçlarının Eşitlik 1.11'de kullanılmasıyla elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmiştir. Veriler, en küçük kareler metodundan hesaplanmış ve ilgili korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) aynı tabloda verilmiştir. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'den görüldüğü gibi, R^2 değerlerinin çoğunun 0,99'dan daha yüksek olması nedeniyle Langmuir İzotermi'nin, adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Şekil 3.1-3.4'deki verilerin Langmuir izotermine ait Eşitlik 1.11'de kullanılmasıyla elde edilen doğrular Şekil 4.3-4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.4 Kaolinit yüzeyine PVİ adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

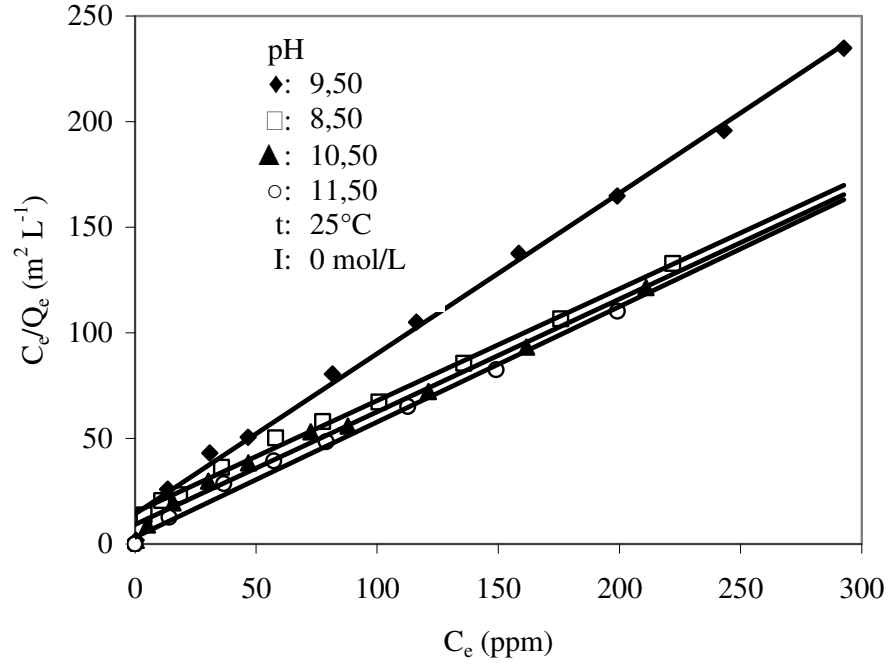
Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich izotermi			Birimsiz parametre R_L
				Q_m (mol g ⁻¹) x10 ⁷	$K \times 10^{-6}$ (L mol ⁻¹)	r	n	$K_{FX} 10^5$	r	
Doğal	25	0	8,50	3,91	3,74	0,9954	4,09	0,80	0,9723	0,956-0,038
Doğal	25	0,001	8,50	5,17	9,24	0,9991	3,53	2,15	0,9580	0,942-0,032
Doğal	25	0,01	8,50	5,46	13,62	0,9987	3,85	1,75	0,8883	0,877-0,019
Doğal	25	0,1	8,50	5,57	20,79	0,9990	4,75	0,93	0,7878	0,887-0,018
Doğal	25	0	9,50	5,44	2,44	0,9966	2,28	14,97	0,9605	0,878-0,094
Doğal	25	0	10,50	5,56	4,07	0,9891	3,18	3,05	0,9924	0,967-0,069
Doğal	25	0	11,50	5,62	11,54	0,9925	4,96	0,73	0,9685	0,934-0,037
Doğal	35	0	8,50	4,79	7,17	0,9965	4,62	0,75	0,9831	0,949-0,040
Doğal	45	0	8,50	5,19	11,12	0,9976	13,79	0,16	0,9649	0,931-0,033
Doğal	55	0	8,50	5,45	29,52	0,9988	10,74	0,23	0,9674	0,811-0,012
300	25	0	8,50	5,24	11,78	0,9964	5,45	0,55	0,9873	0,999-0,034
600	25	0	8,50	10,82	16,38	0,9970	5,96	0,95	0,9396	0,929-0,022
800	25	0	8,50	1,84	1,97	0,9924	3,45	0,59	0,9815	0,995-0,013

Tablo 4.5 Genleşmiş perlit yüzeyine PVİ adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

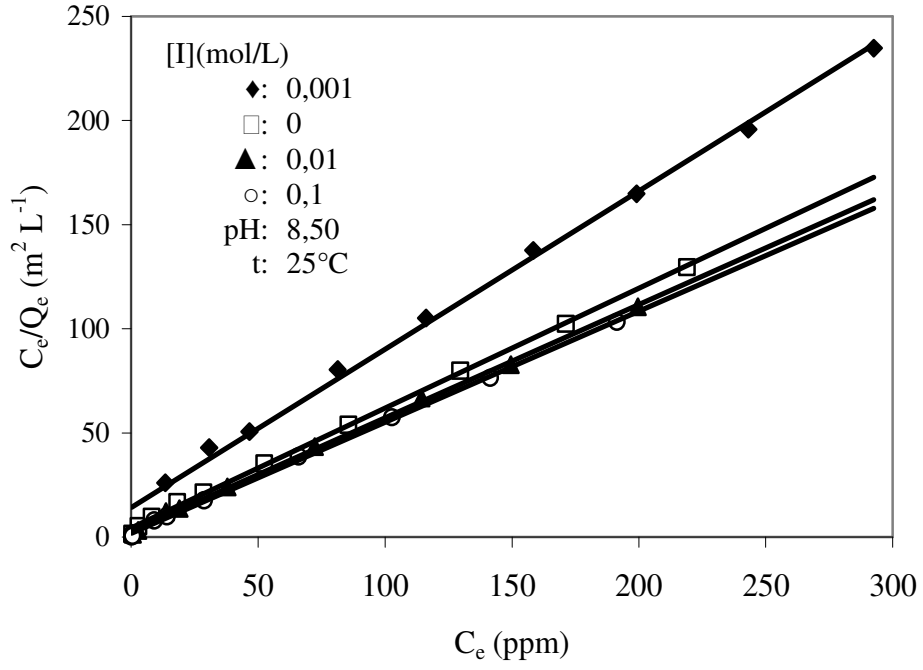
Adsorpsiyon Sıcaklığı (⁰ C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
			$q_m \times 10^5$ (mol g ⁻¹)	$K \times 10^{-6}$ (L mol ⁻¹)	R ²	R _L	n	$K_F \times 10^3$	R ²
25	0,001	8,50	5,67	2,07	0,9863	0,99-0,08	3,34	2,10	0,9518
35	0,001	8,50	8,67	2,68	0,9906	0,99-0,06	3,80	2,11	0,9377
45	0,001	8,50	10,02	3,11	0,9930	0,99-0,10	4,16	1,94	0,9559
55	0,001	8,50	10,64	5,22	0,9972	0,99-0,03	5,29	1,08	0,9804



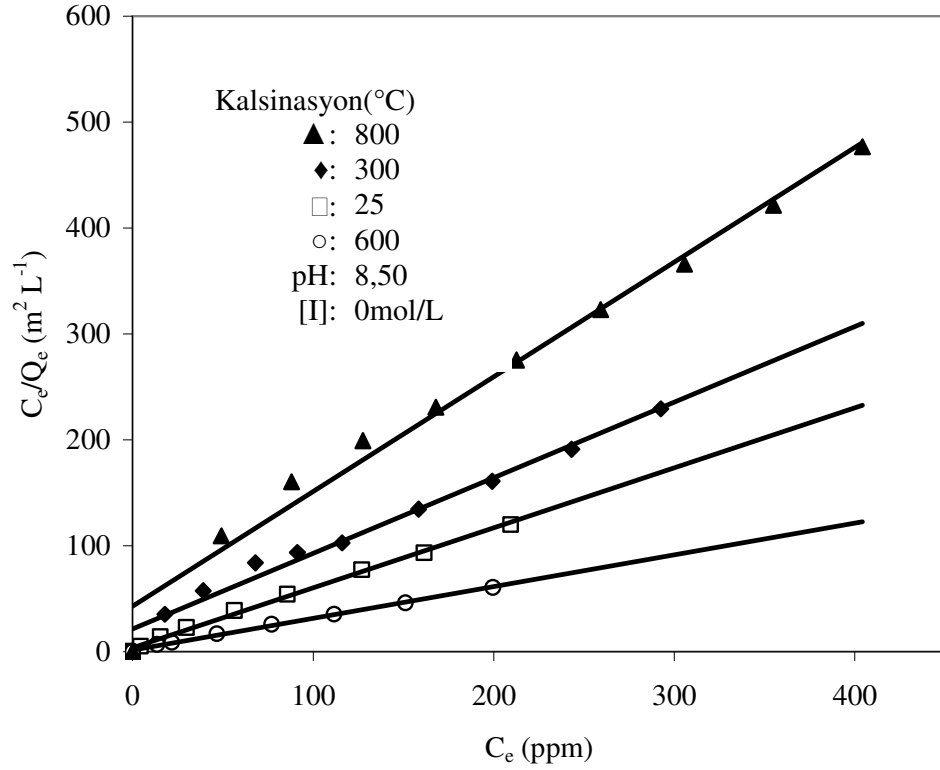
Şekil 4.3 Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.4 Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.5 Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermini



Şekil 4.6 Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermini

4.1.7 Sonuçlar

Bu alışmada;

1. Kaolinit zerine adsorplanan PVİ miktarının 600°C'ye kadar arttığını ve daha sonra artan kalsinasyon sıcaklığıyla PVİ'nin adsorplanan miktarının azaldığını,
2. Dşuk pH'larda kaolinitle PVİ'nin etkileşiminin azaldığını ve bunun bir sonucu olarak adsorpsiyon kapasitesinin de azaldığını,
3. Adsorpsiyon işleminin sıcaklığın artmasıyla daha elverişli hale geldiğini,
4. Tuz konsantrasyonundaki artmanın bir sonucu olarak adsorplanmış tabakada polimer konsantrasyonunun arttığını,
5. PVİ'nin desorpsiyon miktarının çok küçük olması sebebiyle adsorpsiyon işleminin başlıca elektrostatik karakterli olduğunu fakat H-bağı oluşumunun da düşünülebileceğini,
6. Çalışılan pH değerleri için, adsorplanmış PVİ konsantrasyonundaki artmayla zeta potansiyelinin arttığını ve PVİ adsorplanmış kaolinitin pH_{IEP} değerinin yaklaşık pH 8,75 olduğunu,
7. Langmuir izoterm modelinin, izoterm verileri için Freundlich izoterm modelinden daha uygun olduğunu,
8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermlerinden belirlenen verilerin kullanılmasıyla elde edilen ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 termodinamik niceliklerinin 25°C'de sırasıyla 19,9 kJmol⁻¹, -0,735 kJmol⁻¹ ve 69,1 Jmol⁻¹K⁻¹ olduğunu,
9. Kaolinitin ticari bir sistemde sulu zeltiden PVİ adsorpsiyonu için etkili bir adsorbent olduğunu,
10. pH'nın perlit/su arayüzeyinin gözlenen kolloid kararlılığında önemli bir rol oynadığını,
11. Süspansiyon pH'sının artmasının genleşmiş perlitin negatif yükünde bir artışa sebep olduğunu,

12. Genleşmiş perlitin çalışılan tüm pH değerlerinde negatif zeta potansiyeli değerleri gösterdiğini,
13. Genleşmiş perlitin çalışılan pH aralığında izoelektrik noktasının olmadığını,
14. Zeta potansiyellerinin çalışılan pH değerlerinde adsorplanan PVI konsantrasyonundaki artışla arttığını ve PVI adsorplamış genleşmiş perlitin pH_{IEP} değerinin yaklaşık 8,7 olduğunu,
15. Adsorpsiyon prosesinin artan sıcaklıkla daha elverişli hale geldiğini ve tuz konsantrasyonundaki artışla adsorplanmış tabakadaki polimer kontrasyonunun arttığını,
16. Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden deneysel veriler için daha uygun olduğunu,
17. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden belirlenen verilerin kullanılmasıyla elde edilen ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 termodinamik niceliklerinin $25^{\circ}C$ 'de sırasıyla $14,10 \text{ kJmol}^{-1}$, $-7,11 \text{ kJmol}^{-1}$ ve $77,67 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$ olduğunu,
18. Birinci mertebe kinetik modeli için korelasyon katsayısının 0,88'dan büyük olduğunu, bunun da genleşmiş perlit yüzeyine PVI'nin adsorpsiyon prosesinin birinci mertebeden bir reaksiyon olduğunu ve bu kinetik eşitliğin uygulanabilir olduğunu bulduk.

5. KAYNAKLAR

- [1] Sarıkaya, Y., Killerin Önemi ve Özellikleri, III.Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler, (1987), 13.
- [2] Lefond, S.J., Industrial Minerals and Rocks, Society of Mining Engineers, Vol.1, New York, (1983) p.585.
- [3] Nesse, W.D., Introduction of Minerology, Oxford University Pres, (2000), 3-69, 160-260.
- [4] Seyhan, İ., Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Ankara, (1972).
- [5] Carrol, D., Clay Minerals: A Guide to Their X-Ray Identification, U.S.Geological Survey, California, p.3.
- [6] Velde, B., Clay Minerals A Physico-Chemical Explanation of Their Occurence, Paris, (1985), p.6.
- [7] Tanışan, H.H., Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, İzmir, (1986), 15.
- [8] Madencilik (Endüstriyel Hammaddeler: Toprak Sanayi Hammaddeleri I) Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, (2001).
- [9] Demiral, F., Değişik Karakterli Organik Maddelerin Yöresel Kaolin, Albit ve Zeolit Mineralleri Üzerinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Teorilerine Uyarlılığının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (1996).
- [10] Uz, B., Mineraller, Kristalografi-Mineraloji, 3.Baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul, (2003), 249-434.
- [11] Arcasoy, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anadalı Yayınları, İstanbul, (1983), 9.
- [12] Gruner, J.W., "The Crystal Structure of Kaolinite", Z. Krist., (1932), 38.
- [13] Maegdefrau, E., Hofmann, U., Z.Krist., 98, (1941), 299.
- [14] Doğan. M., Sulu ortamda Perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).
- [15] Chestermen, C. W., Industrial minerals and rocks, 4th Ed., AIME and Pet. Eng., New York, (1975), 927-934.

- [16] Alkan, M. ve Doğan, M., “Perlite surfaces”, *Encyclopedia of surface and colloid science*, Marcel Dekker, Inc., New York, (2002), 3945-3958.
- [17] Doğan, M., Cumaovası Perliti'nin bazı fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (1997).
- [18] Anonymous., Perlite market study for British Columbia. Consultant's report: prepared by D:F Gunning, P. Eng. And McNeal & Associates Consultants Ltd. (March, 1994).
- [19] Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., “Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, (2006), 472-479.
- [20] Hiemenz, P.C., and Rajagopalan, R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, , Marcel Dekker, USA., New York, (1997), 527-528.
- [21] Hunter, R.S., Zeta potential in colloid science : principles and applications Academic Press, London, (1981).
- [22] Kelly, E.G., ve Spottiswood, D.J., in „Introduction to Mineral Processing“ s.95. Wiley, New York (1982)
- [23] Atak, s., Flotasyon ilkeleri ve uygulaması. İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Sayı: 101 İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul (1974)
- [24] Hunter, R.J., „Introduction to Modern Colloid Science“. Oxford University Press , New York (1999)
- [25] Anonymous, Everything you want to know about coagulation and flocculation. 1-37, Zeta-Meter, Inc., USA, (1993)
- [26] Beyhan, M., Atık çamurlar v eve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2003)
- [27] Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34, 451-465 (1999)
- [28] Rubin , A.J., and Mercan, D.L., in “Adsorption of inorganic solid-liquid interfaces” ,M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds., , Ann Arbor, MI. (1981), 295-348.
- [29] House, J.E., Principles of chemical kinetics, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA., (1997) , 117-118.

- [30] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., *Water, Air and Soil Pollution*, 120, (2000), 229-248.
- [31] Cabot, B., Deratani, A., Foissy, A., “Adsorption of poly(vinylimidazoles) onto silica surfaces”, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 139, (1998), 287-297.
- [32] Böhmer, M.R., Heesterbeek, W.H.A., Deratani, A., Renard, E., “Adsorption of partially quarternised PVI onto SiO₂ and Y₂O₃” *Colloids and surfaces A*, 99, (1995), 53-64.
- [33] Pöpping, B., Deratani, A., Sebillé, B., Desbop, N., Lamarche, J.M., Foissy, A., *Colloids Surfaces*, 64, (1992), 125.
- [34] Roques-Carmes, T., Membrey, F., Deratani, A., Boehmer, M., Foissy, A., “Study of the effect of small ions on a key parameter in the adsorption of polyvinylimidazole on silica and gold”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, (2002), 273-283.
- [35] Roques-Carmes, T., Aouads, S., Filiatre, C., Membrey, F., Foissy, A., “Interaction between poly(vinylimidazole) and sodium dodecyl sulfate : Binding and adsorption properties at the silica / water interface”. *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 274, (2004), 421-432.
- [36] Roques-Carmes, T., Filiatre, C., Membrey, F., Foissy, A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, (2002), 257-266.
- [37] Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., “Surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, (2006), 125-133.
- [38] M. Doğan, and M. Alkan, “Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent”, *Fresenius Environmental Bulletin* 13(3b), (2004), 251-257.
- [39] Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., “The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material”, *Adsorption* 8, (2002), 341-349.
- [40] Doğan, M., Alkan, M., Çakır, Ü., “Electrokinetic Properties of Perlite”, *Journal of Colloid and Interface Science* 192, (1997), 114-118.
- [41] Bajpai, A.K., Vishwakarma, N., “Adsorption of polyvinylalcohol onto Fuller’s earth surfaces”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 220, (2003), 117-130.

- [42] Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., El-Geundi, M.S., “Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood.” *J. Chem. Technol. Biot.*, 35(1), (1985), 21-27.
- [43] Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, New York, (1991).
- [44] Tekin, N., Alkan, M., Demirbaş, Ö., “Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite”, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 85, (2005), 340-350.
- [45] Drazal, L.T., Ryand, J.P., Fort, T.Jr., “Effects of calcination on the surface properties of kaolinite”, *J. Colloid Interface Sci.*, 93, (1983), 126-139.
- [46] Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M., “Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites”, *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 293–306.
- [47] Torres Sa’nchez, R.M., Pe’rez De Vargas, S.L., Soto, E., Basaldella, E.I., “Influence of kaolinite crystalline structure in the production of g-Al₂O₃ by alkaline lixiviation”; *Mater. Lett.* 57, (2003), 1167– 1170.
- [48] Kawaguchi, M., Yamagiwa, S., Takahashi, A., Kato, T., “Adsorption of polystyrene and poly(methyl methacrylate) onto a silica surface studied by the infrared technique. Comparison with theory”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86, (1990), 1383.
- [49] Ghiotto, G., Garrone, E., Boccuzzi, F., “Infrared study of physical adsorption of Nitric oxide on silica aerosil surfaces”, *J. Phys. Chem.* 91, (1987), 5640-5645.
- [50] Blockhaus, F., Sequaris, J-M., Narres, H.D. and Schwuger, M.J., “Adsorption-Desorption Behavior of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals”, *J. Colloid Interf. Sci.* 186, (1997), 234-247.
- [51] Vermöhlen, K., Lewandowski, H., Narres, H.-D., Schwuger, M.J., “Adsorption of polyelectrolytes onto oxides — the influence of ionic strength, molar mass, and Ca²⁺ ions”, *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 163, (2000), 45-53.
- [52] Hunter, J.R., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications Oxford University Press Inc., New York, 1993
- [53] M. Özacar and İ.A. Şengil, “A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust”, *Process Biochemistr*, 40, (2005), 565-572.
- [54]. Dijit, J.C., Cohen Stuart, M.A., Hofman, J.E., Fleer, G.J., “Kinetics of polymer adsorption in stagnation point flow”, *Colloids Surf.* 51, (1990),141-158.