

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

**SEPIYOLİT VE GENLEŞMİŞ PERLİT ÜZERİNE KATYONİK
POLİAKRİLAMİD ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aziz DİNÇER

Balıkesir, Eylül - 2007

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

SEPIYOLİT VE GENLEŞMİŞ PERLİT ÜZERİNE KATYONİK
POLİAKRİLAMİD ADSORPSİYONU

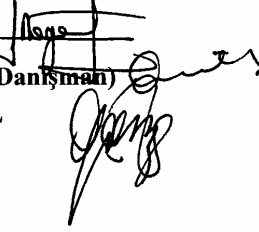
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aziz DİNÇER

Tez Danışmanı : Yrd.Doç. Dr. Nalan Tekin

Sınav Tarihi : 10.09.2007

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Mehmet DOĞAN
Yrd. Doç. Dr Nalan TEKİN (Danışman)
Yrd. Doç. Dr Gamze ARIKIL



Balıkesir, Eylül - 2007

ÖZET

Sulu çözeltilerdeki sepiyolit ve genişmiş perlit üzerindeki PAM adsorpsiyonu bazı parametrelerin fonksiyonuna göre sistematik olarak araştırıldı. Bu parametreler sepiyolit ve genişmiş perlitin pH, kalsinasyon sıcaklığı sepiyolit için, iyonik şiddet ve sıcaklıktır. Katyonik PAM adsorpsiyonu pH'nın 5.00 dan 11.00 a sıcaklığın 25^o C den 55^o C ye ve iyonik şiddetin 0 dan 1.0 mol L⁻¹ değişmesiyle artar. Sepiyolit örneği 200^o C sıcaklıkta diğer kalsinasyon örneklerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Sepiyolit ve genişmiş perlit üzerindeki PAM adsorpsiyon izotermi benzer izoterm asitlikleriyle belirlenir ve bağdaştırılır. Benzer izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir. Langmuir izoterm modeli Freundlich izoterm modelinden daha iyi izoterm data görüntüleri vermektedir. Adsorbanın fiziksel özellikleri izoterm eşitliklerinden elde edilen parametrelere bağlıdır. Sepiyolit ve genişmiş perlit süspansiyonların zeta potansiyelleri NaCl 'ın sulu çözeltilerinde ve farklı PAM konsantrasyonlarında ve pH larda hesaplandı.

DeneySEL Sonuçlara göre; pH sepiyolit ve genişmiş perlitin zeta potansiyelini kuvvetlice değiştirdiği, sepiyolit su içinde pH 6,6 ve PAM konsantrasyonunda pH 8 civarında, genişmiş perlit 250 mg L⁻¹ PAM konsantrasyonunda pH 8,7 civarında bir izoelektrik noktasına sahip olduğu, sepiyolit ve genişmiş perlit PAM yükünü negatiften pozitifte çevirdiği, adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisi birçok termodinamik parametrelerle bunlar Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi ile belirlendi. Ayırma faktörü sabiti (R_L) gösteriyor ki sepiyolit ve genişmiş perlit sulu çözeltilerden PAM adsorpsiyonu için kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon , poliakrilamid , sepiyolit , genişmiş perlit, adsorpsiyon izotermi , kalsinasyon, zeta potansiyeli

Abstract

The adsorption of PAM onto sepiolite and expanded perlite (EP) from aqueous solutions has been investigated systematically as a function of some parameters such as calcination temperature of sepiolite, pH, ionic strength and temperature. The adsorption of cationic polyacrylamide (PAM) increases with pH from 5.50 to 11.00; temperature from 25 to 55°C and ionic strength from 0 to 0.1 mol L⁻¹. The sepiolite sample calcined at 200°C has a higher adsorption capacity than the other calcined samples. Adsorption isotherms of PAM onto sepiolite and EP have been determined and correlated with common isotherm equations such as Langmuir and Freundlich isotherm models. The Langmuir isotherm model appeared to fit the isotherm data better than the Freundlich isotherm model. The physical properties of this adsorbent are consistent with the parameters obtained from the isotherm equations. The zeta potentials of sepiolite and EP suspensions have been measured in aqueous solutions of NaCl and different PAM concentrations and pH.

From the experimental results; pH strongly alters the zeta potential of sepiolite and EP, sepiolite has an isoelectric point at about pH 6.6 in water and about pH 8 in 250 mg L⁻¹, expanded perlite has an isoelectric point at about pH 8,7 in 250 mg L⁻¹ PAM concentration, PAM changes the interface charge from negative to positive for sepiolite and EP, effect of temperature on adsorption has been quantified by calculating various thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy and entropy. The dimensionless separation factor (R_L) has shown that sepiolite and EP can be used for adsorption of PAM from aqueous solutions.

Keywords: *Adsorption; polyacrylamide; sepiolite; expended perlite adsorption isotherms; calcination; zeta potential*

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|--|----------|
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER | iii |
| ABSTRACT, KEY WORD | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| ŞEKİL LİSTESİ | vi |
| RESİM LİSTESİ | vii |
| DEĞER LİSTESİ | viii |
| SİMBOL LİSTESİ | ix |
| KISIT | x |
| GİRİŞ | 1 |
| 1.1 | 1 |
| 1.1.1 Kil Minerallerinin Oluşumu | 1 |
| 1.1.2 Kil Minerallerin Özellikleri | 1 |
| 1.1.3 Killerin Sınıflandırılması | 2 |
| 1.1.4 Killerin Kullanıldığı Yerler | 4 |
| 1.2 Sepiyolit | 4 |
| 1.2.1 Sepiyolitın Teknik Özellikleri | 6 |
| 1.2.1.1 Yapısı | 6 |
| 1.2.1.2 Sepiyolitın Kristal Yapısı | 7 |
| 1.2.1.3 Mineralojik Özellikleri | 8 |
| 1.2.1.4 Fiziksel Özellikleri | 8 |
| 1.2.1.5 Fizikokimyasal Özellikleri | 9 |
| 1.2.1.6 Termal Özellikleri | 9 |
| 1.2.1.7 Potansiyel | 9 |
| 1.2.1.8 Enerji Depolama Merkezleri | 10 |
| 1.2.1.9 Adsorpsiyon Özelliği | 10 |
| 1.3 Sepiyolitın Kullanım Alanları | 11 |
| 1.3.1 PAM | 13 |
| 1.3.2 PAMın Özellikleri ve Kullanım Alanları | 14 |
| 1.3.3 Poliakrilamid (PAM) | 15 |
| 1.3.4 Poliakrilamid | 15 |
| 1.3.5 Poliakrilamid Özelliği | 16 |
| 1.3.6 Poliakrilamidin Kullanıldığı Yerler | 18 |
| 1.4 Elektrokinetik Olaylar | 19 |
| 1.4.1 Elektrostatik Çift Tabaka | 19 |
| 1.4.2 Potansiyel Tayin Eden İyonlar | 22 |
| 1.4.3 Zeta Yük Noktası | 22 |
| 1.4.4 Zeta potansiyeli ve Önemi | 23 |
| 1.5 Adsorpsiyon | 24 |
| 1.5.1 Fiziksel Adsorpsiyon | 25 |
| 1.5.2 Kimyasal Adsorpsiyon | 25 |
| 1.6 Adsorpsiyon İzotermi | 26 |
| 1.6.1 Freundlich İzotermi | 26 |
| 1.6.2 Langmuir İzotermi | 27 |
| 1.7 Literatür Özeti | 29 |
| 1.8 Çalışmanın Amacı | 31 |

| | |
|--|----|
| 1. MATERYAL VE YÖNTEM | 32 |
| 1.1 Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Örneklerinin Temini ve Özellikleri | 32 |
| 1.2 Sepiyolit ve Perlitin Safsızlıklardan Arındırılması | 32 |
| 1.3 PAM'ın Temini ve Özellikleri | 33 |
| 1.4 Elektrokinetik Ölçümler | 33 |
| 1.5 PAM'ın Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu | 34 |
| 2. BULGULAR | 36 |
| 2.1 PAM'ın Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu | 36 |
| 2.1.1 Sıcaklığın Etkisi | 36 |
| 2.1.2 pH'nın Etkisi | 38 |
| 2.1.3 İyon Şiddetinin Etkisi | 40 |
| 2.1.4 Kalsinasyonun Etkisi | 42 |
| 2.1.5 Elektrokinetik Özellikler | 44 |
| 2.1.5.1 PAM Adsorplamış Sepiyolit'in Zeta Potansiyeli Üzerine pH'nın Etkisi | 44 |
| 2.1.5.2 PAM Yüklü Sepiyolit'in Zeta Potansiyeli | 46 |
| 2.2 PAM'ın Genleşmiş perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu | 47 |
| 2.2.1 Sıcaklığın Etkisi | 47 |
| 2.2.2 pH'nın Etkisi | 49 |
| 2.2.3 İyon Şiddetinin Etkisi | 51 |
| 2.2.4 Elektrokinetik Özellikler | 55 |
| 2.2.4.1 PAM Adsorplamış genleşmiş perlit'in Zeta Potansiyeli Üzerine pH'nın Etkisi | 55 |
| 2.2.4.2 PAM Yüklü genleşmiş perlit Zeta Potansiyeli | 56 |
| 3. TARTIŞMA ve SONUÇ | 58 |
| 3.1 PAM'ın Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu | 58 |
| 3.1.1 PAM'ın Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu | 58 |
| 3.1.1.1 Sıcaklığın Etkisi | 58 |
| 3.1.1.2 Kalsinasyonun Etkisi | 60 |
| 3.1.1.3 pH'nın Etkisi | 61 |
| 3.1.1.4 İyon Şiddeti Etkisi | 62 |
| 3.1.1.5 PAM Adsorbe Edilmiş Sepiyolit'in Zeta Potansiyeli | 62 |
| 3.1.1.6 Desorpsiyon deneyleri | 63 |
| 3.1.2 PAM'ın Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu | 63 |
| 3.1.2.1 Zamanın Etkisi | 63 |
| 3.1.2.2 Genleşmiş Perlit Yüzeyinde PAM'ın Ad. ve Adsorplanan Parçacıkların Z.P | 64 |
| 3.1.2.3 Sıcaklığın Etkisi | 64 |
| 3.1.2.4 İyonik şiddetinin Etkisi | 64 |
| 3.1.2.5 pH'nın Etkisi | 65 |
| 3.1.3 Termodinamik Parametreler | 66 |
| 3.1.4 Adsorpsiyon İzotermleri | 67 |
| 3.1.4.1 Freundlich İzotermleri | 67 |
| 3.1.4.2 Langmuir İzotermleri | 67 |
| 3.1.7 Sonuçlar | 73 |
| 4. KAYNAKLAR | 75 |

| SEKİL LİSTESİ | SAYFA NO |
|--|-----------------|
| Şekil 1.1 sepiyolitın yapısı | 7 |
| Şekil 1.2 Sepiyolitın kristal yapısı | 8 |
| Şekil 1.3 Katyonik PAM ın kimyasal Yapısı | 17 |
| Şekil 1.4 Elektriksel çift tabaka ve özellikleri | 20 |
| Şekil 1.5 Elektriksel çift tabaka modeli | 21 |
| Şekil 1.6 Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve Z:P pH ile değişimi | 23 |
| Şekil 1.7 Sepiyolit XRD çekimi | 32 |
| Şekil 3.1 Sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi | 38 |
| Şekil 3.2 Sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi | 40 |
| Şekil 3.3 Sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi | 42 |
| Şekil 3.4 Sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna kalsinasyon sıcaklığının etkisi | 44 |
| Şekil 3.5 Sepiyolit ve PAM adsorplanmış Sepiyolit zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi | 45 |
| Şekil 3.6 pH 5,50'de ad. PAM kont. bir fonk. olarak zeta potansiyelinin değişimi | 46 |
| Şekil 3.7 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişimi | 49 |
| Şekil 3.8 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna pH'ın etkisi | 51 |
| Şekil 3.9 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi | 53 |
| Şekil 3.10 PAM 'ın genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi | 54 |
| Şekil 3.11 Genleşmiş perlit ve PAM ad. G.P zeta potansiyeli üzerine pH'ın etkisi | 56 |
| Şekil 3.12 Adsorplanmış PAM konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak Z.P değişimi | 57 |
| Şekil 4.1 Sepiyolit yüzeyine PAM adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği | 59 |
| Şekil 4.2 Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi | 70 |
| Şekil 4.3 Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi | 70 |
| Şekil 4.4 Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi | 71 |
| Şekil 4.5 Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi | 71 |
| Şekil 4.6 Şekil 3.7'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi | 72 |
| Şekil 4.7 Şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi | 72 |
| Şekil 4.8 Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi | 73 |

İZELGE LİSTESİ

SAYFA NO

İzelge 1.1 Sepiyolitin kimyasal bileşimi

5

İzelge-1.2 Perlitin kimyasal bileşimi

13

İzelge-1.3 Dünya perlit rezervi

15

| TABLO LİSTESİ | SAYFA NO |
|---|-----------------|
| Tablo 3.1 Sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi | 37 |
| Tablo 3.2 Sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun pH ile değişimi | 39 |
| Tablo 3.3 Sepiyolit yüzeyinde PAM adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi | 41 |
| Tablo 3.4 Sepiyolit yüzeyinde PAM adsorpsiyonunun kalsinasyon ile değişimi | 43 |
| Tablo 3.5 Sepiyolit ve PAM adsorplanmış Sepiyolit Z.P üzerine pH'nın etkisi | 45 |
| Tablo 3.6 Farklı q_e değerlerinde PAM adsorplanmış sepiyolit Z.P.deki değişim. | 46 |
| Tablo 3.7 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi | 48 |
| Tablo 3.8 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonunun pH ile değişimi | 50 |
| Tablo 3.9 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi | 52 |
| Tablo 3.10 PAM'ın genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi | 54 |
| Tablo 3.11 Genleşmiş perlit ve Pam ad.G.P zeta potansiyeli üzerine pH'ın etkisi | 55 |
| Tablo 3.12 Farklı q_e değerlerinde PAM adsorplanmış genleşmiş Z.P deki değişimi | 57 |
| Tablo 4.1 Kalsine edilmiş sepiyolit yüzey alanları | 61 |
| Tablo 4.2 Sepiyolit PAM adsorplanmış sepiyolit Ph'ın ilk pH göre farkı | 62 |
| Tablo 4.3 Sepiyolit yüzeyinden PAM'nin Desorpsiyonu | 63 |
| Tablo 4.4 Sepiyolit yüzeyine PAM adsorpsiyonu için izoterm sabitleri | 68 |
| Tablo 4.5 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonu için izoterm sabitleri | 69 |

TEBOL LİSTESİ

| TEBOL | Adı | Birimi |
|-------|--|-------------------|
| PC | Poliakrilamid | --- |
| U | Sıfır yük noktası | --- |
| W | İzoelektrik nokta | --- |
| | Yüzey potansiyeli | mV |
| | zeta potansiyeli | mV |
| | Adsorbent yüzey alanı | m ² /g |
| | Mutlak sıcaklık | K |
| | Elektronun yükü | C |
| | Freundlich sabiti | --- |
| | Freundlich sabiti | mol/g |
| | Adsorbat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu | M |
| | Adsorbatın denge konsantrasyonu | M |
| | Adsorbent gramı başına ad. adsorbatın mol sayısı | mol/g |
| | Adsorpsiyon hız sabiti | --- |
| | Desorpsiyon hız sabiti | --- |
| | Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri | --- |
| | Adsorpsiyon denge sabiti | g/mol |
| | Adsorbent tek tabaka kapasitesi | mol/g |
| | Boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi | --- |
| | elektroforetik mobilite | --- |
| | Adsorpsiyon ısı | kJ/mol |
| | Sulu çözeltinin hacmi | L |
| | Adsorbent kütlesi | g |
| | Adsorbent gramı başına başlangıçtaki ad. kon. | mol/g |
| | Korelasyon Katsayısı | --- |

ÖNSÖZ

Bu konuyu Yüksek Lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarım sırasında çok yakın desteğini gördüğüm değerli hocam, Fiziko Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi. Sayın Yrd. Doç. Dr. Nalan TEKİN'e' teşekkürlerimi sunar.

Zeta potansiyel ölçümlerini almakta emeği geçen Yrd.Doç.Dr.Özkan DEMİRBAŞ ve Tıbbi Bilimler Araştırma görevlilerine ve ayrıca tezime katkılarını esirgemeyen Fakültemiz Fiziko Kimya Anabilim Dalı Başkanı prof. Dr. Mahir ALKAN ve Doç.Dr Mehmet DOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarından dolayı Laboratuar arkadaşım Emine KADINCI ya teşekkürler.

Aziz DİNÇER

1. GİRİŞ

1.1 Kil

Kil mineralleri ince tanecikli doğal materyallerdir. Bu materyaller silika, alumina ve sudan oluşan silikatlardır. Hatta bu minerallerin içerisinde ihmal edilemeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunur[2]. SiO_2 ve Al_2O_3 tetrahedralleri bir tabaka meydana getirmek üzere farklı şekillerde birleşirler ve çeşitli kil minerallerini oluştururlar. Killer, çoğunlukla sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm'den küçük olduğundan rutin mikroskoplarda tayin edilemezler[3]. Ancak elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde tayin edilebilir. Kilin kristal mineral parçacıklardan oluştuğu 1930 yılında Fry ve Hendricks tarafından X-ışını fotoğrafları yardımıyla kanıtlanmıştır[5].

1.1.2 Kil Minerallerinin Oluşumu

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

1. Dış etkenlerle oluşanlar
2. İç etkenler oluşanlar
3. İç ve dış etkenlerle oluşanlar

1.1.3 Kil Minerallerinin Özellikleri

1. Plastiklik
2. Su emme yeteneği
3. Büzülme

4. Şişme
5. Bağlama kuvveti
6. Permeabilite

1.1.3 Killerin Sınıflandırılması

Üç tip sınıflama mümkündür:

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

1.1.4.1 Endüstride Kullanışlarına Göre

- Kaolen : Seramikte, refrakter madde olarak , kağıt ve boya dolgusu olarak,
- Plastik Dolgusu : Seramik ve refrakter endüstride sondaj çamuru olarak, dökümcülükte, seramik sanayinde
- Bentonit : Sondaj çamuru olarak dökümcülükte, seramik sanayinde
- Lekeci kili : Leke çıkarıcı olarak filtrasyonda,
- Şeyl ve diğerleri : Leke giderici olarak ve çimento yapımında kullanılırlar.

1.1.4.2 Oluşumlarına Göre

1. Rezidüel (kalıntı) killer : Kimyasal ayrışma ile kayacın bozulmasından yerinde oluşan killer.
 - a) Kireçtaşı ve dolomitlerin ayrışması ile oluşanlar: Bu cins killer özellikle yağışlı bölgelerde kireçtaşlarının erime boşluklarında toplanırlar.
 - b) Feldspatlı kayaların kimyasal ayrışması sonucu oluşurlar
2. Ayrışma ile oluşan killer : Volkanik tüff ve küllerin alterasyonu ile oluşan bentonitik killer
3. Taşınma ile oluşan killer : Nehir, göl, bataklık, lagün ve denize taşınıp tortul olarak oluşan killer.

1.1.4.3 İç Yapılarına ve kimyasal Bileşimlerine göre

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

- a) Şekilsiz : Allofan
- b) Kristalin : Atomların iç dizilişine göre iki tabakalı yapı şeklindedir. Bir tabaka SiO_2 , diğer tabaka Al_2O_3 tetrahedrallerinden meydana gelir.

Sepiyolit grubu : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşimli olup elektron mikroskopunda ince levhalar halinde hegzagonal şekilli görülür. Çapları 1-1500 μ arasındadır. Sepiyolit grubu kil mineralleri; sepiyolit, dikit, nakrit ve halloysittir.

Montmorillonit grubu : $(\text{OH})_4(\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{Mg}_4)\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde olan montmorillonit grubunun mineral atomlarının iç dizilişi üç tabakalı yapı şeklindedir. Şekilleri genellikle pulcuklar halindedir. Çoğu kez alkali ve toprak alkali tuzlarının bulunduğu yerlerde oluşur ve bunlar kristal tabakalarının arasına girerek hacminin artmasına neden olur. Montmorillonit grubu kil mineralleri; montmorillonit, beiddellit, vermikülit, natronit ve hektionittir. Montmorillonit ile beiddellitin değişen oranlardaki bileşimi ile oluşan bentonit, fazla su emmesi nedeniyle renk giderici filtrasyon için kullanılır.

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

Klorit grubu : Bu grup iç yapısı bakımından illit grubuna benzer. Bir tabaka mika, bir tabaka brussitten ibaret kil minerallerini oluştururlar. $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}$ olup telsek kristal halindedir. İç yapısı zincirli tiptendir. Magnezyum bakımından zengin volkanik küllerin ayrışması ile oluşurlar[18].

1.1.5 Killerin kullanıldığı Yerler

İlk insanlardan bu yana kullanıla geldiği sanılan killer bilinen en eski hammaddelerdir. İlk yazının kil levhalar üzerine yazıldığı ve sabun yerine kullanılan ilk temizlik malzemesinin kil olduğu sanılmaktadır [1]. Yeryüzünde bilinen binlerce mineral içerisinde plastisite özelliği gösteren tek mineral kil mineralidir. Bu özelliğinden dolayı sanayide geniş ölçüde kullanılabilme olanağı doğmuştur[6]. Killerin plastisite özelliği azaltılıp çoğaltılabilir. Genel olarak plastisite suyu % 15'ten az, % 40'tan fazla olmaz. Killer plastisite olmayan mineral türlerini de ihtiva ederler. Genelde plastisite özellik gösterenler sepiyolit ve montmorillonit gruplarıdır. Plastisite özellik göstermeyen kil mineralleri ise kalsit, kuvarsit ve mika gurubu içerikli minerallerdir. Plastisite özelliği gösteren killer, ateşe dayanıklılık karakterine sahiptir, diğer killer ise genellikle değildir[7]. Seramik endüstrisi, kağıt endüstrisi, petrol endüstrisi, yağ sanayiinde filtrasyonda, ziraat işlerinde, inşaat işlerinde kil mineralleri kullanılmaktadır. Kil minerallerini yüksek absorplama özellikleri sayesinde çeşitli sanayii dallarında ağartıcı olarak kullanılmaktadır.

1.2 Sepiyolit

Sepiyolit, oldukça uzun bir süreden beri bilinen bir mineraldir, ilk olarak 1758 yılında Cronsted, sepiyolit olması muhtemel keffekill Tartarorum'u tanımlamış; Werner ise 1788'de bir magnezyum minerali için, deniz köpüğünü andırıldığından dolayı, Meerschaum, muhtemelen de sepiyolit adını kullanmıştır. Daha sonra sırasıyla 1794' de Kirwan sepiyolit için Myrsen ve Meerschaum; Hauy (1801) bir magnezyum ve silisyum karbonat için Ecume de Mer; Brochant (1802) düşük yoğunluğa sahip ve beyaz renkli magnezyum silikatlar için Ecume de Mer ve Talcum plasticum; Brongniart (1807) ise muhtemel bir sepiyolit için Plastik Manyezit adını kullanmışlardır. Yıllar sonra Glocker (1847), sepiyoliti minerolojik anlamda ilk defa tanımlamış, hafif ve gözenekli yapısından dolayı mürekkep balığı anlamında, yunanca σπηλιο kelimesinden türetilen sepiyolit terimini benimsemiştir. 1908-1913 yılları arasında Fersman, uzun lif demetleri şeklin α-sepiyolit ve tabakalı pulsu bir yapı gösteren β- sepiyolit adı altında iki değişik sepiyolit tipi tanımlamıştır.

Sepiyolit, $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, formülü ile ifade edilen, fillosilikatler grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif eksenini boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir. Tabiatta ortorombik yapıda kristalleşen sepiyolit, genellikle iki tip oluşum sergilemektedir. Birinci tip sepiyolit oluşumu özellikle Eskişehir ve Konya yörelerinde rastlanan lületaşı (α -sepiyolit) diğeri ise sanayi ve tabakalı sepiyolit olarak adlandırılan sedimanter (β -sepiyolit) sepiyolittir. İkinci tip oluşumlar daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalıççık-Yunusemre yörelerinde görülmektedir.

Sepiyolit yapısı, ısı işlemlere karşı duyarlıdır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe yapıdan uzaklaşır. Bu mineral ayrıca asitle muameleye karşı duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı hemen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asitle muameleleri, sepiyolit yüzey özelliklerini ve porozitesini değiştirebilir. Böylece, mineralin sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerini değiştirmek mümkün olabilmektedir. Sepiyolit kimyasal bileşimi Çizelge 1.1’de verilmektedir.

Çizelge 1.1 Sepiyolit kimyasal bileşimi

| Bileşenler | Yüzde miktarı |
|--------------------------------|---------------|
| NiO | 0,43 |
| SiO ₂ | 53,47 |
| Al ₂ O ₃ | 0,19 |
| MgO | 23,55 |
| CaO | 0,71 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,16 |
| Ağırlık kaybı | 21,46 |

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin büyük kısmı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Bu durum, rezervlerinin büyüklüğünden çok, son 30 yıllık araştırma ve geliştirme faaliyetleri sonucunda ortaya koydukları 40’ın üzerinde ürün çeşidi ve pek çok sayıda patenle kaynaklanmaktadır. Yine hiçbir rezervi olmamasına karşın Japonya’nın sepiyolit konusunda 4000’ün üzerinde patenti olduğu

belirtilmektedir. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA) nün değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye' de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolit varlığı tespit edilmiştir[9]. Ayrıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika 'da da α -sepiyolit bulunmaktadır. Türkiye' de lületaşı oluşumları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmaktadır[12-13]. Özellikle de Eskişehir'in doğusunda Sepetçi, Margı, Sarısu, Kayı , Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesiyle, batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından en önemli bölgelerdir ve bu yöreler 2000 yıldan beri üretim yapmaktadırlar. Türkiye'deki β -sepiyolit yatakları ise Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır.

1.2.1 Sepiyolit'in Teknik Özellikleri

1.2.1.1 Yapısı

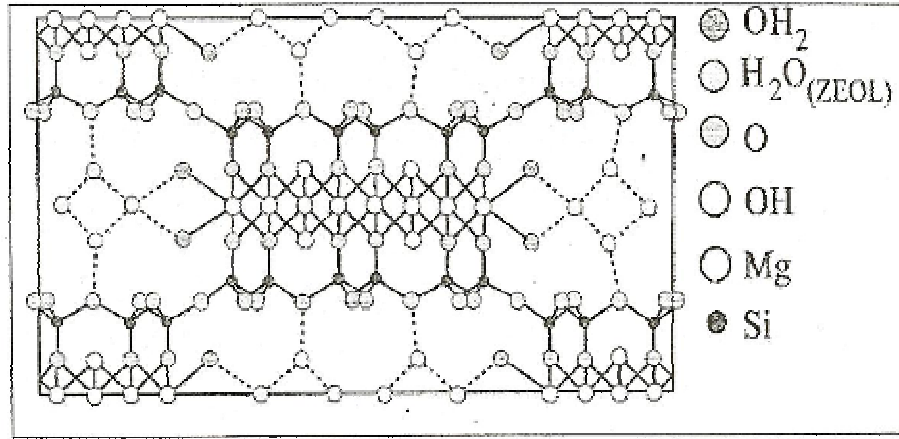
Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronlarıyla, oktahedral tabakalarından oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolit yapılarında mevcut 4 çeşit su molekülü tanımlanmıştır[9].

a) Higroskopik su (kaba nem) : Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü

b) Zeolitik su : Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü

c) Bağlı su (kristal suyu) : Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü

d) Hidroksil suyu (bünye suyu) : Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü

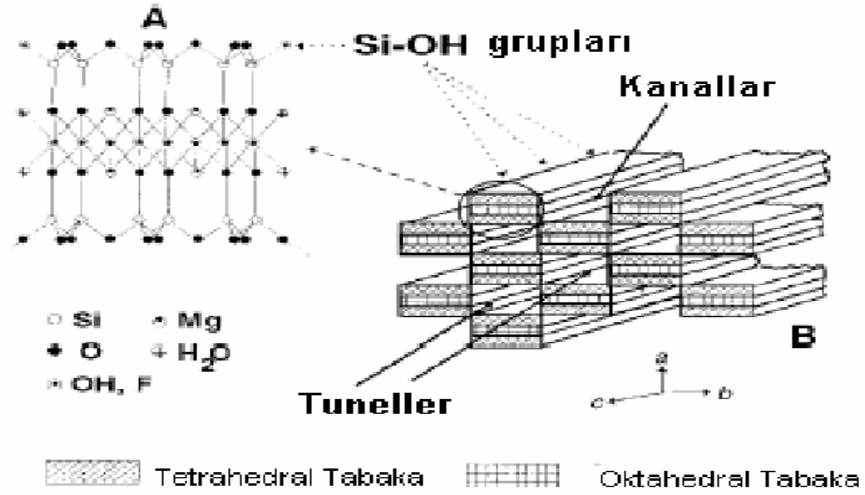


Şekil 1.1 Sepiyolitin yapısı

1.2.1.2 Sepiyolitin Kristal Yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsı yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır.

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronlarıyla, oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitin yapısında mevcut higroskopik su (kaba nem), zeolitik su, bağlı su (kristal suyu), hidroksil suyu (bünye suyu) olmak üzere 4 çeşit su molekülü tanımlanmıştır[9]. Sepiyolitin kristal yapısı şekil 1.2 de verilmiştir[4-8].



Şekil 1.2 Sepiyolitin kristal yapısı

1.2.1.3 Mineralojik Özellikleri

Sedimenter tabakalar halinde çökelen sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, %90'ı aşan oranlarda bulunur. Buna eşlik eden minerallerde genelde dolomit ve smektit grubu killeri ile manyezit, paligorskit ve detritik mineralleridir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvarz, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca sepiyolit kiline renk veren organik maddenin oranı %10'nu aşmaz. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliği kazanır[9].

1.2.1.4 Fiziksel Özellikleri

Kaygan görümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip olan tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Gözenekli yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 Å⁰, mezopor yarıçapı ise 15-45 Å⁰ arasında değişmektedir. Nemli olduğunda tırnakları çizebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Kuruma sıcaklığı 40 °C olup, kurduğunda yoğunluğu azalır ve suda yüzme özelliği gösterir[9]. Sepiyolitin genleşme özelliği yoktur.

1.2.1.5 Fizikokimyasal Özellikleri

Fizikokimyasal özellikleri, kil minerallerinin mikro yapısını ve jeoteknik özelliklerini etkilemektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil minerallerinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleriyle hidrojen bağı oluşur.

Asit aktivasyonu, ısı aktivasyon, yüzey modifikasyonları, koloidal özellikleri ve sorptif davranışlar da fizikokimyasal incelemelerin bir parçasıdır.

1.2.1.6 Termal Özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel olarak adsorplanmış higroskopik su, kimyasal olarak adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıdaki bağlı su ve hidrosil suyu olmak üzere 4 çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik olarak değişmelere uğramaktadırlar.

20-200 °C'de higroskopik ve zeolitik su kaybı, 200-400 °C'de zayıf bağlı kristal su kaybı, 400-550 °C'de kuvvetli bağlı su kaybı, 550-875 °C'de faz dönüşümü veya dehidroksilasyon olmaktadır[35].

1.2.1.7 Gözeneklilik

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözenekler, yarıçaplarına göre mikro, mezo ve makro gözenekler şeklinde olabilmektedir. Sepiyolitin gözenek boyutu asit, baz ve elektrolit aktivasyonu gibi kimyasal işlemlerin yanında ısı aktivasyonu ile da değiştirilebilmektedir. Sepiyolit, 300 °C'nin üzerinde ısıtıldığında, gözenek yarıçapı 10 °A dan küçük olan porların sayısında azalma olduğundan, yüzey alanında düşme gözlenmektedir. 500 °C'nin üzerinde, yüzey alanı daha da düşmektedir. Bunun sebebi ; sinterleşmesiyle birlikte, liflerin daha sık paketlenmesi bu yüzden de porların hacminin ve yarıçaplarının azalmasıdır. Sepiyolit yüzey alanı, % 5'lik HCl çözeltisiyle muamele edildiğinde artmaktadır. Bunun nedeni,

sepiyolitın yüzey dokusunda yarıçapı 10 ° A' dan küçük olan porların tahrip olması ve 10-50 ° A arasındaki por yüzdesinin artmasıdır. N veya düşük konsantrasyonlarda HNO₃ ile muamelenin ardından 200 ° C' ye kadar ısıtma, boyut dağılımını fazla değiştirmezken , por sayısında artış gözlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtma ise porları tahrip etmektedir[36].

1.2.1.8 Aktif Soğurma Merkezleri

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına ait minerallerin kristal yapılarında 3 tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır[36].

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

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

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

1.2.1.9 Adsorpsiyon özelliği

Sepiyolit doğal haliyle çok yüksek absorpsiyon özelliğine sahiptir. Sıcaklığı 300 ° C' nin üzerine çıkarılarak ısıtıldığında, soğurma kapasitesi azalır. Bunun sebebi yapısının değişerek gözeneklerinin tahrip olmasıdır[36].

Kristal yapının kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su ile zeolitik su birbiriyle hidrojen bağı oluştururlar. Burada, zeolitik ve koordinasyon su molekülleri yüksek polariteli küçük moleküllerle yer değiştirebilir. Örneğin; kısa zincirli primer alkoller, önemli ölçüde kanalların içine girebilir ve zeolitik ve hatta koordinasyon su moleküllerinin yerini alabilirler. Uzun zincirli alkoller ise, sadece dış yüzeydeki açık kanallarda zeolitik ve koordinasyon suyu molekülleriyle yer değiştirebilir[9].

1.2.2 Sepiyolitın Kullanım Alanları

Sepiyolit, Avrupa`da (Türkiye, Macaristan, Almanya) yüzyıllardır (1750-1912) pipo yapımında kullanılmış ve üretim merkezi de Almanya`nın Lippe şehri olmuştur. Daha yumuşak ve kompakt olan çeşitleri, önceleri pipo ve sigara filtresi olarak, daha sonraları ise inşaat malzemesi olarak da kullanılmıştır.

1600`lü yıllardan beri bilinen Vallecas(İspanya) sepiyoliti, 1760 yılında İspanya Kralı III. Carlos tarafından Madrid te kurulan meşhur porselen fabrikalarında, capodimonte kili ile birlikte karıştırılarak kullanılmış ve bu tesisler 1808 yılında Napolyon orduları tarafından tahrip edilmiştir. Bu dönemde Sevres porselenleri yapımında da sepiyolit kullanıldığı, Fransız kimyacı Joseph Louis Proust tarafından bildirilmiştir[9].

Günümüzde ise sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duraylı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır.

Tablo 1 Sepiyolit'in kullanım alanları

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

1.3 Perlit

Perlit; inci parlaklığında, açık gri renkli, küçük, yuvarlak camsı taneciklerden oluşmuş, amorf yapılı volkanik bir kayadır [14,15]. Perlitin kimyasal bileşimi çizelge 1.2 de verilmektedir. Bu tanecikler içinde %2-6 oranında sıkışmış olarak su bulunur. Genleşmemiş perlit öğütüp, hızlı ve kontrollü bir şekilde özel fırınlarda yumuşama noktasına kadar (760°C - 1100°C) ısıtılırsa bu tanecikler, içlerindeki suyun buharlaşması sonucu, ilk hacminin 10 ile 20 katı kadar genişlenebilir [11]. Genleşme sırasında sıcak, yumuşamış, camsı parçacıklar halinde çok sayıda ufak tanecikler oluşur. Genleşmiş perlitin çok hafif, düşük termal iletkenlikli, ateşe dayanıklı bir malzeme oluşunun sebebi bu camsı taneciklerdir [17].

Perlitler camlaşma eğiliminde olduklarından ticari olarak tersiyer ve kuaterner volkanik aktiviteli bölgelerde bulunmaktadır[10]. 1999 yılında dünya perlit üretiminin 2,2 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. En önemli perlit üretimi yapan ülkeler Türkiye, ABD ve Yunanistan'dır. Bu ülkeleri Çin, Japonya, Macaristan ve İtalya izlemektedir. Günümüzde perlit üretimin kapasitesinin, yılda 3,2-3,5 milyon ton arasında olduğu tahmin edilmektedir [10]. Türkiye çok geniş perlit rezervlerine sahip olup, üretim kapasitesi yaklaşık yılda 200 000 ton'dur [11]. Dünya perlit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı çizelge 1.3 de verilmektedir.

Çizelge 1.2 Perlitin kimyasal bileşimi

| Bileşenler | Yüzde miktarı |
|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 71-75 |
| Al ₂ O ₃ | 12,5-18 |
| Na ₂ O | 2,9-4,0 |
| K ₂ O | 4,0-5,0 |
| Ca ₂ O | 0,5-2,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1-1,5 |
| MgO | 0,03-0,52 |
| TiO ₂ | 0,03-0,2 |
| MnO ₂ | 0,0-0,1 |
| SO ₃ | 0,0-0,1 |
| FeO | 0,0-0,1 |
| Ba | 0,0-0,1 |
| PbO | 0,0-0,5 |

1.3.1 Perlitin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Perliten gözenekliliği, hafifliği, ısı ve ses yalıtıcılığı, kimyasal inertlik ve yanmazlığı gibi teknik özellikleri nedeniyle ve 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 camsı siyaha ve genleşmiş perlitin rengi ise griden kar beyaza değişmektedir [16]. Ham perlite nazaran genleşmiş perlitin uygulama alanları çok daha geniştir. Bunun sebebi genişletildikten sonra perlitin teknik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha da iyileştirilmiş olmasıdır. Genleşmiş perlit, çok hafif bir malzeme olup ısıya dayanıklı ve ses geçirmeyen bir izolatördür. Genleşmiş absorpsiyonundan dolayı, geleneksel sıvalara göre birçok avantajlara sahiptir. Üretilen perlitin yarısından fazlası yapı endüstrisinde, özellikle yalıtım döşemeleri, sıvaları ve betonlarında 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 bir çok proseste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır[16]. Genleşmiş perlit boyada, cilalamada, plastiklerde, reçinelerde ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [15].

Çizelge 1.3 Dünya perlit rezervi

| ÜLKE | Rezerv(x10 ⁶ ton) | Diğer (x10 ⁶ ton) | Toplam (x10 ⁶ ton) |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Kuzey Amerika | | | |
| A.B.D | 200 | 500 | 700 |
| Meksika | 5 | 5 | 10 |
| Toplam | 205 | 505 | 710 |
| Avrupa | | | |
| Türkiye | 1000 | 3000 | 4000 |
| Yunanistan | 100 | 100 | 200 |
| Macaristan | 5 | 5 | 10 |
| İtalya | 5 | 5 | 10 |
| Sovyetler Birliği | 500 | 1000 | 1500 |
| Diğer | 15 | 55 | 70 |
| Toplam | 1625 | 4165 | 5790 |
| Asya,Afrika,Okyanusya | | | |
| Japonya | 10 | 25 | 35 |
| Yeni Zelanda | 10 | 15 | 25 |
| Diğer | 10 | 30 | 40 |
| Toplam | 30 | 70 | 100 |
| Dünya Toplam | 1860 | 4740 | 6600 |

1.4. Poliakrilamid (PAM)

1.4.1 Akrilamid

Akrilamid, açık formülü $CH_2=CH-C-NH_2$ olan, beyaz toz halinde bulunan endüstride çok önemli kullanım alanları olan toksik bir maddedir. Akrlamid monomerinin bazı fiziksel özellikleri şöyledir; molekül ağırlığı 71,08 gr., erime noktası 84,5 °C, buhar basıncı 40 °C’de 0,029 mm Hg, polimerizasyon ısısı -19,8 kcal/mol, 30 °C’ deki yoğunluğu 1,122 g/ml , 30 °C’ de 100 ml çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü ise, başta en fazla çözüldüğü çözücü su olmak üzere

metanol, etanol, aseton, etilasetat, kloroform, benzen ve n-heptan şeklinde azalmaktadır.

Akrilamid monomerinin kimyasal özellikleri incelendiğinde, akrilamid reaksiyonlarının çift bağ ve amid grubunda olması beklenir. Akrilamid reaksiyonunda amidin görevi; akrilik asidin hidrolizi, akrilonitrilin dehidrotasyonu, akrilik esterlerin alkolizi ve aldehidlerle kondensasyonu sağlamaktır. Çift bağ ise reaksiyonda hidroksi komponentlerinin, aminlerin, amonyağın, merkaptanların, bisülfid iyonlarının Diels-Alder reaksiyonlarını sağlar. Akrilamid, aktif bir monomer olup kolaylıkla polimerizasyon ve kopolimerizasyon reaksiyonlarına girdiği görülmektedir.

Akrilamid 10-25 ° C altında depolandığında stabil kalır. Bunlar inhibitörsüz kullanılır ve yollanır. Erimiş akrilamid, sıcaklığın gelişmesiyle kuvvetli polimerize olur. Genellikle amonyakta erimez. Çözelti 50 ° C'nin altında kararlıdır ve inhibitör ilavesiyle saklamak daha iyi olabilir.

Akrilamidin başlıca kullanım alanları; kağıt yapımındaki yardımcı maddeler, yağların geri kazanılması, çöktürücüler ve kıvam arttırıcılar akrilamidin küçük miktarları, olefilik polimerlere hidrofilik merkezlerin katılmasında kullanılır. Böylece polimerlerde adhezyon artmakta ve yumuşama noktası yükselmektedir. Son yıllarda en çok kullanımı ise, çeşitli yapıda ve molekül ağırlığında polimer ve kopolimerlerin üretiminde görülmektedir. Akrilamid ve akrilik asitten oluşan kopolimerler atık suların arıtılmasında, flokülasyon işlemlerinde, yüzey örtü maddeleri ve tekstil sanayiinde kullanılır.

1.4.2 Poliakrilamid Özelliği

Poliakrilamid, hemen hemen bütün durumlarda suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı bir maddedir. Çeşitli yapıdaki ticari ürünlerin ve proseslerin geliştirilmesinde kullanılan sentetik bir polimerdir.

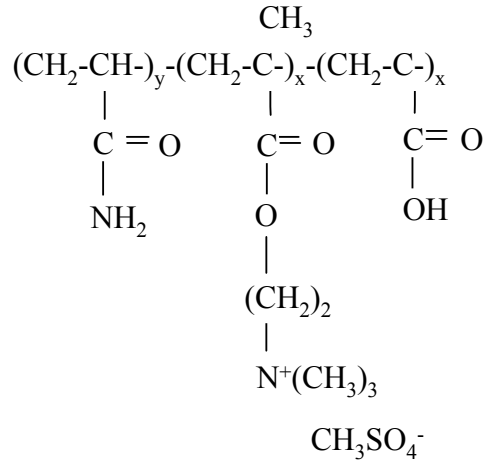
Akrilamid polimerleri jellerden, yumuşak lastiklerden ve sert plastik ihtiva eden monomerlerden türetilir. Amid grubunun daha ileri reaksiyonları, polimerlerin polielektrolitik ve termoset özelliklerini değiştirebilir.

Katı poliakrilamid sert camsı bir polimerdir. İyonik olmayan polimer ise katı granül halinde ve beyaz renktedir. 23 ° C deki yoğunluğu 1,302 g/ml , suda ve

morfolinde çözünen, alkollerde, hidrokarbon, glikol, eter, ester, tetrahidrofur ve dimetilformamid de çözünmeyen hidroskopik bir maddedir.

Poliakrilamid, renksiz çözelti oluşturmak üzere suda çözünür ve bu yüzden en çok sulu çözeltisi halinde kullanılırlar. Poliakrilamidin sudaki çözeltisinin vizkozitesi de molekül ağırlığına bağlı olarak artmakta, sıcaklık artmasıyla azalmaktadır. Poliakrilamid çözeltileri zamanla yavaş yavaş bozunur. Bu çözeltilerin kararlılığı sodyum nitrit, metanol gibi çözücü olmayan maddelerin ilavesiyle sağlanır.

Poliakrilamid, hidroliz reaksiyonu, metilolasyon reaksiyonu, Mannich reaksiyonu, Hofmann reaksiyonu, sülfometilasyon ve karşıt bağlanma reaksiyonu gibi bazı kimyasal reaksiyonlara girer.



Şekil 1.3 Katyonik PAM'ın kimyasal Yapısı

Genel olarak poliakrilamid bir akrilamid molekülünün başı ile diğerinin uç kısmının birleşmesinden oluşan lineer bir polimerdir. Bazı koşullarda düz zincir yerine dallanmış molekül de elde edilir. Örneğin peroksi bisülfat başlatıcısında 70 °C de sentezlenen poliakrilamid dallanmış yapıdadır.

Poliakrilamidin yumuşama sıcaklığı yüksektir. Uzun alkil grupları yumuşama sıcaklığını oda sıcaklığına kadar düşürebilir. Poliakrilamidin tüm koşullarda suda çözündüğü bilinmesine rağmen poli-N-izopropilakrilamid 40 °C nin altında çözünür. Zincir çok uzadığı zaman hidrokarbonlardaki çözünürlüğü daha sınırlı hale gelir. Alkil grubu 3-5 C atomu kadar olunca aseton, etilalkol ve dioksanda çözünür. Zincir çok uzadığı zaman hidrokarbonlardaki çözünürlüğü daha sınırlı hale gelir.

Poli-N-izopropilakrilamid alkolde ve birçok organik çözücülerde ve sıcak suda çözünür. 1 lt. 10 °C de 200 gr. , 15 °C de 150 gr , 25 °C de 100 gr. polimer çözer.

Akrilamidin polimerizasyonunda bazı koşullarda suda güç çözünen veya hiç çözünmeyen polimerler de elde edilebilir. Örneğin, çapraz bağlı polimetilolakrilamid ve etilakril kopolimeri asit veya peroksit katalizörlüğünde gerçekleştirilir. Bunun sonucu imid grupları teşekkül eder. Molekül içi reaksiyondan 6 üyeli bir halka oluşur. Bu da rastgele çapraz bağlıdır. İmidizasyon, polimeri hidrofobik ve çapraz bağlı yapar. Bu polimer de suda çözünmez.

Poliakrilamid genellikle sulu ortamlarda kullanılır. İyonik türevleri hazırlanır. Bunların endüstride faydalı uygulamaları vardır. Bu gruplar, kağıt fiberler üzerinde adsorplanırlar. Süspansiyon oluşturabilirler ve çözeltilerin vizkozitesini arttırlar.

1.4.3 Poliakrilamidin Kullanıldığı Yerler

Endüstriyel kullanımlarda geniş oranda akrilamid polimerleri kullanılır. Poliakrilamidin akrilik asitle kopolimerlerinden bazıları, diş dolguları, emülsiyon stabilizatörleri, iyon değiştirici polimerleri, fotoğraf filmleri, boya bağlayıcı reçineler olarak kullanılır.

Diğer önemli kullanım alanları, sulu süspansiyonlarda topaklanma suretiyle birlik oluşturur, kağıt arıtma reçinelerinde ve çamur , toprağın stabilizasyon veya jelleşmesinde kullanılır. En önemli kullanım alanı kaplamadır.

N-izopropilakrilamid polimerlerinin kullanımları, yapıştırıcı maddeler, fiberler, filmler, flokulanlar, pigment bağlayıcılar, tekstil arama reçineleridir.

Uzun alkil substituentli akrilamidler azot ortamında yumuşaklık arttırmada ve kopolimerlerin sertliğini sağlamada kullanışlıdır.

Sağlık ve emniyet açısından, akrilamid ve türevleri ateş ve patlamayla önemli problemler meydana getirmez. Akrilamidin en büyük tehlikesi, akrilamidin karakteristik zehirliliği ile kuvvetli sınırlılık meydana getirilmesidir. Monomerin deri tahrişi özelliği vardır. Bu tehlikeler özel tedbirlerin alınmasını gerektirmektedir.

Poliakrilamid, artık monomer bulaşmadıkça sağlığa zararlı görülmemiştir ve sadece hafif deri tahrişine sebebiyet vermiştir.

1.5 Elektrokinetik Olaylar

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirine göre hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Bir madde sisteminde elektrik yüklü kısımlar (iyon ve elektron) büyük bir yer işgal ediyorsa, bu sistem elektrokimyasal sistem olarak kabul edilir. Böyle sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler dikkate alınmalıdır.

1.5.1 Elektriksel Çift Tabaka

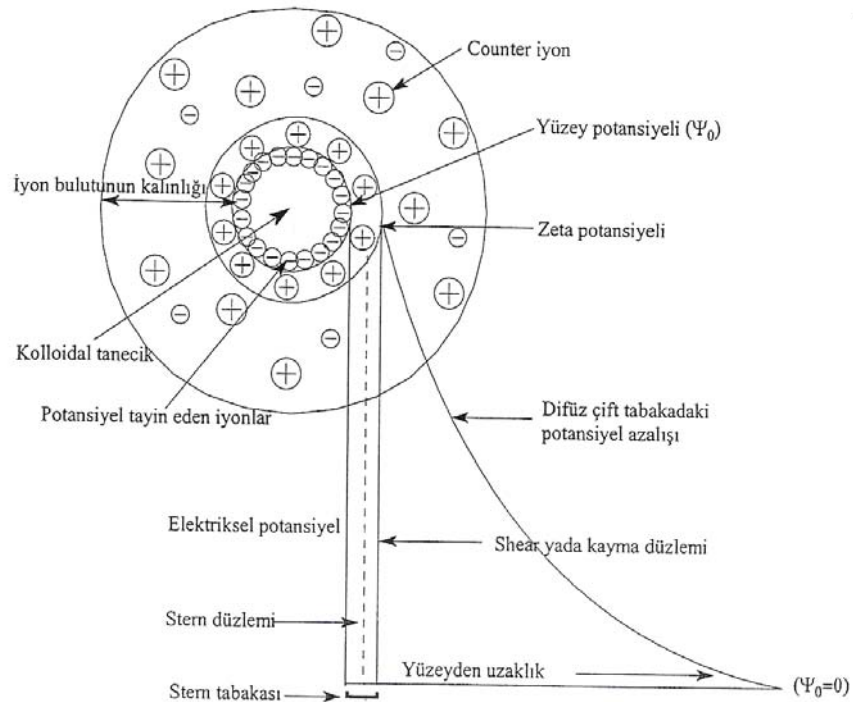
Elektriksel çift tabakanın ilk modeli 1879 yılında Helmholtz tarafından geliştirildi. Helmholtz elektriksel çift tabakayı, iyonların yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanabileceğini fiziksel bir modele dayandırarak matematiksel olarak açıkladı ve modelini basit bir kondansatöre benzetti. Daha sonra Gouy-Chapman (1910-1913) elektriksel çift tabakanın difüz modeline önemli katkılar yaptı. Gouy-Chapman , çözeltiden tanecik yüzeyine dengeleyici (counter, zıt yüklü) iyonların adsorpsiyonundan dolayı potansiyelin üstel olarak azalacağını ifade etti. Bugün geçerli olarak kullanılan klasik çift tabaka modeli Gouy-Chapman-Stern modelidir. Bu model Gouy-Chapman difüz tabakası modeli ile Helmholtz modelinin bir kombinasyonu olarak düşünülür [20].

Kolloidal taneciklerin yüzeyindeki yük, tanecik yüzeyindeki asidik veya bazik grupların ayrışmasını ya da çözeltiden yüklü bir grubun adsorpsiyonunu içeren çok farklı mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Taneciğin yükü, çözeltideki zıt yüklü iyonların eşdeğer miktarları ile dengelenir. Bu zıt yüklü iyonlar difüz iyon bulutundaki taneciklerin etrafında toplanırlar. Tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüz tabakası ile kaplanması sonucu oluşan tabakaya *elektriksel çift tabaka* adı verilir [21]. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri Şekil 1.4'de verilmektedir. Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir [14,22].

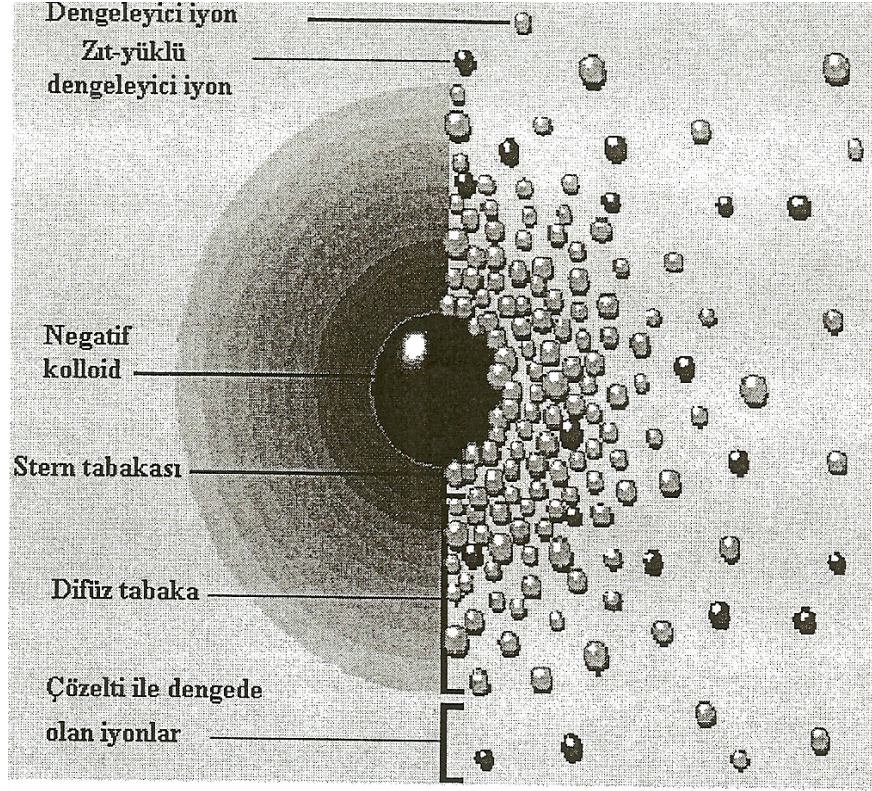
Katı madde kırılıp suya konduğu zaman, su içinde başka iyonlar olmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu oluşturan H^+ ve OH^- iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözelti durumunu alır (Şekil 1.4). Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, bazılarının ki ise azalır [14,22].

Su veya bir çözelti 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 1.4).

Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin 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 1.4).



Şekil 1.4 Elektriksel çift tabaka ve özellikleri



Şekil 1.5 Elektriksel çift tabaka modeli

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütesinin izin vereceği kadar yaklaşabilir. Yüzeyle 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 sifıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir [14,22,23] (Şekil 1.4).

Elektriksel çift tabakadaki dengeleyici iyonlar, potansiyel tayin edici iyonların kemisorpsiyonundan sonra mineral yüzeyine gelip tutunan bütün iyonlar olabilir. Eğer dengeleyici iyonlar sadece elektrostatik çekim ile adsorplanırsa bunların çözeltideki kaynağı *indifferent elektrolitler* olarak adlandırılır. Eğer dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine karşı özel ilgiye sahipse, bunlar *spesifik olarak*

adsorplanmış iyonlar olarak adlandırılır. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yüzeyde kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Çünkü, kovalent bağ oluşumu ve solvasyon etkileri gibi olaylar meydana gelir. Hidrate olmuş çok değerlikli metal katyonları ve bunların hidroksi kompleksleri ile bazı flotasyon kollektörlerinin adsorpsiyonu spesifik adsorpsiyonun bazı örnekleridir [14,22,23].

1.5.2 Potansiyel Tayin Eden İyonlar

Su içine konulmuş bir katının yüzeyinden, elektrik yüklü kısımlar, denge durumuna erişinceye kadar ara yüzey boyunca sıvı faza geçerler. İyonların çözeltiye geçmesi, çözelti doygunluğa erişinceye kadar devam eder. Katı ve çözelti fazı arasındaki ara yüzey, sadece elektrik yüklü kısımların katı ve çözelti fazına geçmesine müsaade eden yarı geçirgen bir zar gibi düşünülebilir. İyonların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçişi, katı yüzeyinin belirli işaret ve değerlerde elektrik yükü kazanmasına sebep olur. Yüzey elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara *potansiyel tayin eden iyonlar* denir [24,22]. Potansiyel tayin eden iyonlar; minerali oluşturan iyonlar H^+ ve OH^- iyonları mineral yüzeyindeki iyonlar ile çözünmeyen tuzlar oluşturan kollektör iyonlar olabilir [22].

1.5.3 Sıfır Yük Noktası

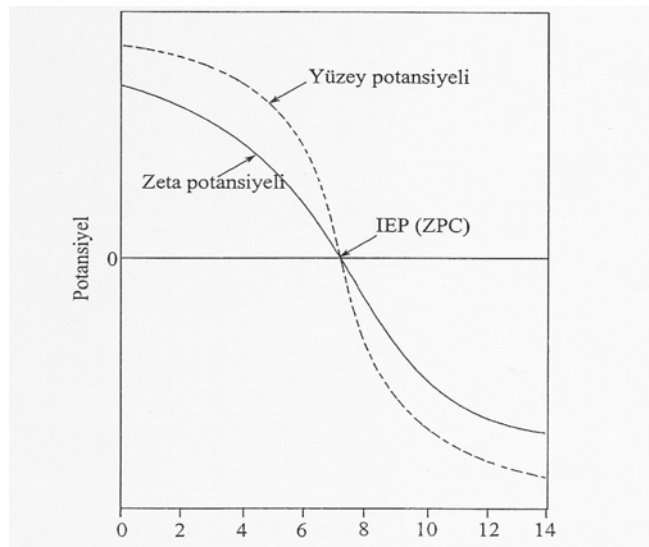
Bir oksit üzerindeki yüzey yükü, potansiyel belirleyici iyonların oksit yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğu ile belirlenir [14,22,23]. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktada potansiyel belirleyici iyonun aktifliği, mineralin sıfır yük noktası (point of zero charge, pzc) olarak adlandırılır ve bu noktasının altındaki pH, elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktasının altındaki pHlarda katının yüzeyi pozitif işaretli bunun üstündeki pHlarda ise yüzey negatif işaretlidir. H^+ ve OH^- iyonları oksitler için potansiyel belirleyici türler oldukları için alkalimetrik-asidimetrik titrasyonla yüzey yükünü belirlemek uygundur [14,22]. Oksitler tek bir sıfır yük noktasına sahip olmalarına rağmen, sıfır yük noktası (pH_{iep}) titrasyonla yüzey asitliğini belirlemek için bilinmesi gereken en önemli verilerden biridir ve tam değeri örneğin orijinine bağlıdır. Çoğu zaman aynı kimyasal bileşimli oksitler; farklı

kristal yapılarından, sentetik proseslerden ve hidrasyon periyodunun uzunluğundan dolayı farklı pH_{IEP} gösterirler.

Katı örneklerin yüzey yüklerini değiştirmek için üç yöntem kullanılabilir. Bunlar pH değişimi, çeşitli iyonların ilavesi ve yüzey aktif maddelerin ilavesidir [14,22].

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 1.6'da verilmiştir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, *izoelektrik nokta* (pH_{IEP}) olarak tanımlanır [22,24].



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

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın başlangıcındaki büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin 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 yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır. Bu olayda, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazlardaki maddenin (katı faz) yüzeyinde tutunarak ayrılması şeklindedir. Bu şekilde adsorpsiyondan ayrılır. Yani atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, moleküllerin katının içine nüfuz etmesine adsorpsiyon denir. Eğer aynı anda ikisi birden gerçekleşebiliyorsa olaya sorpsiyon denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. 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 Adsorpsiyon

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, adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalır adsorpsiyon ısısı 10 kcal mol^{-1} 'den daha düşüktür.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, ilk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

Genellikle tersinirdir. Basınç artışı daha çok gazın katı üzerinde tutunmasına neden olur. Ayrıca sıcaklık düşüşü de adsorpsiyonu artırır. Fiziksel adsorpsiyon katının yüzey alanına ve gazın yapısına bağlıdır. Genel olarak kritik sıcaklığı yüksek olan veya kolayca sıvılaşılabilen (çözünebilen) gazlar daha kolay adsorplanacaktır.

1.6.2 Kimyasal Adsorpsiyon

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. Kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Tek tabaka ile sınırlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekir. Adsorpsiyon ısısı 40 kcal mol^{-1} 'den daha büyüktür.

Fiziksel adsorpsiyondan daha spesifik olan kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal etkileşim vardır. Kimyasal adsorpsiyon daha yüksek sıcaklıkta oluşur. 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 çözültideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafik edilir. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözültüler 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

Çözültiden adsorpsiyon için olduğu kadar gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermidir. İlk kez 1907'de H.Freundlich tarafından verilmiştir. Freundlich izotermine göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon noktaları heterojendir. Dengede 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-θ) 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, çözeltinin denge konsantrasyonudur. Bu eşitlikte

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

yazılır ve düzenlenirse,

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

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

Polimerlerin adsorpsiyonu uzun zamandan beri gerek teorik ve gerekse deneysel olarak uğraşılan bir konudur.

Poliakrilamidin sepiyolit, wollastonit ve bentonit üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir[18].

Poliakrilamid ve polisakkaridin silikajel ve kaolinit üzerindeki adsorpsiyonu çalışılarak sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Tekin ve arkadaşları PVI'nin kaolin yüzeyine adsorpsiyonu üzerine pH'nın, iyonik şiddetin, sıcaklığın ve kalsinasyonun etkisini incelediler ve adsorpsiyon miktarının pH, iyonik şiddet ve sıcaklığın artmasıyla arttığını, 600°C 'de kalsine edilmiş kaolin ile yapılan deneylerde adsorpsiyonun maksimum olduğunu buldular [19].

Tekin ve arkadaşları PVI adsorplanmış genişlemiş perlit örneklerinin yüzey özelliklerini incelediler ve zeta potansiyellerinin adsorplanmış PVI konsantrasyonundaki artışla arttığını, artan sıcaklık ve tuz konsantrasyonuyla PVI adsorpsiyonunun arttığını, adsorpsiyon işleminin birinci mertebe kinetiğine uyduğunu belirlediler [37].

Alkan ve arkadaşları bazı organosilanlı bileşiklerle sepiyolitın muamelesinin FT-IR ve zeta potansiyellerini ölçmüşlerdir.[31]

Ayrıca aynı grup dimetil diklorosilan, 3-aminopropiltrietoksisilan ve dimetil okta desil silan ile perliti modifiye edip zeta potansiyellerini ölçmüşlerdir.[32]

Tekin başka bir çalışmasında perlit ve sepiyolitın amonyum heptamolibdat ile modifikasyonu ve elektrokinetik özelliklerini incelemiştir[33].

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.

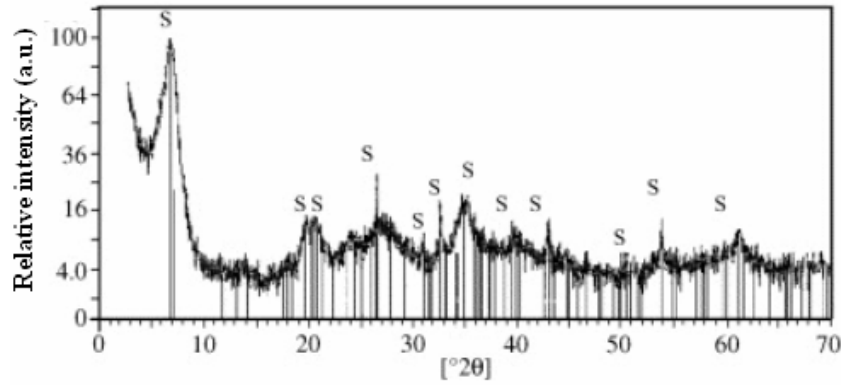
Polielektrolitler günlük yaşamımızda pek çok ürün ve bazı teknolojik proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polielektrolitlerin önemli bir özelliği katı yüzeylerine adsorplanma eğilimleridir. Polielektrolitler ayrıca flokulant ajanlar olarak reaksiyon gösterirler. Atık suların temizlenmesi ve kağıt 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 sepiyolit ve perlit adsorbanlarının PAM adsorpsiyonu için kullanılmadığı görülmüştür. Elde edilecek verilerle bu alandaki boşluğun gerek bilimsel gerekse teknolojik açıdan doldurulacağı düşünülmektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan sepiyolit, aktaş lületaşı(Türkiye-Eskişehir), genleşmiş perlit ise Menderes Etibank Perlit İşletme Müdürlüğü'nden (İzmir, Türkiye) temin edilmiştir. Kullanılan minerallerin kimyasal bileşimi XRF ile analiz edilmiş ve Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2 'de ve Şekil-1.7 de sepiyolit XRD çekimi verilmiştir.

Sepiyolit ve perlitin katyon değişim kapasitesi (KDK) amonyum asetat metodu ile sırasıyla 25 ve 33,3 meq 100 g⁻¹ olarak tayin edilmiş ve yoğunlukları ise piknometre ile 2,5 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].



Şekil 1.7 Sepiyolit XRD çekimi

2.2 Sepiyolit ve Perlitin Safsızlıklardan Arındırılması

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

Katı örnekleri safsızlıklardan arındırmak için sepiyolit 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 105°C'de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan genleşmiş perlit örnekleri 150 µm, sepiyolit örnekleri ise 75 µm'lik elekten elendi [40].

2.3 PAM'ın Temini ve Özellikleri

Katyonic PAM moleküler ağırlığı 6.5×10^6 g mol⁻¹ değişim kapasitesi 150 C g⁻¹ ve katyonun %19 kullanılmıştır. PAM Cytech Endüstrileri Inc. West Paterson NJ, tarafından sağlanmıştır. PAM miktarını belirlemek için PAM ile kompleks oluşturan Brilliant Yellow (C₂₆ H₁₈ N₄ O₈ S₂ Na₂) boyar maddesi kullanıldı.

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 denklemine 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, sepiyolit ve perlit kullanıldığı deneylerde pH ve adsorplanan PAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak, adsorpsiyon prosesine benzer şekilde gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminden sonra süspansiyonlardan santrifüjlenerek ayrılan PAM yüklü parçacıkların zeta potansiyelleri ölçüldü. Bu işlemde, 0,1 g katı örnek 250 ml'lik polietilen kaba alınarak 50 ml sulu çözelti eklendi. Parçacıklar termostatik çalkalayıcı banyo ile dağıtıldı. Sepiyolit 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'ın 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 destile su kullanılarak hazırlandı [40].

2.5 PAM'ın 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 sepiyolit için 0,1 g, perlit için ise 0,1 g örneğin 250 ml'lik polietilen kaplara konularak farklı konsantrasyonlarda 50 ml sulu çözelti eklenip çalkalanmasıyla gerçekleştirildi. Ön denemeler sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun 8 saatte, genleşmiş perlitte ise 12 saatte dengeye eriştiğini gösterdi. Çalkalayıcı su banyosu ile sıcaklık sabit tutuldu. Deneylerde PAM'ın, $6,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹'lik stok çözeltisi kullanıldı. Adsorpsiyon deneylerinde PAM'ın başlangıç konsantrasyonları 25-450 mg L⁻¹ 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 süzöntüdeki PAM iyonlarının konsantrasyonları |1E| UV-Vis spektrofotometre (Varian) ile belirlendi. PAM miktarını belirlemek için PAM ile kompleks oluşturan Brilliant Yellow boyar maddesi kullanıldı. Brilliant Yellow'un maksimum dalga boyu 400 nm, PAM-Brilliant Yellow kompleksinin ise maksimum dalga boyu 510 nm'dir. Böylece ölçümler 510 nm'de yapıldı. PAM içermeyen kör örnekler deneylerin her serisi için kullanıldı. Adsorbe olan PAM miktarı aşağıdaki denklemden hesaplandı:

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

Burada q_e , dengede adsorban yüzeyinde adsorplanmış PAM'ın miktarı (mg m⁻²); C_0 ve C_e sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonra çözültideki PAM'ın 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. PAM adsorplanmış örnekler 250 mL'lik polietilen kaplara; pH, iyonik şiddet gibi

farklı şartlarda PAM içermeksizin çözeltilere eklendi. Karışımlar 8 saat çalkalandı ve çözeltiliye transfer olan PAM miktarları adsorpsiyon deneylerinde anlatılan şekilde belirlendi.

3. BULGULAR

3.1 PAM' ın Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu

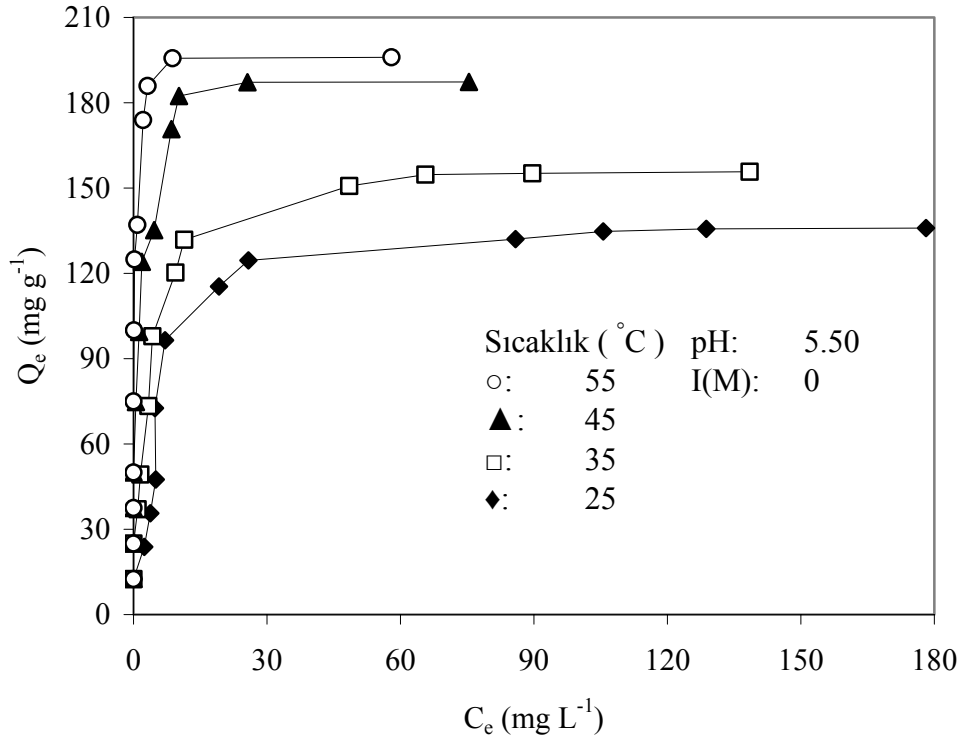
Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, iyon şiddeti ve kalsinasyonun etkileri incelendi ve aşağıdaki deneysel veriler bulundu.

3.1.1 Sıcaklığın Etkisi

Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden PAM'ın adsorpsiyonu çözeltinin doğal pH'sında (~5,50) 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 sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.1 Sepiyolit yüzeyinde PAM adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH:5,50, I:0 mol/L)

| C_0 (ppm) | T (°C) | C_e (mg L ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | C_e/q_e (m ² L ⁻¹) |
|-------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 49,9 | 25 | 0,00 | 0,297 | 0,000 |
| 100,1 | | 2,42 | 0,519 | 4,810 |
| 149,8 | | 3,76 | 0,715 | 5,142 |
| 200,2 | | 7,10 | 0,921 | 7,884 |
| 249,9 | | 19,21 | 1,012 | 18,972 |
| 300,3 | | 25,83 | 1,104 | 23,391 |
| 350,0 | | 85,86 | 1,150 | 73,921 |
| 399,7 | | 105,56 | 1,207 | 87,456 |
| 450,1 | | 128,75 | 1,242 | 103,667 |
| 499,8 | | 178,12 | 1,246 | 142,973 |
| 49,9 | 35 | 0,00 | 0,300 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,00 | 0,580 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,95 | 0,832 | 1,141 |
| 200,2 | | 4,24 | 1,011 | 4,119 |
| 249,9 | | 9,42 | 1,229 | 7,726 |
| 300,3 | | 11,41 | 1,407 | 8,171 |
| 350,0 | | 48,5 | 1,459 | 33,422 |
| 399,7 | | 65,6 | 1,501 | 43,739 |
| 450,1 | | 89,65 | 1,543 | 57,464 |
| 499,8 | | 138,51 | 1,567 | 88,780 |
| 49,9 | 45 | 0,00 | 0,300 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,00 | 0,595 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,00 | 0,863 | 0,000 |
| 200,2 | | 1,25 | 1,093 | 1,147 |
| 249,9 | | 1,86 | 1,318 | 1,214 |
| 300,3 | | 4,63 | 1,480 | 3,120 |
| 350,0 | | 8,52 | 1,569 | 5,463 |
| 399,7 | | 10,23 | 1,672 | 6,172 |
| 450,1 | | 25,62 | 1,694 | 14,900 |
| 499,8 | | 75,40 | 1,708 | 44,321 |
| 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 | | 0,10 | 1,178 | 0,085 |
| 249,9 | | 0,23 | 1,413 | 0,142 |
| 300,3 | | 0,85 | 1,576 | 0,541 |
| 350,0 | | 2,16 | 1,689 | 1,285 |
| 399,7 | | 3,16 | 1,783 | 1,775 |
| 450,1 | | 8,76 | 1,818 | 4,832 |
| 499,8 | | 58,0025 | 1,828 | 31,86 |



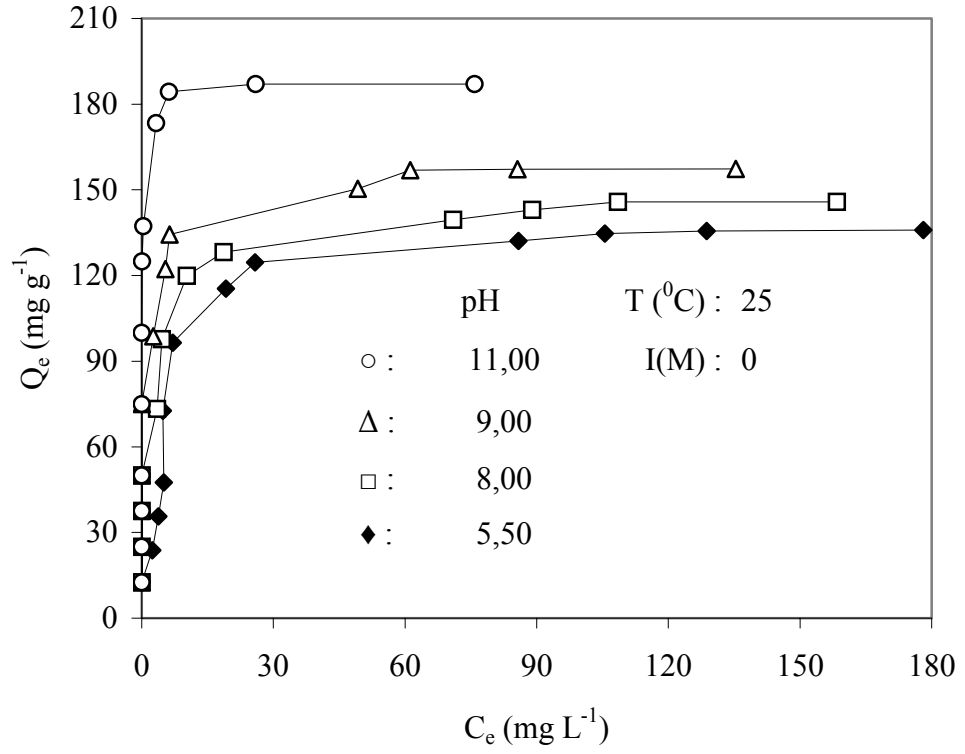
Şekil 3.1 Sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.1.2 pH'ın Etkisi

Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden PAM'ın adsorpsiyonu 25°C ve pH 5,50-11 aralığında değişen çeşitli başlangıç PAM konsantrasyonlarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.2'de verilerek Şekil 3.2'de grafik edildi. Şekil 3.2'den görüldüğü gibi çözeltilerin artan başlangıç pH değerleri ile sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.2 Sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonununun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol L⁻¹, T:25°C)

| C₀ (ppm) | pH | C_e (mg L⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | C_e/q_e (m²L⁻¹) |
|----------------------------|-----------|--|--|--|
| 49,9 | 5,50 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 2,4 | 25 | 0,096 |
| 149,8 | | 5,0 | 50 | 0,142 |
| 200,2 | | 7,1 | 92,1 | 0,073 |
| 249,9 | | 19,2 | 110,3 | 0,187 |
| 300,3 | | 25,8 | 118,6 | 0,210 |
| 350,0 | | 85,8 | 129,7 | 0,650 |
| 399,7 | | 105,5 | 130,4 | 0,800 |
| 450,1 | | 128,7 | 141,3 | 0,914 |
| 499,8 | | 178,1 | 141,9 | 1,261 |
| 49,9 | 8,00 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,0 | 25 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,0 | 50 | 0,000 |
| 200,2 | | 4,585 | 97,7 | 0,042 |
| 249,9 | | 10,25 | 119,8 | 0,186 |
| 300,3 | | 18,65 | 128,1 | 0,144 |
| 350,0 | | 71,0 | 139,5 | 0,511 |
| 399,7 | | 89,0 | 143 | 0,623 |
| 450,1 | | 108,5 | 145,7 | 0,744 |
| 499,8 | | 158,4 | 145,8 | 1,082 |
| 49,9 | 9,00 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,0 | 25 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,0 | 50 | 0,000 |
| 200,2 | | 2,63 | 98,6 | 0,044 |
| 249,9 | | 5,4 | 122,3 | 0,121 |
| 300,3 | | 6,3 | 134,3 | 0,142 |
| 350,0 | | 49,2 | 150,3 | 0,318 |
| 399,7 | | 61,2 | 156,9 | 0,526 |
| 450,1 | | 85,6 | 157,2 | 0,544 |
| 499,8 | | 135,4 | 157,3 | 0,873 |
| 49,9 | 11,00 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,0 | 25 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,0 | 50 | 0,000 |
| 200,2 | | 0,0 | 100 | 0,000 |
| 249,9 | | 0,1 | 124,9 | 0,008 |
| 300,3 | | 0,4 | 137,3 | 0,003 |
| 350,0 | | 3,3 | 173,3 | 0,012 |
| 399,7 | | 6,2 | 184,3 | 0,145 |
| 450,1 | | 25,9 | 187,1 | 0,312 |
| 499,8 | | 75,8 | 187,2 | 0,521 |



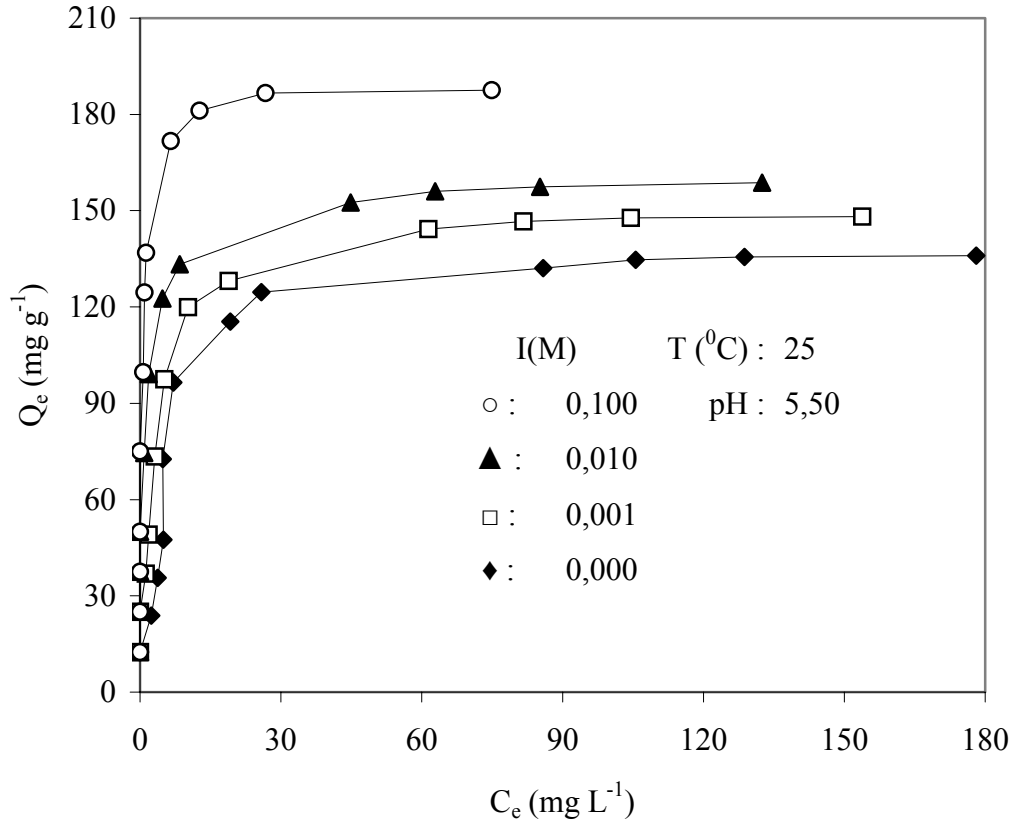
Şekil 3.2 Sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.1.3 İyon Şiddetinin Etkisi

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

Tablo 3.3 Sepiyolit yüzeyinde PAM adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:5,50, T:25°C)

| C_0 (ppm) | [I] (mol L ⁻¹) | C_e (mg L ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | C_e/q_e (m ² L ⁻¹) |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 49,98 | 0,000 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 2,4 | 23,8 | 0,096 |
| 149,8 | | 5 | 47,5 | 0,123 |
| 200,2 | | 7,1 | 96,4 | 0,074 |
| 249,9 | | 19,2 | 115,4 | 0,184 |
| 300,3 | | 25,8 | 124,5 | 0,210 |
| 350,0 | | 85,8 | 132,1 | 0,655 |
| 399,7 | | 105,5 | 134,7 | 0,804 |
| 450,1 | | 128,7 | 135,6 | 0,913 |
| 499,8 | | 178,1 | 135,9 | 1,262 |
| 49,98 | 0,001 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,0 | 25 | 0,000 |
| 149,8 | | 1,8 | 49,1 | 0,000 |
| 200,2 | | 5,1 | 97,4 | 0,046 |
| 249,9 | | 10,2 | 119,8 | 0,189 |
| 300,3 | | 18,8 | 128,1 | 0,147 |
| 350,0 | | 61,4 | 144,3 | 0,515 |
| 399,7 | | 81,6 | 146,6 | 0,621 |
| 450,1 | | 104,5 | 147,7 | 0,742 |
| 499,8 | | 153,8 | 148,1 | 1,083 |
| 49,98 | 0,010 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,0 | 25 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,0 | 50 | 0,000 |
| 200,2 | | 1,8 | 99,1 | 0,046 |
| 249,9 | | 4,7 | 122,6 | 0,122 |
| 300,3 | | 8,4 | 133,2 | 0,141 |
| 350,0 | | 44,8 | 152,5 | 0,314 |
| 399,7 | | 62,8 | 156,1 | 0,529 |
| 450,1 | | 85,2 | 157,3 | 0,548 |
| 499,8 | | 132,5 | 158,7 | 0,871 |
| 49,98 | 0,100 | 0,0 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,0 | 25 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,0 | 50 | 0,000 |
| 200,2 | | 0,6 | 99,6 | 0,006 |
| 249,9 | | 0,9 | 124,5 | 0,008 |
| 300,3 | | 1,2 | 136,8 | 0,003 |
| 350,0 | | 6,5 | 171,7 | 0,012 |
| 399,7 | | 12,6 | 181,1 | 0,142 |
| 450,1 | | 26,7 | 186,6 | 0,315 |
| 499,8 | | 74,89 | 187,5 | 0,527 |



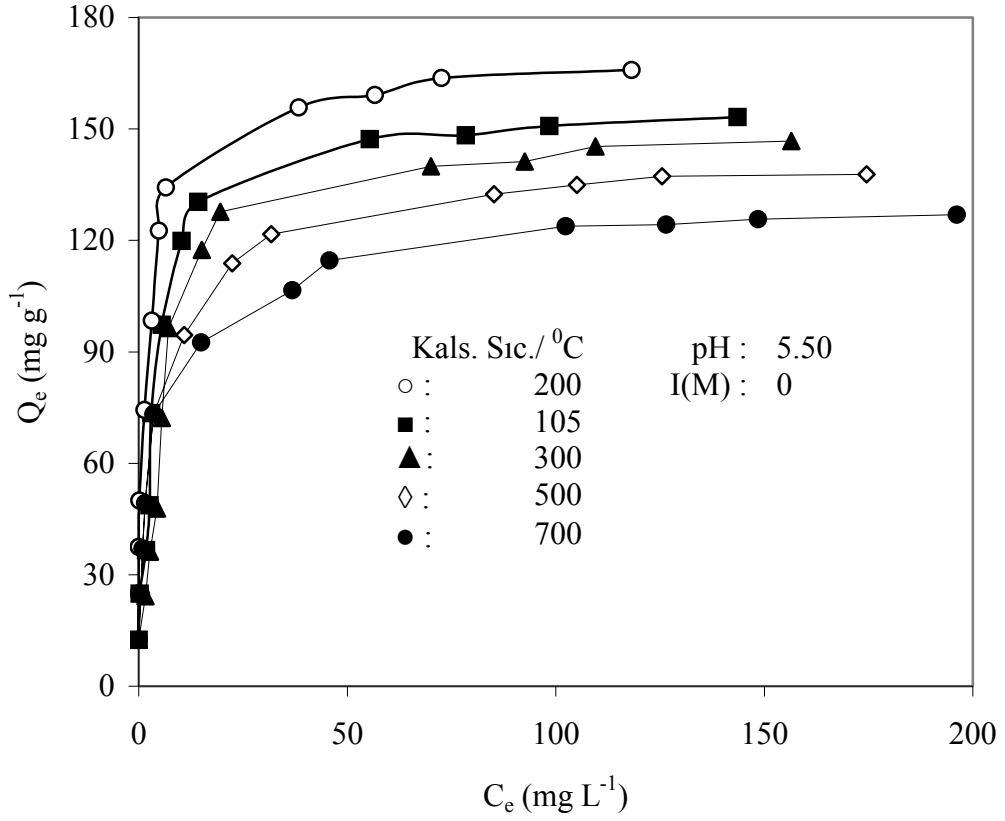
Şekil 3.3 Sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.1.4 Kalsinasyonun Etkisi

Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden PAM'ın adsorpsiyonuna kalsinasyonun etkisi doğal pH'da, 105, 200, 300, 500 ve 700°C kalsinasyon sıcaklıklarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.4'de verilerek Şekil 3.4'de grafik edildi. 200^o kalsinasyon sıcaklığına kadar PAM adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.4 Sepiyolit yüzeyinde PAM adsorpsiyonunun kalsinasyon ile değişimine ait deneysel veriler (pH:5,50, I:0)

| C_0 (ppm) | $T_{\text{kalsinasyon}} (^{\circ}\text{C})$ | C_e (mg L ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | C_e/q_e (m ² L ⁻¹) |
|-------------|---|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 49,9 | 105 | 0,0 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 0,2 | 24,8 | 0,01 |
| 149,8 | | 2,6 | 48,6 | 0,05 |
| 200,2 | | 5,5 | 97,2 | 0,06 |
| 249,9 | | 10,2 | 119,8 | 0,08 |
| 300,3 | | 14,2 | 130,3 | 0,10 |
| 350,0 | | 55,4 | 147,3 | 0,37 |
| 399,7 | | 78,4 | 148,2 | 0,52 |
| 450,1 | | 98,5 | 150,7 | 0,65 |
| 499,8 | | 143,6 | 153,2 | 0,93 |
| 49,9 | 200 | 0,0 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 0,0 | 25 | 0,00 |
| 149,8 | | 0,1 | 49,9 | 0,03 |
| 200,2 | | 3,1 | 98,4 | 0,03 |
| 249,9 | | 4,8 | 122,5 | 0,04 |
| 300,3 | | 6,4 | 134,2 | 0,12 |
| 350,0 | | 38,4 | 155,7 | 0,27 |
| 399,7 | | 56,6 | 159,2 | 0,32 |
| 450,1 | | 72,5 | 163,7 | 0,65 |
| 499,8 | | 118,2 | 165,9 | 0,89 |
| 49,9 | 500 | 0,0 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 1,6 | 24,1 | 0,00 |
| 149,8 | | 4,4 | 47,7 | 0,00 |
| 200,2 | | 7,1 | 96,4 | 0,05 |
| 249,9 | | 15,1 | 117,4 | 0,21 |
| 300,3 | | 19,5 | 127,7 | 0,48 |
| 350,0 | | 70,1 | 139,9 | 0,56 |
| 399,7 | | 92,5 | 141,2 | 0,68 |
| 450,1 | | 109,5 | 145,2 | 0,82 |
| 499,8 | | 156,5 | 146,7 | 1,16 |
| 49,9 | 700 | 0,0 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 0,5 | 24,7 | 0,02 |
| 149,8 | | 1,5 | 49,2 | 0,05 |
| 200,2 | | 14,9 | 92,5 | 0,18 |
| 249,9 | | 36,8 | 106,5 | 0,29 |
| 300,3 | | 45,7 | 114,6 | 0,43 |
| 350,0 | | 102,4 | 123,8 | 0,87 |
| 399,7 | | 126,5 | 124,2 | 1,08 |
| 450,1 | | 148,5 | 125,1 | 1,25 |
| 499,8 | | 196,2 | 126,9 | 1,53 |



Şekil 3.4 Sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna kalsinasyon sıcaklığının etkisi

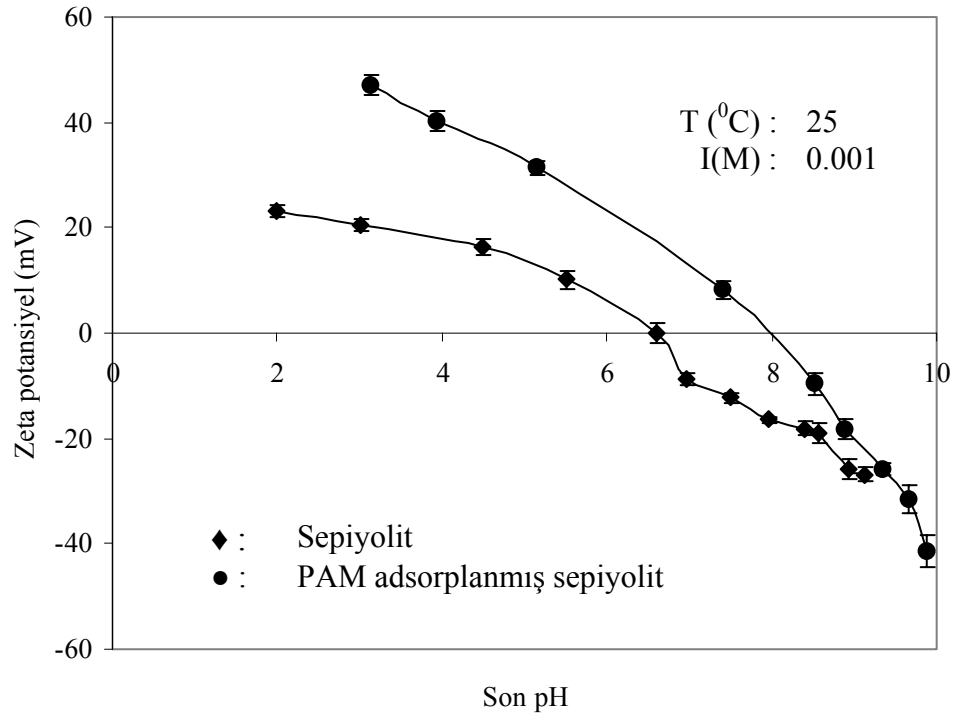
3.1.5 Elektrokinetik Özellikler

3.1.5.1 PAM Adsorplanmış Sepiyolit'in Zeta Potansiyeli Üzerine pH'nın Etkisi

Sepiyolit pH 6,6'de bir izoelektrik (pH_{IEP}) noktaya sahiptir ve pH 6,6-10,00 aralığında negatif bir zeta potansiyel değeri gösterir. pH 8 ve üzerinde sepiyolit daha negatif yüklüdür. PAM adsorplanmış sepiyolit'in izoelektrik noktası ise \sim pH 8 civarındadır. Sepiyolit ve PAM adsorplanmış sepiyolit'in 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 Sepiyolit ve PAM adsorplanmış Sepiyolit zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

| | pH | Zeta potansiyel (mV) |
|----------------------------|------|----------------------|
| Sepiyolit | 3,12 | 47,046 |
| | 3,94 | 40,345 |
| | 5,14 | 31,353 |
| | 8,41 | 8,278 |
| | 8,51 | -9,648 |
| | 8,88 | -18,295 |
| | 9,35 | -25,76 |
| | 9,65 | -31,616 |
| | 9,88 | -40,902 |
| PAM Adsorplanmış Sepiyolit | 2,00 | 23,20 |
| | 4,50 | 16,40 |
| | 5,50 | 10,10 |
| | 6,96 | -8,80 |
| | 7,95 | -16,50 |
| | 8,40 | -18,1 |
| | 8,94 | -25,8 |
| | 9,13 | -26,8 |



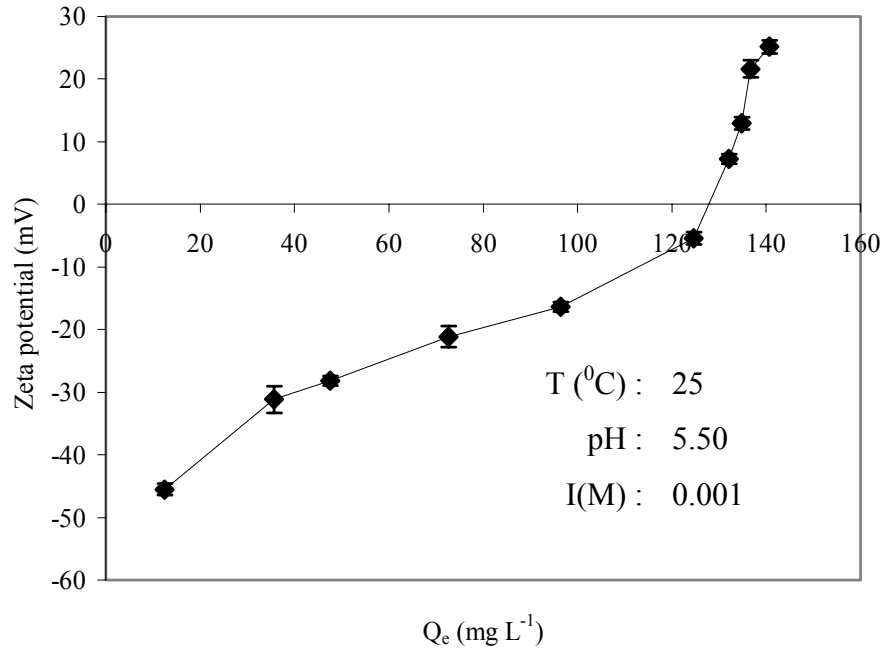
Şekil 3.5 Sepiyolit ve PAM adsorplanmış Sepiyolit zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

3.1.5.2 PAM Yüklü Sepiyolitin Zeta Potansiyeli

pH 5,50'de adsorplanmış PAM 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 PAM adsorplanmış sepiyolitin zeta potansiyelindeki değişim.

| [NaCl] (mol L ⁻¹) | pH | T (°C) | q_e (mg L ⁻¹) | Zeta potansiyel (mV) |
|----------------------------------|------|-----------|--------------------------------|-------------------------|
| 0,001 | 5,50 | 25 | 12,50 | -45,52 |
| | | | 35,62 | -31,18 |
| | | | 47,50 | -28,17 |
| | | | 72,58 | -21,12 |
| | | | 96,45 | -16,40 |
| | | | 124,58 | -5,44 |
| | | | 132,07 | 7,27 |
| | | | 134,72 | 12,96 |
| | | | 136,62 | 21,62 |
| | | | 140,62 | 25,17 |



Şekil 3.6 pH 5,50'de adsorplanmış PAM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi

3.2 PAM' ın Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

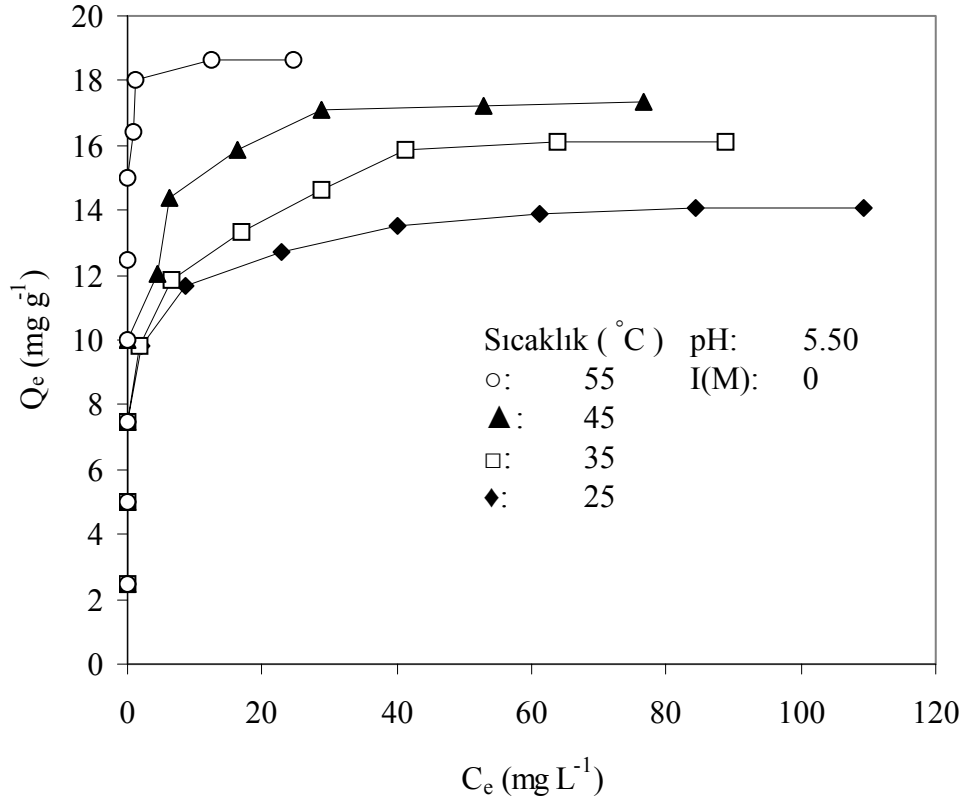
Sulu çözeltilerden genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna sıcaklık, pH ve iyon şiddetinin etkileri incelendi ve aşağıdaki deneysel veriler bulundu.

3.2.1 Sıcaklığın Etkisi

Genleşmiş perlit yüzeyine sulu çözeltilerden PAM'ın adsorpsiyonu çözeltinin doğal pH'sında (~5,50) ve 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.7'de verilerek Şekil 3.7'de grafik edildi. Şekil 3.7'den görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile sulu çözeltilerden genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.7 Genleşmiş perlit yüzeyinde PAM adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH:5,50, I:0 mol/L)

| C_0 (ppm) | T (°C) | C_e (mg L ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | C_e/q_e (m ² L ⁻¹) |
|-------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 49,9 | 25 | 0,00 | 0,297 | 0,00 |
| 100,1 | | 2,41 | 0,519 | 0,01 |
| 149,8 | | 3,76 | 0,715 | 5,25 |
| 200,2 | | 7,10 | 0,921 | 7,70 |
| 249,9 | | 19,20 | 1,012 | 18,97 |
| 300,3 | | 25,83 | 1,104 | 23,39 |
| 350,0 | | 85,86 | 1,150 | 74,66 |
| 399,7 | | 105,56 | 1,207 | 87,45 |
| 450,1 | | 128,75 | 1,242 | 103,66 |
| 499,8 | | 178,12 | 1,246 | 142,95 |
| 49,9 | 35 | 0,00 | 0,300 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,00 | 0,580 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,95 | 0,832 | 1,141 |
| 200,2 | | 4,24 | 1,011 | 4,193 |
| 249,9 | | 9,42 | 1,229 | 7,664 |
| 300,3 | | 11,44 | 1,407 | 8,102 |
| 350,0 | | 48,53 | 1,459 | 33,241 |
| 399,7 | | 65,62 | 1,501 | 43,704 |
| 450,1 | | 89,65 | 1,543 | 58,101 |
| 499,8 | | 138,50 | 1,567 | 88,385 |
| 49,9 | 45 | 0,00 | 0,300 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,00 | 0,595 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,00 | 0,863 | 0,000 |
| 200,2 | | 1,25 | 1,093 | 1,143 |
| 249,9 | | 1,86 | 1,318 | 1,411 |
| 300,3 | | 4,63 | 1,480 | 3,128 |
| 350,0 | | 8,52 | 1,569 | 5,430 |
| 399,7 | | 10,23 | 1,672 | 6,118 |
| 450,1 | | 25,62 | 1,694 | 15,123 |
| 499,8 | | 75,40 | 1,708 | 44,145 |
| 49,9 | 55 | 0,00 | 0,300 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,00 | 0,600 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,00 | 0,901 | 0,000 |
| 200,2 | | 0,10 | 1,178 | 0,084 |
| 249,9 | | 0,20 | 1,413 | 0,141 |
| 300,3 | | 0,85 | 1,576 | 0,539 |
| 350,0 | | 2,16 | 1,689 | 1,278 |
| 399,7 | | 3,16 | 1,783 | 1,772 |
| 450,1 | | 8,76 | 1,818 | 4,818 |
| 499,8 | | 58,00 | 1,828 | 31,728 |



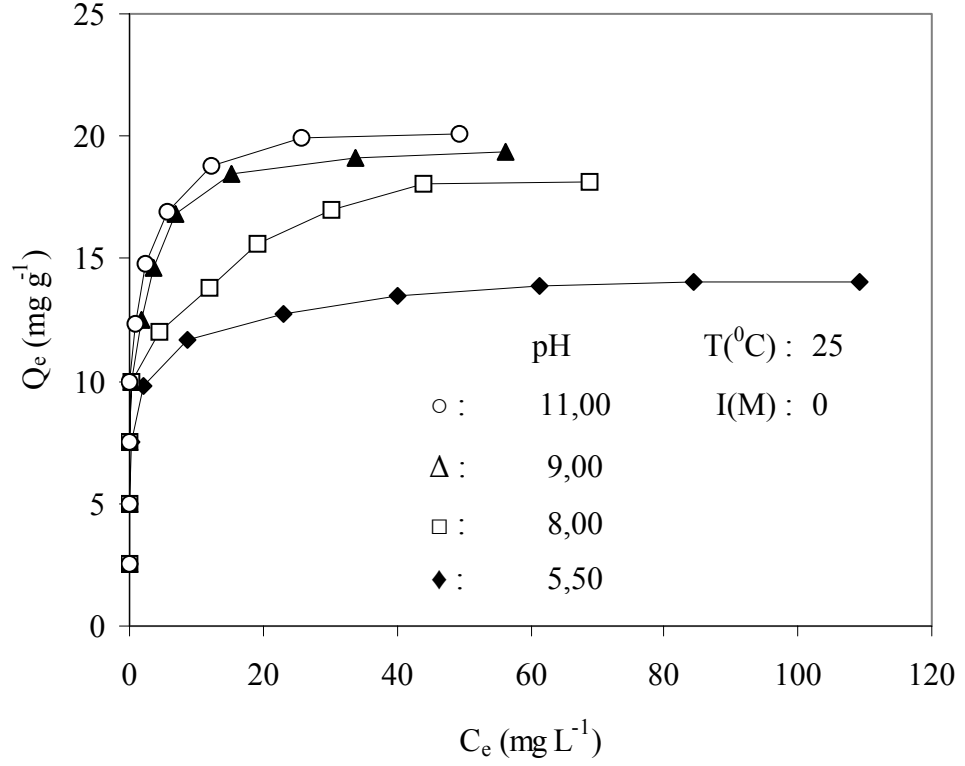
Şekil 3.7 Genleşmiş perlit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.2.2 pH'nın Etkisi

Genleşmiş perlit yüzeyine sulu çözeltilerden PAM'ın adsorpsiyonu 25°C ve pH 5,50-11,00 aralığında değişen çeşitli başlangıç PAM konsantrasyonlarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.8'de verilerek Şekil 3.8'de grafik edildi. Şekil 3.8'den görüldüğü gibi çözeltilerin artan başlangıç pH değerleri ile genleşmiş perlit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.8 Genleşmiş perlit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol L⁻¹, T:25°C)

| C₀ (ppm) | pH | C_e (mg L⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | C_e/q_e (m²L⁻¹) |
|----------------------------|-----------|--|--|--|
| 49,9 | 5,50 | 0,0 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 2,4 | 25,0 | 0,09 |
| 149,8 | | 5,0 | 50,0 | 0,10 |
| 200,2 | | 7,1 | 92,1 | 0,07 |
| 249,9 | | 19,2 | 110,3 | 0,17 |
| 300,3 | | 25,8 | 118,6 | 0,21 |
| 350,0 | | 85,8 | 129,7 | 0,66 |
| 399,7 | | 105,5 | 130,4 | 0,80 |
| 450,1 | | 128,7 | 141,3 | 0,91 |
| 499,8 | | 178,1 | 141,9 | 1,25 |
| 49,9 | 8,00 | 0,0 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 0,0 | 25,0 | 0,00 |
| 149,8 | | 0,0 | 50,0 | 0,00 |
| 200,2 | | 4,5 | 97,7 | 0,04 |
| 249,9 | | 10,2 | 119,8 | 0,08 |
| 300,3 | | 18,6 | 128,1 | 0,14 |
| 350,0 | | 71,0 | 139,5 | 0,50 |
| 399,7 | | 89,0 | 143,0 | 0,62 |
| 450,1 | | 108,5 | 145,7 | 0,74 |
| 499,8 | | 158,4 | 145,8 | 1,08 |
| 49,9 | 9,00 | 0,0 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 0,0 | 25,0 | 0,00 |
| 149,8 | | 0,0 | 50,0 | 0,00 |
| 200,2 | | 2,6 | 98,6 | 0,02 |
| 249,9 | | 5,4 | 122,3 | 0,04 |
| 300,3 | | 6,3 | 134,3 | 0,04 |
| 350,0 | | 49,2 | 150,3 | 0,32 |
| 399,7 | | 61,2 | 156,9 | 0,39 |
| 450,1 | | 85,6 | 157,2 | 0,54 |
| 499,8 | | 135,4 | 157,3 | 0,86 |
| 49,9 | 11,00 | 0,00 | 12,5 | 0,000 |
| 100,1 | | 0,00 | 25,0 | 0,000 |
| 149,8 | | 0,00 | 50,0 | 0,000 |
| 200,2 | | 0,00 | 100,0 | 0,000 |
| 249,9 | | 0,12 | 124,9 | 0,006 |
| 300,3 | | 0,43 | 137,3 | 0,002 |
| 350,0 | | 3,32 | 173,3 | 0,019 |
| 399,7 | | 6,23 | 184,3 | 0,033 |
| 450,1 | | 25,96 | 187,1 | 0,138 |
| 499,8 | | 75,84 | 187,2 | 0,405 |



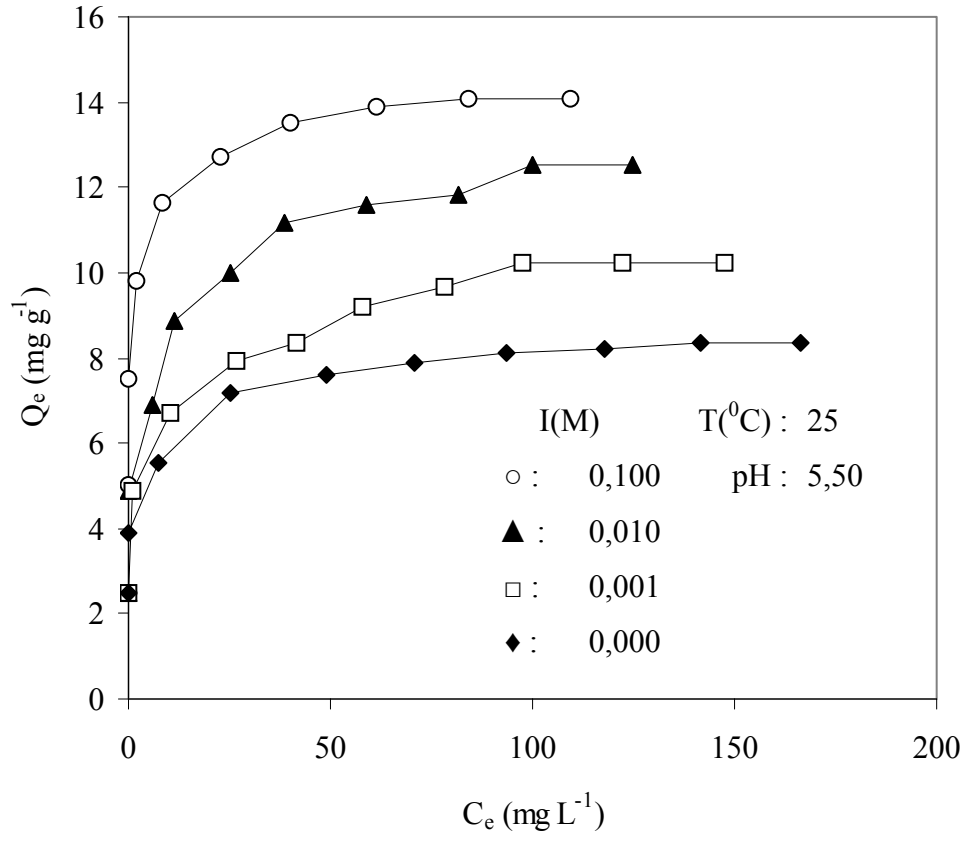
Şekil 3.8 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.2.3 İyon Şiddetinin Etkisi

Sulu çözeltilerden genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 25°C ve çözeltinin doğal pH'sında incelendi. Deneyleerde NaCl'nin konsantrasyonu 1×10^{-3} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-1} mol L⁻¹ olarak alındı. Tablo 3.9, genleşmiş perlit yüzeyinde sulu çözeltilerden PAM'ın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisine ait deneysel verileri göstermektedir. Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile sepiyolit yüzeyinde PAM'ın adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Tablo 3.9 Genleşmiş perlit yüzeyinde PAM adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:5,50, T:25°C)

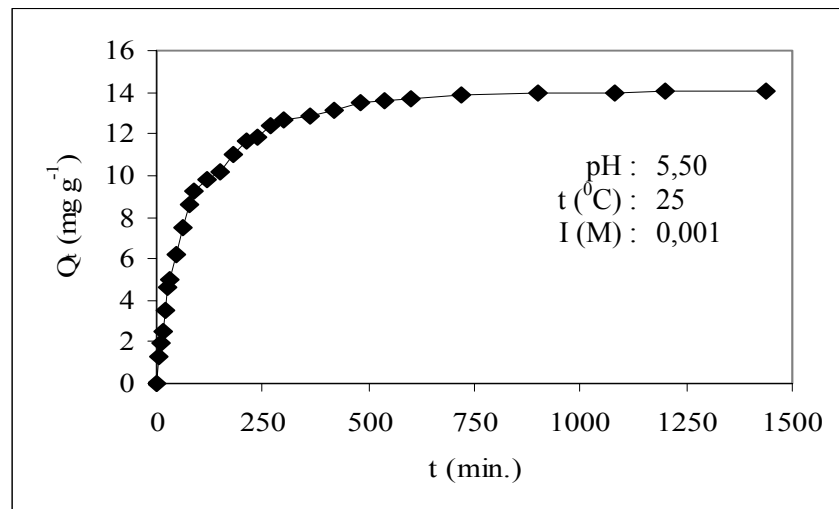
| C_0 (ppm) | $[I]$ (mol L ⁻¹) | C_e (mg L ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | C_e/q_e (m ² L ⁻¹) |
|-------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 49,9 | 0,000 | 0,00 | 12,5 | 0,00 |
| 100,1 | | 2,40 | 23,8 | 0,10 |
| 149,8 | | 5,00 | 47,5 | 0,10 |
| 200,2 | | 7,12 | 96,4 | 0,07 |
| 249,9 | | 19,23 | 115,4 | 0,16 |
| 300,3 | | 25,85 | 124,5 | 0,20 |
| 350,0 | | 85,83 | 132,1 | 0,64 |
| 399,7 | | 105,54 | 134,7 | 0,78 |
| 450,1 | | 128,79 | 135,6 | 0,94 |
| 499,8 | | 178,11 | 135,9 | 1,31 |
| 49,9 | | 0,001 | 0,00 | 12,5 |
| 100,1 | 0,00 | | 25,0 | 0,00 |
| 149,8 | 1,82 | | 49,1 | 0,03 |
| 200,2 | 5,13 | | 97,4 | 0,05 |
| 249,9 | 10,25 | | 119,8 | 0,08 |
| 300,3 | 18,86 | | 128,1 | 0,14 |
| 350,0 | 61,47 | | 144,3 | 0,42 |
| 399,7 | 81,62 | | 146,6 | 0,55 |
| 450,1 | 104,51 | | 147,7 | 0,70 |
| 499,8 | 153,86 | | 148,1 | 1,03 |
| 49,9 | 0,010 | | 0,00 | 12,5 |
| 100,1 | | 0,00 | 25,0 | 0,00 |
| 149,8 | | 0,00 | 50,0 | 0,00 |
| 200,2 | | 1,83 | 99,1 | 0,01 |
| 249,9 | | 4,71 | 122,6 | 0,03 |
| 300,3 | | 8,48 | 133,2 | 0,06 |
| 350,0 | | 44,86 | 152,5 | 0,29 |
| 399,7 | | 62,87 | 156,1 | 0,40 |
| 450,1 | | 85,29 | 157,3 | 0,54 |
| 499,8 | | 132,51 | 158,7 | 0,83 |
| 49,9 | | 0,100 | 0,00 | 12,5 |
| 100,1 | 0,00 | | 25,0 | 0,000 |
| 149,8 | 0,00 | | 50,0 | 0,000 |
| 200,2 | 0,61 | | 99,6 | 0,006 |
| 249,9 | 0,93 | | 124,5 | 0,007 |
| 300,3 | 1,26 | | 136,8 | 0,008 |
| 350,0 | 6,59 | | 171,7 | 0,037 |
| 399,7 | 12,64 | | 181,1 | 0,069 |
| 450,1 | 26,77 | | 186,6 | 0,143 |
| 499,8 | 74,89 | | 187,5 | 0,399 |



Şekil 3.9 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

Tablo 3.10 PAM'ın genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

| t(dakika) | Qt (mg/g) |
|-----------|-----------|
| 0 | 0 |
| 5 | 1,34 |
| 10 | 1,98 |
| 15 | 2,5 |
| 20 | 3,54 |
| 25 | 4,65 |
| 30 | 5 |
| 45 | 6,21 |
| 60 | 7,5 |
| 75 | 8,62 |
| 90 | 9,25 |
| 120 | 9,79 |
| 150 | 10,21 |
| 180 | 11,05 |
| 210 | 11,64 |
| 240 | 11,87 |
| 270 | 12,43 |
| 300 | 12,71 |
| 360 | 12,85 |
| 420 | 13,12 |
| 480 | 13,49 |
| 540 | 13,58 |
| 600 | 13,65 |
| 720 | 13,88 |
| 900 | 13,92 |
| 1080 | 13,97 |
| 1200 | 14,06 |
| 1440 | 14,08 |



Şekil 3.10 PAM'ın genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunda zamanın etkisi

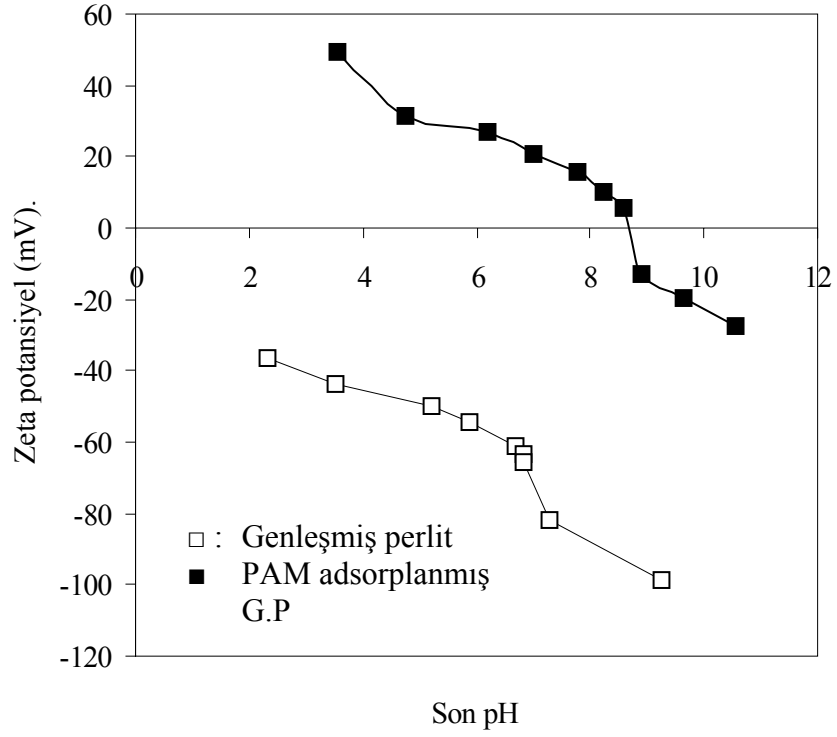
3.2.4 Elektrokinetik Özellikler

3.2.4.1 PAM Adsorplamış Genleşmiş perlit'in Zeta Potansiyeli Üzerine pH'nın Etkisi

25°C'de genleşmiş perlit süspansiyonlarının zeta potansiyeline pH'nın etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 3.11 verilerek Şekil 3.11'de grafik edildi. Şekil 3.11'den görüldüğü gibi, artan pH ile birlikte genleşmiş perlitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Genleşmiş perlitin pH_{IEP} 'si olmamasına rağmen PAM adsorplamış genleşmiş perlit örnekleri pH 8,7 civarında bir pH_{IEP} 'ye sahiptir.

Tablo 3.11 Genleşmiş perlit ve PAM adsorplamış genleşmiş perlit zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

| pH | Zeta potansiyel (mV) |
|------|----------------------|
| 3,0 | 49,265 |
| 4,0 | 31,31 |
| 5,0 | 26,723 |
| 6,0 | 20,628 |
| 7,0 | 15,556 |
| 8,0 | 9,958 |
| 9,0 | 5,372 |
| 10,0 | -12,845 |
| 11,0 | -19,662 |
| 11,5 | -27,742 |



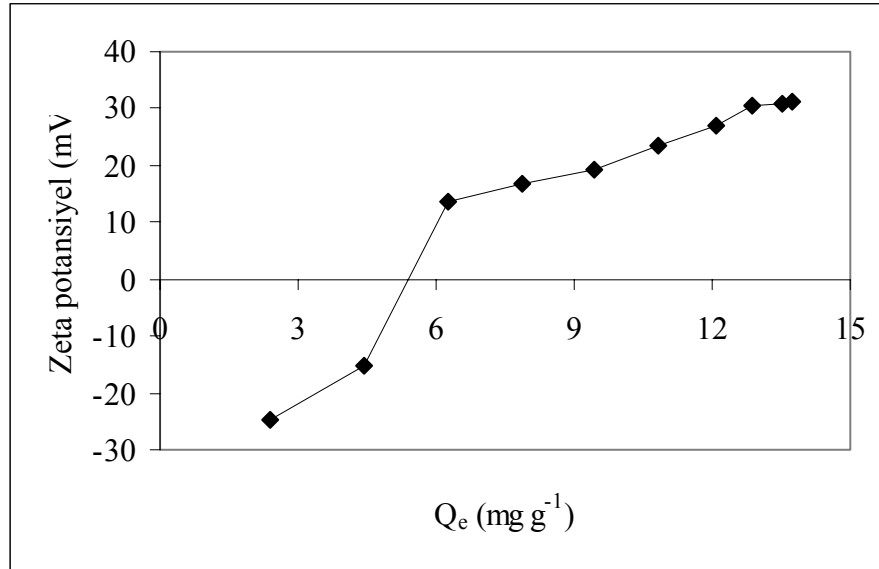
Şekil 3.11 Genleşmiş perlit ve PAM adsorplanmış genleşmiş perlit zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

3.2.4.2 PAM Yüklü Genleşmiş Perlitin Zeta Potansiyeli

pH 5,50'de adsorplanmış PAM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişiminin deneysel verileri Tablo 3.12'de verilerek Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

Tablo 3.12 Farklı q_e değerlerinde PAM adsorplanmış genişlemiş perlitin zeta potansiyelindeki değişim.

| [NaCl] (mol L ⁻¹) | pH | T (°C) | q_e (mg g ⁻¹) | Zeta potansiyel (mV) |
|----------------------------------|------|-----------|--------------------------------|-------------------------|
| 0,001 | 5,50 | 25 | 2,375 | -24,63 |
| | | | 4,416 | -15,4 |
| | | | 6,253 | 13,64 |
| | | | 7,876 | 16,7 |
| | | | 9,438 | 19,08 |
| | | | 10,818 | 23,46 |
| | | | 12,069 | 26,83 |
| | | | 12,858 | 30,33 |
| | | | 13,536 | 30,89 |
| | | | 13,750 | 31,18 |



Şekil 3.12 pH 5,50’de adsorplanmış PAM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelinin değişimi

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1 PAM'ın Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

4.1.1 PAM'ın Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine PAM'ın 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, PAM'ın sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 55°C'lerde izoterm serilerinin elde edilmesiyle incelendi ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 3.1'de grafik edildi. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi PAM'ın sepiyolit 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.

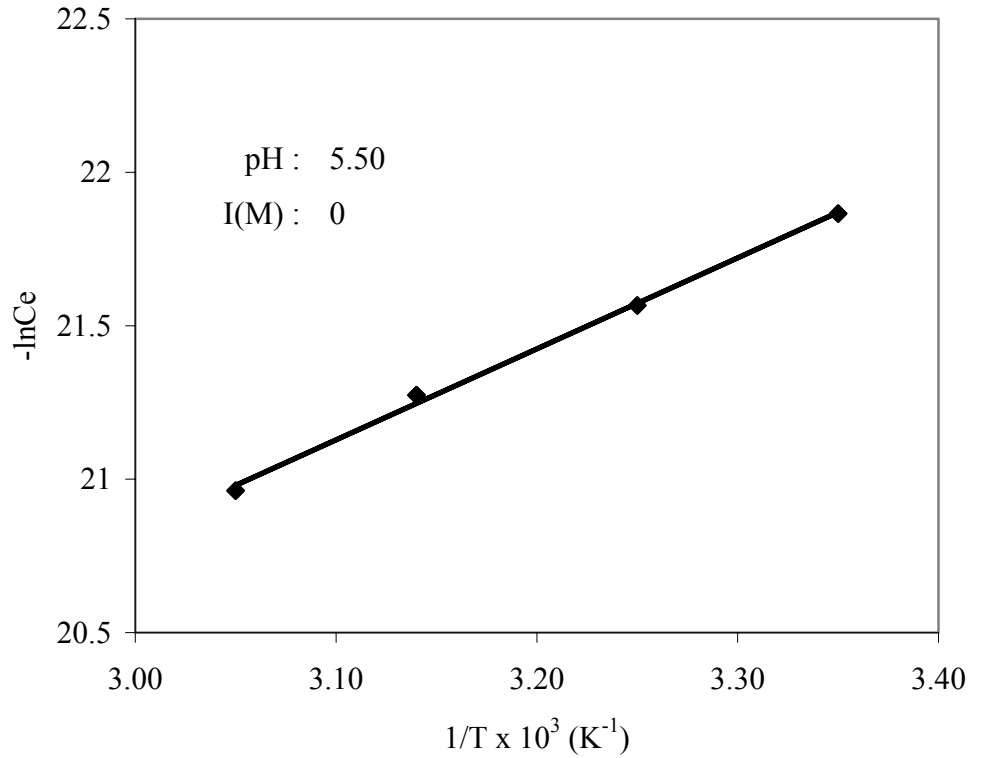
Ayrıca yüksek sıcaklıklarda polimerin artan hareketliliği sebebiyle arayüze ulaşan zincirlerin sayısı da artmaktadır [41].

(Tablo 4.5)'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 bağılılığı 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 , $24,3 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1 Sepiyolit yüzeyine PAM 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 –5,6 kJmol⁻¹ ve 100,4 jmol⁻¹K⁻¹’dir. Negatif ΔG^0 değeri PAM 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. Sepiyolit yüzeyine PAM’ın adsorpsiyonunun bir sonucu olarak PAM 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

Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden PAM’nin adsorpsiyonuna kalsinasyonun etkisi 105, 200, 300, 500 ve 700°C’lerde incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.4’de verilerek Şekil 3.4’de grafik edildi.

Sepiyolit yapısında ısıtma işlemi süresince şu değişimler meydana gelmektedir [19,46].

- (i) T~20-200°C : Higroskobik ve zeolitik su kaybı,
- (ii) T~200-400°C: Zayıf bağlı kristal su kaybı
- (iii) T~550-875°C: Faz dönüşümü ve dehidroksilasyon

200°C’deki kalsinasyon sıcaklığından sonra, sepiyolit yapısı değişmektedir. Kalsinasyona bağlı olarak sepiyolit spesifik yüzey alanları Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’den görüldüğü gibi sepiyolit spesifik yüzey alanı 200°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 sepiyolitün yüzey alanları

| Sıcaklık(°C) | Yüzey alanı (m ² g ⁻¹) |
|--------------|---|
| 105 | 342 |
| 200 | 357 |
| 300 | 321 |
| 500 | 295 |
| 700 | 250 |

Adsorplanan PAM miktarının 200°C kalsinasyon sıcaklığına kadar arttığı daha sonra ise kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azaldığı bulunmuştur. 200°C'deki kalsinasyon sıcaklığından sonra yüzey alanındaki azalmanın bir sonucu olarak adsorbe olan PAM miktarı azalmaktadır. Aynı zamanda sepiyolitün 200°C'den sonra yüzey hidroksil gruplarındaki azalmada adsorplanan PAM miktarını etkileyebilmektedir.

4.1.1.3 pH'nın Etkisi

pH, oksit yüzeylerine PAM adsorpsiyonu için önemli bir faktördür [34]. Hidroksilli metal oksitler özellikle, Fe, Al ve Mn içerenler, bu işlem için sıklıkla kullanılırlar. Çalışmada sepiyolit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonuna pH'nın etkisini inceleyebilmek için 5,50 ile 11,00 arasında değişen çeşitli başlangıç çözelti pH değerleri kullanıldı (Şekil 3.2). Şekil 3.2'den görüldüğü gibi artan pH ile sepiyolit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Sepiyolit pH 6,6'de bir p_{HIEP}'ye, pH 6,6-10,00 aralığında ise negatif zeta potansiyeli değerlerine sahiptir (Şekil 3.5). Adsorpsiyon, adsorplanan H⁺/OH⁻ miktarı tarafından belirlenebilen, oksitin elektrokinetik davranışına direkt bağlıdır. Şekil 3.2'den görüldüğü gibi pH 5,50 ve üzerinde adsorpsiyon artmıştır. Düşük iyon şiddeti ve yüksek pH'larda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara göre, PAM ve sepiyolit arasında spesifik (elektrostatik olmayan) bir etkileşim olduğu söylenebilir. Bu etkileşim muhtemel olarak H-bağlarıdır [33,48]. pH 5,50'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 sepiyolit adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi NaCl tuzu kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.3 grafik edilmiştir. Şekil 3.3'den, 0,001, 0,01, 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasite değerleri (Q_m) sırasıyla 151,5, 158,7 ve 188,7 mg/ml 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 PAM Adsorbe Edilmiş Sepiyolit Zeta Potansiyeli

Şekil 3.6 , pH 5,50'de, adsorplanmış PAM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyelindeki değişimi gösterir. Zeta potansiyeli, çalışılan pH değerleri için adsorplanan PAM'ın artmasıyla artmaktadır. Sepiyolit, pH 5,50'de negatif yüklü bir yüzeye sahiptir. Sepiyolit yüzeyi üzerine tutunan PAM moleküllerinin zayıfça pozitif yüklü olduğu pH 8,00'de zeta potansiyeli pozitif olmaktadır (Tablo-4.2)

Tablo 4.2 Sepiyolit PAM adsorplanmış sepiyolit pH'ın ilk pH göre farkı

| İlk pH | 5.50 | 8.00 | 9.00 | 11.00 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Son pH | 7.19-7.68 | 8.32-8.61 | 8.72-9.12 | 9.25-9.64 |

4.1.1.6 Desorpsiyon deneyleri

Tablo 4.3’de PAM’ın sepiyolit yüzeyinden desorpsiyonuna ait sonuçlar verilmektedir. Tablo 4.3’den görüldüğü gibi PAM’ın desorpsiyonu oldukça azdır (≤ 15). Adsorpsiyon prosesinin yüksek derecede dönüşümsüz olması elektrostatik etkileşimlerin bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. Elektrostatik etkileşimlerin yanında, PAM’ın aromatik kısmı veya PAM’ın azot atomu üzerindeki elektron çiftleri ve sepiyolit yüzeyinin hidroksil grupları arasında H-bağları da oluşabilir. Bu durum literatürde de verilmiştir [48,49].

Tablo 4.3 Sepiyolit yüzeyinden PAM’ın Desorpsiyonu

| pH | I (M) | Yüze adsorplanan PAM (Q_e) (mg g^{-1}) | Yüzeyden desorbe olan PAM) (mg g^{-1}) | Yüzeyden desorbe olan PAM (%) |
|-------|-------|--|--|--|
| 5.50 | 0 | 115.40 | 4.36 | 3.78 |
| 8.00 | 0 | 119.87 | 1.81 | 1.51 |
| 9.00 | 0 | 122.30 | 11.69 | 9.58 |
| 11.00 | 0 | 124.95 | 17.62 | 14.11 |
| 5.50 | 0.001 | 119.87 | 2.71 | 2.26 |
| 5.50 | 0.01 | 122.60 | 15.36 | 12.53 |
| 5.50 | 0.1 | 124.51 | 10.50 | 8.43 |

4.1.2. PAM’ın Genleşmiş Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

4.1.2.1 Zamannın Etkisi

Genleşmiş perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonu, 25°C ’de, doğal pH’da (pH 5,50) ve 0,001M NaCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. PAM’ın başlangıç konsantrasyonu $2,86 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} ve katı konsantrasyonu 5 g L^{-1} ’dir. PAM’ın genleşmiş perlit yüzeyindeki adsorpsiyonunun dengeye ulaşması için gerekli olan süre Şekil 3.10’den yaklaşık olarak 10 saat bulundu. Adsorpsiyonun dengeye

ulaşması için bu sürenin uzun olması, PAM'ın büyük molekül ağırlığının bir sonucu olabilir.

4.1.2.2 Genleşmiş Perlit Yüzeyinde PAM Adsorpsiyonu Ve Adsorplanan Parçacıkların Zeta Potansiyeli

Şekil 3.8, genleşmiş perlitin 25°C ve doğal pH'da (pH 5,50) 0,001M NaCl içeren PAM'ın 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 PAM'ın miktarıyla genleşmiş perlit yüzeyine adsorplanan miktar ve buna bağlı olarak genleşmiş perlitin zeta potansiyelinin değeri de artmış, $5,50 \times 10^{-7}$ M PAM çözeltisi içerisinde perlit sıfır yük noktasına sahip olmuştur. Genleşmiş perlitin negatif yüzeyleri pozitif yüklü PAM 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 PAM konsantrasyonundan daha büyük çözelti konsantrasyonlarında pozitifdir[32,48,49].

4.1.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Genleşmiş perlit sıcaklığın etkisi, için 25, 35, 45 ve 55°C'de çalışılmıştır. Şekil 3.7 görüldüğü gibi, PAM'ın genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonu artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu sonuçlar aşağıdaki veriler yardımı ile açıklanabilir:

1. Adsorpsiyon işlemi endotermiktir ve entropik olarak yürütülür.
2. Sıcaklıkta meydana gelen artışla, gözenekler içine daha fazla PAM molekülü adsorplanır.

4.1.2.4 İyon Şiddetinin Etkisi

NaCl'in bir uyarıcı olarak sık sık kullanılması sebebiyle genleşmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyon kapasitesine iyon şiddetinin (NaCl) etkisi incelenmeye başlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.9' da gösterilmiştir. Şekil 3.9 da, aynı şartlarda artan NaCl konsantrasyonu ile genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi değerlerini verir. Artan NaCl konsantrasyonuyla birlikte genleşmiş perlitin

adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Çözeltide NaCl'in olması aşağıda belirtilen etkileri yapabilir: İlk olarak, artan tuz konsantrasyonuyla 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 PAM 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 pH'nin Etkisi

Şekil 3.8, genişmiş perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi pH'nın etkisini göstermektedir. Şekil 3.11'den görüldüğü gibi, genişmiş perlit izoelektrik noktaya sahip değildir ve çalışılan tüm pH değerlerinde negatif bir zeta potansiyel değeri gösterir, fakat PAM adsorbe edilen genişmiş perlit örnekleri pH 8,0 civarında bir izoelektrik noktaya sahiptir. Bu durum aşağıdaki denklemlerle 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). Genişmiş perlit

örneklerinin yüzey yükünden sorumlu olan reaksiyon temelde Eşitlik 4.4'deki reaksiyondur.

Genleşmiş perlitin çalışılan bütün pH değerlerinde negatif yüklü olmasına rağmen farklı PAM başlangıç konsantrasyonlarında genleşmiş perlit yüzeyine pozitif yüklü PAM molekülleri adsorplandığında, bu PAM adsorplamış genleşmiş perlit örnekleri farklı pH'lardaki zeta potansiyeli değerlerinde bir yük değişimi (negatiften pozitif) verir. Parçacık yüzeyine daha pozitif yüklü PAM tutunduğunda zeta potansiyel daha pozitif olur. Sonuç olarak, farklı PAM başlangıç konsantrasyonlarında PAM 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 3.11, genleşmiş perlitin PAM adsorplamadan önceki ve PAM adsorpladıktan sonraki denge pH'larıyla zeta potansiyellerinin değişimini gösterir. Şekil 3.12 ise, genleşmiş perlitin denge pH'ı ile PAM'ın adsorplanan miktarlarının (q_e) değişimini gösterir. PAM 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 3.12). Bu şekildeki eğriler, artan pH ile birlikte genleşmiş perlitin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin arttığını açıkça göstermektedir. Süspansiyonun denge pH'ı yükselir ve PAM 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, PAM moleküllerinin negatif yüklü genleşmiş perlit yüzeyine tutunması artan SO^- 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°C'de sepiyolit için; ΔH^0 24,3 kJmol⁻¹, ΔG^0 -5,6 kJmol⁻¹ ve ΔS^0 100,4 kJmol⁻¹K⁻¹ genleşmiş perlit için ise ΔH^0 21,708 kJmol⁻¹, ΔG^0 -14,06 kJmol⁻¹ ve ΔS^0 119,97 kJmol⁻¹K⁻¹ bulunmuştur. Negatif ΔG^0 değeri PAM 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 PAM'ın adsorpsiyonunun bir sonucu olarak PAM molekülleri çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS^0 'nin pozitif değeri perlit yüzeyine PAM'ın adsorpsiyonu süresince katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir [27,53].

4.1.4 Adsorpsiyon İzotermi

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

4.1.4.1 Freundlich İzotermi

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'dan görüldüğü gibi sepiyolit ve perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonu için hesaplanmış R^2 değerleri sepiyolit için 0,63-0,99, perlit için ise 0,82-0,98 aralığında değişmektedir.

4.1.4.2 Langmuir İzotermi

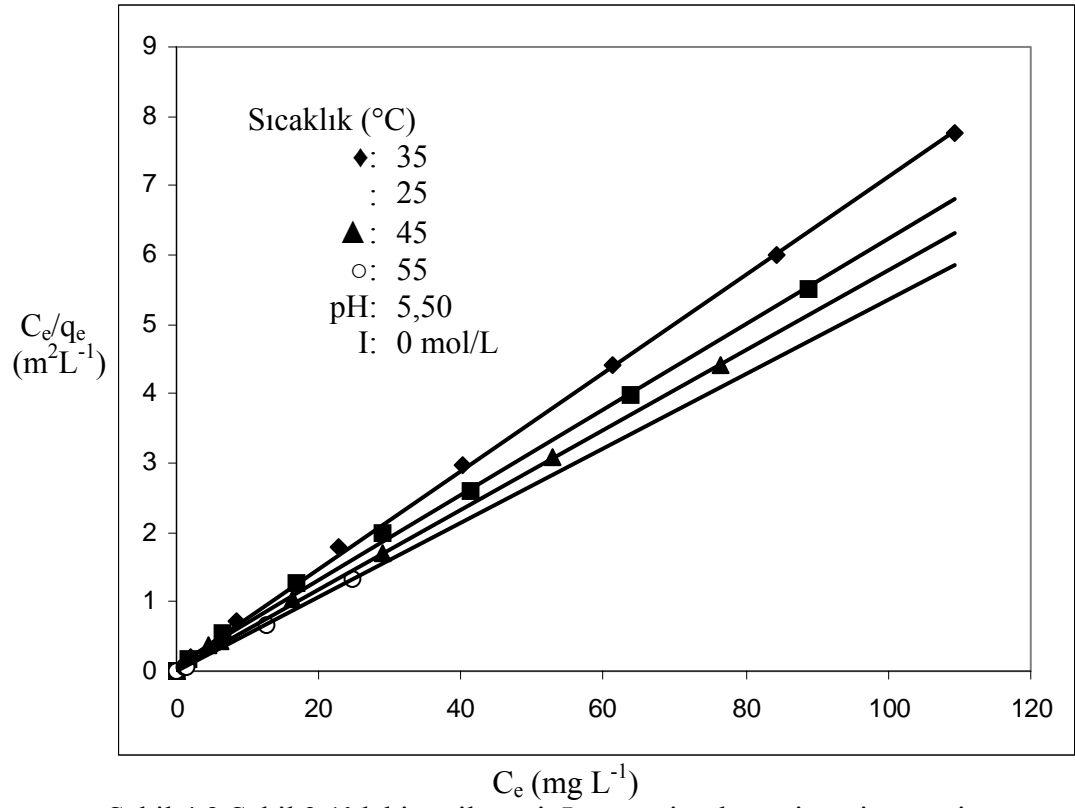
Adsorpsiyon izoterm verileri, deneysel adsorpsiyon sonuçlarının Eşitlik 1.11'de kullanılmasıyla elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmiştir. Veriler, en küçük kareler metodundan hesaplanmış ve ilgili korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) aynı tabloda verilmiştir. Tablo 4.4 ve Tablo 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. Verilerin Langmuir izotermine ait Eşitlik 1.11'de kullanılmasıyla elde edilen doğrular Şekil 4.2-4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.4 Sepiyolit yüzeyine PAM adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

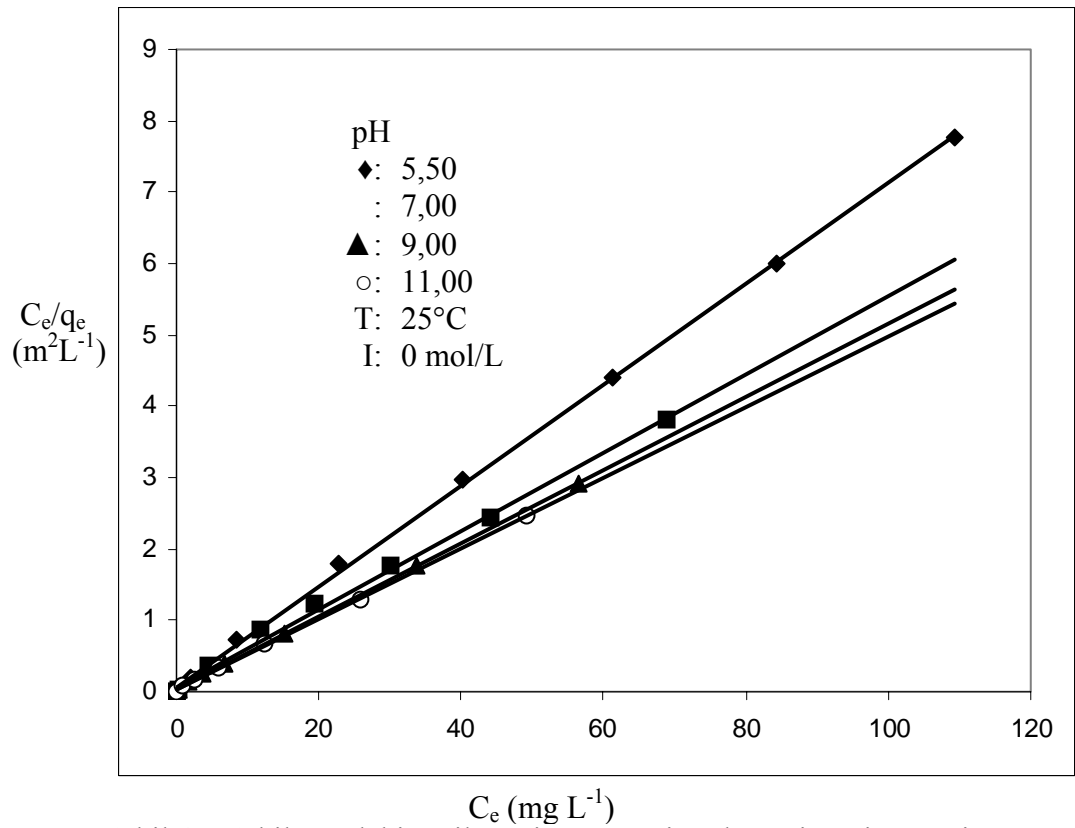
| Kalsinasyon sıcaklığı (°C) | Adsorpsiyon sıcaklığı (°C) | I (M) | pH | Langmuir izotermi | | | Freundlich izotermi | | | R _L |
|----------------------------|----------------------------|-------|-------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|--------|----------------|----------------|
| | | | | Q _m (mg g ⁻¹) | K (L mg ⁻¹) | R ² | n | | R ² | |
| Doğal | 25 | 0 | 5.50 | 140.84 | 0.16 | 0.9968 | 3.02 | 31.13 | 0.7277 | 0.926-0.034 |
| Doğal | 25 | 0.001 | 5.50 | 151.52 | 0.41 | 0.9994 | 3.89 | 49.45 | 0.8264 | 0.978-0.075 |
| Doğal | 25 | 0.01 | 5.50 | 158.73 | 1.34 | 0.9997 | 7.37 | 88.92 | 0.8836 | 0.985-0.086 |
| Doğal | 25 | 0.1 | 5.50 | 188.68 | 4.08 | 0.9999 | 8.09 | 123.16 | 0.8360 | 0.967-0.067 |
| Doğal | 25 | 0 | 8.00 | 147.06 | 0.69 | 0.9993 | 6.82 | 74.51 | 0.8101 | 0.977-0.008 |
| Doğal | 25 | 0 | 9.00 | 158.73 | 1.62 | 0.9997 | 9.71 | 99.90 | 0.8494 | 0.984-0.004 |
| Doğal | 25 | 0 | 11.00 | 188.68 | 17.67 | 0.9999 | 14.95 | 150.67 | 0.8890 | 0.997-0.002 |
| Doğal | 35 | 0 | 5.50 | 158.73 | 0.44 | 0.9993 | 4.42 | 60.25 | 0.8141 | 0.978-0.016 |
| Doğal | 45 | 0 | 5.50 | 188.68 | 1.77 | 0.9993 | 6.45 | 109.98 | 0.8033 | 0.998-0.007 |
| Doğal | 55 | 0 | 5.50 | 196.08 | 10.20 | 0.9999 | 32.79 | 176.35 | 0.6363 | 0.999-0.002 |
| 105 | 25 | 0 | 5.50 | 156.25 | 0.31 | 0.9989 | 5.43 | 29.51 | 0.9718 | 0.999-0.022 |
| 200 | 25 | 0 | 5.50 | 166.67 | 0.89 | 0.9993 | 4.24 | 31.11 | 0.9963 | 0.999-0.009 |
| 300 | 25 | 0 | 5.50 | 151.52 | 0.17 | 0.9976 | 4.05 | 27.42 | 0.9305 | 0.999-0.036 |
| 500 | 25 | 0 | 5.50 | 138.89 | 0.31 | 0.9994 | 9.52 | 18.25 | 0.9859 | 0.999-0.018 |
| 700 | 25 | 0 | 5.50 | 128.21 | 0.29 | 0.9992 | 9.87 | 12.74 | 0.9891 | 0.999-0.017 |

Tablo 4.5 Genleşmiş perlit yüzeyine PAM adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

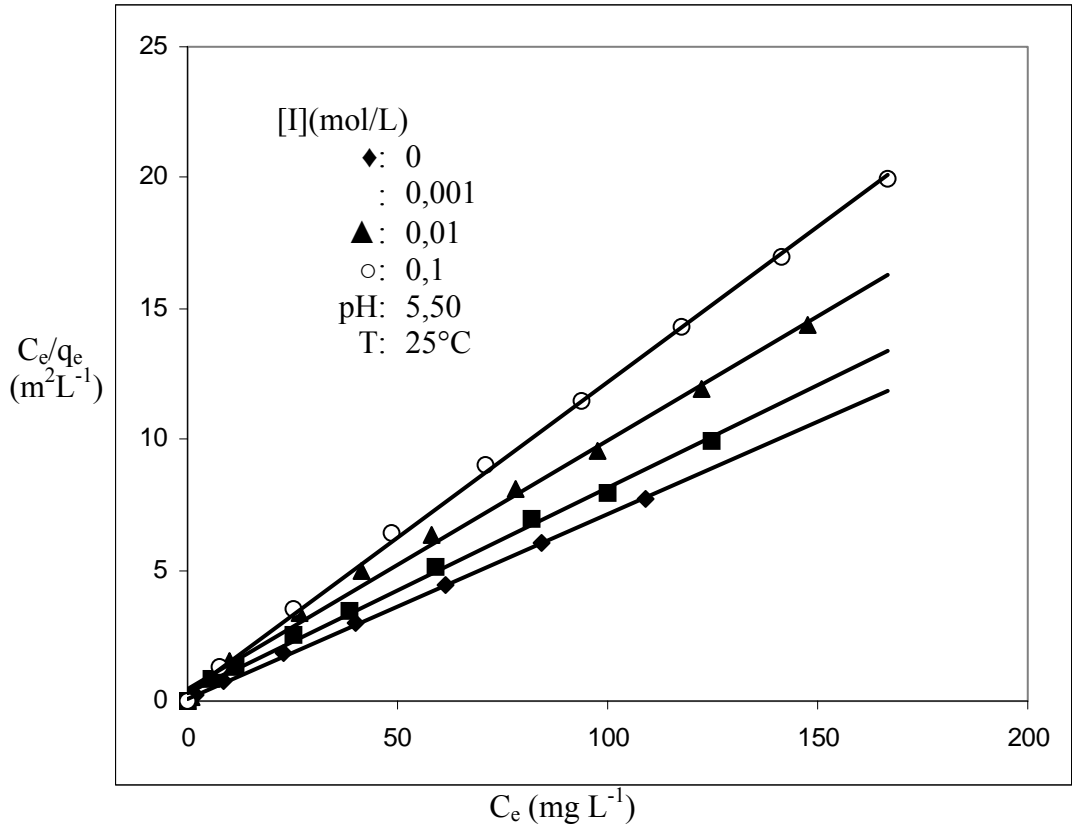
| Adsorpsiyon sıcaklığı (°C) | I (M) | pH | Langmuir izotermi | | | Freundlich izotermi | | | R _L |
|----------------------------|-------|-------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | Q _m (mg g ⁻¹) | K (L mg ⁻¹) | R ² | n | K _F | R ² | |
| 25 | 0 | 5.50 | 14.12 | 1.09 | 0.9995 | 10.74 | 9.37 | 0.9777 | 0.923-0.031 |
| 25 | 0.001 | 5.50 | 10.51 | 0.27 | 0.9995 | 5.39 | 5.36 | 0.9497 | 0.976-0.073 |
| 25 | 0.01 | 5.50 | 10.51 | 0.19 | 0.9954 | 6.53 | 4.87 | 0.9892 | 0.982-0.083 |
| 25 | 0.1 | 5.50 | 8.43 | 0.36 | 0.9990 | 7.83 | 4.51 | 0.9420 | 0.964-0.064 |
| 25 | 0 | 7.00 | 18.21 | 0.80 | 0.9960 | 8.42 | 10.94 | 0.9441 | 0.974-0.005 |
| 25 | 0 | 9.00 | 19.45 | 1.97 | 0.9994 | 7.87 | 12.33 | 0.9582 | 0.981-0.003 |
| 25 | 0 | 11.00 | 20.16 | 2.48 | 0.9993 | 7.97 | 13.07 | 0.9503 | 0.995-0.002 |
| 35 | 0 | 5.50 | 16.26 | 0.78 | 0.9981 | 7.55 | 9.26 | 0.9808 | 0.975-0.013 |
| 45 | 0 | 5.50 | 17.42 | 1.54 | 0.9992 | 8.71 | 11.05 | 0.8281 | 0.995-0.004 |
| 55 | 0 | 5.50 | 18.69 | 39.71 | 1.0000 | 24.87 | 16.78 | 0.8535 | 0.997-0.002 |



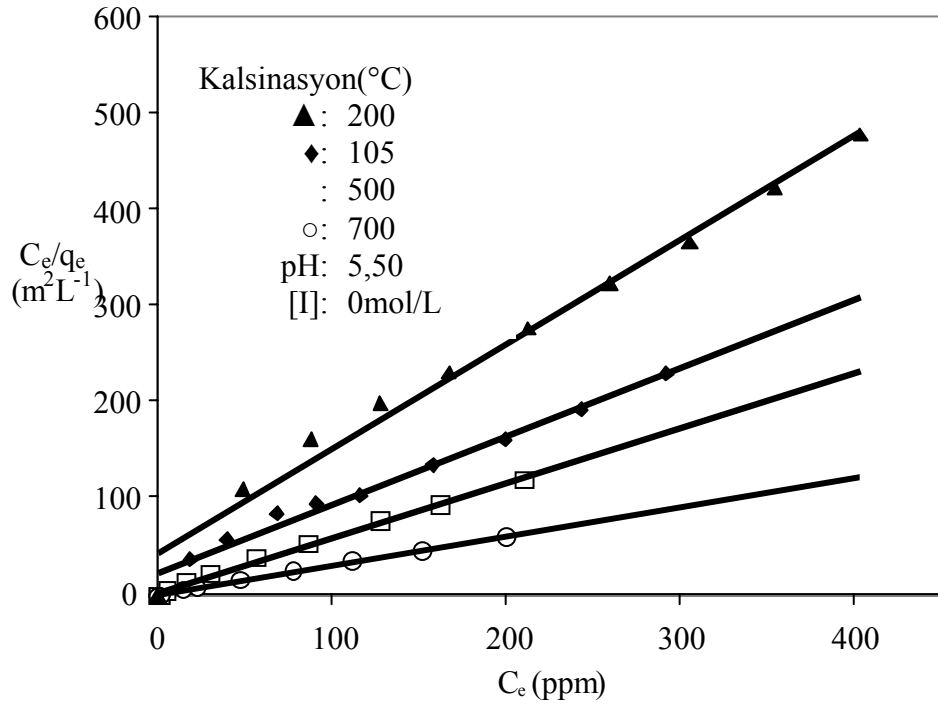
Şekil 4.2 Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



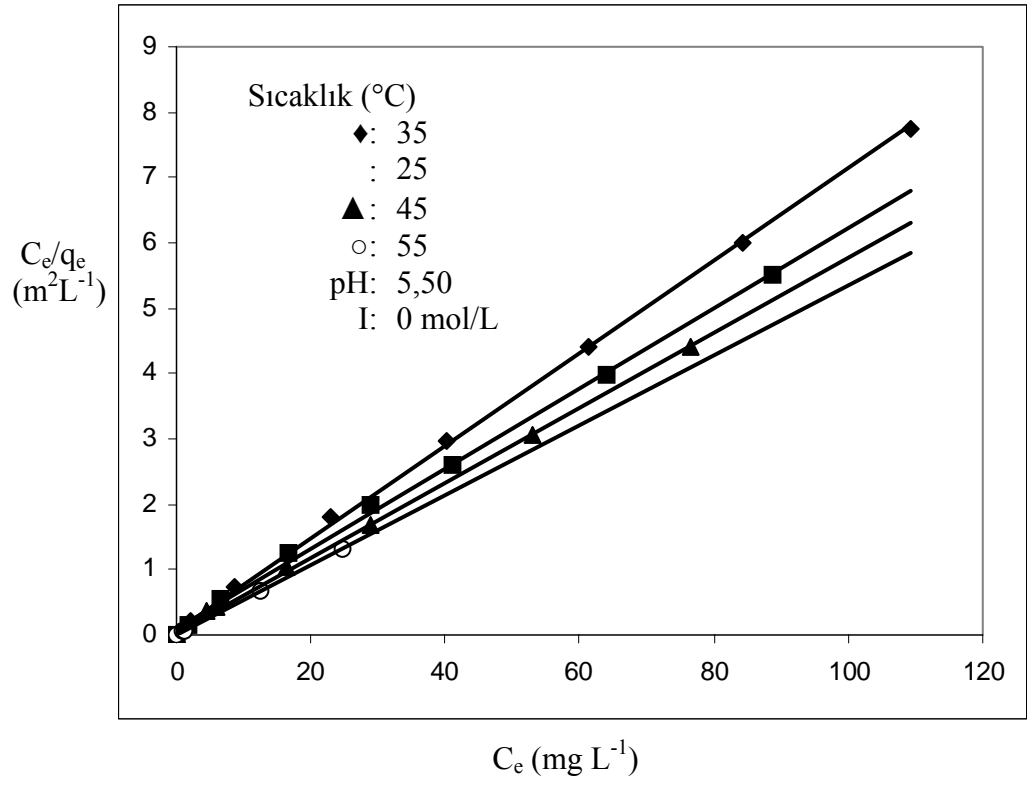
Şekil 4.3 Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



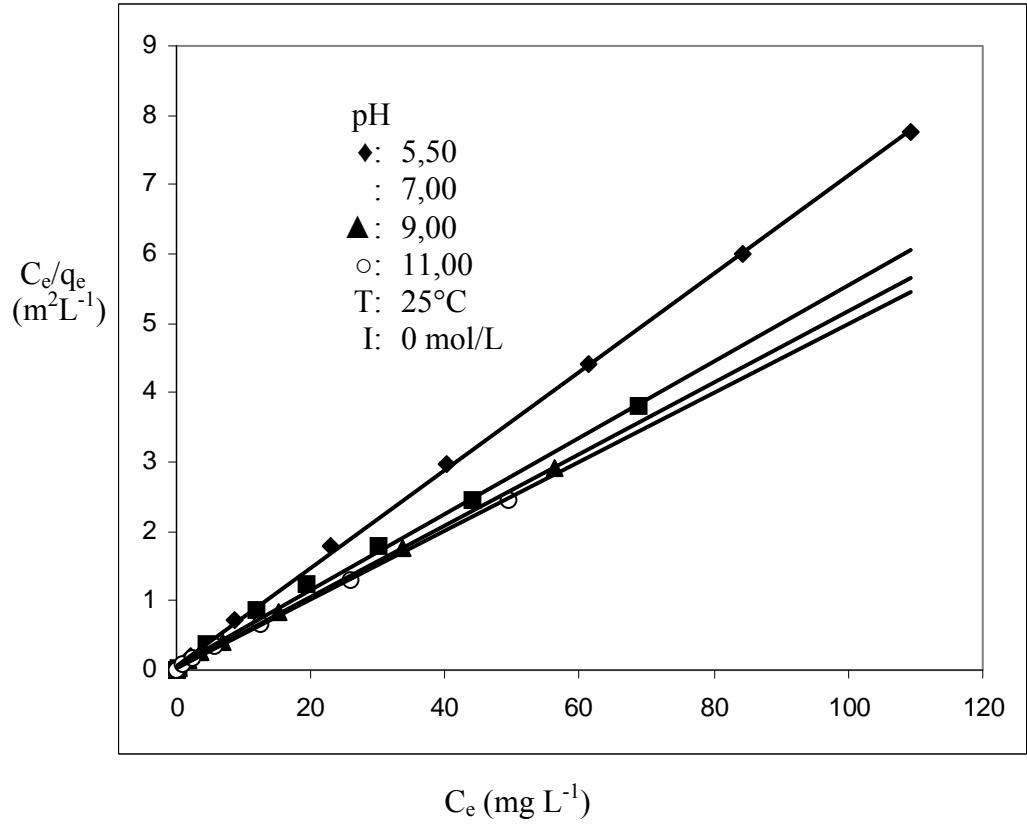
Şekil 4.4 Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



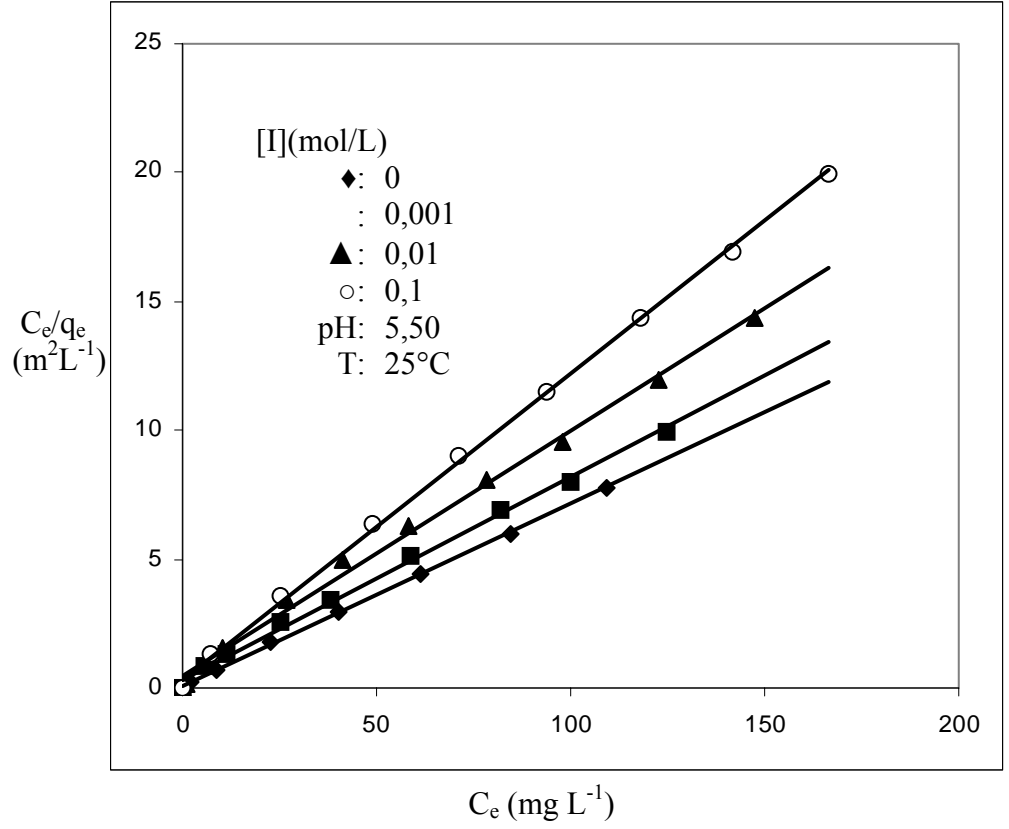
Şekil 4.5 Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.6 Şekil 3.7'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.7 Şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.8 Şekil 3.9'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.1.7 Sonuçlar

Bu çalışmada;

1. Sepiyolit üzerine adsorplanan PAM miktarının 200°C kalsinasyon sıcaklığına kadar arttığını ve daha sonra artan kalsinasyon sıcaklığıyla PAM'ın adsorplanan miktarının azaldığını,
2. Düşük pH'larda sepiyolit ile PAM'ın 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. PAM'ın desorpsiyon miktarının çok küçük olması sebebiyle adsorpsiyon işleminin başlıca elektrostatik karakterli olduğunu fakat H-bağı oluşumunun da düşünülebileceğini,

6. Sepiyolit için çalışılan pH değerleri, adsorplanmış PAM konsantrasyonundaki artmayla zeta potansiyelinin arttığını ve PAM adsorplanmış sepiyolit pH_{IEP} değerinin yaklaşık pH 8 olduğunu,
7. Sepiyolit için Langmuir izoterm modelinin, izoterm verileri için Freundlich izoterm modelinden daha uygun olduğunu,
8. Sepiyolit için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden belirlenen verilerin kullanılmasıyla elde edilen ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 termodinamik niceliklerinin 25°C'de sırasıyla 24,3 kJmol⁻¹, -5,6 kJmol⁻¹ ve 100,4 Jmol⁻¹K⁻¹ olduğunu,
9. Sepiyolit için ticari bir sistemde sulu çözeltiden PAM adsorpsiyonu için etkili bir adsorbent olduğunu,
10. pH'nın perlit/su arayüzeyinin gözlenen kolloid kararlılığında önemli bir rol oynadığını,
11. Süspansiyon pH'sının artmasının genişlemiş perlitin negatif yükünde bir artışa sebep olduğunu,
12. Genleşmiş perlitin çalışılan tüm pH değerlerinde negatif zeta potansiyeli değerleri gösterdiğini,
13. Genleşmiş perlitin Zeta potansiyellerinin çalışılan pH değerlerinde adsorplanan PAM konsantrasyonundaki artışla arttığını ve PAM adsorplanmış genişlemiş perlitin pH_{IEP} değerinin yaklaşık 8,7 olduğunu,
14. Genleşmiş perlitin adsorpsiyon prosesinin artan sıcaklıkla daha elverişli hale geldiğini ve tuz konsantrasyonundaki artışla adsorplanmış tabakadaki polimer konsantrasyonunun arttığını,
15. Genleşmiş perlit için Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden deneysel veriler için daha uygun olduğunu,
16. Genleşmiş perlit için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden belirlenen verilerin kullanılmasıyla elde edilen ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 termodinamik niceliklerinin 25°C'de sırasıyla 21,708 kJmol⁻¹, -14,06 kJmol⁻¹ ve 119,97 Jmol⁻¹K⁻¹ 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] Nagy, B. Bradley, F.W., Am Mineral (1955)
- [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] Blanca, C. Jesus, M. Jose-Maria, S. Eduardo, R.H Applied Clay Science (2001)
- [9] Sabah, E. Çelik, M.S., Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, İstanbul (1998)
- [10] Yılmaz, S., and Yücel, H., Minerals Engineering, 14, No. 11, 1545-1548 (2001).
- [11] Harben, P.W and Bates, R.L Metal Bulletin Plc. London (1990)
- [12] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu,Endüstriyel Ham Maddeler Alt Komisyonu (1996)
- [13] DPT- VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstri Mineralleri(1996).
- [14] Doğan, M., Sulu ortamda perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 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 perlitinin bazı fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (1997).

- [18] E. Sabah, B. Turan, M.S. Çelik, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Research*, 36 (2002) 3957-3964.
- [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] Ananonymus, Everything you want to know about coagulation and flocculation. 1-37, Zeta-Meter, Inc., USA, (1993)
- [26] Beyhan, M., Atık çamurlar ve 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] Alkan M., Tekin G., Namlı H., FT-IR and zeta potential measurement of sepiolite treated with some organosilanes microporous and mesoporous material, 84, (2005), 75-83

- [32] Alkan M, Tekin G., Namlı H., Zeta potential of perlite modified with Dimethyldichlorosilane, 3-Aminopropyltriethoxysilane and, Dimethyldichlorosilane Fresenius Environmental Bulletin 14, (2005),795-802
- [33] Tekin G., Perlit ve Sepiyolitin Amonyum heptamolibdat ile Modifikasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bil. Enst. Dergisi, 6,2, (2004), 35-49
- [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] N. Güngör, S. Karaoğlan, Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems, *Materials Letters* 48 (2001) 168–175.
- [36] Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., “Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite”, *Journal of Hazardous Materials*, B134, (2006), 211-219.
- [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.