

**TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE EDİLMİŞ VERMİKULİTİN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU
VE MALAHİT YEŞİLİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

AKIN MUMCU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
Temmuz 2006**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

(İmza)

Prof.Dr. Ergün EKİNCİ
Başkan

(İmza)

Prof.Dr. M.Engin ŞENER
Üye

(İmza)

Yrd.Doç.Dr. Yunus ÖNAL
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../.....

(İmza)

Prof. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MODİFİYE EDİLMİŞ VERMİKULİTİN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU VE MALAHİT YEŞİLİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Akın Mumcu

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

72 + ix sayfa

2006

Danışman: Prof. Dr. M. Engin ŞENER

Bu tezde önemli tekstil endüstrisi atık sularının kirliliği açısından referans olarak kabul edilen malahit yeşili'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla yöresel kil ile bunun modifiye edilmiş 3 farklı türünün adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Malahit yeşili tekstil boyalarına referans olması yanında tüm dünyada balık çiftliği endüstrilerinde mantar ilacı ve dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ipek, yün, deri ve pamuk boyamak için geniş çapta kullanılmaktadır. Malahit yeşili, trifenil metan boyalarının grubuna dahildir ve memeli hücreleri için sitotoksik bir maddedir.

Çalışmada boya adsorpsiyonuna boyanın başlangıç derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında boya derişimi UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için adsorpsiyon deney verileri yardımıyla çizilen adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich ve Langmuir denklemlerine uyumları incelenmiştir. Adsorpsiyon denge sabitleri ve adsorpsiyon yetenekleri belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon verileri yardımıyla ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Çalışma sonunda modifiye edilmiş adsorbanların adsorplama yeteneklerinin daha fazla olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, malahit yeşili, kinetik, vermikulit

ABSTRACT

MS. Thesis

PHYSICAL CHARACTERIZATION OF MODIFIED VERMICULITE AND INVESTIGATION OF ADSORPTIVE PROPERTIES TOWARD MALACHITE GREEN

Akın Mumcu

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

72 + ix pages

2006

Supervisor: Prof. Dr. M. Engin ŞENER

In this thesis, it has been investigated adsorption properties of local clay and modified three different species with regard to malachite green, which is among the important industrial contaminants in wastewaters.

Malachite green has found extensive use over the world in the fish farming industry as a fungicide and disinfectant. Moreover it's also been used extensively for dying silk, wool, leather and cotton. Malachite green belongs to the group of tri penylmethane dyes and its highly cytotoxic to mamalian cells.

In this study, effects of initial dye concentration, sorbent dosage, temperature and pH on the dye adsorption were investigated. Dye concentration was measured spectrophotometrically.

Adsorption isotherms for all systems were plotted from experimental data and adsorption isotherms were investigated with respect to Freundlich and Langmuir models. Besides, thermodynamic parameters such as ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated. It was found that adsorption capacities of modified adsorbents were higher than that of the unmodified adsorbent.

KEYWORDS: Adsorption, adsorption isotherm, malachite green, kinetic, vermiculite

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışması boyunca danışmanlığımı yürüten, yardım, fikir ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr.M. Engin ŞENER'e,

Deneysel çalışmalarım sırasında kapılarını sonuna kadar açan ve kıymetli yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a ve Yrd. Doç. Dr. Canan AKMİL BAŞAR'a

Tez çalışması süresince bana her bakımdan yardımcı olan ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili nişanlım Zehra DENİZ'e, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme, yüksek lisans tezim sırasında moral desteğini her zaman yanımda hissettiğim çalışma arkadaşım Bülent DURMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET.....	i
	ABSTRACT.....	ii
	TEŞEKKÜR.....	iii
	İÇİNDEKİLER.....	iv
	SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
	TABLOLAR DİZİNİ.....	vii
	ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
1.	GİRİŞ.....	1
2.	KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1.	Killer.....	2
2.2.	Killerin Sınıflandırılması.....	3
2.3.	Kil Minerallerin Özellikleri.....	4
2.4.	Çeşitli Kil Mineralleri.....	5
2.4.1	İllitler.....	5
2.4.2	Vermikulitler.....	8
2.4.3	Smektitler.....	8
2.5.	Kil Minerallerinin Karakterizasyonu.....	9
2.5.1.	Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	9
2.5.2.	Termo Gravimetrik Analiz (TGA).....	10
2.5.3.	X- Işını Kırınımı (XRD).....	10
2.5.4.	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FTIR).....	10
2.5.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	11
2.5.6.	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	11
2.6.	Bazı Kil Minerallerinin Farklı Kullanım Alanları.....	12
2.6.1.	Vermikulit.....	12
2.6.2.	Bentonit.....	12
2.6.3.	İllit (Mika).....	13
3.	ADSORPSİYON.....	14
3.1.	Adsorplayıcı Katılar.....	17
3.2.	Adsorpsiyon İzotermi.....	17
3.3.	Adsorpsiyon Türleri.....	21
3.4.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	22
3.5.	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	23
3.6.	Literatür Özeti.....	24
4.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
4.1.	Materyal.....	30
4.1.1.	Kullanılan Kimyasallar.....	30
4.1.2.	Kullanılan Alet ve Düzenekler.....	30
4.2.	Yöntem.....	31
4.2.1.	Adsorbanların Hazırlanması.....	31
4.2.1.1.	Kil Minerallerinin Öğütülmesi.....	31
4.2.1.2.	Kil minerallerinden Karbonat Uzaklaştırılması.....	31
4.2.1.3.	Katyon Doyurma İşlemi.....	31
4.2.1.3.1.	Sodyumla Doyurma.....	32

4.2.1.3.2.	Magnezyumla Doyurma.....	32
4.2.1.4	Termal Aktivasyon.....	32
4.2.2.	Sulu Çözeltilerden Malahit Yeşili Adsorpsiyonu.....	32
4.2.2.1.	Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	33
4.2.2.2.	Adsorban Miktarının Etkisi.....	34
4.2.2.3.	Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi.....	35
4.2.2.4.	pH Etkisi.....	36
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	38
5.1.	XRD.....	38
5.2.	FTIR.....	39
5.3.	DTA.....	40
5.4.	TGA.....	41
5.5.	BET Yüzey Alanı Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları ve Gözenek Boyut Dağılımı.....	42
5.6.	Örneklerin Adsorpsiyon Sonuçları.....	46
5.6.1.	Adsorban Miktarının Etkisi.....	46
5.6.2.	Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	47
5.6.3.	Sıcaklığın Etkisi.....	47
5.6.4.	pH Etkisi.....	50
5.6.5.	Adsorpsiyon İzotermeleri.....	52
5.6.6.	Kinetik Çalışmalar.....	59
5.6.7.	Termodinamik Çalışmalar.....	66
6.	SONUÇ.....	68
	KAYNAKLAR.....	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔG^0	Adsorpsiyon serbest entalpisi
ΔH^0	Adsorpsiyon tepkime entalpisi
ΔS^0	Adsorpsiyon tepkime entropisi
A	Özgül yüzey alanı
C	Adsorpsiyon sonrasında adsorplanmadan kalan adsorbatın derişimi
Δt	Adsorpsiyon işlemleri sırasındaki sıcaklık farkı
λ_{\max}	Maksimum soğurum dalga boyu
n_m	Tek tabaka kapasitesi
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
q_e	Adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı
C_a	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı
C_e	Çözeltide kalan madde derişimi
HV	Modifiye edilmemiş yöresel kil
MMgV	Magnezyum katyonu ile doyurularak modifiye edilmiş kil
MNaV	Sodyum katyonu ile doyurularak modifiye edilmiş kil
HTV	Termal aktivasyon ile modifiye edilmiş kil

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1.	R.E. Grim'e Göre Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	3
Tablo 2.2.	H.Ries'e Göre Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	4
Tablo 2.3.	Bazı Kil Minerallerinin Kimyasal Bileşimi (w/w %).....	5
Tablo 4.1.	Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar.....	30
Tablo 4.2.	Elde Edilen Veriler Işığında Farklı Sıcaklıklardaki En İyi Adsorpsiyon Performansı İçin Belirlenen Süreler.....	36
Tablo 5.1.	Örneklerin Yüzey Alan Değerleri.....	42
Tablo 5.2.	Farklı Adsorbanlar İle Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonu İçin Langmuir Sabitleri.....	58
Tablo 5.3.	Dört Farklı Adsorbana Ait Kinetik Parametreler.....	66
Tablo 5.4.	İkinci Derece Hız Sabitleri İle Hesaplanmış Termodinamik Parametreler.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Tetrahedral ve oktahedral tabakalarının iki tabakalı minerallerde ve üç tabakalı minerallerde diziliş şekli.....	7
Şekil 2.2.	Kaolinit, illit, smektit ve kloritin strüktür modeli ile bunların tabaka arası açıklığı.....	9
Şekil 3.1.	Adsorpsiyon ve Absorpsiyon Arasındaki İlişki.....	14
Şekil 3.1.	Freundlich İzotermi.....	18
Şekil 3.2.	Langmuir İzotermi.....	19
Şekil 3.3.	Adsorpsiyon Türleri.....	22
Şekil 4.1.	Farklı Malahit Yeşili Derişimlerinde Gerçekleştirilen Adsorpsiyonda İzlenen Akış Şeması.....	33
Şekil 4.2.	Farklı Miktarlarda Alınan Adsorban İle Malahit Yeşili Adsorpsiyonunda İzlenen Akış Şeması.....	34
Şekil 4.3.	Farklı Sıcaklık Ve Sürelerde Malahit Yeşili Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması.....	35
Şekil 4.4.	Farklı pH'larda Gerçekleştirilen Malahit Yeşili Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akım Şeması.....	37
Şekil 5.1.	Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin XRD Spektrumları.....	38
Şekil 5.2.	Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin FTIR Spektrumları.....	39
Şekil 5.3.	Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin DTA Eğrileri.....	40
Şekil 5.4.	Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin TGA Eğrileri.....	41
Şekil 5.5.	Dört Farklı Örneğin N ₂ Adsorpsiyon İzotermi.....	43
Şekil 5.6.	HV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı.....	44
Şekil 5.7.	MMgV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı.....	44
Şekil 5.8.	MNaV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı.....	45
Şekil 5.9.	HTV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı.....	45
Şekil.5.10.	Adsorban Miktarının Etkisi.....	46
Şekil 5.11.	Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	47
Şekil 5.12.	HV Adsorbanı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi.....	48
Şekil 5.13.	MMgV Adsorbanı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi.....	48
Şekil 5.14.	MNaV Adsorbanı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi.....	49
Şekil 5.15.	HTV Adsorbanı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi.....	49
Şekil 5.16.	Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonu Üzerine pH'nin Etkisi.....	50
Şekil 5.17.	HV Adsorbanı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	52
Şekil 5.18.	HV Adsorbanı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	52
Şekil 5.19.	HV Adsorbanı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	53

Şekil 5.20.	MMgV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	53
Şekil 5.21.	MMgV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	54
Şekil 5.22.	MMgV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	54
Şekil 5.23.	MNaV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	55
Şekil 5.24.	MNaV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	55
Şekil 5.25.	MNaV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	56
Şekil 5.26.	HTV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	56
Şekil 5.27.	HTV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	57
Şekil 5.28.	HTV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi.....	57
Şekil 5.29.	HV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	60
Şekil 5.30.	HV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	60
Şekil 5.31.	HV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	61
Şekil 5.32.	MMgV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	61
Şekil 5.33.	MMgV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	62
Şekil 5.34.	MMgV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	62
Şekil 5.35.	MNaV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	63
Şekil 5.36.	MNaV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	63
Şekil 5.37.	MNaV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	64
Şekil 5.38.	HTV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	64
Şekil 5.39.	HTV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	65
Şekil 5.40.	HTV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği.....	65

1. GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı, Malatya'nın Hekimhan ilçesinden elde edilen kil örneklerinin, tekstil endüstrisi atık sularının kirliliği açısından referans olarak kabul edilen ve katyonik bazik bir boya olan malahit yeşili'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin saptanması ve bunun kilin yapısına ve işlem koşullarına bağlılığının araştırılmasıdır.

Çoğu boyalar suda 1 mg/L'den daha düşük derişimlerde bulunmaktadır. Tekstil atık sularında ise bu oran 10-200 mg/L aralığında bulunmaktadır. ve bu suların temiz sulara boşaltımında bir sağlık problemi ortaya çıkmaktadır. Endüstriyel boyalar fotolitik ve kimyasal olarak kararlı üretildiği için doğal çevrede yüksek oranda devamlılığı olan maddelerdir. Bu boyaların doğal çevreye saliverilmesi ekotoksik zararlara yol açabilir ve uzun vadede besin zincirine girerek insanları etkileyecek olan potansiyel bir bioakümülyasyon tehlikesi oluşturabilir.

Endüstriyel atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle renk giderimin de yüksek verimli olması bakımından tercih edilir bir konumdadır. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbant denir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbandır. İyi bir adsorbantın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbant kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara neden olmaktadır. Ancak son yıllarda aktif karbonun yerine alternatif olabilecek doğal adsorbantlar kullanılmaktadır. Bu adsorbantlar düşük maliyetleri ve arıtmada gösterdikleri verimleri nedeniyle dikkat çekmektedirler. Adsorpsiyon yöntemi ile renk giderimin de önemli yere sahip olan doğal adsorbantlar dan bir tanesi de kildir. Toprakta bulunan kil önemli inorganik bileşiklerdendir. Sorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Bu çalışmada adsorpsiyon tekniği kullanılarak yöresel kil ve bunun modifiye edilmiş üç farklı türü ile malahit yeşili'nin adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Ayrıca bu araştırma ile çeşitli yöresel doğal malzemeler kullanılarak renk gideriminde değerlendirilmesi imkânları araştırılmış ve ülkemizin ekonomik değerlerinin kullanılmasına katkıda bulunmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Killer

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 de tane büyüklüğü 4 mikrondan daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir.

Kil terimi, hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma ürünleri için, hem de sedimentasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılır.

Genel olarak kil, bir kristal bünyesine sahip, tabii, toprağımsı, ince taneli, yeteri miktarda su katıldığı zaman plâstikliği artan bir malzemedir. Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından oluştuğu anlaşılmıştır.

Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır.

Killer içinde kil minerallerine ilâveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller «kil olmayan malzeme» olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler. Killerin oluşum şekillerini ve hangi şartlar altında meydana geldiklerini anlayabilmek için yapılan sentezler aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

a) Yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler;

b) Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraçlarla yapılan sentezler;

c) Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler.

Düşük ısı ve basınç altında ve asidik ortamda kaolinit tipi mineral oluşmaktadır. Diğer taraftan alkali iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun derişimi belirli bir düzeyin üzerinde ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir.

Magnezyumun varlığı montmorillonit'in oluşumuna yol açar. 350°C'nin üstündeki sıcaklıkta ve orta dereceli basınç altında kaolinit yerine pirofillit oluşur. Daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda diğer alüminyum fazları gelişir.

Killer kimyasal bileşim bakımından çok değişkendirler. Saf kaolinit ile fazla miktarda yabancı maddeleri ihtiva edenler arasında değişik bir sıralanma gösterirler. Killerin

kimyasal analizleri nadiren kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede kullanılırlar, fakat X ışınları difraksiyonu ve diferansiyel termal analizler gibi tanıma metotları için iyi bir yardımcı yöntemdir. Kaolin tipi mineraller özellikle montmorillonit, illit ve klorit tipi minerallerden $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile ayrılırlar. Bu oran iyi kaolin veya kaolinit killlerinde yaklaşık olarak 2/1 olup, diğerlerinde ise 3/1'dir. Kimyasal analizler, meselâ seramiğin muhtelif kullanma sahalarında demir içeriğinin çok düşük olması veya bazı refrakterlerde alüminyum içeriğinin belirli bir yüzdenin üstünde olması gerektiği hallerde önem kazanmaktadır. [14]

2.2. Killerin Sınıflandırılması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, buldukları ortamlarına göre muhtelif yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır. R.E. Grim'in «Clay Mineralogy» isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıdaki tabloda verilmiştir. [14]

Tablo 2.1. R.E. Grim'e Göre Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

KİLLER				
I. AMORF OLANLAR	II. KRİSTALİN OLANLAR			
	İki tabakalı tipler	Üç tabakalı tipler	Karışık tabakalı tipler	Zincir yapılı tipler
Allofon grubu	a)Eşboyutlu olanlar (kaolinit) b) uzamış olanlar (halloysit)	a)Genişleyen şebeke yapılı olanlar.(hektorit) b) Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar.(İllit grubu)	Klorit grubu	Sepiyolit, paligorsikit

Th. F. Bates «.Selected Electron Micrographs and Other Fine-grained Minerals » isimli kitabında killeri dört grupta toplamıştır. Bunu sınıflandırmadan ziyade o araştırma için yapılmış bir gruplandırma olarak kabul etmek gerekir.

Kaolin grubu: kaolinit, halloysit, allofan, dikit.

Serpantin grubu: krizotil, antigorit, pikrolit, Yu Yem stone.

İllit grubu: illit, glokonit.

Montmorillonit grubu: montmorillonit, hektorit, attapuljit, sepiolit.

H. Ries «Clays, Origin and Properties and Uses» isimli kitabında killeri aşağıdaki tabloya göre sınıflamaktadır. [14]

Tablo 2.2. H. Ries'e Göre Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

KİLLER		
Kalıntı Killeri ve oluşum biçimleri	Taşınma Sonucu Meydana Gelen Killer	Kolloidal Killer
1) Kaolinler a) damarların ayrışması ile b) magmatik ayrışma sonucu c) replasman yataklarından d) feldspatik kumtaşlarından	1) Sedimenter olanlar a) denizsel b) gölsel c) alüvyon ovaları d) haliç e) delta	Heyelan kitleleridir.
	2) Buzul killeri	
2) Kırmızı pişen killer, çeşitli kayalardan	3) Rüzgar sürüklenmesi sonucu oluşan killer (lös killeri)	

2.3. Kil Minerallerinin Özellikleri

Sınıflama bölümünde adı geçmiş olan bazı kil mineralleri hakkında kısaca bir bilgi vermek faydalı olacaktır. Allofan-amorf, çok değişebilir bileşimde alümino silikat jeli hidratıdır. Ekseriya halloysit ile beraber bulunur ve camsı görünüştedir. Saf malzeme temiz ve renksiz olmakla birlikte, mineral mavi - soluk yeşil kahverengi veya sarı olabilir. X ışınları bilgilerine göre tamamen amorf değildir, camdan daha düzenli bir yapısı vardır. Kaolin grubu mineralleri sulu alüminyum silikatlarıdır. Yaklaşık olarak $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ şeklinde ifade edilebilir. Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Dikit ve nakrit bazı hidrotermal çökeltiler hariç, nadiren bulunur. [14]

Halloyisit kimyasal bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ şeklindedir. Halloysit $60^\circ C$ de suyunu kaybetmekle metahalloysite dönüşür. Kaolinit $1000^\circ C$ civarında ısıtılırsa, mullit kristalleri oluşmaktadır.

Montmorillonit, teorik olarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ bileşimindedir. Fakat teorik formül, şebeke yapısına giren ilâvelerle değişebilir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman soponit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir. Hektorit aynı zamanda lityum da ihtiva eder. Vermikülit, eşboyutlu, genişleyebilen bir mineraldir. Montmorillonitten, onun kadar genişlememesi ve tabakaların istifinde daha az düzenlilik görülmesi bakımından ayrılır. İllit, mikaya benzer kil minerallerine verilen genel bir isimdir. Potasyum iyonlarının birim tabakaları arasında köprü vazifesi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler. Kloritlerin yapısını münavebeli mika ve brusit tabakaları sağlar. Sepiolit bir sulu magnezyum silikatıdır. Yapı bakımından atapulgitten ayrılır. Poligorskit, sepiolitteki Mg iyonlarının kısmen Al iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda oluşan ve sepiolit ile atapulgit arasındaki mineral grubuna verilen isimdir. [14]

Tablo 2.3. Bazı Kil Minerallerinin Kimyasal Bileşimi (w/w %)

Kil mineralleri	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TO₂	CaO	MgO	K₂O	Na₂O
Kaolinitler	45-48	38-40	0-0,2	0-0,3	---	---	---	---
Smektitler	42-55	0-28	0-30	0-0,5	0-3	0-2,5	0-0,5	0-3
İllitler	50-56	18-31	2-5	0-0,8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikulitler	33-37	7-18	3-12	0-0,6	0-2	20-28	0-2	0-0,4

2.4. Çeşitli Kil Mineralleri

2.4.1. İllitler

İllitler her iki mika cinsi ile, yani dioktahedrik muskovit ve trioktahedrik biyotit ile yakın akrabadır. Her iki mikanın tetraeder tabakalarında her üç silisyum iyonuna 1 alüminyum düşer. Bu nedenle silikat tabakalarının artık negatif yükü her yarım formül için 1,0'dir ve yük dengelemesi silikat tabakaları arasına K iyonlarının tutunması ile sağlanmıştır. Oktaeder merkezleri muskovitte Al^{+3} ile, biyotitte ise Fe^{+2} ve Mg^{+2} tarafından doldurulmuştur. Buna göre muskovitin formülü $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$,

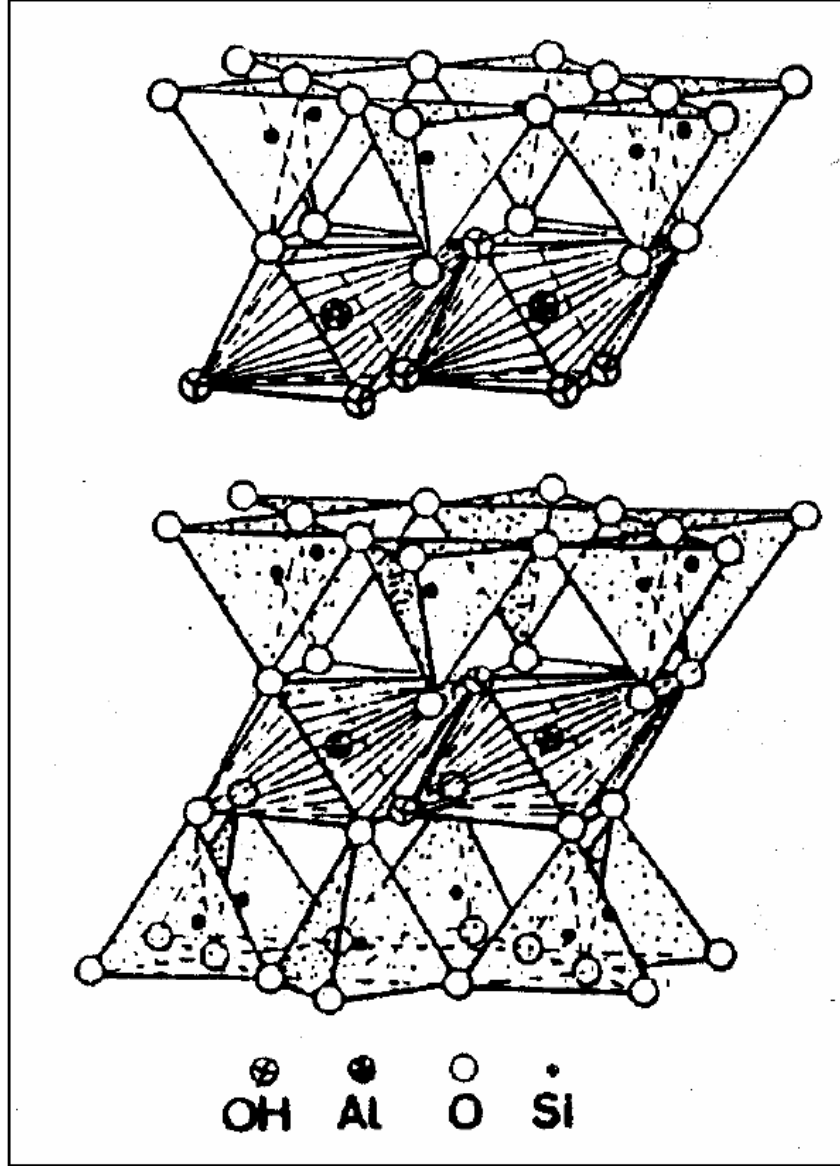
biyotininki ise $K(Mg, Fe^{+2}, Mn^{+2}) (Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ dir. Mikaların bazal aralığı yaklaşık 10 Å'dur.

Silikat tabakalarının güçlü tutunması yüksek tabaka yüküne, K iyonunun büyüklüğüne ve iyi polarize olmasına dayanmaktadır. K'nın büyüklüğü oksijen halkasının boşluğuna tam anlamıyla uymaktadır(Şekil 2.2). Bir katyonun polarize olma gücü ne kadar büyük olursa, diğer faktörler eşit olmak koşuluyla, tutunma o kadar güçlü olur.

İllitler tamamen genişlemiş tabakalar içeriyorsa, bu durumda illit, vermikulit veya smektitin değişken tabakalaşmasından söz edilir. Genişlemiş tabakalar, genişleme sırasında yükleri aşırı derecede düşmemişse, K iyonlarının eklenmesi ile (örneğin gübreleme) yeniden 10Å'a büzülebilir. Bu arada ara tabakadaki Ca, Mg ve diğer katyonlar K'la yer değiştirirler ve böylece su girmez. Eklenen bu potasyum iyonları güç değişebilir duruma geçerler, yani fikse edilirler.

Yeşil renkli glaukonitler illitlerle akrabadırlar. Bunlar deniz sedimentlerinde ve bunlardan oluşan topraklarda yaygındırlar ve illitlerden, oktaederlerinde yüksek miktarda Fe içermeleriyle ayırt edilirler. Bunlarda da K'ca fakirleşmiş tabakalar vardır.

[9]



Şekil 2.1. Tetrahedral ve oktahedral tabakalarının iki tabakalı minerallerde ve üç tabakalı minerallerde diziliş şekli (Jasmund, 1979). Tetrahedral ve oktahedralin daha iyi görünmesini sağlamak için O ve OH iyonları çok küçük gösterilmiştir. Gerçekte bunlar o kadar büyüktür ki, merkez katyonlarını tamamen kapatırlar

2.4.2. Vermikülitler

Vermikülitler yeşil kahve renkli, genişleyebilen üç tabakalı kil mineralleri olup yarım formül başına tabaka yükü 0,6-0,9'dur ve bu yük, tabakalar arası katyonlarla nötralize edilir. Tabaka yükleri yüksek olduğundan K eklendiği zaman 10Å'a büzülürler. Tabaka yükü 0,6-0,8 olan ince taneli vermikülitler (<2mm) topraklarda K fiksasyonuna neden olurlar (Rünlicke, 1985). Ara tabakalardaki su molekülleri, silikat tabakalarındaki oksijen iyonları gibi altılı halka şeklinde düzenlenmişlerdir ve hem kendi aralarında hem de silikat tabakasının oksijeni ile hidrojen köprüleri sayesinde bağlanmışlardır. H₂O altılı tabakası içinde tabakalar arası katyonlar yerleşmiştir. Vermikülitler çoğunlukla biotitten oluştuklarından, negatif tabaka yükleri tetraedrik Al'dan gelmektedir. Buna karşılık trioktaedrik oktaeder tabakası çoğunlukla pozitif yüklüdür, çünkü değişim sırasında bir miktar Fe⁺², Fe⁺³ 'e okside olur.

Vermikülitler ısıtıldıkları zaman hacimlerinin birkaç katı yapraklar halinde büyürler ve bu durumda izolasyon ve paketleme malzemesi olarak kullanılırlar. [9]

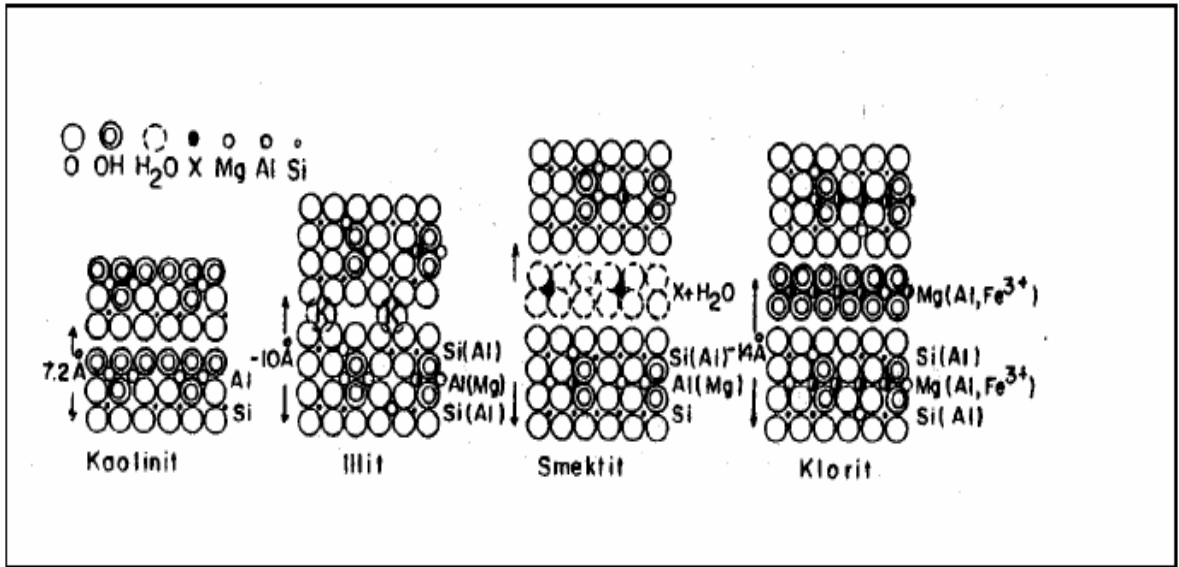
2.4.3. Smektitler

Smektitler, vermikülitler yanında ikinci grup şişebilen 2:1 tipi minerallerdir ancak tabaka yükleri yarım formül birimi başına 0,2-0,6 kadardır. Bu nedenle daha çok su tutarlar ve daha çok genişlerler: 2H₂O tabakası ile şişmiş bir smektit Şekil 2.2'de görülmektedir. Şişmenin boyutu, tabaka yükü ve su buharı basıncından başka, tabakalar arası katyonların cinsine de bağlıdır.

Ca ve Mg ile doymuş bir smektit, basamaklı olarak 10Å kalınlığında olan silikat tabakaları arasına yaklaşık 2,5Å kalınlığında 4 su tabakası tutar ve böylece bazal aralık 20Å'a yükselir (10Å^o+42,5Å^o). Bir Na smektit ise çok daha fazla genişler ve sonra kendi elementer tabakalarına parçalanabilir. Bu durum bazik topraklarda (sodyumlu topraklar) yapı dağılımına neden olur ve asıl nedeni adsorbe edilmiş sodyumun, adsorbe edilen Ca ve Mg iyonlarına oranla daha çok hidrate olması ve daha zayıf bağlanmasıdır. Bundan dolayı, hidrasyon nedeniyle ileri düzeyde genişleme silikat tabakaları arasındaki çekim güçlerini o kadar zayıflatır ki, sonunda silikat tabakalarının tutulması ortadan kalkabilir. Bu durum bazik topraklarda su verildiği zaman yapının parçalanmasına neden olur. Tabakalar arasında su birikmesi, smektitçe zengin topraklara su verildiği zaman büyük ölçüde şişmelerine, kurdukları zaman da büzülmelerine neden olur.

Değişik kaynaklardan oluşan smektitlerde, tabaka yükü, oktaeder ve tetraederin yükleri, ayrıca kimyasal bileşimde, farklı olur. Oktaeder yükleri fazla olan Mg bakımından zengin şekillerine montmorillonit, buna karşılık, Al bakımından zengin ve yüklerin çoğunluğu öncelikle tetraederden gelenlere beidellit, Fe^{+3} 'ce zenginlere nontronit denir. Depozit halinde bulunan smektitler, söz konusu edilen şekillerin kimyasal yapısını gösterirler. Çoğunlukla depozitlerdeki montmorillonitlerden daha fazla Fe ve daha az Mg içerirler. Yükü yarım formül birimi için 0,3-0,4 arasındadır ve % 40-80 arasında tetraedrik olarak lokalize olmuştur. Yani bunlara Fe'ce zengin, beidelitik smektitler olarak bakmak gerekir.

Elektron mikroskobunda smektitin kristalleri çok ince ve katlanmış veya yuvarlanmış yapraklar şeklinde görünürler, düzensiz bir biçimde sınırlandırılmışlardır ve birçok yapı bozuklukları vardır. Smektitler ekonomik olarak önemli bir yeri olan bentonitlerin ana mineralleridir. [9]



Şekil 2.2. Kaolinit, illit, smektit ve kloritin strüktür modeli ile bunların tabaka arası açıklığı (X= silikat tabakaları arasında hidrate olmuş değişebilir katyonlar).

2.5. Kil Minerallerinin Karakterizasyonu

2.5.1. Diferansiyel Termal Analizler (DTA)

Diferansiyel termal analiz, yapı içindeki endotermik ve ekzotermik gelişmeleri ortaya çıkararak faz dönüşümlerini belirleyen bir yöntemdir. DTA sisteminde referans malzeme ve örnek aynı anda ısıtılır. Referans malzeme ve numune üzerindeki ısı

değişimi farklı olacağından örnekte bir kimyasal reaksiyon meydana gelirse örnek ile referans malzeme arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Bu iki madde arasındaki ısısal fark elektromotor kuvvette değişim meydana getirir. Analiz sırasında örnekte meydana gelen ısı değişimi sıcaklık farkının ölçülmesinden belirlenir. Endotermik faz dönüşümleri grafikte çukurlar olarak, ekzotermik olaylar ise pikler olarak karşımıza çıkar. Çukur veya pik oluşumunda ΔH (aktivasyon enerjisi) pozitif ise örnek ısı alır, negatif ise örnek ısı verir.

Termal analiz sırasında kil minerallerinde şu olaylar gerçekleşir. [23]

1. Dehidrasyon: tabakalar arası suyun, 100-300°C arasında uzaklaşmasına ait, DTA eğrisindeki minimum pik, endotermik olayı belirtir.

2. Dehidroksilasyon: yapı birimlerinde bulunan OH gruplarının 300 - 900°C arasında uzaklaşmasından görülen minimum pik, endotermik bir olayı gösterir.

3. Faz dönüşümü: 900°C'nin üzerinde yeniden kristallenme veya birleşme olmaktadır. Bunun sonucunda görülen minimum pik ekzotermik bir olayı gösterir.

2.5.2. Termo Gravimetrik Analizler (TGA)

TGA analizlerinde örnekteki sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülmektedir. Elde edilen eğride grafik sıcaklıkla x eksenine yaklaşıyorsa örnekte sıcaklıkla bir kütle kaybının olduğu söylenir. Sıcaklık artışıyla eğri x ekseninden uzaklaşıyorsa örnekte sıcaklıkla bir kütle artışının olduğu söylenir. Bu analizde ısıtma işlemi sürerken örneğin kütlesi eş zamanlı olarak tartılır.

2.5.3. X- Işını Kırınımı (XRD)

Örnekteki değişik fazları veya bununla ilgili parametreleri belirlemek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Yöntemin temeli Bragg yasasına dayanmaktadır. Gönderilen x- ışını örnek üzerinden yansır ve bir dedektör yardımı ile algılanan ışın yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir. Bu yöntemle bir kil içerisindeki minerallerin tümü miktarlarıyla birlikte kolaylıkla belirlenebilir. [17]

2.5.4. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FTIR)

İnfrared spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 vb gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared aktif olduklarından infrared ışınlarını absorblayıp infrared spektrumu verirler. İnfrared spektrumu veren bu maddelerin kantitatif tayinleri de

yapılabilir. Kristaller ve minerallerde yapılan çalışmalarda $400-4000\text{ cm}^{-1}$ frekans alanı önemli bir bölgedir. Minerallerde bulunan çeşitli gruplar bazı karakteristik absorpsiyon bandlarına sahiptir. Mesela $-\text{OH}$ grubu 3500 cm^{-1} de güçlü bir absorpsiyon göstermektedir. Killer için bu yöntem daha çok yüzeyin kimyasal yapısının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. [23]

2.5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların örnek yüzeyine çarptırılıp yansıması ilkesine dayanmaktadır. Bu yansıyan elektronlar kullanılarak değişik analizler yapılarak yüzeyin topoğrafisi elde edilmektedir. Bu yöntem ham kil içerisindeki her bir mineralin tanınmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemle kaolinit hegzagonal yerlerindeki sıklık oranı ile (1:12) tayin edilirken montmorillonit lifli yapısı ile tanınmaktadır. [23]

2.5.6. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin temeli, manyetik özelliklere sahip olan atom çekirdeklerine dayanır. NMR analizi ile organik ve inorganik maddelerin niteliği, yapı şekli, molekül formülü, molekül ağırlığının yanı sıra konfigürasyon ve konformasyon tayini yapmakta mümkündür. Son yıllarda mineral çalışmalarında yüksek çözünürlüklü nükleer manyetik rezonans spektrometresi kullanımı artmıştır. Bununla ilgili ilk çalışma ^{29}Si çekirdeği üzerine yapılmıştır. Çünkü ^{29}Si 'un NMR spektrasi keskin pikler vermektedir. Bu yöntemle kil minerallerinin tetrahedral ve oktahedral tabakalarındaki atomik yer değiştirmeler incelenebilmektedir. ^{27}Al 'nin izotropik kimyasal kayması kil minerallerinin çeşitlerini belirlemektedir. Al pikleri gibbsite, beidellite ve diğer minerallerde görülmektedir. Bu pik Mg içeren dioktahedral faz için daha geniştir. [7]

2.6. Bazı Kil Minerallerinin Farklı Kullanım Alanları

2.6.1. Vermikulit

Genleştirilmiş vermikulitin en önemli kullanım alanları, yapılarda ve hafif yapı malzemeleri imalinde, ısı yalıtım ve zirai uygulamalardır. Vermikulit içeren karışımlar ve alçılar, yapılarda ateşe dirençli muhafaza elemanı, ses yalıtkanı, nem ve su yoğunlaşmasına karşı koruyucu, panel duvar, beton duvar ve tavanlarda dekoratif malzeme olarak da kullanılmaktadır. Kaba taneli vermikulitler, ara duvar bölmeleri arasında ve dış cephelerde dolgu malzemesi olarak, kışın ısı kaybını önlemede kullanılırlar. Ayrıca akkor haldeki sıcak dökümlerin taşınmasında erimiş metalin örtülmesinde, kırılmayı önlemek amacıyla paketleme ve taşımacılıkta, buhar boru ve kazanlarının yalıtımında, döküm elemanları yapımında haddeleme işleminde kuru bağlayıcı olarak kullanılır. Ziraatte ince taneli vermikulit, toprak düzenleyici malzeme olarak, bitki yetiştirme ortamı hazırlanmasında, tarımda, bahçecilikte ve ormancılıkta değişik uygulamalarda kullanım alanlarına sahiptir. Ateşe dayanıklı panel duvar imalinde ve gerektiğinde sondaj çamurlarında katkı malzemesi olarak kullanılır. [10]

2.6.2. Bentonit

Çok geniş bir kullanım alanı olan bentonit başlıca Sondajlarda sondaj çamurunu ağdalaştırıp kırıntıların yukarı çıkmasını sağlayıp, su kaçaklarını önlemede, döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600°C' ye kadar dayanmaktadır), demir tozlarının pelletlenmesinde, inşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede, hayvan yemi yapımında, yemeklik sıvı yağların ağartılmasında, şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında, ilaç, kağıt, lastik sanayiinde dolgu maddesi olarak, çimento sanayiinde, seramik sanayiinde katkı maddesi olarak, evcil hayvanların altlarına yayılacak atıklarının kolay temizlenmesinde, petrol rafinasyonunda, atık suların temizlenmesinde, boya sanayiinde ve yangın söndürücülerde, gübre yapımı ve toprak ıslahında kullanılmaktadır. [10]

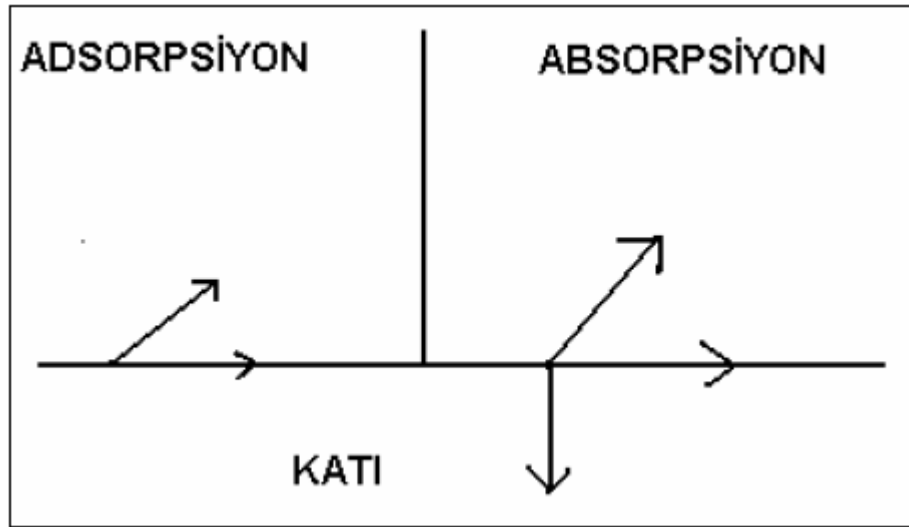
2.6.6. İllit (Mika)

Mikalar çok geniş alanda kullanılmaktadır. Kullanıldıkları endüstrilere göre sıralayacak olursak;

Elektrik-elektronik sanayii; En önemli uygulama alanları telefon santralleri, dinamo ve motor gibi yüksek voltaj indüksiyon aletlerinin yapımı, vakum tüpleri ve kapasitör imalatıdır. Boya sanayi; emülsiyon ve sentetik boyalar, korozyona karşı kullanılan boyalar, alüminyum boyalar, dahili ve harici boyaların imalinde kullanılmaktadır. Plastik endüstrisinde mika; otomobil, elektrik ve yapı endüstrilerinde kullanılan sert plastiklerin imalinde dolgu maddesi olarak kuvvetlendirici etki yaratmaktadır. Kauçuk endüstrisinde de dolgu maddesi olarak kullanılan mika, cerrah eldivenlerinden oto lastik üretimine kadar değişen geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yalıtkan sanayinde düşük yoğunluklu ateşe dayanıklı ürünlerin kullanıldığı alanlarda yalıtkan olarak kullanılmaktadır. Petrol sondajlarında sondaj çamuruna karıştırılarak kuyuda karşılaşılan çatlakları kapatmak amacı ile kullanılmaktadır. Ayrıca kağıt, kozmetik, döküm, tekstil ve gübre sanayinde, kaynak elektrodu imalinde, inci parlatma boya maddelerinde, yangın söndürme malzemesi imalinde, akustik ürünlerde yapıştırıcı, otomobilin içine gelen motor sesini önlemek amacıyla otomobil tabanına yerleştirilen malzemelerde katkı maddesi olmak üzere çok farklı alanlarda az da olsa kullanımı mevcuttur. [10]

3. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban, katı yüzeyine tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir. Adsorpsiyon, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklindedir. Absorpsiyonda ise, madde bir fazdan diğerine dağılarak transfer olmaktadır. Adsorpsiyon iki boyutlu, absorpsiyon üç boyutlu bir tutunmadır. [9]



Şekil 3.1. Adsorpsiyon ve Absorpsiyon Arasındaki İlişki

Adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerinden meydana gelir. Bu kuvvetlerden van der waals çekim kuvvetleri fiziksel adsorpsiyona, valens bağ çekim kuvvetleri ise kimyasal adsorpsiyona neden olur. Eğer gaz veya katının yapısı polar ise elektrostatik kuvvetler de görülür.

Bir adsorbanın yüzeyinde derişiminin artışına pozitif adsorpsiyon, azalışına da negatif adsorpsiyon denir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta fiziksel adsorpsiyonda adsorplama olayı kendiliğinden olduğundan, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli bir hale geldiğinden dolayı, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişiminin yani adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.1)$$

eşitliği uyarınca, adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon ısısının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimden doğmaktadır.

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. Buradaki m deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlesini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını veya normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir. Adsorplanan madde miktarı, adsorplayıcının birim yüzeyinde tutunan maddenin molar miktarı olarak tanımlanan, Gibbs adsorpsiyonu şeklinde verilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon, adsorbanın birim yüzeyinde tutunan madde miktarı olarak da gösterilebilir. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağlıdır. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini gösteren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir.

$$n(\text{mol.g}^{-1}) = f(c) \quad \text{ya da} \quad n(\text{mol.g}^{-1}) = f(C/C_0) \quad (3.2)$$

Burada C çözeltinin adsorpsiyon sırasındaki denge derişimini ve C_0 ise aynı çözeltideki başlangıç derişimini göstermektedir. Buna göre adsorbanın birim kütlede adsorplanan madde miktarıyla, çözeltideki denge derişimi arasında adsorpsiyon izotermi çizilir. Sabit basınçta adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izobarı denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında, hacim de sabit tutulduğunda, adsorplanan madde miktarı yine yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izokoru denir.

Bir gram adsorplayıcının yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle;

$$n_m(\text{mol.g}^{-1}) \quad \text{veya} \quad V_m(\text{cm}^3.\text{g}^{-1}) \quad (3.3)$$

olarak verilir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Adsorplanan bir molekülün yüzeyde kapladığı alan a_m olduğuna göre tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram katının sahip olduğu yüzeyin alanı

$$A = (V_m / 22400) N a_m = n_m N a_m \quad (3.4)$$

(3.4) Eşitliğinden bulunan bu değere özgül yüzey alanı denir.

Üç çeşit adsorpsiyon tipi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değiş-tokuş veya takas (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha güçlü kuvvetlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi dolmuş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değiş-tokuş (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) gibi kütlesine oranla yüzey alanı çok büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha

fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de benzer kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyon, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki derişimine bağıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür. [6]

3.1. Adsorplayıcı Katılar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikro gözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezo gözenek ve 50 nm'den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağılı olarak değişmektedir. [22]

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse derişim kütle birimleri olarak verilir. (mg/L, ppm v.b).

Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içinde, Jaeger ve Erdős tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En yoğun olarak kullanılanlar Freundlich ve Langmuir denklemleridir. [6]

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği önermiştir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.5)$$

C_e : Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/dm^3)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

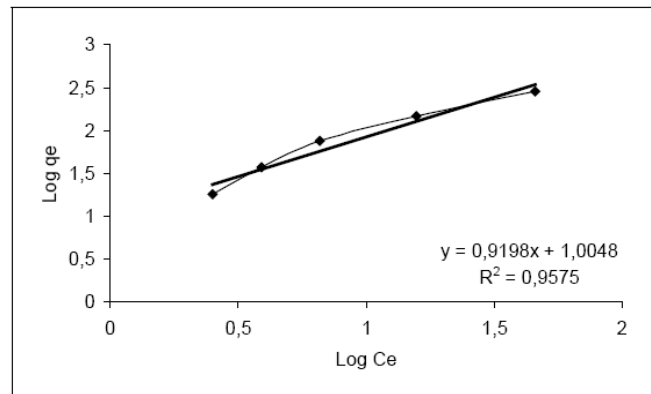
K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (Deneysel olarak hesaplanır.)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denklemini, her iki yanının logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.6)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur (Şekil 3.1). Grafikte elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.



Şekil 3.1. Freundlich İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır.

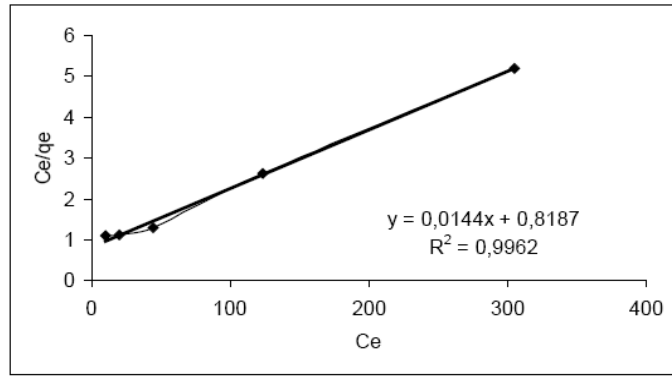
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k \cdot nm} + \frac{C_e}{nm} \quad (3.7)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/dm^3)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k : Adsorbatın adsorptivitesine bağılı olan sabit (dm^3/g).

nm : Adsorpsiyon enerjisine bağılı olan sabit (dm^3/mg).



Şekil 3.2. Langmuir İzotermi

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değışiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla k ve nm sabitlerinin değerini verecektir (Şekil 3.2). Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe geçirilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir. Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir.

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Sulu ortamda hidrofilik bir madde, hidrofobik diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Öte yandan molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değiş-tokuş adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir. [6]

3.3. Adsorpsiyon Türleri

Çözeltilerden adsorpsiyonda sıvı-buhar, sıvı-sıvı ve sıvı-katı olmak üzere üç tip ara yüzey bulunmaktadır. İlk ikisi temelde çok basittir. Eğer saf maddeler uygun şartlar altında kullanılırsa adsorplanmış fazın homojen olması beklenir. Ancak adsorban olarak kullanılan çoğu katıların heterojen oldukları görülmüştür. Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarının çoğu aşağıdaki gibi olmasına rağmen, farklı şekilde izotermeler de vardır. Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar; L-, S-, H-, ve C- tipleridir. Bu gruplama, orijinde izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanır. Ancak yüksek derişimlerde alt sınıfları vardır. [9]

L-tipi: Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artmaz. Bu özellik, adsorbatın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük derişimdeki maddenin, adsorbana yüksek relatif ilgisinin bir sonucudur.

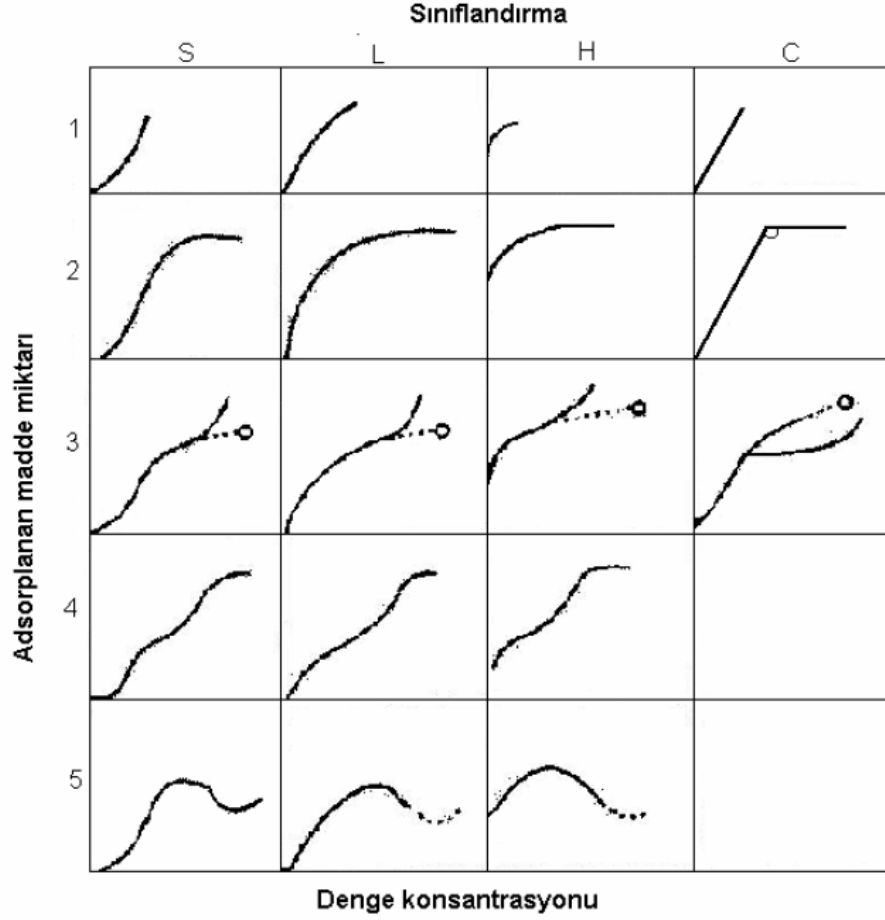
S-tipi: Katı çözeltisi içindeki maddenin derişimi ile artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. S-tipi izotermi şu şekilde meydana gelir:

- a) Çözücü kuvvetle adsorbe edilirse,
- b) Adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekim kuvvetli ise,
- c) Adsorbat monofonksiyonel ise

Mono fonksiyonel ile kastedilen, bir aromatik veya beşten fazla karbon atomu olan alifatik sistemde molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olmasıdır. S- tipi izoterm tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir.

H-tipi: L- tipi izotermin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltide bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek ilgi vardır. Bu izotermde, başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorbe edilen madde ile katı faz arasındaki yüksek ilgi, aralarındaki spesifik etkileşim veya adsorpsiyon sistemine katkıda bulunan van der waals etkileşimleri ile oluşur.

C-tipi: Mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar, katı çözeltisinde madde derişiminden bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilir. Bu tip izoterm, maddenin ara yüzey ile dışındaki çözelti arasında sabit dağılımı ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilir.



Şekil 3.3. Adsorpsiyon Türleri

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır. [6]

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbani kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüzyonlanır (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbannın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbannın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).

4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için 3.8 denkleminde ΔG değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \quad (3.8)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

k_c : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.9)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

3.9 denklemini yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3.10)$$

Aşağıdaki eşitlikler kullanılarak ΔH^0 (Entalpi değişimi) ve ΔS^0 (Entropi değişimi) bulunur.

$$\Delta H^0 = E_a - RT \quad (3.11)$$

$$\Delta S^0 = \Delta H - \Delta G / T \quad (3.12)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. [6]

3.6. Literatür Özeti

Adnan ÖZCAN ve Safa ÖZCAN (2004), asit aktivasyonu yapılmış bentonit ile sulu çözeltilerden asit boyalarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kontak zamanı, pH ve sıcaklık parametrelerinde modifiye kil ile asit red 57(AR57) ve asit blue 294 (AB294) boyalarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu boyaların adsorpsiyonu için asidik pH nin uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca FTIR tekniği kullanılarak kilin yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebe hız kinetiğine adsorpsiyon izoterminin ise Freundlich modeline uyduğu görülmüştür. Çalışmalarda boyaların 1g/L stok çözeltileri kullanılmıştır. AR57 ve AB294 boyalarının 20°C deki adsorplama kapasitelerinin (Q_{max}) sırasıyla 416,3 ve 119,1 mg/g olduğu görülmüştür. Bu çalışmada Adsorpsiyon için maximum adsorplama kapasitesine pH 2'de ulaşılmıştır. Çünkü asidik pH da adsorban ve asidik boyaların pozitif yüklü yüzeyleri arasında güçlü bir elektrostatik çekim oluşmaktadır.

Yun-Hwei Shen (2002), organo bentonit kullanarak yığın adsorpsiyonu ile sudan fenolün uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Bu çalışmada uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Kullanılan bentonit BTMA (benziltrimetil amonyum bromid) ile muamele edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre BTMA-bentonit, BTMA iyonundaki benzen halkası ile fenol arasındaki II-II etkileşimi yüzünden fenoller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. BTMA bentoniti kullanılarak uygun süreler altında fenolün % 90'ı uzaklaştırıldığı görülmüştür.

Cheng-cai Wang ve arkadaşları (2003), montmorillonitten bazik boyaların adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada bazik green 5 (BG5) ve bazik violet 10 (BV10) montmorillonitin adsorpsiyon özellikleri üzerine titanyumun etkileri çalışılmıştır. Ca-montmorillonit titanyum katyonları ile değiştirilmiş ve Adsorpsiyon dengesi ve kinetiği incelenmiştir.. Ti^{4+} katyonunun iyon değişimi Ca^{2+} 'ya göre daha düşük olduğu için titanyum montmorillonitin daha düşük Adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği görülmüştür. BG5 Ca-mont, BV10Ca-mont, BG5Ti-mont ve BV10Ti-mont için adsorbe edilmiş miktarlar sırasıyla 452.8, 429.8, 115.3 ve 121.5 mg/g olarak belirlenmiştir. Bunun yanında Ca ve Ti- mont 'de BG5 ve BV10'nun kinetiği ikinci derece hız kinetiğine uymaktadır ve Ti-mont büyük gözenek çapı yüzünden yüksek reaksiyon oranına sahiptir. Adsorpsiyon esnasındaki yüzey ve gözenek yapısındaki değişiklikler azot izotermelerinin klasik ve fraktal analizi ile karakterize edilmiştir.

R, NASEEM ve S.S.TAHİR (2001), bentonit kullanarak sulu asidik çözeltilerden Pb(II)'nin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada bentonit kili kullanarak sulu çözeltilerden ve asidik çözeltilerden derişim, adsorban miktarı, sıcaklık, elektrolit derişimi ve pH'nin farklı optimize edilmiş şartları kullanılarak Pb(II)' nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sulu çözeltide Pb(II)'nin adsorpsiyonu %98'iken, 0,5 g bentonit kullanılarak 10^{-5} M HCl çözeltilisinden Pb(II) adsorpsiyonu %86 olarak belirlenmiştir. Elektrolit derişiminin artmasıyla adsorpsiyon azalmıştır. 25, 30, 40 ve 50°C de elde edilen adsorpsiyon verilerinin izoterm analizleri adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğunu göstermektedir. Ayrıca çalışma sonuçlarından bentonit kilinin optimize edilmiş şartlar altında Pb(II)'nin uzaklaştırılması için 150 ve 200°C arasında kurutulduğunda başarıyla kullanıldığı görülmüştür. 100 mL çözeltide pH 3,4'de çözeltilerden Pb(II)'nin uzaklaştırılması için gerekli kil miktarı 10 mg adsorban için

0,5 g olarak belirlenmiştir. Ayrıca ΔH^0 'ın pozitif değerleri Pb(II)'nin adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir.

S.Sivernesan ve arkadaşları (2006), organo bentonit ile asit boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada farklı boya derişimleri, adsorban dozları ve pH'da sulu çözülden asit red151 boyasının adsorpsiyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bentonit kili sentetik bazik boyaların uzaklaştırılması için iyi bir adsorbandır. Ancak anyonik asit boyaların uzaklaştırılmasında etkili bir Adsorpsiyon için yüzeyin modifiye edilmesi gerekir. Böylece killin yüzeyi hidrofilikten hidrofobik forma döner. Bu çalışmada XRD ve FTIR analizleri kullanılarak katyonik yüzey aktif maddeler (CDBA ve CP) ile kil modifiye edilmiştir. Yüzey aktif maddelerdeki N atomu üzerindeki pozitif yük alkil ve halka gruplarının varlığıyla stabilize olur ve azota bağlanan farklı gruplar adsorpsiyonu etkiler. Bu çalışmada Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modeline uymaktadır. CDBA-bent ve CP-bent için Adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 357,14 ve 416,6 mg/g olduğu görülmüştür. Ayrıca kinetik çalışmalar adsorpsiyonun ikinci derece hız kinetiğine uyduğunu göstermiştir.

Z. Boubarka ve arkadaşları (2005), Cr-mont kili ile supranol yellow 4GL 'nin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Cr-mont organik kirliliklerin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Supranol yellow 4GL kimyasal lifler için kullanılan sentetik bir boyadır. Cr-mont Cr-nitrat tuzunun hidrolizlenmiş baz çözeltisi ile Na-mont'un reaksiyonu ile hazırlanmıştır. XRD sonuçlarında montmorillonitin tabakalar arası boşluğunun 12,35'de 23,06 Å'a çıktığı görülmüştür. Bu çalışmada asit boyasının Adsorpsiyon mekanizması ve kinetiği belirlenmiştir. Denge zamanına yaklaşık olarak 30 dakikada ulaşılmıştır. Kinetiği ikinci derece hız kinetiğine uymaktadır ve Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline göre açıklanmıştır. Derişim bölgesi 20-160 mg/l arasında değişmektedir.

A.Gürses ve arkadaşları (2005), bu çalışmada metilen blue'nun derişim, sıcaklık, pH, karıştırma oranı ve sorbent miktarı gibi farklı koşullarda sulu çözültide adsorpsiyonu çalışılmışlardır. Ayrıca çeşitli pH'larda (1-11) kil süspansiyonlarının iletkenlikleri, katyon derişim kapasiteleri ve zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebe hız kinetiğine adsorpsiyon izotermi ise Langmuir modele uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon, 100 mL çözülti hacmine 0,1 g kil eklenerek boyanın ilk

derişimi 10 dan 100 mg/L'ye çıktığında denge adsorpsiyon kapasitesinin 9,63 den 65,5 mg/g'a çıktığı görülmüştür.

Z. Derriche ve arkadaşları (2005), modifiye edilmiş killer kullanılarak sulu çözeltiden asit boyasının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sodyum (BNa^+), Alüminyum (BP) ve surfactant-Al(BPS) ile modifiye edilmiş killer kullanılarak supranol yellow 4GL boyası adsorplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modellerine uymaktadır. Boyanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ve termodinamik parametreler çalışılmıştır. İzotermal çalışmalar 0,1 g kil ile çeşitli derişimlerde 100 mL çözeltide yapılmıştır. Sorbent dozajının etkisi, sabit boya derişiminde 0,1 – 0,5 g aralığında çalışılmıştır. Ayrıca tüm çözeltilerin pH'si 4 olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon izotermi BNa^+ ile boya adsorpsiyonunun minimum olduğunu göstermektedir. Ancak BP ve BPS ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. Bunlar ise 10-100 mg/L'lik derişim bölgesinde sırasıyla %66 ve %99'dur. BNa^+ 'nın adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması; farklı hidrofilik özelliklerine, doğal kilin yüzey alanının düşük olmasına ve diğer killerde adsorpsiyonun interlamelar tabakalar arasında gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

Mahir Alkan ve arkadaşları (2004), yüksek iyon değişim kapasitesi ve yüksek yüzey alanına sahip olan sepiolit kili ile atık sulardan renk uzaklaştırılmasında bu mineralin kabiliyetini ölçmek için asit red 57 boyasının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu amaç için adsorpsiyonun pH, iyonik güç ve sıcaklık gibi parametrelerdeki değişimi incelenmiştir. Çalışmalarda pH 3'den 9'a çıkarıldığında ve sıcaklık 25 den 50°C'ye çıkarıldığında boyanın adsorpsiyonunun azaldığı ancak iyonik gücün 0'dan 0,5 mol/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uymaktadır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda pH 6 da 25, 35, 35,45 ve 55°C deki boyanın uzaklaşma verimleri sırasıyla 10.98, 10.93, 5.29 ve 4.30×10^6 mol/g olduğu görülmüştür.

A.Safa Özcan ve arkadaşları (2004), sodyum bentonit (Na-bent) ve dodesiltrimetilamonyum bromid (DTMA) ile modifiye edilmiş bentonit ile asit blue 193 (AB193) boyasının adsorpsiyonuna çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çalışma sonuçlarından Adsorpsiyon için asidik pH'nin uygun olduğu görülmüştür. Na-bent için 0,1g DTMA-bent için 0,01g adsorbent miktarıyla

çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi Freundlich modeline, adsorpsiyon kinetiği ise ikinci derece hız kinetiğine uymaktadır. DTMA-bent ve Na-bent için 20°C deki adsorpsiyon kapasitesi sırası ile 740,5 ve 67,1 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur.

S.S Tahir ve Naseem Rauf (2005), bentonit ile sulu çözeltiden katyonik boyanın adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada sıcaklık, pH, çalkalama süresi ve adsorban miktarı gibi çeşitli parametreler ile farklı adsorbat derişimleri için malahit yeşili'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. 0,005 g bentonit kullanılarak pH 9'da sulu çözeltide % 90'ın üzerinde adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 298, 308, 318 ve 328 K de yapılan adsorpsiyonun analiz sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uyduğu görülmüştür. Bunun yanında mekanizmadaki desorpsiyon adımlarının artması yüzünden sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür.

P. Baskalaringam ve arkadaşları (2006), modifiye hektorit ile asit boyaların adsorpsiyonunu için denge çalışmaları yapmışlardır. Farklı derişim ve pH'larda sulu çözeltiden asit red 151 adsorpsiyonu çalışılmıştır. Hektorit kili CDBA ve CP gibi katyonik surfactantlar ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modelleri ile tarif edilmiştir. Modifiye edilmiş CBDA-hekt ve CB-hekt için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 208,33 mg/g ve 169,49 mg/g bulunmuştur. Kinetik deneysel sonuçlar ise adsorpsiyonun ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalarda asidik pH'nin adsorpsiyon için uysun olduğu görülmüştür. Düşük pH'da negatif yüklü SO₃⁻ anyonu ile pozitif yüklü adsorbat arasındaki elektrostatik çekicilik arttığı için daha çok proton elde edileceğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Kun Zhu ve arkadaşları (2003), katyonik yüzeyler ile modifiye edilmiş Loess toprakları ile aromatik anyonların adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada adsorpsiyon için kullanılan toprak organik kirlilikleri tutmak için hidrofobik katyonik yüzey aktif madde (HDTMA) ile modifiye edilmiştir. Yapılan bu çalışmada iyonik güç ve ağır metal katyonları gibi bazı baskın faktörlerin adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür. Modifiye edilmiş toprakta dinitrofenol (DNP) ve benzoik asitin (BA) adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür.

Ayrıca iyonik güç (0,1 M NaCl) ilavesiyle DNP'nin adsorpsiyon kapasitesinin %51,9 'dan %85,6'ya BA'nın adsorpsiyon kapasitesinin ise %18,8'den %23,6'ya yükseldiği görölmüştür. Ayrıca adsorpsiyon izotermi lineer değildir ve Freundlich modeline uymaktadır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Adı	Üretici Firma	Katalog no.
Sodyum Asetat trihidrat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Fluka	71188
Asetik Asit (CH_3COOH)	Fluka	45725
Malahit Yeşili ($(\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)	Fluka	46396
Sodyum Klorür (NaCl)	Fluka	71376
Magnezyum Klorür heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Fluka	63068

4.1.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Deneyler sırasında kullanılan cam malzemeler kromik asit ile yıkandıktan sonra musluk suyu ve saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Elde edilen örnekler Nüve FN500 tipi etüvde kurutulmuştur. Termal aktivasyon işlemi PROTHERM (Furnaces) kül fırında yapılmıştır.

Adsorban maddelerin XRD analizleri Rigaku Geigerflex D-Max/B sistemi ile ($2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında, 2-60 2θ aralığında), İnfrared analizleri Perkin Elmer Spektrum One (universal ATR) model FTIR ile, DTA analizleri Shimadzu DTA-50 ile (10 mg madde, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$, 10 mL/dk N_2 akış hızı), TGA analizleri Shimadzu TGA-50 sistemleri ile (10 mg madde, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$, 10 mL/dk hava akış hızı) ölçülmüştür.

Örneklerin yüzey alanları ve yüzey karakterizasyonu 77 K’de N_2 adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Micromeritics Tristar 3000 model yüzey analizör ve porozimetre cihazında yapılmıştır. Gözenek boyut dağılımı aynı sistemde yer alan DFT Plus yazılımı ile yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları Shimadzu 2100 S marka UV cihazı kullanılarak yapılmıştır. pH ölçümleri ise Hanna Instruments HI 8314 membrane marka pH metre kullanılarak yapılmıştır. Süzme işlemleri whatman marka 0,2 μm selüloz asetat membran kullanılarak yapılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Adsorbanların Hazırlanması

4.2.1.1. Kil Minerallerinin Öğütülmesi

Büyük kütleler halinde getirilen kil örneklerinin adsorpsiyon işlemine hazır hale getirilmesi için kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilmiştir. Hekimhan kökenli kil örnekleri gerekli işlemlerden sonra 200 mesh'lik bir elekten elenmiş ve deneylerde bu örnekler kullanılmıştır.

4.2.1.2. Kil Minerallerinden Karbonat Uzaklaştırılması

Kil minerallerinin adsorpsiyon deneylerinde kullanılması amacıyla karbonat, hematit ve organik malzemenin ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Kil örneği içindeki karbonatın ortamdaki uzaklaştırılması için sodyum asetat kullanılır. İşlem aşağıda sıralanmıştır. [11]

87 gr sodyum asetat 1 lt saf suya tamamlanır. Ayrıca çözelti pH sinin de 5 olması içinde 27 mL asetik asit kullanılır. Çözeltinin hazırlanmasından sonra,

- 1) Kil örneği 600 mL beher içerisine konur ve her 5 gr kil için 30 mL sodyum asetat katılır.
- 2) Kil örneği plastik uç'lu çubuk yardımı ile karıştırılır ve süspansiyon haline getirilir.
- 3) Süspansiyon 80°C'lik su banyosunda 30 dk süre ile bekletilir. Belirli aralıklarla karıştırma sürdürülür.
- 4) Süspansiyon 50 mL'lik santrifüj tüplerine aktarılır. 2500 dev/dk'da döndürülür. Üstteki sıvı berrak olana dek santrifüjlenir.
- 5) Üstteki sıvı boşaltılır ve kil örneği 600 mL hacimli beher içerisine piset ile aktarılır. Mümkün olduğu kadar az su kullanılır. Örnek aşırı kalkerli ise yukarıdaki işlem iki kez tekrarlanır.

4.2.1.3. Katyon Doyurma İşlemi

Doğal kil minerallerinin daha iyi tanımlanabilmesi ve adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla bu mineraller bazı katyonik ve organik bileşiklerle doyurma işlemine tabi tutulur. Bu çalışmada kil örneği Na^+ ve Mg^{++} katyonları ile doyurma işlemine tabi tutularak bu katyonların boya adsorpsiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Katyon doyurma işlemi aşağıda verilmiştir. [11]

4.2.1.3.1. Sodyumla Doyurma

Kil minerallerinin Na^+ , K^+ ve Mg^{++} gibi katyonlar ile doyurulması oldukça önemlidir. Örneğin vermikulit ile klorit piklerinin karıştırılması her zaman olasıdır. Ancak kil örneklerinin K^+ katyonu ile doyurulması sonucu vermikulitin bazal yüzeyinin büzülerek 14\AA 'dan 10\AA 'a düştüğü, buna karşın kloritin hiçbir değişim göstermediği görülür. Bu da yine kil yüzeylerinde oluşan negatif yüklerin büyüklüğü ve küçüklüğü ile yakından ilgilidir.

Bu işlem için 20 gr kil alınır ve 60°C de 1N NaCl çözeltisine eklenir. Bu süspansiyon 60°C 'de 1 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Sonra katyon doyurulmuş kil 13,000 rpm'de 15 dk süre ile santrifüjlenir ve süpernatant dekante edilir. Bu işlem 3 kez tekrarlanır. Katyon doyurulmuş kil, AgNO_3 testi negatif olana dek saf su ile 3-4 kez yıkanır. Bu işlemden sonra kil 60°C de 48 saat süre ile kurutulur. Daha sonra örnek sodyumla doyurulmuş kil olarak etiketlenir. [11]

4.2.1.3.2. Magnezyumla Doyurma

Bu işlem için 0,25 g kadar kil örneği 50 mL'lik santrifüj tüpüne konur. Bu kil üstüne yaklaşık olarak 40 mL 1N $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilir ve karıştırıldıktan sonra 60°C sıcaklıktaki bir su banyosunda 30 dk tutulur ve bir gece de oda sıcaklığında bırakılır. Bir gecelik doyurma işlemi tamamlandıktan sonra aşırı magnezyum saf su ile tekrar tekrar yıkanarak ortamdan uzaklaştırılır (3 yıkama yeterlidir). Her yedi dakikalık santrifüjlemenin sonunda üstteki çözelti atılır. Örnek kurutulduktan sonra magnezyumla doyurulmuş kil olarak etiketlenir. [11]

4.2.1.4. Termal (Isıl) Aktivasyon

Bu işlem için 50 g HV kili alınır ve 850°C sıcaklıktaki kül fırında 30 dk bekletilerek termal (ısı) aktivasyon işlemi yapılır. [21]

4.2.2. Sulu Çözeltiden Malahit Yeşili Adsorpsiyonu

Bu çalışmada ham vermikulit kili (HV), sodyum doyurulmuş vermikulit (MNaV), magnezyum doyurulmuş vermikulit (MMgV) ve termal aktivasyon yapılmış vermikulit (HTV) kullanılarak sulu çözeltiden malahit yeşilini adsorplama özellikleri incelenmiştir. Malahit yeşilinin 1000 ppm stok çözeltisi hazırlanmış ve adsorpsiyon çalışmalarında bu stok çözelti kullanılmıştır. Sulu çözeltiden HV adsorbanı kullanılarak malahit yeşili

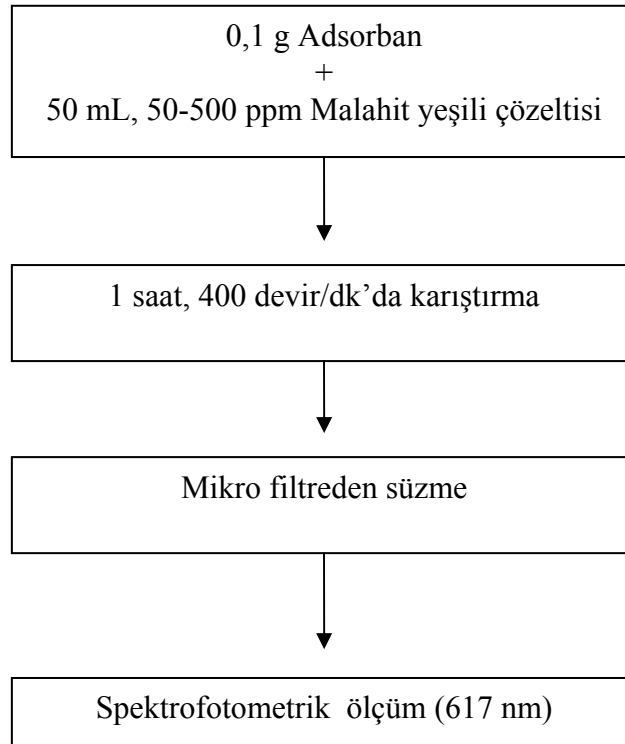
boyasının adsorpsiyon performansına adsorban miktarı, sıcaklık, temas süresi, başlangıç derişimi ve pH'nin etkisi incelenmiştir.

MNaV, MMgV ve HTV adsorbanlarında malahit yeşilinin adsorpsiyon performansına sıcaklık ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Malahit yeşili adsorpsiyonunda derişim ölçümleri 617 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak yapılmıştır.

4.2.2.1. Başlangıç Derişiminin Etkisi

Bu parametrelerden ilk olarak malahit yeşili'nin başlangıç derişimi incelenmiştir. Altı farklı boya derişimi üzerinde denemeler yapılmış olup, seçilen derişimler 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm'dir.

Belirtilen derişimlerdeki boya çözeltileriyle gerçekleştirilen her bir deneyin akış şeması Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



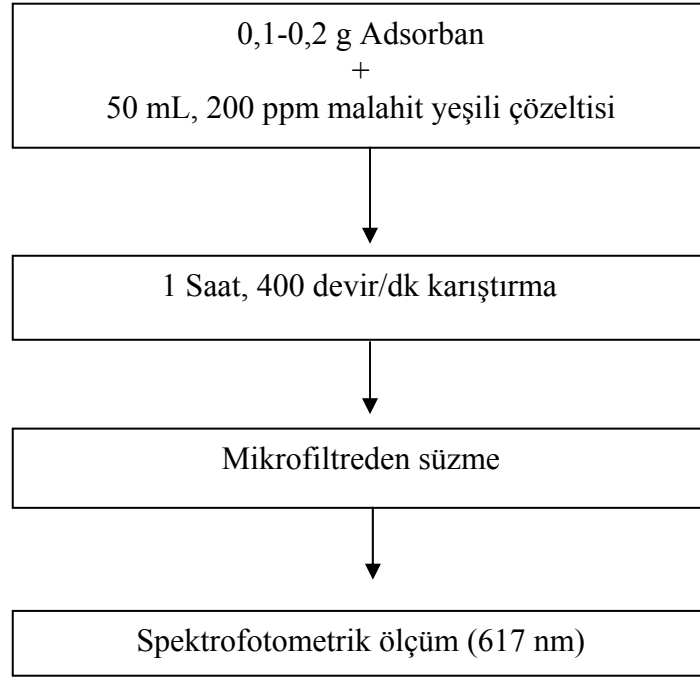
Şekil 4.1. Farklı Malahit Yeşili Derişimlerinde Gerçekleştirilen Adsorpsiyonda İzlenen Akış Şeması

Elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansını sağlayan malahit yeşili derişimi 200 ppm olarak belirlenmiştir.

4.2.2.2. Adsorban Miktarının Etkisi

Bu parametrelerden ikinci olarak adsorbanın miktarı incelenmiştir. Üç farklı miktar üzerinde denemeler yapılmış olup seçilen adsorban miktarları 0,1, 0,15 ve 0,2 g'dır.

Yukarıda belirtilen miktarlarda alınan tartımlar sonrasında HV numunesi ile 25°C'de gerçekleştirilen deneme işleminin akışı Şekil 4.2'de verilmiştir.



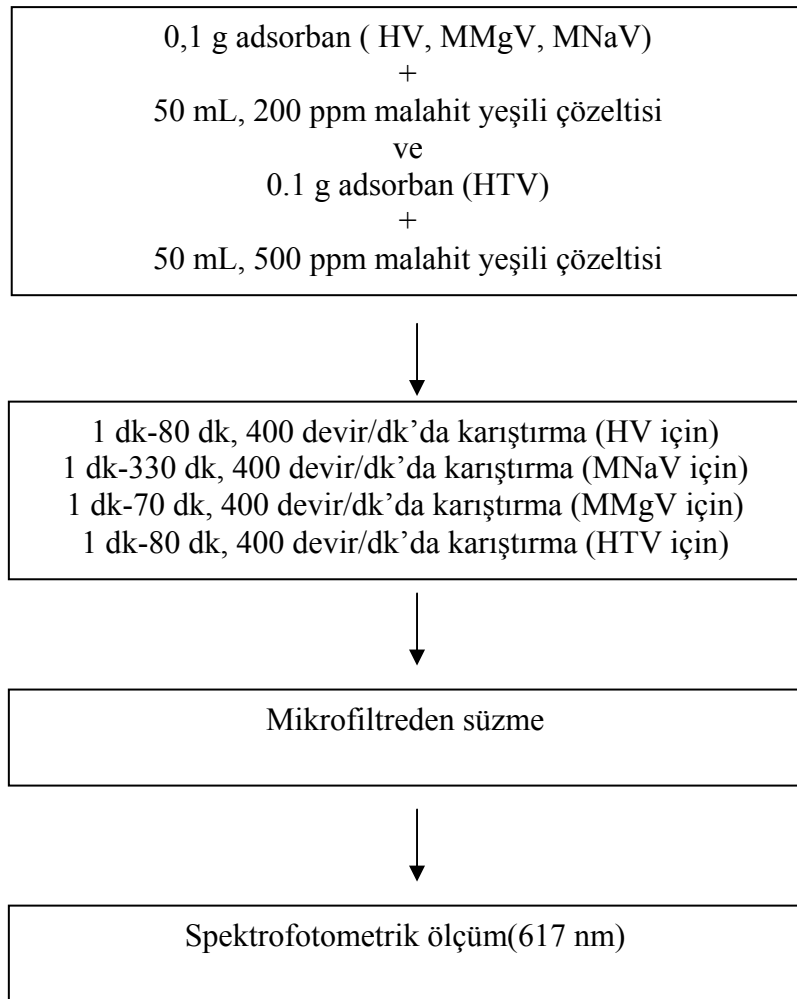
Şekil 4.2. Farklı Miktarlarda Alınan Adsorban İle Malahit Yeşili Adsorpsiyonunda İzlenen Akış Şeması

Elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansını sağlayan adsorban miktarı 0,1 g olarak belirlenmiştir.

4.2.2.3. Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi

Üçüncü parametre incelenmesinde dört farklı adsorbanda (HV, MNaV, MMgV, HTV) 25, 35 ve 50°C’de HV (1 dk-80 dk), MNaV (1 dk-330 dk), MMgV (1 dk-70 dk) ve HTV (1 dk-80 dk) üzerinde denemeler yapılmıştır.

Yukarıda belirtilen sürelerde gerçekleştirilen her bir deneme işleminin akış şeması Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı Sıcaklık Ve Sürelerde Malahit yeşili Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akış Şeması

Elde edilen veriler ışığında üç farklı sıcaklıkta dört farklı adsorban için en iyi adsorpsiyon performansı Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

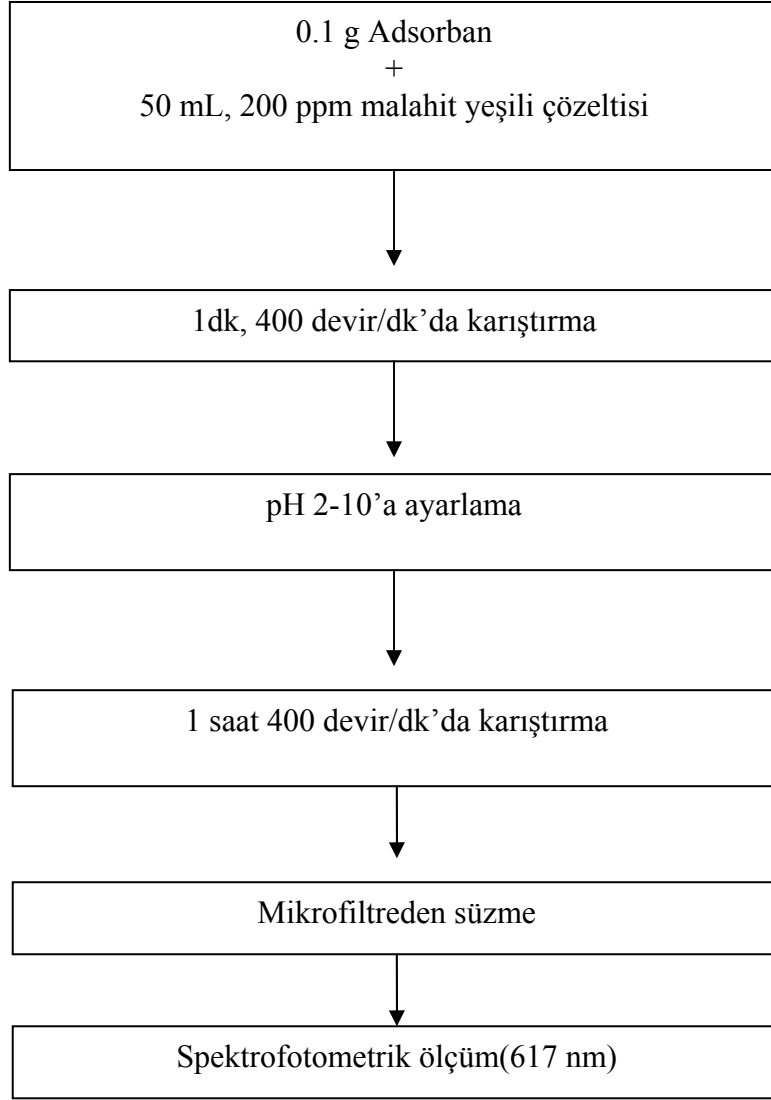
Tablo 4.2. Elde Edilen Veriler Işığında Farklı Sıcaklıklardaki En İyi Adsorpsiyon Performansı İçin Belirlenen Süreler

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Süre(dk)
HV	25	80
	35	30
	50	20
MNaV	25	330
	35	105
	50	40
MMgV	25	70
	35	35
	50	15
HTV	25	80
	35	30
	50	15

4.2.2.4. pH Etkisi

Son parametre incelenmesinde HV adsorbanı için beş farklı pH değerinde denemeler yapılmış olup, seçilen pH'lar 2, 4, 6, 8 ve 10'dur (3,62 çözeltinin doğal pH'dır). pH 4, 7 ve 10 tampon çözeltileri (Merck, Darmstad, Almanya) kullanılarak pH metre ayarlanmıştır.

Yukarıda belirtilen pH'larda gerçekleştirilen her bir deneme işleminin akışı Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



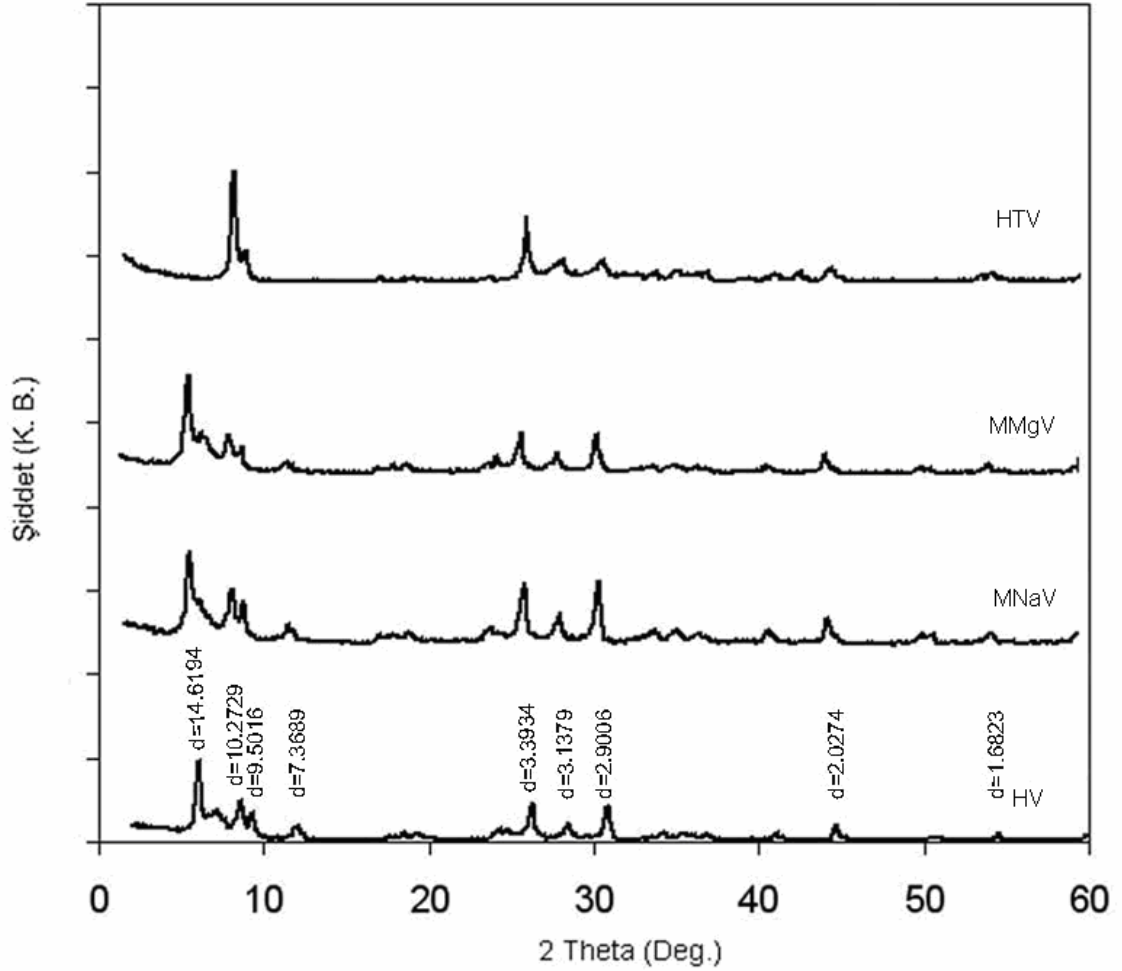
Şekil 4.4. Farklı pH'larda Gerçekleştirilen Malahit yeşili Adsorpsiyonunda İzlenen Deneysel Akım Şeması

Elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansını sağlayan pH değeri 6 olarak belirlenmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. Örneklerin XRD Sonuçları

Dört farklı adsorbanın XRD spektrumları şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin XRD Spektrumları

Örneklerin XRD sonuçlarında yapılan değerlendirmelerde ham örneğin genelde vermikulit minerali içerdiği görülmektedir. Ham örnekte görülen 14,62Å daki güçlü refleksiyon vermikulit mineralinin tipik özelliğidir. Ancak 14,62Å da pik veren klorit ve smektiti vermikulitten ayırmada dikkatli olmak gerekir. Vermikulit mineralinde 14Å çizgisi en güçlü refleksiyondur. Bu özelliği ile klorit ve smektitten ayrılmaktadır. [11] Ayrıca 2,0, 3,10, 7,3 ve 10Å’da gelen bazal refleksiyonlar çok daha zayıf görünmektedirler. Ham örnekte görülen 3,39Å’daki pikler quartz mineraline aittir.

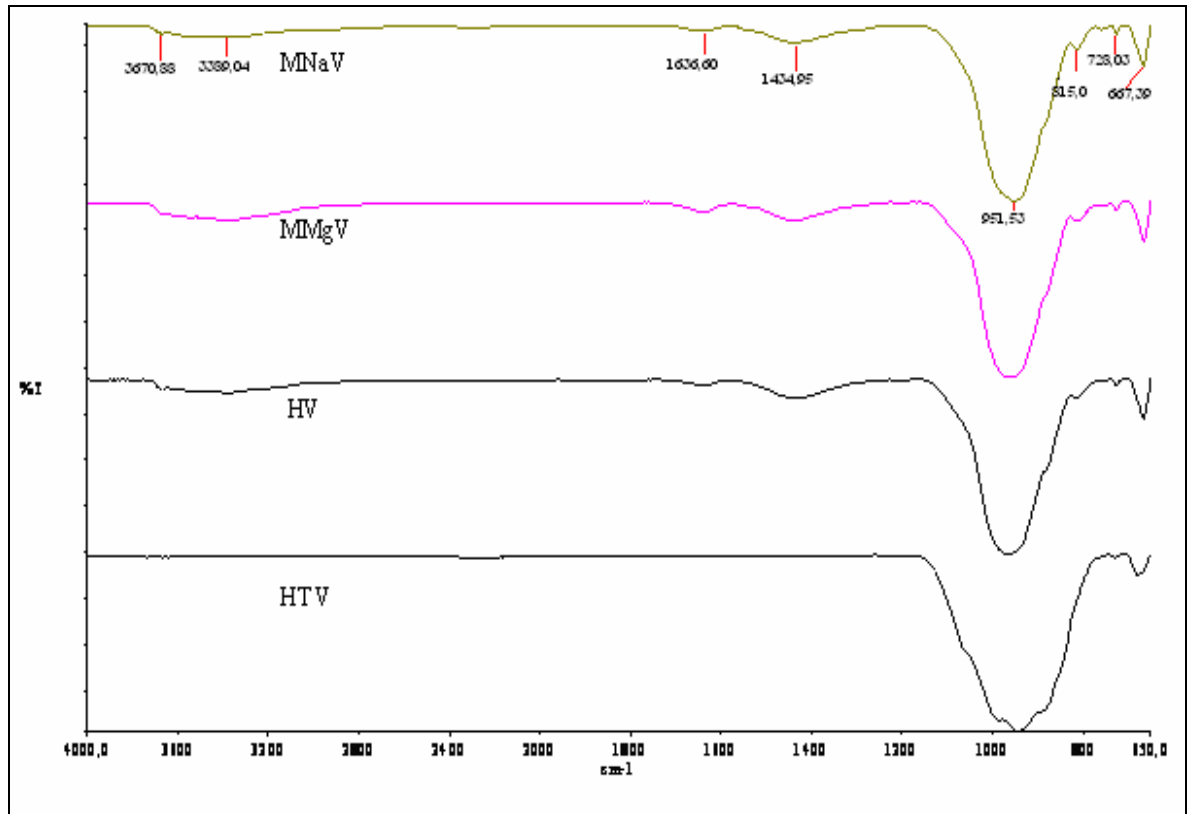
Na, Mg ile doyurma ve termal aktivasyon sonucu quartz piklerde değişim olmadığı görülmektedir.

Sodyumla doyurulmuş (MNaV) ve magnezyumla doyurulmuş (MMgV) vermikulit mineralinde tabakalar arasının bu katyonların girmesi ile açıldığı, sodyum da ise bu elementin atom yarıçapının daha büyük olması nedeni ile tabakalar arasının daha çok açıldığı görülmüştür.

10Å'daki pik illit mineraline ait olup, özellikle trioktahedral yapıdaki illit mineralini işaret etmektedir. Ancak 2,9, 3,39 ve 10Å'daki pikler mika üyesi kil minerallerine ait olup, örnekteki temel mineralizasyonun vermikulit-mika olduğu şeklinde ifade edilebilir. Nitekim ısıtılma işlemi sonucu 14Å'daki pikin kaybolması ve 10Å'daki pikin şiddetinin artması bu yorumu desteklemektedir.

5.2. Örneklerin FTIR Sonuçları

Dört farklı örneğin FTIR sonuçları şekil 5.2'de verilmiştir.

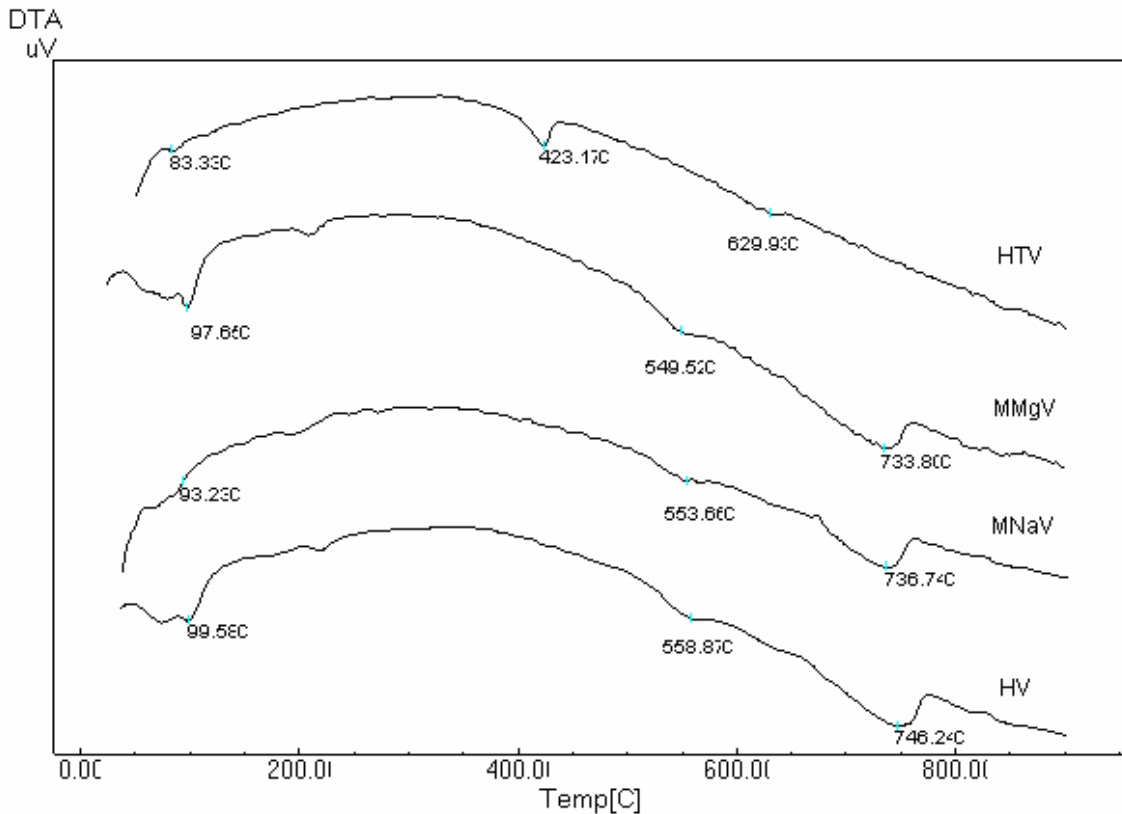


Şekil 5.2. Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin FTIR Spektrumları

FTIR sonuçlarından yapılan değerlendirmelerde HV, MMgV ve MNaV örneklerinde 3389 cm^{-1} 'deki geniş bandlar silika yüzeyde adsorbe edilmiş su moleküllerinin HO-H titreşimi ve silanol (Si-OH) gruplarının O-H gerilme titreşimleri sonucu oluşmaktadır. 1636 cm^{-1} ve 1434 cm^{-1} 'deki bandlar sıcaklıkla uzaklaşmayan ve silika matriksinde tutulan su moleküllerinin H-OH bağlarının yansıması ile oluşmaktadır. HTV mineralinde ise örnek yüksek sıcaklıkta aktive edildiği için bu bandlar görülmemektedir. Tüm örneklerde görülen 951 cm^{-1} 'deki güçlü bandlar tetrahedral tabakanın Si-O-M gruplarının oluşturduğu titreşimler sonucu ortaya çıkmıştır. Ayrıca 815 , 728 ve 667 cm^{-1} 'deki bandlar ise Si-O bağının deformasyonu sonucu oluşmaktadır. 3670 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetteki gerilme ise minerale ait OH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Termal aktive edilmiş örnekte (HTV) hidroksil deformasyonu sonucu pikin kaybolması ise beklenen bir sonuçtur. [1]

5.3. Örneklerin DTA Sonuçları

Dört farklı örneğin DTA eğrileri Şekil 5.3'de verilmiştir.

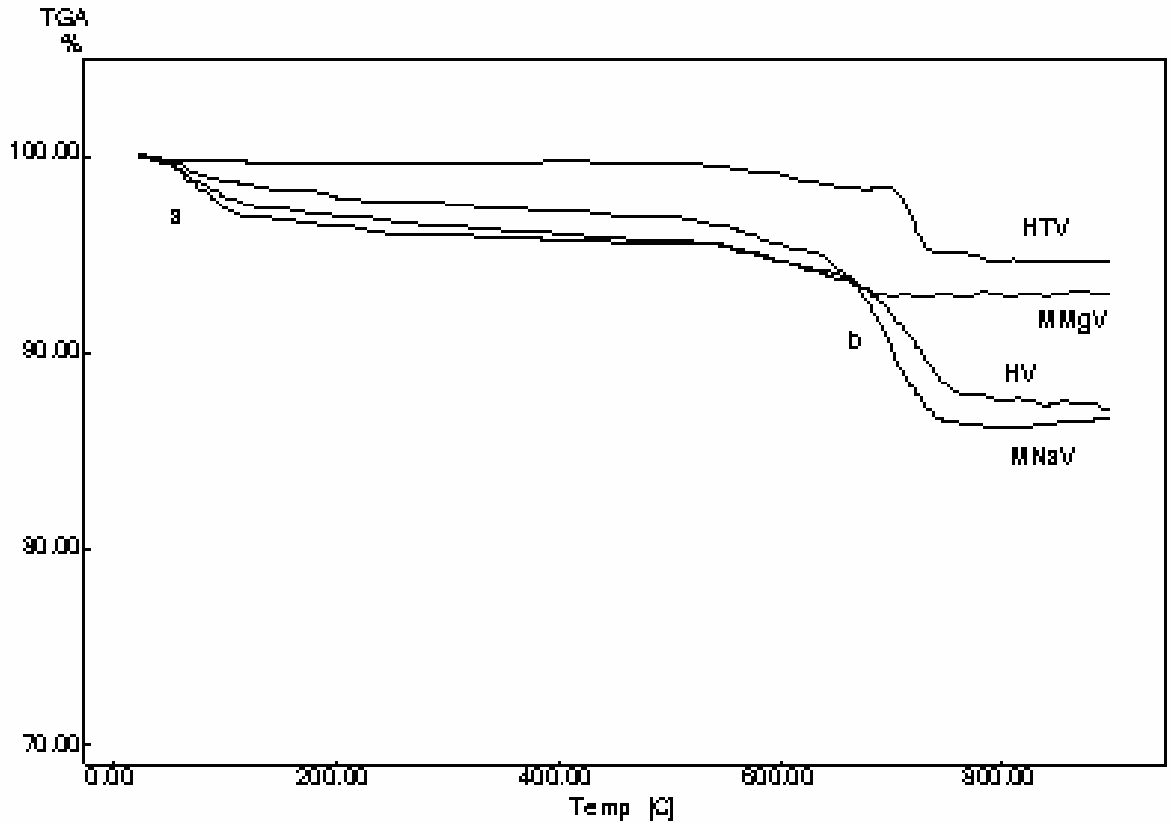


Şekil 5.3. Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin DTA Eğrileri

Bu eğrilere göre HV, MMgV, MNaV örnekleri sırasıyla 99,58, 97,65 ve 93,23°C de dehidrasyona uğrayarak tabakalar arası suyun uzaklaştığı görülmektedir. Termal aktive edilmiş HTV örneğinde ise dehidrasyon piki görülmemektedir. Ayrıca yine üç örnek için birbirine yakın sıcaklıklar olan 746,24, 733,80 ve 736,74°C’de yapıda az miktarda yer alan CaCO₃’ın bozunma pikleri görülmektedir. HTV örneğinin yapısı termal aktivasyon sonucu değiştiği için 423,17°C’de kalsinasyona uğramaktadır. HV, MMgV, MNaV örneklerindeki 550°C civarındaki endotermik pik minerale ait OH deformasyonundan (dehidroksilasyon) kaynaklanmaktadır.

5.4. Örneklerin TGA Sonuçları

Dört farklı örneğin TGA eğrileri şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4. Ham ve Modifiye Edilmiş Kil Örneklerinin TGA Eğrileri (a: Dehidrasyon, b: Dehidroksilasyon)

Bu eğrilere göre 100-200°C’de HTV örneği hariç dış yüzeyden hidroskopik suyun uzaklaştığı görülmektedir. HV örneği için yaklaşık %3’lük, MMgV için %2,5’lik ve

MNaV için % 0,54'lik kütle kaybı (dehidrasyon) gerçekleşmiştir. HTV örneğinde ise bu sıcaklık aralığında dehidrasyon görülmemektedir. 650-750°C arasında ise yapıdan OH gruplarının uzaklaşmaya başladığı görülmektedir (dehidroksilasyon). Bu sıcaklık aralığında ise HV örneğinde % 6,38, MNaV örneğinde % 8,42, MMgV örneğinde % 2,1 ve HTV örneğinde ise % 4,04'lük kütle kaybı görülmüştür.

5.5. BET Yüzey Alanı Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Ve Gözenek Boyut Dağılımı (DFT Plus)

Dört farklı adsorban'ın BET yüzey alanı sonuçları ve ortalama gözenek çapları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Örneklerin Yüzey Alan Değerleri

Örnekler	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	dp^a (nm)	dp^b (nm)
HV	7,605	0,0155	8,151	24,265
MMgV	15,407	0,0124	3,222	40,813
MNaV	3,323	0,0122	14,722	37,122
HTV	1,725	0,0091	21,160	59,852

a = Adsorpsiyon ortalama por çapı (4V/A BET denklemi ile)

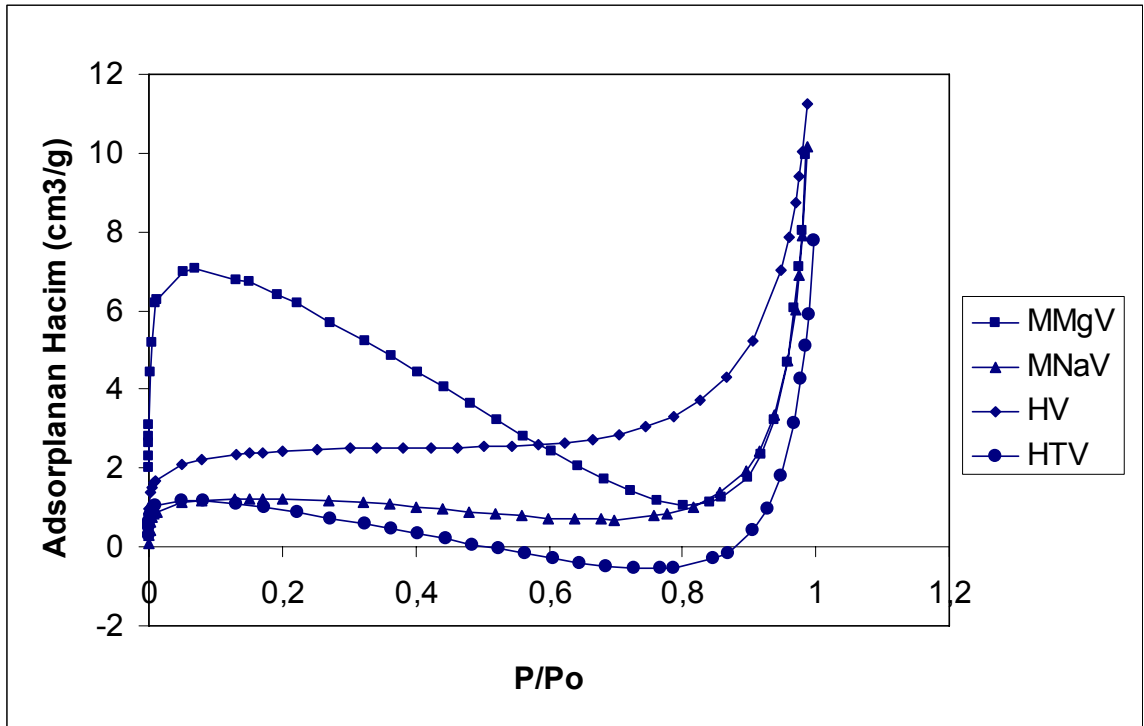
b = BJH por çapı (4V/A BJH denklemi ile)

BET yüzey alan değerlerine bakıldığında modifiye örneklerden magnezyum doyurulmuş kilin (MMgV) yüzey alanının ham örneğe (HV) ve diğer modifiye örneklere (MNaV, HTV) göre daha yüksek olduğu görülmektedir. BET yüzey alanı ve katyon yarıçapı arasındaki ilişki belirgin olmamasına rağmen genel olarak iyon değişim prosesleri için daha büyük katyonlarla modifiye edilmiş killerde mineral yüzeyi azot moleküllerinin girişini önleyecek kadar pürüzsüzdür. Bu nedenle bu tür örneklerde BET yüzey alanı düşük çıkmaktadır. BET yüzey alanını düşüren bir diğer ihtimalde büyük atom yarıçaplı katyonların, mineral yapısı içerisindeki küçük porların bazılarını tıkmamasıdır. [8]

Tablo 5.1'e baktığımızda ham örneğin (HV) BET yüzey alanı $7,605 m^2/g$ olarak görülmektedir. Sodyumla doyurulmuş kilde (MNaV) ise sodyumun atom yarıçapı

magnezyuma göre daha büyük olduğu için mineralin yüzeyi azot moleküllerinin girişini engelleyerek BET yüzey alanını düşürmektedir. Sodyumla doyurulmuş kilin BET yüzey alanının (3,323 m²/g) magnezyum doyurulmuş kile göre düşük çıkması (15,407 m²/g) bu sonucu desteklemektedir. Ayrıca HTV örneğinde ise kil çok yüksek sıcaklıkta aktivasyona uğrayarak yapısal deformasyon olduğu için BET yüzey alanı en küçük çıkmıştır. [8]

Adsorpsiyon çalışmalarında genellikle altı farklı adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. İzotermin şekli adsorbanın kimyasal yapısı yanında temelde gözenek yapısı ile ilişkilidir. Aynı zamanda izotermin elde edilmesinde kullanılan denklem ve denklemin geçerli olduğu P/P₀ oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Dört farklı örneğe ait adsorpsiyon izotermi şekil 5.5' de verilmiştir. Tüm örneklerin izotermi tip II'ye benzemekte olup, tip II izotermi gözeneksiz katıların fiziksel adsorpsiyonunu tanımlamaktadır.

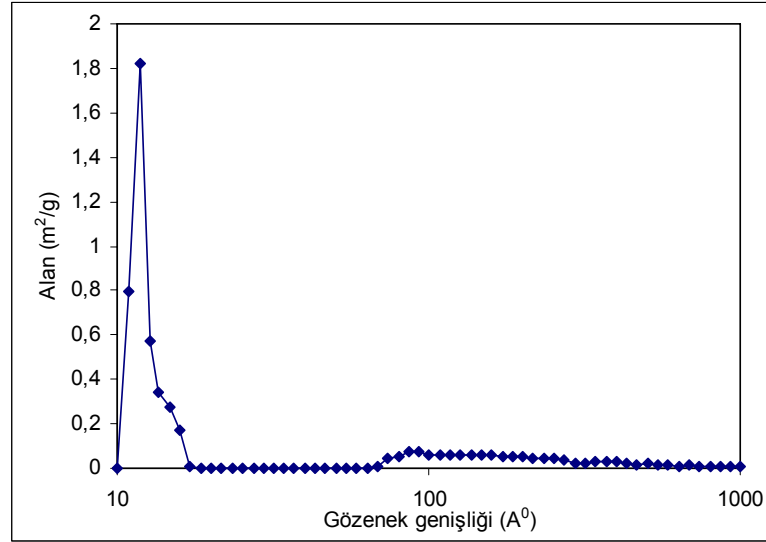


Şekil 5.5. Dört Farklı Örneğin N₂ Adsorpsiyon İzotermi

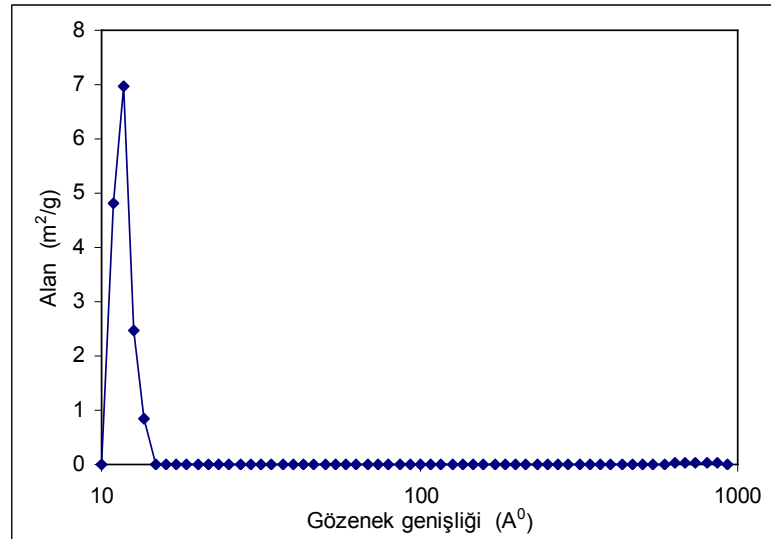
HV, MMgV, MNaV ve HTV örneklerinin ortalama gözenek çaplarının sırasıyla 24,265 nm, 40,813 nm, 37,122 nm ve 59,852 nm çıkması örneklerin çoğunlukla mezo gözenekli olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon histerezisinin

olmayışı yüksek P/P_0 değerlerinde çoklu tabaka adsorpsiyonunu mümkün kılmaktadır. Ayrıca izoterm eğrisinde yüksek P/P_0 değerlerinde adsorplanan hacmin artması ise bu sonucu desteklemektedir.

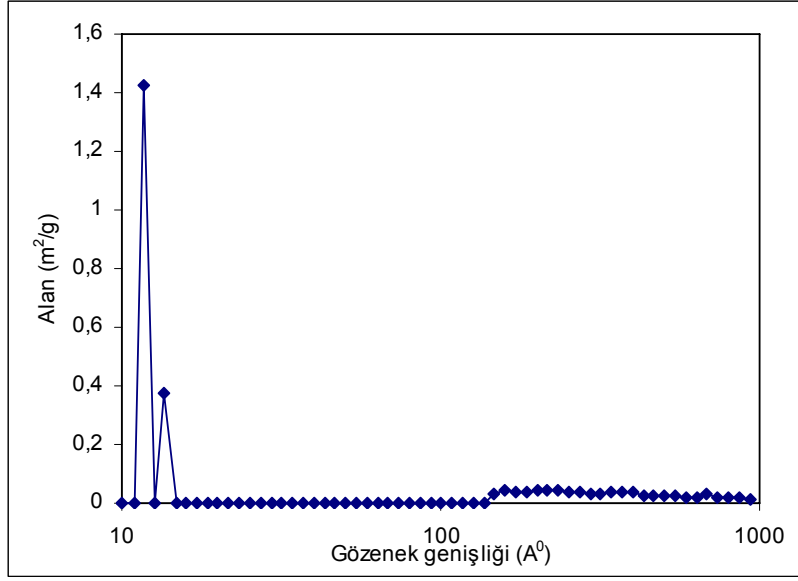
Tüm örneklerin DFT plus sonuçları aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



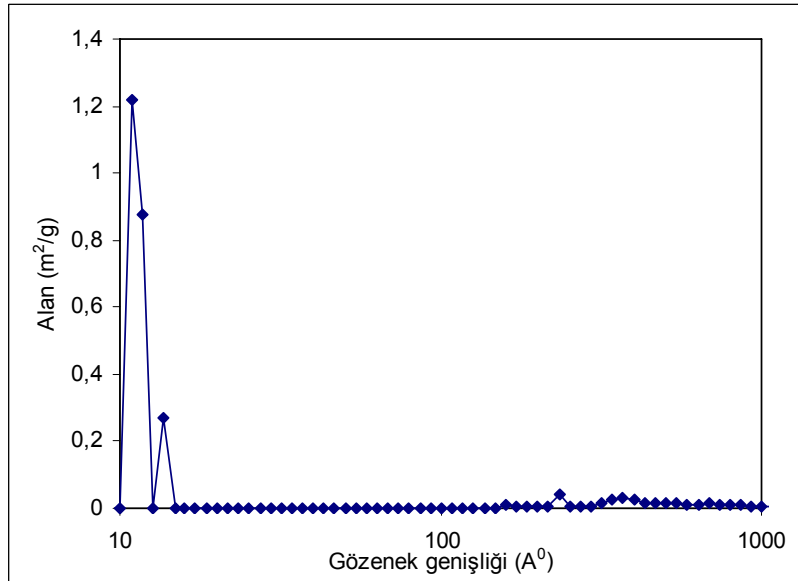
Şekil 5.6. HV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 5.7. MMgV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 5.8. MNaV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 5.9. HTV Örneğinin Gözenek Boyut Dağılımı

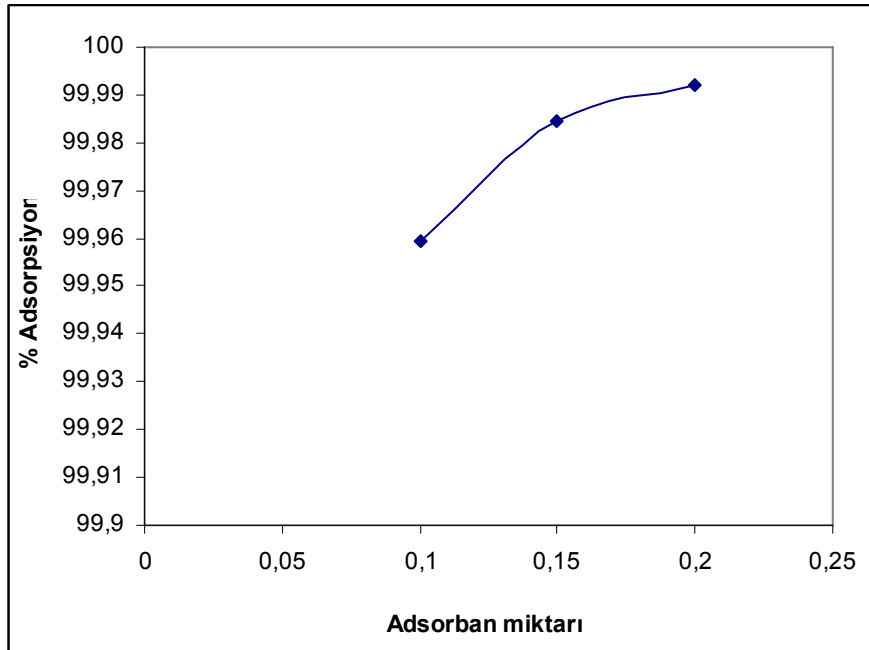
Ham örneğin genel olarak düzensiz mikro, mezo ve makro gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Mg doyurulmuş örnekte gözeneklerin ve tabakaların doyması sonucu mezo ve makro gözeneklilik büyük oranda kapanmaktadır. Nitekim ham örneğe göre (HV) ortalama gözenek çapının düşmesi (8,151Å'dan 3,222Å) bu sonucu desteklemektedir. Ancak sodyum doyurma işleminde katyonların iyon yarıçaplarına

bağlı olarak mezo ve makro gözenekler kısmen doymaktadır. Sodyumun magnezyuma göre tabakalara daha az tutulması yanında yapısal deformasyonunun olduğu bölgelerde adsorbe olması sonucu yüzey alanı düşmektedir.

5.6. Örneklerin Adsorpsiyon Sonuçları

5.6.1. Adsorban miktarının etkisi

HV örneğinin farklı miktarlarında (0,1, 0,15 ve 0,2 g) 200 ppm boya derişimi kullanılarak, 50 ml çözelti hacminde bir saat çalkalama süresi ve 400 dev/dk hızla malahit yeşili boyasının adsorpsiyonu şekil 5.10' da gösterilmiştir.

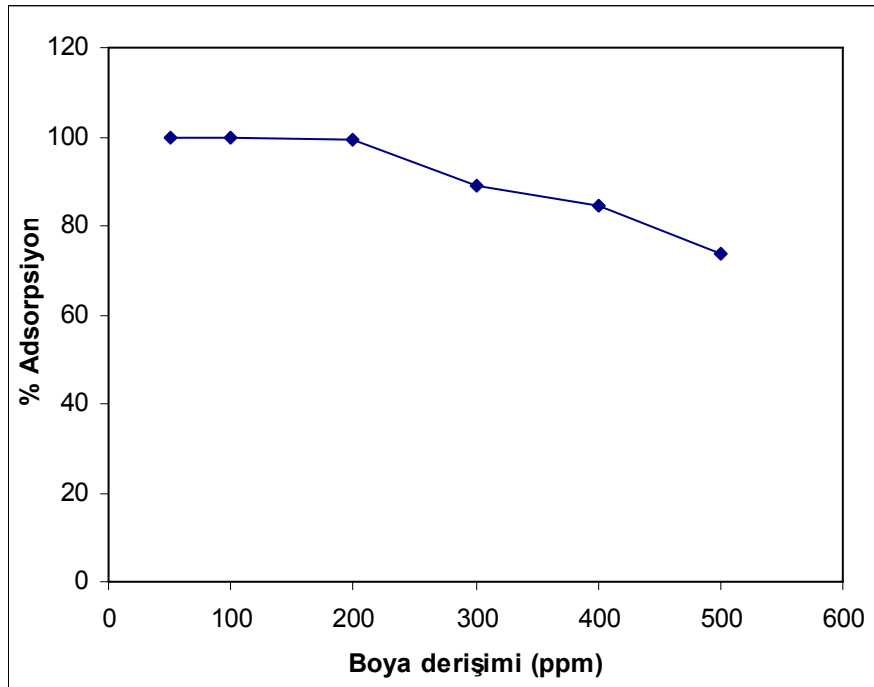


Şekil.5.10. Adsorban Miktarının Etkisi

Şekil.5.10'dan görüldüğü gibi adsorban miktarı arttıkça uzaklaşan boyanın yüzdesi de artmaktadır.

5.6.2. Başlangıç Derişiminin Etkisi

HV adsorbanından 0,1 g kullanılarak farklı derişimlerde (50-500 ppm) 50 mL çözelti hacmi için 400 dev/dk hızla ve 1 saat çalkalama süresinde (boya adsorpsiyonun da optimum süre genelde 1 saat olarak alınır.) malahit yeşili boyasının adsorpsiyonun değişimi şekil 5.11’ de gösterilmektedir. Şekil 5.11’ den görüldüğü gibi HV, MNaV ve MMgV adsorbanları kullanılarak en iyi adsorpsiyon performansı için malahit yeşili derişimi 200 ppm’dir. HTV adsorbanı kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise boya derişimi 500 ppm olarak alınmıştır.



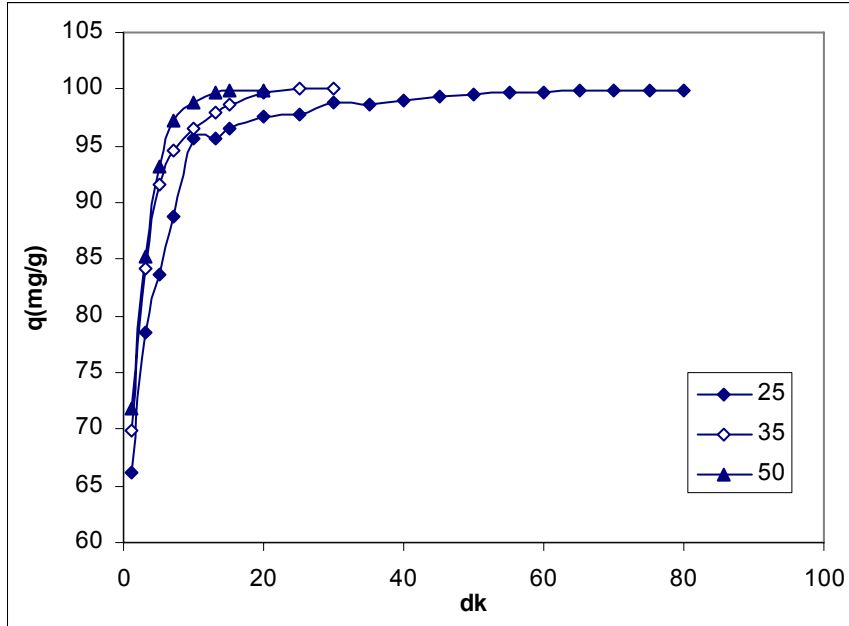
Şekil 5.11. Başlangıç Derişiminin Etkisi

5.6.3. Sıcaklığın Etkisi

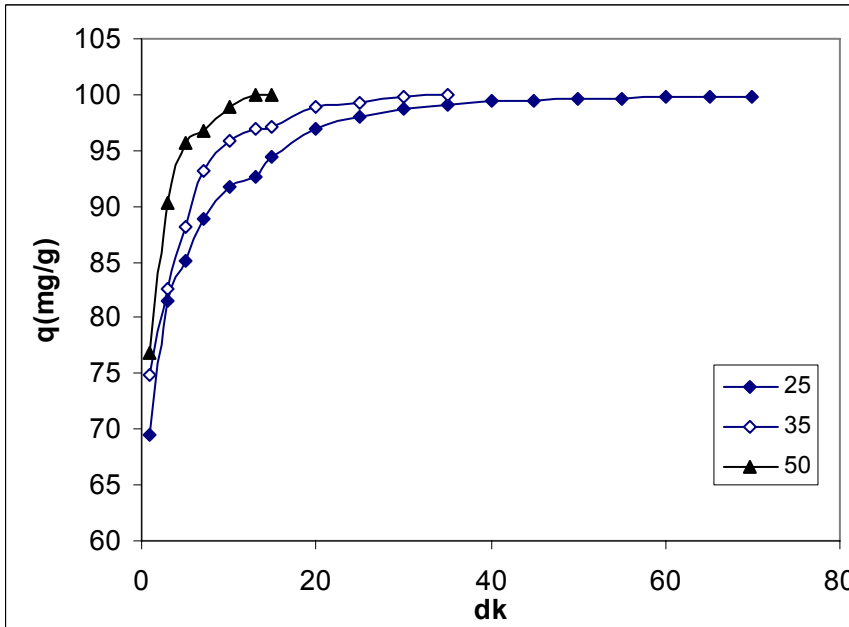
Bu çalışmada çeşitli boya adsorban sistemleri için adsorpsiyon izotermi çalışılmıştır. Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı çalışması, adsorpsiyon esnasında entalpi ve entropi değişimi hakkında bilgi vermektedir. Çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda daha iyi bir adsorpsiyon gözlemlenmiştir.

Malahit yeşili boyasının uzaklaştırılması çalışmaları adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi için 25, 35 ve 50°C’ de çalışılmıştır. Şekil 5.12, şekil 5.13, şekil 5.14 ve şekil 5.15 sırasıyla HV, MMgV, MNaV ve HTV

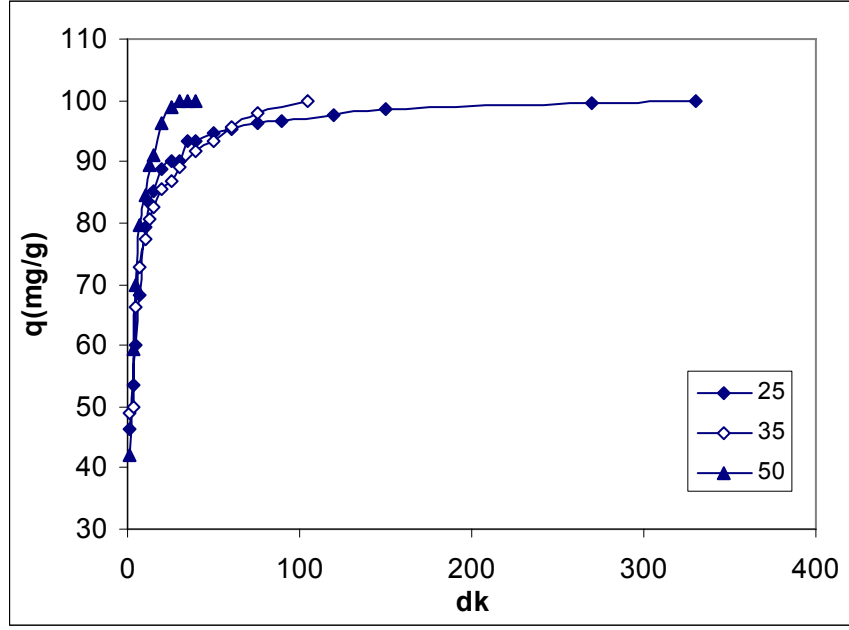
adsorbanları üzerine üç farklı sıcaklıkta malahit yeşili boyasının denge adsorpsiyon miktarlarını göstermektedir.



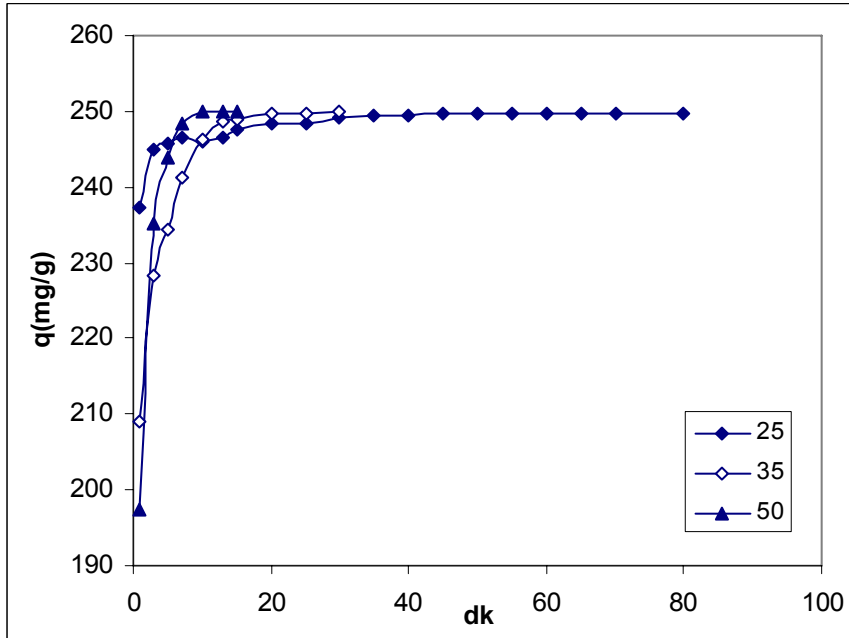
Şekil 5.12. HV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi



Şekil 5.13. MMgV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi



Şekil 5.14. MNaV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi

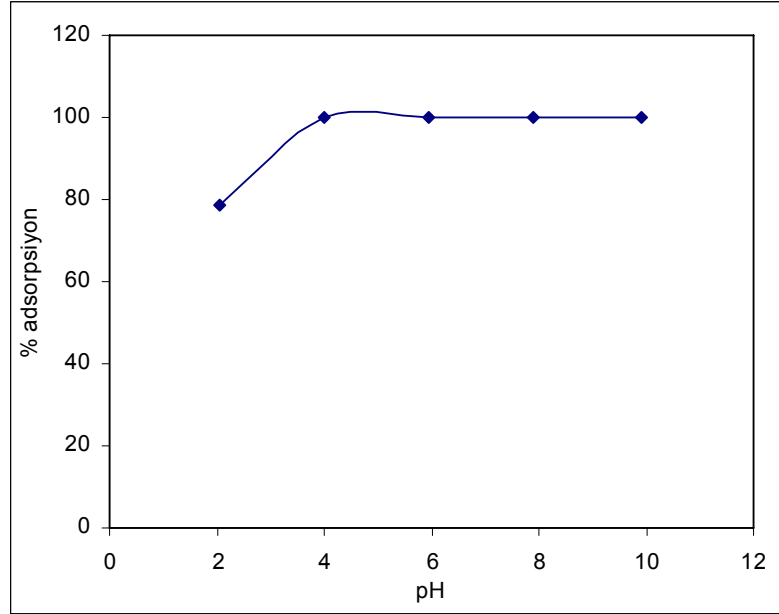


Şekil 5.15. HTV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonuna Çözelti Sıcaklığının Etkisi

Dört farklı şekilde de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile örneklerin adsorpsiyon kabiliyeti artmaktadır. Bu ise prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış killerin aktif bölgeleri ve adsorbat türleri arasındaki adsorptif güçlerin kuvvetinin artmasından kaynaklandığını göstermektedir. [13]

5.6.4. pH Etkisi

HV adsorbanı üzerine malahit yeşili boyasının adsorpsiyonuna pH etkisi incelenirken adsorban miktarı, çalkalama süresi ve boya derişimi sabit tutulmuştur. 2-10 pH aralığında malahit yeşili boyasının adsorpsiyon değişimleri şekil 5.16' de gösterilmiştir.



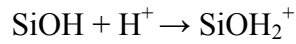
Şekil 5.16. Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonu Üzerine pH'nin Etkisi

Şekil 5.16'de görüldüğü gibi boyanın adsorpsiyon kapasitesi pH'nin artması ile pH 2'de %78.8'den pH 6'da %99,98'e çıkmış ve sonra sabit kalmıştır. Adsorban yüzeyi üzerine yüklenmiş boya gruplarının adsorpsiyonu çözeltinin pH'sinin değişiminden etkilenmiştir. Düşük pH'da kil net olarak pozitif yüklüdür. Bu nedenle elektrostatik olarak katyonları kovma eğilimindedir. Malahit yeşili boyası, yapısındaki pozitif azot iyonu yüzünden katyonik bazik bir boyadır. Çözünme olayında okzalat iyonu sulu

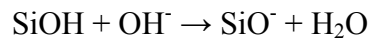
çözeltiye girer ve katyonik boya üzerindeki pozitif yük anyonik adsorban tarafından çekilir.

Kil-su sistemlerinde yüzeyin potansiyeli mineral yüzey ile reaksiyona giren iyonların aktivitesi (H^+ veya pH) tarafından belirlenir. Kil mineralleri için potansiyel belirleyen iyonlar H^+ ve OH^- iyonları yada bunlar ile bağ yapan kompleks iyonlardır. Hidroliz olayında kil kristallerinin yüzeyleri boyunca Si-O ve Al-OH bağları kırılır.

Düşük pH'daki reaksiyon;



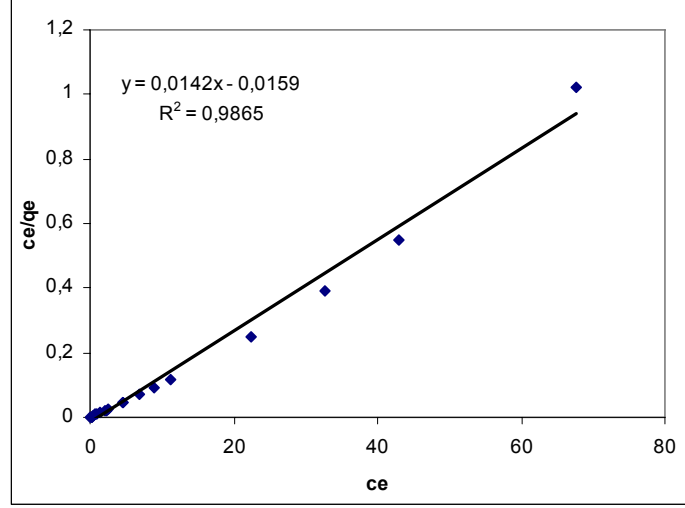
Yüksek pH'daki reaksiyon;



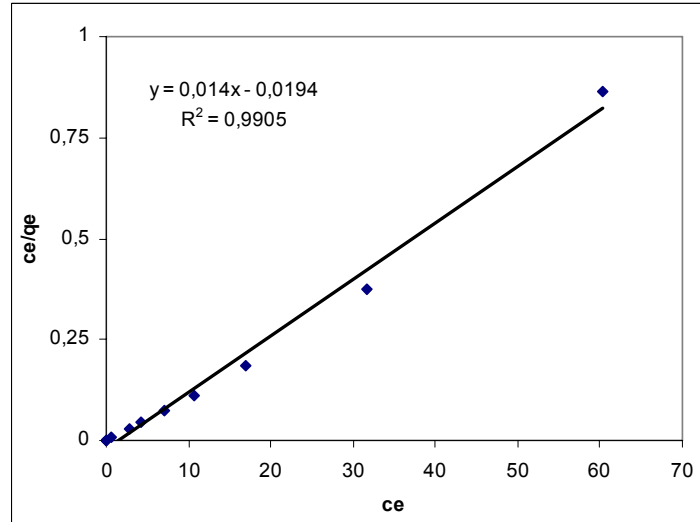
şeklindedir. Malahit yeşili boyasının adsorpsiyonunda pH 6'da maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Sonuç olarak pH arttıkça tetrahedral tabakanın bazal oksijen yüzeyi ile temas halindeki çözelti aşırı hidroksil iyonları içermektedir ve katyonik boyanın pozitif yükü anyonik adsorban tarafından daha çok çekilerek adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. [16]

5.6.5. Adsorpsiyon İzotermi

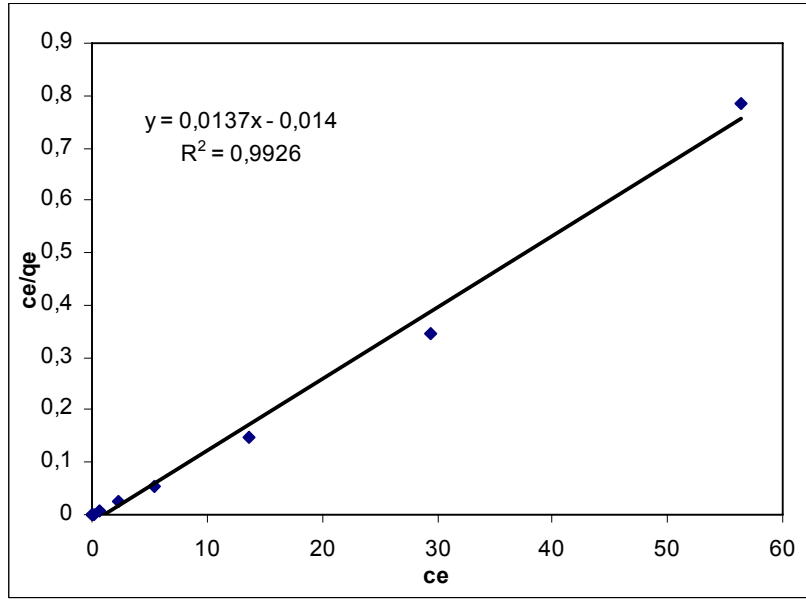
Dört farklı adsorban ile malahit yeşili boyasının adsorpsiyonu çalışmasında bulunan adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir modele uyduğu görülmüştür. Bu örnekler için 298, 308 ve 323 K'deki adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



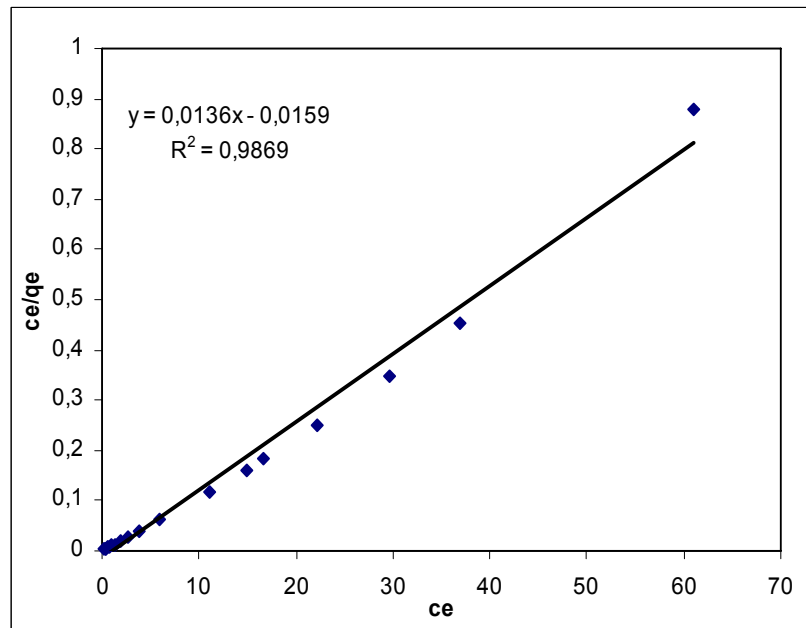
Şekil 5.17. HV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



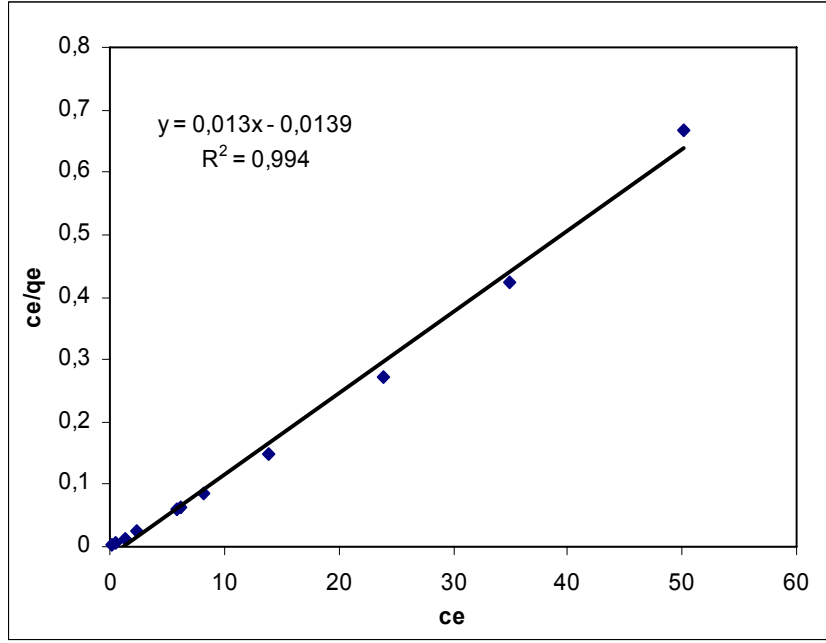
Şekil 5.18. HV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



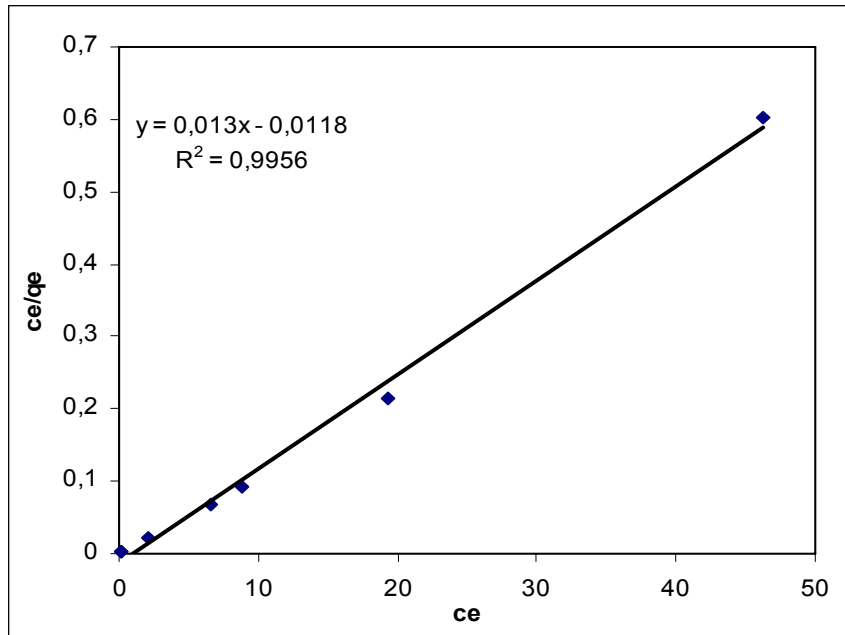
Şekil 5.19. HV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



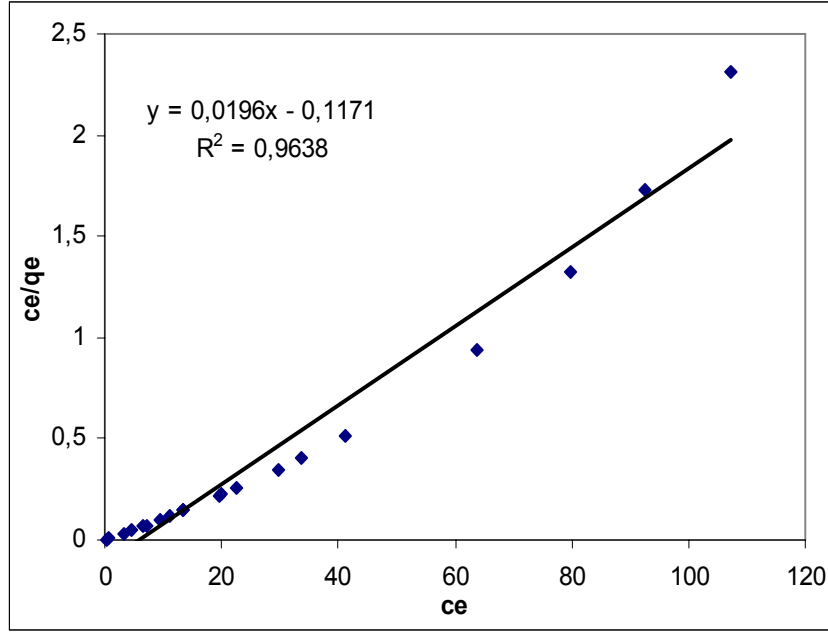
Şekil 5.20. MMgV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



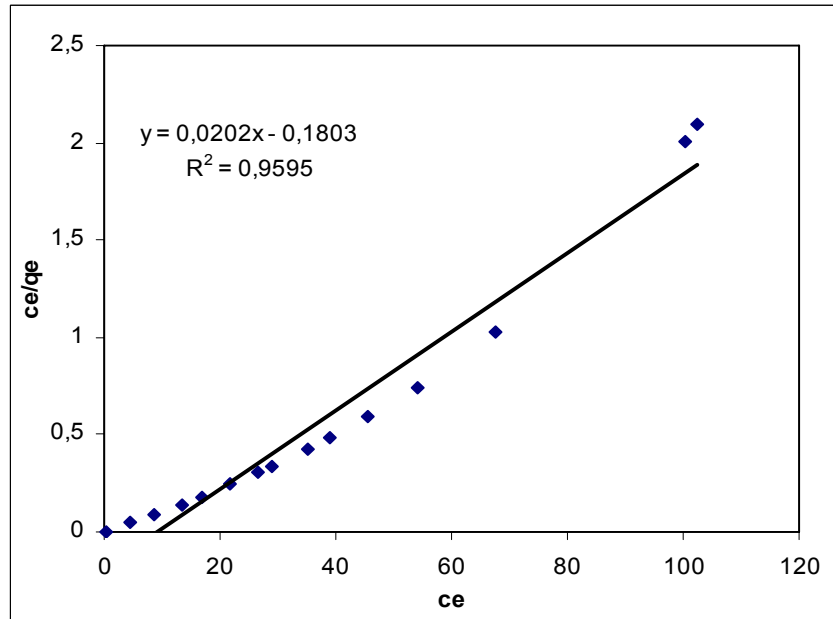
Şekil 5.21. MMgV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



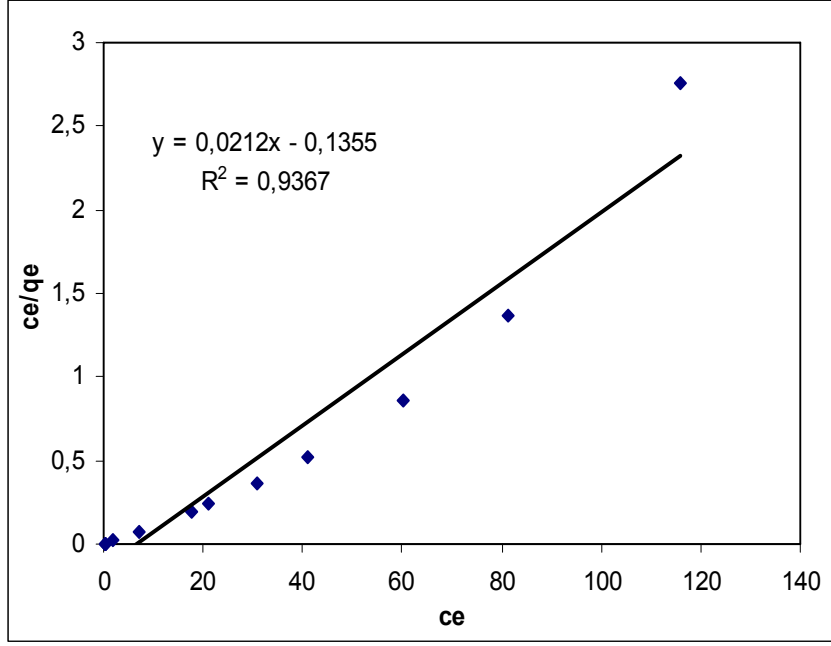
Şekil 5.22. MMgV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



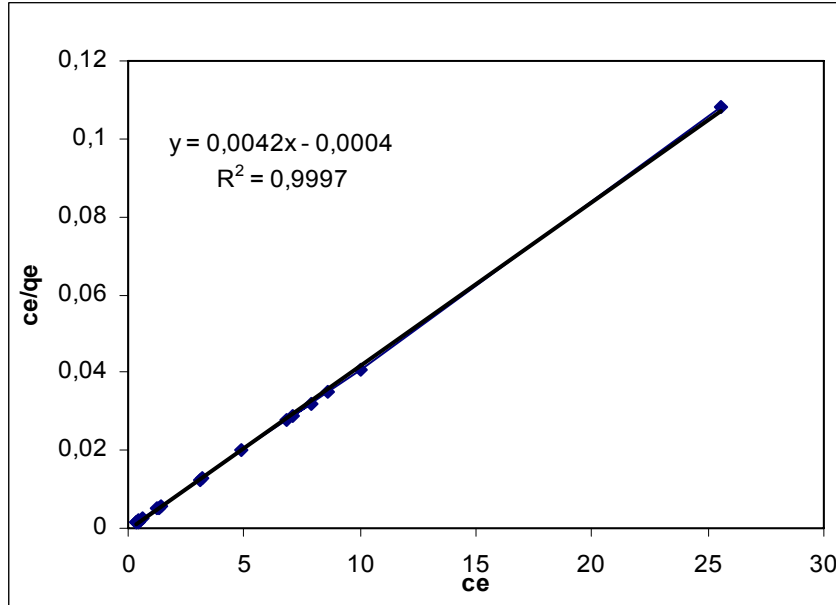
Şekil 5.23. MNaV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



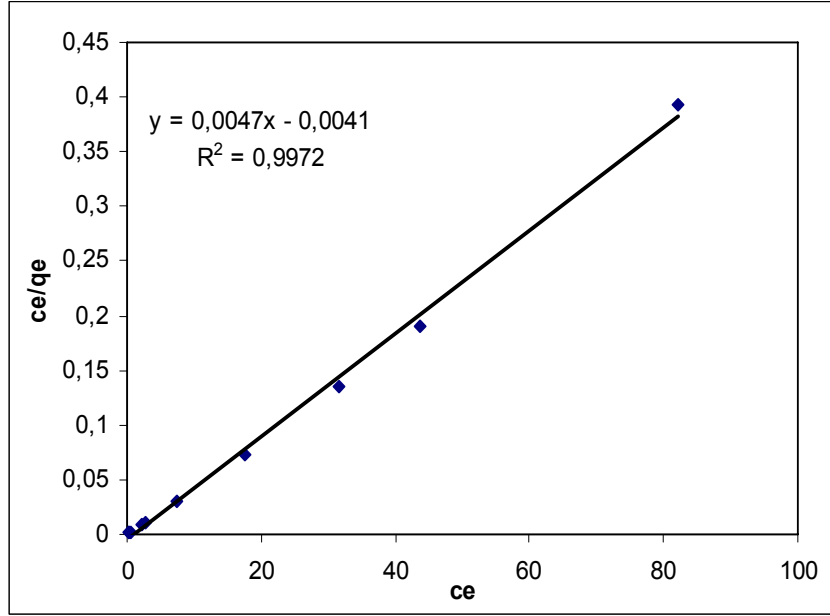
Şekil 5.24. MNaV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



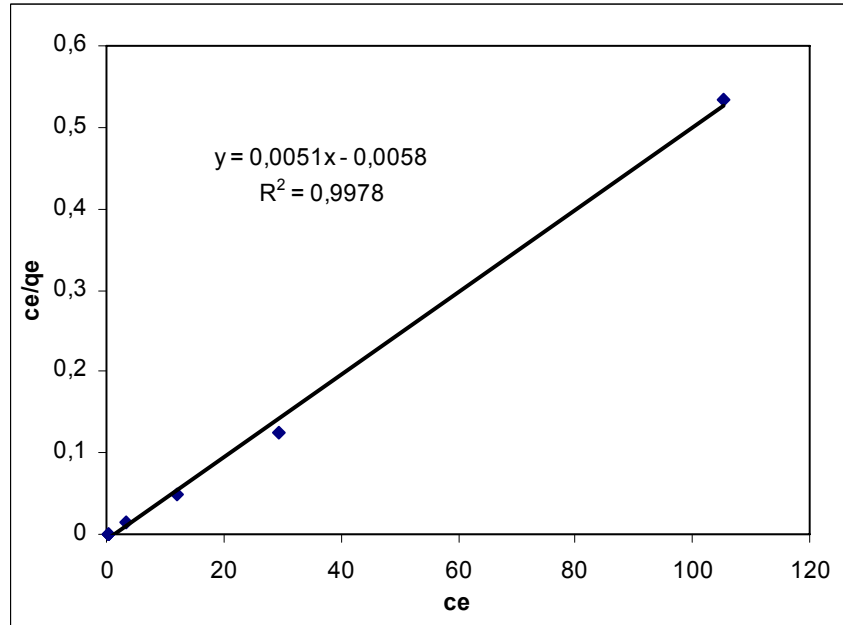
Şekil 5.25. MNaV Adsorbanı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



Şekil 5.26. HTV Adsorbanı İle Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



Şekil 5.27. HTV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



Şekil 5.28. HTV Adsorbantı İle Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbat molekülleri arasında bir etkileşim olmadığını ve adsorpsiyonun tek tabakada yoğunlaştığını belirtmektedir. Langmuir eşitliği, tüm adsorpsiyon bölgelerinin özdeş ve enerjik olarak eşit olduğu yapısal olarak homojen adsorbanlar kullanıldığında gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon izoterminin temel özellikleri denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuzluk sabiti (R_L) ile ifade edilmektedir. [15]

$$R_L = 1/1 + k \times C_0$$

k : Langmuir sabiti

C_0 (mg/l) : Başlangıç boya derişimi

R_L değeri izoterm tipinin ya uygun olmadığını ($R_L > 1$), lineer olduğunu ($R_L = 1$), uygun olduğunu ($0 < R_L < 1$) ya da tersinmez olduğunu göstermektedir. Dört farklı adsorban için Langmuir sabiti değerleri (k), tek tabaka kapasitesi (nm), korelasyon katsayıları (R^2) ve R_L sabiti değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Farklı Adsorbanlar İle Malahit Yeşili Boyasının Adsorpsiyonu İçin Langmuir Sabitleri

Örnek	Derişim (mg/L)	Sıcaklık(K)	R_L	nm (mg/g)	k (L/mg)	R^2
HV	200	298	0,00597	70,42	0,8335	0,987
		308	0,00688	71,42	0,7216	0,991
		323	0,00508	72,99	0,9786	0,993
MMgV	200	298	0,00581	73,53	0,8553	0,987
		308	0,00531	76,92	0,9353	0,994
		323	0,00451	76,92	1,1017	0,996
MNaV	200	298	0,0290	51,02	0,1674	0,964
		308	0,0427	49,51	0,1120	0,960
		323	0,0309	47,17	0,1565	0,937
HTV	500	298	0,00019	238,09	10,5042	0,999
		308	0,00174	212,77	1,1464	0,997
		323	0,00227	196,08	0,8793	0,998

Tablo 5.2'den tüm adsorbanlar için R_L değerlerinin uygun sınırlar arasında olduğu ve tüm adsorbanların langmuir koorelasyon katsayılarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi langmuir modele uymaktadır.

5.6.6. Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon kinetiği adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresinin bulunmasını sağlamaktadır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır.

Pseudo birinci derece hız eşitliği;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 / 2,303 \times t$$

Pseudo ikinci derece hız eşitliği;

$$t / q_t = 1 / k_2 \times q_e^2 + 1 / q_e \times t$$

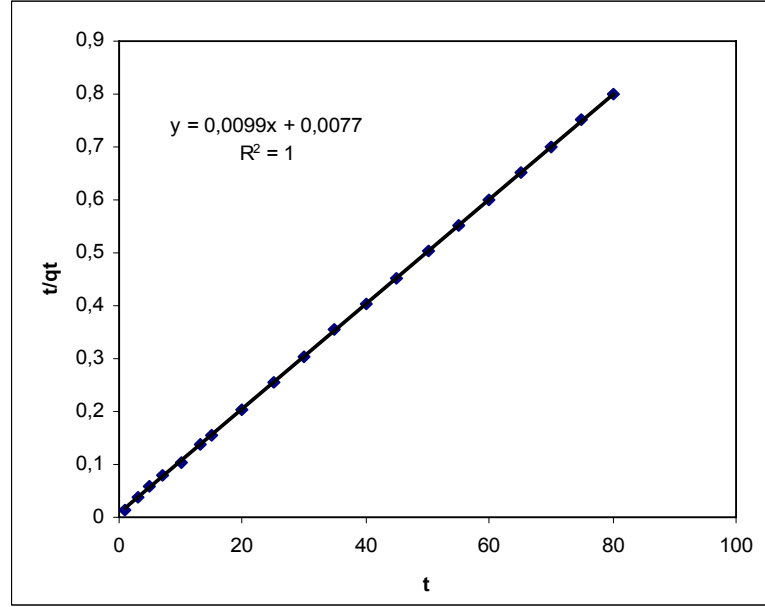
$k_1(\text{dk}^{-1})$: birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti

$k_2(\text{dk}^{-1})$: ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti

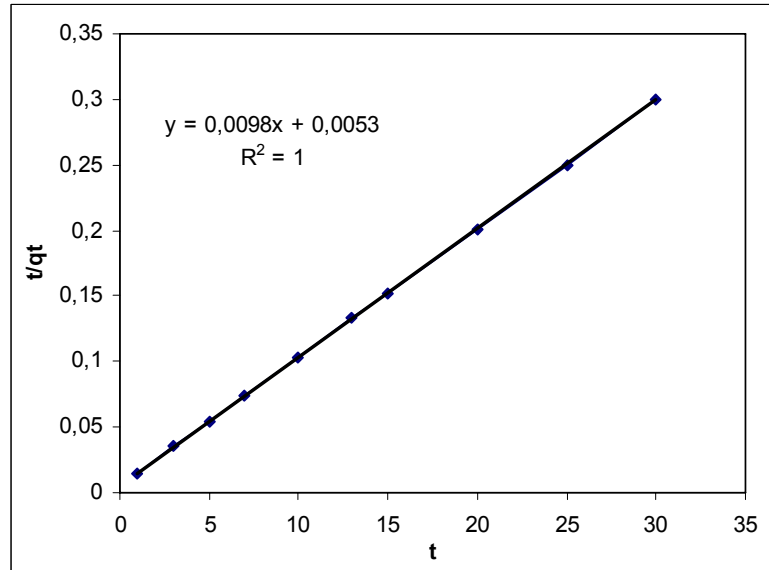
q_e (mg/g) : denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı

q_t (mg/g) : herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş madde miktarı

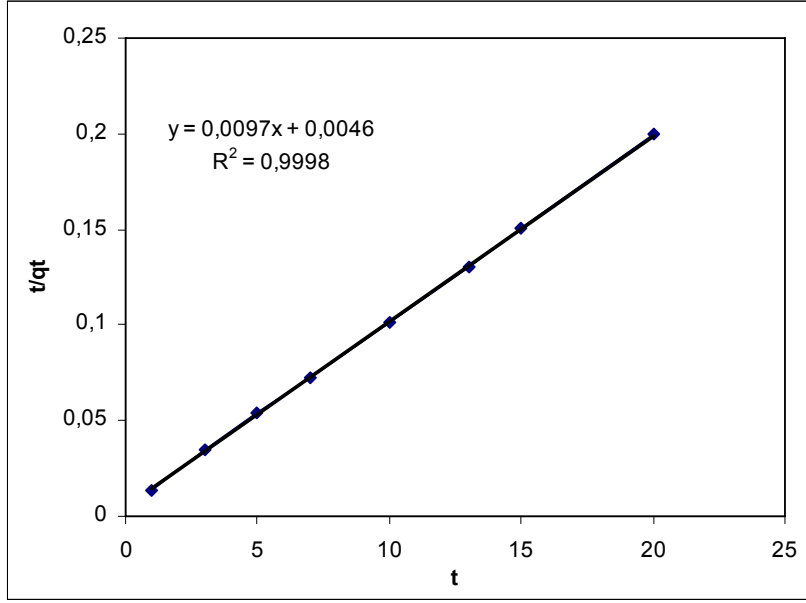
$\log (q_e - q_t)$, t/q_t değerlerinin t değerlerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmeleriyle sırasıyla birinci dereceden ve ikinci dereceden hız sabitleri belirlenmiş olmaktadır. Dört farklı adsorban için ikinci dereceden hız kinetiklerinin grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmektedir.



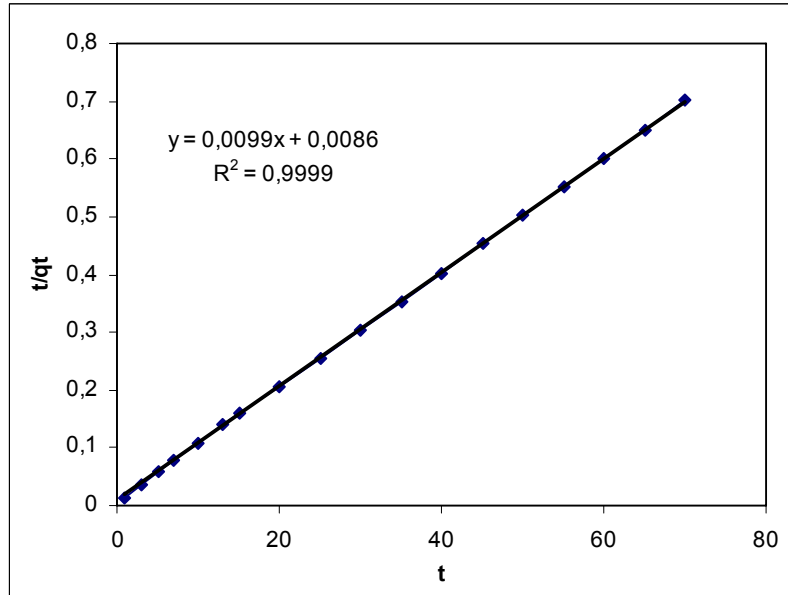
Şekil 5.29. HV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



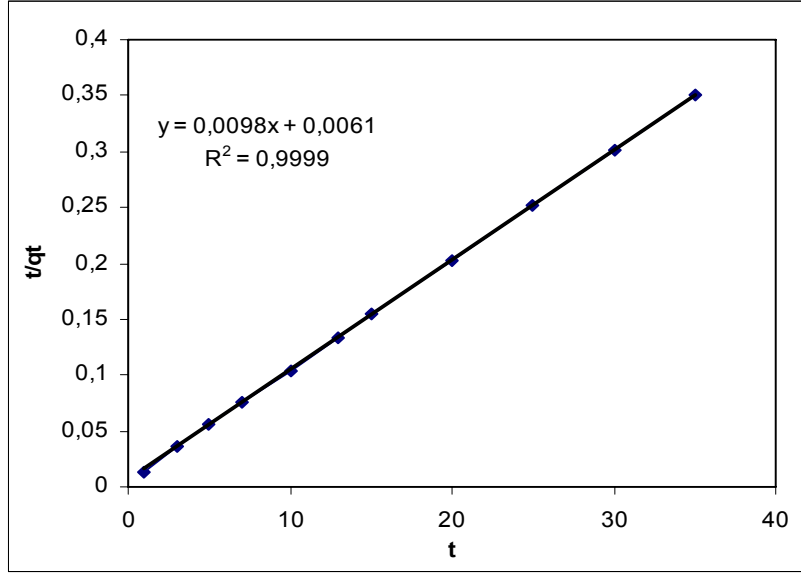
Şekil 5.30. HV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



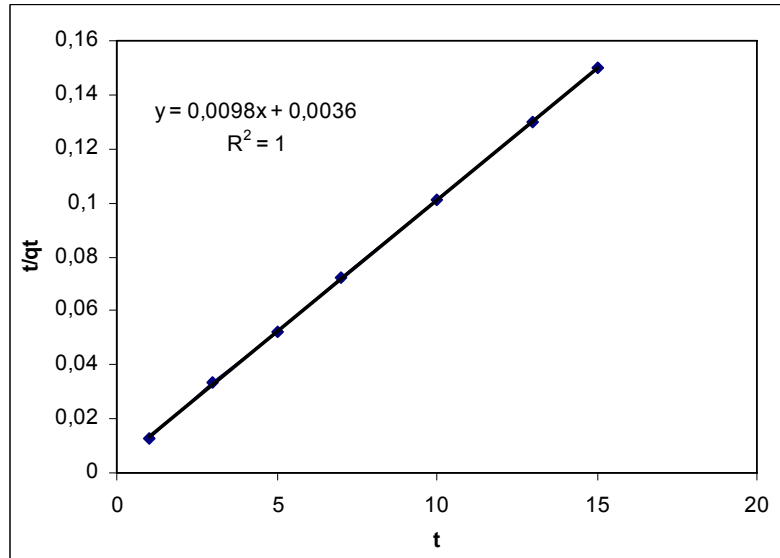
Şekil 5.31. HV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



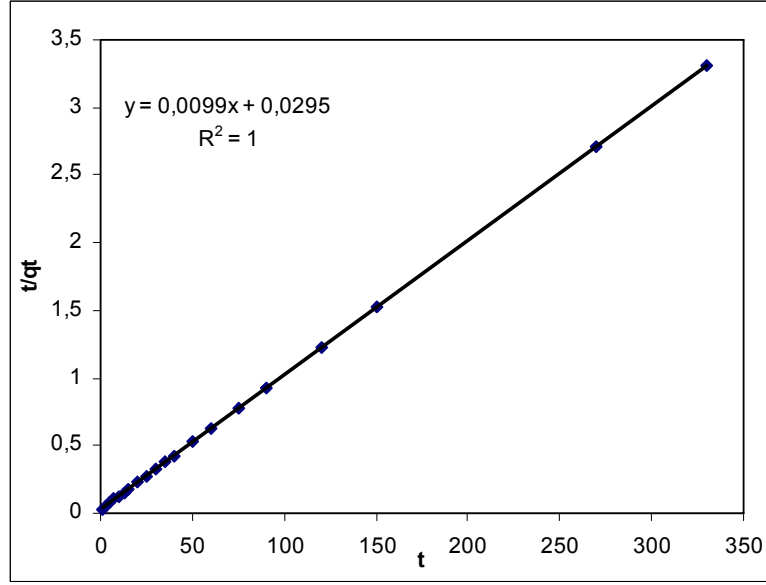
Şekil 5.32. MMgV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



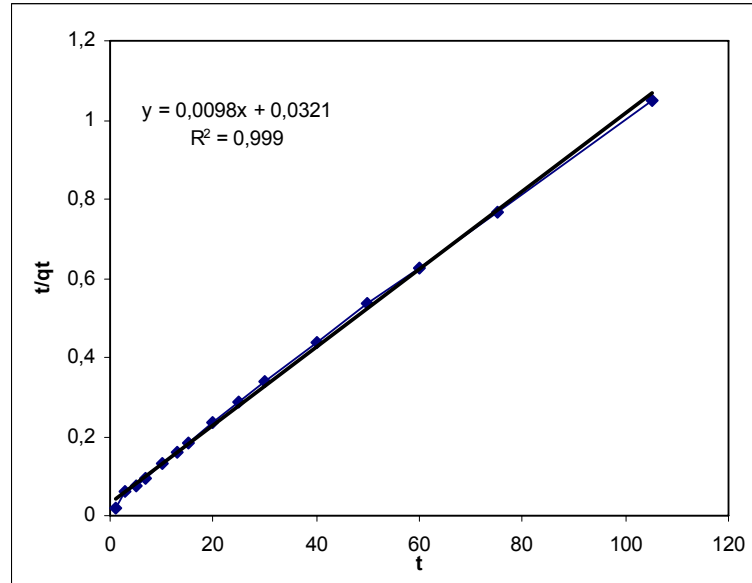
Şekil 5.33. MMgV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



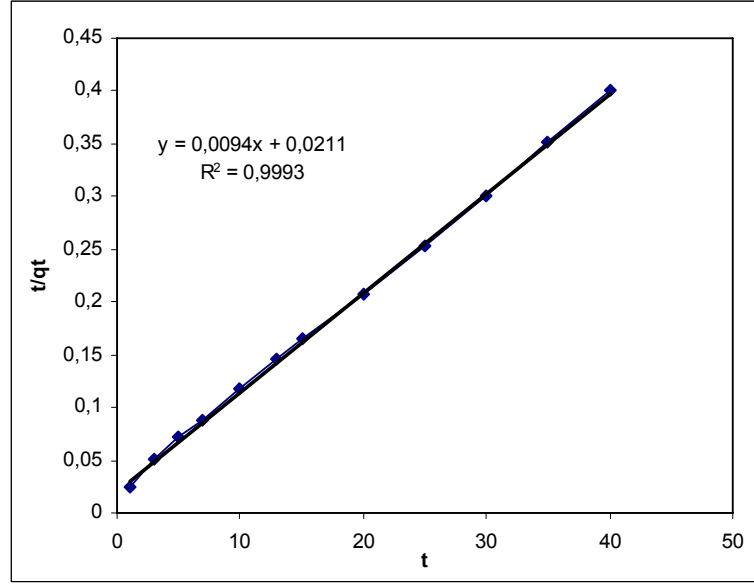
Şekil 5.34. MMgV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



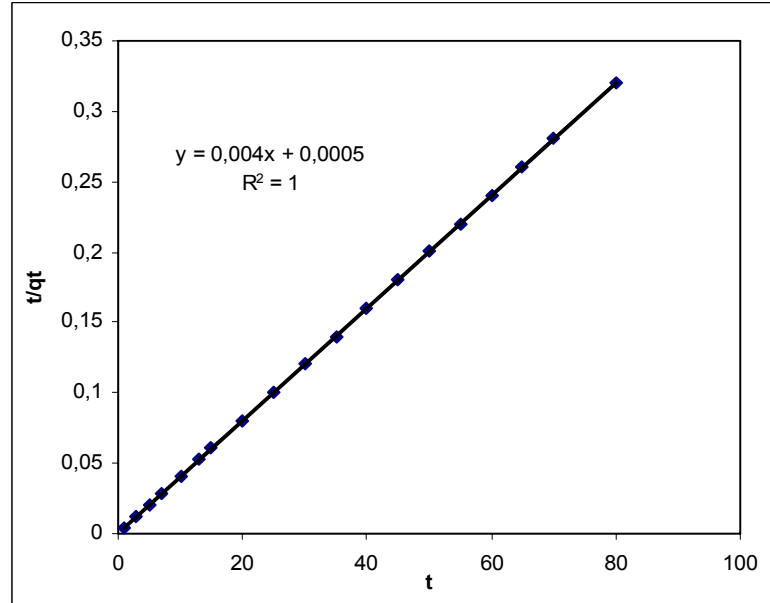
Şekil 5.35. MNaV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



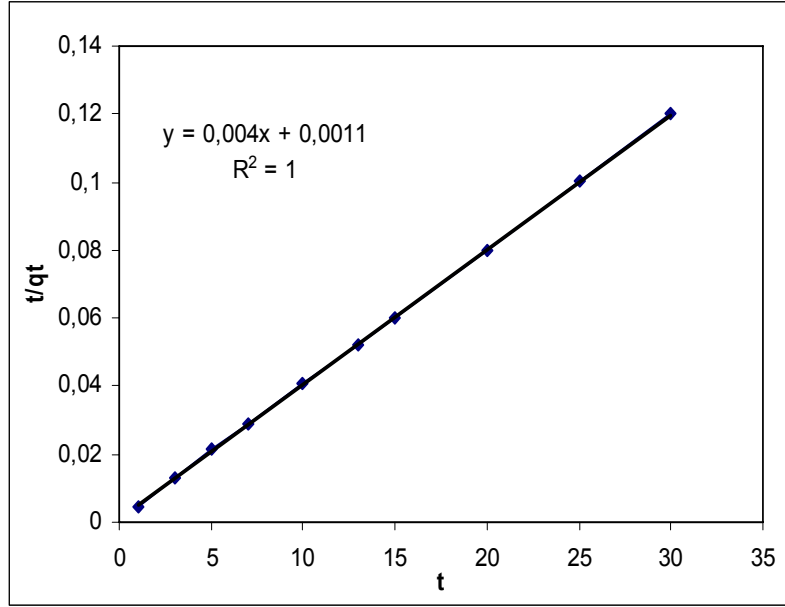
Şekil 5.36. MNaV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



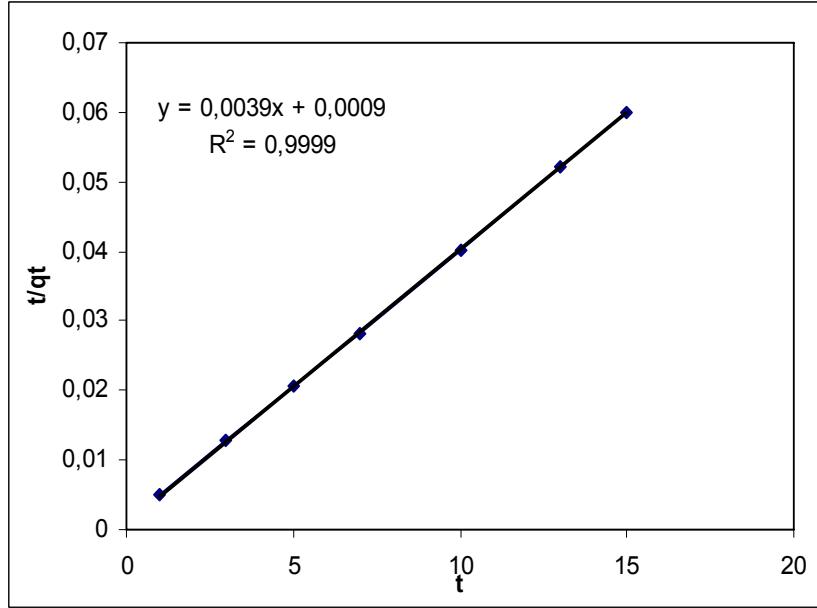
Şekil 5.37. MNaV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



Şekil 5.38. HTV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 298 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



Şekil 5.39. HTV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 308 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği



Şekil 5.40. HTV Adsorbantı Üzerine Malahit Yeşili Boyasının 323 K'deki Adsorpsiyonu İçin İkinci Basamak Hız Kinetiği

Tablo 5.3'de birinci dereceden ve ikinci dereceden hız kinetiklerine ait q_e , k ve r^2 (korelasyon katsayısı karesi) değerleri verilmiştir. Tablo 5.3'de görüldüğü gibi ikinci

dereceden hız kinetiğine ait korelasyon katsayısının (r_2^2) birinci derece hız kinetiğine ait korelasyon katsayısına göre (r_1^2) daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca ikinci derece hız kinetiği için q_e değeri birinci derece hız kinetiğinin q_e değerinden daha büyüktür. Bundan dolayı dört farklı adsorbanda da malahit yeşili boyasının adsorpsiyonu için uygun olan modelin ikinci dereceden hız kinetiği olduğu görülmektedir. [20]

Tablo 5.3. Dört Farklı Adsorbana Ait Kinetik Parametreler

örnek	Sıcaklık (K)	Derişim (mg/g)	$q_{e.exp}$ (mg/g)	Yalancı Birinci basamak			Yalancı İkinci basamak		
				q_e mg/g	k_1 dk ⁻¹	r^2	q_e mg/g	k_2 g/mg.dk	r^2
HV	298	200	99,9596	17,0687	0,0753	0,957	101,0101	0,01273	1
	308		99,9858	31,067	0,2232	0,984	102,0408	0,0181	1
	323		99,9591	56,8329	0,4408	0,973	103,0928	0,02045	0,999
MMgV	298	200	99,8843	21,3649	0,0884	0,991	101,0101	0,01139	0,999
	308		99,9033	26,0675	0,1621	0,988	102,0408	0,0157	0,999
	323		99,9191	58,8437	0,5198	0,892	102,0408	0,0267	1
MNaV	298	200	99,8789	22,6360	0,0196	0,896	101,0101	0,0033	1
	308		99,8517	38,6634	0,0391	0,958	102,0408	0,00299	0,999
	323		99,8635	104,1118	0,2070	0,956	106,3829	0,00418	0,999
HTV	298	500	249,8284	11,0281	0,1029	0,960	250	0,032	1
	308		249,8515	65,1628	0,3028	0,994	250	0,01454	1
	323		249,8596	244,0057	0,8917	0,952	256,4102	0,01690	0,999

5.6.7. Termodinamik Çalışmalar

Farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 50°C) dengede adsorbe edilmiş boya miktarı, adsorpsiyon sistemlerinde termodinamik parametreleri değerlendirmede kullanılmaktadır. Aktivasyon enerjisi (E_a) Arrhenius eşitliğinden elde edilmektedir.

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT$$

$$k_2 = k_B \cdot T \cdot K / h$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$\Delta H^0 = E_a - RT$$

$$\Delta S^0 = \Delta H^0 - \Delta G^0 / T$$

E_a Arrhenius aktivasyon enerjisi, A Arrhenius faktörü, ΔG° aktifleşmiş kompleksin Gibbs serbest enerjisi, ΔH° aktifleşmiş kompleksin adsorpsiyon entalpisi, ΔS° entropi, k_B ve h sırasıyla Boltzman ve Planck sabitleridir.

$\ln k_2$ ve $1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Malahit yeşili boyasının HV, MMgV ve MNaV adsorbanları ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen E_a değerleri sırasıyla 14,65, 27,39 ve 8,32 kJ/mol'dür. Hesaplanmış düşük aktivasyon enerjisi değerleri (5-40 kJ/mol) fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini, yüksek aktivasyon enerjileri ise (40-800 kJ/mol) kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Kimyasal ya da fiziksel adsorpsiyon mekanizması boya molekülü ve kil arasındaki bağların tipini tarif eden önemli bir faktördür. Ayrıca, Tablo 5.4'de her bir adsorban için E_a , ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri verilmiştir.

Tablo 5.4. İkinci Derece Hız Sabitleri İle Hesaplanmış Termodinamik Parametreler

Örnek	Derişim (mg/L)	Sıcaklık(K)	E_a (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol.K)
HV	200	298	14,65	73.65	12.17	-206
		308		75.31	12.09	-205.3
		323		78.77	11.965	-206.8
MMgV	200	298	27,39	73.93	24.91	-164.5
		308		75.67	24.83	-165.1
		323		78.06	24.7	-165.2
MNaV	200	298	8,32	76.9	5.84	-238.5
		308		79.92	5.76	-240.7
		323		83.04	5.63	-239.7

E_a , ΔG° ve ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyon olayında bir enerji bariyerinin varlığını göstermektedir. Üç farklı adsorban için katyon değişim mekanizması ile gerçekleşen malahit yeşili boyasının adsorpsiyonundan elde edilen E_a ve ΔH° değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. ΔS° 'nin negatif değerleri ise katı sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını ve adsorpsiyon olayı boyunca adsorbanın iç yapısında önemli bir değişimin olmadığını göstermektedir. Ayrıca Tablo5.4'de görüldüğü gibi tüm ΔG° parametreleri pozitif değerler ($\Delta G^\circ > 0$) almıştır. Bu ise malahit yeşili boyasının adsorpsiyon doğasının kendiliğinden olmadığını göstermektedir. [18]

6. SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Yöresel olarak kullanılan kilin yüksek oranda vermikulit içerdiği saptanmıştır. Bunun yanında kuvarz, illit ve mika minerallerinin ikincil mineral olarak yer aldığı saptanmıştır. Mineralin kalsit içermemesi kullanımında önemli bir avantajdır.
- 2) Yapılan optimizasyon çalışmasında adsorban miktarı 0,1g, boya derişimi 200 ppm (HTV için 500 ppm), pH için boyanın doğal pH'si 3,62 olarak saptanmıştır.
- 3) Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde tüm çalışmalarda sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Bu ise prosesin endotermik olduğunu göstermektedir.
- 4) Langmuir ve Freundlich izoterm model çalışmalarından sistemin Langmuir modele uyduğu saptanmıştır. R^2 değerleri 0,937–0,998 aralığında elde edilmiştir.
- 5) Kinetik çalışmalardan adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu saptanmıştır. Yalancı birinci mertebe için r^2 değerleri 0,892–0,994 çıkmasına rağmen deneysel ve teorik q_e değerlerinin farklı çıkması nedeniyle birinci mertebe hız kinetiği kabul edilmemiştir.
- 6) Termodinamiksel olarak hesaplanan E_a değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] A.Demirbaş, A.Sari, O.Isildak, Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite, Journal of Hazardous Materials,(2005)
- [2] A.Gürses, Ç.Doğar, M.Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, Journal of Hazardous Materials,(2005)
- [3] A. Özcan, B. Erdem, S. Özcan, Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, J. Colloidal and Interface Science, 280(2004)44-54
- [4] C.Wang, L. Juang, T. Hsu, C. Lee, J. Lee, F. Huang, Adsorption of basic dyes onto montmorillonite, J. Colloidal and Interface Science, 273(2004)80-86
- [5] DPT, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu toprak sanayi hammaddeleri II. Çalışma grubu raporu, Ankara, 1997
- [6] E. Çakmak, adsorpsiyon teorisi, Çukurova Üniversitesi, 2004
- [7] E. Woessner, Characterization of the clay minerals by ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectroscopy, American mineralogist, 203-215, 1989
- [8] F-C. Huang, J-F. Lee, C-K. Lee, H-P. Chao, Effects of cation exchange on pore and surface and adsorption characteristic of montmorillonite, Colloids and Surfaces, 2004
- [9] F. Aysun Uğur, “ Investigation of the radioactive material sorption properties of clay minerals and its dependent on the structure and process conditions” PhD Thesis, Çukurova University, 2005
- [10] [http://: www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr)
- [11] H.Yılmaz, Kil mineralleri, İzmir, 1987, MM/JEO-87 EY39

- [12] K. Zhu, W. Zhou, H. Zhan, M. Jiang, H. Chen, sorption behaviours of aromatic anions on loess soil modified with cationic surfactant, *Journal of Hazardous Materials*, B100(2003) 209-218
- [13] M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Çelikçapa, M. Doğan, Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, B116(2004) 135-145
- [14] Ö. Akıncı, *Seramik killeri ve jeolojisi*, M.T.A. Derg, Ankara
- [15] P. Baskalingam, M. Pulikesi, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Equilibrium studies for the adsorption of acid dye onto modified hectorite, *Journal of Hazardous Materials*,(2006)
- [16] R. Naseem, S.S. Tahir, Removal of the Pb(II) from aqueous acidic solution by using bentonite as an adsorbent, PII: S0043-1354(01)00130-0
- [17] S. Altın, “ Cam-seramik BSCCD süper iletken sistemde whiskerlerin eldesi, fiziksel, manyetik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi” İnönü Üniveritesi, 2005
- [18] S. Özcan and A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite, *J. Colloidal and Interface Science*, 276(2004)39-46
- [19] S. Sivanesan, P. Baskalingam, M. Pulikesi, D. Elanga, V. Ramamurthi, adsorption acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B128(2006)138-144
- [20] S. Tahir and N. Rauf, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, (2005)
- [21] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites, *Adsorption science and technology*, 2003, pp. 451-462(12)

[22] Y. Sarıkaya, Fizikokimya, A.Ü. Fen.Fak, Gazi Yayıncılık, Ankara, 1997

[23] Y.Önal, “ Malatya ili killerin fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması ve analitik amaçlı uygulamaları” İnönü Üniversitesi,1988

[24] Z. Boubarka, A. Khenifi, N. Benderdouche, Z. Derriche, Removal of supranol yellow 4GL by adsorption onto intercalated montmorillonite, Journal of Hazardous Materials, (2005)

[25] Z. Boubarka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche, Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, Journal of Hazardous Materials, B119(2005)117-124

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Malatya’da doğdu. 2002 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı’na NMR uzmanı olarak atandı. Halen aynı kurumda çalışmaktadır.