

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BOYARMADDELERİN SEPIYOLİT
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ

Güneş GÜNHAN

Haziran, 2006

İZMİR

**BAZI BOYARMADDELERİN SEPIYOLİT
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Güneş GÜNHAN

Haziran, 2006

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Güneş GÜNHAN tarafından **Prof. Dr. M. Kadir YURDAKOÇ** yönetiminde hazırlanan **“BAZI BOYARMADDELERİN SEPIYOLİT ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yönetici

.....

.....

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında yoğun emeği geçen, bana bilimsel çalışma şevkini kazandıran ve karşılaştığım sorunları aşmamda sınırsız destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. M. Kadir Yurdakoç'a şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarına 04.KB.FEN.020 nolu proje ile destekte bulunan Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğü'ne, ayrıca örneklerin karakterizasyonu aşamasındaki yardımlarından dolayı Chemnitz Teknik Üniversitesi/ Almanya Doğa Bilimleri Fakültesi Endüstriyel Kimya Enstitüsü Başkanı Prof. Dr. Dieter Hönicke'ye teşekkürlerimi sunuyorum.

Manevi desteklerini her zaman hissettiğim ve her koşulda yanımda olduklarını bilmekten mutluluk duyduğum aileme ve sevgili eşime sonsuz teşekkür ederim.

Güneş GÜNHAN

BAZI BOYARMADDELERİN SEPIYOLİT ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Metilen mavisi (MM), Alizarin sarısı (AS), Remazol sarısı (RS) ve Remazol kırmızısı (RK) gibi tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için, adsorplayıcı olarak sepiyolit (S) ile nonilamonyum sepiyolit (NS) ve dodesilamonyum sepiyolit (DS) gibi organo-sepiyolit mineralleri kullanılmıştır. Bu amaçla organo-sepiyolitler, sepiyolit nonil- ve dodesilamonyum klorür tuzlarıyla modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Örneklerin özgül yüzey alanları, 77 K'de azot gazı adsorpsiyonu ve desorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır. Mineral örneklerinin X-ışını toz kırınımı (XRD) analizleri yaptırılmış ve termogravimetrik analizleri incelenmiştir. Organik madde içerikleri ise element analiz cihazıyla incelenerek hidrojen, karbon ve azot yüzde değerleri bulunmuştur.

Çözeltiden adsorpsiyon deneyleri 25 derecede kesikli yöntemle yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası dengedeki boyarmadde derişimleri, UV-görünür bölgede spektrofotometrik olarak MM, AS, RS ve RK için absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon izotermi belirlenerek sonuçlar, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi denklemlerine uygunlukları açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca, boyarmaddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyonları üzerine pH ve sıcaklık etkisi incelenmiştir.

İzoterm genel olarak L tipindedir. Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uyum gözlenmiştir. pH arttıkça MM adsorpsiyonu artmış, AS, RS ve RK da ise pH arttıkça adsorpsiyon azalmıştır. Sıcaklıkla MM adsorpsiyonu artarken AS, RS ve RK da azalma gözlenmiştir. Sonuçlar boyarmaddeleri çözeltiden uzaklaştırmak için sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin adsorplayıcı olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Boyarmadde, adsorpsiyon, sepiyolit, organo-sepiyolit, pH etkisi

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF SOME DYESTUFFS ONTO SEPIOLITE

ABSTRACT

Sepiolite mineral and organo-sepiolites (nonylammonium sepiolite, NS and dodecylammonium sepiolite, DS) were used as adsorbents for the removal of Methylene Blue (MB), Alizarin Yellow (AY), Remazol Yellow (RY) and Remazol Red (RR) dyes that were consumed largely in textile industry for dyeing purposes, from aqueous solution. For this purpose, organo-sepiolites were prepared by modifying sepiolite with nonyl- and dodecylammonium chlorides. Specific surface area values of the samples were determined as a result of nitrogen gas adsorption-desorption at 77 K with B.E.T method. X-ray powder diffraction (XRD) analysis of the mineral samples were carried out and thermogravimetric analysis of the mineral samples were investigated. Organic matter contents were determined in an elemental analysis instrument and the percentage of H, C and N were also obtained.

Adsorption experiments were carried out at 25 degree according to the batch equilibrium technique. After adsorption, equilibrium dye concentration were determined UV-Vis Spectrophotometrically by measuring absorbance values for MB, AY, RY and RR and using calibration curves. Adsorption isotherms were plotted from adsorption data for the removal of dyes. The results were also fitted to Langmuir and Freundlich equation. The effects of pH and temperature onto the adsorption of dyes from aqueous solution were also investigated.

Isotherms were generally L-types. Data were obeyed Langmuir and Freundlich equations. MB adsorption were increased with the increase in pH, while adsorption were decreased for AY, RY and RR. MB adsorption were also increased with temperature. The results showed that sepiolite and organo-sepiolites can be used for the removal of dyes from aqueous solution.

Keywords: Dyestuff, adsorption, sepiolite, modified sepiolite, pH effect

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1.1 Adsorpsiyon Üzerine Genel Bilgiler.....	1
1.1.1 Adsorpsiyon	1
1.1.2 Adsorpsiyon İzotermi	2
1.1.3 Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon	6
1.1.4 Desorpsiyon.....	7
1.2 Killer Üzerine Genel Bilgiler.....	7
1.2.1 Tanım.....	7
1.2.2 Killerin Yapıları.....	8
1.2.3 Killerde İyon Değişimi.....	12
1.2.4 Yüzey Alanının Belirlenmesi	14
1.2.5 X-Işını Toz Kırınımı Analizleri.....	15
1.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	16
1.2.7 Organo-Kil Bileşiklerinin Oluşumu ve Özellikleri.....	16
1.3 Boyarmaddeler.....	19
1.3.1 Metilen Mavisi.....	19
1.3.2 Alizarin Sarısı.....	21
1.3.3 Remazol Sarısı ve Remazol Kırmızısı.....	21
1.4 Çalışmanın Amacı.....	22
BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
2.1 Sepiyolit Örneklerinin Hazırlanması.....	23
2.2 Organo-Sepiyolitlerin Hazırlanması.....	23

2.3 Sepiyolit Örneklerinin Yüzey Karakterizasyonu.....	25
2.3.1 Özgül Yüzey Alanı Ölçümleri.....	25
2.3.2 X-Işını Toz Kırınımı Analizleri.....	26
2.3.3 Termogravimetrik Analizler.....	26
2.4 Boyarmaddelerin Sulu Çözeltilerden Sepiyolit ve Organo-Sepiyolitler Üzerine Adsorpsiyonu.....	27
2.4.1 Boyarmadde Çalışma Eğrilerinin Belirlenmesi.....	27
2.4.2 Boyarmaddelerin Sepiyolit ve Organo-Sepiyolitler Üzerine Adsorpsiyonu.....	30
2.4.3 Boyarmadde Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	31
2.4.4 Boyarmadde Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	31
2.4.5 Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması.....	32
BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR.....	33
3.1 N ₂ gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyut Dağılımları.....	33
3.2 X-Işını Toz Kırınımı Analiz Sonuçları.....	36
3.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	38
3.4 Adsorpsiyon İzotermi Sonuçları.....	41
3.4.1 Sepiyolit ve Organo-Sepiyolitlerin Adsorpsiyon İzotermi.....	41
3.4.2 Adsorpsiyon- pH İlişkisi.....	56
3.4.3 Adsorpsiyon- Sıcaklık İlişkisi.....	60
3.4.4 Termodinamik Veriler.....	64
BÖLÜM DÖRT – TARTIŞMA.....	68
KAYNAKLAR.....	72

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Adsorpsiyon Üzerine Genel Bilgiler

1.1.1 Adsorpsiyon

Bir katı ile bir gaz teması getirildiğinde, gazın bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu tutulma, gaz moleküllerinin katının iç tarafına girmesi halinde gerçekleşiyorsa absorpsiyon, katının yüzeyinde oluyorsa adsorpsiyon adını alır. Gazın tutulduğu katıya adsorplayıcı, katının yüzeyine tutunan gaza ise adsorplanan denir (Yörükoğulları, 1997).

Gaz katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon, ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon adı verilir (Yörükoğulları, 1997). Bu iki tür adsorpsiyonun birlikte gerçekleşmesi durumunda, bu kez sorpsiyon olayından söz edilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

- a- Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ, genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.
- b- Yeteri kadar düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan arasında gerçekleşebilirken, kimyasal adsorpsiyon ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- c- Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalar söz konusu iken, kimyasal adsorpsiyonda ise adsorpsiyon ısısı -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalar söz konusu olmaktadır (Mortimer, 1980).

- d-** Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi değeri ile yürür. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler.
- e-** Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon artar.
- f-** Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı biçimde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı veya çok tabakalı biçimde meydana gelebilir.
- g-** Fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Gazın katı üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir olaydır. Böylece sistemin serbest enerjisinde bir azalma olur. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutlu olarak, adsorplandıktan sonra ise iki boyutlu olarak hareket ederler. Dolayısıyla adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalmış olur. Adsorplanan gaz daha düzenli konuma geçtiğinden, entropi azalır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{veya} \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

bağıntılarına göre adsorpsiyon daima ısı veren (ekzotermik) bir olaydır.

1.1.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Denge anında adsorplanan gazın miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$V = f(p, T) \quad (1.2)$$

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözüldüğüden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değışimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 1997). Varolan adsorpsiyon süreçlerine bağlı olarak çeşitli adsorpsiyon izoterm denklemleri önerilmiştir.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi: Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş olan adsorpsiyon izoterm denklemi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Bu denklem oluşturulurken Langmuir tarafından şu kabuller yapılmıştır:

- 1- Adsorpsiyon, tek tabaka ötesine geçemez.
- 2- Tüm adsorpsiyon merkezleri eşdeğer karakterdedir. Adsorpsiyon merkezleri bakımından adsorplayıcı yüzeyi homojendir.
- 3- Bir merkeze adsorplanacak molekülün tutunma yeteneği, bu merkeze komşu merkezlerin dolu veya boş olmasına bağlıdır.

Adsorpsiyonda birbirine zıt iki etki vardır:

- Gazın yüzeyde tutulması (adsorpsiyon)
- Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması (desorpsiyon)

Bu iki olayın hızı birbirine eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a \cdot (1-\theta) \cdot P \quad \text{Desorpsiyon hızı} = k_d \cdot \theta$$

Adsorpsiyon hızındaki k_a adsorpsiyon hız sabitini, $(1-\theta)$ çıplak yüzey kesrini, p gaz basıncını ve desorpsiyon hızındaki k_d desorpsiyon hız sabitini, θ ise örtülü yüzey kesrini göstermektedir. Denge durumunda;

$$k_a \cdot (1-\theta) \cdot P = k_d \cdot \theta \quad , \quad (k_a / k_d) = K \text{ olmak üzere}$$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} = \frac{V}{V_m} \quad (1.3) \quad \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Çözültiden adsorpsiyon için P denge basıncı yerine, C denge derişimi alınır. P değerlerine karşı (P/V) değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle eğimi $(1/V_m)$, kayma değeri ise $(1/bV_m)$ olan bir doğru elde edilir. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden b sabiti ve V_m , tek tabaka kapasitesi bulunur.

Langmuir izoterm denklemine göre adsorpsiyon bir maksimuma erişmelidir. Bu denklemden sapmalar, katı yüzeyinin tamamen homojen olmaması ve adsorpsiyonun çok tabakalı olma olasılığı ile ilgilidir.

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi: İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Freundlich izoterm denklemi önerilmiştir. Freundlich izotermi, üstel bir izoterm olup, düşük basınçlarda adsorplanmış hacmin, basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olduğunu gösterir ve Henry Kanunu ile özdeşleşir;

$$V = k_1 \cdot P \quad (1.5)$$

Yüksek basınçta, adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır;

$$V = k_2 \quad (1.6)$$

Orta basınçta ise adsorpsiyon, basıncın sıfır ile bir arasındaki bir kuvvetiyle orantılıdır;

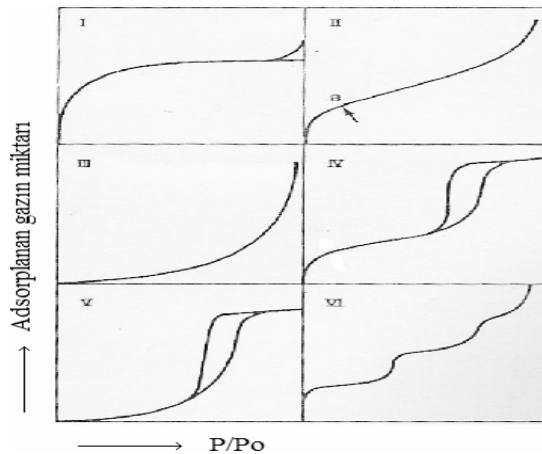
$$V = k \cdot P^{1/n} \quad (1.7)$$

Bu şekilde olan Freundlich izoterm denkleminin doğrusal biçimi;

$$\log V = \log k + 1/n \cdot \log P \quad (1.8)$$

şeklindedir. Burada P, adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncını gösterir. k ve n sabitleri ise Freundlich sabitleri olup; k, adsorplayıcının adsorpsiyon yeteneği, n ise adsorplananın adsorplanma eğilimi hakkında bilgi verir.

B.E.T. İzoterm Denklemi: Şekil 1.1'de görüldüğü üzere adsorpsiyon izotermi 6 tipte sınıflandırılmaktadır (Brunauer, Emmet ve Teller, 1940).



Şekil 1.1 BDTT'ye göre adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması.

Burada P_0 , adsorplanan maddenin doygun buhar basıncı; E_1 , ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı; E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır.

Tip-I izotermi, Langmuir izotermi olup, tek tabaka adsorpsiyonunu simgeler.

Tip-II izotermi, S biçiminde bir izoterm olup, çok tabaka fizisorpsiyonunu gösterir. B.E.T. izotermi, Tip-II biçimindedir. B.E.T. kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir (Adam, 1941). Bu tip katılarda B-noktası, tek tabaka kapasitesine karşılık gelir.

Tip-III, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülen bir izotermidir. Ender olarak rastlanır.

Tip-IV ve Tip-V izoterm eğrileri, adsorplanan maddenin P_0 doymun buhar basıncına doğru asimtotik biçimde yaklaşmadığından bu durum, kılcal yoğunlaşmanın gerçekleştiğini gösterir.

Tip-VI izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı, çok tabakalı adsorpsiyonun sonucudur.

Çok tabakalı adsorpsiyon kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup, kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon meydana gelir.

B.E.T. izoterm denklemi: Brunauer, Emmett ve Teller tarafından türetilmiş olan bu izoterm denkleminin çizgisel biçimi;

$$\frac{p}{V(P_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c P_0} \quad (1.9)$$

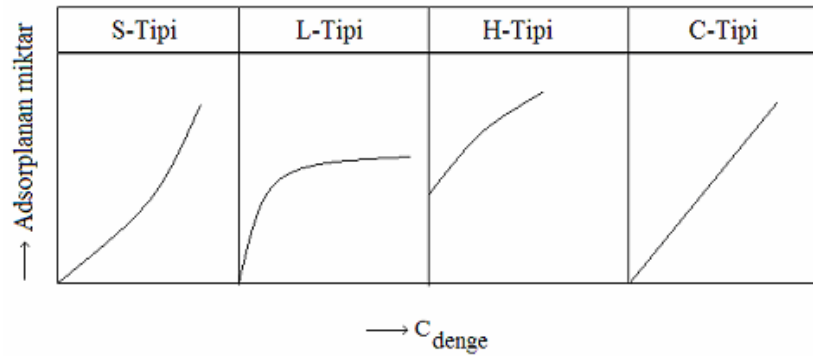
şeklinindedir. Burada (P/P_0) bağıl denge basıncı olup, deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. (P/P_0) değerlerine karşı, $[P/V(P_0 - P)]$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kayması sırayla $[(c-1)/V_m c]$ ve $(1/V_m c)$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden V_m , tek tabaka kapasitesi ile c sabiti bulunur. c sabiti, $E_1 - E_L = RT \ln C$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma

ısısını aşan miktarının yani adsorplama gücünün bir ölçütüdür. V_m , tek tabaka kapasitesi değeri ise özgül yüzey alanının hesaplanmasında kullanılmaktadır.

1.1.3 Sulu Çözeltilen Adsorpsiyon

Sulu çözeltilen adsorpsiyonda katı ve sıvı fazların teması söz konusudur. Adsorplayıcı katı hem çözüneni hem de çözücüü adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denir. Bazı durumlarda adsorplayıcı katı çözücüü de adsorplayabilir. Bu durumda çözeltilenin derişimi artar. Bu duruma da negatif adsorpsiyon denir (Kipling, 1965).

Sulu çözeltilen adsorpsiyon için Giles, çözünen ile çözücü arasındaki yarışmadan dolayı Şekil 1.2'deki izoterm sınıflandırmasını yapmıştır (Giles, MacEwan, Nakhwa ve Smith, 1960; Kipling, 1965; McBride, 2000; Ratte ve Breuer, 1974).



Şekil 1.2 Giles izoterm sınıflandırması.

S-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Çözücünün kuvvetli bir şekilde adsorplandığı, adsorplanmış tabaka içinde moleküller arası kuvvetli bir etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının tek fonksiyonlu olmasında ortaya çıkar.

L-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Langmuir tipi izotermdir. Çözücü ile çözünen arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Ordinat üzerinde bir noktadan başlayıp, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvetli ilgiden, özellikle kemisorpsiyondan dolayı ortaya çıkar.

C-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Bu durumda adsorplanan maddenin, çözücü ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir.

1.1.4 Desorpsiyon

Bir katı yüzeyinde tutunan atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir.

Düşük sıcaklıklarda yüzey üzerinde adsorplanmış olarak bulunan türler kararsız bir konumda bulunurlar. Adsorplayıcının sıcaklığı arttıkça, adsorplanan türlerin termal enerjilerinde oluşacak değişim aşağıdaki bazı olayları meydana getirebilir:

1. Moleküler türler ya gaz faz ürünleri ya da diğer yüzey türlerini meydana getirmek için ayrışabilirler.
2. Atomik olarak adsorplanan türler, adsorplayıcı ile spesifik bir yüzey bileşiği oluşturabilirler veya katının iç kısımlarına difüze olabilirler.
3. Adsorplanan türler yüzeyden desorplanabilirler ve tekrar gaz faza dönebilirler.

Bu seçeneklerden sonuncusu desorpsiyon olayıdır. Ayrışma veya bozunma olmadığı takdirde, desorplanan türler genellikle adsorlandıkları halin aynısı olarak desorplanırlar. Ancak bu durumun her zaman gözlenmesi gerekmez.

Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için uygundur.

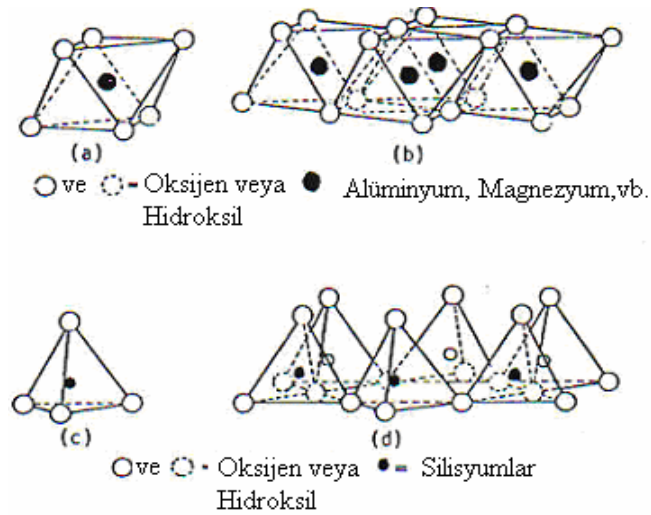
1.2 Killer Üzerine Genel Bilgiler

1.2.1 Tanım

Mineral karışımlarının veya toprakların, partikül boyutu 2 µm'den daha küçük olan kesimleri, jeoloji ve toprak bilimine göre kil olarak tanımlanmaktadır. Feldspatlı volkanik kayaların mekanik ve kimyasal bozunmaları sonucu oluşan killer, su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek hidratlaşmış alüminyum silikat bileşikleridir (Grim, 1968).

1.2.2 Killerin Yapıları

Tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu belirlenmiştir (Grim, 1968). Şekil 1.3'te görüldüğü üzere, merkezde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere, köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron tabakası (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Yük denkliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronlarında yalnızca $2/3$ 'ünün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedronun merkezi dolu olan magnezya tabakası oluşur (Brindley, 1982).



Şekil 1.3 Düzgün alümina sekizyüzlüsü ve silika dörtyüzlüsü birimlerinin ve bunların tabaka yapılarının şematik gösterimleri (Yariv, Cross & Michaelian, 2002).

- (a) Tek bir düzgün alümina sekizyüzlüsü birimi
- (b) Düzgün alümina sekizyüzlüsü birimlerinin tabakası
- (c) Tek bir silika dörtyüzlüsü birimi
- (d) Düzgün silika dörtyüzlüsü birimlerinin tabakası

İnorganik ve organik molekül ve iyonların tümü az ya da çok killer üzerinde adsorplanmaktadır. Killerin adsorplama kapasiteleri partiküllerin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Genişliği 2 nm'den küçük olanlar "mikrogözenek", 2 nm ile 50 nm arasında olanlara "mezogözenek", 50 nm'den büyük olanlara ise "makrogözenek" adı verilir (Gregg ve Sing, 1982). Killer içinde her tür gözenek bulunmaktadır. Özgül yüzey alanı büyük ölçüde mikro- ve mezogözenek duvarlarından kaynaklanmakta ve bu gözenekler de kil minerallerinin katmanları arasında yer almaktadır.

Reolojik, katalitik ve adsorpsiyon özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahip olan kil minerallerinin adsorplayıcı olarak kullanımında; genellikle yüksek yüzey alanına sahip olan mineraller tercih edilmektedir.

Ülkemizde zengin yatakları bulunan sepiyolit mineralinin, yüksek yüzey alanına sahip olmasının yanısıra, ucuz ve kolay sağlanabilir olması, bu mineralin adsorplayıcı olarak kullanımını çekici kılmaktadır (Alkan ve Çelikçapa, 2005).

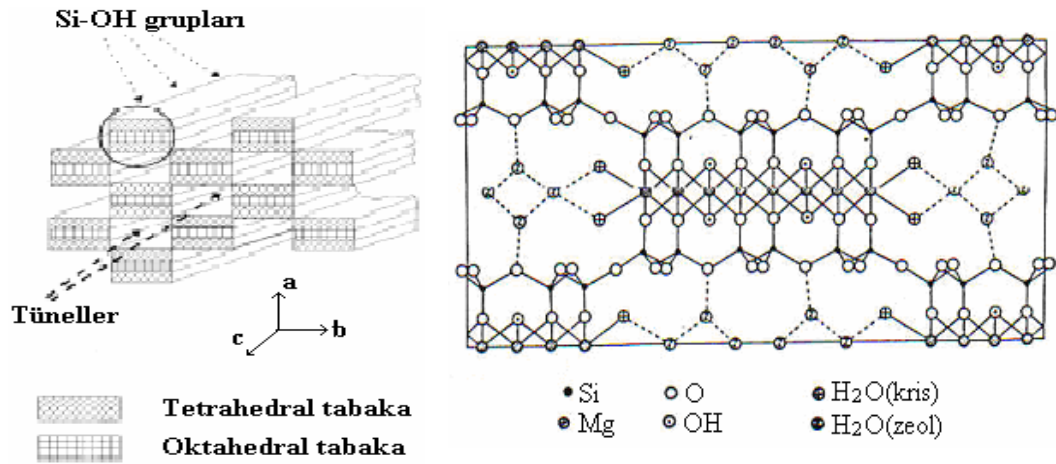
Sepiyolit Minerali ve Mineralojik Özellikleri: Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından tanımlanmış olup, mineralin hafif ve gözenekli yapısından dolayı Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimeden türetilmiştir.

Tabiatta sepiyolit zenginleşmeleri, mineralojik anlamda aynı olan fakat jeolojik oluşum koşulları açısından farklılık gösteren iki tipte bulunmaktadır. Bunlardan birinci tip sepiyolit oluşumu, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunan "lületaşı"dır. Bir diğer önemli sepiyolit oluşumu ise, "sanayi sepiyoliti" veya "tabakalı sepiyolit" olarak da adlandırılan "sedimanter sepiyolit"lerdir. Bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar yörelerinde rastlanmaktadır.

Sepiyolit, fillosilikat grubuna dahil, 2:1 zincir yapısında olan kil mineralidir. Kimyasal yapısı; $Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_6(H_2O)_4.6H_2O$ şeklinde olan sepiyolit minerali teorik olarak, %55,6 SiO_2 ve %24,99 MgO içermektedir (Brauner ve Preisinger,

1956; İrkeç, 1991). Diğer kil minerallerinde olduğu gibi sepiyolit minerali de 2 farklı yapı taşından oluşmaktadır. Merkezinde silisyum, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan 1. yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Diğer yapı taşı ise merkezinde magnezyum, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Tetrahedronların altıgen halkalardan oluşan zincirler şeklinde uzaması ve bu zincirlerin merkezinde Mg^{2+} iyonları bulunan oktahedronlarla birbirine bağlanması sonucu, sepiyolit minerali lifli bir yapıya sahiptir (Nagy ve Bradley, 1955).

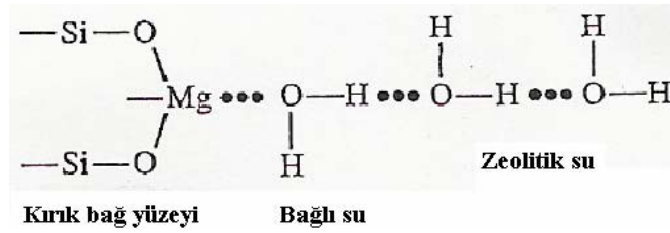
Yapıdaki tetrahedron tabakalar süreklilik göstermesine rağmen, her 6 tetrahedral birimde bir bunlar ters dönmekte ve zincirler arasındaki bağlar, Si-O-Si (siloksan) köprüleri ile sağlanmaktadır. Oktahedron tabakalardaki bu süreksizlik, lif ekseninde boyunca uzanan ve Şekil 1.4'te de görülmekte olan kanal şeklindeki gözeneklerin yani tünellerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum sepiyolit mineraline yüksek adsorpsiyon yapma özelliği kazandırır. Şekil 1.4'te sepiyolit mineralinin şematik gösterimleri verilmiştir.



Şekil 1.4 Sepiyolit mineralinin şematik gösterimleri.

Şekil 1.4'te şematik olarak gösterilmiş olan sepiyolit yapısındaki yatay yüzeyler oksijen düzlemleri, dikey yüzeyler ise kırık bağ yüzeyleri olarak adlandırılmaktadır. Oktahedron tabakaların kırık bağ yüzeylerinde bulunan magnezyum iyonları koordinasyonlarını tamamlamak üzere 2 su molekülüne bağlanırlar. Magnezyumun

polarizleme etkisi sonucu asidik olan bu su molekülleri “bağlı su” veya “kristal suyu” olarak da adlandırılırlar. Şekil 1.4 ve Şekil 1.5’te görüldüğü üzere tüneller, bağlı su moleküllerine hidrojen bağı ile bağlanmış su bulutlarıyla doludur. “Zeolitik su” olarak adlandırılan bu su moleküllerinin varlığı, tünellerin hidrofilik karaktere sahip olmasında etkilidir. Sepiyolitın yapısındaki üçüncü tip su molekülü ise, “yapı suyu” olarak adlandırılan hidroksil suyudur (Yariv ve Michaelian, 2002).



Şekil 1.5 Sepiyolitın yapısındaki su moleküllerinin gösterimi.

Sepiyolit minerali, ön ısıtma ile yapısındaki zeolitik ve adsorbe su moleküllerini kaybeder. Yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında yapısal değişime bağlı olarak mikrogözenekler yıkılır ve mineralin adsorpsiyon özelliği azalır (Sarıkaya ve Biçer, 1985a).

Sepiyolit minerali, asitle muameleye karşı da duyarlı olup, bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir (Sarıkaya, Biçer ve Biçer, 1985b). Hem ısı hem de asit işlemleri, sepiyolitın yüzey özelliklerini ve porozitesini değiştirebilir.

Zincir yapısına sahip sepiyolit mineralinde 3 tür aktif adsorpsiyon merkezi vardır. Bunlar;

- Tetrahedral tabakalardaki siloksan (Si-O-Si) gruplarının oluşturduğu oksijen düzlemleri,
- Proton donörü olarak davranan bağlı su molekülleri,
- Kırık siloksan (Si-O-Si) bağlarının H^+ veya OH^- iyonları kabul ederek oluşturdukları Si-OH (silanol) gruplarıdır (Serratosa, 1979).

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolitın yapısındaki tünellere girebilmesine karşın, polar

olmayan gazlar ve organik bileşikler, kesitleri 3,6-10,6 Å olan tüneller içerisine giremezler.

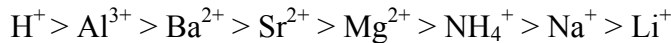
Sepiyolit mineralinde ortalama mikrogözeneklerin çapı 15 Å, mezogözeneklerin yarıçapı ise 15 ile 45 Å arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m²/g dış yüzey ve 500 m²/g iç yüzey alanı saptanmıştır (İrkeç, 1995). Ancak yüzey alanı hesaplamalarında kristal içi kanallara gönderilen gaz moleküllerinin çap, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka refere edilmelidir. Örneğin, etilpiridinyum bromür kullanılarak elde edilen yüzey alanı 60 m²/g iken, aynı örnekte en yaygın metod olan ve azot absorpsiyonuna dayanan BET metodu ile yapılan ölçümde 276 m²/g değeri elde edilebilmektedir (Ruiz-Hitzky ve Fripiat, 1976).

Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile adsorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonuna bağlı fizikokimyasal özellikleri, sepiyolit minerallerini tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmiştir.

1.2.3 Kilerde İyon Değişimi

Kil minerallerinin belirli anyon ve katyonları sorplayarak, onları değişebilir bir halde alıkoyma özelliği vardır. İyon değişim tepkimesi stokiyometrik olarak gerçekleşir ve basit sorpsiyondan farklıdır. İyon değişim tepkimesi normalde tersinirdir ve kütle etkisi yasasıyla korunur.

İyon değişimi bir difüzyon işlemidir. İyon değişim hızı, sıcaklıktan, derişimden ve geçirgenlikten etkilenmektedir (El-Nahhal, Nir, Polubesova, Morgulies ve Rubin, 1999). Katyonların adsorplanabilme sırası, kolaydan zora doğru aşağıdaki gibidir:



İyon değiştiricinin değişebilir iyon içeriğine “iyon değişim kapasitesi” denir.

Kasyon Değişim Kapasitesi: Kasyon değişim kapasitesi (KDK), bir kilde bulunan toplam değişebilir kasyonların miktarını ifade eder. KDK, genellikle 100 gram kil başına milieşdeğer gram cinsinden ölçülür. Nötral ortamda (pH: 7) belirlenir (Yurdakoç, 1987). Killerde en yaygın değişebilen kasyonlar; Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ dır. Değişebilir iyonlar, silika-alümina yapı birimlerinin dış tarafında bulunurlar. İyon değişim tepkimesi genellikle silika-alümina gruplarının yapısına etki etmez. Kırık bağlardan ileri gelen kil minerallerinde, değişebilir kasyonlar ince tabakaların yakınında bulunur. Kasyon değişiminin örgü içi yer değiştirmelerden kaynaklandığı kil minerallerinde ise değişebilir kasyonlar, temel düz yüzeyler üzerinde bulunur.

Killerde kasyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir:

1. Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir kasyonlarla dengelenen doymamış yükler oluşturur. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı dolayısıyla da KDK artar.
2. Dörtüzlü örgüde Al^{3+} 'ün Si^{4+} ile, sekizyüzlü örgüde ise Mg^{2+} 'nin Al^{3+} ile yer değiştirmesi sözkonusudur. Meydana gelen örgü içi yer değiştirme sonucu, örgü içinde dengelenmeyen yükler oluşur ki bunlar da adsorplanan kasyonlarla dengelenir.
3. Açığıtaki hidroksillerin hidrojeni, değişebilir kasyonlarla yer değiştirebilir.

Kasyon değişim hızı, kil mineraline, anyon ve kasyonların doğasına ve derişimlerine bağlıdır. Birçok mineralde killerin öğütülmesiyle KDK'nin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni yeni kırık bağların oluşmasıdır. Kasyon değişim kapasitesi, yalnızca yüzey alanı büyüklüğüne bağlı olmayıp, daha çok yüzeyin türüne ve kimyasal bileşimine de bağlıdır (Yurdakoç, Güzel ve Tez, 1989).

Sepiyolit mineralinin kasyon değişim kapasitesi (KDK) ile ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Çeşitli araştırmalar sonucu 3 meg /100 g ile 45 meg /100 g arasında değişen değerler saptanmıştır (Grim, 1968; Weaver ve Pollard, 1973). Bu değişimler, farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir.

1.2.4 Yüzey Alanının Belirlenmesi

Katı yüzeyinin bir molekül kalınlığında adsorplananla kaplanması durumunda; adsorplananın toplam kesit alanı, yüzey alanı olarak ifade edilir. Bir gram katının üzerinde, adsorplananın kaplamış olduğu alan özgül yüzey alanı olarak tanımlanır ve m^2/g birimiyle ifade edilir.

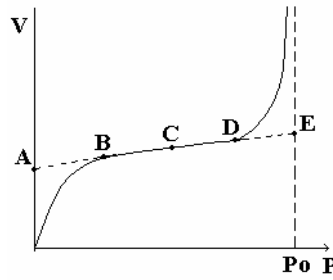
Yüzey alanını belirlemek için kullanılan çeşitli yöntem vardır. Bu yöntemler, temelde düşük sıcaklıklarda gazların (azot, argon, kripton) fiziksel adsorpsiyonuna dayanır (Kipling, 1965).

Katı maddelerin yüzey alanını belirleme esası, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938'de geliştirilen B.E.T. standart ya da çok nokta yöntemine dayanır. Buna göre, gaz moleküllerinin katı üzerinde adsorpsiyonu ile tek tabaka kapasitesi belirlenir. Tek tabaka kapasitesi, 1 g adsorplayıcı yüzeyini tek tabaka şeklinde kaplayan adsorplanan madde miktarıdır ve genellikle V_m ($m^3 g^{-1}$) ya da n_m ($mol g^{-1}$) ile ifade edilir. Özgül yüzey alanını veren bağıntı;

$$S (m^2/g) = \frac{V_m (m^3 /g) \times 6,023.10^{23} \times A (m^2)}{22400} \quad (1.10)$$

şeklinde. Burada A, her bir adsorplanan molekülü tarafından kaplanan alandır. Tek tabaka kapasitesini belirlemenin değişik yöntemleri vardır:

- 1- Langmuir izotermi yöntemi: BDTT sınıflandırmasına göre Tip-I izotermi veren sistemler (1.4) bağıntısına göre (P/V-P) grafiğinde düzgün doğru verirler. Doğrunun eğiminin tersi, V_m ; tek tabaka kapasitesine eşittir.
- 2- B-noktası yöntemi: Katı bir adsorplayıcı üzerinde Tip-II izotermi veren değişik gazların bütün izotermelerinin çizgisel kısımları sıfır basınca ekstrapole edildiğinde, düşey eksenini hemen hemen aynı noktada kestikleri görülmüştür.



Şekil 1.6 Tek tabaka kapasitesinin B-noktası yöntemiyle belirlenmesi.

Brunauer ve Emmett, Şekil 1.6'daki A-noktasının V_m 'i gösterdiğini kabul etmişlerdir. B-noktası, çizgisel kısmın başlangıcını; C, orta noktasını; D, son noktasını ve E noktası ise çizgisel kısmın doymuluk basıncına ekstrapole edilmesindeki kesim noktasıdır. Denemeler sonucu V_m 'e karşılık gelen en uygun noktanın B-noktası olduğu görülmüştür.

3- B.E.T. izotermi yöntemi: Tip-II ve Tip III izotermi veren sistemler, B.E.T. izoterm denklemine göre; $[P/V(P_0-P) - P/P_0]$ grafiğinde bir doğru verirler. Bu doğrunun eğimi, $[(C-1)/ V_m C]$, kayması ise $(1/ V_m C)$ 'ye eşittir. Bu yöntemlerle bulunan V_m değeri (2.1) bağıntısında yerine konarak özgül yüzey alanı (S) belirlenebilir.

Sepiyolit mineralinin B.E.T. tek nokta yöntemi ile 77 K'de azot gazı adsorpsiyonuyla belirlenen özgül yüzey alanı; $162 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir (Akçay ve Yurdakoç, 1997). B.E.T. çok nokta yönteminde bir adsorpsiyon izoterminin alınması için, $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında en az 4-5 ölçüm noktası gereklidir. Oysa tek nokta yönteminde izotermin orjinden geçtiği kabul edilerek tek bir ölçüm noktasıyla V_m , tek tabaka kapasitesi belirlenir.

1.2.5 X-Işını Toz Kırınımı Analizleri

X-ışını toz kırınım analizi, killerin mineral içeriklerinin ve kristal yapılarının mineralojik analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hower ve Mowatt, 1966). XRD, kilin tabakalı yapısı herhangi bir organik ya da inorganik bir modifikasyon işlemiyle değiştirilmek istendiğinde, sonucun nasıl olduğunu öğrenmek için ve

organik türlerin yerleşimi ile sağlanan yapının, yüzey termal kararlılığını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir.

1.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, belirli bir zaman aralığında sıcaklığı sabit hızla arttırılan bir örneğin, kütesinin izlenmesine dayanan bir termal analiz yöntemidir. Kütle kaybı, zamana ya da sıcaklığa karşı ölçülür. TG eğrisinde bazı karmaşık tepkimeler, örneğin basamaklı dehidrasyon pek belirgin değildir. Bu basamakların izlenmesini kolaylaştırmak üzere, DTG (diferansiyel termogravimetrik analiz) eğrileri çizilir. TG eğrisindeki dönüm noktalarına DTG eğrisinde pikler karşılık gelmektedir. DTG ile zamana ya da sıcaklığa karşı kütledeki değişme hızı belirlenir.

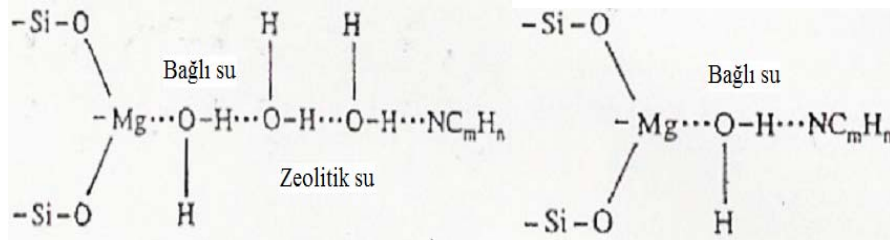
1.2.7 Organo-Kil Bileşiklerinin Oluşumu ve Özellikleri

Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği gösterirler (Akçay ve Yurdakoç, 2000). Ancak killerin hidrofilik karakterli olmalarından dolayı, suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri sorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür (Barrer, 1989). Organik kirlilikleri uzaklaştırmak için özellikle hidrofobik çevresinden dolayı organo-killer kullanılmaktadır. Killerle organik maddeler arasında oluşan organo-kil kompleksleri değişik şekillerde olabilir. Kompleks yapan organik madde, katyonik ya da iyonik olmayan polar halde olabilir. Yüksüz organik moleküller, değişebilir katyon çevresinde bulunan ligand durumundaki suyla yer değiştirirler. Organik katyonlar ise killerin tabakaları arasında bulunan değişebilir inorganik katyonlarla yer değiştirerek, kil ile kompleks oluştururlar (Hendrics, 1941; Socias-Viciano, Hermosin ve Cornejo, 1998). Adsorplanan organik katyon miktarı, fiziksel adsorpsiyon da oluşuyorsa yerdeğiştiren inorganik katyon miktarını aşar. n-alkilamonyum iyonları, bu şekilde kompleks oluşturup, en fazla olacak şekilde miktarlarını ayarlarlar.

Kil mineralleri izomorfik süstitüsyonlarından dolayı, yapısal iskeletlerinde sürekli bir negatif yük taşırlar. Doğal yapılarındaki bu pozitif yük eksikliğini, dıştan gelen eşdeğer miktardaki inorganik katyonların sorpsiyonu ile dengelerler. Pozitif yüklü organik maddeler de aynı yolla silikat tabakalarının anyonik iskeletini nötrale etme yeteneğine sahiptir (Grim, 1968).

Killerle nötral bileşiklerin adsorpsiyonu konusunda yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar çıkarılmıştır. Anyonik bileşikler, doğal olarak negatif yüklü olan kil yüzeyleri tarafından itilerek ya çok az adsorplanırlar ya da hiç adsorplanmazlar (Jasmund, 1993). Asidik koşullarda tabakalı örgü minerallerinin köşeleri, protonlanma ile pozitif yükler kazanabilir. Bu merkezler, anyonlar için sorpsiyon yerleri olabilir. Değişme pozisyonlarını işgal eden büyük değerlikli katyonlar ve bu katyonlara bağlanmış su molekülleri, organik anyon ile kil yüzeyi arasında bir köprü vazifesi oluşturabilir.

Organo-Sepiyolit Bileşiklerinin Oluşumu: n-bütıl amin gibi nötral moleküllerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonu incelendiğinde, n-bütıl aminin mineralin yapısında bulunan tüneller içerisine nüfuz ettiği, proton donörü olarak davranan zeolitik su ile hidrojen bağları oluşturduğu veya zeolitik su ile yer değiştirerek yine bir proton donörü olarak davranan bağlı su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturduğu görülmüştür (Shuali, Bram, Steinberg ve Yariv, 1989). n-bütıl aminin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin mekanizmalar, Şekil 1.7’de görülmektedir.

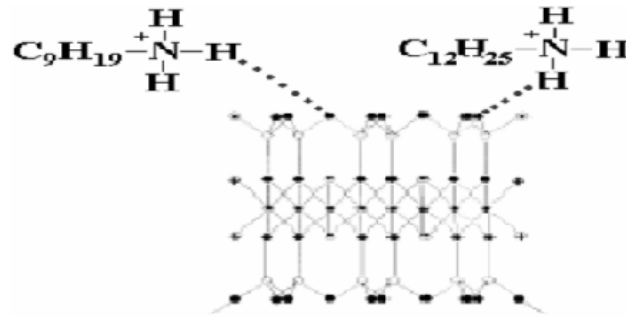


Şekil 1.7 n-bütıl aminin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.

Bunların dışında farklı amin türleri için geçerli olabilen 2 yaklaşım daha vardır. Oktahedral tabakanın kırık bağ yüzeyinde bulunan Mg iyonu Lewis asidi gibi

davranarak aminden elektron çifti kabul edebilir. Diğer yaklaşıma göre ise, bağlı sudan proton kabul eden amin, tünel içerisinde amonyum katyonunu oluşturabilir.

Katyonik yapıya sahip organik moleküllerin adsorpsiyonu ise farklı bir şekilde gerçekleşir. Sepiyolit minerali, nonilamonyum katyonu ya da dodesilamonyum katyonu ile muamele edildiğinde öncelikle bu organik katyonların, sepiyolit mineralinin hidrofilik karaktere sahip olmasında etkili olan değişebilir katyonlarla yer değiştirdiği, böylece mineralin organofilik karakterinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu iyon değişiminin yanı sıra, Şekil 1.8’de görüldüğü gibi, organik katyonun hidrojenleri ile silika tabakasındaki oksijen düzlemi arasında hidrojen bağlarının oluştuğu kabul edilmiştir (Yariv, 2002) .



Şekil 1.8 Silika tabasındaki oksijen düzleminde organik katyonların tutunması.

Katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler ile yüzeyi modifiye edilmiş sepiyolit mineralinin, organofilik karakterindeki artış sebebiyle reolojik davranışında görülen iyileşme, bazı endüstriyel uygulamalar için sepiyolite konvensiyonel kil mineralleri arasında önemli bir yer kazandırmaktadır (Aznar ve diğer., 1992).

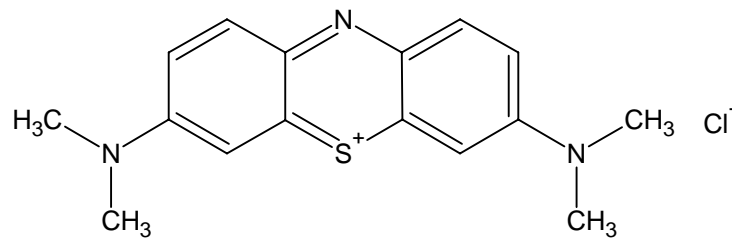
1.3 Boyarmaddeler

Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşimi (arsenik, ağır metaller, kromik asit, organik ve anorganik boyarmaddeler, tekstil lifleri ve çeşitli organik maddeler) büyük değişimler gösterebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içermesi olasılığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Alıcı su kaynaklarında çok küçük derişimlerde boyarmadde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır.

Kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, kumaşa renk vermek için boyama işlemlerinde kullanılan boyarmaddelerin uzaklaştırılması oldukça zordur. Bu çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerden metilen mavisi, alizarin sarısı, remazol sarısı ve remazol kırmızısı seçilerek, bunların sulu çözeltiden uzaklaştırılması incelenmiştir.

1.3.1 Metilen Mavisi

Katyonik (bazik) bir boyarmadde olan metilen mavisinin boyu 16 Å, eni 8,4 Å ve kalınlığı 4,7 Å olup, oldukça büyük bir moleküldür. Molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan metilen mavisinin molekül yapısı Şekil 1.9'da görülmektedir.



Şekil 1.9 Metilen mavisi (C.I. 52015).

3,7- Bis (dimetilamino)-5-fenotiazinyum klorür.

Metilen mavisi gibi organik katyonların sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonu iki aşamada gerçekleşir (Aznar ve diğer., 1992).

- Metilen mavisi katyonları sepiyolit yapısında bulunan Mg^{2+} katyonları ile yer değiştirir. Sepiyolit tarafından sulu çözeltiye Mg^{2+} iyonları salınır.

- Sepiyolit katyon değiştirme kapasitesine ulaştığı zaman metilen mavisi katyonları silanol gruplarında bulunan H^+ iyonları ile yer değiştirir. Mineral yüzeyinden proton salınımı sonucu kil süspansiyonunun pH değerinde azalma olur.

Bu arada metilen mavisi katyonlarının, kesitleri $3,6 \times 10,6 \text{ \AA}$ olan tüneller içerisine nüfuz etmesi zordur.

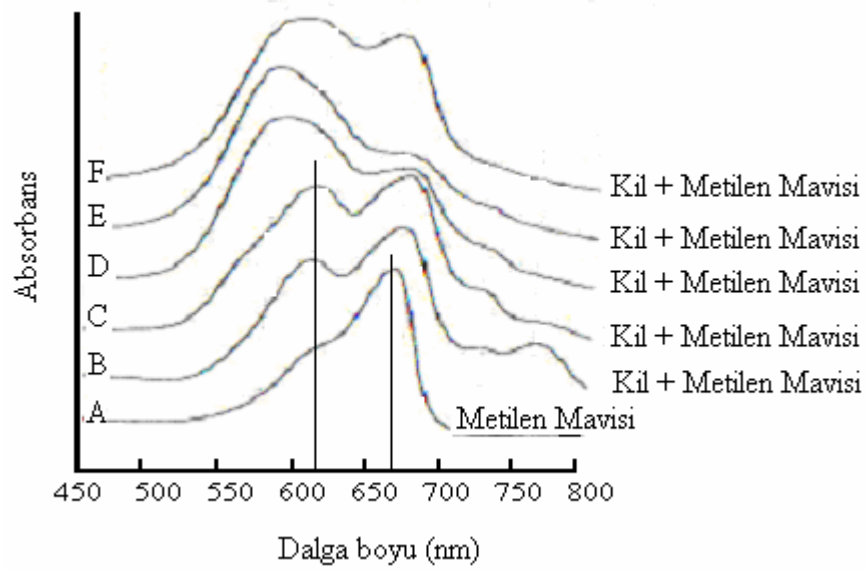
Metakromasi Etkisi : Bazı katyonik boyaların sulu çözeltilerinin spektral özellikleri derişimle değişim gösterir. Derişimin artmasıyla Beer yasasından ($\log I_0/I=A=bc$; b, sabit, c, derişim) sapma gerçekleşir ve absorpsiyon bantlarında kısa dalga boylarına doğru kayma gözlenir. Bu kayma çözeltide dimer ve daha yüksek agregatların oluşumunun göstergesidir (Yariv ve Cross, 2002). Bu olay metakromasi etkisi olarak adlandırılır.

Yapılan çalışmalarda (Rabinowitch ve Epstein, 1941) metakromatik bir boyarmadde olan metilen mavisinin sulu çözeltilerinde Şekil 1.10'da görüldüğü üzere,

- Derişim $2,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ değerinden küçük olduğunda boyanın monomerleri şeklinde çözeltiye yayıldığı, λ_{max} , 665 nm olduğu ve 612 nm'de zayıf bir omuz oluşumu gözlenmiştir.

- Daha yüksek derişimlerde ise monomerler yüz-yüze gelerek dimerleşmiş, λ_{max} , 600 nm olarak gözlenmiştir.

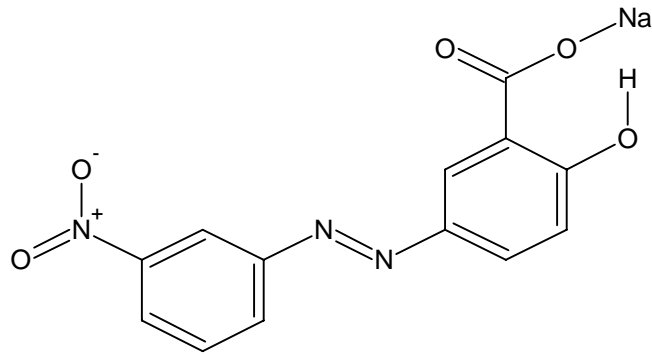
- Derişimin daha da arttırılmasıyla λ_{max} , 570 nm'de gözlenen yüksek agregatların varlığı gözlenmiştir.



Şekil 1.10 Metilen mavisinin spektral özelliklerinin derişimle değişimi (A→F derişim artıyor).

1.3.2 Alizarin Sarısı

Anyonik (asidik) bir boyarmadde olan alizarin sarısının molekül formülü $C_{13}H_8N_3NaO_5$ olup molekül yapısı Şekil 1.11’de görölmektedir.



Şekil 1.11 Alizarin sarısı (C.I. 14025)
5-(3-nitrofenilazo)-2- hidroksibenzoik asit sodyum tuzu.

1.3.3 Remazol Sarısı ve Remazol Kırmızısı

Anyonik (reaktif) boyarmadde olan remazol sarısı ve remazol kırmızısı ticari ürün olduğundan molekül formülü ve molekül yapısı verilmemiştir.

1.4 Çalışmanın Amacı

Günümüzde boyarmaddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır.

Adsorpsiyon teknikleri fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Killerin daha ucuz ve elde edilebilir oluşu, boyarmadde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Alkan ve Çelikçapa, 2005; Espantaleon ve Nieto, 2003; Özcan ve Özcan, 2004).

Bu tez çalışmasının amacı, sulu çözeltide bulunan boyarmaddeleri uzaklaştırabilmek için sepiyolit tabanlı adsorplayıcı geliştirmektir.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Kil Örneklerinin Hazırlanması

Bu çalışmada adsorplayıcı olarak kullanılan doğal sepiyolit, Eskişehir ilimizden sağlanmıştır. Sepiyolit mineralinin katyon değişim kapasitesi, amonyum asetat yöntemine göre önceden yapılan bir çalışmayla belirlenmiştir (Akçay ve Yurdakoç, 2000). Bu minerale ait özellikler Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 Sepiyolit özellikleri

Örnek	KDK (meg/100g kil)	B.E.T. Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	d ₀₀₁ Å
Sepiyolit	82	292	12,5614

2.2 Organo-Killerin Hazırlanması

Öncelikle, amin tuzları olan nonilamonyum klorür ve dodesilamonyum klorür hazırlanmıştır.

- 1- Nonilamonyum klorür, (C₉H₁₉NH₃Cl), (M_A= 179,73 g/mol) Nonilamin (Fluka, 74400) ve HCl’in (Fluka, 84426) etkileştirilmesi sonucu elde edilmiştir. HCl, nonilamin üzerine damla damla ilave edilmiştir. Amin tuzu saflaştırıldıktan sonra modifikasyon işleminde kullanılmıştır.
- 2- Dodesilamonyum klorür, (C₁₂H₂₅NH₃Cl), (M_A= 221,82 g/mol) Dodesilamin (Fluka, 44170) ve HCl’in aynı şekilde etkileştirilmesiyle hazırlanmıştır.
Tepkime, $R - NH_2 + HCl \rightarrow RNH_3Cl$ şeklindedir.

Sepiyolit mineralinin nonilamonyum klorür ve dodesilamonyum klorür bileşikleri ile modifikasyonu için, sepiyolit minerali KDK değerinden 5 meg daha fazla olacak şekilde organik amin tuzları ile etkileştirilmiştir. Bu işlemde 70 mesh tanecik boyutundaki sepiyolit örneklerinin belirli miktarlardaki dodesilamonyum klorür ve nonilamonyum klorür tuzlarıyla mekanik bir çalkalayıcıda 24 saat çalkalanması sağlanmıştır. Oluşan kil süspansiyonu süzölmüş; kil pastası, süzöntünün Cl⁻ testi negatif sonuç verene kadar %50 alkol-su karışımı (C₂H₅OH: Fluka, 02897) ve saf su ile defalarca yıkanmıştır. Modifiye örnekler 50°C'de kurutulduktan sonra, kullanılmak üzere öğütölmüştür.

Sepiyolit mineralinin modifikasyonunda kullanılan amin tuzunun miktarını belirlemek için aşağıdaki hesaplama yapılmıştır:

$$\text{100 g sepiyolit başına kullanılan amin tuzu (g)} = \frac{(1\text{meg org.kat.}) \times (\text{sepiyolit in KDK}+5) \times (\text{tuzun } M_A)}{\text{Org. kat. } M_A}$$

$$\text{Sepiyolit in KDK} = 82 \text{ meg} / 100 \text{ g kil}$$

$$\begin{aligned} \text{100 g sepiyolit başına kullanılan nonilamonyum klorür (g)} &= \frac{(144,28 \cdot 10^{-3}) \times (82 + 5) \times (179,73)}{144,28} \\ &= 15,637 \text{ g} / 100 \text{ g kil} \\ &= 1,5637 \text{ g} / 10 \text{ g kil} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{100 g sepiyolit başına kullanılan dodesilamonyum klorür (g)} &= \frac{(186,37 \cdot 10^{-3}) \times (82 + 5) \times (221,82)}{186,37} \\ &= 19,298 \text{ g} / 100 \text{ g kil} \\ &= 1,9298 \text{ g} / 10 \text{ g kil} \end{aligned}$$

Modifikasyon işleminde kullanılan organik amin tuzlarının miktarları Çizelge 2.2’de görülmektedir.

Çizelge 2.2 Modifikasyon işleminde kullanılan organik amin tuz miktarları

Organik Amin Tuzu	10 g Sepiyolit için;
Nonilamonyum Klorür	1,5637 g
Dodesilamonyum Klorür	1,9298 g

Modifiye sepiyolitlere ait özellikler ise Çizelge 2.3’de görülmektedir. Çizelgede yer alan organik madde içerikleri C, N ve H element yüzdeleri olarak elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

Çizelge 2.3 Modifiye sepiyolitlerin özellikleri

Örnek	B.E.T. Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	d ₀₀₁ Å	% OC	%N	%H
NS	171	12,0960	1,899	0,018	2,958
DS	178	12,4701	13,104	0,941	1,425

2.3 Sepiyolit Örneklerinin Yüzey Karakterizasyonu

2.3.1 Özgül Yüzey Alanı Ölçümleri

Örnekler öncelikle 130 °C’de 2 saat vakuma maruz bırakılmıştır. Bu örneklerin tek tabaka kapasiteleri ve özgül yüzey alanları, “Sorptomatic 1990 Gaz Adsorpsiyonu” cihazında (Chemnitz Teknik Üniversitesi/Almanya) 77 K’deki N₂ gazı adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon–desorpsiyon izoterm verilerinin B.E.T. metoduna uygulanmasıyla belirlenmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri sonuçlar bölümünde yer almakta olup, aşağıdaki çizelgede örneklerin tek tabaka kapasiteleri ve özgül yüzey alanları görülmektedir.

Çizelge 2.4 Sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin tek tabaka kapasiteleri ve özgül yüzey alanları

Örnek	Tek Tabaka Kapasitesi (cm ³ /g)	Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)
Sepiyolit	67,07	292
DS	40,97	178
NS	39,34	171

2.3.2 X-Işını Toz Kırınımı Analizleri

Sepiyolit ile organo-sepiyolitlerin bazal aralık değerleri, XRD yöntemiyle PTS 3000 ($2\theta = 3-10^\circ$ aralığında) ve HZG 4 ($2\theta = 8-63^\circ$ aralığında), (Chemnitz Teknik Üniversitesi/ Almanya) marka cihaz kullanılarak saptanmıştır. XRD ölçümlerine ait kırınım desenleri sonuçlar bölümünde bulunmaktadır. Sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin bazal aralık değerleri ise sırasıyla Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.3'te verilmiştir.

2.3.3 Termogravimetrik Analizler

Termogravimetrik analizler, “Shimadzu TGA-50 Termogravimetrik Analiz” cihazında yapılmıştır. Elde edilen termogramlar sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

Kullanılan cihaza ilişkin bazı teknik özellikler aşağıda verilmiştir:

Terazi türü: Askılı yatay band

Sıcaklık aralığı: Oda sıcaklığı-1000 °C

Kullanılan termoçift: Kromel-alumel

Örnekleme aralığı: (Dara dahil) 1g

Duyarlık: 0,001 mg

Kütle ölçümü: ± 20 mg

2.4 Boyarmaddelerin Sulu Çözeltilerden Sepiyolit ve Organo-Sepiyolitler Üzerine Adsorpsiyonu

Tekstil endüstrisinde kullanılan metilen mavisi (Fluka, C.I. 52015), alizarin sarısı (Aldrich, C.I. 14025), remazol sarısı (Dystar), remazol kırmızısı (Dystar) gibi farklı karakterdeki boyarmaddelerin kullanımı tercih edilmiş, bu maddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için adsorplayıcı olarak sepiyolit ve organo-sepiyolitler kullanılmıştır.

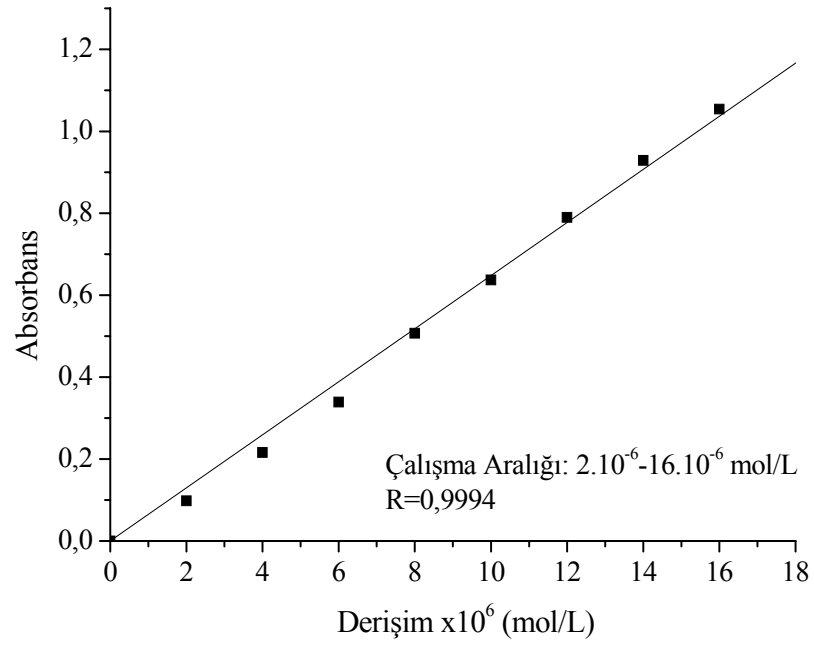
2.4.1 Boyarmaddelerin Çalışma Eğrilerinin Belirlenmesi

Farklı derişimlerde hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin, bu derişimlerdeki absorbands değerleri, her boyarmadde için farklı dalga boylarında ölçülmüştür.

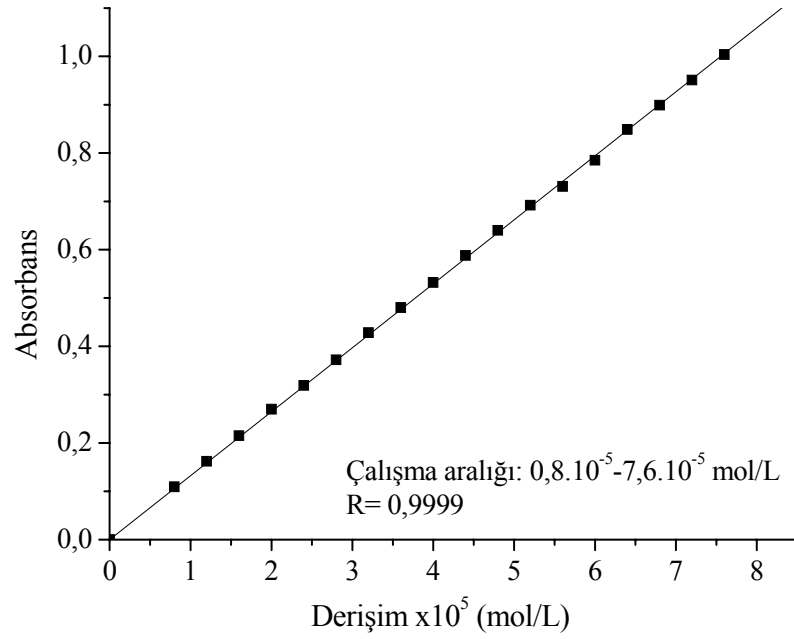
Çizelge 2.5 Boyarmaddelerin λ_{\max} değerleri

Boyarmadde	Metilen Mavisi Katyonic (Bazik)	Alizarin Sarısı Anyonik (Asidik)	Remazol Sarısı Anyonik (Reaktif)	Remazol Kırmızısı Anyonik (Reaktif)
λ_{\max} (nm)	665	353	416,5	518

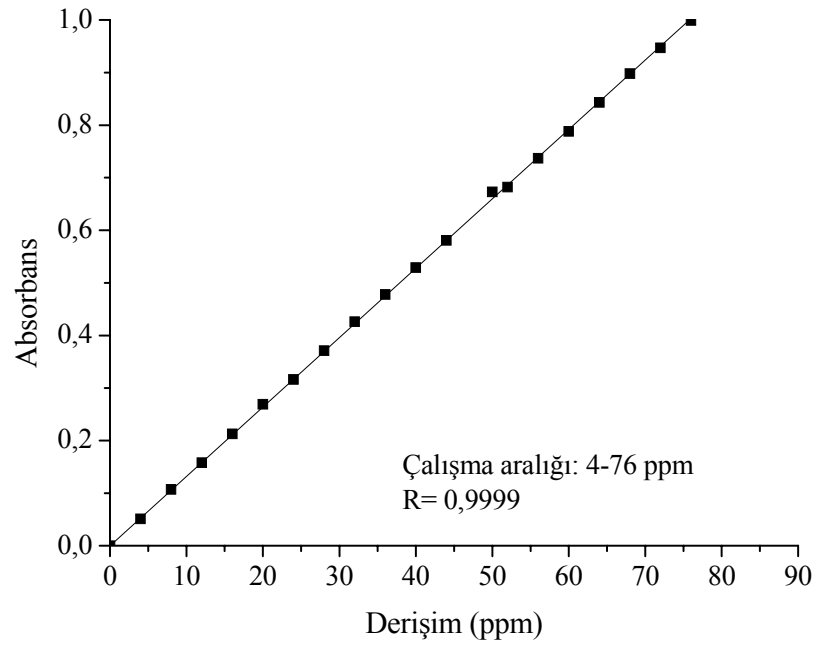
Derişime karşı absorbands değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen çalışma eğrileri, tüm boyarmaddeler için sırasıyla aşağıda verilmiştir.



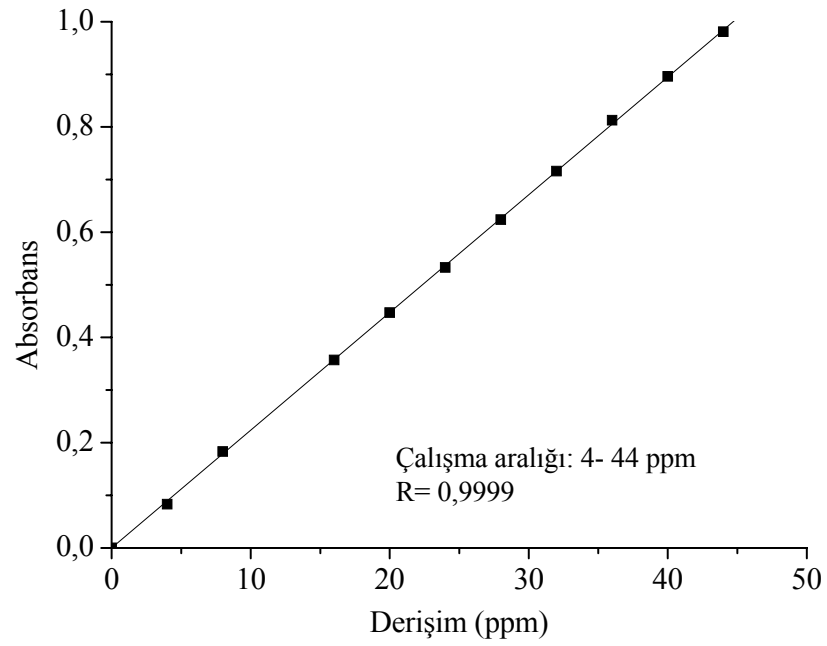
Şekil 2.1 Metilen mavisinin çalışma eğrisi.



Şekil 2.2 Alizarin sarısının çalışma eğrisi.

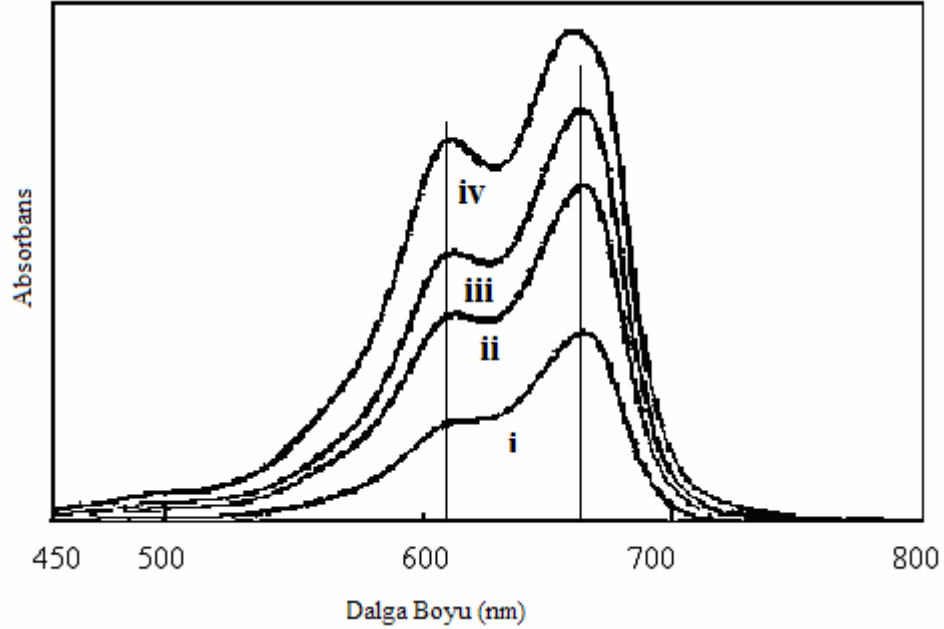


Şekil 2.3 Remazol sarısının çalışma eğrisi.



Şekil 2.4 Remazol kırmızısının çalışma eğrisi.

Metakromatik bir boyarmadde olan metilen mavisinin spektral özelliklerinin derişimle değişimi incelendiğinde, çalışılan derişim aralığında metakromatik etki göstermediği için bu olayın adsorpsiyon üzerinde bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.



şekil 2.5 Metilen mavisinin spektral özelliklerinin derişimle değişimi (i→iv; $4 \cdot 10^{-3}$ - $16 \cdot 10^{-3}$ mmolL⁻¹).

2.4.2 Boyarmaddelerin Sepiyolit ve Organo-Sepiyolitler zerine Adsorpsiyonu

70 mesh tanecik boyutundaki sepiyolit ve organo-sepiyolit [nonilamonyum sepiyolit (NS) ve dodesilamonyum sepiyolit (DS)] rnekleri 2 saat boyunca 110°C’de kurutulmuştur. 0,1 g sepiyolit ve organo-sepiyolit örneklerinin, belirli başlangıç derişimlerine sahip boyarmadde zelteleri ile 25 °C’de ve 24 saat boyunca etkileşmeleri sağlanmıştır. 4000 rpm’de 10 dakika süreyle gerçekleştirilen santrifüj işleminin ardından, berrak kısımdaki boyarmadde denge derişimleri, UV spektrofotometrik olarak SHIMADZU UV-1601 model UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak saptanmıştır. Başlangıç derişimleri ile denge derişimleri arasındaki fark ise adsorplanan miktar olarak belirlenmiştir.

2.4.3 Boyarmadde Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Bu deneylerde adsorplayıcı olarak, sepiyolit örnekleri kullanılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu için $4,2 \cdot 10^{-4}$ M, alizarin sarısı adsorpsiyonu için $6 \cdot 10^{-5}$ M, remazol sarısı adsorpsiyonu için 61,54 ppm ve remazol kırmızısı adsorpsiyonu için 42,8 ppm başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden belli hacimlerde alınarak, başlangıç pH değerleri metilen mavisi adsorpsiyonu için 4,8-10,1; alizarin sarısı adsorpsiyonu için 3,5-11,7; remazol sarısı adsorpsiyonu için 2,4-10,4, remazol kırmızısı adsorpsiyonu için 4,2-11,7 aralığında olacak şekilde NaOH (Fluka, 71692) ve HCl (Riedel-de Haën, 07102) ile ayarlanmıştır. pH değerleri, WTW Inolab marka pH-metre ile ölçülmüştür.

2 saat boyunca 110°C 'de kurutulmuş olan 0,1 g sepiyolit örnekleri, değişik pH'larda hazırlanan çözeltilerin 25 mL'si ile, 25°C 'de 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında, çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenip, berrak kısmın tekrar pH'ı ölçülerek, denge pH değerleri belirlenmiştir. Denge sonrası boyarmadde derişimleri ve adsorplanan boyarmadde miktarlarının bulunmasında, adsorpsiyon deneylerinde anlatılan yol izlenmiştir.

2.4.4 Boyarmadde Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Bu deneylerde adsorplayıcı olarak, 2 saat boyunca 110°C 'de kurutulmuş olan sepiyolit örnekleri kullanılmıştır. Sıcaklığın sepiyolit üzerindeki boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi; metilen mavisi için 15°C , 25°C ve 35°C , alizarin sarısı için 25°C , 37°C ve 50°C , remazol sarısı için 25°C , 40°C ve 85°C , remazol kırmızısı için 25°C , 45°C ve 60°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. 0,1 g sepiyolit örnekleri, belirli başlangıç derişimlerine sahip boyarmadde çözeltileri ile her 3 sıcaklıkta da 24 saat süreyle çalkalanmıştır. 4000 rpm'de 10 dakika süreyle gerçekleştirilen santrifüj işleminin ardından, berrak kısımdaki boyarmadde denge derişimleri ve adsorplanan boyarmadde miktarlarının bulunmasında, bundan önceki adsorpsiyon deneylerinde anlatılan yol izlenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak her 3 sıcaklık için de adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Ayrıca bu veriler termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

2.4.5 Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

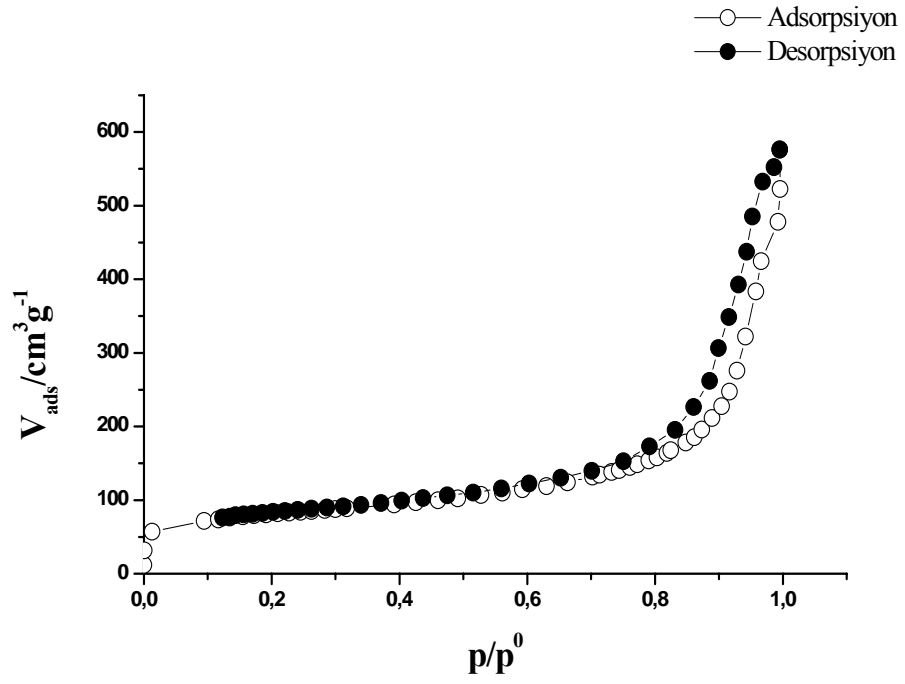
Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için, denge sabitinin sıcaklıkla değişimini veren (2.1)'deki van't Hoff denkleminden yararlanılarak (Krishna ve Bhattacharyya, 2002);

$$\log K_d = -\frac{\Delta G^0}{2,303RT} = \frac{\Delta S^0}{2,303R} - \frac{\Delta H^0}{2,303RT} \quad (2.1)$$

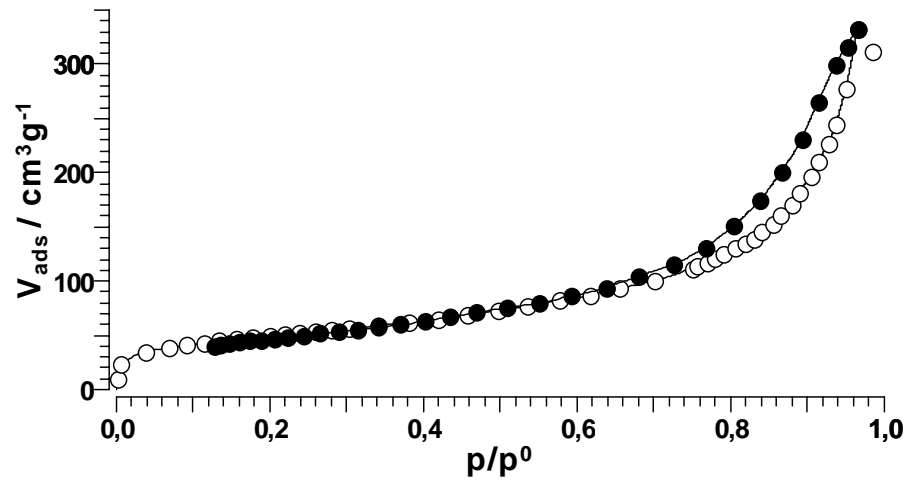
1/T değerlerine karşı log K_d (log C_s/C_e) değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğruların eğiminden ΔH⁰, adsorpsiyon entalpisi, kayma değerlerinden ise ΔS⁰, adsorpsiyon entropisi, ΔG⁰ = ΔH⁰ - T.ΔS⁰ eşitliğinden ise ΔG⁰, adsorpsiyon gibbs serbest enerjisi bulunmuştur. Metilen mavisinin, alizarin sarısının, remazol sarısının ve remazol kırmızısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin ΔH⁰, ΔS⁰ ve ΔG⁰ değerleri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ SONUÇLAR

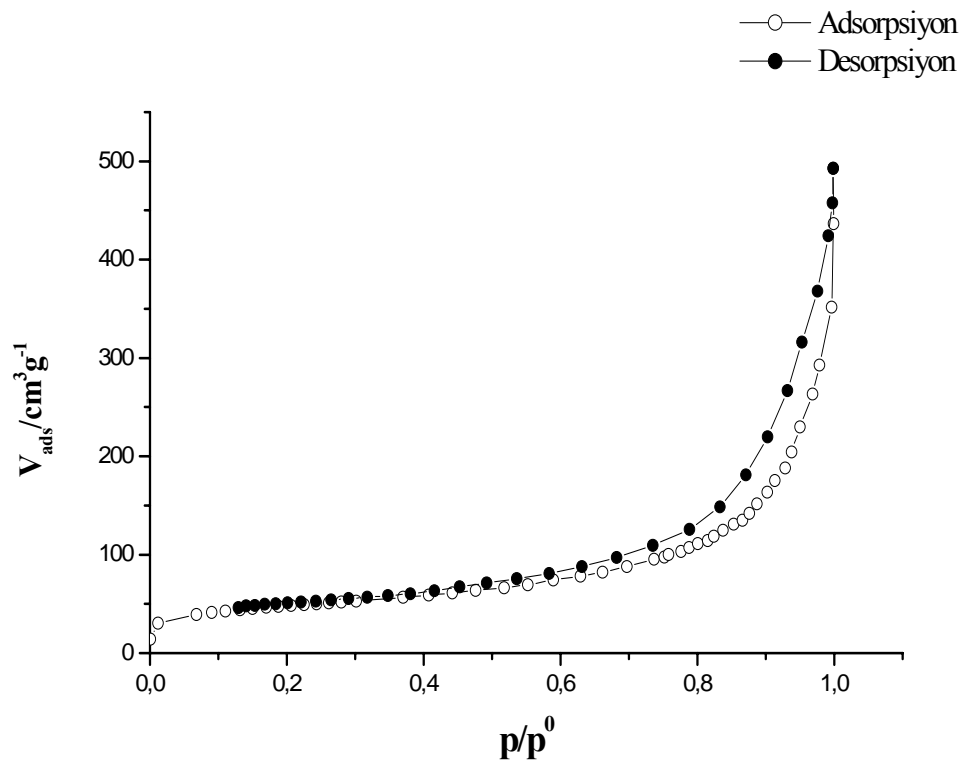
3.1 N₂ Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyut Dağılımları



Şekil 3.1 N₂ gazının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 3.2 N₂ gazının DS üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 3.3 N₂ gazının NS üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Çizelge 3.1 Sepiyolitin gözenek boyut dağılımı

Gözenek Boyut Aralığı		V	V%	A	A%
nm	nm	cm ³ /g	%	m ² /g	%
0	3	0,0013	0,15	1,788	0,98
3	6	0,0329	3,93	30,361	16,58
6	10	0,0616	7,35	29,959	16,36
10	20	0,2347	28,03	62,168	33,94
20	100	0,4559	54,45	57,770	31,54
100	400	0,0494	5,89	1,089	0,60
400	600	0,0016	0,20	0,016	0,01
600	2000	0,0000	0,00	0,000	0,00

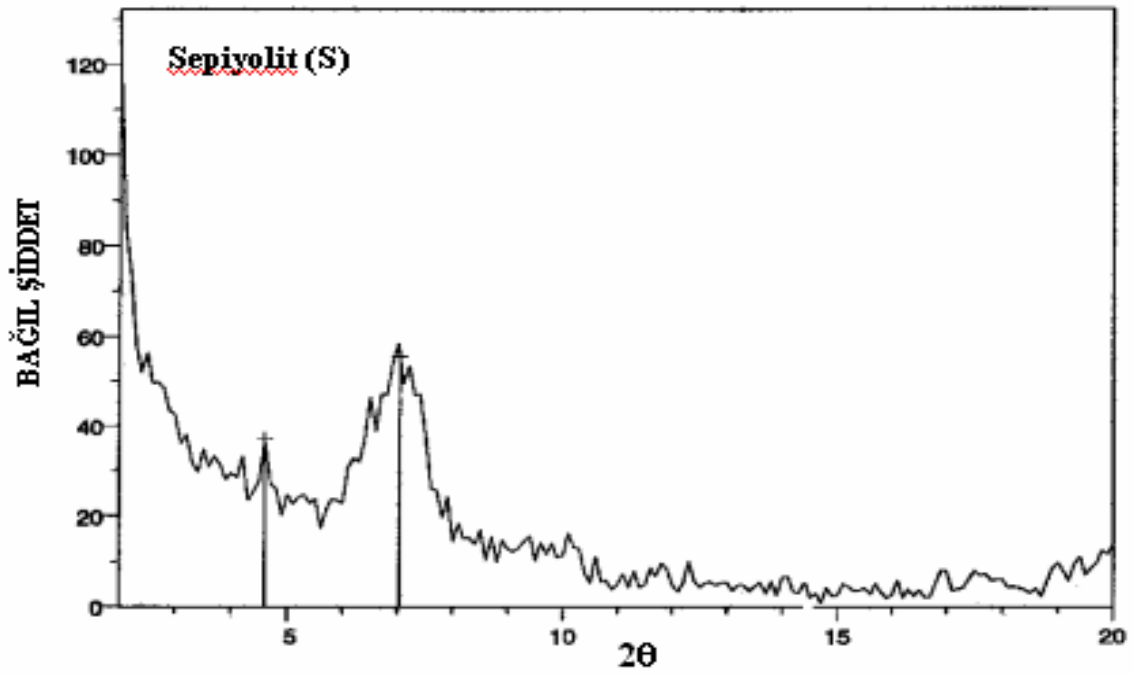
Çizelge 3.2 Dodesilamonyum sepiyolitin gözenek boyut dağılımı

Gözenek Boyut Aralığı		V	V%	A	A%
nm	nm	cm ³ /g	%	m ² /g	%
0	3	0,0075	1,45	11,538	6,24
3	6	0,0545	10,55	50,436	27,27
6	10	0,0853	16,52	43,188	23,35
10	20	0,1920	37,16	54,512	29,47
20	100	0,1774	34,33	25,284	13,67
100	400	0,0000	0,00	0,000	0,00
400	600	0,0000	0,00	0,000	0,00
600	2000	0,0000	0,00	0,000	0,00

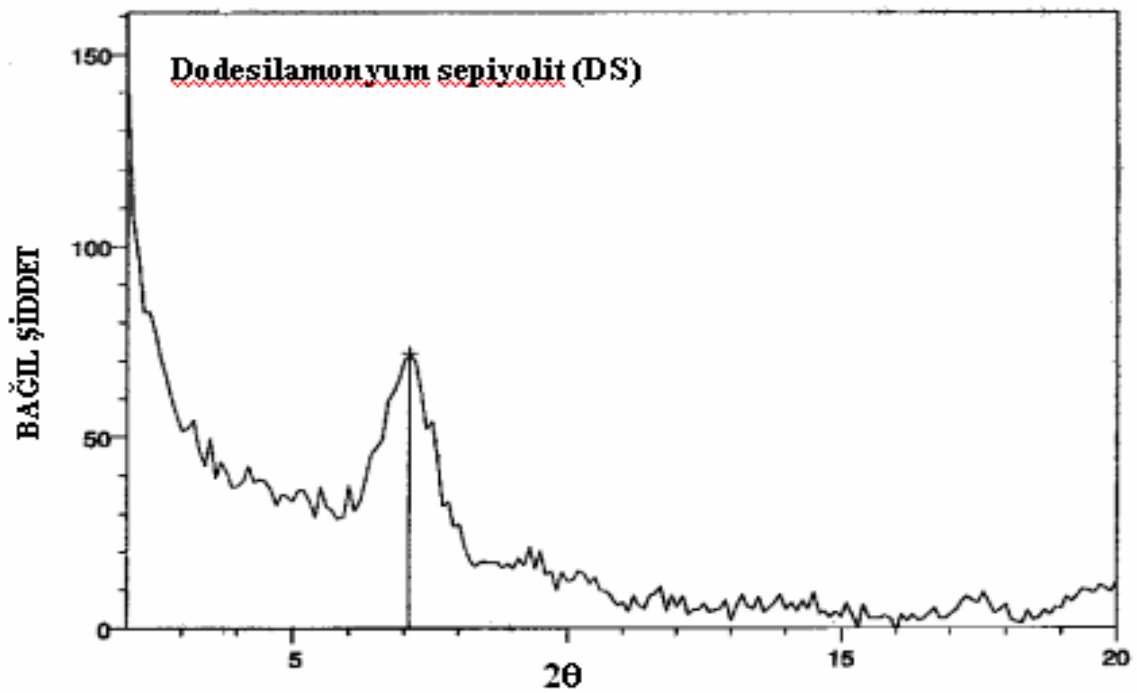
Çizelge 3.3 Nonilamonyum sepiyolitin gözenek boyut dağılımı

Gözenek Boyut Aralığı		V	V%	A	A%
nm	nm	cm ³ /g	%	m ² /g	%
0	2	0,0000	0,00	0,000	0,00
2	10	0,0989	13,25	67,322	44,61
10	25	0,2217	29,69	56,192	37,24
25	2000	0,4261	57,07	27,400	18,16

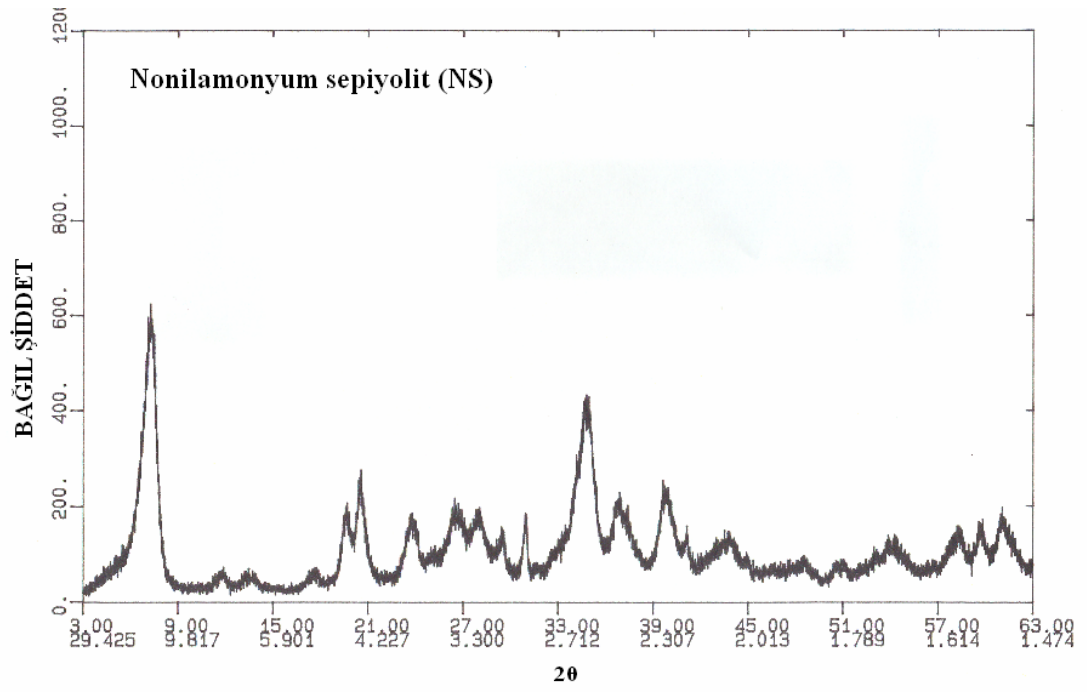
3.2 X-Işını Toz Kırınımı Analiz Sonuçları



Şekil 3.4 Sepiyolitın X-ışını toz kırınımı deseni.



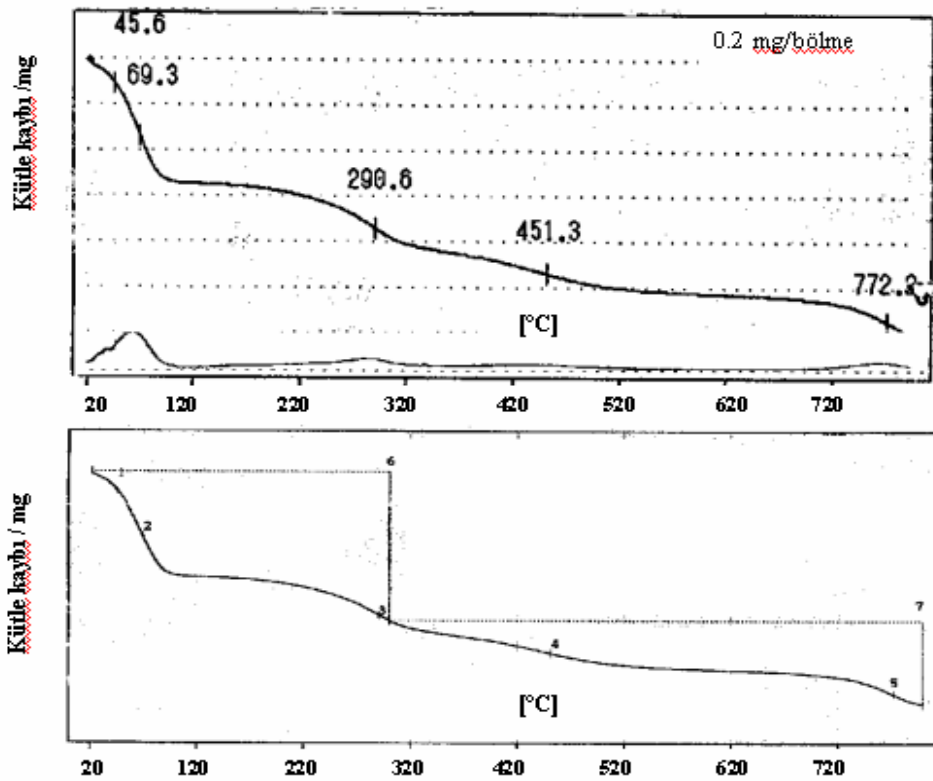
Şekil 3.5 Dodesilamonyum sepiyolitın X-ışını toz kırınımı deseni.



Şekil 3.6 Nonilamonyum sepiyolit (NS) X-ışını toz kırınımı deseni.

3.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

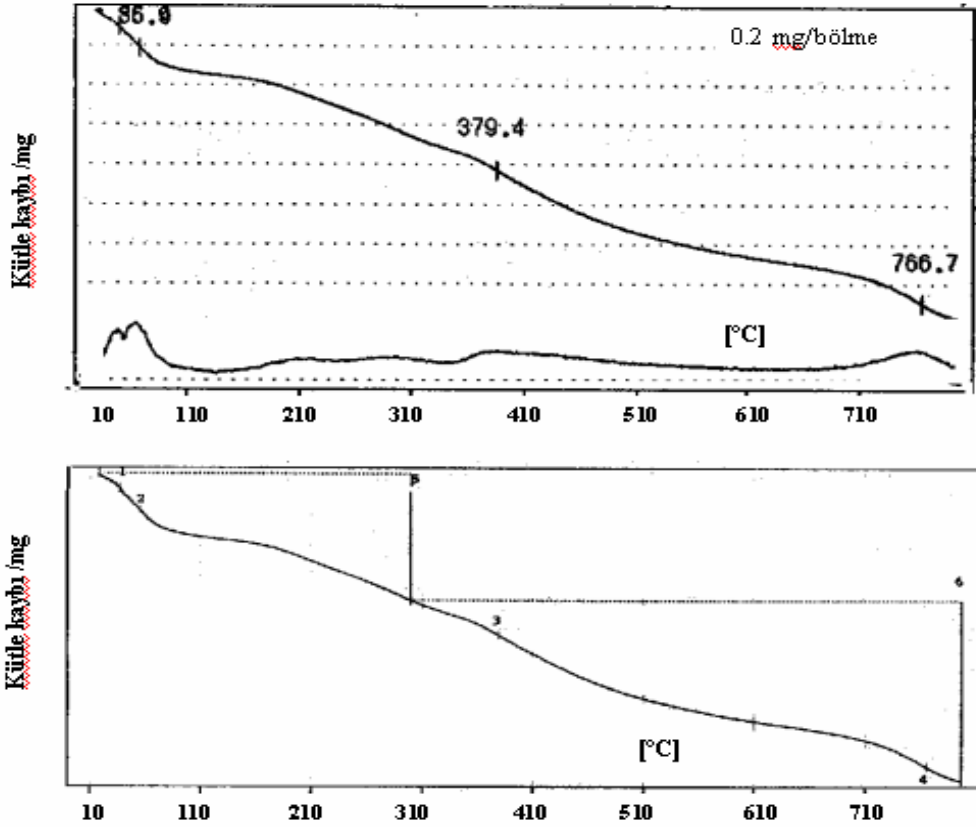
Örnek	: Sepiyolit
Koşullar	: 10°C/dk, N ₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
Örnek miktarı	: 8.19 mg
Modül Tipi	: TG
Örnekleme zaman aralığı	: 1s
Sıcaklık programı	: 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



Şekil 3.7 Sepiyolitin TGA sonuçları.

[SICAKLIK]	SICAKLIK (°C)		Kütle (mg)
1	45.6		-0.1006
2	69.3		-0.3262
3	298.6		-0.7355
4	451.3		-0.9311
5	772.2		-1.1414
[KÜTLE]	T _i (°C)	T _s (°C)	Kütle Değişimi (%)
6	22	300	-9.317
7	300	799.5	-5.261

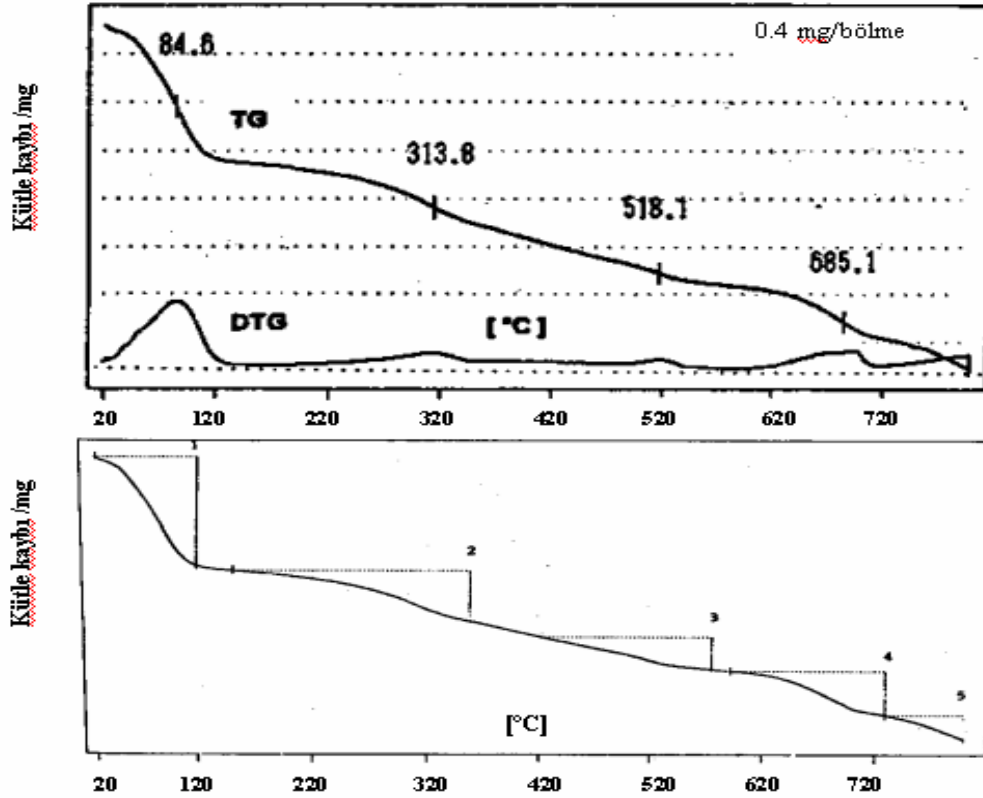
Örnek : DS
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 9.62 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



Şekil 3.8 Dodesilamonyum sepiyolit TGA sonuçları.

[SICAKLIK]	SICAKLIK (°C)		Kütle (mg)
1	36.4		-0.0758
2	55.9		-0.1858
3	379.4		-0.8043
4	766.7		-0.8043
[KÜTLE]	T _i (°C)	T _s (°C)	Kütle Değişimi (%)
5	17.7	299.9	-6.522
6	299.9	800	-9.498

Örnek : NS
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 16.10 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 15 °C /dk ısıtma hızıyla 15 °C'den 800°C'ye kadar



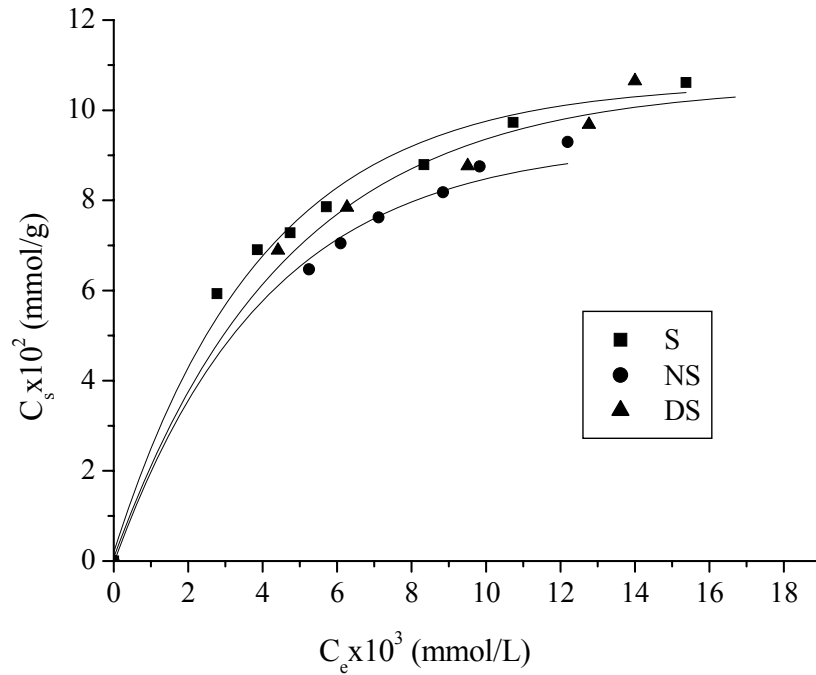
Şekil 3.9 Nonilamonyum sepiyolit TGA sonuçları.

[KÜTLE]	T _i (°C)	T _s (°C)	Kütle Değişimi (%)
1	21.7	116.6	-6.76
2	149.0	357.0	-3.22
3	423.0	575.0	-2.06
4	592.2	729.0	-2.79
5	729.0	800.0	-1.52

3.4 Adsorpsiyon İzotermleri Sonuçları

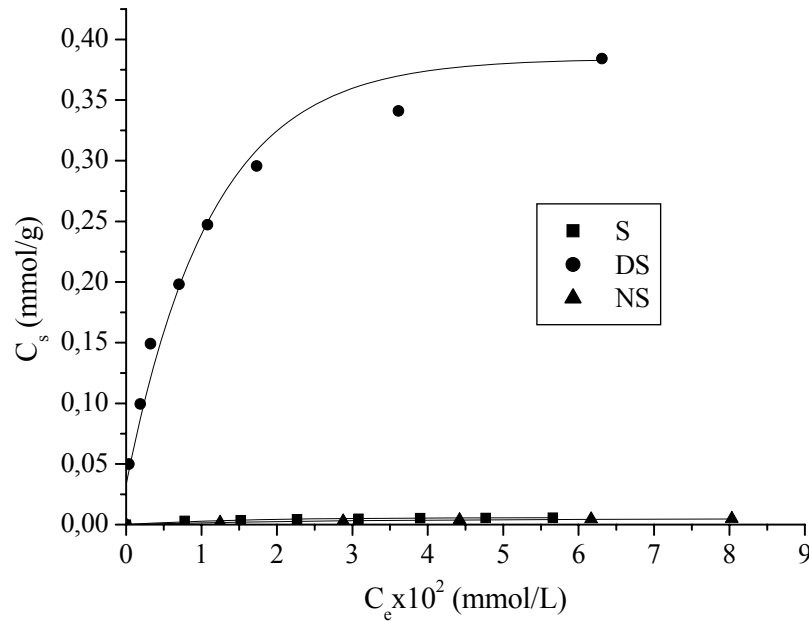
3.4.1 Sepiyolit ve Organo-Sepiyolitlerin Adsorpsiyon İzotermleri

Boyarmaddelerin sulu çözeltiden sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerine adsorpsiyonu için çizilen adsorpsiyon izotermleri, denge derişimine (C_e , mmol/L) karşı, adsorplanan boyarmadde miktarının (C_s , mmol/g) grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Şekil 3.10'da sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermleri gösterilmektedir. Eğrilerin başlangıç kısımlarının eğimleri ve izotermlerin biçimlerine bakıldığında, izotermler Giles sınıflandırmasına göre, genel olarak L tipine uymaktadır. S, DS ve NS izotermlerinin L tipine uyması; S, DS ve NS'in metilen mavisine karşı ilgisinin orta düzeyde olduğunu ayrıca, su ile metilen mavisi molekülleri arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığını gösterir. Genellikle L tipi izotermlerin kimyasal adsorpsiyonu yansıttığı belirtilebilir.

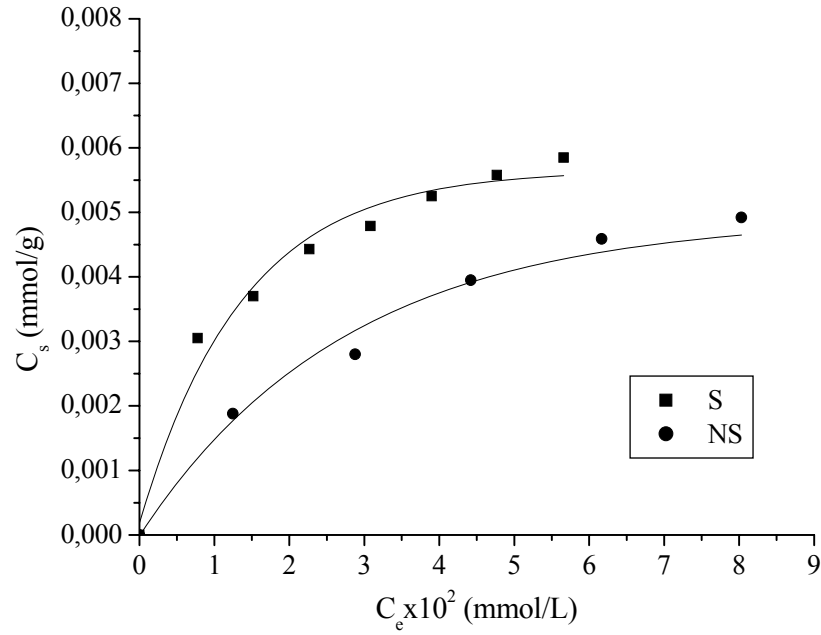


Şekil 3.10 Sulu çözeltideki metilen mavisinin S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon izotermleri.

Şekil 3.11’de sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin sulu çözeltiden alizarin sarısı adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Ancak, alizarin sarısının sepiyolit ve nonilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun, dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyona nazaran çok daha zayıf gerçekleşmesi sebebiyle, bu adsorpsiyon izotermi belirgin bir şekilde görülememektedir. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de alizarin sarısının sepiyolit ve dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon izotermilerinin Giles sınıflandırmasına göre H tipine, nonilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon izotermi L tipine uyduğu görülmektedir. Dodesilamonyum sepiyolit ile alizarin sarısı arasındaki ilgi, sepiyolit ile alizarin sarısı arasındaki ilgiden çok daha kuvvetli olup, kemisorpsiyon vardır. L tipi izoterm nonilamonyum sepiyolit alizarin sarısına karşı ilgisinin orta düzeyde olduğunu ayrıca, su ile alizarin sarısı molekülleri arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığını gösterir.

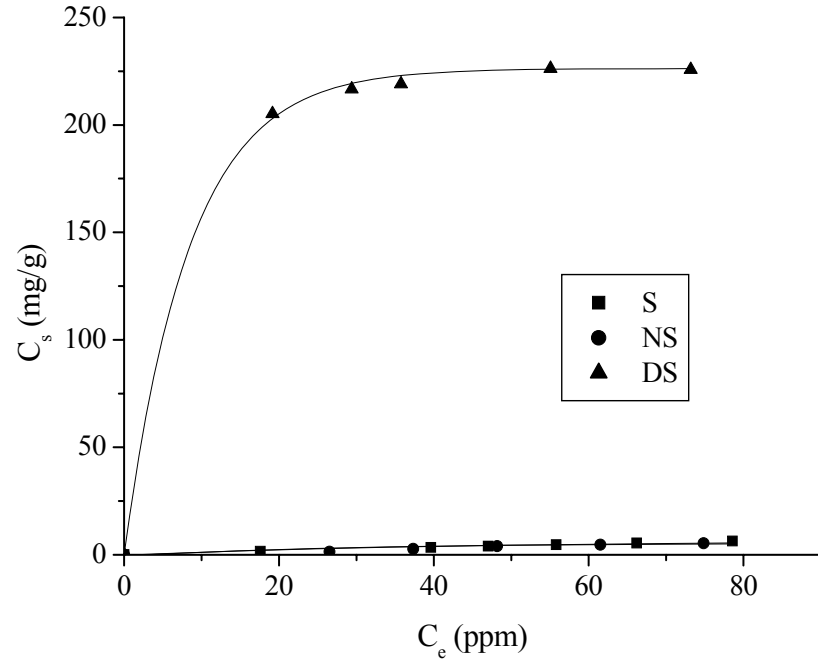


Şekil 3.11 Sulu çözeltideki alizarin sarısının S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon izotermi.

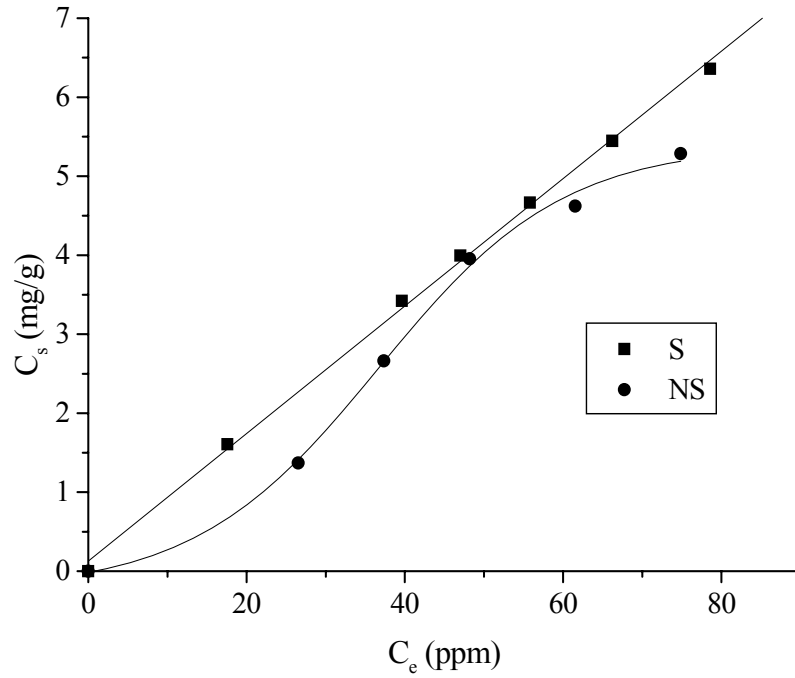


Şekil 3.12 Sulu çözeltideki alizarin sarısının S ve NS üzerindeki adsorpsiyon izotermi.

Şekil 3.13'te sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin sulu çözeltiden remazol sarısı adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Remazol sarısının sepiyolit ve nonilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun, dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyona nazaran çok daha zayıf gerçekleşmesi sebebiyle, bu adsorpsiyon izotermi belirgin bir şekilde görülememektedir. Şekil 3.13 ve Şekil 3.14 incelendiğinde remazol sarısının dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon izotermi Giles sınıflandırmasına göre L tipine, sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon izotermi C tipine, nonilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon izotermi ise S tipine uyduğu görülmektedir. Dodesilamonyum sepiyolit izotermi L tipine uyması, DS'nin remazol sarısına karşı orta düzeyde bir ilgisi olduğunu ayrıca, su molekülleri ile remazol sarısı molekülleri arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığını gösterir. Nonilamonyum sepiyolit üzerine remazol sarısı adsorpsiyonunda su moleküllerinin kuvvetli bir şekilde adsorplandığı, yani negatif adsorpsiyonun gerçekleştiği söylenebilir. Remazol sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunda ise remazol sarısının, su ile sepiyolit arasındaki dağılımı sabittir.

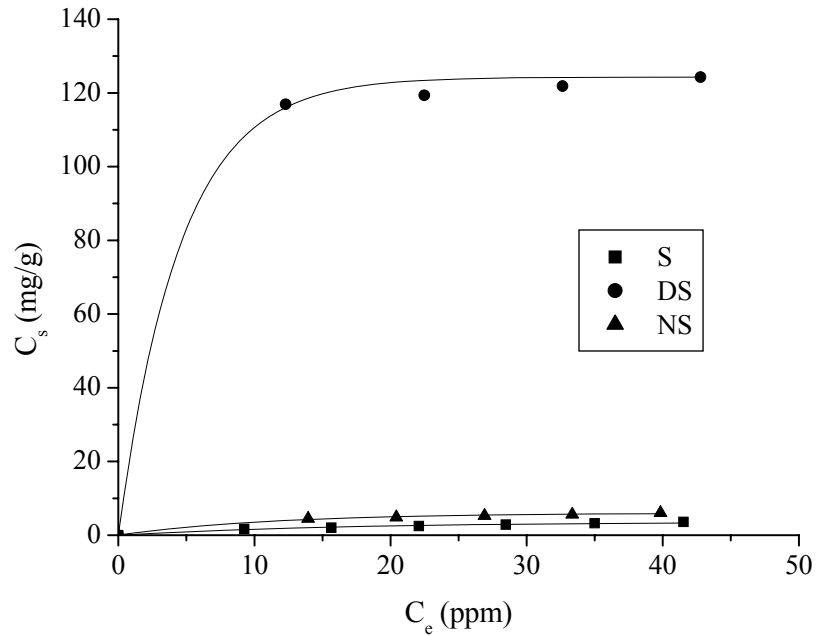


Şekil 3.13 Sulu çözeltideki remazol sarısının S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon izotermini.

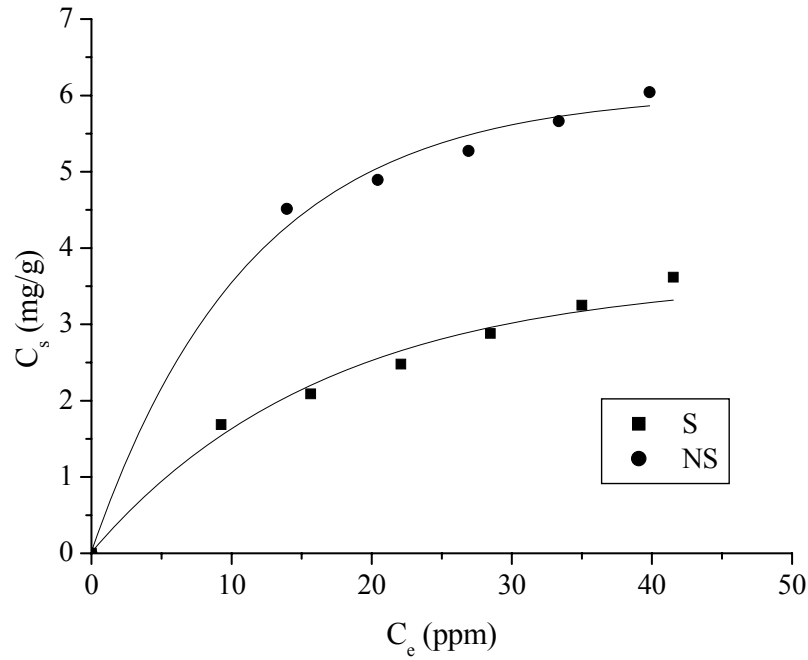


Şekil 3.14 Sulu çözeltideki remazol sarısının S ve NS üzerindeki adsorpsiyon izotermini.

Şekil 3.15'te sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin sulu çözeltiden remazol kırmızısı adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Remazol kırmızısının sepiyolit ve nonilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun, dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyona nazaran çok daha zayıf gerçekleşmesi sebebiyle, bu adsorpsiyon izotermi belirgin bir şekilde görülememektedir. Şekil 3.15 ve Şekil 3.16 incelendiğinde remazol kırmızısının tüm sepiyolit örnekleri üzerindeki adsorpsiyon izotermilerinin Giles sınıflandırmasına göre L tipine uyduğu, bu örneklerin remazol kırmızısına karşı orta düzeyde ilgileri olduğunu ayrıca, su molekülleri ile remazol kırmızısı molekülleri arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığını gösterir.



Şekil 3.15 Sulu çözeltideki remazol kırmızısının S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



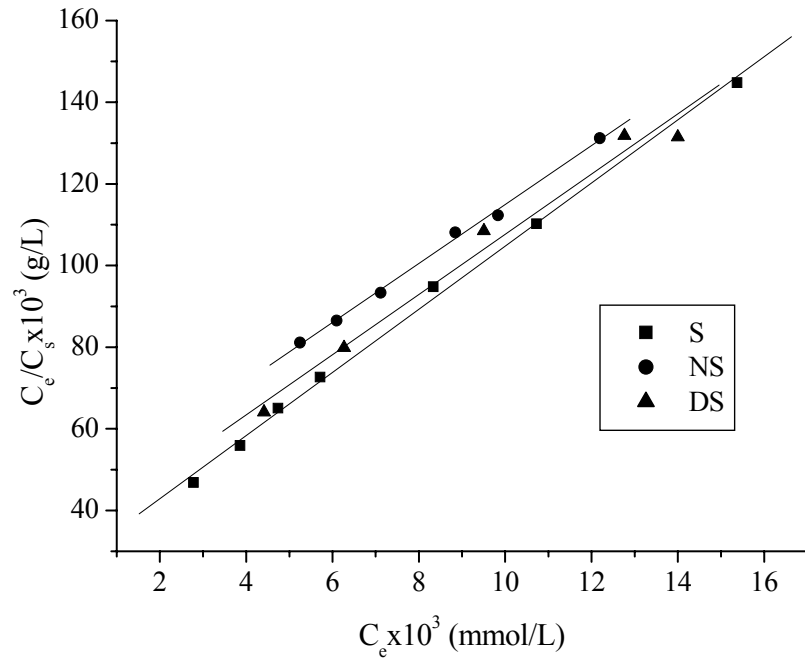
Şekil 3.16 Sulu çözeltideki remazol kırmızısının S ve NS üzerindeki adsorpsiyon izotermleri.

Sepiyolit minerallerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirleyebilmek için adsorpsiyon verileri, aşağıda lineerleştirilmiş haliyle verilmiş olan Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygunlukları açısından değerlendirilmiştir.

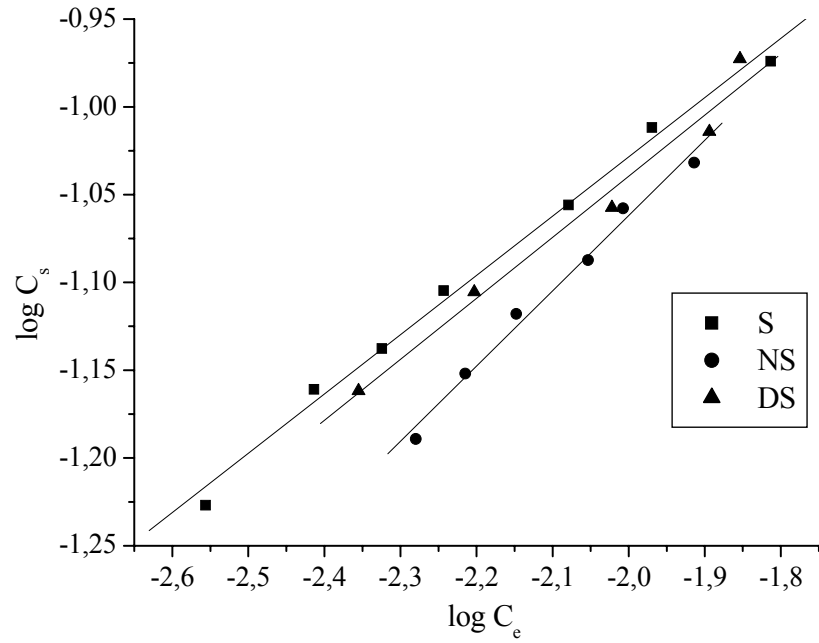
$$C_e / C_s = 1 / (C_m L) + C_e / C_m \quad ; \quad \log C_s = \log K_f + n_f \log C_e$$

Burada, C_s ve C_e sırasıyla, çözünenin adsorplanan miktarını (mmol/g) ve denge derişimini (mmol/L); C_m, L, K_f ve n_f ise adsorplanan-adsorplayıcı sistemine özgü karakteristik parametreleri göstermektedir. C_m değeri tek tabaka kapasitesini (mmol/g), L ise adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabiti temsil etmektedir. K_f ve n_f ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetinin ölçütü olarak bilinir.

Şekil 3.17'de metilen mavisinin sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanmasına ilişkin izotermler, Şekil 3.18'de ise bu adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanmasına ilişkin izotermler verilmiştir.

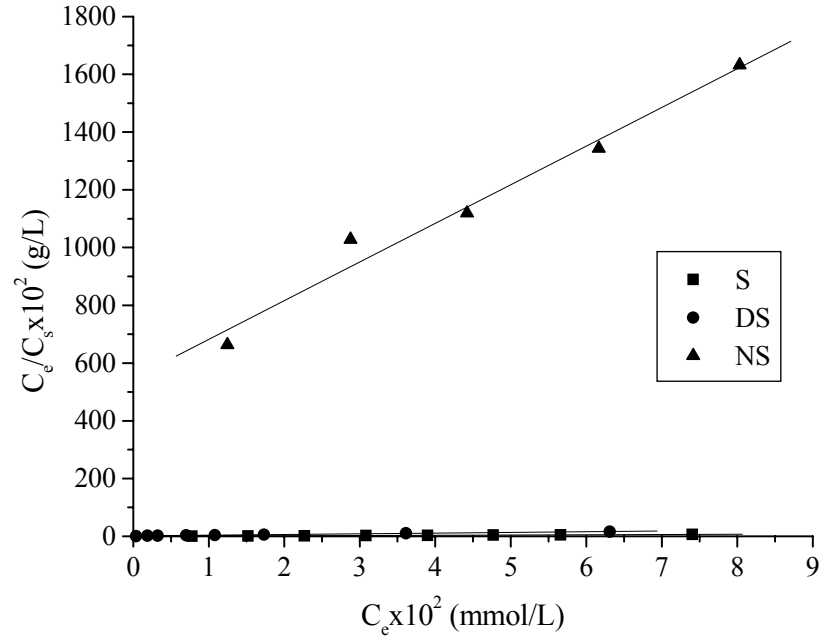


Şekil 3.17 Metilen mavisinin S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanması.

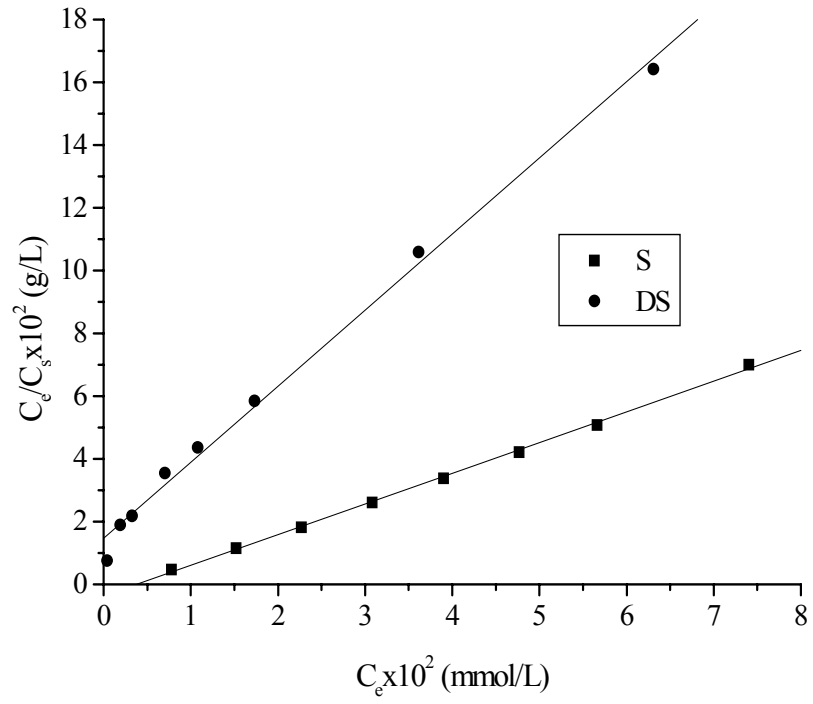


Şekil 3.18 Metilen mavisinin S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanması.

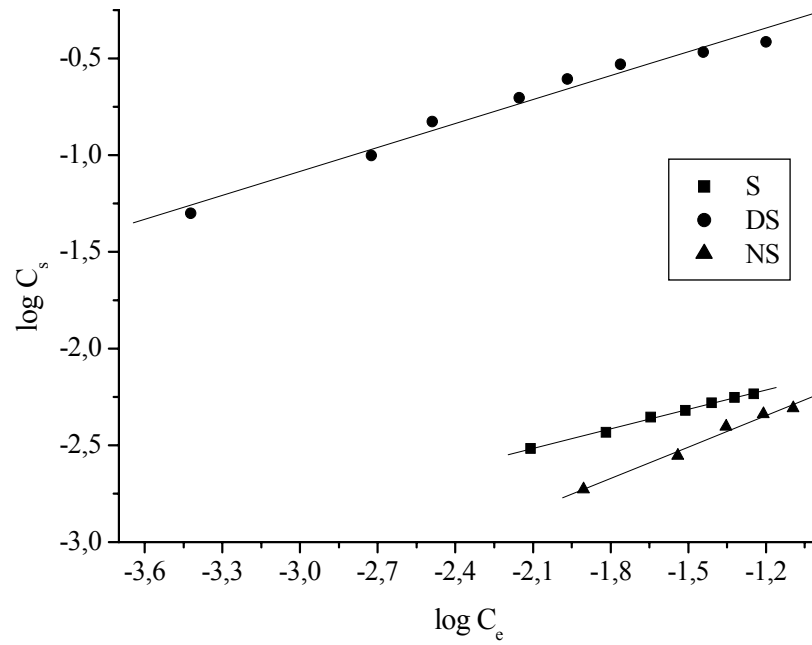
Şekil 3.19 ve Şekil 3.20’de alizarin sarısının sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanmasına ilişkin izotermeler, Şekil 3.21’de ise bu adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanmasına ilişkin izotermeler verilmiştir.



Şekil 3.19 Alizarin sarısının S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanması.

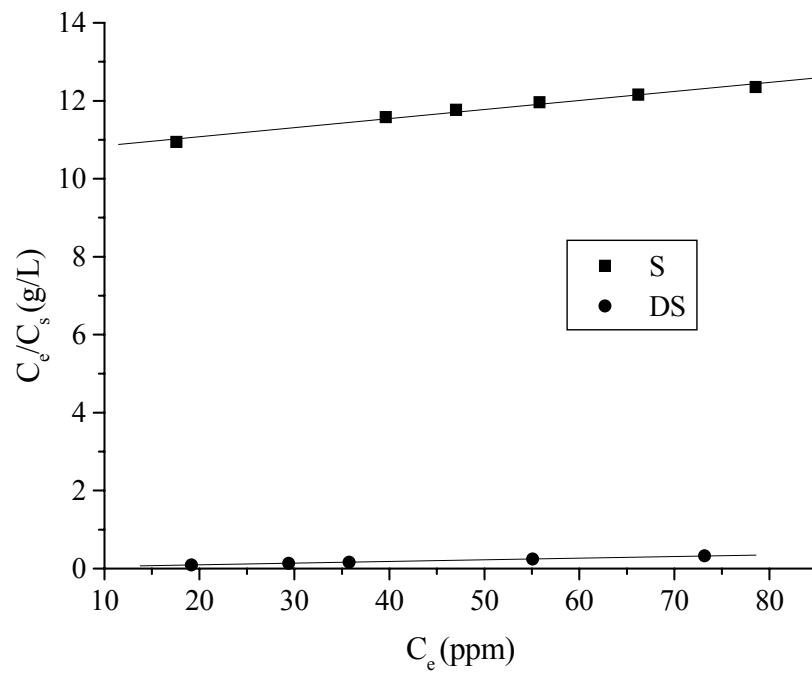


Şekil 3.20 Alizarin sarısının S ve DS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanması.

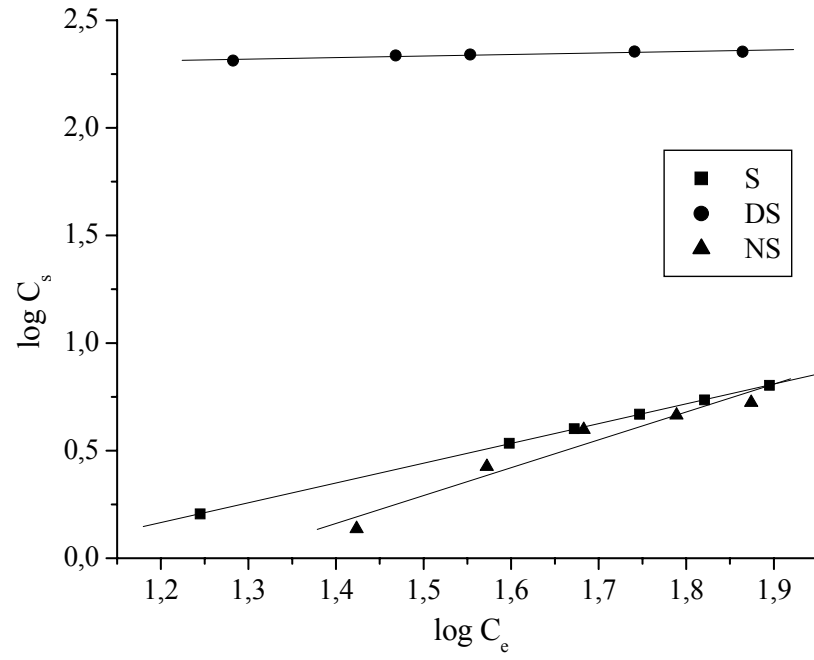


Şekil 3.21 Alizarin sarısının S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanması.

Şekil 3.22’de remazol sarısının sepiyolit ve dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanmasına ilişkin izoterm verileri verilmiştir. Remazol sarısının nonilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin veriler ise Langmuir eşitliğine uymamaktadır. Şekil 3.23’te ise bu adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanmasına ilişkin izoterm verileri verilmiştir.

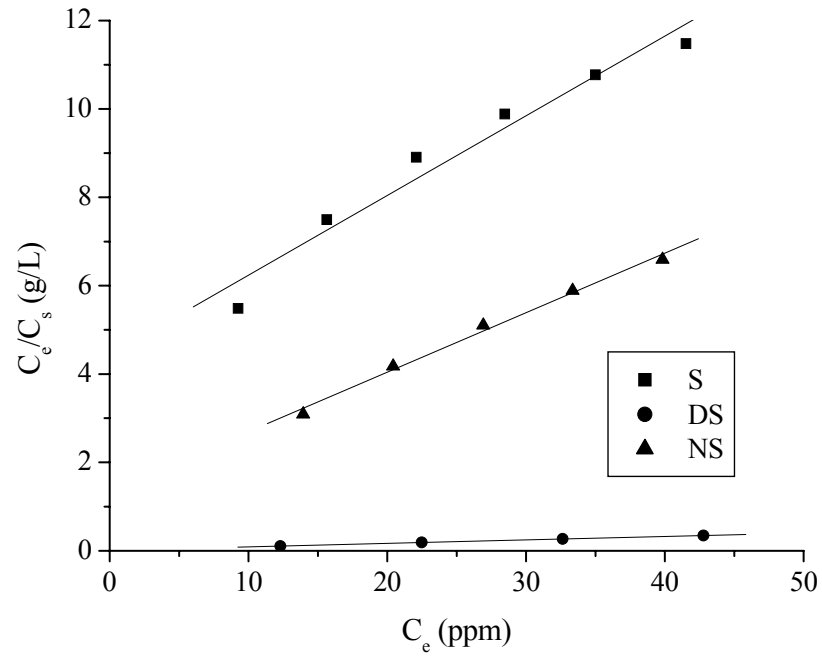


Şekil 3.22 Remazol sarısının S ve DS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanması.

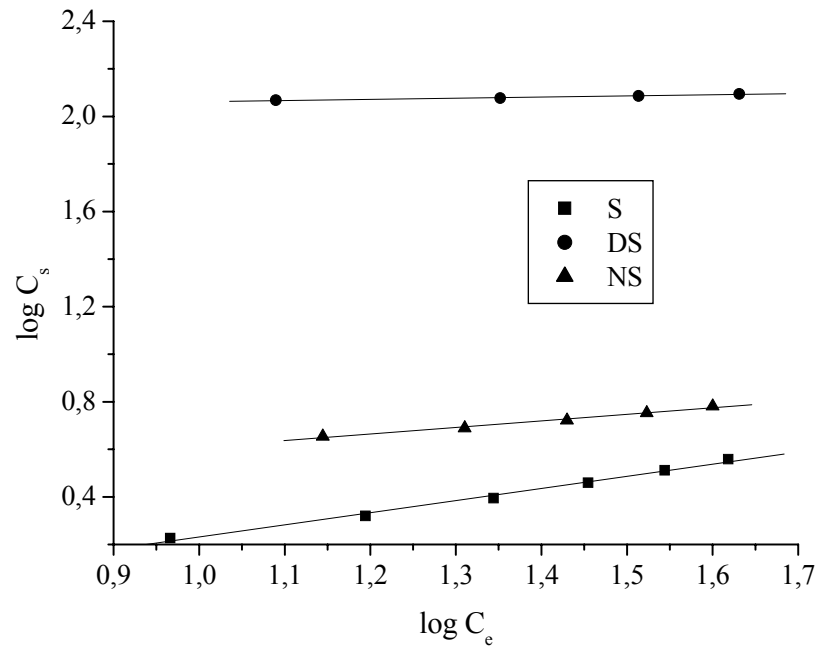


Şekil 3.23 Remazol sarısının S, DS ve NS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanması.

Şekil 3.24'te remazol kırmızısının sepiyolit, nonilamonyum sepiyolit ve dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanmasına ilişkin izoterm, Şekil 3.25'te ise bu adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanmasına ilişkin izoterm verilmiştir.



Şekil 3.24 Remazol kırmızısının S, NS ve DS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir eşitliğine uygulanması.



Şekil 3.25 Remazol kırmızısının S, NS ve DS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Freundlich eşitliğine uygulanması.

Langmuir denkleminde C_e değerlerine karşı, C_e/C_s değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden C_m ve L değerleri, Freundlich denkleminde ise, $\log C_e$ değerlerine karşı, $\log C_s$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden de n_f ve K_f değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıda verilen Çizelgede yer almaktadır.

Çizelge 3.4 Metilen mavisinin S, NS ve DS üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich parametreleri

Örnek	Langmuir			Freundlich		
	R	C_m mmol/g	L L/mmol	R	K_f L/g	n_f
S	0,99866	0,1293	282,3	0,99662	0,4434	0,3377
NS	0,99845	0,1384	169,3	0,99373	0,6245	0,4287
DS	0,99016	0,1357	217,1	0,98829	0,4528	0,3477

Metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin veriler, Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygunluğu açısından değerlendirildiğinde, hem Langmuir hem de Freundlich denklemlerine uyduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.4'teki C_m değerlerinin $S < DS < NS$ şeklinde artmakta olduğu, adsorplananı adsorplayıcı yüzeyine taşıyan bağ kuvvetleri ile ilgili bir sabit olan L değerlerinin ise S, DS, NS sırasında azalmakta olduğu görülmektedir.

Freundlich parametresi olan n_f değerleri, Giles sınıflandırmasıyla ilgili olup, $n_f > 1$ durumu izotermin S, $n_f = 1$ durumu izotermin C ve $n_f < 1$ durumu ise izotermin L tipine ait olduğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla S, DS ve NS üzerindeki metilen mavisini adsorpsiyonu için bulunan n_f değerleri bu örneklere ait izotermlerin L tipi olduğunu göstermektedir. Bu değerler daha önce verilen adsorpsiyon izoterm tipi ile uyum içindedir. Regresyon katsayıları tüm örnekler için 0,98829'dan daha yüksektir.

Örneklerin K_f değerleri 0,4434 - 0,6245 L/g arasında değişmekte olup, adsorpsiyon $NS > DS > S$ şeklinde azalmaktadır. Sepiyolitın nonilamonyum ve dodesilamonyum tuzlarıyla modifiye edilmesiyle metilen mavisi adsorpsiyonu için, doğal sepiyolite nazaran daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda NS'in, en etkili adsorplayıcı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Çizelge 3.5 Alizarin sarısının S, NS ve DS üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich parametreleri

Örnek	Langmuir			Freundlich		
	R	C_m mmol/g	L L/mmol	R	K_f L/g	n_f
S	0,9966	0,0070	79,73	0,9981	0,0155	0,3358
NS	0,9874	0,0075	24,40	0,9928	0,0202	0,5424
DS	0,9971	0,4121	166,24	0,9867	1,4157	0,4114

Alizarin sarısının adsorpsiyonuna ilişkin veriler, Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygunluğu açısından değerlendirildiğinde, hem Langmuir hem de Freundlich denklemlerine uyduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.5'teki C_m değerlerinin $S < NS < DS$ şeklinde artmakta olduğu, adsorplananı adsorplayıcı yüzeyine taşıyan bağ kuvvetleri ile ilgili bir sabit olan L değerlerinin ise DS, S ve NS sırasında azalmakta olduğu görülmektedir.

S, DS ve NS için bulunan n_f değerlerinin 1'den küçük olması, alizarin sarısının bu örnekler üzerinde kuvvetli bir şekilde adsorplandığını göstermektedir. Bu değerler daha önce verilen adsorpsiyon izoterm tipi ile uyum içindedir. Örneklerin K_f değerleri 0,0155 ile 1,4157 arasında değişmekte olup, adsorpsiyon $DS > NS > S$ şeklinde azalmaktadır. Alizarin sarısının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda DS'in, en etkili adsorplayıcı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Regresyon katsayıları tüm örnekler için 0,9867'den daha yüksektir.

Çizelge 3.6 Remazol sarısının S, NS ve DS üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich parametreleri

Örnek	Langmuir			Freundlich		
	R	C _m mg/g	L L/mg	R	K _f L/g	n _f
S	0,99115	43,215	0,0022	0,99997	0,1155	0,9194
NS	-	-	-	0,97222	0,0225	1,2935
DS	0,99989	234,742	0,3978	0,94958	168,31	0,0716

Remazol sarısının adsorpsiyonuna ilişkin veriler, Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygunluğu açısından değerlendirildiğinde, S ve DS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyduğu, NS üzerindeki adsorpsiyon verilerinin ise Langmuir denklemine uymadığı gözlenmiştir. Çizelge 3.6'daki C_m değerleri incelendiğinde, dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki remazol sarısı adsorpsiyonunun sepiyolite nazaran çok daha kuvvetli olduğu, L değerlerinin de S < DS şeklinde arttığı görülmektedir. S, DS ve NS için bulunan n_f değerleri incelendiğinde remazol sarısının dodesilamonyum sepiyolit üzerinde kuvvetli bir şekilde adsorplandığı, sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon izoterminin C tipine uyduğu, nonilamonyum sepiyolit üzerinde ise negatif adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Örneklerin K_f değerleri 0,0225 ile 168,31 L/g arasında değişmekte olup, NS < S < DS şeklinde artmaktadır. Remazol sarısının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda DS'in, en etkili adsorplayıcı olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.7 Remazol kırmızısının S, NS ve DS üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich parametreleri

Örnek	Langmuir			Freundlich		
	R	C _m mg/g	L L/mg	R	K _f	n _f
S	0,98008	5,5423	0,0407	0,9961	0,5260	0,5104
NS	0,99617	7,4223	0,1000	0,99347	2,1455	0,2772
DS	0,99983	127,551	0,756	0,98483	103,302	0,0481

Remazol kırmızısının adsorpsiyonuna ilişkin veriler, Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygunluğu açısından değerlendirildiğinde, hem Langmuir hem de Freundlich denklemlerine uyduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.7'deki C_m değerleri incelendiğinde, dodesilamonyum sepiyolit üzerindeki remazol kırmızısı adsorpsiyonunun sepiyolit ve nonilamonyum sepiyolite nazaran çok daha kuvvetli olduğu, L değerlerinin de $S < NS < DS$ şeklinde arttığı görülmektedir.

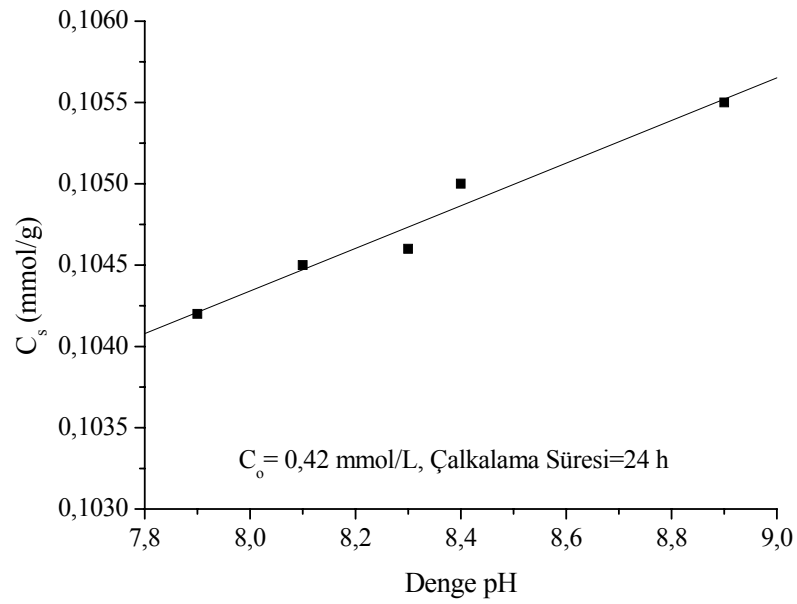
S, DS ve NS için bulunan n_f değerlerine göre remazol kırmızısı dodesilamonyum sepiyolit üzerinde kuvvetli bir şekilde adsorplanmakta, örneklerin K_f değerleri de $S < NS < DS$ şeklinde artmaktadır. Remazol kırmızısının sulu çözeltiden adsorpsiyonunda DS'in, en etkili adsorplayıcı olduğu görülmektedir.

3.4.2 Adsorpsiyon - pH İlişkisi

Başlangıç pH değerleri 4,8 - 10,1 aralığında olan metilen mavisi çözeltilerinin, 24 saat çalkalama işlemi sonunda pH değerleri 7,9 - 8,9 aralığında dengeye ulaşmıştır. Çizelge 3.8 ve Şekil 3.26 incelendiğinde pH değişiminin sepiyolit üzerinde adsorplanan metilen mavisi miktarını azda olsa artırdığı görülmektedir.

Çizelge 3.8 Metilen mavisinin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin başlangıç ve denge pH değerleri

Başlangıç pH	Denge pH	C_s (mmol/g)
4,8	7,9	0,1042
5,7	8,1	0,1045
8,5	8,3	0,1046
9,3	8,4	0,1050
10,1	8,9	0,1055

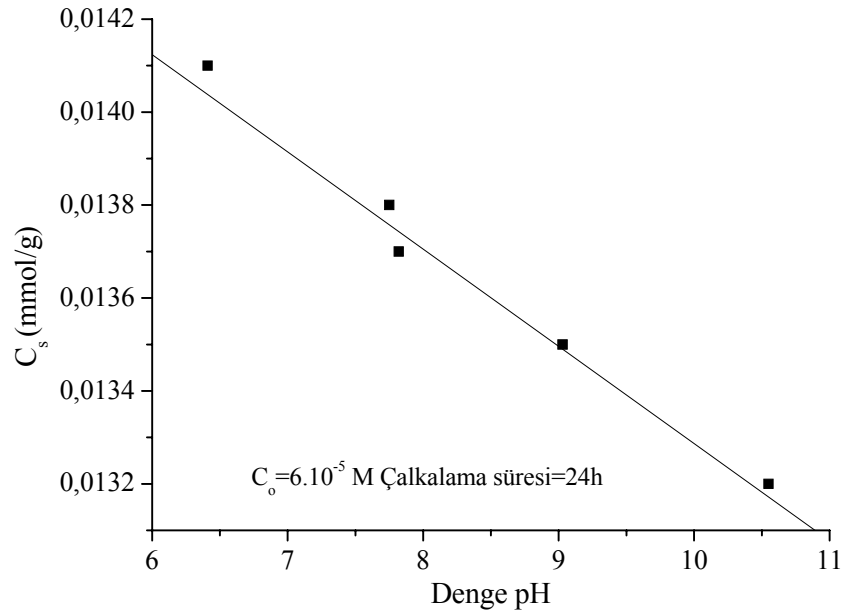


Şekil 3.26 Metilen mavisinin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna denge pH'nın etkisi.

Başlangıç pH değerleri 3,5-11,7 aralığında olan alizarin sarısı çözeltilerinin, 24 saat çalkalama işlemi sonunda pH değerleri 6,4 - 11,6 aralığında dengeye ulaşmıştır. Çizelge 3.9 ve Şekil 3.27 incelendiğinde pH değişiminin sepiyolit üzerinde adsorplanan alizarin sarısı miktarını etkilediği ve adsorplanan miktarın denge pH değerinin artması ile azaldığı görülmektedir.

Çizelge 3.9 Alizarin sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin başlangıç ve denge pH değerleri

Başlangıç pH	Denge pH	Cs (mmol/g)
3,5	6,4	0,0141
5,5	7,8	0,0138
7,4	7,8	0,0137
10,5	9,0	0,0135
11,7	10,6	0,0132

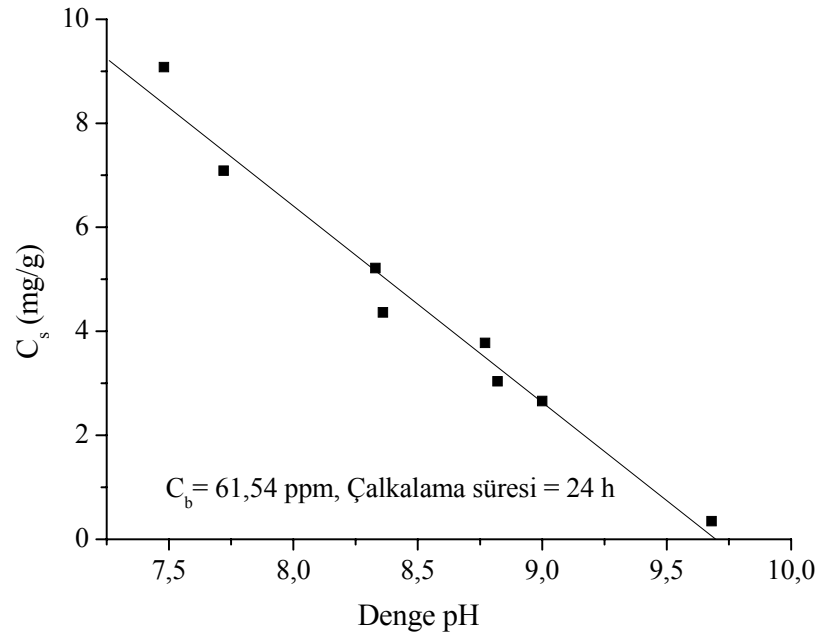


Şekil 3.27 Alizarin sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna denge pH'nın etkisi.

Başlangıç pH değerleri 2,4 - 10,4 aralığında olan remazol sarısı çözeltilerinin, 24 saat çalkalama işlemi sonunda pH değerleri 7,5 - 9,7 aralığında dengeye ulaşmıştır. Çizelge 3.10 ve Şekil 3.28 incelendiğinde pH değişiminin sepiyolit üzerinde adsorplanan remazol sarısı miktarını etkilediği ve adsorplanan miktarın denge pH değerinin artması ile azaldığı görülmektedir.

Çizelge 3.10 Remazol sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin başlangıç ve denge pH değerleri

Başlangıç pH	Denge pH	C_s (mg/g)
2,4	7,5	9,0778
3,2	7,7	7,0892
4,8	8,3	5,2142
6,2	8,4	4,3619
7,2	8,8	3,7748
8,9	8,8	3,0362
9,5	9,0	2,6574
10,4	9,7	0,3468

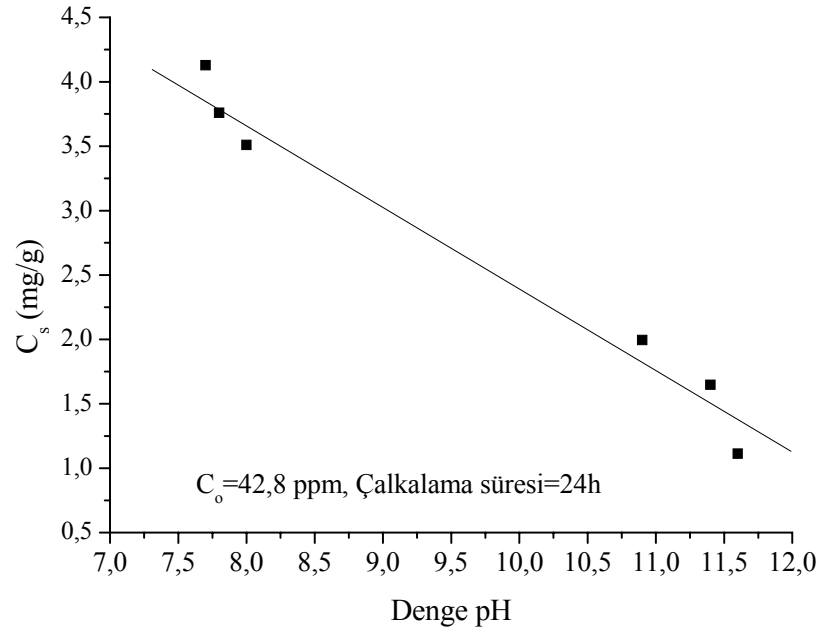


Şekil 3.28 Remazol sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna denge pH'nın etkisi.

Başlangıç pH değerleri 4,2 - 11,7 aralığında olan remazol kırmızısı çözeltilerinin, 24 saat çalkalama işlemi sonunda pH değerleri 7,7 - 11,6 aralığında dengeye ulaşmıştır. Çizelge 3.11 ve Şekil 3.29 incelendiğinde pH değişiminin sepiyolit üzerinde adsorplanan remazol kırmızısı miktarını etkilediği ve adsorplanan miktarın denge pH değerinin artması ile azaldığı görülmektedir.

Çizelge 3.11 Remazol kırmızısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin başlangıç ve denge pH değerleri

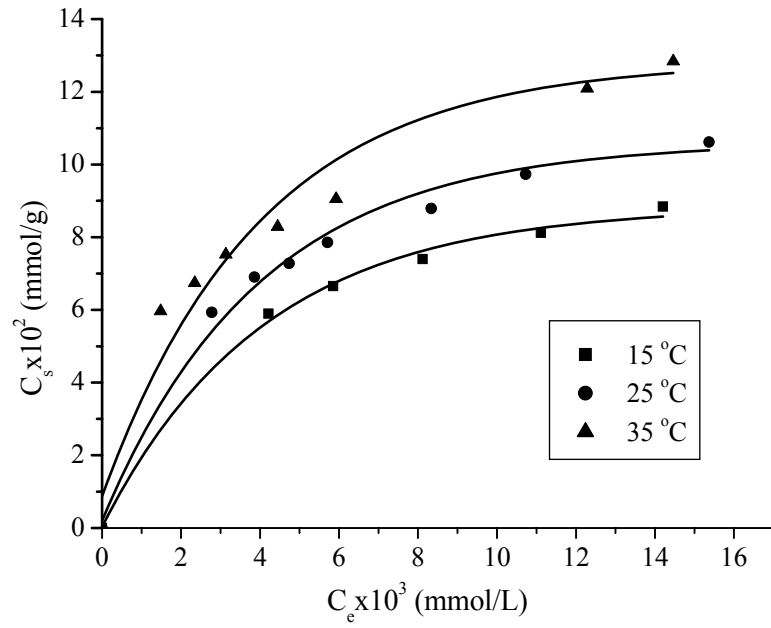
Başlangıç pH	Denge pH	C_s (mg/g)
4,2	7,7	4,1287
5,1	7,8	3,7599
7,1	8,0	3,5100
8,9	10,9	1,9952
9,8	11,4	1,6477
11,7	11,6	1,1131



Şekil 3.29 Remazol kırmızısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna denge pH'nın etkisi.

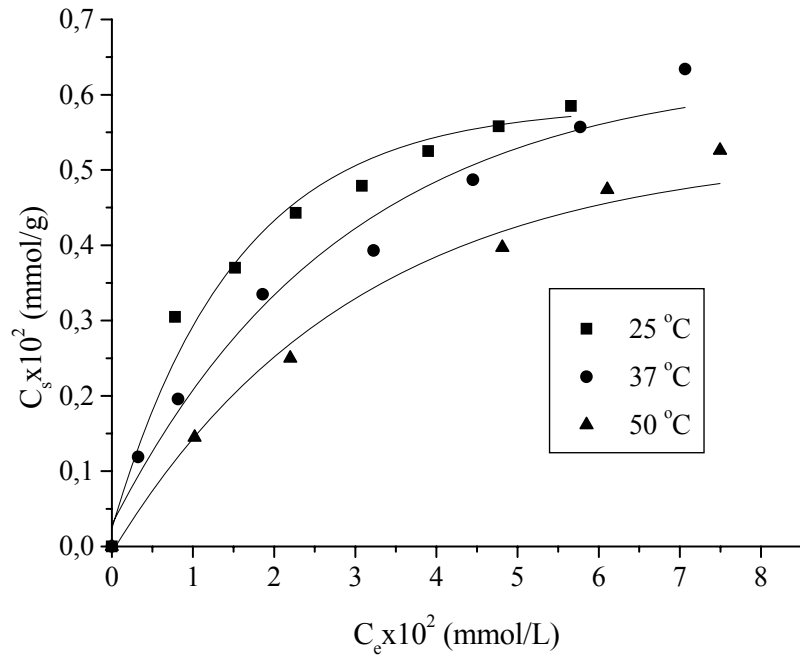
3.4.3 Adsorpsiyon - Sıcaklık İlişkisi

Şekil 3.30'da metilen mavisinin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. 15 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyona ilişkin izotermeler incelendiğinde adsorplanan miktarın sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, metilen mavisinin sepiyolit üzerinde kimyasal olarak adsorplandığı söylenebilmektedir.



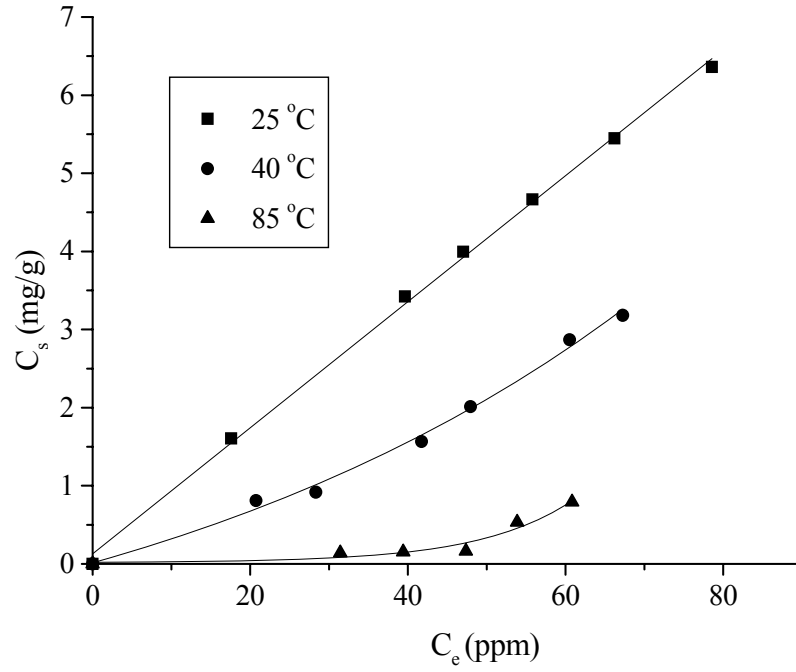
Şekil 3.30 Sıcaklığın sepiyolit üzerindeki metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 3.31'de ise alizarin sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. 25 °C, 37 °C ve 50 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyona ilişkin izotermeler incelendiğinde adsorplanan miktarın sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, alizarin sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun daha çok fiziksel olarak gerçekleştiği söylenebilmektedir.



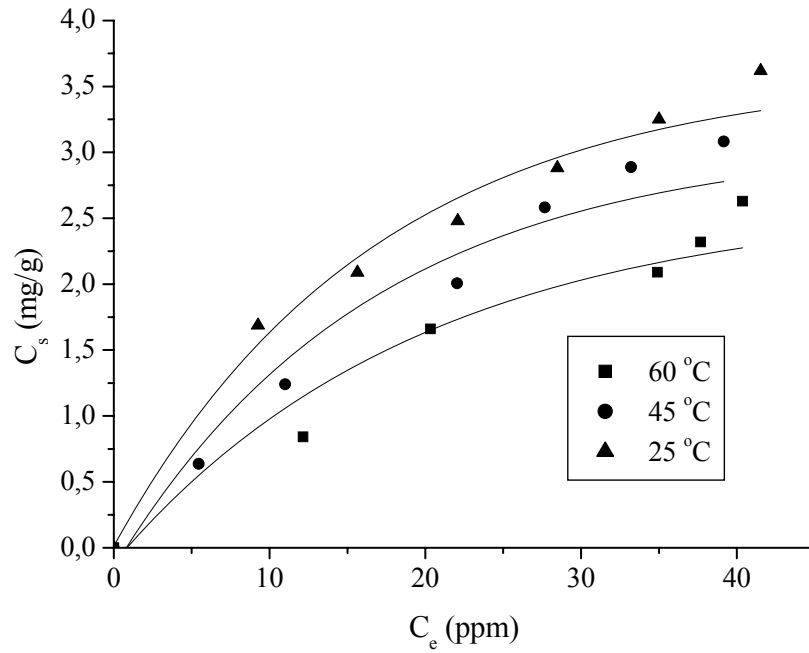
Şekil 3.31 Sıcaklığın sepiyolit üzerindeki alizarin sarısı adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 3.32'de remazol sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. 25 °C, 40 °C ve 85 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyona ilişkin izotermeler incelendiğinde adsorplanan miktarın sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, remazol sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun daha çok fiziksel olarak gerçekleştiği söylenebilmektedir.



Şekil 3.32 Sıcaklığın sepiyolit üzerindeki remazol sarısı adsorpsiyonuna etkisi.

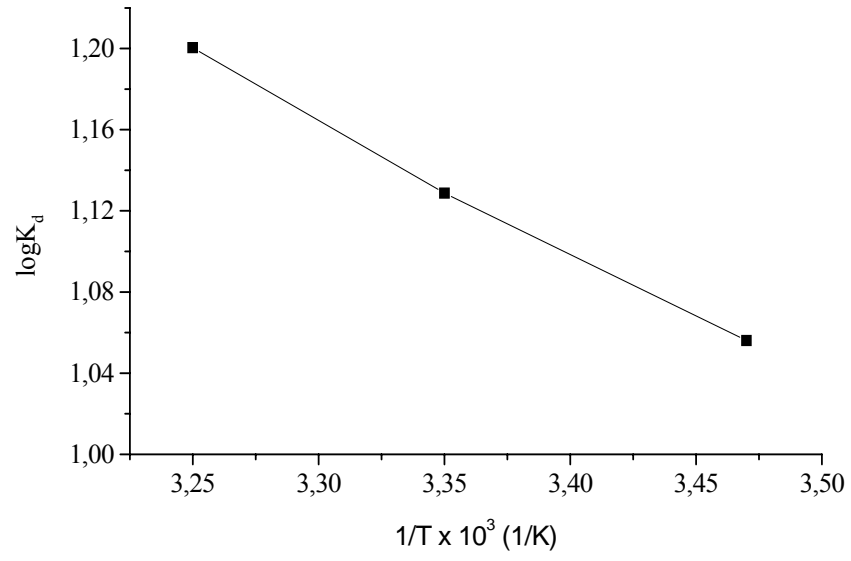
Şekil 3.33'te ise remazol kırmızısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. 25 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyona ilişkin izotermeler incelendiğinde adsorplanan miktarın sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, remazol kırmızısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun daha çok fiziksel olarak gerçekleştiği söylenebilmektedir.



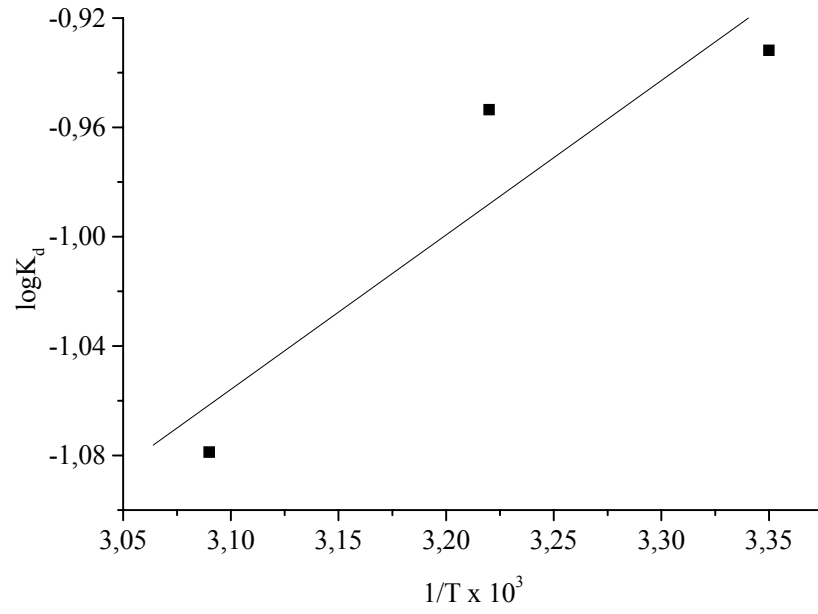
Şekil 3.33 Sıcaklığın sepiyolit üzerindeki remazol kırmızısı adsorpsiyonuna etkisi.

3.4.4 Termodinamik Veriler

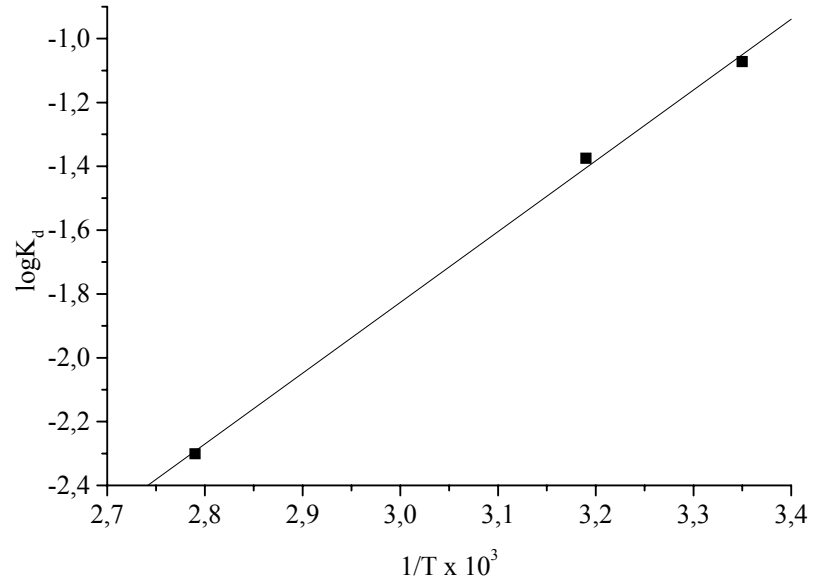
Metilen mavisinin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler, 3 farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak çizilen, Şekil 3.34'teki doğrunun eğim ve kayma değerinden bulunmuştur. Şekil 3.35'teki doğrunun eğim ve kayma değerinden alizarin sarısının, Şekil 3.36'daki doğrunun eğim ve kayma değerinden ise remazol sarısının, Şekil 3.37'deki doğrunun eğim ve kayma değerinden ise remazol kırmızısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler elde edilmiştir. ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Çizelge 3.12'de verilmiştir.



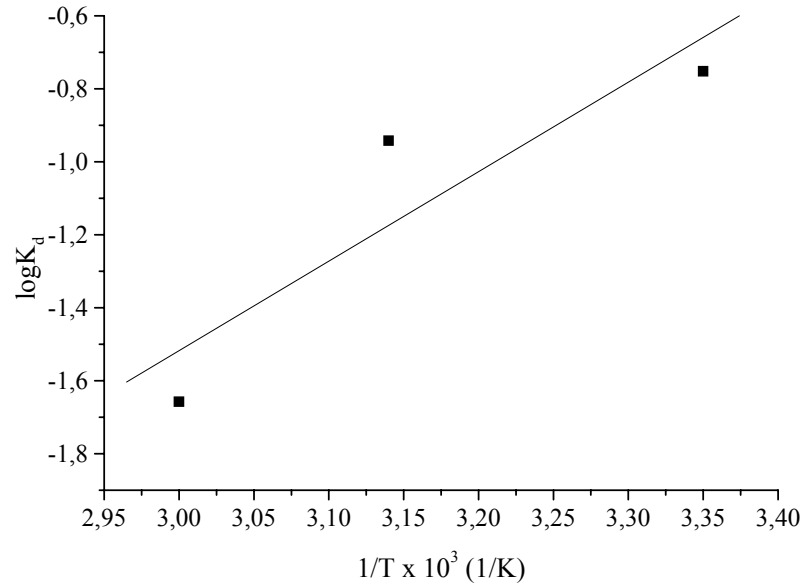
Şekil 3.34 Metilen mavisinin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.35 Alizarin sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.36 Remazol sarısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.37 Remazol kırmızısının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 3.12 Boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler.

Örnek	Metilen Mavisi	Alizarin Sarı	Remazol Sarı	Remazol Kırmızı
ΔH° (kJ/mol)	12,47	-10,85	-42,46	-46,98
ΔS° (J/mol.K)	63,41	-53,89	-0,16	-0,17
ΔG° (kJ/mol)	-6,44	5,22	5,95	3,71

BÖLÜM DÖRT

TARTIŞMA

B.E.T. yöntemi kullanılarak 77 K'de N₂ adsorpsiyonuyla belirlenmiş olan özgül yüzey alanı değerleri Çizelge 2.4'de görüldüğü üzere, S, DS ve NS için sırasıyla 292, 178 ve 171 m²/g'dır. Bu azalma, tabakalar arasına nonilamonyum ve dodesilamonyum katyonlarının girerek, buradaki değişebilir katyonlarla yer değiştirmeleri sonucunda gözenekli yapıyı bozmaları, mikro gözenek ağzlarını bloke etmeleri ve daha çok mikro gözeneklerin açılıp, makro gözenekli bir yapı oluşması şeklinde açıklanabilir. DS ve NS'in yüzey alanı değerleri arasında çok fazla fark görülmemektedir. Ancak, sepiyolit nonilamonyum katyonu ile modifikasyonunun daha iyi gerçekleştiği söylenebilir. Yüzey alanları için yapılan sıralamalar, yine Çizelge 2.4'de verilen tek tabaka kapasiteleri için de geçerli olup, sayısal değerler bu sıralamalarla paralel olarak değişmektedir. Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'te yer alan N₂ gazı adsorpsiyon izotermi, BDDT sınıflandırmasına göre Tip II türündedir. Bu sonuç, yapının mezo gözenekli bir yapı olduğunu göstermektedir.

XRD analizi uygulanan sepiyolit örneklerinin bulunan bazal aralık değerleri Çizelge 2.1 ve 2.3'de yer almaktadır. XRD verilerine ilişkin şekiller ise Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6'da gösterilmiştir. Sonuçlar, S, NS ve DS için sırasıyla 12,5614 Å, 12,0960 Å ve 12,4701 Å şeklindedir. Bu değerler ve XRD verileri doğrultusunda sepiyolit ile modifiye sepiyolitler arasında çok fazla fark olmadığı anlaşılmaktadır. Bu da dodesilamonyum ve nonilamonyum iyonlarının sepiyolit yapısında bulunan kanallar içine girişinin pek mümkün olmadığı sonucunu ortaya koymaktadır.

Sepiyolit ve modifiye sepiyolitlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9'da gösterilmiştir. S, yapısında zeolitik su, bağlı su ve yapı suyu (OH örgü suyu) olmak üzere üç farklı türde su içerir. S'in TG eğrisinde beş basamak görülmektedir. 45,6°C ve 69,3°C'deki toplam kütle kaybı zeolitik suyun uzaklaşmasına aittir. DTG eğrisinde ise şiddetli bir pik, bu kayıp izlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda bağlı suyun uzaklaşması iki basamakta meydana gelmektedir. 720-800°C arasında meydana gelen kütle kaybının nedeni ise OH örgü suyudur. Bu durum, DTG

eğrisinde 772°C’de görülmektedir. NS’in TG eğrisinde beş kütle kaybı basamağı mevcuttur. 20-120°C arasında yaklaşık olarak %6,8’lik bir kütle kaybı görülmektedir ki, bu kayıp zeolitik sudan dolayıdır. 149-357°C arasındaki kütle kaybı %3,22 olup, bu sıcaklık aralığında nonilamonyum iyonunun bozulması gerçekleşmektedir. 420-620 °C bölgesindeki kütle kaybının ise bağlı sudan ileri geldiği düşünülmektedir. Bu pik, DTG eğrisinde 520°C’de yer almaktadır. OH örgü suyu, 620-800°C arasında uzaklaşmaktadır. DS’in TG ve DTG eğrilerine bakıldığında, pik maksimumlarının 36,4, 55,9, 379,4 ve 766,7°C’de olduğu görülür. DTG eğrisinde, 36,4°C ve 55,9 °C’de iki kütle kaybı vardır. Dodesilamonyum iyonunun bozulması 310-410 °C arasında gerçekleşmektedir. 720-800°C arasındaki kütle kaybı OH örgü suyunun uzaklaşmasından ileri gelmektedir. TGA sonuçlarına göre S’ler içindeki toplam kütle kayıpları, S, DS ve NS için sırasıyla %14,57, %16,02 ve %16,35’dir. S ve DS arasındaki fark %1,45 iken, S ve NS arasındaki fark %1,78’dir. Görüldüğü gibi NS ve DS’deki farklar çok yakındır. Dodesilamonyum ve nonilamonyum iyonları zayıf bir iyon değişimine girmişlerdir.

Sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için çizilen adsorpsiyon izotermi Şekil 3.10’da, adsorpsiyona ilişkin Langmuir ve Freundlich parametreleri ise Çizelge 3.4’te görülmektedir. Bu verilere göre, metilen mavisinin S, DS, NS üzerindeki adsorpsiyonu $S < DS < NS$ şeklinde artmaktadır. Bu artış, organo-sepiyolitlerin organofilik karakterindeki artışın bir sonucudur. Ayrıca, nonilamonyum katyonları dodesilamonyum katyonlarından daha küçük olduklarından nonilamonyum katyonlarının metilen mavisi katyonları ile yer değiştirmesi daha kolay gerçekleşir. Bu nedenle metilen mavisi katyonlarının adsorpsiyonu en iyi NS tarafından gerçekleştirilmiştir.

Alizarin sarısının sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerine adsorpsiyonuna ilişkin izotermi Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de, bu adsorpsiyona ilişkin Langmuir ve Freundlich parametreleri ise Çizelge 3.5’te görülmektedir. Bu veriler incelendiğinde, alizarin sarısının S, NS, DS üzerindeki adsorpsiyonunun $DS > NS > S$ şeklinde azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, anyonik karakterli alizarin sarısının organo-sepiyolitlerle elektrostatik etkileşiminin daha fazla olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca, metilen mavisine göre çok daha küçük bir molekül

olduğundan organo-sepiyolitlerin yapısındaki kanal boşluklarına girmesi daha kolaydır. Diğer yandan, sepiyolit mineralinin negatif karaktere sahip bir yüzeyinin olması sebebiyle de sepiyolit ile anyonik alizarin sarısı arasındaki elektrostatik itme sonucunda sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonu metilen mavisine nazaran çok daha azdır.

Anyonik boyarmadde olan remazol sarısı ve remazol kırmızısının sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin izoterm sırasıyla Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15, Şekil 3.16'da, bu adsorpsiyonlara ilişkin Langmuir ve Freundlich parametreleri ise Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7'de görülmektedir. Remazol sarısı için adsorpsiyon $S < NS < DS$ şeklinde artmaktadır. Remazol kırmızısı içinde DS üzerindeki adsorpsiyon en fazladır. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde, anyonik karaktere sahip tüm boyarmaddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında, DS'in en etkili adsorplayıcı olduğu ve modifikasyon işleminin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucuna varılmaktadır.

İzoterm genel olarak L tipindedir. Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uyum gözlenmiştir. Sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerindeki boyarmadde adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek üzere Şekil 3.26, Şekil 3.27, Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'daki grafikler elde edilmiştir. Sonuç olarak; bazik bir boyarmadde olan metilen mavisinin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonu pH'ın artması ile azda olsa bir artış göstermiştir. Alizarin sarısı, remazol sarısı ve remazol kırmızısı gibi asidik boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun ise pH'ın artması ile azaldığı gözlenmiştir.

Sepiyolit ve organo-sepiyolitler üzerindeki boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek üzere Şekil 3.30, Şekil 3.31, Şekil 3.32 ve Şekil 3.33'teki grafikler elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyonlara ilişkin izoterm incelendiğinde; adsorplanan metilen mavisinin miktarının sıcaklıkla arttığı, adsorplanan alizarin sarısı, remazol sarısı ve remazol kırmızısı miktarının ise sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Sonuçta, metilen mavisinin sepiyolit üzerinde kimyasal olarak, alizarin sarısı, remazol sarısı ve remazol kırmızısının ise fiziksel olarak adsorplandığı söylenebilmektedir.

Termodinamik parametreler değerlendirildiğinde, sepiyolit üzerindeki metilen mavisi adsorpsiyonunun endotermik, diğer boyarmaddelerin adsorpsiyonunun ise ekzotermik bir şekilde geręekleřtięi söylenebilmektedir. ΔG^0 değerlerinin ise, metilen mavisi için negatif, diğer boyarmaddeler için pozitif olduğu görölmektedir.

Tüm bu sonuçlar, sulu çözeltide bulunan katyonik boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında sepiyolit mineralinin, anyonik boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında da organo-sepiyolitlerin adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adam, N.K. (1941). *The physics and chemistry of surfaces* (3rd ed.). London: Oxford University Press.
- Akçay, G. ve Yurdakoç, M.K. (1997). *Organo-kil bileşikleriyle 2,4-D (2,4-diklorfenoksi asetik asit)'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu*. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, Kütahya.
- Akçay, G. ve Yurdakoç, M.K. (2000). Removal of various phenoxyalkanoic acid herbicides from water by organo-clays. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 28 (6), 300-304.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S. & Doğan, M. (2005). Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*, 65, 251-259.
- Aznar, A.J., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., Lopez-Arbeloa, F., Santaren, J., & Alvarez, A. (1992). Adsorption of methylene blue on sepiolite gels: Spectroscopic and rheological studies. *Clay Minerals*, 27, 101-108.
- Barrer, R.M. (1989). Shape-selective solvents based on clay minerals: a review. *Clays and Clay minerals*, 37, 379-385.
- Brindley, G.W. (1982). *The teaching of clay mineralogy*. (Proc. Int. Clay Conf., Bologna, Pavia, 1981). V. Olphen, H. Veniale & F. Veniale, (Eds.). (15-21). Amsterdam: Elsevier.
- Brauner, K., & Preisinger, A. (1956). Struktur und entstehung des sepioliths. *Tschermaks Mineral Petrog. Mitt*, 6, 120-140.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- El-Nahhal, Y., Nir, S., Polubesova, I., Morgulies, L., & Rubin, B. (1999). Movement of metachlor in soils effect of new organo-clay formulations. *Pesticide Science*, 55, 857-867.

- Espantaleon, A.G., Nieto, J.A., Fernandez, M. & Marsal, A. (2003). Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery wastewaters. *Applied Clay Science*, 24, 105-110.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., & Smith, D. (1960). Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, etc. *Journal of the Chemical Society*, 3, 3973-3993.
- Gregg, S.J., & Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption surface area and porosity* (2nd ed.). London: Academic Press.
- Grim, R. E. (1968). *Clay Mineralogy* (2nd ed.). New York: McGraw-Hill.
- Hendrics, S.B. (1941). Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to van der Waals forces. *Journal of Physical Chemistry*, 45, 65-81.
- Hower, J., & Mowatt, T.C. (1966). The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist*, 51, 825-854.
- İRkeç, T. (1991). *Bolu-Kıbrısık sepiyolitinin mineralojik ve kimyasal özellikleri ve Eskişehir-Sivrihisar sedimanter sepiyoliti ile karşılaştırılması*. M. Zor, (Ed.) (3-17). V. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir.
- İRkeç, T. (1995). *Regresyondaki Türkiye madencilik sektörü için yeni bir umut: sepiyolit*. VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara.
- Jasmund, K., & Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und tone* (p. 490). Darmstadt: Steinkopff Verlag.
- Kipling, J.J. (1965). *Adsorption from solutions of non-electrolytes*. New York London: Academic Press.
- Krishna, D.G., Bhattacharyya, G. (2002) Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295.
- McBride, M.B. (2000). *Chemisorption and precipitation reactions*. In M.E. Sumner, (Ed.). *Handbook of soil science* (277-285). Boca Raton: CRC Press.
- Mortimer, C.E. (1980). *Chemische kinetic und chemische gleich-gewichte*. In *Chemie* (3rd ed.) (p. 396). Stuttgart: Thieme Verlag.
- Nagy, B., & Bradley, W.F. (1955). The structural schema of sepiolite. *American Mineralogist*, 40, 885-892.

- Özcan, A.S. & Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39-46.
- Rabinowitch, E. & Epstein, L.F. (1941) Polymerization of dyestuffs in solution; thionine and methylene blue. *Journal of the American Chemical Society*, 63, 69-78.
- Ratte, I.O., & Breuer, M.M. (1974). *The physical chemistry of dye adsorption*. New York London: Academic Press.
- Ruiz-Hitzky, E., & Fripiat, J. J. (1976). Organomineral derivatives obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents. *Clays & Clay Minerals*, 25, 25-30.
- Sarikaya, Y., Biçer, N. ve Biçer, C. (1985a). *Isıl aktivasyonun dolomitli bir sepiyolit in adsorplama özellikleri üzerine etkisi*. II.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara.
- Sarikaya, Y., Biçer, C. ve Biçer, N. (1985b). *Asit aktivasyonu ile killerin fizikokimyasal özelliklerinin değişimi*. II.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara.
- Sarikaya, Y. (1997). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Sarikaya, Y. (2000). *Fizikokimya* (3.baskı). Ankara: Gazi Kitapevi.
- Serratos, J.M. (1979). *Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite)*. (Proc. Intern. 6th Clay Conf., Oxford, 1978.). M.M. Mortland & V.C. Farmer, (Eds.) (99-109). Amsterdam: Elsevier.
- Shuali, U., Bram, L., Steinberg, M., & Yariv, S. (1989). Infrared study of the thermal treatment of sepiolite and palygorskite saturated with organic amines. *Thermochimica Acta*, 148, 445-456.
- Socias-Viciano, M.M., Hermosin, M.C., & Cornejo, J. (1998). Removing prometrone from water by clays and organic clays. *Chemosphere*, 37 (2), 289-300.
- Song, K., & Sandi, G. (n.d.) Characterisation of montmorillonite surfaces after modification by organosilane. *Clays and Clay Minerals*, 49, 119-125.
- Weaver, C.E., & Pollard, L. (1973). *The chemistry of clay minerals* (p. 213). Amsterdam: Elsevier.
- Yariv, S. & Cross, H. (2002) Adsorption of cationic dyes by clay minerals. In *Organo-clay complexes and interactions* (478-543). New York Basel: Marcel Dekker, Inc.

- Yariv, S., Cross, H. & Michaelian, K. H. (2002). Structure and surface acidity of clay minerals. In *Organo-clay complexes and interactions* (1-38). New York Basel: Marcel Dekker, Inc.
- Yariv, S. (2002). *Organo-clay complexes and interactions: Staining of clay minerals and visible absorption spectroscopy of dye-clay complexes*. New York Basel: Marcel Dekker, Inc.
- Yörükoğulları, E. (1997). *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları
- Yurdakoç, M.K. (1987). *Doğal killerin ve asit işlemlili metal depozitli kil katalizörlerin çeşitli fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi*. Doktora tezi, DÜFEF, Diyarbakır.
- Yurdakoç, M.K., Güzel, F. ve Tez, Z. (1989). *KDK ve belirleme yöntemleri*. IV. Ulusal Kil Sempozyumu, Sivas.
- Yücel, E.,Canlılar ve çevre. <http://www.aof.edu.tr/kitap/IOLTP/2281/unite05.pdf>