

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE MONTMORİLLONİTLERİN HAZIRLANMASI VE
ADSORPSİYON KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Necla BEKTAŞ

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE MONTMORİLLONİTLERİN HAZIRLANMASI VE
ADSORPSİYON KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Necla BEKTAŞ

(509051232)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurseli UYANIK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Huceste Çatalgil GİZ (İTÜ)
Doç. Dr. Ayfer SARAÇ (YTÜ)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda en büyük paya sahip olan, hakkını kolay kolay ödeyemeyeceğim çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nurseli Uyanık'a, bana vermiş olduğu emeklerden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans çalışmalarım boyunca tez çalışmalarımı yönlendirmenin dışında, birey olmanın verdiği sorumlulukları bana sürekli hatırlatarak, yaptığım bilimsel çalışmayı benim için değeri ölçülemeyecek kazanımlara dönüştürdüğü için hocama minnet borçluyum.

Laboratuar çalışmalarımda zaman zaman beraber çalıştığım Fatma Şener, Bülent Eriman ve ismini sayamadığım diğer arkadaşlarıma desteklerinden ötürü ayrıca teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans çalışmamı işimle beraber devam ettirdiğim sürede bana verdikleri desteğinden dolayı hocam Ömer Uyanık'a ve aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

Ocak 2009

Necla BEKTAŞ
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-------------|
| KISALTMALAR..... | vi |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | vii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | viii |
| SEMBOL LİSTESİ..... | ix |
| ÖZET..... | x |
| SUMMARY..... | xiv |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ..... | 1 |
| 1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi..... | 1 |
| 1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı..... | 3 |
| 2. TEORİK KISIM..... | 4 |
| 2.1. Kil Mineralleri..... | 4 |
| 2.1.1. Kil Minerallerinin Tanımı..... | 4 |
| 2.1.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı..... | 5 |
| 2.1.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması..... | 6 |
| 2.1.3.1. Kaolinit Grubu Killer..... | 7 |
| 2.1.3.2. Smektit Grubu Killer..... | 7 |
| 2.1.3.3. İllit Grubu Killer..... | 8 |
| 2.1.3.4. Klorit Grubu Killer..... | 8 |
| 2.1.4. Kil Minerallerinin Karakteristik Özellikleri..... | 8 |
| 2.1.4.1. Yüzey..... | 8 |
| 2.1.4.2. Yük..... | 8 |
| 2.1.4.3. Şişme..... | 9 |
| 2.1.4.4. Katyon Değiştirme Kapasitesi..... | 9 |
| 2.1.5 Montmorillonit..... | 12 |
| 2.1.5.1. Montmorillonitin Tanımı ve Tarihçesi..... | 12 |
| 2.1.5.2. Montmorillonitin Kristal Yapısı..... | 12 |
| 2.1.5.3. Montmorillonitlerin Karakteristik Özellikleri..... | 15 |
| 2.1.6. Montmorillonitlerin Kullanım Alanları..... | 16 |
| 2.1.7. Kil Modifikasyonu ve Katyonik Yüzey Aktif Maddeler..... | 16 |
| 2.2. Tekstil Endüstrisinin Genel Özellikleri..... | 18 |
| 2.2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı ve Kapsamı..... | 18 |
| 2.2.2. Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Tanımlanması..... | 18 |
| 2.2.3. Tekstil Endüstrisi Bazik Boyar Maddeler..... | 19 |
| 2.2.4. Tekstil Endüstrisinde Atık Su Karakterizasyonu..... | 19 |
| 2.2.5. Tekstil Endüstrisinde Boyama İşleminde Kaynaklanan Renk Sorunu..... | 20 |
| 2.2.6. Tekstil Endüstrisi Atık Suları İçin Renk Giderme Yöntemleri..... | 20 |
| 2.2.6.1. Koagülasyon..... | 20 |
| 2.2.6.2. Biyolojik Arıtım..... | 21 |
| 2.2.6.3. Kimyasal Oksidasyon..... | 21 |
| 2.2.6.4. Adsorpsiyon..... | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3. Adsorpsiyon ve Özellikleri..... | 22 |
| 2.3.1. Adsorpsiyon Kuvvetleri..... | 24 |
| 2.3.2. Adsorpsiyon Türleri..... | 25 |
| 2.3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon..... | 25 |
| 2.3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon..... | 26 |
| 2.3.2.3. Değişim (Elektrostatik) Adsorpsiyonu | 27 |
| 2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler | 28 |
| 2.3.3.1. Adsorplananın Özellikleri | 28 |
| 2.3.3.2. Adsorbanın Özellikleri..... | 29 |
| 2.3.3.3. pH..... | 30 |
| 2.3.3.4. Sıcaklık..... | 30 |
| 2.3.3.5. Yarışan İyonların Varlığı | 31 |
| 2.3.3.6. Temas Süresi | 31 |
| 2.3.4. Boyar Madde Adsorpsiyonu | 31 |
| 2.3.5. Çözeltilerden Adsorpsiyon | 32 |
| 2.3.6. Adsorpsiyon İzotermi | 32 |
| 2.3.6.1. Freundlich İzotermi | 33 |
| 2.3.6.2. Langmuir İzotermi | 34 |
| 2.3.6.3. Bet İzotermi | 35 |
| 2.3.6.4. İzoterm Verilerinin Kullanılması..... | 36 |
| 2.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği | 37 |
| 2.3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği | 38 |
| 2.3.9. Modifiye Montmorillonitlerin Atık Su Arıtımında Kullanım Çalışmaları..... | 39 |
| 3. DENEYSEL BÖLÜM..... | 46 |
| 3.1. Organokillerin Hazırlanmasına Yönelik Deneyleer..... | 46 |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar | 46 |
| 3.1.1.1. Na MMT..... | 46 |
| 3.1.1.2. Glisidil Tri Metil Amonyum Klorür (GTMACl) | 46 |
| 3.1.1.3. Benzil Dimetil Hekza Desil Amonyum Klorür (BDMHDACl) .. | 46 |
| 3.1.1.4. Oktadesil Amonyum Klorür (ODACl) | 47 |
| 3.1.2. Kullanılan Cihazlar | 47 |
| 3.1.2.1. Magnetik Isıtıcı Karıştırıcı | 47 |
| 3.1.2.2. pH Metre | 48 |
| 3.1.2.3. Vakum Etüvü | 48 |
| 3.1.3. Organokillerin Hazırlanması | 48 |
| 3.1.3.1. Modifikasyon İşlemi | 48 |
| 3.2. Metilen Mavisi Testi (MBT)..... | 48 |
| 3.2.1. Kullanılan Kimyasallar | 48 |
| 3.2.1.1. Metilen Mavisi..... | 48 |
| 3.2.1.2. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)..... | 49 |
| 3.2.1.3. Sülfirik Asit (H ₂ SO ₄) | 49 |
| 3.2.1.4. Whatmann 589 Kırmızı Filtre Kağıdı | 49 |
| 3.2.2. Metilen Mavisi Testi (MBT) Uygulanışı | 49 |
| 3.3. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Yönelik Deneyleer | 50 |
| 3.3.1. Kullanılan Kimyasallar | 50 |
| 3.3.1.1. Hidroklorik Asit (HCl)..... | 50 |
| 3.3.1.2. Sodyum Hidroksit (NaOH)..... | 50 |
| 3.3.1.3. Potasyum Hidrojen Ftalat (KHC ₈ H ₄ O ₄) | 50 |
| 3.3.1.4. Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃)..... | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.1.5. Fenolftalein İndikatörü..... | 50 |
| 3.3.1.6. Brom kresol Yeşili İndikatörü | 51 |
| 3.3.1.7. Etil Alkol (C ₂ H ₅ OH) | 51 |
| 3.3.2. Deneysel Kısım | 51 |
| 3.3.2.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Dalga Boyunun Tespiti | 51 |
| 3.3.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri İçin Yöntem | 51 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 53 |
| 4.1. Hazırlanan Örneklerin KDK Değerleri | 53 |
| 4.2. Adsorpsiyon Parametrelerinin Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Etkisi | 54 |
| 4.2.1. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi | 54 |
| 4.2.2. Adsorban Miktarının Etkisi | 56 |
| 4.2.3. Sıcaklık Etkisi | 58 |
| 4.3. Adsorpsiyon Sonuçlarından Elde Edilen Kinetik Parametreler | 59 |
| 4.3.1. Kinetik Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi | 60 |
| 4.3.2. Kinetik Parametrelerinin Başlangıç Boyar Madde Derişimi ile Değişimi | 61 |
| 4.4. GTMACI MMT İçin Adsorpsiyon Sonuçlarından Elde Edilen Termodinamik Parametreler | 64 |
| 4.5. Adsorpsiyon Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermlerine Uygulanabilirliği | 66 |
| KAYNAKLAR..... | 68 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 75 |

KISALTMALAR

| | |
|---------------------|--|
| Na MMT | : Sodyum Montmorillonit |
| GTMACI | : Glisidil Tri Metil Amonyum Klorür |
| BDMHDACI | : Benzil Dimetil Heksa Desil Amonyum Klorür |
| KDK | : Katyon Değiştirme Kapasitesi |
| MBT | : Metilen Mavisi Testi |
| XRD | : X-Işınları Kırınımı |
| ODACI | : Okta Desil Amonyum Klorür |
| GTMACI MMT | : Glisidil Tri Metil Amonyum Klorür Modifiye Montmorillonit |
| BDMHDACI MMT | : Benzil Dimetil Heksa Desil Amonyum Klorür Modifiye Montmorillonit |
| ODACI MMT | : Okta Desil Amonyum Klorür Modifiye Montmorillonit |
| HDTMA | : Hekza Desil Trimetil Amonyum |
| BTEA | : Benzil Trietil Amonyum |
| BTMA | : Benzil Trimetil Amonyum |
| ODTMA | : Okta Desil Trimetil Amonyum |
| DDDMA | : Dodesil Dimetil Amonyum |
| BDMTDA | : Benzil Dimetil Tetra Desil Amonyum |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1 : Kil minerallerinin sınıflandırılması | 7 |
| Çizelge 4.1 : Sentezlenen tek ve çift katyonlu organomontmorillonitlerin KDK değerleri | 54 |
| Çizelge 4.2 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik parametreleri..... | 60 |
| Çizelge 4.3 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen kinetik parametreleri | 62 |
| Çizelge 4.4 : BDMHDACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen kinetik parametreleri..... | 63 |
| Çizelge 4.5 : ODACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen kinetik parametreleri..... | 64 |
| Çizelge 4.6 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri | 65 |
| Çizelge 4.7 : Metilen mavisinin GTMACI MMT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri..... | 67 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Şekil 2.1 : (a) Bir tane oktahedral hücre (Oktahedron), (b) Oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka..... | 5 |
| Şekil 2.2 : (a) Bir tane tetrahedral hücre(Tetrahedron) , (b) Tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka | 6 |
| Şekil 2.3 : Montmorillonitin kristal yapısı..... | 13 |
| Şekil 3.1 : GTMACI'ün moleküler yapısı | 46 |
| Şekil 3.2 : BDMHDACI'ün moleküler yapısı..... | 47 |
| Şekil 3.3 : ODACI'ün moleküler yapısı..... | 47 |
| Şekil 3.4 : Metilen mavisinin moleküler yapısı | 49 |
| Şekil 4.1 : GTMACI MMT üzerine boyar madde derişimine bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi | 55 |
| Şekil 4.2 : BDMHDACI MMT üzerine boyar madde derişimine bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi..... | 55 |
| Şekil 4.3 : ODACI MMT üzerine boyar madde derişimine bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi | 56 |
| Şekil 4.4 : GTMACI MMT üzerine adsorban miktarına bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi | 57 |
| Şekil 4.5 : BDMHDACI MMT üzerine adsorban miktarına bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi | 57 |
| Şekil 4.6 : ODACI MMT üzerine adsorban miktarına bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi | 58 |
| Şekil 4.7 : GTMACI MMT üzerine sıcaklığa bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi..... | 59 |
| Şekil 4.8 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği..... | 60 |
| Şekil 4.9 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği | 61 |
| Şekil 4.10 : BDMHDACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği | 62 |
| Şekil 4.11 : ODACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği | 63 |
| Şekil 4.12 : GTMACI MMT için Van't Hoff doğrusu..... | 65 |
| Şekil 4.13 : 303 K'de GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Freundlich eğrisi..... | 66 |
| Şekil 4.14 : 303 K'de GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Langmuir eğrisi..... | 66 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|-------------------------|---|
| λ_{maks} | : Maksimum Absorpsiyon Yapan Dalga Boyu |
| ΔH^0 | : Adsorpsiyon Serbest Entalpi Değişimi |
| ΔS^0 | : Adsorpsiyon Serbest Entropi Değişimi |
| ΔG^0 | : Adsorpsiyon Serbest Enerji Değişimi |
| T | : Mutlak Sıcaklık |
| K | : Kelvin |
| t | : Zaman (dk) |
| g | : Gram |
| q_e | : Dengede Birim Adsorban Üzerine Adsorplanan Madde Miktarı (mg/g) |
| q_t | : Herhangi bir t Zamanında Birim Adsorban Kütlesi Başına Adsorplanan Madde Miktarı (mg/g) |
| m | : Adsorban Miktarı (g) |
| x | : Adsorplanan Madde Miktarı (mg) |
| C_e | : Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Adsorplanan Derişimi (mg/L) |
| C_A | : Adsorplanan Molekülün Denge Derişimi (mg/L) |
| C_S | : Adsorplananın Çözeltideki Doygunluk Derişimi (mg/L) |
| K_F | : Adsorpsiyon Kapasitesini İfade Eden Freundlich Sabiti (dm ³ /g) |
| N | : Adsorpsiyon Yoğunluğunu İfade Eden Freundlich Sabiti |
| K_L | : Adsorplananın Kapasitesine Bağlı Langmuir Sabiti (L/mg) |
| a_L | : Adsorpsiyon Enerjisine Bağlı Langmuir Sabiti (L/mg) |
| q_{max} | : Birim Adsorban Kütlesi Başına Adsorplanan Maksimum Madde Miktarı (mg/g) |
| b | : Adsorpsiyon Enerjisi ile İlgili İzoterm Sabiti |
| k₁ | : Lagergren Adsorpsiyon Hız Sabiti (dk ⁻¹) |
| k | : İkinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/(mg.dk)) |
| k₂ | : Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mg.dk) |
| K_C | : Adsorpsiyon Denge Sabiti |
| R | : Gaz Sabiti |

MODİFİYE MONTMORİLLONİTLERİN HAZIRLANMASI VE ADSORPSİYON KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Killerin, katyonik yüzey aktif maddelerle ya da uzun hidrokarbon zincirli kuaterner amonyum tuzları ile modifiye edilerek organokil hazırlanması, bu yüzey aktif maddelerin kuyruklarının kil tabakalarının kolayca ayrılmasını sağlamasından dolayı özel ilgi çekmektedir. Modifikasyon gözenek boyutunu ve aktif yüzey alanını arttırdığından, bu işlemle kil yüzeyinin adsorpsiyon özellikleri geliştirilmiş olur. Son zamanlarda, yüksek verimlilik, kullanımının kolaylığı ve adsorbanın geri kazanımı avantajlarından dolayı, su kirleticilerinin su arıtımı amacıyla sudan uzaklaştırılması için montmorillonit (MMT) kullanımı çok yaygınlaşmıştır. MMT, bazı endüstriyel atık sulardaki metilen mavisini, poliakrilamidi, piridin türevli bileşikleri, amonyak, fenol gibi su kirleticilerini kolaylıkla adsorplamaktadır. Ayrıca organokil, metallere kirletilmiş atık sulardaki metal katyonlarının, kilin tabakaları arasındaki katyonlarla yer değiştirmesine olanak sağlar. Bu özelliği ile de bu tür atıksuların arıtılmasına katkıda bulunur.

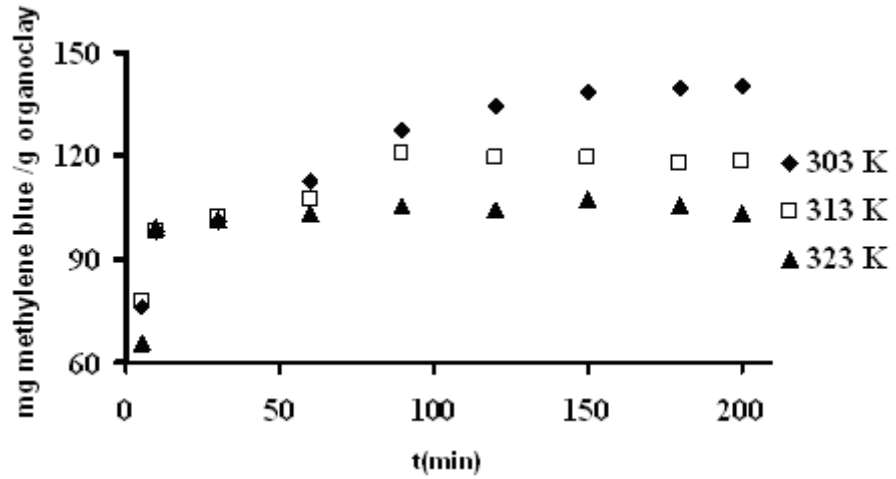
Bu çalışmada, sodyum montmorillonitin (Na MMT) mineral yüzeyi oktadesil amonyum klorür (ODACl), benzil dimetil heksadesil amonyum klorür (BDMHDACl), glisidil trimetil amonyum klorür (GTMACl) ile modifiye edilerek muhtelif organokiller ve ayrıca çift katyonlu organomontmorillonitler hazırlanmıştır. Metilen mavisinin sulu çözeltiden organomontmorillonitler üzerine adsorpsiyon kinetiği, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorban miktarına bağlı olarak $\lambda_{maks.}=663$ nm'de UV-VIS spektroskopisi tekniği kullanılarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının daha detaylı anlaşılabilmesi için, metilen mavisi adsorpsiyonu deneylerinin sonuçlarından organokil örneklerinin katyon değiştirme kapasiteleri (KDK) hesaplanmıştır.

Muhtelif katyonik yüzey aktif maddelerle tek ve çift katyonlu olarak modifiye edilen 6 adet organokil örneğinin katyon değiştirme kapasiteleri, sulu çözeltiden metilen mavisi adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır.

Çizelge 1 : Sentezlenen tek ve çift katyonlu organomontmorilonitlerin KDK değerleri

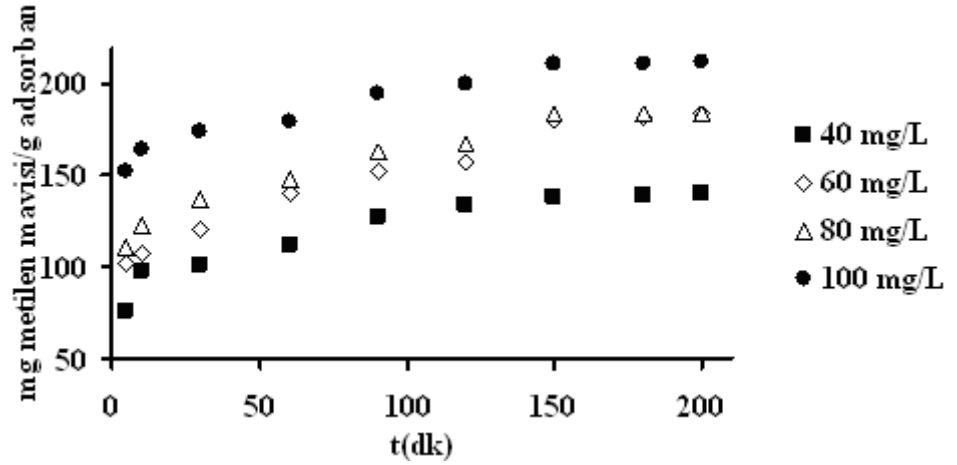
| Organokil Adı | KDK (meq/100 g) |
|---------------------------------|-----------------|
| GTMACI MMT | % 33.33 |
| % 70 GTMACI - % 30 BDMHDACI MMT | % 32.15 |
| % 50 GTMACI - % 50 BDMHDACI MMT | % 30.75 |
| % 30 GTMACI - % 70 BDMHDACI MMT | % 28.50 |
| BDMHDACI MMT | % 27.77 |
| ODACI MMT | % 3.33 |

Çizelge 1'e göre en yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olan organokilin GTMACI MMT olduğu görülmektedir.



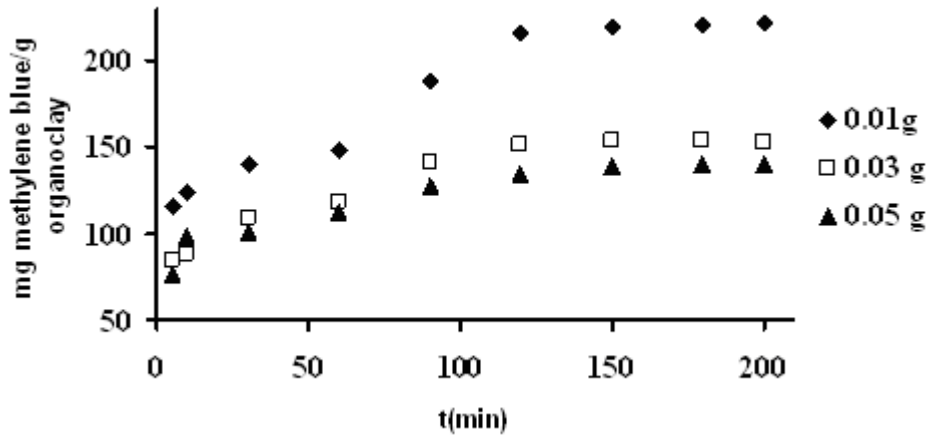
Şekil 1 : GTMACI MMT'in adsorpsiyon kapasitesinin çeşitli sıcaklıklarda zamanla değişimi, (pH=5.40, başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L, organokil miktarı=0.05 g).

Kinetik çalışma sonuçları adsorpsiyonun üç saat içinde dengeye ulaştığını göstermiştir. Adsorplanan metilen mavisi miktarının sıcaklıktaki düşüşle, adsorban miktarındaki ve başlangıç boyar madde derişimindeki artışla arttığı gözlenmiştir. Şekil 1'de görüldüğü en büyük adsorpsiyon kapasitesi 303 K sıcaklıkta tesbitedilmiştir ve sıcaklıktaki artış adsorplama kapasitesinde düşüşe neden olmuştur.



Şekil 2 : GTMACl MMT'in adsorpsiyon kapasitesinin çeşitli başlangıç metilen mavisi derişimlerinde zamanla değişimi, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, T=303 K).

Başlangıç boyar madde derişiminin artışı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Şekil 2'den örüldüğü gibi, GTMACl MMT örneği için, başlangıç derişiminin 40 mg/L'den 100 mg/L'ye artışıyla adsorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir. Bu, metilen mavisi moleküllerinin tabakalar arası bölgelerden dış yüzeylere göç ettiğini gösterir.



Şekil 3 : GTMACl MMT üzerine adsorban miktarı değişimine bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, T=303 K, başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L).

Şekil 3'de GTMACl MMT miktarı 0.01 g'dan 0.05 g'a artarken, gram adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarının (adsorpsiyon kapasitesinin) düştüğü görülmüştür. Ancak adsorban miktarındaki artış, adsorplanan metilen mavisi miktarının artmasına neden olmaktadır.

Deney sonuçları, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modeline uyduğunu göstermiştir. Çizelge 2'de GTMACl MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü

gibi sıcaklık yükseltilmesiyle denge sabitinin büyüklüğü azalmıştır. Bu durum, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak adsorpsiyon denge kapasitesinin azalmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon entalpi değişiminin (ΔH^0) negatif olması, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterir.

Ayrıca adsorpsiyon entropi değişiminin (ΔS^0) negatif olması da, beklendiği gibi, adsorpsiyonla, metilen mavisinin daha düzenli bir duruma geçtiğini belirtir. Hesaplama ile elde edilen adsorpsiyon serbest enerji değişiminin (ΔG^0) negatif olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelir. Yapılan deneysel hesaplamalardan GTMACI MMT'in metilen mavisi adsorplamadaki etkinliğinin BDMHDACI MMT ve ODACI MMT organokillerine oranla daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 2 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

| T(K) | K_C | ΔG^0 (kJ/mol) | ΔH^0 (kJ/mol) | ΔS^0 (J/K.mol) |
|------|-------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 303 | 2.259 | -2.053 | -27.567 | -84.20 |
| 313 | 1.486 | -1.030 | | -84.80 |
| 323 | 1.151 | -0.376 | | -84.18 |

PREPARATION AND ADSORPTION KINETIC INVESTIGATION OF MODIFIED MONTMORILLONITES

SUMMARY

Modification of clays to prepare organoclays by cationic surfactants or quaternary ammonium salts with a long hydrocarbon chains are of special interest because the tails of these surfactants make clay platelets to separate easily. Modification improves the adsorption properties of clay surfaces since pore size and active surface area increase. Recently, using montmorillonite (MMT) for the removal of water pollutants in wastewater treatment are very common because MMT has several advantages such as high efficiency, easy handling and easy recovery of adsorbent. MMT can easily adsorb water pollutants such as methylene blue, polyacrylamide, pyridine derivative compounds, ammonia, phenol, which are generally present in some industrial wastewaters. Furthermore, the ability of organoclay to undergo cation exchange with interlayer cations has been used to treat metal contaminated wastewaters.

In this study, sodium montmorillonite (Na MMT) was modified with octadecyl ammonium chloride (ODACl), benzyl dimethyl hexadecyl ammonium chloride (BDMHDACl), glycidyl trimethyl ammonium chloride (GTMACl) to obtain various organomontmorillonites. Organomontmorillonites containing dual cation were also prepared. Adsorption kinetics of methylene blue onto these organomontmorillonites from aqueous solution were investigated using UV-VIS spectroscopy at $\lambda_{\text{max.}}=663$ nm, depending upon the initial dye concentration, temperature, and amount of adsorbent. In order to understand the adsorption mechanism in detail, cation exchange capacities (CEC) of organoclay samples were calculated using the results of methylene blue adsorption experiments.

Experimental work on cation exchange capacities, methylene blue adsorption capacities and adsorption kinetics of six single and dual cation organoclay samples that were modified with cationic surfactants were done.

As can be seen from Table 1, GTMACl MMT has the highest cation exchange capacity.

Table 1 : CEC values of synthesized single and dual organomontmorillonites

| Organoclay | CEC (meq/100 g) |
|---------------------------------|-----------------|
| GTMACl MMT | % 33.33 |
| % 70 GTMACl - % 30 BDMHDACl MMT | % 32.15 |
| % 50 GTMACl - % 50 BDMHDACl MMT | % 30.75 |
| % 30 GTMACl - % 70 BDMHDACl MMT | % 28.50 |
| BDMHDACl MMT | % 27.77 |
| ODACl MMT | % 3.33 |

Results of kinetic studies indicated that adsorption equilibrium had been reached in three hours. It was found that the amount of methylene blue adsorbed increased with decrease in temperature and with increase in the amount of adsorbent and initial dye concentration.

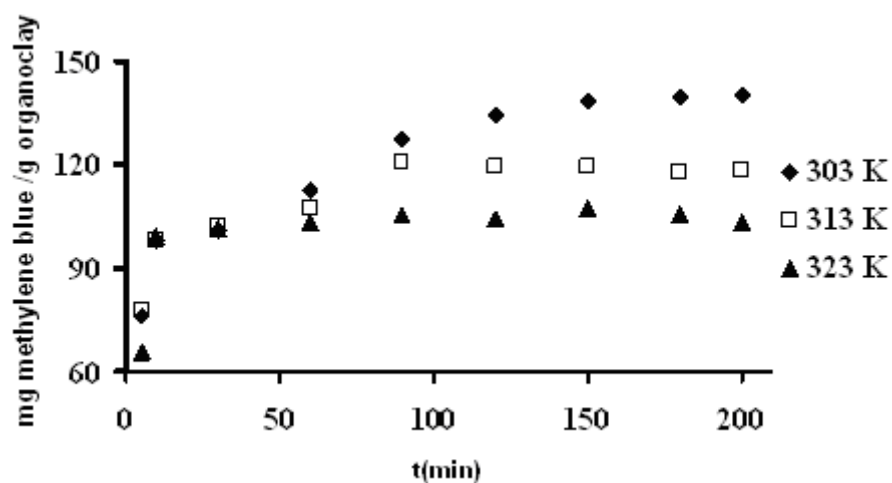


Figure 1 : Change of the adsorption of GTMACl MMT with time at various temperatures, (pH=5.40, amount of organoclay=0.05 g, initial dye concentration=40 mg/L).

From Figure 1, it was observed that the highest adsorption capacity was found at 303 K. Adsorption capacity decreased with increasing temperature.

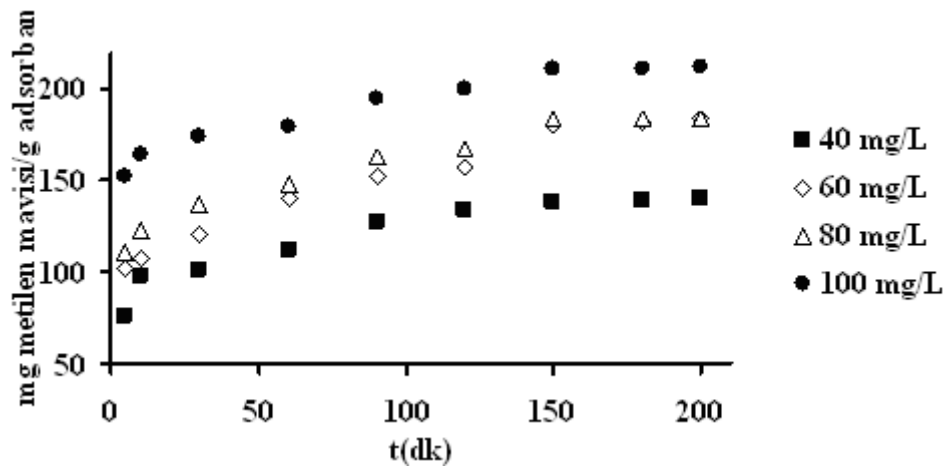


Figure 2 : Change of adsorption capacity of GTMACl MMT with time for various initial methylene blue concentrations, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, T=303 K).

Adsorption capacity increased with initial dye concentration. For GTMACl MMT sample, when methylene blue concentration increased adsorption capacity also increased. This results showed that methylene blue molecules migrate from interlamellar region to the external surfaces.

Figure 3 shows the change of adsorption capacity of organoclay with time for various amounts of adsorbent. It is seen that as the mass of the organoclay increased from 0.01 g to 0.05 g, the adsorption capacity decreased while the mass of methylene blue adsorbed increase.

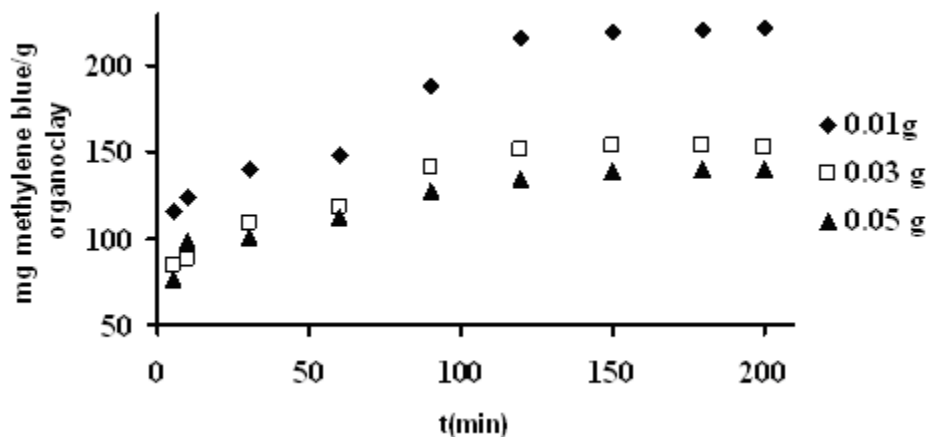


Figure 3 : Change of adsorption capacity of GTMACl MMT with time for various amounts of adsorbent, (pH=5.40, T=303 K, initial dye concentration=40 mg/L).

In addition to these results, the adsorption kinetics of methylene blue on organoclay was studied and it was found that the pseudo-second-order mechanism is predominant.

Table 2 shows thermodynamic parameters of methylene blue adsorption by GTMACl MMT. As seen from the table, the magnitude of equilibrium constant decreased when temperature increased from 303 K to 323 K. A negative value of adsorption enthalpy change (ΔH^0) indicates that adsorption process is exothermic. On the other hand, a negative value of adsorption entropy change (ΔS^0) showed that methylene blue is in a more ordered state when adsorbed. The calculated values of adsorption free energy change (ΔG^0) are negative at the temperatures studied. This proves that adsorption is spontaneous at sufficiently low temperatures.

According to the experimental results, it was concluded that GTMACl MMT is a more effective adsorbent in methylene blue adsorption than BDMHDACl and ODACl MMT organoclays.

Table 2 : Thermodynamic parameters of methylene blue adsorption on GTMACl MMT

| T(K) | K_C | ΔG^0 (kJ/mole) | ΔH^0 (kJ/mole) | ΔS^0 (J/Kmole) |
|------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 303 | 2.259 | -2.053 | -27.567 | -84.20 |
| 313 | 1.486 | -1.030 | | -84.80 |
| 323 | 1.151 | -0.376 | | -84.18 |

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusunun ve sanayileşme hızının artması yeni endüstri dallarını beraberinde getirmiş ve bunun bir sonucu olarak doğal kaynakların en önemlisi olan suyun kullanımını artmıştır. Organik, inorganik, radyoaktif ve biyolojik karakterdeki su kirlilikleri, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilediğinden, çevre kirliliğine neden olan diğer etkenlerle karşılaştırıldığında su kirliliğinin çevre kirliliğinde etkisinin oranı oldukça yüksektir [1, 2].

Konutlar, sanayi-endüstri kuruluşları, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular atık su olarak tanımlanır. Arıtma gerekliliği duyulan endüstrisi atık sularının içinde, toplam endüstriyel üretimi % 40 olan tekstil endüstrisi atık suları önemli çevre problemlerine neden olmaktadır. Bu endüstri dalında yüksek su tüketimi olduğundan atık su üretimi de fazladır. Ülkemizde tekstil endüstrisine ait boyama ve son işlem prosesleri sonrası yılda 150 milyon ton miktarında atık su üretilir [3, 4].

Tekstil endüstrisi kullanılan kimyasal maddelerinin çok sayıda olması, boyaların boyanacak elyafa göre değişim göstermesi, üretimde kullanılan proseslerin farklılığı, elde edilen ürünlerin tesisten tesise farklılık göstermesi oluşan kirleticilerin içeriklerinin ve özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Bu atık suların kirlilik kaynağı proseslerde kullanılan kimyasal maddeler, boyama işlemlerinde kullanılan boyar maddeler ve hammaddelerde bulunması olası safsızlıklardan kaynaklanır ve genel olarak tekstil endüstrisi atık suları çoğunlukla renklidir [1, 5-9].

Boyama işlemi, tekstil endüstrisinin en önemli proseslerinden biridir ve en önemli endüstriyel atık su kaynağını oluşturur. Renk ışık geçirgenliğini azaltarak ekosistemdeki canlıların sayısında azalmalara neden olmakla beraber toksik ve

kanserojen etkili ürünlerin oluşumuna neden olduğundan bunların deşarj işlemleri öncesinde arıtılmaları gerekir [10, 11].

Tekstil endüstrisine ait atık suların çevreye olan zararlarını minimum düzeye düşürmek için yapılan renk giderme işlemlerinde; fizikokimyasal (adsorpsiyon, koagülasyon) arıtma yöntemleri, biyolojik metotlar, elektrokimyasal prosesler ve oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır [12].

Biyolojik arıtma metotlarının ucuz olmasına rağmen renk gidermede fiziko-kimyasal yöntemler kadar etkili olmadığı görülmüştür. Elektrokimyasal yöntemler, koagülasyon, oksidasyon prosesleri, ozonlama, klorlama, ultrafiltrasyon gibi yöntemlerin kullanılması ile yüksek arıtma verimi sağlanabilir ancak bu yöntemlerin pahalı olmasının yanı sıra bazı durumlarda istenmeyen yan ürünler de oluşabilir. Son yıllarda yüksek arıtım verimi, düşük bakım ücreti, kolay uygulanır bir proses olması, adsorpsiyonla su arıtımı yöntemini yaygın kullanılan ve verimli yöntemlerden birisi haline getirmiştir [13-15].

Son yıllarda insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen çoğu organik kimyasalların yeraltı ve yerüstü sularından arındırılması için organokiller ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına oldukça fazla önem verilmiştir. Katyonik yüzey aktif maddeler ya da uzun hidrokarbon zincirli kuaterner amonyum tuzları ile organokil hazırlanması, bu yüzey aktif maddelerin kuyruklarının kil tabakalarının kolayca ayrılmasını sağlamasından dolayı özel ilgi çekmektedir. Bu modifikasyon işleminden sonra gözenek boyutu ve aktif yüzey alanı arttığından kil yüzeyinin adsorpsiyon özellikleri artar. Örneğin, tabakalı bir silikat mineralinin organik olarak modifikasyonu ile elde edilen organomontmorillonitler, organofilik yüzey özelliği taşıdığı, yüksek spesifik yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için su içerisindeki polar ve iyonik olmayan organik kirleticilerin adsorplanmasında kullanılmaya başlanmıştır [16, 17]. Montmorillonit (MMT) $\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ amprik formülüne sahip bir mineral olup smektit grubu killerin bir üyesidir. Montmorillonitlerin tabakaları arasına polar ya da iyonik yapıda organik karışımların girmesi ile organomontmorillonitler oluşur. Organomontmorillonit sentezinde kullanılan alkil amonyum tuzları ucuz olmaları, farklı alkil grubuna sahip artı yük içermeleri ve bunların kullanımı ile farklı yüzey özellikli organomontmorillonitlerin sentezlenmesini sağlaması açısından önem taşır. Bu yüzden, organomontmorillonitin

adsorplayıcı olarak kullanılması, yüksek verim elde edilmesi, basit bir işlem olması ve organokilin tekrar kullanılabilir olması açısından önemlidir [18, 19]. Çünkü; bu katyonik tuzlar, içerdikleri hidrofobik uçlar vasıtasıyla, hidrofilik özellik gösteren kil yüzeyini, yüksek adsorpsiyon kapasiteli hidrofobik hale getirerek iyon değişim mekanizmasına uğrar [20, 21].

Organomontmorillonit, tekstil endüstrisine ait sıvı fabrika atıklarında bulunan bazik ve reaktif bir boyar madde olan metilen mavisi gibi su kirleticilerini kolaylıkla adsorplamaktadır. Metilen mavisi, $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)-fenazo tiyonyum klorür) tekstil sektöründe boyar madde ve redoks indikatörü olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından, atık sularda sıklıkla rastlanmaktadır. Bu reaktif boyar madde cildi tahriş edici, alerji yapıcı, kanser yapıcı, çoğu bitki ve mikroorganizma üzerinde öldürücü etki gösterdiğinden bunların atık sulardan arındırılmasının önemi büyüktür [22-25].

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, tabakalı silikat yapısındaki Na MMTin farklı katyonik yüzey aktif maddeler ve bunların farklı oranları ile modifiye edilmesiyle hazırlanan organomontmorillonitlerin adsorpsiyon kabiliyetinin belirlenmesi ve atık sulardan metilen mavisi giderimindeki etkinliklerinin adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılarak saptanmasıdır.

Bu amaç doğrultusunda; öncelikle sentezlenen organomontmorillonitlerin katyon değiştirme kapasiteleri metilen mavisi kullanılarak belirlenmiştir ve bu organokiller standard metodlar uygulanarak (ASTM D2330-02 ve TS EN 933-9) metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmış, adsorpsiyon parametrelerinden başlangıç boyar maddesi, adsorban miktarı ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi UV-VIS (Ultraviyole-visible) spektroskopisi kullanılarak çalışılmıştır. Metilen mavisinin organokil üzerine adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmış ve deney verilerinden yararlanılarak sonuçların Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanabilirliği incelenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Kil Mineralleri

2.1.1. Kil Minerallerinin Tanımı

19. yüzyıldan bu güne dek killeri için birçok tanımlama yapılmaktadır. Genel olarak kil, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan küçük olan taneciklerin çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir [26]. AIPEA (Association International Pour L'étude des Argiles) terimler komitesinin son raporuna göre kil ince taneli minerallerden oluşan ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır [27]. Önceleri amorf yapıda olduğu sanılan kil minerallerinin ilk kez 1930'da Hendricks ve 1931'de Kelly tarafından X-Işınları cihazında yapılan çalışmalarla kilin tabakalı yapıda oldukları fark edilmiştir [26]. Kil, yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Bu tanım şu şekilde formüle edilebilir;

$KİL = \text{Ana kil minerali} + \text{Diğer kil mineralleri} + \text{Eser organik maddeler}$

Yapılan kimyasal analizlerde killerin silika, alümina, su, demir, alkali ve toprak alkali metaller ile kil minerali olmayan quartz, kalsit, illit ve priline gibi mineraller de içerdiği anlaşılmıştır. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir [28].

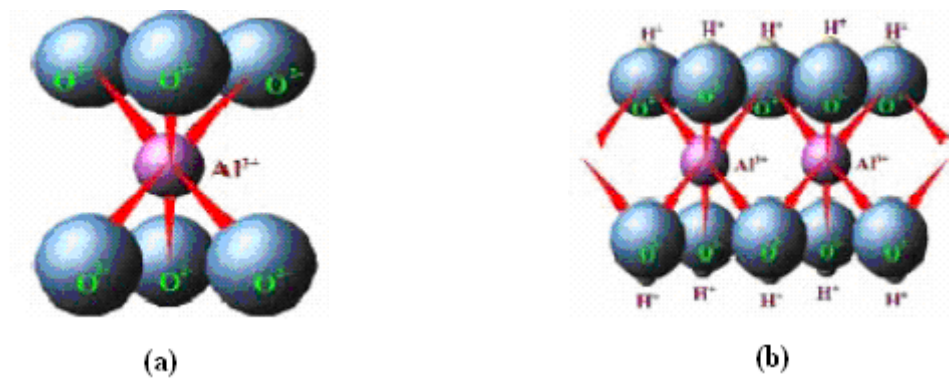
Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri $H_4Al_2Si_2O_9$ ve $HAISi_2O_6$ (MMT) şeklinde yazılabilir. Gerçek bileşimler asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte, bu formüller Si/Al oranındaki değişimi, su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağlı miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler

arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilir. Killer ısıtılınca çok yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebilir. Bundan dolayı elle veya aletle istenilen şekle sokulabilir. Suyu ve elektriği geçirmezler yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Killer yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorblama özelliği gösterirler. Ancak, hidrofilik karakterde olduklarından suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler haricindeki organik moleküllere karşı gösterdikleri sorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür [28].

Killerin fiziksel ve kimyasal yapılarının farklı oluşu onlara farklı özellik ve farklı kullanım alanları sağlar. Killerin başlıca kullanım alanları: atık suların arıtılması, tuğla üretimi, kauçuk sanayi, ilaç ve yağ sanayi, gübre yapımı, seramik malzeme ve sabun yapımı, boya endüstrisi, berraklaştırma işlemleri olarak sıralanabilir [27, 28].

2.1.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

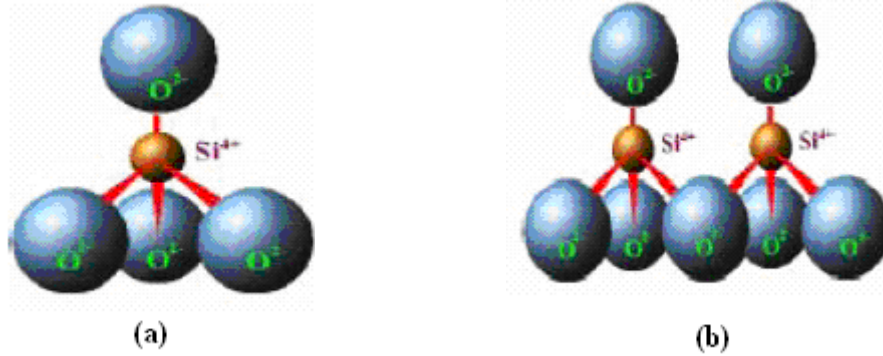
Kil mineralleri iki tip atomik diziliş ile oluşmaktadır. Biri düzgün sekizyüzlü (oktahedral) yapıda diğeri düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) yapıdadır. Düzgün sekiz yüzlü yapı üç oksijen veya hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyi bir şekilde paketlenmiş katyon (demir, alüminyum ya da magnezyum) atomu modelidir. Şekil 2.1.a'da bir tane oktahedral hücre (Oktahedron), Şekil 2.1.b'de ise oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka görülmektedir.



Şekil 2.1 : a) Bir tane oktahedral hücre (Oktahedron), b) Oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka.

Diğeri yapı birimi (silika) tetrahedral yapıdadır ve kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzlünün ortasına bir silikon atomunun yerleşmiş biçimidir. SiO₄

olarak ifade edilir (Şekil 2.2.a.). Şekil 2.2.b.'de ise tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka görülmektedir.



Şekil 2.2 : a) Bir tane tetrahedral hücre (Tetrahedron), b) Tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka.

Bir ya da iki silikadan oluşan tabakaya birim katman denmektedir. Kil minerallerinin çoğunda birim katmanlar birbirlerine paralel olarak tutunurlar. Kil minerallerinin tabakalı yapıları bu birim katmanların farklı kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşmaktadır. Kil mineralleri bu oluşumlarına göre sınıflandırılacak olursa, oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir oktahedral ise 1:1 tabakalı, iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı, iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1:1 tabakalı olarak isimlendirilmektedir [29].

2.1.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Killerin mineralojik özelliklerine göre sınıflandırılmasında kristal yapıları göz önünde bulundurulmaktadır. Genel olarak yaprak/tabaka ve iplik/zincir yapısında olmak üzere ikiye ayrılırlar [30]. Çizelge 2.1'de bu sınıflandırma verilmiştir. Oluşan tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı (kaolinit grubu), iki düzgün dört yüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı (smektit, illit, vermikülüt), iki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1:1 tabakalı olarak adlandırılır [29].

Çizelge 2.1 : Kil minerallerinin sınıflandırılması

| Sınıf ve Yapı | Tabaka | Grup | Çeşit |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|
| Yaprak yapısı olanlar | 1:1 Tabakalı olanlar | Kaolinit Grubu | Kaolinit |
| | | Eş boyutlu olanlar | Dikit |
| | | Bir yönde uzamış olanlar | Halloysit |
| | 2:1 Tabakalı olanlar | Smektit Grubu | MMT |
| | | İllit Grubu | Bediellit, İllit |
| | | Vermikülit Grubu | Vermikülit |
| 2:1:1 Tabakalı olanlar | Klorit Grubu | Klorit | |
| Zincir/iplik yapısı olanlar | Lifli | Sepiyolit Grubu | Sepiyolit |
| | | Paligorsit Grubu | Paligorsit, Atapulgit |

2.1.3.1. Kaolinit Grubu Killer

Kaolinit, dikit ve halloysit olup genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklindedir. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler. Seramiklerde kullanılan boya, kauçuk ve plastiklerde dolgu maddesi olarak ve kağıt endüstrisinde parlak kağıt üretiminde çok büyük kullanım alanı vardır [28, 29].

2.1.3.2. Smektit Grubu Killer

Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler ve genel formülü $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ dur. Örneğin, talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ iken, MMT $Na_{0.2}Ca_{0.1}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_{10}$ dur. Bentonit terimi ise daha çok MMT mineralinin saflaştırılmadan önceki hali için kullanılan ticari bir addir. Boya ve kauçuklarda, elektriğe, ısıya ve aside dayanıklı porselenlerde dolgu

maddesi olarak diğ er materyaller ile kumun kalıplanmasında plastikleştirici olarak kullanılırlar [28, 30].

2.1.3.3. İllit Grubu Killer

Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermektedir. Bu gruba mika grubu da denir. Bu grup su içeren mikroskobik muskovit mineralidir. Genel formülü $(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ dur. Grubun yapısı silikat tabakalı MMT grubuna benzer. Dolgu maddesi olarak ve sondaj çamurunda kullanılırlar [28].

2.1.3.4. Klorit Grubu Killer

Klorit grubu killeri ince taneli ve yeşil renklidir. Bu grup killer bol miktarda, magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içerir. Klorit grubu mineraller genellikle fillosilikatlar içinde aynı grup olarak bulunabilen ve genellikle killerin bir parçası olarak kabul edilmeyen gruplardır. Genel formülü $X_4.6Y_4O_{10}(OH)_8$ dir. Burada X Al, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Zn ve nadiren Cr elementlerini Y ise Al, Si, B, Fe elementlerini göstermektedir. Bu grubun endüstriyel kullanımları yoktur [30, 31].

2.1.4. Kil Minerallerinin Karakteristik Özellikleri

Tüm killerde bulunan en temel karakteristik özellikler, adsorbsiyon yetenekleri, yüzey yükleri, değişebilir katyon ya da anyonların varlığı, ısıya karşı davranışları, suda şişebilmeleri, tanecik büyüklükleri ve yüklerin oluşturduğu elektriksel özelliklerdir. Bu özellikler kil çeşitlerine göre farklılıklar gösterir [32].

2.1.4.1. Yüzey

Kil mineralleri tek T-O-T (Tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) ya da T-O tabakaları arasında iç ve dış tabaka yüzeylerine sahiptirler. Sadece smektit ve vermikülitler su moleküllerinin içine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler ve bu aralıklar 10 Å'dan daha büyük olan değişebilir mesafelerdir. Saf bir smektit için teorik yüzey alanı yaklaşık 800 m²/g dır [32, 33].

2.1.4.2. Yük

Pek çok kil minerali net negatif tabaka yüküne sahiptir. Bu net negatif yük tabakalardaki elementlerin daha düşük değerlikli başka elementlerle yer değiştirmesi

sonucunda oluşur. Oktahedral tabakada Al^{+3} , Mg^{+2} ile, tetrahedral tabakadaki Si^{+4} , Al^{+3} ile yer değiştirir ve atomlar arasındaki bu yer değiştirme izomorf yer değiştirme olarak adlandırılır. Bu değişim kil mineraline ve kaynağına bağlıdır. Bunun sonucunda da pozitif yük eksikliği ya da diğer bir deyişle negatif yük fazlalığı doğar ve bu negatif yük fazlalığı Na^{+} ve Ca^{+2} gibi katyonların tabaka yüzeyine adsorplanması ile karşılanır [28].

Negatif tabaka yükü, montmorillonitte çoğunlukla oktahedral tabakadaki Al^{+3}/Fe^{+3} ,ün Mg^{+2}/Fe^{+2} ile yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Kil mineralinin sadece geniş yüzeyleri değil, kenarları da katyon değiştirebilirler. Tüm kil minerallerinin hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Düşük pH değerlerinde kenarlar pozitif yük taşırlar. pH arttıkça yük azalır. Yüzeylerdeki yük pH'a bağımlı değildir [31, 34].

2.1.4.3. Şişme

Killerin en belirgin özelliği su ya da polar madde adsorpsiyonu ile hacminin değişmesidir. Bu açıdan kil mineralleri şişen (smektit) ve şişmeyen (mika) tip olarak sınıflanır. Doğal şişen kil mineralleri Na^{+} , Li^{+} gibi hidratlı katyonlara sahiptirler. Smektitler hava neminin adsorplanmasıyla bile şişer. Şişmeyen kil mineralleri genellikle tabakalar arası katyon olarak hidratlı olmayan K^{+} ve iki değerlikli katyon içerirler. Kil minerallerinin şişme özellikleri değişebilir katyonların tipine ve sayısına bağlıdır [35].

2.1.4.4. Katyon Değişirme Kapasitesi

Katyon değişirme kapasitesi 100 g kil tarafından adsorplanan katyonların milieşdeğer sayısı (meq) olarak tanımlanır. Birim olarak meq/100 g kullanılır. Genellikle KDK sembolüyle gösterilir. KDK 100 g kildeki meq Na_2O miktarı olarak da ifade edilir. Killerde katyon değişimin nedenleri şöyle özetlenebilir:

- 1) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artar.
- 2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.

3) Açıktaki hidroksillerin hidrojeni değişebilir.

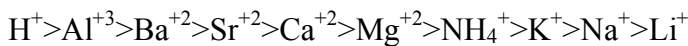
Kil mineralleri bazı iyonları çekme ve onları tekrar geri verebilme özelliğine sahiptir. Bu olay sırasında iyonlar birbirinin yerini alabilmektedir. Örneğin montmorillonitteki tetrahedral katmanında Si^{+4} 'ün yerini Al^{+3} ; oktahedral katmanında Al^{+3} 'ün yerini de Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ve Li^{+} alabilmektedir. Bu katyon değişimi tetrahedral diziliminde çok az olmasına karşın oktahedral dizilimi için önemli ölçüdedir. Katyon değişimleri sonunda artı yük eksikliği ortaya çıkar. İki katmanlı kil mineralleri elektrik yükü bakımından nötr bir yüzeye, üç katmanlıları ise genellikle nötr olmayan bir yüzeye sahiptirler. Artı yük eksikliği Na^{+} , K^{+} , Li^{+} veya Ca^{+2} iyonlarının birim aralarındaki su katmanından kristal kafesine bağlanmalarıyla giderilir [31, 32].

Kil minerallerinin değişebilir durumda tuttıkları böyle iyonlara “değişebilen iyonlar” denir ve bu iyonlar çoğunlukla katyon olduklarından iyon değişme gücü, katyon değişim kapasitesi olarak adlandırılır ve bunun değeri belli değeri o kil minerallerinin şişme, jel yapma gibi özelliklerinin ne düzeyde olabileceğini gösterir.

Kil yapısındaki bir katyon, daha küçük değerlikli bir katyon ile yer değiştirdiğinde, kildeki pozitif yük eksikliği, katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmış olur. Kilin adsorpladığı katyona M^{+} denirse, kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.



M^{+} katyonunun, diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi mümkündür. Kilin, değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyon kontrollüdür. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri sorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürür. Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de imkansızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kilin özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir sıralama aşağıdaki gibi verilebilir.



Buna göre; H^{+} veya Ca^{+2} , Na^{+} ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşmez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin NaCl çözeltisi kullanılarak Na^{+} ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltisi

kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplamışsa, seyreltik bir CaCl_2 kullanılarak Na^+ 'nın Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir. Killerde yaygın değişebilir katyonlar; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise; SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , Cl^{-1} ve NO_3^{-1} 'dir.

İyonun değeri arttıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya +3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkiler. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenir.

Kil mineralinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin çoğu özelliğini etkiler. pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, bağıl nem, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, dispers olabilme derecesi, tanecik dağılımı gibi özellikler kildeki net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır. Yapılan araştırmalar montmorillonitin katyon değişim kapasitesinin 80-150 meq/100 g olduğunu göstermiştir [31].

Genelde doğal veya sentetik kil minerallerinin KDK değerleri 50-200 meq/100 g'dır. KDK 200 meq/100 g'ın üzerinde olanlarda tabakalar arası bağ kuvveti tabakaların ayrılmasına engel olacak kadar çok kuvvetlidir. Bu nedenlerden dolayı tabakaların ayrılmasını sağlayabilecek organik katyon tipindeki şişirme maddeleri (swelling agent) kullanımı açısından iyon değiştirme kapasitesi 50-150 meq/100 g olan MMT uygun bir kildir [29-31].

Katyon değişim kapasitesi, 100 gram kilin meq Na_2O miktarı olduğundan 1 eşdeğer Na miktarı aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanır [31].

$$\text{Eşdeğer Na} = \frac{\text{Na}_2\text{O (Mol. ağırlığı)}}{\text{Toplam (+) veya (-) değer}} = \frac{46 + 16}{2} = 31 \text{ veya} \quad (2.1)$$

1 meq/100g % 0.031 olur.

2.1.5. Montmorillonit

2.1.5.1. Montmorillonitin Tanımı ve Tarihçesi

Genel olarak dünya MMT yatakları, volkanik bir kökene sahip olup, yer altı ve yer üstü sularının etkisiyle, feldspatların bazik ortamda bozuşmasından oluşur [32].

Başlangıçta Wyoming'de (USA) Ford-Benton yakınlarında bulunmuştur. Daha sonra aynı kil çeşiti 1847 yılında Fransa'nın Montmorillon bölgesinde de bulunduğu için bu kil çeşidine montmorillonit (MMT) adı verilmiştir. 1788 de Constedt tarafından bulunan ve semetit olarak bilinen bir kil mineralinin, Kerr tarafından 1932 yılında MMT minerali ile aynı olduğu gösterilmiştir [26].

Montmorillonit (MMT) $Na_{0.2}Ca_{0.1}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_{10}$ ampirik formülüne sahip bir mineraldir. Kristal yapısı monoklinik-prizmatik, ortalama yoğunluğu 2.35 g/cm^3 , molekül ağırlığı 549.07 g/mol olan, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli, smektit grubu bir kil olup 1.5-2 sertlikte çok ince toz halindedir. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilir. İyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir [26].

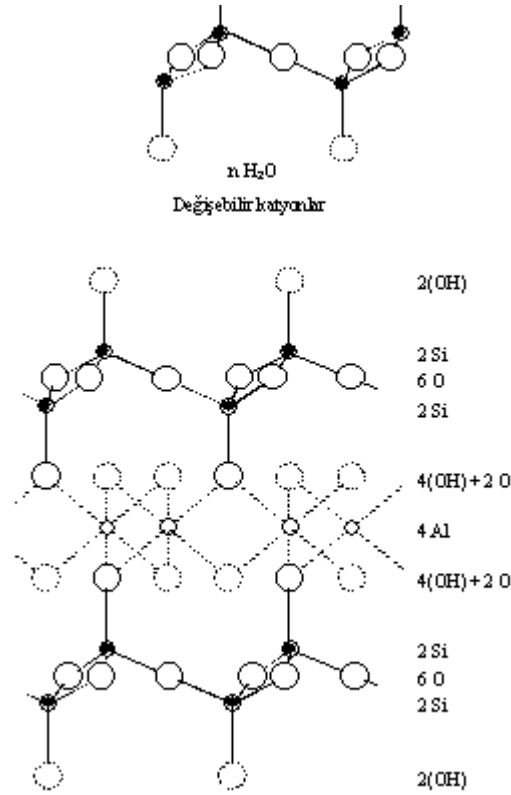
Endüstride MMT minerali çok kullanılmaktadır. Bunun nedenleri ise yüksek adsorpsiyon ve plastisite kabiliyetine sahip olmaları, taneciklerin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı emme yetenekleri, koloidal yapı göstermeleri, boyutlarının küçük yüzey alanlarının büyük olmaları ve suda oldukça iyi şişebilmeleridir [26].

Türkiye'nin toplam MMT rezervi 350 milyon ton civarında olup yıllık MMT üretimi 100 bin tonun üzerindedir. Günümüzde halen üretimi yapılmakta olan ve rezervleri nedeniyle önem arzeden MMT yatakları; Ankara-Hançılı, Çankırı, Edirne-Enez, Tokat-Reşadiye ve Ordu-Ünye MMT yataklarıdır [26].

2.1.5.2. Montmorillonitin Kristal Yapısı

Tüm simektit killeri gibi MMT 2:1 tabakalıdır. Yani iki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral tabakası olan birim hücreye sahiptirler (Şekil 2.3). Al-O-OH alumina yapıda olup, Al merkezde olacak şekilde düzgün bir sekizyüzlü köşelerinde oksijen atomları ve OH grupları vardır (Şekil 2.1.). SiO_4 silika yapıda ise, oksijen

atomları merkezinde bir Si atomu bulunan bir düzgün dörtyüzlünün dört köşesine yerleşmişlerdir (Şekil 2.2.) [27].



Şekil 2.3 : Montmorillonitin kristal yapısı

(Si-O) tabakalarında, silisyum atomları 4 oksijen atomu ile bağlanmıştır. Tabakalarda her bir tetrahedronun 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü oksijen atomu şekilde de görüldüğü gibi aşağıya doğru yönelmiş durumdadır ve alümina oktahedral tabakasının hidroksil grupları ile aynı düzlemedir [31].

Al-O-OH tabakalarında Al atomları sekiz oksijen atomuyla ya da bir oktahedranın altı köşesi üzerinde merkezleri olan Al atomlarının çevresinde lokalize olmuş hidroksil gruplarıyla bağlıdır. Oksijen atomlarının komşu oktahedranlarla paylaşılması sonucu oluşan yapı şekilde görülmektedir. Oksijen atomları ya da hidroksil grupları iki paralel tabaka olarak uzanır ve hegzagonal sıkı bir yapı oluştururlar. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını sağlar. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak

kullanılır. Montmorillonitte bir alümina tabakası oksijen atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı bir birim hücre olarak tanımlanır. Yüzlerce birim hücrenin üst üste gelmesi ile MMT minerali meydana gelir [31].

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Örneğin, oktahedral yapıdaki Al^{+3} iyonları yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} ve Li^{+2} iyonlarının veya tetrahedral yapıdaki Si^{+4} iyonları yerine Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonlarının gelmesi kristal yapıdaki değişmelere neden olur. Bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve + yük eksikliğinden ötürü yüzeylerin negatif ve kenarların pozitif yüklü olmalarına neden olabilirler [27, 31, 35].

MMT kristallerinin su ile şişebilme özelliği katmanlar üzerindeki elektrik yüklerinin dengesiz dağılımından kaynaklanmaktadır. Alumina ve silika tabakaları arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücreler birbirlerine zayıf van Der Waals bağlarıyla bağlıdır. Ayrıca katmanlardaki eksi yükün fazlalığı durumunda bu fazlalık, değiştirilebilen, sodyum iyonlarıyla dengelenmektedir. Bu iyonlar MMT kristalinin etrafında ve kristal tabakalarının arasında yer alırlar. Ortamda su bulunması durumunda söz konusu iyonlar hidratlaşma eğilimindedirler ve bunun sonucu olarak, silikat tabakaları arasına kolaylıkla girebilen su, tabakalar arası mesafeyi büyüterek şişmeye neden olmaktadır. Ayrıca tabakalar arasına giren su nedeni ile aralarındaki bağ zayıfladığından tabakalar belirli bir hareket kabiliyeti kazanmaktadır. Diğer bir deyişle su tarafından şişirilmiş MMT, bu olgu nedeni ile rigid bir yapı gösterememektedir [34].

Basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak montmorillonitlerde iki tip şişme olur: kristalsi şişme ve ozmotik şişme. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur [34, 36].

Değişebilir katyon olarak Na^{+} , Li^{+} gibi hidratlı katyonlara sahip olan kiler 30-40 Å'a kadar şişerler hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır [30, 31, 36].

Montmorillonitler değişebilir çok değerlikli katyonlara sahip olduklarında çok fazla şişmezler. Bunun nedeni katyon ve silikat tabakaları arasındaki çekme kuvvetinin

iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır [29, 31, 34].

2.1.5.3. Montmorillonitlerin Karakteristik Özellikleri

Kil yapısındaki düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesiyle meydana gelen elektriksel yük dengesinin bozulmasıyla oluşan pozitif yük fazlalıkları (yani tabaka yüzeylerinin negatif olarak yüklenmesi) tabaka yüzeyindeki katyonların adsorplanmalarıyla karşılanmaktadır. Bu katyonlar zayıf elektrik kuvvetlerle tutunurlar ve yapıda bulunan doymamış negatif iyonları doyururlar yani elektriksel nötralityi sağlarlar ve adsorplanan katyonlar kilin bir çözelti ile işleme girmesi durumunda ortamdaki başka katyonlarla yer değiştirirler. Bu katyonlar Si-Al temel yapısının içlerinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar. Tabakalar arasında bu katyonların yanısıra su molekülleri de mevcuttur [27, 37-40].

Tüm kil mineralleri sulu ortamda oldukça fazla şiştikleri yani tabakalar arasında büyük oranda su molekülleri tutabildikleri için parçacık boyutları değişiklik gösterir. MMT kristalinde birim hücreler arasındaki zayıf van der Waals bağlarından dolayı sulu bir süspansiyon içinde birim hücrelere ayrılırlar. Killer yüzeylerinde negatif, kenarlarında ise pozitif yük taşırlar ve su molekülü dipol özellik gösterdiğinden dolayı aynı mekanizma ile killer tarafından adsorplanırlar [38, 41, 42].

Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstrideki kullanım alanları için oldukça fazla önem taşır. Kildeki parçacık boyutunu değiştirebilir katyonların miktarı ve cinsi etkilemektedir. Örneğin Na MMT, Ca MMT'e oranla daha küçük boyutta tanecikler içermektedir [33]. Parçacık boyutu küçük olan MMT viskoz karışımlar oluşturduğu için oldukça kullanışlıdır [39]. Montmorillonitin görünen parçacık boyutunu etkileyen en önemli faktör ortamdaki dispersiyon (dağılma) derecesidir. Bu yüzden parçacık boyutu ile ilgili ölçümler deneysel işlemlere bağlılık göstermektedir. Tabakalar arası mesafeler MMT için genellikle 0.002 µm ile 2 µm arasındadır. X-ışını kırınımı, laser ve kimyasal yöntemler tanecik boyutları konusunda bilgiler verebilmektedir [23, 40].

Kil taneciğinin alanı küçüldükçe kilin yüzey alanı artar. Örneğin MMT için bu değer yaklaşık $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır ve bunlar ağırlıklarının 5-6 katı kadar su adsorplayabilmektedir [33, 41].

2.1.6. Montmorillonitlerin Kullanım Alanları

Montmorillonitler, çeşitli endüstri alanlarında kullanılan birçok ticari ürünün bileşiminde bulunurlar. Kil ve topraklarda, MMT varlığı malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden gıda, tarım, yapı mühendisliği, seramik, arıtma ve daha birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Suyun sertliğinin giderilmesinde, su geçirmez malzeme üretiminde, boya, emaye, ilaç ve kimya endüstrisinin çeşitli kollarında, çimento ve sıvalarda, yol, kanal ve baraj yapımında çeşitli tür ve kalitelerde montmorillonitler kullanılır. Montmorillonitlerin plastisiteri az ise sondaj çamurlarında ve seramikte kullanılamazlar. Fakat bunlar aktif hale getirildiklerinde, madeni, sıvı ve katı yağların arıtılmasında ve petrol sondaj borularında kullanılabilirler.

Şarap, likör, meyve suları ve sirke gibi içecek maddelerinde bulanıklığa neden olan yabancı maddeler, negatif yüklü MMT tanecikleri ile birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. İlaç endüstrisinde de vitaminlerin hazırlanması ve saflaştırılmasında, bazı antibiyotiklerin kararlılığının sağlanmasında montmorillonitler kullanılmaktadırlar. Montmorillonitlerin su tutma özelliklerinin yüksek olmasından dolayı söndürücü etkileri oldukça fazladır ve bu nedenle de yangın söndürücülerde kullanılırlar. Dağılım ve süspansiyon özellikleri nedeniyle su arıtımında kullanılırlar. Atık sularda bulunan yüksek biyolojik kirliliği olan radyoaktif maddeler, kil mineralleri ile adsorplanarak giderilebilir.

2.1.7. Kil Modifikasyonu ve Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda, sulu bir çözeltide ya da susuz ortamda çözüldüklerinde yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif maddeler denir ve temel yapısal özellik olarak bir hidrokarbon ile bir polar ya da iyonik kısımdan meydana gelir. Katyonik yüzey aktif maddelerde hidrokarbon kısmı lineer ya da dallanmış olabilir ve bu kısım sadece sulu ortamlardaki su molekülleri ile çok zayıf etkileşebilirler. Dispersiyon kuvvetlerinin etkisi ile su moleküllerinin artan kuvvetli etkileşimleri ve hidrojen bağları beraberce

hidrokarbonu suyun dışına sıkıştırırlar. Böylece zincir ya da diğer adıyla kuyruk genellikle hidrofobik (suyu sevmeyen) olarak adlandırılır. Yüzey aktif maddenin polar ya da iyonik olan baş kısmı su molekülleri ile kuvvetli dipol-dipol ya da iyon dipol etkileşimi yapmakta ve bu nedenle baş kısım hidrofilik (suyu seven) olarak adlandırılmaktadır [42]. Bir maddenin yüzey aktif madde olabilmesi için aşağıdaki özellikleri göstermesi gerekmektedir.

a) Çözünürlük

Yüzey aktif madde bulunduğu sistemin içinde en az bir fazda çözünmelidir. En yüksek aktiviteyi genellikle yüzey aktif madde gösterir. Sıcaklık ve elektrolit ilavesi yüzey aktif maddenin çözünürlüğünü artırır [42].

b) Hidrofilik ve Hidrofobik Yapı

Yüzey aktif madde molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimindeki gruplardan oluşur. Bu gruplar suyu seven (hidrofilik)-suyu sevmeyen (hidrofobik) ve polar-polar olmayan (non-polar) gibi gruplardan oluşur [42].

c) Misel Oluşumu

Yüzey aktif maddenin ana çözeltilerdeki derişimi her bir çözünen-çözücü sisteminin karakteristiği olan limit değerini (kritik misel derişimi) aştığında misel olarak adlandırılan molekül ve iyon kümeleri meydana gelmektedir [42].

d) Adsorpsiyon

İki faz arasındaki yüzeye arayüzey denir. Yüzey aktif madde molekülleri veya iyonları tabakalar halinde arayüz fazına ilerlerler. Arayüzeydeki bir yüzey aktif maddenin denge derişimi ana çözeltilerdeki derişimden daha büyük olduğu için artan derişimlerde yüzey gerilimi beklenenden daha fazla düşer. Arayüzeylerde ve yüzeylerde adsorplanabilme özellikleri vardır. Bir yüzey aktif madde içine konduğu çözücünün özelliklerini oldukça fazla değiştirir. Bu etki, çözelti ara yüzündeki adsorpsiyondan, adsorbe olmuş molekül ve iyonların yerleşiminden, ana çözeltilerdeki misel teşekkülünden ve de miseldeki yüzey aktif maddenin iyon ve de moleküllerinin yerleşiminden ileri gelmektedir [42].

2. 2. Tekstil Endüstrisinin Genel Özellikleri

2.2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı ve Kapsamı

Tekstil endüstrisi doğal, yapay ve sentetik elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerinin fabrikasyonunu yapan endüstrinin dalıdır. Bu endüstri dalı oluşturduğu atık su miktarının fazla oluşu nedeniyle ciddi çevre problemlerine neden olmasına rağmen ülkemizin sektörleri arasında büyük bir orana sahiptir. Üretilen malzemenin miktarının buna bağlı olarak da oluşan atık suların miktarları ve içerikleri incelendiğinde bu sektörün en fazla kirliliğe neden olan sektör olduğu görülür. Doğal, yapay ve sentetik ipliklerin hazırlanması dokuma, örme gibi metotlarla kumaş, örgü kumaş, triko ve halı gibi ürünler haline getirilmesi, kumaşlara boya, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler arasındadır [6].

2.2.2. Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Tanımlanması

Ön terbiye işlemlerinden sonra tekstil ürününe istenilen rengi kazandırmak amacıyla yapılan işlemlere renklendirme denir ve boyama bu işlemin ilk parçasıdır. Boyama reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için boyar madde ile tekstil ürünü (lif, kumaş, vb.) bir araya gelmeli ve ikisinin benzer polarlık derecesinde yapıya (hidrofob ya da hidrofil özellik) ve reaksiyonu gerçekleştirecek fonksiyonel gruplara sahip olmaları gerekir [26].

Boyar maddeler, elyafa, kumaşa ve ipliğe renk kazandırmak için kullanılan maddelerdir bunlar organik kökenlidir ve çeşitli metotlarla çözelti ya da süspansiyon halinde cismin yüzeyi ile kimyasal bir işleme maruz kalarak cismin yüzey yapısını değiştirip renk oluştururlar. Lifler boyar maddeyi mekanik olarak (dispers boyar maddeler), kimyasal bağlarla (iyonik ve kovalent bağlar, reaktif boyar maddeler) veya adsorpsiyonla çözerek (direkt boyar maddeler) bünyesine almaktadırlar. Yani boyar madde ile yapılan renklendirme işlemleri boyalarla yapılandan bütünüyle farklıdır. Genellikle boyar maddenin life aktarımı sulu çözeltilerden difüzyon ile gerçekleştiğinden boyar maddelerin suda çözünmesi veya suda çözünür hale getirilmesi gerekir [43].

Renkli organik bileşiklerin hepsi rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Nitrozo (N_2O), nitro (RNO_2), karbonil ($C=O$), azo ($-N=N-$) ve etilen özellikli çifte bağ ($-C=C-$) gibi gruplar kromofor gruplar arasındadır. Bu grubu içeren bileşiklere kromojen adı verilmiş olup, bunlarda kromofordan başka oksokrom adı verilen hidroksil ($-OH$), amino ($-NH_2$), karboksil ($COOH$), metoksil (OCH_3) ve sülfonik (SO_3H) gruplarının da olması gerekmektedir [26].

2.2.3. Tekstil Endüstrisi Bazik Boyar Maddeleri

Bazik boyar maddeler organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Bundan dolayı bunlar katyonik boyar maddeler olarak da adlandırılmaktadır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Bu gruba dahil olanlarda, moleküldeki çözünürlüğü sağlayan bazik bir grup ($-NH_2$ gibi), asitlerde tuz teşkil etmiş halde bulunmaktadır. Asit olarak genellikle $(COOH)_2$ gibi organik asitler veya anorganik asitler (HCl) kullanılır [44]. Suda çözünürler ve boyar madde ile elyaf arasındaki ilişki iyoniktir; elyafın anyonik gruplarıyla boyar madde katyonu tuz oluşturur. Son yıllarda poliakrilonitril elyaf boyanmasında önem kazanmışlardır [43, 45].

2.2.4. Tekstil Endüstrisinde Atık Su Karakterizasyonu

Boyama atık sularının en önemli kirlenici parametrelerinden biri kuvvetli renkleridir ve boyar maddenin rengine bağlı olarak mavi, mor, kırmızı, kahverengi, sarı vb. olabilir. Bu atık sular toksik bileşenler de içerir ve kirlilik yoğunlukları oldukça fazladır. Ayrıca bunlar yüksek miktarda nişasta, karboksimetil selüloz, az bir miktarda polivinil alkol, sodyum hidrosülfid, sodyum klorür, asetik asit benzeri boyamada kullanılan kimyasal maddeler ve bazik, asidik, reaktif ve diğer boya örneklerinin tüm renk aralıklarını içine alan boyar maddeler içerirler. Atık suyun miktar ve kalitesini; işlenen elyafın cinsi, prosesi kapsayan temel işlemler, proseste kullanılan kimyasal maddeler belirler [1]. Tekstil atık sularının rengi, kullanılan renge göre günlük hatta saatlik değişimler gösterirler.

2.2.5. Tekstil Endüstrisinde Boyama İşleminde Kaynaklanan Renk Sorunu

Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli atık sular ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Su/boyar madde oranı ve boyar maddenin elyafı tutulma yüzdesi atık suyun yapısında değişikliklere neden olur ve bunlara ilaveten kullanılan boyama metodu, elyafın ve boya moleküllerine ilave edilen katkı maddelerinin cinsi atık suyun özelliğinin belirlenmesinde etkilidir [46].

Boya moleküllerine boyanacak maddenin yapısına ve boyama işlemine göre eklenen katkı maddeleri arıtma etkinliğini azaltmaktadır. Çünkü bu maddeler fazla sayıda çift bağ ve aromatik halka ihtiva ettiklerinden bunların ayrışabilirlik dereceleri azdır ve termal ve fotolitik olarak oldukça dayanıklıdır [26, 46].

2.2.6. Tekstil Endüstrisi Atık Suları İçin Renk Giderme Yöntemleri

2.2.6.1. Koagülasyon

Bu yöntemde çöktürücü olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , FeSO_4 , CaCl_2 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gibi tuzlara ilaveten Fe(II), Fe(III) tuzları, öğütülmüş kil ve kireç de kullanılır. Çöktürme sırasında boyar maddeler metal hidroksitlere bağlanarak çökmektedir. Metal hidroksitler sadece çöktürücü olarak değil aynı zamanda koagülant olarak da etki eder ve meydana gelen çökelek; çökeltme veya filtrasyon gibi bir teknikle ortamdan uzaklaştırılır [26].

Bu yöntemle bazik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkin bir giderim sağlanamaz. Boyar maddelerin yapısında meydana gelen değişimlerin boyar maddelerin söz konusu koagülantlarla uzaklaştırılmasını zorlaştırması nedeniyle son yıllarda organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Polimerler inorganik maddelere oranla daha iyi renk gidermesine ve daha az çamur oluşturmaya rağmen yüksek bir verimle renk giderimi sağlayamaz, katyonik boyaların koagülasyonu çok az olur ya da hiç olmaz [26, 44].

Renk giderimine sıcaklık, pH, boyar madde cinsi, derişimi ve tuz derişimi etki eder. Bu yöntemin dezavantajları; kimyasal kullanımına bağlı olarak fazla miktarda çamur oluşumuna neden olması nedeniyle oluşan bu çamurun bertaraf işleminin problem yaratması, sürekli kimyasal madde kullanılması nedeni ile artan maliyettir [26].

2.2.6.2. Biyolojik Arıtım

Klasik biyolojik arıtma sistemleri, dirençli organik bileşenler ihtiva eden boyar maddelerin renklerinin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Biyolojik arıtma aktif çamur yüzeyinde tutunma ile renk giderimi (biyosorpsiyon) sağlayarak da yapılabilir [26]. Bazı boyar madde atıkları mikroorganizmalar tarafından adsorbe edilmekte ve böylelikle atık suyun rengi azalarak renk giderimi sağlanmaktadır. Arazi şartlarının uygun olduğu durumlarda aktif çamur sistemi, polimer kullanılarak ve koagülasyon yöntemi ile birlikte kullanılabilir. Fakat böyle bir durumda oldukça büyük miktarda çamur açığa çıkmakta ve bunların bertaraf işlemleri de maliyeti arttırmaktadır [47].

2.2.6.3. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır ve kimyasal oksidasyonun amacı; suya kirlilik veren maddenin kimyasal olarak oksitlendikten sonra kararsız son ürüne dönüştürülmesidir. Hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, klor ve ozon gibi oksitleyiciler oksidant olarak kullanılır [26, 41, 48].

Kimyasal oksidasyon ile renk giderimi, boyar maddelerin kromofor gruplarındaki konjuge bağ sistemlerinin parçalanarak renk veremez hale getirilmesi (kısmi oksidasyon) ve indirgenen ara ürünlerin uygun formlara dönüştürülmesini sağlar. Boyar maddelerin hepsi birden fazla konjuge ve aromatik bağlar içerirler ve proses için uygun görülen oksidant, bu doymamış bağlarla reaksiyona girerek bileşiği daha küçük moleküllü bileşiklere indirger [49].

2.2.6.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon renk giderimi açısından çok etkili bir yöntemdir. Klasik arıtma ile arıtılması güç olan renk, koku, zehirlilik gibi kirlilikler oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. İlk aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeyine taşınır, ikinci aşamada kirletici, yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına gelir, son aşamada ise adsorpsiyon yani tutunma gerçekleşir. Bu yöntem yüksek kalitede ürünler oluşturmakla kalmayıp ekonomik olarak da uygulanabilir bir prosestir [43, 50].

Renk giderimi, adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere iki mekanizmanın sonucudur. Boya adsorban etkileşimi, sıcaklık, pH, adsorban yüzey alanı, tuz derişimi, tanecik büyüklüğü gibi fizikokimyasal parametreler bu mekanizmayı etkiler [50]. Bilinen en iyi adsorban olan aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyonunun zor olması yeni adsorbanların kullanılmasını gündeme getirmiş ve bu amaç doğrultusunda kil, silika, şekerkamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül gibi çoğu ucuz adsorbanların kullanılabilirliği araştırılmıştır [43].

2.3. Adsorpsiyon ve Özellikleri

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünebilir maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Adsorpsiyon, genel olarak iki faz arasındaki arayüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimi, bir başka deyişle de arayüzeyde derişim değişmesidir. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeydeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Burada gaz veya çözünen madde "adsorplanan", bunları adsorplayan katı veya sıvı da "adsorban" veya "adsorplayıcı" olarak isimlendirilir. Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorbanın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan madde miktarı, gazlarda gazın derişimi veya kısmi basınç ile orantılıdır, yalnız adsorban doyduğunda gazın basıncının artırılmasının etkisi yoktur. Katılarda ise adsorplanan miktar, çözünmüş maddenin derişimine bağlıdır.

Adsorpsiyon, maddenin bir fazdan ayrılarak diğer bir faza birikmesi ve konsantre olması esasına bağlı olarak, sıvı-sıvı, katı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı gibi iki ayrı fazın ara yüzeylerinde gerçekteşir. Desorpsiyon, adsorpsiyon işleminin tersidir; eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz fazına doğru gerçekteşiyorsa, bu olay "desorpsiyon" adını alır. Adsorban üzerinde adsorplanmış bir moleköl, kendine kıyasla daha kuvvetli adsorplanan bir madde ile yer değiştirince desorplanmış olur [51].

Adsorpsiyonda adsorplanan madde, katının sınır yüzeyinde tutunur. Örneğin; metilen mavisi çözeltilisine bir miktar kil katıldığında, çözeltilinin renginin açıldığı veya

tamamen renksiz olduğu görülür. Bu durumda metilen mavisi çözültisi "adsorplanan madde", kil ise "adsorban" dır. Verilen örnek, bir "pozitif adsorpsiyon" olaydır. Ancak bazı hallerde çözücü de adsorplanır ki, bu durumda "negatif adsorpsiyon" gerçekleşir.

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözünmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Çözücüde çözünmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmekte ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözünmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır ve bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır yani adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olduğundan, adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır.

Adsorpsiyonun temel mekanizması adsorplanan maddenin çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğın bir kombinasyonu önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki oran adsorpsiyon verimi açısından önem taşır [51].

Çoğu zaman adsorpsiyon ve absorpsiyon kelimeleri yanlış durumlarda kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi, molekül ya da taneciklerin yüzeye bağlanması şeklinde olurken, bu moleküllerin katı yüzeyi içerisindeki boşluklara nüfuz ederek doldurması da absorpsiyon olayıdır. Örneğın suyun bir sünger tarafından ve su buharının kalsiyum klorür tarafından soğurulması absorpsiyonla olur.

Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma "adsorpsiyon sistemi" denir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine doğru yayılıyorsa olay "adsorpsiyon"dur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç "sorpsiyon" olarak adlandırılır [51-53].

Adsorpsiyon olayı başlıca 4 aşamada gerçekleşmektedir.

- a) Gaz ya da sıvı fazda yer alan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüzyona uğrar.
- b) Adsorplanan adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- c) Adsorplanan adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- d) Adsorplanan adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur (adsorpsiyon).

2.3.1. Adsorpsiyon Kuvvetleri

Apolar katılar üzerinde bir gazın adsorplanması, gaz molekülleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan van der Waals (dispersiyon, London) kuvvetleriyle açıklanır. Bu tür etkileşimler, maddenin her fazında görülmekte olup, atom veya moleküller arasında sürekli çekici bir karakterdedir ve adsorplanan-adsorplayıcı potansiyelinin önemli bir kısmını bu kuvvetler oluşturmaktadır. Dispersiyon kuvvetlerinin doğası, ilk kez 1930 yılında London tarafından belirtilmiştir. London, kuantum mekaniğini kullanarak atomda veya molekülde elektronun salınım hareketi yapan bir geçici dipol momente sahip olduğunu varsaymıştır. Bu geçici dipol moment, herhangi bir anda çekirdek etrafında bulunan elektronların dağılımındaki simetrisinin bozulması sonucu oluşmaktadır. Geçici dipol momentin geniş bir zaman aralığında ortalama değeri ise sıfır olmaktadır. Katının yüzeyine yaklaşan bir molekülün geçici dipolü, katı yüzeyindeki bir atomu uyarır ve geçici dipoller oluşur. Bunlar birbirlerini çekecek şekilde etkileşirler.

Bir gazın bir katı üzerine adsorpsiyonu kendiliğinden, sistemin serbest enerjisindeki azalma eşliğinde gerçekleşir. Bu durumda adsorplanan atom veya moleküller ya yüzeye sıkıca tutunurlar ya da yüzey üzerinde serbestçe iki boyutlu hareket ederler. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutlu hareket ettiklerinden, adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalır. Adsorplanmış gaz daha düzenli hale geçtiği için sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan entropide bir azalma olur ve bu durum,

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.2)$$

eşitliğiyle açıklanabilir. Burada;

ΔG^0 ; serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 ; entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 ; entropi değişimi (kJ/mol.K)

T ; mutlak sıcaklık (K)

Eşitlik 2.2'den anlaşılacağı gibi adsorpsiyon, her zaman ısı salan (ekzotermik) bir olaydır.

Bir gazın adsorplanmasında olduğu gibi adsorplanan maddenin molekülleri birbirlerini zayıf bir kuvvetle çekerlerse, yüzey bir molekül kalınlığında bir tabaka ile kaplanınca adsorpsiyon duracaktır. Moleküller arası kuvvetler, moleküller arası uzaklıkla ters orantılıdır. Bu nedenle ilk adsorplanan tek moleküllü tabaka, altındaki katı yüzeyin, diğer gaz molekülleri üzerindeki çekme kuvvetlerinin etkisini azaltır.

Kaynama sıcaklığı yüksek olan moleküller, kaynama sıcaklığı düşük olan moleküllerden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahiptir. O halde adsorplanan maddenin kaynama sıcaklığı yükseldikçe adsorpsiyonu da artar. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik adsorpsiyon derecesini etkiler. Örneğin; silikajel suyu, aktif kömür ise benzeni daha çok adsorplar. [51].

Çözücünün su olduğu durumlarda hidrofilik yapıdaki madde sıvı içinde kalma eğiliminde olacağından adsorpsiyon zor olur. Buna karşın, hidrofobik yapıdaki madde suda kalma eğiliminde olmayacağından adsorpsiyon kolay olur. Eğer adsorplanacak madde amfoterik çözünürlüğe sahipse hidrofilik kısmı sıvıda kalır, hidrofobik kısmı ise sıvının arayüzeyinde adsorplanır [51].

2.3.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon tiplerinin belirlenmesinde etkili olan faktörler, van der Waals çekimi, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi ve kimyasal yapıdır [54].

2.3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan bağlar van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon "fiziksel adsorpsiyon"dur. Fiziksel adsorpsiyon yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol, indüklenmiş dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler (van der Waals etkileşimleri) yardımı ile oluşur ve bu yüzden fiziksel adsorpsiyona "van der Waals adsorpsiyonu" da denir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla beraber zayıf olduklarından adsorban yüzeyine bağlanan molekül ya da iyonun yapısı değişmemektedir. Fiziksel adsorpsiyonda ısı değişimi 10 Kcal/mol civarlarındadır. Adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde belli bir bölgede sabit kalmayıp, ara yüzeyler arasında rahatlıkla hareket ettiklerinden adsorban yüzeyinde birikerek gevşek bir tabaka oluştururlar, yani yüzey ile adsorplanan molekül arasında elektron paylaşımı söz konusu değildir. Fiziksel adsorpsiyon, karışımdaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında, adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda son derece önemlidir [54].

Fiziksel adsorpsiyon katının bütün yüzeyini ilgilendirdiğinden az seçimsel ve tersinir özelliktedir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersi, yüzeyde derişim azalmasına karşılık gelen "negatif adsorpsiyon" ya da "desorpsiyon"dur. Çoğunlukla, yüzey serbest enerjisini arttıran bileşenler, sıcaklık, basınç ve derişim değerleri negatif adsorpsiyonu etkiler [51].

Fiziksel adsorpsiyon tipi genelde düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve çoklu tabaka modeli geçerli olur ve adsorpsiyon miktarı sıcaklığın artması ile hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda endüstriyel ayırma işlemleri arasında önemli bir yer tutar [52].

2.3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki elektron aktarımı sonucu oluşan kimyasal etkileşme ile gerçekleşen, yani kimyasal bağların ve genellikle kovalent bağların oluştuğu adsorpsiyon "kimyasal adsorpsiyon"dur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorban ile adsorplanan arasında etkin olan

kuvvetlerin neden olduğu kimyasal reaksiyona benzer kuvvetli bir etkileşim vardır yani, katı yüzeyinde oluşan olay, bir kimyasal reaksiyondur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyona "yüzey tepkimeleri" de denir.

Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklükte olduğundan kimyasal adsorpsiyonun bir diğer adı da "aktiflenmiş adsorpsiyon" dur. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısıları ile aynı boyutta (10-100 Kcal/mol) dır ve kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu adsorpsiyon en fazla tek moleküllu tabaka biçiminde olabilir yani adsorplanmış tabaka mono-moleküler bir tabakadır.

Kimyasal adsorpsiyonda, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur yani kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Çünkü, bu adsorpsiyonda adsorplanan moleküller, adsorbana kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanır ve doğal olarak adsorbanın yüzeyinde hareket edemezler. Ancak yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır. Genellikle katalizörlü reaksiyon sistemlerinde kimyasal adsorpsiyon ile karşılaşılr [52, 54].

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve katının bütün yüzeyinde değil sadece aktif merkez denilen yerlerde bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Ayrıca, adsorplayıcı ve adsorplanan arasında gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon ikilinin türüne bağlıdır. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için ikili arasında özel bir kimyasal ilgilinin olması gerekir.

Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak daha geniş bir sıcaklık aralığında mümkündür ve bir adsorpsiyon prosesinde çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyonla birlikte gerçekleşir [54, 55].

2.3.2.3. Değişim (Elektrostatik) Adsorpsiyonu

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle çözelti içindeki madde iyonlarının yüzeyde tutulması ile oluşan adsorpsiyon çeşididir. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbana ile adsorplanan madde yüzeyinin birbirini çekmesi söz konusudur. Aynı derişimdeki iki potansiyel iyonik adsorplanan için iyon yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Elektrik

yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanmaktadır. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üç adsorpsiyon çeşidi birlikte veya ardarda görülür [52, 53, 56].

2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.3.3.1. Adsorplananın Özellikleri

Çözünürlük ile adsorpsiyon arasında genelde ters bir ilişki vardır. Adsorpsiyon adsorplanan-çözücü arasındaki bağların kırılmasına bağımlı olarak gerçekleştiğinden, çözünürlük ne kadar büyükse adsorplanan-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur yani adsorpsiyon kapasitesi azalır. Suda çözünen yani hidrofilik bir madde, suda daha az çözünen hidrofobik bir maddeye göre sulu çözeltiden daha az adsorbe olur [57].

Adsorplananın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasındadır. Eğer adsorplananın molekülleri adsorbanın gözenek yapısına oranla daha büyükse bu gözeneklerin tıkanma ihtimali söz konusudur ve bu gözeneklerde bulunan aktif merkezler yeterince aktif olamayacağından adsorpsiyon kapasitesi düşer. Yani, molekül büyüklüğü arttıkça gözenekler içine difüzyon azalır ve küçük moleküllü yapılar, büyük moleküllü yapılara oranla daha hızlı adsorbe olur. Bu genelleme aynı sınıf bir kimyasal serisi için geçerlidir. Farklı bir kimyasal seriyi oluşturan büyük moleküller küçüklere göre daha hızlı adsorbe olabilmektedir. Adsorplananın iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere oranla daha az adsorbe olduklarından, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızının artacağı söylenebilir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi büyük önem taşımaz ancak çoğu organik asit ve bazlar için iyonizasyon derecesinin artması adsorpsiyonun azalmasına neden olur [58].

Adsorplananın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesinde genel bir kural, polar bir maddenin daha az polar bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Yani, polar olan bir madde polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içinden daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir [57].

2.3.3.2. Adsorbanın Özellikleri

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. En uygun adsorbanlar, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip olan maddelerdir. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve tanecik yapısı daha fazla olan katı adsorbanların kullanımı verimi arttırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi tanecik çapı ile ters orantılı değişirken, gözenekli bir yapıdaki adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi tanecik çapından bağımsız olarak değişir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından dolayı adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın parçacık boyutundaki azalma da adsorpsiyon verim ve etkinliğini arttırmaktadır [59].

Adsorpsiyon sürecinin etkinliğini arttırmak için uygun adsorbanın seçilmesi son derece önemlidir. Adsorbanın adsorplama kapasitesi, adsorpsiyon ortamının koşullarına, adsorplanan madde yapısına, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmasına rağmen, bunların endüstriyel olarak kullanılanlarının sayısı azdır. Bir adsorbanın endüstriyel amaçlı kullanılabilmesi için;

1. Ortamdaki adsorplanması düşünülen maddeye karşı yüksek adsorplama kapasitesi olmalı,
2. Büyük miktarlarda bulunabilmeli,
3. Fiziksel olarak sağlam olmalı,
4. Kimyasal tepkimelere girmemeli,
5. Karışımdan ayrılması istenen madde veya maddelere karşı yüksek seçicilik göstermeli,
6. Ucuz olmalı,
7. Birim kütle başına geniş yüzey alana sahip olmalı,
8. Rejenere edilerek tekrar kullanılabilmelidir.

Günümüzde çoğu endüstriyel saflaştırma ve ayırma işlemleri özel olarak geliştirilmiş adsorbanlar kullanılarak yapılır. Endüstriyel adsorbanlar gözenekli yapıdadır ve özgül yüzey alanları büyüktür. Adsorplanan maddenin büyük bölümü, gözeneklerin oluşturduğu iç kısımda adsorplanmaktadır [60-63].

Endüstriyel olarak kullanılan başlıca adsorbanlar, kil mineralleri, aktif karbon, zeolit, aktif alümina, uçucu killer ve turbo gibi yapılardan oluşur.

Son zamanlarda, yüksek verimlilik, kullanımının kolaylığı ve adsorbanın geri kazanımı avantajlarından dolayı, su kirleticilerinin su arıtımı amacıyla sudan uzaklaştırılması için killerin kullanımı çok yaygınlaşmıştır. Özellikle MMT tekstil endüstri atık sularındaki, metilen mavisi, metil yeşili, asit kırmızısı, reaktif mavi gibi su kirletici boyar maddeleri kolaylıkla adsorplanmaktadır [64-66].

2.3.3.3. pH

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik ve nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkilediğinden adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Sulu çözeltilerdeki hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorban yüzeyindeki merkezlerde kuvvetli bir şekilde adsorbe olmaları, diğer iyonlarının adsorpsiyonunu etkiler. Buna ilaveten asidik ve bazik bir bileşiğin iyonlaşması da adsorpsiyonu etkilemekte ve pH da iyonlaşma derecesini kontrol etmese dahi adsorpsiyonu etkilemiş olmaktadır. Bütün iyonların maksimum olarak adsorplandığı bir pH değeri ya da aralığı vardır. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır [67].

2.3.3.4. Sıcaklık

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişir. Genelde ekzotermik olan adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklıktan ters orantılı olarak etkilenir ve adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenir. Adsorpsiyon bir denge işlemi olduğundan sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilememektedir [67].

2.3.3.5. Yarışan İyonların Varlığı

Adsorpsiyon çözeltisi içerisinde birden fazla çözünmüş madde mevcut ise adsorplanan saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre aynı derecede, ya daha az ya da daha fazla adsorbe olmaktadır. Bu farklı maddeler birbirinden etkilenmiyorsa tek tek olduklarıdaki adsorpsiyon davranışını sergilerler ya da adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler adsorbanın yüzeyini önceden kapladığından diğerinin adsorpsiyon davranışını engelleyici konuma geçebilir [67].

2.3.3.6. Temas Süresi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Temas anının başında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında yavaşlama görülür. Adsorpsiyon proseslerinde optimum adsorpsiyon süresinin bulunması endüstriyel atık suların arıtılmasında büyük önem taşımaktadır [67].

2.3.4. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Diğer gözenekli katılar gibi killer de çözeltiden boyar maddeleri adsorplayabilirler. Boyar madde çözeltisi ile temasta olan katı yüzeyinin tümü bir tabaka şeklinde örtülür. Bu tabakanın bileşimi sıvının bileşimi ile dengededir. Katı yüzeyini sürekli olarak örten tabakanın bileşimi; sıvının bileşimi ve sıcaklık yanında, boyar maddenin adsorplanabilme eğilimine de bağlıdır.

İyonik boyar maddelerden bazıları iyonlaştıklarında bazik katyon, bazıları ise asidik anyon vermektedir. Pozitif yüklü boyar madde iyonlarının sulu çözeltideki adsorpsiyonu, silika yüzeylerinin taşıdığı negatif yük nedeniyle oldukça kuvvetli olurken, negatif yüklü asidik boyar maddeler ise bazik boyar maddelere göre daha az adsorplanırlar. Çünkü boyanın negatif yükü, negatif yüklü silika tabakası tarafından itilmektedir. Bu tür maddeler yüzeyle hidrojen bağı oluşturarak adsorplanabilirler [5].

Boyar madde adsorpsiyonu ile killerin katyon değişim kapasitesinin ve yüzey alanının hesaplanması mümkündür. Bu amaçla kullanılacak bir boyar madde şu özelliklere sahip olmalıdır.

- a) Boyar madde polar katılar tarafından adsorplanabilmek için polar olmalı,
- b) Polar olmayan katılar tarafından adsorplanabilmek için hidrofobik yapıda olmalı,
- c) Küçük moleküllü ve tercihen molekül ekseni yüzeye dik olmalı,
- d) Misel oluşturmamalı,
- e) Fazla yüzey-aktif olmamalı,
- f) Kolayca derişimi belirlenebilmelidir.

2.3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon

Çözeltilerin katı yüzeyinde tutulması işlemi olan adsorpsiyonda, adsorplayıcı ile etkileşen tanecikler öncelikle katının en aktif merkezine tutunurlar. Bu aktif merkez doyurulduktan sonra katı yüzeyi önce adsorplanan tanecikleri ile bir tabaka halinde kaplanır. Eğer adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon ise bu tabaka tamamlandığında adsorpsiyonda sonlanır. Eğer adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ise ve birinci tabakanın üzerine yeni tabakalar oluşturacak kadar adsorplayıcı adsorplanan etkileşmesi varsa çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Çoğu kez yarıçapı 1.5 nm'den küçük olan mikro gözeneklerle, yarıçapı 50 nm'den büyük olan mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon tek tabakalıdır. Yarıçapı 1.5 nm ile 50 nm arasında olan mezo gözeneklerde ise çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.

Çözeltiden adsorpsiyona genellikle Langmuir ve Freundlich eşitlikleri uygulanır. Çalışma yöntemi gaz adsorpsiyonuna göre daha kolay, fakat sonuçlar daha az duyarlıdır. Bunun başlıca sebepleri; çözücünün de çözünen yanında adsorbe olması ve çözünen moleküllerin büyük ve karmaşık şekilli olmalarından dolayı yüzey alan değerlerinin belirsiz olmasıdır. Çözeltiden adsorpsiyon için daha iyi sonuç veren BET izotermi sıklıkla kullanılmaktadır [4].

2.3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntıya "adsorpsiyon izotermi" denir. Genellikle

adsorplanan miktar, 1 g adsorbanla adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya normal şartlardaki hacmi cinsinden verilebilir. Adsorpsiyon denge verileri izotermeler ve izobarlar cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiği olan izotermelerden anlaşılabilir.

Gazların adsorpsiyonunda derişim birimi olarak genellikle kısmi basınç veya mol yüzdesi kullanılırken, çözeltilerde ise derişim birimi olarak mg/L ya da ppm gibi kütle birimleri kullanılmaktadır. En genel olarak kullanılan izotermeler: Freundlich, Langmuir ve BET (Brauner, Emmet, Teller)'dir [24, 40, 68].

2.3.6.1. Freundlich İzotermi

Bu izoterm belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının önce hızla artacağı, daha sonra ise, yüzeyin adsorplanan moleküller ile dolgunlaşması sebebiyle adsorplanma hızının azalacağı temeline dayandırılır. Freundlich modeli heterojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilir. Çözelti adsorpsiyonu için adsorpsiyon dengesi şu bağıntı ile verilir:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Burada,

q_e ; dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

m ; adsorban miktarı, (g),

x ; adsorplanan madde miktarı, (mg),

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorplanan derişimi, (mg/L),

K_F ; adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti, (dm³/g),

n ; adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabitidir.

Freundlich sabitleri olan K_F ve n adsorban, adsorplanan ve işlem sıcaklığına özgüdür. q_e ve C_e sırayla katı ve sıvı derişimlerine karşılık gelir. K_F ; değeri,

öncelikle adsorpsiyon kuvveti ile yakından ilgilidir. C_e ve $1/n$ değerlerinin sabit olduğu durumda yüksek K_F değerleri için q_e adsorplanan miktarda yüksek olur. K_F ve C_e sabitken, $1/n$ değerinin küçük olması, güçlü adsorpsiyon bağlarının varlığına işaret eder. $1/n$ değerinin daha da küçük olması durumunda adsorpsiyon kapasitesi C_e değerinden bağımsız olur ve izoterm eğrisinde sabit bir seviyeye gelir. q_e değerinin sabit olması, izotermin tersinir olmayan izoterm şeklinde olduğunu gösterir. $1/n$ değerinin oldukça büyük olması zayıf adsorpsiyon bağlarına tekabül eder [53, 54].

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

$\log \frac{x}{m}$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle Freundlich sabitleri bulunabilir.

Doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi, eğimi ise $1/n$ değerini verir. Bu $1/n$ değeri yüzeyin heterojenliğini simgeleyen bir faktördür, eğer bu değer sıfıra yakınsa yüzeyin heterojenliğinin artması söz konusudur. Bu izotermin doğruluğu heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine oranla daha iyidir [69].

2.3.6.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermine göre adsorban yüzeyi enerji açısından benzerdir. Atom veya moleküller adsorban yüzeyindeki aktif merkezler tarafından tutulur ve burada oluşan film monomoleküler kabul edilir. Langmuir denklemi tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir ve homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Buna

göre yüzey belli bir doygunluğa ulaştığında, $\frac{x}{m}$ oranı limit bir değere ulaşır.

Freundlich izotermi bu durumu açıklamada yetersizdir [53, 54].

Langmuir izotermi dinamik bir denge halinin söz konusu olduğu temeline dayanır. Yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarının, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşit olduğu, adsorpsiyon hızının serbest yüzey kesri ile, desorpsiyon

hızının ise kaplanan yüzey kesri ile orantılı olduğu farzedilmektedir. Bunlara ilaveten bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu, adsorpsiyon hızının adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olduğu ve adsorplanan moleküller arasında girişim olmadığı kabul edilir [54].

Langmuir izoterm bağıntısı aşağıda görüldüğü gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) \cdot C_e \quad (2.5)$$

Burada;

K_L ; adsorplananın kapasitesine bağlı Langmuir sabiti, (L/mg),

a_L ; adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti, (L/mg),

q_{\max} ; birim adsorban kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı, (mg/g),

$\frac{C_e}{q_e}$ değerlerinin, C_e değerlerine göre değişiminin grafiğe geçirilmesinden elde edilen

doğrunun eğimi $\frac{a_L}{K_L}$ olacaktır ve $\frac{K_L}{a_L}$ değeri teorik doygunluk kapasitesini ifade

eder. Kayım ise $\frac{1}{K_L \cdot q_{\max}}$ dir ve K_L , denge sabitidir [54].

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge halini net olarak açıklayamamaktadır.

2.3.6.3. BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen bu izoterm tipi, adsorplanan moleküllerin çoklu tabaka adsorpsiyonunu ifade etmede kullanılır. Bu model Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanış şeklidir. İlk adsorplanan molekül tabakası üzerinde farklı molekül tabakalarının oluştuğu düşünülür. Bu izotermde aşağıdaki varsayımlar kabul edilir.

1. Adsorbanın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce multimoleküler tabakalar oluşur ve her tabakaya ayrı olacak şekilde Langmuir izotermi uygulanır [54].
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir [70].
3. Adsorpsiyon yüzeyindeki enerji üniformdur [52].
4. Birinci tabaka haricindeki tabakaların adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondenzasyon ısısına eşit olduğu varsayılır [52].

BET izotermi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{b.C_e}{(C_s - C_e)[1 + (b-1)(C_e/C_s)]} \quad (2.6)$$

Burada,

C_s ; adsorplananın çözeltideki doyumluk derişimi (mg/L),

b ; adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabitidir.

Eşitlik (2.6)'ın doğrusallaştırılmasıyla,

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{b.q_m} + \frac{b-1}{b.q_m} \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (2.7)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlikteki, $C_e/[q_e(C_s - C_e)]$ değerlerine karşılık, $\frac{C_e}{C_s}$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilecek doğrunun eğimi $(b-1)/(b.q_m)$ kayımı ise $1/(b.q_m)$ olarak bulunur.

2.3.6.4. İzoterm Verilerinin Kullanılması

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğinin bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler bütün izoterm deklemlerine uygulanıp grafiğe geçirilir ve grafikten korelasyon katsayısı bulunur. Verilerin doğrusal bir grafik

oluşturduğu izoterm o adsorpsiyon için en ideal olandır, ancak; birden fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler izoterm eşitliklerine uygulanıp, adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermden yararlanılarak belli bir hacimdeki atık suda bulunan bir kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gereken adsorban miktarı bulunabilir [51, 56].

2.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, etkin adsorban-adsorplanan temas süresinin bulunmasına imkan vermesinin yanı sıra, adsorpsiyonun hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiğini de açıklar. Adsorpsiyon dört ana basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta gaz ya da sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına doğru difüzenir, bu kademe hızlıdır ve hız belirleyici değildir. Fakat, adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması söz konusu ise, bu basamak en yavaş olur ve adsorpsiyon hızı buna göre belirlenir.

İkinci basamakta, film tabakasına ulaşan adsorplanan, burada bulunan durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder, bu hareket ise film-kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak isimlendirilmektedir.

Daha sonraki basamakta, adsorplanan adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler bu da gözenek difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyon hızı genel bir ifade ile gözenek difüzyonu ya da film kütle transferi basamakları tarafından belirlenir. Son olarak adsorplanan, adsorbanın gözenek yüzeyinde adsorplanır ve bu basamak adsorpsiyon sürecinin en hızlı aşamasıdır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.8)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k.t \quad (2.9)$$

Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (2.10)$$

Burada;

k_1 ; Lagergren adsorpsiyon hız sabiti, (dk^{-1}),

k ; ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, ($g/(mg.dk)$),

k_2 ; yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, ($g/(mg.dk)$),

q_t ; herhangi bir t zamanındaki birim adsorban kütlesi başına adsorbe edilmiş madde miktarı (mg/g)'nı gösterir. Eşitliklerdeki y değerleri olan $\log(q_e - q_t)$, $1/(q_e - q_t)$ ve t/q_t x değeri olan t'ye karşı grafiğe geçirilirse k_1 , k ve k_2 değerleri bulunur.

2.3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişim, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Adsorpsiyonda, adsorplanan birikim ile daha düzenli hale geçtiğinden entropi azalır [71, 72].

Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış faz için,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.11)$$

eşitliği yazılır.

K_c ; adsorpsiyon denge sabiti,

$$K_c = \frac{C_A}{C_e} \quad (2.12)$$

C_A ; adsorplanmış molekülün denge derişimi, (mg/L),

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorplanan derişimi, (mg/L).

Belli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için, öncelikle, (2.12) no'lu eşitlikten yararlanılarak adsorpsiyon denge sabiti bulunur ve daha sonra bu değer, (2.11) nolu eşitlikte yerine konularak Gibbs serbest enerjisi hesaplanır.

Eşitlik (2.2) ve (2.11)'in birleştirilmesi ile elde edilen Eşitlik (2.13) aşağıdadır.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.13)$$

Bu eşitlik kullanılarak $\ln K_c$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 ve kayımından ΔS^0 değerleri bulunur ve çizilen bu doğruya Van't Hoff doğrusu ismi verilir.

Burada ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir veya başka bir deyişle, adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olması ile anlaşılır [73, 74].

2.3.9. Modifiye Montmorillonitlerin Atık Su Arıtımında Kullanım Çalışmaları

Bir amin tuzu ($R-NH_3^+Cl^-$, $R_4N^+Cl^-$, $R_4N^+OH^-$ gibi) bir kil süspansiyonuna katıldığı zaman; kil yüzeyleri üzerinde aslen mevcut olan katyonlarla yer değiştirir. Amino grupları kil yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlanırlar. Aynı zamanda, hidrokarbon zincirleri de kil yüzeyine kendilerini bağlarlar ve önceden adsorplanmış su moleküllerinin yerini zaptederler ve kil-organik kompleksini yani organokili oluştururlar [75, 76]. Katyonik yüzey aktif maddelerin hidrofilik olan baş kısmı pozitif yüklü, hidrofobik kuyruk kısmı ise alkil grubundandır. Alkil grubu olarak primer, sekonder, kuaterner amonyum grupları içerirler. Organokil ya da kil-organik

kompleksi olarak adlandırılan ve adsorban özelliği olan killer, toksik organikler için güçlü bir potansiyel adsorban olarak kullanılırlar.

Montmorillonitlerin adsorban olarak modifikasyonunda son yıllarda uzun zincirli alkil grupları içeren organik katyonların kullanılması yaygınlaşmaktadır. Markovic ve arkadaşları floridin adsorpsiyonuna yönelik yaptıkları bir çalışmada Na MMT modifikasyonunda hegzadesil trimetil amonyum (HDTMA), benzil trietil amonyum, (BTEA) ve benzil trimetil amonyum (BTMA) organik katyonlarını kullanmışlardır. Sonuçta, floridin adsorpsiyon kapasitesinin HDTMA MMT ile en iyi sonuç verdiğini, bunu BTEA montmorillonitin takip ettiğini, en düşük adsorpsiyon kapasitesini ise BTMA MMT ile yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında gözlemlemişlerdir [77].

Organomontmorillonit sentezinde kullanılan bu alkil amonyum tuzlarının avantajları; ucuz olmaları, farklı alkil grubuna sahip artı yük içermeleri ve bunların kullanımı ile farklı yüzey özellikli organomontmorillonitlerin sentezlenmesi şeklinde sıralanabilir. Bu katyonik tuzlar, içerdikleri hidrofobik uçlar vasıtasıyla, hidrofilik özellik gösteren kil yüzeyini, yüksek adsorpsiyon kapasiteli hidrofobik hale getirerek iyon değişim mekanizmasına uğrar. Anirudhan ve Ramachandran, HDTMACI ile modifiye ettikleri MMT ile atık sulardan humik asit uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar yapmışlar ve bu katyonla modifiye edilen montmorillonitin oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varmışlardır [75].

2006 yılında Onuma ve arkadaşları organomontmorillonitler kullanarak hidrokarbon adsorpsiyonunu, modifikasyonda okta desil trimetil amonyum (ODTMA) bromür ve dodesil dimetil amonyum bromür (DDDMA) katyonik yüzey aktif maddelerini kullanarak incelemişlerdir [78].

Başka bir çalışmada, Sang ve Boris sulu çözeltilerden fenol, benzen ve toluen adsorpsiyonunu incelemek için BTMA ve benzil dimetil tetra desil amonyum, (BDMTDA) tuzları ile modifiye ettikleri MMT ve zeolit killerin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Her iki tuzla modifiye ettikleri MMT örneklerinin adsorpsiyon kapasitelerinin organozeolite oranla daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Her iki organokilin de yapısında bulundurduğu benzil halkaları

nedeniyle sulu çözeltilerden fenol, benzen ve toluen uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır [36].

Anirudhan ve Ramachandran HDTMA ile modifiye ettikleri montmorillonitlerle humik asit adsorpsiyonunu incelemişlerdir. pH=3 ve başlangıç adsorpsiyon çözelti derişimi 25 µmol/L olduğunda maksimum adsorpsiyon kapasitesini 73.52 µmol/g olarak hesaplamışlardır. Denge değerlerinden yararlanarak adsorpsiyon izoterminin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum gösterdiğini ve yalancı birinci dereceden hız eşitliğinin geçerli olduğunu saptamışlardır [75].

MMT ile katyonik yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinde taneciklerin şekli, büyüklüğü, yüzey yükleri, içerdikleri değişebilir katyonların cinsi ve miktarı, yüzey aktif maddelerin molekül ağırlıkları ve taşıdıkları grupların hidroliz dereceleri önemli parametrelerdir. Martin ve arkadaşları, kullandıkları farklı kil minerallerini anyonik ve katyonik maddelerle modifiye ederek katyonik maddenin büyüklüğüne ve içerdiği gruplara göre adsorpsiyon yeteneklerinin değişiklik gösterdiğini ispatlamışlardır [42].

Doğal Na MMT geniş yüzey alanına sahip olmasına karşın hidrofilik yüzey özelliğinden dolayı atık sulardaki organik kirleticilerin adsorpsiyonunda etkili olamamaktadır. Bunun için Na MMT modifiye edilmesi çalışmalarını önem kazanmış ve modifikasyondan sonra gözenek boyutu ve aktif yüzey alanı da arttığından kil yüzeyinin adsorpsiyon özelliklerinin de arttığı belirlenmiştir [75, 76, 79]. Yani organomontmorillonitler, organofilik yüzey özelliği taşıdığı, yüksek spesifik yüzey alana ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için su içerisindeki polar ve iyonik olmayan organik kirleticileri adsorplamada doğal montmorillonitlere göre daha etkilidirler.

Richards ve Bouazza'nın 2007 yılında organomontmorillonite fenol adsorpsiyonuna yönelik çalışmalarında, organomontmorillonitin adsorplayıcı olarak kullanılması, yüksek verimle elde edilmesi, basit bir işlem olması ve organokilin tekrar kullanılabilir olmasının önemli olduğunu vurgulamışlardır [76].

Organomontmorillonitin tabakalar arası uzaklığı doğal montmorillonitinkine oranla daha fazladır, bu artışın nedeni, organokil oluşumu sırasında MMT mineralinin

tabakaları arasındaki değişebilir küçük inorganik katyonların yerine daha büyük organik moleküllerin geçmesi sonucu tabakaların birbirinden ayrılmasıdır.

Organomontmorillonitlerin sentez ve karakterizasyonlarının incelendiği bir çalışmada tek ve çift katyonlu organomontmorillonitler kullanılarak, bu şekilde elde edilen organokillerin tanecik boyutu, yüzey alanı ve katyon değiştirme kapasiteleri arasında farklılıklar saptanmıştır [72].

Yine, Smith ve Galan 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada atık sulardan organik kirleticilerin arındırılması amacı ile tek ve çift katyonlu olarak montmorillonitler sentezlemek için tetrametil-, benziltrietyl-, amonyum gibi kısa zincirli alkil ve aril fonksiyonel grupları bulunduran katyonları kullanmışlar ve 10 °C ve 30 °C'de organomontmorillonit yüzeyine tetrakloro metan, trikloro etan ve benzen adsorpsiyonunu incelemişlerdir [80].

Organik yüzey aktif maddelerin (hidrofobik özellik gösteren uzun kuaterner amonyum bileşikleri) kil mineralindeki tabakalar arasına yerleşimi yüzeyi hidrofilik halden hidrofobik hale getirmekle kalmayıp tabakalar arası mesafeleri de arttırmaktadır. Organomontmorillonitin karakterizasyon çalışmalarında tabakalar arası mesafelerin ölçümünde X-Işınları Kırınımı (XRD) çabuk sonuç veren hassas bir metod olduğundan en çok başvurulan yöntemdir, bu yöntemle kil içindeki mineraller ve kuvars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddelerin varlığı da tespit edilebilmektedir. XRD analizi sonucu, orijinal tabakalar arası uzaklığı $d_{001} = 12.4 \text{ \AA}$ olduğu tespit edilen bir MMT örneğinin tetrametil amonyum tuzuyla modifikasyonu sonucu bu değerin 13.6 \AA 'a, benziltrietyl amonyum tuzuyla elde edilen organokilde ise 14.9 \AA 'a arttığı bir çalışma literatürde mevcuttur [72].

Boya atıklarının büyük çoğunluğunun asit, baz ve reaktif madde formunda bulunması sebebi ile renkli bileşikler içeren sıvı fabrika atıkları ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Boya atıklarının su ve atık sulardan arındırılmasının bir yöntemi de bunların inorganik ve organik matrislere adsorpsiyonudur. Bu amaçla, Li ve arkadaşları atık sulardan asit mavisi, nötral kırmızı S-BR ve nötral sarı GL adsorpsiyonunu; Rytwo ve arkadaşları metil yeşili adsorpsiyonunu; Czimerova ve arkadaşları ise tiyonin bazik boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir [81, 82, 83].

Oganomontmorillonit, genellikle tekstil endüstrisine ait sıvı fabrika atıklarında bulunan ve bazik bir boyar madde olan metilen mavisi gibi su kirleticilerini kolaylıkla adsorplamaktadır. Al-Asheh ve arkadaşları, organomontmorilloniti metilen mavisi adsorpsiyonunda, Rytwo ve Margulies ise MMT'yi sulu çözeltilerden metilen yeşili adsorpsiyonunda kullanmışlardır [16, 36, 75, 76, 84].

Ignas ve arkadaşları 2005'te atık sulardan metilen mavisi uzaklaştırılmasına yönelik yaptığı çalışmalarda, boyar madde derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemişler ve deney sonuçlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğunu saptamışlardır [22]. Bir diğer çalışmada Atun ve arkadaşları spektrofotometrik yöntemlerden yararlanarak yaptıkları çalışmalarda metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini incelemişler ve termodinamik incelemeler yapmışlardır [40].

Boyar madde derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi büyüktür. Metilen mavisi ile yapılan başka bir çalışmada Neumann ve arkadaşları başlangıç boyar madde derişiminin 10 mg/L den 100 mg/L ye arttırıldığında, metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesinin 9.2 mg/g'dan 58.3 mg/g'a arttığını gözlemlemişlerdir [85].

Diğer bir çalışmada, Gürses ve arkadaşları metilen mavisi adsorpsiyon kinetiğini incelemeye yönelik yaptıkları çalışmada, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorban miktarı derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boyar madde derişimindeki ve adsorban miktarındaki artışla ve sıcaklıktaki düşüşle arttığını gözlemlemişlerdir. Sıcaklığın artması ile metilen mavisi moleküllerinin artan kinetik enerjileri nedeniyle yüzeye tutunma isteklerinin azalmasından ötürü adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu yorumlanmıştır ve adsorpsiyon sonuçlarının ikinci dereceden hız eşitliğine daha çok uyum gösterdiğini gözlemlemişlerdir [86].

Yapılan başka bir çalışmada El-Shishtawy ve Melegy bazik mavi 9 ve bazik kırmızı 18 katyonik boyalarının 30 °C'de MMT yüzeyine adsorpsiyonunu incelemişler adsorpsiyon denge izotermelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu, adsorpsiyon kapasitesinin boyar maddenin yapısına ve MMT örneğinin geometrik özelliklerine bağlı olduğunu vurgulamışlardır [87].

Bir diğerk çalışmada, Gemeay, rhodamine-6G (Rh-G6) boyar maddesinin Na MMT ile atık sulardan uzaklaştırılmasını incelemiştir. Kinetik çalışmaları ve kation değişimini elektrik iletkenlik yöntemleri ile yapmış, elde ettiği sonuçlara göre; kation değişim prosesinin Rh-G6 konsantrasyonuna göre birinci dereceden hız eşitliğine uyum gösterdiğini, Na MMT konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu ve kildeki değişebilir iyonların hız sabitinin bu prosesi $H^+ > Na^+ > Fe^{3+}$ sırasını takip ederek etkilediği sonucuna varmıştır [88].

Aynı organokil üzerinde meydana gelen adsorpsiyon izotermi sıcaklık aralıklarına bağlı olarak değişebilir. Montmorillonite metilen mavisi adsorpsiyonunun $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ise Freundlich adsorpsiyon izotermine daha yakın davranışlar sergilediği çalışma Gürses ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu adsorplanan türler arasındaki etkileşimlerden ve/veya bu türlerin kümelenme özelliklerinin değişiminden kaynaklanabileceği belirtilmiştir [24].

Organokille yapılan adsorpsiyon çalışmaları, adsorplayıcının yüzey yükünü ve adsorplananın iyonlaşma değerini etkileyen pH değerine oldukça bağımlıdır. Zermane ve arkadaşlarının asidik ve bazik ortamda organomontmorillonit ile yaptıkları adsorpsiyon çalışması sonucunda, söz konusu bazik pH aralığında 2,4-diklorofenölün adsorpsiyonunun gerçektelemediği gözlenmiş ve bunun sebebi 2,4-diklorofenölün kil minerallerinin tüm yüzeyleri gibi anyonik formda olmasına dayandırılmıştır [89].

Organomontmorillonitlerin sulu çözeltilerden Zn^{+2} ve Pb^{+2} gibi metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliklerini ortaya koymak için de bazı çalışmalar yapılmıştır [90]. Srivastava ve arkadaşları, adsorpsiyon yöntemiyle kurşun ve kadmiyumun arıtımında MMT ve kaolinin adsorpsiyon etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Pb^{+2} ve Cd^{+2} 'un, MMT üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin ($Pb:0.68\text{ mg/g}$, $Cd: 0.72\text{ mg/g}$), kaolinden ($Pb: 0.12\text{ mg/g}$, $Cd: 0.32\text{ mg/g}$) daha yüksek olduğunu göstermişlerdir [91]. Benzer bir örnek olarak, Mellah ve Chegrouche yaptıkları bir çalışmada 1 g MMT ile 52.91 mg Zn^{+2} giderilmesi verimini sağlamış ve deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum sağladığıını saptamışlardır [92]. Naseem ve Tahir'in MMT ile atık sulardan Pb^{+2} uzaklaştırılmasını inceledikleri diğerk bir çalışmada, $pH=3.4$ 'de 1 g MMT ile 20 mg Pb^{+2} adsorpsiyon kapasitesi sağlamışlar

ve radyoaktif atıklar ve sezyum için de MMT kullanımının uygun olduğunu ortaya koymuşlardır [93].

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilmektedir. Adsorpsiyonda, adsorplanma ile adsorban daha düzenli hale geçtiğinden entropi azalır. Örneğin, Bekçi ve arkadaşları MMT yüzeyine trimetoprim adsorpsiyonuna yönelik 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon denge sabiti değerlerinin ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını, hesapladıkları negatif ΔS^0 ve ΔH^0 değerlerinden yararlanarak adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden meydana gelen ekzotermik bir süreç içinde ilerlediğini saptamışlardır [94].

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Organokillerin Hazırlanmasına Yönelik Deneyler

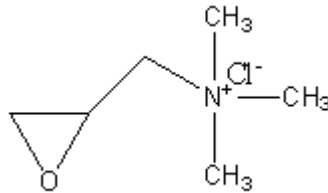
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1.1. Na MMT

Organokillerin hazırlanmasında kullanılan Nanofil 757 (Na MMT), Süd-Chemi Inc'den temin edilmiştir. KDK 80 meq/100 g, yaklaşık yoğunluğu 2.6 g/mL'dir.

3.1.1.2. Glisidil Trimetil Amonyum Klorür (GTMACl)

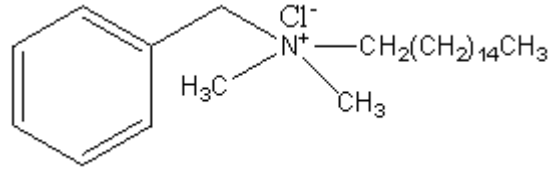
Merck ürünüdür. Molekül Formülü; $C_6H_{14}ClNO$ ve molekül ağırlığı; 151.63 gr/mol olan bir kватerner amonyum tuzudur. (2,3-Epoksipropil)trimetil amonyum klorür olarak da isimlendirilebilir. Oda koşullarında sıvı haldedir ve yoğunluğu 1.13 g/mL'dir. Moleküler yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : GTMACl'ün moleküler yapısı

3.1.1.3. Benzil Dimetil Hekza desil Amonyum Klorür (BDMHDACl)

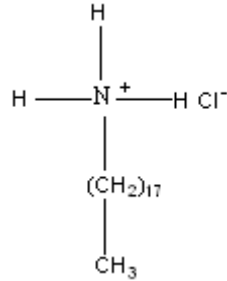
Fluka ürünüdür. Molekül formülü; $CH_3(CH_2)_{15}N(Cl)(CH_3)_2CH_2C_6H_5$ ve molekül ağırlığı 396.09 gr/mol olan bir kватerner amonyum tuzdur. Erime noktası, 55-65 °C civarlarında olup moleküler yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : BDMHDACl'ün moleküler yapısı

3.1.1.4. Oktadesil Amonyum Klorür (ODACl)

Merck ürünüdür. Molekül Formülü; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3\text{Cl}$ ve molekül ağırlığı 269.51 gr/mol olan alifatik bir amin çeşididir. Erime noktası, 52-56 °C civarlarında olup moleküler yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 : ODACl'ün moleküler yapısı

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1. Magnetik Isıtıcı Karıştırıcı

Kil-su süspansiyonunun ve modifiye edici-su bileşiminin 80 °C'de karıştırılmasını sağlamak amacı ile geri soğutucu altında kullanıldı. Bu aletin maksimum karıştırma hızı 1250 rpm dir ve maksimum olarak 300 °C'ye kadar ısıtma işlemlerini gerçekleştirir.

3.1.2.2. pH Metre

WTW marka pH metre adsorpsiyon çözeltilisinin pH'nın 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanması sırasında kullanıldı.

3.1.2.3. Vakum Etüvü

WTV Binder modelinde olup modifikasyon işleminden sonra killerin 60 °C'de kurutulmaları aşamasında kullanıldı.

3.1.3. Organokillerin Hazırlanması

3.1.3.1. Modifikasyon İşlemi

Organomontmorillonitler, Na MMT örneğinin kuaterner alkil amonyum tuzları (glisidil trimetil amonyum klorür, benzil dimetil hegzadesil amonyum klorür ve oktadesil amonyum klorür) ile iyon değişim tepkimesine girmesi sonucu sentezlenmiştir. Çift katyonlu modifikasyon için de aynı yöntem kullanılmıştır: Her bir katyonik yüzey aktif madde için seçilen mol oranları ile modifikasyon gerçekleştirilmiştir.

Kil örneğinin % 5 gr olarak sudaki karışımı hazırlanır ve ısıtıcı karıştırıcıda 80 °C'ye gelmesi sağlanır. 0.00475 mol amonyum tuzunun da % 37 lik HCl ve su ile oluşturduğu çözelti de ısıtılarak 80 °C'ye geldiğinde bu iki karışım 1 saat süre ile aynı sıcaklıkta karıştırılır. Sentezlenen organomontmorillonitler sudan süzülerek ayrılır ve 60 °C lik etüvde kurutulduktan sonra havanda öğütülür.

3.2. Metilen Mavisi Testi (MBT)

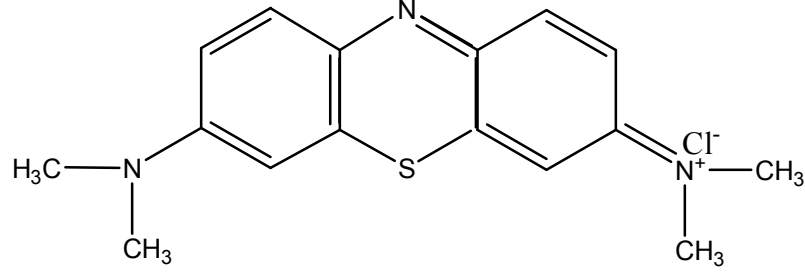
Metilen mavisi testi (MBT) ile sentezlenen organokillerin KDK değerleri hesaplanmıştır.

3.2.1. Kullanılan Kimyasallar

3.2.1.1. Metilen Mavisi

Metilen mavisi, $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ molekül formülüne ve 373.91 gr/mol molekül ağırlığına sahip kimyasal adı tetrametil tiyoin klorür olan ve bazik mavi 9, 3,7-Bis(dimetilamino)-fenazo tiyonyum klorür trihidrat olarak da adlandırılan etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan katyonik bir tiyazin boyasıdır. 25 °C'de sudaki çözünürlüğü 50 gr/L olup erime noktası 192 °C ve

UV spektrofotometresi için maksimum dalga boyu değeri ($\lambda_{\text{maks.}}$) 663 nm'dir. Yükseltgenmiş hali karakteristik mavi renge sahip olup Şekil 3.4'te moleküler yapısı verilmiştir.



Şekil 3.4 : Metilen mavisinin moleküler yapısı

3.2.1.2. Hidrojen Peroksit (H₂O₂)

% 3'lük çözeltisi, Merck A.G. ürünü olup hazırlanan organomontmorillonitlerin kation değişim kapasitesi değerlerinin belirlenmesi aşamasında MBT testi uygulanırken kullanıldı.

3.2.1.3. Sülfirik Asit (H₂SO₄)

% 96'lık çözeltisi, Merck A.G. ürünü olup hazırlanan organomontmorillonitlerin kation değişim kapasitesi değerlerinin belirlenmesi aşamasında MBT testi uygulanırken kullanıldı.

3.2.1.4. Whatmann 589 Kırmızı Filtre Kağıdı

Hazırlanan organomontmorillonitlerin kation değişim kapasitesi değerlerinin belirlenmesi aşamasında MBT testi uygulanırken kullanıldı.

3.2.2. Metilen Mavisi Testi (MBT) Uygulanışı

Bu test numune içindeki aktif kil miktarının hesaplanması amacı ile yapıldı. Test için oranı % 6 olan çamur (kil ve su süspansiyonu) hazırlandı. Hazırlanan çamurdan bir sıringa yardımıyla 2 ml çekildi ve önceden içerisine 15 ml % 3'lük H₂O₂, 0.5 ml 5 N H₂SO₄ ve 10 ml saf su katılmış karışım içine döküldü. Karışım 250 ml'lik erlen içerisinde yaklaşık 10 dakika geri soğutucu altında ısı çok yüksek olmayacak şekilde

ve yavaş devirde karıştırılıp kaynatıldı. Sonra karışım ısıtıcıdan alınarak saf su ile 50 ml'ye tamamlandı ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Soğumuş karışım üzerine önceden hazırlanmış (3.20 gr metilen mavisini ve 1000 ml saf su karışımı) metilen mavisinden mekanik mezür yardımı ile 1 ml eklendi ve karıştırıcı üzerinde 1 dakika karışmaya bırakıldı. Daha sonra karışımdan cam çubuk yardımıyla 1 damla alınıp Whatmann 580 filtre kağıdının üzerine damlatıldı. Bu işleme damlatılan damlanın etrafında mavi hale oluşana dek her seferinde 1 ml metilen mavisini katmak kaydıyla devam edildi. Mavi hale oluşuktan sonra harcanan metilen mavisini miktarı hesap edildikten sonra Eşitlik 3.1'deki gibi KDK hesabı yapıldı.

$$\text{KDK}(\text{meq}/100 \text{ gr}) = \frac{\text{Harcanan metilen mavisini hacmi}}{\text{çekilen çamur hacmindeki kil miktarı}} \quad (3.1)$$

3.3. Metilen Mavisini Adsorpsiyonuna Yönelik Deneyler

3.3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.3.1.1. Hidroklorik Asit (HCl)

% 37 lik çözeltisi, Merck A.G. ürünü, analitik hesaplamalar ve pH ayarlamaları için kullanıldı.

3.3.1.2. Sodyum Hidroksit (NaOH)

Merck A.G. ürünü, analitik hesaplamalar ve pH ayarlamaları için kullanıldı.

3.3.1.3. Potasyum Hidrojen Ftalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)

Merck A.G. ürünü, analitik hesaplamalar için kullanıldı.

3.3.1.4. Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)

Merck A.G. ürünü, analitik hesaplamalar için kullanıldı.

3.3.1.5. Fenolftalein İndikatörü

Merck A.G. ürünü, analitik hesaplamalar için kullanıldı.

3.3.1.6. Brom Kresol Yeşili İndikatörü

Merck A.G. ürünü, analitik hesaplamalar için kullanıldı.

3.3.1.7. Etil Alkol (C₂H₅OH)

% 96'lık çözeltisi, Merck A.G. ürünü, analitik hesaplamalar için kullanıldı.

3.3.2. Deneysel Bölüm

3.3.2.1. Maksimum Absorpsiyon Yapan Dalga Boyunun Tespiti

Boyar madde çözeltisi olarak kullanılan metilen mavisinin sudaki çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu saptamak üzere hazırlanan 100 mg/L'lik metilen mavisi çözeltisinden 5, 10, 20, 40, 60, 80 ve 90 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin, referans su olmak üzere 400-700 nm dalga boyları arasında absorpsiyon spektrumları alınmış ve bu spektrumlarda 663 nm'de bir pik gözlenmiştir. Farklı derişimlerdeki bu çözeltilerin üst üste çizilen absorpsiyon spektrumlarından, maksimum absorbans veren dalga boyunun 663 nm olduğu gözlenmiş ve doğrusallaştırılan kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Eşitlik 3.2.).

$$y = 0.2018x + 0.047, R^2 = 0.997 \quad (3.2)$$

R^2 =korelasyon katsayısı

3.3.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri için Yöntem

1 gr metilen mavisi distile suda çözüldü ve 1000 ppm'lik stok çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltilerden 40, 60, 80 ve 100 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Tüm organokil örneklerinin ne kadar metilen mavisi adsorpladığı (x değeri) bulunduktan sonra, Freundlich veya Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu saptanmış ve adsorpsiyon hızının 1. ve 2. dereceden hız denkleminde uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri kesikli denge metodu ile gerçekleştirilmiştir. Optimum MMT miktarının belirlenebilmesi için 40 mg/L derişimli metilen mavisinden 100'er mL alınarak 250 mL lik alüminyum folyo ile kaplanmış erlenlerde farklı Na MMT miktarlarıyla dengeye ulaşıncaya kadar sıcaklık kontrollü karıştırıcıda 180 rpm de karıştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu metilen mavisinin montmorillonite adsorpsiyonunun yaklaşık 3 saatte dengeye ulaştığı gözlenmiş ve denge süresinin sonunda numuneler filtre edilerek çözelti içerisinde kalan metilen mavisi derişimi Perkin Elmer marka UV/VIS Spektrofotometre cihazı ile 663 nm dalga boyunda tayin edilmiştir.

Bu ölçülen sonuçlar mg/L olarak adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metilen mavisi derişimi (C_e) olarak alındı. Başlangıçta çözeltisindeki metilen mavisi miktarından, C_e değeri yardımıyla hesaplanan adsorplanmayan metilen mavisi miktarı çıkarılarak adsorplanan metilen metilen mavisi miktarı bulunur (C_A).

Deneysel verilerden adsorplanan metilen mavisi mg miktarının kullanılan organokil g miktarına bölünmesiyle adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q) hesaplanmıştır.

Sıcaklığın adsorpsiyon karakteristikleri üzerindeki etkisi adsorpsiyon izotermelerinin 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarda belirlenmesi ile tesbit edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sodyum montmorillonitin (Na MMT) mineral oktadesil amonyum klorür (ODACl), benzil dimetil hegzadesil amonyum klorür (BDMHDACl), glisidil trimetil amonyum klorür (GTMACl) ile modifiye edilerek muhtelif organokiller ve ayrıca çift katyonlu organomontmorillonitler Bölüm 3.1.3.1. de verilen yöntemle hazırlanmıştır. Metilen mavisinin sulu çözeltiden organomontmorillonitler üzerine adsorpsiyon kinetiği, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorban miktarına bağılı olarak incelenmiş ve metilen mavisi adsorpsiyonu deneyleri ile örneklerin katyon değiştirme kapasiteleri (KDK) hesaplanmıştır (Bölüm 3.2.).

Na MMT'den modifiye edilerek hazırlanan tek ve çift katyonlu olarak modifiye edilen 6 adet organokil örneğinin katyon değiştirme kapasiteleri, sulu çözeltiden metilen mavisi adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır.

4.1. Hazırlanan Örneklerin KDK Değerleri

Muhtelif katyonik yüzey aktif maddelerle tek ve çift katyonlu olarak modifiye edilen 6 adet Na MMT örneğinin KDK'leri, sulu çözeltiden metilen mavisi adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1'deki KDK değerleri aynı kil için kullanıldığından, adsorplama kapasitesinin KDK değerleri ile doğru orantılı olduğunu söyleyebiliriz. Tabloya göre en yüksek adsorplama etkinliğine sahip örneğin GTMACl MMT olduğu görölmektedir. Çift katyonlu örneklerde de KDK değeri en yüksek yani adsorplama kapasitesi en yüksek örnek, GTMACl yüzdesi en yüksek olan -% 70 GTMACl % 30 BDMHDACl MMT- örneğidir.

Çizelge 4.1 : Sentezlenen tek ve çift katyonlu organomontmorillonitlerin KDK değerleri

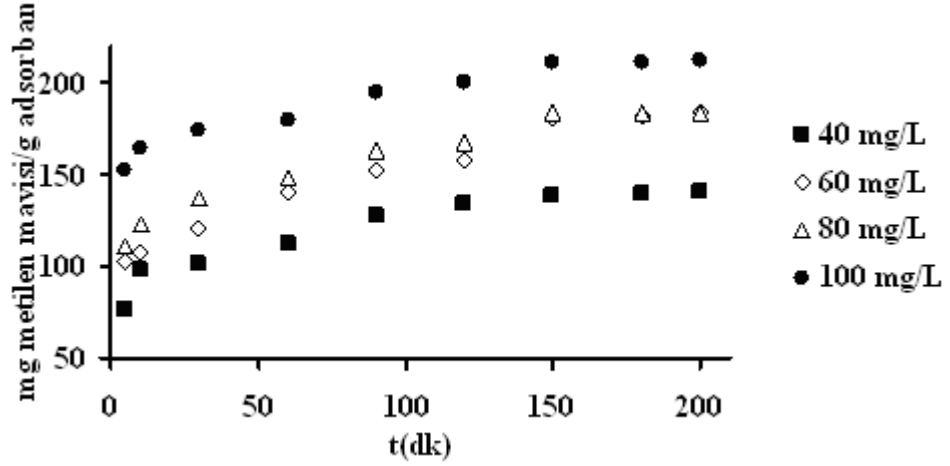
| Organokil Adı | KDK (meq/100 g) |
|-------------------------------|------------------------|
| GTMACI MMT | % 33.33 |
| % 70 GTMACI-% 30 BDMHDACI MMT | % 32.15 |
| % 50 GTMACI-%50 BDMHDACI MMT | % 30.75 |
| % 30 GTMACI-% 70 BDMHDACI MMT | % 28.50 |
| BDMHDACI MMT | % 27.77 |
| ODACI MMT | % 3.33 |

4.2. Adsorpsiyon Parametrelerinin Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Etkisi

Hazırlanan modifiye killerin başlangıç çözeltideki boyar madde derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklık değişimi gibi adsorpsiyon parametreleri değiştirilerek, örneklerin sulu çözeltiden metilen mavisi uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri incelenmiştir.

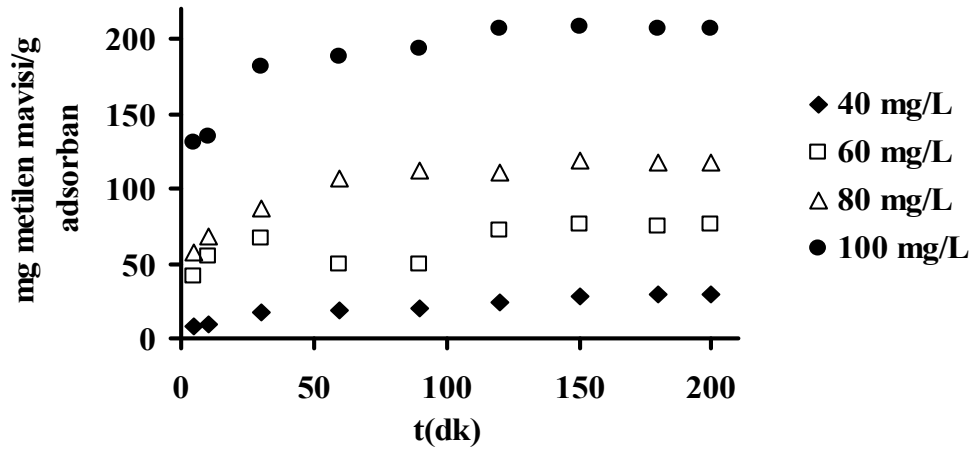
4.2.1. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi

Sıcaklık, adsorban miktarı ve pH sabit kalmak üzere belirli tanecik boyutuna getirilmiş organomontmorillonit yüzeyine farklı derişimlerdeki metilen mavisi çözeltilerinin adsorpsiyonunun zamanla değişimi grafikleri Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



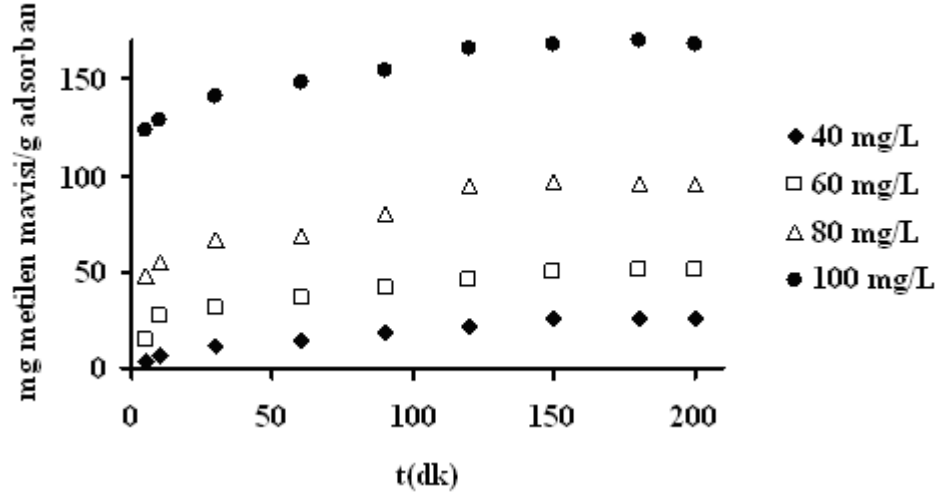
Şekil 4.1 : GTMACl MMT üzerine boyar madde derişimine bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, T=303 K).

Başlangıç boyar madde derişiminin artışı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. GTMACl MMT örneği için, başlangıç derişiminin 40 mg/L'den 100 mg/L'ye artışıyla adsorpsiyon kapasitesi 140.12 mg/g'dan 211.85 mg/g'a arttığı Şekil 4.1'den görülebilir.



Şekil 4.2 : BDMHDACl MMT üzerine boyar madde derişimine bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, T=303 K).

Başlangıç boyar madde derişiminin 40 mg/L'den 100 mg/L'ye artışıyla, BDMHDACl MMT örneği için adsorpsiyon kapasitesinin 29.03 mg/g'dan 206.76 mg/g'a artış gösterdiği Şekil 4.2'den görülmektedir.



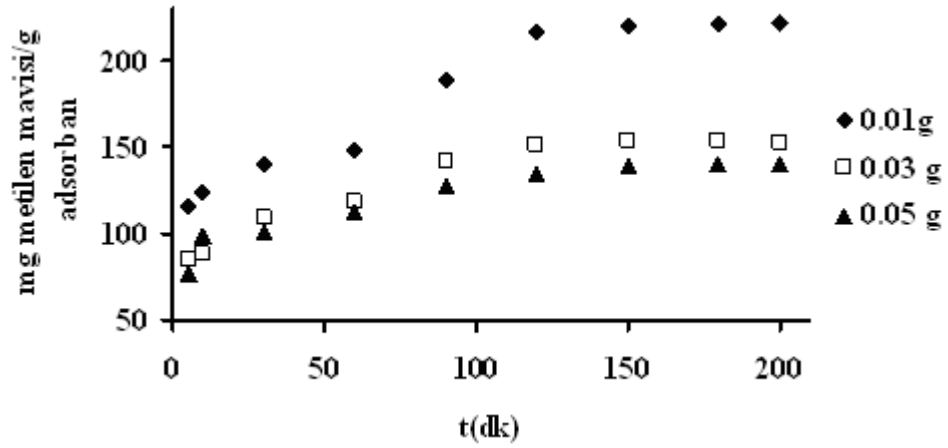
Şekil 4.3 : ODACI MMT üzerine boyar madde değişimine bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, T=303 K).

ODACI MMT örneği için ise, başlangıç boyar madde derişiminin 40 mg/L'den 100 mg/L'ye artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin 26.23 mg/g'dan 168.12 mg/g'a artış gösterdiği Şekil 4.3'ten görülmektedir.

Her üç şekilden de başlangıç metilen mavisini derişimindeki artışın çözeltiden adsorpsiyonu arttırdığı, aynı yüzey aktif modifiye edici için dengeye ulaşım sürelerinin bu derişimle çok değişmediği, ancak kullanılan modifiye edici yüzey aktif madde tipine göre dengeye ulaşım süresinin farklılıklar gösterdiği söylenebilir.

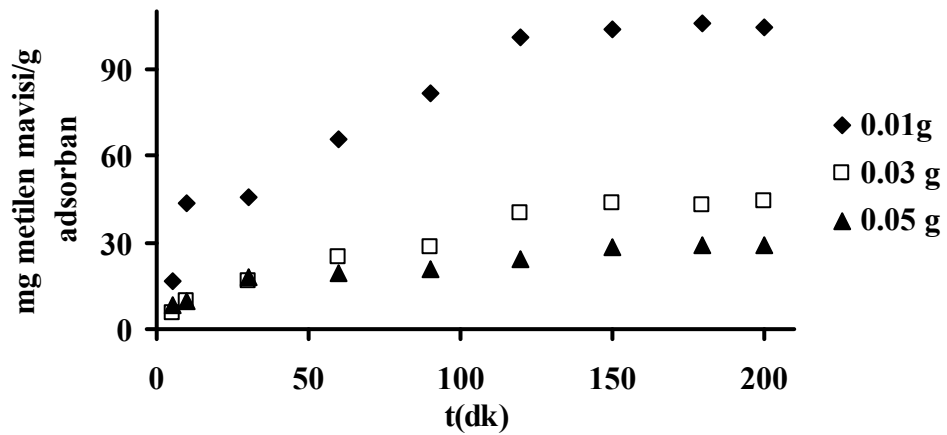
4.2.2. Adsorban Miktarının Etkisi

Başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve pH sabit kalmak üzere farklı adsorban miktarlarının metilen mavisini adsorpsiyonu üzerindeki etkinliğinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



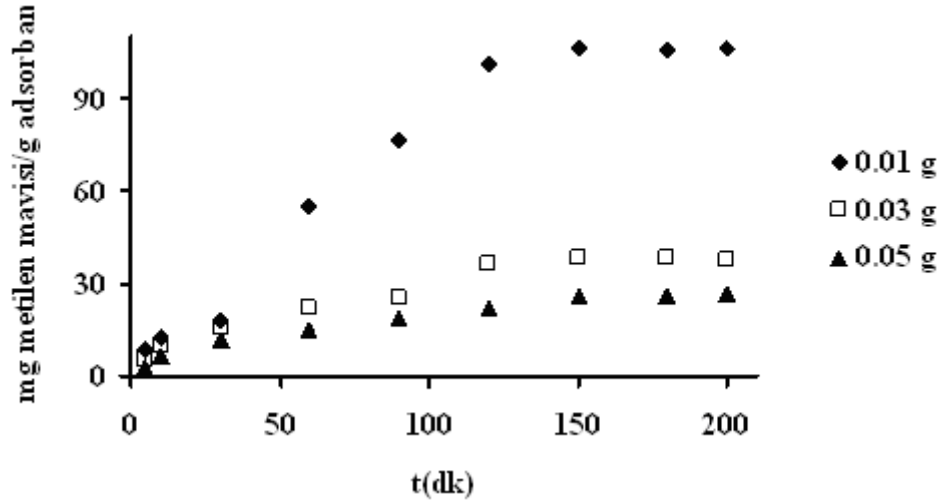
Şekil 4.4 : GTMACI MMT üzerine adsorban miktarına bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, T=303 K, başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L).

GTMACI MMT ile yapılan çalışmada adsorban miktarındaki artışın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı Şekil 4.4'den görülmektedir. Adsorban miktarının 0.01 g'dan 0.05 g'a artışı adsorplanan metilen mavisi miktarının 2.215 mg'dan 7.006 mg'a artışını sağlamıştır. Fakat bu artış gram başına adsorplanan metilen mavisi miktarında (q_t) azalmaya neden olmuş ve q_t değeri 221.54 mg/g'dan 140.12 mg/g'a düşmüştür. Organokil miktarındaki artış belli bir seviyeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon kapasitesine etkisi fazla olmamıştır.



Şekil 4.5 : BDMHDACI MMT üzerine adsorban miktarına bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, T=303 K, başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L).

Şekil 4.5'te BDMHDACI MMT miktarındaki 0.01 g'dan 0.05 g'a artışın adsorplanan metilen mavisi miktarında 1.044 mg'dan 1.451 mg'a artışı sağladığı ve q_t değerini 104.43 mg/g'dan 29.03 mg/g'a düşürdüğü görülmektedir.



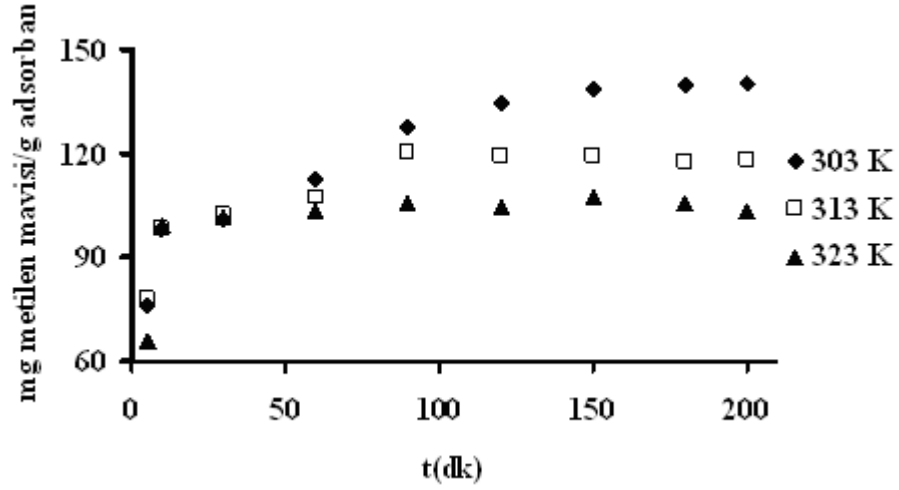
Şekil 4.6 : ODACI MMT üzerine adsorban miktarına bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, T=303 K, başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L).

ODACI MMT miktarının 0.01 g'dan 0.05 g'a artışı adsorplanan metilen mavisi miktarında 1.060 mg'dan 1.311 mg'a artışı sağlamış ve q_t değerini 106.04 mg/g'dan 26.23 mg/g'a düşürmüştür (Şekil 4.6.).

Sabit sıcaklıkta yapılan ölçümlerde adsorban miktarındaki artışın gram başına adsorplanan metilen mavisi miktarında azalmaya neden olması atık sulardan boyar madde adsorplanmasında fazla miktarda adsorban kullanılmasının ekonomik olmadığını göstermiştir.

4.2.3. Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon olayları genelde ekzotermik bir süreçte gerçekleşmektedir. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi, 0.05 g GTMACI MMT ile sabit pH'da (pH=5.40) 40 mg/L derişimli metilen mavisi çözeltilerinde 303K ile 323 K sıcaklıkları arasında incelenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : GTMACl MMT üzerine sıcaklığa bağlı olarak adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, başlangıç boyar madde derişimi = 40 mg/L).

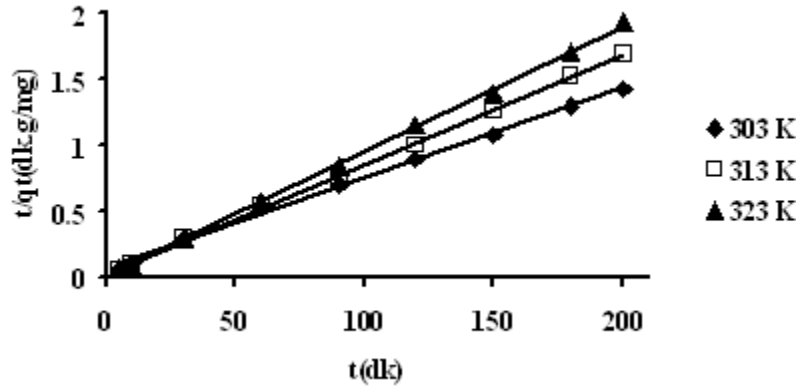
Adsorpsiyon çalışması sonucunda en büyük q_t değeri 303 K sıcaklıkta tesbit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda adsorplanan moleküllerin enerjilerinin artması sonucunda, yüzeye tutunma eğilimleri azaldığından, sıcaklıktaki artış metilen mavisinin adsorplama kapasitesinde düşüşe karşılık gelmiştir. q_t değeri açısından bakıldığında diğer parametrelere göre, sıcaklığın metilen mavisini adsorpsiyonuna etkisi fazla belirgin değildir.

4.3. Adsorpsiyon Sonuçlarından Elde Edilen Kinetik Hesaplamalar

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması adsorbantın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine bağlıdır. Metilen mavisinin MMT ile adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için birinci derece, ikinci derece, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine uygulanabilirliği araştırılmıştır. Tüm örnekler için adsorpsiyon kinetiği katı fazın adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle ifade edilebilmiştir [56]. Yalancı ikinci dereceden kinetik denklemi uygulandığında, t/q_t değerlerinin zamanla değişimi doğrusal eşitliği kullanılarak bu doğrunun eğim ve kayımından k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır.

4.3.1.Kinetik Parametrelerin Sıcaklıkla Değişimi

Yalancı ikinci derece mekanizması kullanılarak, Şekil 4.7'deki q_t 'nin zamanla (t) değişimi deneysel verilerinden GTMACI MMT yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu için her bir sıcaklıkta k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, q_t =herhangi bir t zamanında birim adsorban kütle başına adsorplanan metilen mavisi miktarı, mg/g, başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L).

Şekil 4.8'den farklı sıcaklıklar için hesaplanan ikinci dereceden kinetik sabitler Çizelge 4.2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.2 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik parametreleri

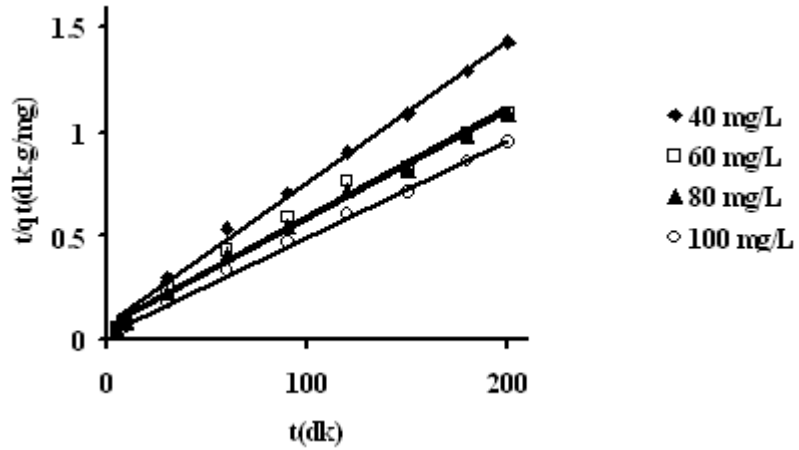
| T(K) | k_2 (g/mg.dk) | q_e (mg/g) | R^2 |
|------|-----------------------|--------------|-------|
| 303 | 6.83×10^{-4} | 147.06 | 0.996 |
| 313 | 2.43×10^{-3} | 120.48 | 0.999 |
| 323 | 7.42×10^{-3} | 106.38 | 0.999 |

Sıcaklığın 303 K'den 323'K e artışıyla ikinci dereceden bu hız sabiti k_2 'nin, 6.83×10^{-4} g/mg.dk'dan 7.42×10^{-3} g/mg.dk'ya arttığı gözlenmiştir. Genel olarak fiziksel adsorpsiyon sistemleri için, sıcaklıktaki artışla dengeye yaklaşma hızı artar fakat

denge kapasitesi düşer ve bu çalışmanın sonucunun da genel adsorpsiyon sistemleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.3.2.Kinetik Parametrelerin Başlangıç Boyar Madde Derişimi ile Değişimi

Sabit sıcaklıkta (303 K) kinetik parametrelerin başlangıç boyar madde derişimi ile değişimi, GTMACI MMT, BDMHDACI MMT ve ODACI MMT modifiye killeri için incelenmiştir.



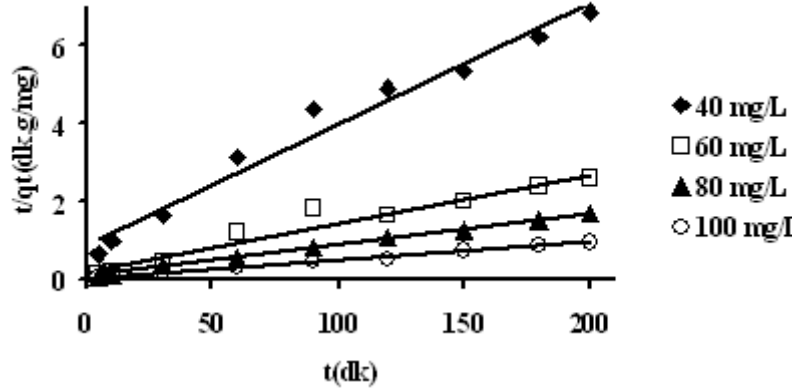
Şekil 4.9 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, T=303 K).

Şekil 4.9'daki farklı başlangıç boyar madde derişimindeki ikinci dereceden hız sabiti grafiklerinden yararlanarak bulunan yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri aşağıda Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3'ten GTMACI MMT için boyar madde derişimdeki artışın hız sabitleri üzerindeki etkisinin fazla olmadığı fakat q_e değerinde belirgin bir artış sağladığı görülmektedir.

Çizelge 4.3 : GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen kinetik parametreleri

| Boyar madde Derişimi (mg/L) | k_2 (g/mg.dk) | q_e (mg/g) | R^2 |
|-----------------------------|-----------------------|--------------|-------|
| 40 | 6.83×10^{-4} | 147.06 | 0.996 |
| 60 | 3.60×10^{-4} | 192.30 | 0.989 |
| 80 | 5.15×10^{-4} | 192.84 | 0.995 |
| 100 | 7.07×10^{-4} | 217.39 | 0.998 |



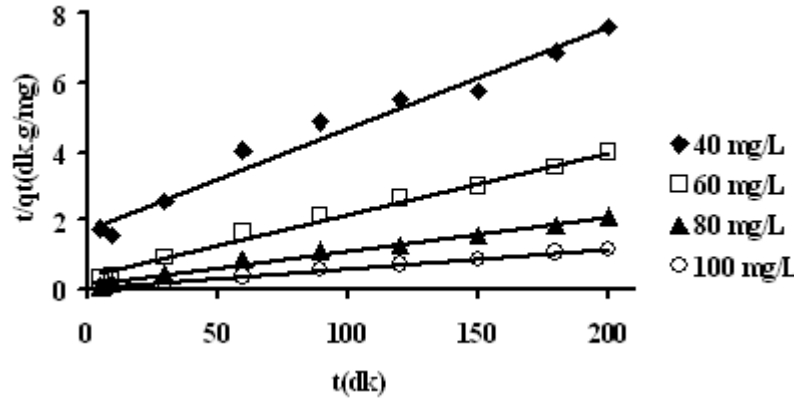
Şekil 4.10 : BDMHDACI MMT ile metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, T=303 K).

Şekil 4.10'daki farklı başlangıç boyar madde derişimindeki yalancı ikinci dereceden hız sabiti grafiklerinden yararlanarak bulunan yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri aşağıda Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : BDMHDACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen kinetik parametreleri

| Boyar madde Derişimi (mg/L) | k_2 (g/mg.dk) | q_e (mg/g) | R^2 |
|-----------------------------|-----------------------|--------------|-------|
| 40 | 1.07×10^{-3} | 32.36 | 0.974 |
| 60 | 7.78×10^{-4} | 79.36 | 0.943 |
| 80 | 8.88×10^{-4} | 123.46 | 0.999 |
| 100 | 9.53×10^{-5} | 217.39 | 0.993 |

BDMHDACI MMT için boyar madde derişimdeki artışın hem hız sabitleri değerlerine hem de q_e değerlerine etkisi oldukça fazla olmuştur.



Şekil 4.11 : ODACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği, (pH=5.40, organokil miktarı=0.05 g, mg/g, T=303 K).

Şekil 4.11'deki farklı başlangıç boyar madde derişimindeki yalancı ikinci dereceden hız sabiti grafiklerinden yararlanarak bulunan ikinci dereceden kinetik parametreleri aşağıda Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : ODACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen kinetik parametreleri

| Boyar madde Derişimi (mg/L) | k_2 (g/mg.dk) | q_e (mg/g) | R^2 |
|-----------------------------|-----------------------|--------------|-------|
| 40 | 5.05×10^{-4} | 33.90 | 0.976 |
| 60 | 8.88×10^{-4} | 55.25 | 0.990 |
| 80 | 6.76×10^{-4} | 102.04 | 0.988 |
| 100 | 1.03×10^{-3} | 172.41 | 0.998 |

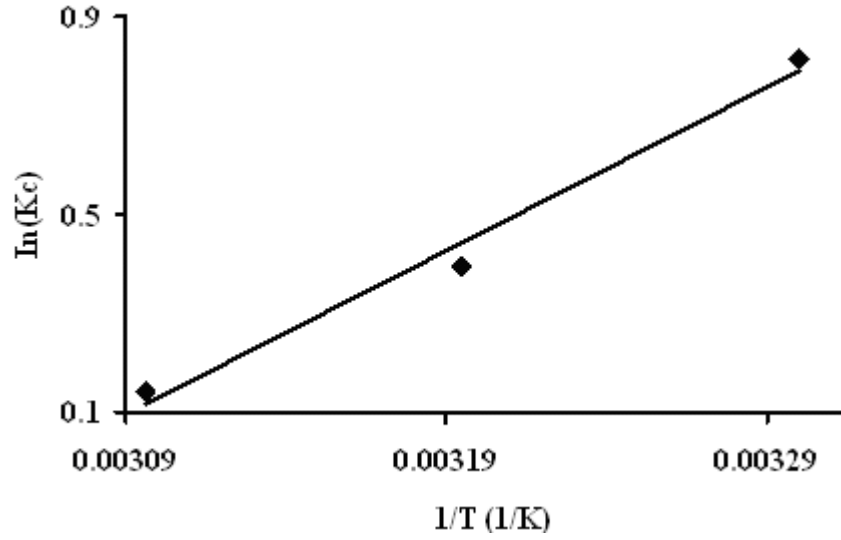
ODACI MMT için boyar madde derişimdeki artışın hem hız sabitleri değerlerine hem de q_e değerlerine etkisi oldukça fazla olmuştur.

KDK değeri en yüksek olan modifiye kil GTMACI MMT için boyar madde derişimdeki artışın hız sabitleri üzerindeki etkisi fazla olmadığı halde BDMHDACI MMT ve ODACI MMT için elde edilen sonuçlarda boyar madde derişimdeki artışın hız sabitleri üzerinde belirgin bir artış sağladığı görülmüştür. Boyar madde derişimdeki artış her üç örnekte de q_e değerlerinde yani dengede gram adsorban başına adsorplanan metilen mavisi mg miktarında artış olduğunu göstermiştir.

4.4. GTMACI MMT İçin Adsorpsiyon Sonuçlarından Elde Edilen Termodinamik Hesaplamalar

Bölüm 3.3.2.2.'de verilen yöntemle elde edilmiş deneysel veriler; C_e ve C_A değerleri, Eşitlik 2.12'de yerine konmak suretiyle her bir sıcaklık için denge sabiti K_C değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklıkla değişen denge sabiti K_C , Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimlerinin hesaplanmasında kullanılabilir.

Van't Hoff doğrusu kullanılarak metilen mavisinin GTMACI MMT ile adsorpsiyonu için 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarda hesaplanan denge sabitleri (Çizelge 4.6) ve bu değerlerin Eşitlik 2.11. de kullanılmasıyla elde edilen adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji doğrusal değişimi Şekil 4.12'de görülmektedir. ΔG^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.12 : GTMACl MMT için Van't Hoff doğrusu

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi, sıcaklığın 303 K'den 323 K'e artışıyla denge sabiti azalmıştır ve bu da sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığını ispatlar. Van't Hoff eşitliğinin eğiminden ΔH^0 'ın bu sıcaklık aralığında sabit kabul edilmesiyle hesaplanan ΔH^0 değeri -27.567 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔH^0 'ın negatif olması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir ve bu değer büyüklük olarak fiziksel adsorpsiyon prosesine karşılık gelmektedir.

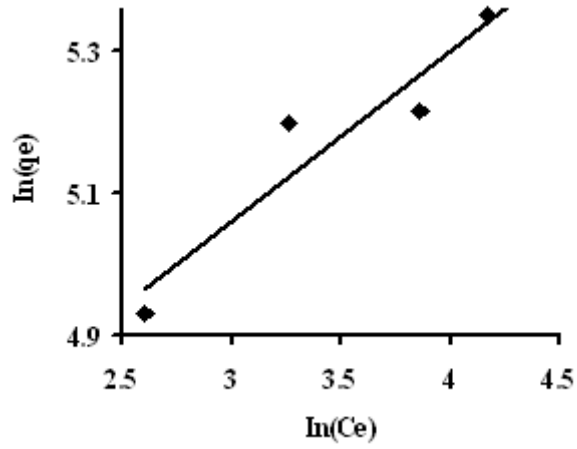
Çizelge 4.6 : GTMACl MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

| T(K) | K _C | ΔG^0 (kJ/mol) | ΔH^0 (kJ/mol) | ΔS^0 (J/K.mol) |
|------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 303 | 2.259 | -2.053 | -27.567 | -84.20 |
| 313 | 1.486 | -1.030 | | -84.80 |
| 323 | 1.151 | -0.376 | | -84.18 |

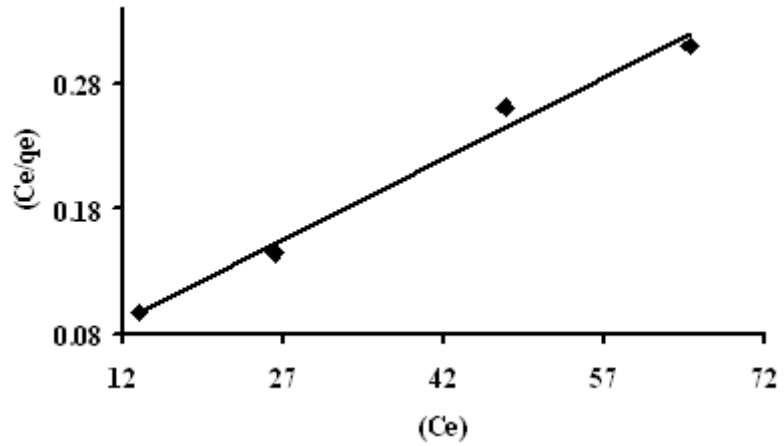
ΔG^0 ve ΔH^0 değerleri Eşitlik 2.13.'de yerine konarak hesaplanan ΔS^0 değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu değerlerin negatif olması metilen mavisi moleküllerinin adsorbantın yüzeyine tutulmasıyla daha düzenli hale geçtiğini göstermektedir.

4.5. Adsorpsiyon Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermlerine Uygulanabilirliği

Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Bu çalışmada metilen mavisinin organomontmorillonit ile adsorpsiyonu, Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. Şekil 4.13 GTMACI örneği için Freundlich eğrisini, Şekil 4.14 ise Langmuir eğrisini göstermektedir.



Şekil 4.13 : 303 K'de GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Freundlich eğrisi



Şekil 4.14 : 303 K'de GTMACI MMT üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Langmuir eğrisi

GTMACI MMT için Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'deki eğrilerden hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri ve Langmuir izotermi ile ilgili parametreler, Çizelge 4.7'de verilmiştir. Korelasyon katsayılarını karşılaştırdığımızda bu sonucun, metilen mavisinin GTMACI MMT'inde adsorpsiyonunun Langmuir modeline daha iyi uygunluk gösterdiğini ve bu model homojen yüzeylere uygulanan bir model olduğu için de bu adsorbanın yüzeyinin homojen olduğunu da gösterdiği ifade edilebilir.

Çizelge 4.7 : Metilen mavisinin GTMACI MMT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri

| Organokil Çeşidi | LANGMUIR İZOTERMİ | | | FREUNDLICH İZOTERMİ | | |
|------------------|----------------------|-----------------------------|-------|------------------------|----------------------------|-------|
| | q_e (mg/g) | K_L (dm ³ /mg) | R^2 | n | K_F (dm ³ /g) | R^2 |
| GTMACI MMT | 232.56 | 0.107 | 0.990 | 4.2 | 76.792 | 0.895 |

KAYNAKLAR

- [1] **Göknil, H., Toröz, İ., Çimşit, Y.**, 1984. Endüstriyel atık suların kontrol ve kısıtlama esasları projesi–Tekstil Endüstrisi. İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul.
- [2] **Taşkaya, B.**, 2004. Çevre ve Çevre Sorunları, *TEAE-Bakış*, **5**, 1– 6.
- [3] **Şeker S., İleri R. Ve Öztürk M.**, 2000. Tekstil endüstrisi atık sularındaki renk sorununun biyoteknolojik metod ile giderilmesi, *2000 GAP Çevre Kongresi*, T.C. Harran Üniversitesi, Mühendislik ve Ziraat Fakülteleri, Şanlıurfa, 16 – 18 Ekim, 2.Cilt, s.654 – 661.
- [4] **Adaotu, A.**, 1996. Water minimization strategies for best environmental management practices in textile dyeing and finishing industries, *Master Thesis*, Boğaziçi University, İstanbul.
- [5] **Fernandes, A., Mora, A., Magrinho, M., Lopes, A. And Gonçalves, I.**, 2004. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, **61**, 286 – 295.
- [6] **Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G. and Orhon, D.**, 1996. Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*, **38 (11)**, 9–16.
- [7] **Shen, Z.M., Wu, D., Yang, J., Yuan, T., Wang, W.H. and Jia, J.P.**, 2005. Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **B131**, 90–97.
- [8] **Germirli, F., Tünay, O. And Orhon, D.**, 1990. An overview of the textile industry in Turkey-Pollution profiles and treatability characteristics. *Water Science and Technology*, **22(9)**, 266 – 275.
- [9] **Bhattacharya, S.K.**, 1992. Treatment of textile wastes. in: Handbook of Industrial Waste treatment, 1, pp. 309 – 320, Eds. Wang L.K & Wang M.H.S., Marcel Dekker Inc.
- [10] **Ölmez, T., Kabdaşlı, I. Ve Tünay, O.**, 2002. Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi, *İTÜ 8.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, EKK, İTÜ, İstanbul, s.190 – 198.
- [11] **Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Campos, E., Palomar-Pardava, M. and Romero-Romo, M.**, 2003. A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, **67**, 659 – 662.

- [12] **Snowden-Swan, L.J.**, 1995. *Pollution prevention in textile industries*, in industrial pollution prevention handbook, Eds. Freeman, H.M., McGraw-Hill, Inc., New York.
- [13] **Kapdan İ.K. ve Kargı, F.**, 2000. Atık sulardan tekstil boya maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, **24**, 162 – 172.
- [14] **Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H. and Tizpar, A.**, 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Seperation and Purification Technology*, **31**, 155 – 165.
- [15] **Daneshvar, N., Oladegaragoze, A. and Djafarzadeh, N.**, 2006. *Journal of Hazardous materials*, **129**, 116-122.
- [16] **Al-Asheh, S., Banat, F., Abu-Aitah L.**, 2003. The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites, *Adsorption Science and Technology*, **21**, 451– 462.
- [17] **Shen, Y. H.**, 2002. Removal of dissolved organic matter from water by adsorption-flocculation using organobentonite., *Environmental Technology*, **23**, 553 – 560.
- [18] **Zermane, F., Naceur, M.W., Cheknane, B., Messaoudene, N.A.**, 2005. Adsorption of humic acids by a modified Algerian MMTe in synthesized seawater, *Desalination*, **179**, 375-380.
- [19] **Nougutnkam, J.P., Kamga, R., Villieras, F., Ekodeck, G.E., Razafitianamharavo, A., Yvon, J.**, 2005. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **289**, 104–115.
- [20] **Jorgensen, S.E., Halling-Sorensen, B.**, 2000. *Chemosphere*, **40**, 691–699.
- [21] **Baker, H., Khalili, F.**, 2004. *Analytical Chimica Acta* , **516**, 179–186.
- [22] **Tonle, K.I., Ngameni, E., Tcheumi H.L., Tchieda, V., Carteret, C., Walcarius, A.**, 2008. Sorption of methylene blue on an organoclay bearing thiol groups and application to electrochemical sensing of the dye, *Talanta*, **74**, 489 – 497.
- [23] **Mana, M., Said, O.M., Menorval, L.C.**, 2007. Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307**, 9–16.
- [24] **Gürses, A., Karaca, S., Doğar, C., Bayrak, R., Açıkyıldız, M., Yalçın, M.**, 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, **269** (2), 310–314.

- [25] **Weng, C.H., Fong, P.Y.**, 2007. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 355–362.
- [26] **Güngör, N.**, 1981. Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- [27] **Alemdar, A.**, 2001. Bentonit ve MMT dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] **Worral, W.E.**, 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, London.
- [29] **Madencilik sektörü 2002**, TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
- [30] **Özkan, O.T., ve Erkalfa, H.**, 1977. Türkiyede’ki Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanış Alanlarının Tespiti, Proje No:04-7652-1, TÜBİTAK, Malzeme Araştırma Ünitesi, Gebze, Kocaeli.
- [31] **Penner, D. and Lagaly, G.**, 2000. *Clays and Clay Minerals*, **2**, 246-255.
- [32] **Ünlü, N., Bozbiyık, A., Kestir, Ç., Eruslu, N.**, 8-11 Eylül 1993. Dünyadaki Bentonit Üretimi Tüketimi ve Türkiyede’ki Bentonit Yatakları ile Kullanım Alanlarının İncelenmesi, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, İstanbul.
- [33] **Olphen, H.**, 1979. *Data Handbook for Clay Materials and other non-Metallic Minerals*, Oxford Pergamon Pres.
- [34] **Lagaly, G.**, 1993. Coagulation and Flocculation Theory and Applications, pp. 427-491, Eds. Bohuslav Dobias, Marcel Dekker Inc., New York.
- [35] **Fukushima, Y.**, 1984. *Clays and Clay Minerology*, **32**, 320-326.
- [36] **Koh, S.M., Dixon, J.B.**, 2001. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, *Applied Clay Science*, **18**, 111–122.
- [37] **Peng, X., Luan, Z., Zhang, H.**, 2006. MMTe–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration, *Chemosphere*, **63**, 300–306.
- [38] **Liu, P., Zhang L.**, 2007. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents, *Separation and Purification Technology*, **58**, 32–39.
- [39] **Velde, B.**, 1992. *Introduction to the Clay Minerals*, Chapman&Hall, London.
- [40] **Atun, G., Hisarli, G., Sheldrick W.S., Muhler, M.**, 2003. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller’s earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, 32–39.

- [41] **Shen, Y.H.**, 2002. Estimation of surface area of MMTe by ethylene oxide chain adsorption, *Chemosphere*, **48**, 1075–1079.
- [42] **Sanchez., M.J., Dorado M.C., Hoyo, C., Rodriguez M.S.**, 2008. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 115–123.
- [43] **Başer, İ. ve İnanıcı, Y.**, 1990. Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [44] **Uygun, R.**, 2003. Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [45] **Öztürk, M.**, 2004. Pamuklu örme kumaşların rektif boya ile boyanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] **EPA**, 1996. Manuel best management practices for pollution prevention in textile industry, US Environment Protection Agency, EPA-625/R-96/004, Washington.
- [47] **Kocaer, O. Ve Alkan, U.**, 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7 (1)**, 47–55.
- [48] **Copper, P.**, 1995. Colour in Dyehouse Effluent, Technical Executive, Courtaulds Textiles, Nottingham.
- [49] **Southern, T.G.**, 1995. *Technical solutions to the color problem: a critical review*, in: Cooper, P. (ed.), Colour in Dyehouse Effluent, pp. 6-21, The Society of Dyers and Colorists, Alden Pres, Oxford.
- [50] **Kayar, M.**, 2003. Membran filtrasyon yöntemi ile atık sularda renk giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [51] **McKay, G.**, 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Pres, Inc., U.S.A.
- [52] **Kara, M.**, 1999. Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [53] [www. people.cornell.edu/pages/mec68/files/adsorp.pdf](http://www.people.cornell.edu/pages/mec68/files/adsorp.pdf).
- [54] **Suzuki, M.**, 1990. Adsorption Engineering, pp.5-51, Kodansha Ltd and Elsevier Science Publishers, Japan.
- [55] **Rojas, G., Silva, J. Flores, J.A., Rodriguez, A., Ly, M., Maldonado, H.**, 2005. Adsorption of Chromium onto Cross-linked Chitosan, *Separation and Purification Technology*, **44**, 31-36.

- [56] **HO, Y-S.**, 2004. Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant, *Adsorption* **10**, 151–158.
- [57] **Şencan, S.**, 2001. Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, İstanbul.
- [58] **Gregg, S., T. and Sing, K., S.**, 1982. Adsorption surface area and porosity, Academic Press.
- [59] **Kumar, K.V., Subanandam, K., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S.**, 2004. Solid Liquid adsorption for wastewater treatment: Principle design and operation.
- [60] **Berkem, A.R. ve Baykut, S.**, 1975. Fiziko-kimya-Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [61] **Baeyens, B., Bradbury, M.H.**, 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-MMTe, Part I: Titration and sorption measurements, *Journal of Contaminant Hydrolysis*, **27**, 199.
- [62] **Eriksen, T.E., Jansson, M., Molera, M.**, 1999. Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite, *Eng. Geol.* **54**, 231–234.
- [63] **Wu, P.X., Liao, Z.W., Zhang, H.F., Guo, J.G.**, 2001. Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared MMTe in polluted water. *Environment International*, **26**, 401–407.
- [64] **Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi, A.M.**, 2005. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent, *Desalination*, **185**, 391–397.
- [65] **Rytwo, G., Nir, S., Crespiz, M., Margulies, L.**, 2000. Adsorption and Interactions of Methyl Green with Montmorillonite and Sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**, 12–19.
- [66] **Özcan, A., Erdoğan Y., Özcan, A.S.**, 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, **140**, 173–179.
- [67] **Yang, R.T.**, 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [68] **Metcalf&Eddy**, 2003. Waste water Engineering, Treatment and Reuse, fourth edition, McGraw Hill, Inc.
- [69] **Walker, G.M. and Weatherley, L.R.**, 2000. Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds, *Separation Science and Technology*, **35**,(9), 1329-1341.
- [70] **Masel, R.I.**, 1996. Principles of Adsorption and Reaction On Solid Surfaces, pp. 110-114, Wiley, USA.

- [71] **QiuHong, H., Zhiping, X., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M., Qing, G.L.,** 2007. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, **308**, 191–199.
- [72] **Gönülşen, R., Yıldız, N., and Çalmlı, A.,** 2003. Adsorption of Organic Compounds onto Single and Dual Organic Cations Organobentonites, *Adsorption Science and Technology*, **21 (2)**, 135-147.
- [73] **Zermane, F., Naceur, M.W., Cheknane, B., Messaoudene, N.A.,** 2005. Adsorption of humic acids by a modified Algerian MMTe in synthesized seawater, *Desalination*, **179**, 375-380.
- [74] **Klaus, W.B., Klumpp, E., Narres, H.D., Schwuger, M.J.,** 2001. Adsorption of 2,4 Dichlorophenol on MMTe and Silica: Influence of Nonionic Surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, **242**, 6–13.
- [75] **Anirudhan, T.S., Ramachandran, M.,** 2007, Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters, *Applied Clay Science*, **35**, 276–281.
- [76] **Richards, S., Bouazza, A.,** 2007, Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite, *Applied Clay Science*, **37**, 133–142.
- [77] **Marcovich D.Y., Shlomo N., Y. Chen.,** 2004. Fluridone adsorption–desorption on organo-clays, *Applied Clay Science*, **24**, 167– 175.
- [78] **Carmody O., Ray F., Yunfei X. , Serge K.,** 2007. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays-Implications for oil spill remediation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **305**, 17–24.
- [79] **Atıcıoğlu, O.,** 1991. Yüzey Aktif Maddeler, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [80] **Smith J., A., Galan A.,** 2008. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water, *Environmental science & technology* , **29**, 685-692.
- [81] **Jiwu L., Lizhong Z., Weijian C.,** 2006. Microwave enhanced-sorption of dyestuffs to dual-cation organobentonites from water, *Journal of Hazardous Materials*, **B136**, 251–257.
- [82] **Rytwo G. Nir S., Crespin M., Margulies L.,** 2000. Adsorption and Interactions of Methyl Green with Montmorillonite and Sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**, 12–19.

- [83] **Czimerov A., Bujdak J., Gaplovsky A.**, 2004. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **243**, 89–96.
- [84] **Sanchez, M.J., Dorado, M.C., Hoyo, C., Rodriguez, M.S.**, 2008. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 115–123.
- [85] **Neumann M.G., Gessner F., Schmitt C.C., Sartori R.**, 2002. Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension, *J. Colloid Interf. Sci.*, **255**, 254–259.
- [86] **Gürses A., Doğar C., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayrak R., Karaca S.**, 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, **B131**, 217–228.
- [87] **El-Shishtawy R.M., Melegy A.**, 2001. Geochemistry and utilization of montmorillonitic soil for cationic dye removal, *Adsorp. Sci. Technol.*, **19**, 609–620.
- [88] **Gemeay A.H.**, 2002. Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of Rhodamine-6G with Na⁺-montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 235–241.
- [89] **Zermane F., Naceur M.W., Cheknane B., Messaoudene N. A.**, 2005. Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater, *Desalination*, **179**, 375-380.
- [90] **Brigatti M.F., Campana G., Medici L.**, 1996. The influence of layer charge on Zn⁺² and Pb⁺² sorption by smectites, *Clays Clay Miner*, **31**, 477-483.
- [91] **Srivastava S.K., Tyagi R., Pal N.**, 1989. Studies on the removal of some toxic metal-ions. 2. Removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaolinite, *Environ. Technol. Lett.*, **10**, 275-282.
- [92] **Mellah A., Chegrouche S.**, 1997. The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite, *Water Res.*, **31**, 621-629.
- [93] **Naseem R., Tahir S.S.**, 2001. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res.*, **35**, 3982-3986.
- [94] **Bekçi Z., Seki Y., Yurdakoç M. K.**, 2007. A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10, *Journal of Molecular Structure*, **827**, 67–74.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Necla BEKTAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: Adana-29/05/1982

Adres: hürriyet mahallesi Sömböl sok. No:25/4 Beyoğlu/İST

Lisans Üniversite: Anadolu Üniversitesi