

**Na-BENTONİT VE ORGANO-BENTONİT ÜZERİNE
BOYA ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Bilge ERDEM
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ocak – 2004

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE INVESTIGATION OF DYE ADSORPTION ONTO
Na-BENTONITE AND ORGANO-BENTONITE****BİLGE ERDEM****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Asst. Prof. A. Safa ÖZCAN
2004, 74 pages**

In this research, the adsorption of Acid Blue 193 (AB193) onto Na-bentonite and surfactant (dodecyltrimethylammonium bromide, DTMA)-modified bentonite was investigated. The adsorption capacities were considerably increased for organo-bentonite obtained from the modification of Na-bentonite. The adsorption was examined by varying the parameters including pH, contact time and temperature. The maximum adsorption of dye was observed at lower pH's. The pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models were applied to experimental data and the rate constants were evaluated. According to this, the adsorption of AB193 dynamic data fit well with the pseudo-second order kinetic model. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to experimental data to describe the equilibrium isotherms and the isotherm constants were then determined. The adsorption of dye onto Na-bentonite and organo-bentonite was agreed very well with Freundlich adsorption model. The thermodynamic parameters were also calculated and interpreted.

Keywords: Adsorption, Dye, Kinetics, Clay, Na-Bentonite

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışması boyunca benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgisi ve emeğiyle beni yönlendiren ve bana karşı her zaman anlayışla yaklaşan danışmanım Sayın Yard. Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN'a ve ayrıca yardımlarından ve desteğinden dolayı Yard. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a teşekkür ederim. Çalışmam süresince bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a teşekkür ederim.

Tüm bunların yanında bu çalışmanın her aşamasında sevgisini ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili eşim Murat ERDEM'e ve moral kaynağımız Meriç Emre'ye de sonsuz teşekkürler.

Bilge ERDEM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEKSTİL ATIKSULARI VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri	4
2.1.1. Kimyasal yöntemler	4
2.1.1.1. Yükseltgenme	5
2.1.1.2. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi	9
2.1.1.3. Cucurbituril ile arıtım	9
2.1.2. Fiziksel yöntemler	9
2.1.2.1. Adsorpsiyon	9
2.1.2.2. Membran filtrasyonu	10
2.1.2.3. İyon değişimi	11
2.1.3. Biyolojik yöntemler	11
2.1.3.1. Aerobik yöntem	12
2.1.3.2. Anaerobik yöntem	12
2.1.3.3. Biyosorpsiyon	13
3. ADSORPSİYON	14
3.1. Temel Kavramlar	14
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler	17
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	18
3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	18

3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	21
3.3.3. BET adsorpsiyon izotermi	22
3.4. Çözeltiden Adsorpsiyon	24
3.4.1. Yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyon	24
3.4.2. Elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanan adsorpsiyon	25
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği	25
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	26
4. KİLLER	28
4.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	28
4.1.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri	29
4.1.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri	29
4.1.2.1. İki tabakalı olanlar	29
4.1.2.2. Üç tabakalı olanlar	29
4.1.2.3. Karışık tabakalı olanlar	30
4.1.2.4. Zincir yapıda olanlar	30
4.2. Montmorillonit ve Bentonit	31
4.2.1. Montmorillonit	31
4.2.2. Bentonit	33
4.3. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	35
4.3.1. KDK belirleme yöntemleri	38
4.4. Killerin Modifikasyonu	38
5. BOYA VE BOYARMADDE	41
5.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	41
5.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler	42
5.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler	42
5.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler	42
5.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler	44
5.1.2.1. Direkt boyarmaddeler	44
5.1.2.2. Asit boyarmaddeler	44

5.1.2.3. Bazik boyarmaddeler	45
5.1.2.4. Küpe boyarmaddeleri	45
5.1.2.5. Reaktif boyarmaddeler	45
5.1.2.6. Mordan boyarmaddeleri	46
5.1.2.7. Dispers boyarmaddeler	46
5.1.2.8. Pigment boyarmaddeleri	47
5.1.2.9. İnkışaf boyarmaddeleri	47
5.1.2.10. Metal-kompleks boyarmaddeleri	47
5.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler	47
5.1.3.1. Azo boyarmaddeleri	48
5.1.3.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri	48
5.1.3.3. Polimetin boyarmaddeleri	48
5.1.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri	48
5.1.3.5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri	48
5.1.3.6. Karbonil boyarmaddeleri	49
5.1.3.7. Kükürt boyarmaddeleri	49
5.2. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltileri	49
6. DENEYSEL BÖLÜM	50
6.1. Adsorbanın Hazırlanması	50
6.2. Na-Bentonitin KDK'nin Belirlenmesi	50
6.3. Na-Bentonitin Modifiye Edilmesi	50
6.4. Adsorpsiyon Deneylelerinin Yapılışı	50
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	52
7.1. Adsorbanların Karakterizasyonu	52
7.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	54
7.3. Kinetik Çalışmalar	55
7.3.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Verileri	58
7.3.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Verileri	59
7.4. Termodinamik çalışmalar	61
7.5. İzoterm Çalışmaları	63

8. KAYNAKLAR 70

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri	16
3.2. Adsorpsiyon izotermi için Brunauer sınıflandırması	22
4.1. Montmorillonit'in yapısı	31
7.1. Na-bentonit'in FTIR spektrumu.....	53
7.2. Organo-bentonit'in FTIR spektrumu	53
7.3. Na-Bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun pH ile değişimi	54
7.4. AM193'ün farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	56
7.5. AM193'ün farklı sıcaklıklarda organo-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	56
7.6. Farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine AM193'ün yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	59
7.7. Farklı sıcaklıklarda organo-bentonit üzerine AM193'ün yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği	60
7.8. Na-bentonit üzerine AM193'ün adsorpsiyonu için $1/T$ 'e karşı $\ln K^*$ grafiği	61
7.9. Organo-bentonit üzerine AM193'ün adsorpsiyonu için $1/T$ 'e karşı $\ln K^*$ grafiği	61
7.10. Na-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun derişimle değişimi	65
7.11. Na-bentonit üzerine AM193'ün Freundlich adsorpsiyon izotermi	65
7.12. Organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun derişimle değişimi	67
7.13. Organo-bentonit üzerine AM193'ün Freundlich adsorpsiyon izotermi	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Tipik kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş KDK değerleri	36
7.1. Bentonitin kimyasal bileşimi	52
7.2. Na-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun oda sıcaklığında pH ile değişimi	54
7.3. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193’ün adsorpsiyon sonuçları	55
7.4. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik verileri	58
7.5. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun grafiklerden hesaplanan yalancı birinci dereceden kinetik değerleri	58
7.6. Na-bentonit ve modifiye bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerler	59
7.7. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun grafiklerden hesaplanan yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri	60
7.8. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193’ün 20, 30, 40 ve 50°C’lik sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar	62
7.9. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193’ün 20°C’deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler	63
7.10. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193’ün 30°C’deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler	64
7.11. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193’ün 40°C’deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler	64
7.12. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193’ün 50°C’deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler	64
7.13. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193’ün 20°C’deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler	65
7.14. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193’ün 30°C’deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler	66
7.15. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193’ün 40°C’deki	

adsorpsiyonundan elde edilen veriler	66
7.16. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 50°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler	66
7.17. AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri	68
7.18. AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
 BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı
 k_a : Adsorpsiyon süreciyle ilişkili olan hız sabiti
 k_d : Desorpsiyon hız sabiti
 q : 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
 C : Çözünmüş maddenin denge derişimi (mg dm^{-3})
 K_L : Langmuir sabiti (mg dm^{-3})
 q_m : Dengedeki adsorplanan boya miktarıdır (mg g^{-1})
 K_F : Freundlich sabiti ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)
 n : Freundlich sabiti
 V : 0°C sıcaklıkta ve 760 mmHg basınçta adsorplanmış olan gazın hacmi
 V_m : 0°C sıcaklık ve 760 mmHg basınçta 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktarlardaki gazın hacmi
 P^0 : Deney koşullarında gazın doygunluk buhar basıncı
 ΔH_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı
 ΔH_2 : Gazın sıvılaşıma ısısı
 q_t : Farklı t zamanlarında adsorplanan boya miktarı (mg g^{-1})
 q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
 t : Süre (dk)
 k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})
 k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
 k : Hız sabiti
 R : Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 T : Ortam sıcaklığı (K)
 k_b : Boltzmann sabiti (J K^{-1})
 h : Planck sabiti (J s)
 K^* : Denge sabiti
 AM193 : Asit Mavisi 193 boyası
 KDK : Katyon Değişim Kapasitesi (mek/100 g)

- ΔG^* : Aktivasyon serbest enerjisi değişimi
 ΔS^* : Aktivasyon entropisi değişimi
 ΔH^* : Aktivasyon entalpisi değişimi
 r^2 : Korelasyon değeri
 θ : Kaplanan yzeyin kesri
 $1-\theta$: Kaplanmayan yzeyin kesri
 v_d : Desorpsiyon hızı
 P : Gaz fazının basıncı
 ΔH : Entalpi değişimi
 ΔS : Entropi değişimi
 ΔG : Serbest enerji değişimi
T:O:T : Tetrahedral:Oktahedral:Tetrahedral
 μ : Mikron
 M^+ : Katyon
NA : Tuz
EDTA : Etilendiamintetraasetikasit
Bm : Boyarmadde
 μm : Mikrometre
 λ_{max} : Maksimum dalga boyu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bazı endüstrilerin (tekstil, plastik, deri, kozmetik vb.) neden olduğu atıksular farklı ve çok çeşitli boyarmaddeler içermektedirler. Bunlardan tekstil endüstrisinde, boyama ve bitirme işlemleri sonrasındaki atıksular yüksek oranda organik katı maddeler ve renkli atıklar içermekte olup su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadırlar. Ayrıca bunların çevreye verilmesi de insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. Atıksulardaki bu boyaların bozunması için kimyasal veya biyolojik işlemler uygulanmakta, fakat bu yöntemler yeterli ve ekonomik olamamaktadır. Çünkü birçok boya karmaşık organik yapısından dolayı biyolojik olarak bozunamaz ve bunlar yükseltgenmeye, ışığa karşı dirençlidirler (Sabah ve ark. 2002; Kannan ve Sundaram 2001). Bu da araştırmacıları atıksu arıtımında daha etkili yöntemler bulmaya yöneltmektedir.

Bu yöntemlerden birisi olan adsorpsiyon, diğer yöntemlere göre atık içermemesi ve seyreltik çözeltilerden bile tam bir boya arıtımı sağlayabilmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Yu ve ark. 2004). Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbonun, çok pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, yüksek yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbani adsorpsiyon çalışmalarında hala cazip kılmaktadır (Ho ve McKay 1999). Son yıllarda aktif karbonun yerini alabilecek ucuz ve etkili alternatif adsorban arayışları sürmektedir. Örneğin; killer, yüksek yüzey alanı, kimyasal ve mekanik kararlılığı, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitliliği nedeniyle geniş uygulama alanı bulmaktadırlar. Killer, genellikle seramik boyama, kaplama, kesici uç, yağların renginin giderimi, hayvan yemi, hayvan altlığı, kozmetik, gübre ve gaz adsorpsiyonu gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly 2001; Bonczek ve ark. 2002).

Killerin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucunda (organo-kil), bunların yüzey alanları genişlemekte ve adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Modifikasyon işlemi sonucunda, hidrofilik yapıda olan killer, uzun zincir kuaterner amonyum katyonlarıyla kil katmanları arasındaki değişebilir metal iyonlarının yer değiştirmesiyle hidrofobik yapıya sahip olmaktadır. Uzun alkil

zincirine sahip organik katyonun, bentonit kilinin değişim bölgesini işgal etmesiyle yüzey alanı büyümektedir. Bu tipteki katyonik yüzey aktif madde ile oluşturulan organo-bentonitler; katalizör olarak, renk, pestisit giderimi, ilaç ve boya üretimi gibi uygulamalarda geniş kullanım alanları bulmaktadırlar (Parker ve Frost 1996).

Bir kil minerali olan bentonit, birçok çalışmada adsorban olarak kullanılmasına karşın, asidik boyaların Na-bentonit ve bir yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş bentonit (organo-bentonit) üzerine adsorpsiyonunun incelenmesine ilişkin yeterli çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, asidik boya olarak Asit Mavisi 193 (AM193), kil olarak da Na-bentonit seçilmiş ve kil, yüzey aktif madde olan dodesiltrimetilamonyum bromür (DTMA) ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifikasyon sonuçları ile modifiye edilmemiş Na-bentonitin sonuçları karşılaştırılmıştır.

2. TEKSTİL ATIKSULARI VE ÖZELLİKLERİ

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesi, çevre kirliliği başta olmak üzere birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Çevre kirliliği türlerinden birisi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen ölçüde bozulması olarak ifade edilmektedir. Bu kirlenme, evsel atıklar ile çeşitli endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atıksulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atıksu oluşmaktadır (Doğan 1989).

Boya içeren atıksular, ortamdaki suyun rengini değiştirerek estetik olarak kötü bir görünüme neden olduğu gibi, suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına ve dolayısıyla KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değerlerinin dalgalanmasına yol açmaktadırlar. Bu nedenle su bitkilerinde fotosentez etkisi azalmakta ve buna bağlı olarak da bitkinin büyümesi olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca bu tür atıklar bitki ve hayvan yaşamı üzerinde de toksik etkiler yapmaktadırlar (Yu ve ark. 2004).

Tekstil atıksuları ile renklenmiş sular, diğer endüstri dalları için su kaynağı olarak kullanılamazlar. Boyama işlemleri sırasında farklı tipte boyarmadde kullanıldığı için tekstil atıksularında büyük pH dalgalanmaları gözlenmektedir. Atıksuyun pH değeri 2-12 arasında değişebilmektedir. Özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım sistemlerinde büyük pH değişimleri istenmez. Bu yüzden tekstil atıksuları arıtım sistemlerinde uygun pH ayarlanması yapılmalıdır.

Boyama sürecinde 90°C sıcaklıkta yıkama suları kullanıldığı için tekstil atıksularının sıcaklığı (~ 40°C), diğer endüstriyel atıksulara göre daha yüksek olmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki boyama sürecinden gelen tekstil atıksuları doğrudan doğruya arıtılmadığı için, bunlara 30°C'de veya daha düşük sıcaklıklarda ön ısı giderimi uygulanmaktadır.

Tekstil atıksularının içerdiği diğer önemli kirleticiler az miktarlarda polivinil alkol, karboksimetil selüloz, kimyasal maddeleri parçalamak için kullanılan nişasta ve sentetik liflerdir.

Arıtılmadan deşarj edilen tekstil atıksuları, çözünmüş oksijeni hızlı bir şekilde tüketmektedirler. Bu oksijen tüketimi dipte toplanan atıkların bozunması ile hızlanmaktadır. Dolayısıyla suyun fiziksel özellikleri bozulmakta, renkli ve kokulu bir hal almaktadır. Tekstil atıksularında bulunan ve kükürtlü maddelerin kullanımından oluşan sülfür bileşikleri de özellikle beton borular üzerinde korozif etki yapmaktadır. Ayrıca yünlü tekstil atıklarında bulunan yağların ve sabunların bozunmasından oluşan yağ asitleri de kanalizasyon kanallarında korozyona yol açmaktadır (Yavuz 1998).

2.1. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Boyarmadde, pigment, plastik ürünleri, tarım kimyasalları vb. üretiminde katyonik yüzey aktif maddelerin kullanılması insan sağlığına zarar vermekte ve dolayısıyla atıksulardan katyonik yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması önem kazanmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu, biyosorpsiyon ve ultrafiltrasyon gibi daha karmaşık yöntemler, pahalı ve yüksek derişimlerdeki kirlilikler için yetersiz kalmaktadır. Bütün bu yöntemlerin, iyon uzaklaştırmadaki yetersizliği, yüksek enerji gereksinimi ve toksik yağ veya sonradan uzaklaştırılması gereken atık ürünlerin oluşumu gibi önemli dezavantajları vardır (Sabah ve ark. 2002).

Asit ve reaktif boyarmaddeleri gibi suda çözünen boyaların, karmaşık yapıları, yüksek çözünürlükleri ve biyokararlılıkları nedeniyle, bilinen biyolojik işlemlerle uzaklaştırılmaları zor olmaktadır. Bilinen fizikokimyasal yöntemler de çoğu zaman yetersiz kalmaktadır (Yu ve ark. 2004).

2.1.1. Kimyasal yöntemler

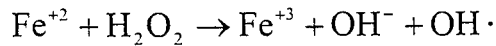
Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılmasının en büyük avantajı, atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin, kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolerans gösterebilmesidir. (Kocaer ve Alkan 2002). Yaygın olarak bilinen kimyasal yöntemler; yükseltgenme, kimyasal flokülasyon ve çöktürme, cucurbituril ile arıtmadır.

2.1.1.1. Yükseltgenme

Yükseltgenme yöntemleri, serbest radikallerin oluşumuna dayanır. Kirliliğe neden olan molekülleri tamamen mineralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincirli bileşikler haline getirmek için kullanılan yöntemlerdir. Başlıca yükseltgenme yöntemleri; H₂O₂ ve Fenton ayıracı ile yükseltgenme, ozon ile yükseltgenme, fotokatalitik yükseltgenme, NaOCl ile yükseltgenme ve elektrokimyasal yöntemdir (Gogate ve Pandit 2003).

a) H₂O₂-Fe (II) tuzları (Fenton ayıracı) ile yükseltgenme

Toksik ve biyolojik olarak uzaklaştırılması zor olan bileşiklerin gideriminde biyolojik arıtma yetersiz kaldığı için bunun yerine, Fenton ayıracı ile yükseltgenme tercih edilmektedir. Fenton ayıracı, asidik ortamda H₂O₂ ile birleşmiş Fe⁺² tuzlarının



reaksiyonu ile oluşmakta ve reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri elde edilmektedir. Kimyasal yükseltgenme işlemlerinde yüksek KOİ giderimi gerektiğinde Fenton ayıracı kullanılmaktadır. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalarda bulunan ağır metaller de bu ayıraç ile çöktürülebilmektedir. Yöntemin dezavantajı ise atıksudaki kirleticilerin çamura geçmesiyle çamur sorununun ortaya çıkmasıdır (Martínez ve ark. 2003).

b) Ozonlama

Ozonlama, diğer yükseltgenme yöntemlerine göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlamayla azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda

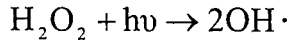
başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyarmaddesi içeren atıksularda renk giderimi %50 ile sınırlı kalmaktadır.

- Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamaktadır.
- Yüksek kararsızlığından dolayı oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon, aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksulardaki yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer maddelerin giderilmesinde de rol oynamaktadır.
- Ozonlama, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkili olmaktadır.
- Boya içeren atıksulara uygulanan miktar, toplam renge bağlı olup, giderilecek KOİ, bir kalıntı, çamur veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır.
- Ozon gaz durumunda uygulanabilir olduğu için diğer bazı yöntemlerin aksine bu yöntemde atık çamur oluşumu gözlenmemektedir.
- Boyarmaddelerdeki kromofor gruplara ait konjuge çift bağlar kırıldığında oluşan daha küçük moleküller hem renkte azalmaya neden olabilmekte, hem de atıksuyun kanserojen veya toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama, ek bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir.
- Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız belirleyici basamak, ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyarmadde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtılmasında ozon transfer hızı, başlangıç boya derişimine, uygulanan ozon miktarına ve sıcaklığa bağlı olmaktadır. Ozonlama sonucu KOİ %27 ile %87 oranında azalabilmekte ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliği ise 11 ile 66 kez artabilmektedir.

Ozonlamanın bu gibi avantajlarının yanısıra, yarılanma süresinin kısa (20 dk) olması, bazik koşullarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksu pH'sının denetlenme zorluğu ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olmasından dolayı maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

c) Fotokatalitik yükseltgenme

Bu yöntemde boyarmadde molekülleri, H₂O₂ varlığında UV ışını ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürülmektedir. Parçalanma UV ışınının H₂O₂'i aktive ederek yüksek derişimlerde iki hidroksil radikali oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. Burada, UV ışını, H₂O₂'i aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlamaktadır.



Böylece organik maddenin kimyasal yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Fotokimyasal yöntemlerde UV ışını genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Bunun yanısıra son yıllarda lazer destekli fotokimyasal arıtım da önerilmektedir.

Bu yöntemle boyarmaddenin giderim hızı; UV ışınının şiddetine, atık suyun pH'sına, boyarmaddenin yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlı olmaktadır. Genellikle, pH = 7 ve UV ışın şiddeti yüksek olduğunda, değişik boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda H₂O₂ uygulandığında ve boya banyosu, yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi gerçekleşmektedir. Boyarmadde içeren atıksuların fotokimyasal yöntemle arıtılmasının en büyük avantajları, atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organik maddelerin önemli derecede azaltılabilmesidir (Kocaer ve Alkan 2002).

d) Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenme

Bu yöntemde, klor, boyarmadde molekülünün amino grubuna etki ederek azo bağının kırılmasına yol açmaktadır. Klor derişiminin artışına paralel olarak renk giderimi de artmaktadır. Sodyum hipokloritle renk giderimi asit ve doğrudan boyalar için kısa sürede iyi sonuç vermekte, reaktif boyaların arıtımında ise etkili bir renk giderimi için daha uzun zamana gereksinim duyulmaktadır. Metal-kompleks boya çözeltileri, NaOCl ile arıtımdan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleştirilememektedir.

Son yıllarda çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderimi için klor kullanımını giderek azalmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

e) Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların başında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Katotta yük, reaktantlar tarafına geçerek reaktif türleri indirgemektedir. Anotta ise yük, reaktif türlerden elektroda geçerek bunların yükseltgenmelerine neden olmaktadır. Yükseltgenme durumundaki değişimler, bunların kimyasal özelliklerinin ve yapılarının değişmesine yol açmaktadır. Bu yöntem; kimyasal madde tüketiminin az olması veya hiç kullanılmaması, çamur oluşumunun gözlenmemesi, renk gideriminde oldukça etkili bir yöntem olması ve kirliliğe neden olan dirençli maddelerin parçalanmasında da yüksek verim elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında sözkonusu bileşikler anot üzerinde H_2O ve CO_2 'e yükseltgenmektedir. Önceleri anot olarak genellikle grafit kullanılırken, son yıllarda yapılan çalışmalar, elektro-yükseltgenme için ince tabaka halinde soy metallerle (platin, rutenyum, v.b.) kaplanmış titanyum elektrotlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Böylece KOİ, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve renkteki azalmanın %80'leri aştığı bulunmuştur. Ayrıca, fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin de verimi belirgin olarak artırdığı gözlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyarmaddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Bununla beraber, tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan klorlu organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olması, yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya yol açması ve kullanılan elektriğin maliyeti yöntemin en büyük dezavantajlarıdır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.1.2. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokülasyon ve çöktürme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler [$Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, kireç, v.b.] aracılığı ile oluşan floklaşma ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürmede uygun kimyasal madde miktarıyla, orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$ 'ün daha etkili olduğu görülmüştür. Bu yöntemde, özellikle floklaşma maddeleri ve oluşan çamurun giderimi gibi sorunlar maliyeti arttırmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.1.3. Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Adındaki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyarmaddeleri için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmekte olup, reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise renk gideriminin hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbituril-boya-kasyon yığışmalarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir işlem için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine gereksinim duyulmaktadır. Böylece adsorbanın yıkanması ve cucurbiturilin, kationların varlığında bozunması engellenebilmektedir. Çoğu kimyasal yöntemde olduğu gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj yüksek maliyettir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.2. Fiziksel yöntemler

2.1.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; tekstil atıksularının arıtımında, özellikle de boyaların, pigmentlerin ve diğer renklendiricilerin uzaklaştırılmasında, aynı zamanda BOİ denetiminde oldukça etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Aktif karbon, inorganik

oksitler, doğal adsorbanlar (örneğin; kil ve kil mineralleri, selülozik maddeler, kitin ve kitosan, vb.) yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Özellikle aktif karbon adsorpsiyonu oldukça etkili ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Kannan ve Sundaram 2001).

Ekonomik olması, kolay uygulanabilir olması ve genellikle doğal adsorbanların kullanılması gibi nedenlerden dolayı, son yıllarda adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımı üzerine yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Sabah ve arkadaşları (2002), sepiyolit gibi doğal kil minerallerinin atıksulardan katyonik yüzey aktif maddelerin arıtımında diğer arıtım yöntemlerine üstünlük sağladığını öne sürmüşlerdir. Harris ve arkadaşları (2001), poliaromatik boyaların da bulunduğu 23 organik boyanın kaolinite ve alüminaya adsorpsiyonunu incelemişler, kaolinitin daha iyi bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir. Arvanitoyannis ve arkadaşları (1989) ise, boya içeren atıkların farklı bentonitler üzerine adsorpsiyonuna pH etkisini incelemiş ve boya türüne göre ortam pH'sının önemine değinmişlerdir. Adsorpsiyon konusuna Bölüm 3'te ayrıntılı olarak değinilmiştir.

2.1.2.2. Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boya, sürekli olarak arıtılabilmekte, deriştirilebilmekte ve atıksudan ayrılabilir. Diğer yöntemlere göre bu yöntemin en önemli üstünlüğü sistemin; sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala, çevreye ve bakteriyel aktiviteye karşı direnç gösterebilmesidir. Ters ozmoz membranları, çoğu iyonik türler için %90'ın üzerinde verim ve yüksek kalitede bir geçirgenlik sağlamaktadır. Bu yöntemle boya banyolarının çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilebilmektedir. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları ise yüzeylerinin negatif yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Buna göre, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulmaktadır. Membranların bu özelliğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir.

Membran filtrasyonu ile düşük derişimlerde boyarmadde içeren tekstil atıksuları arıtılarak, su tesise geri kazandırılabilir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürememektedir. Yöntemin diğer dezavantajları ise, ayırımdan sonra derişik atık elde edilmesi, maliyetinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığının olması ve rejenerasyon gerektirmesidir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.2.3. İyon değişimi

Boyama işlemi sırasında özellikle reaktif boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılamamaktadırlar. Ayrıca selüloz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir. Bu tür boya ve adsorbanlar için iyon değiştirici reçinelerin kullanımı daha etkili olmaktadır. Aynı zamanda bu reçinelerin çeşitli yöntemlerle rejenerasyonu da gerçekleştirilebilmektedir. İyon değişimi yönteminde, boyarmadde içeren atıksu sürekli olarak iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Ancak kullanılan organik çözücülerin pahalı olması ve dispers boyalar için iyon değişiminin etkin olmaması yöntemin dezavantajlarıdır. Yöntemin avantajları ise, rejenerasyondan dolayı adsorban kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir (Kocaer ve Alkan 2002 ve Karcher ve ark. 2002).

2.1.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden çevreye verilen organik atıklar için en önemli giderim işlemidir. Tekstil atıksuları için bilinen fiziksel ve kimyasal yöntemler yüksek maliyet gerektirdikleri ve her boya için kullanılamamaları gibi dezavantajlarından dolayı uygulamaları sınırlı kalmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türlerinin olduğunu göstermektedir.

Biyoteknolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve çevre için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi özelliklerinden dolayı atıksuların arıtımı için uygun çözüm olarak kabul edilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.3.1. Aerobik yöntem

Tekstil atıksuları, pH değişimlerine karşı duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara neden olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde birçok boyarmadde bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, doğrudan ve bazı azo boyalarının atıklarını mikroorganizmalar, biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini azaltarak renk giderimini sağlayabilmektedirler. Boyarmaddeler kimyasal ve ışık kaynaklı yükseltgeyici etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlendikleri için azo boyarmaddeler gibi sentetik boyalar aerobik koşullar altında bakteriyel parçalanmaya karşı dirençlidirler. Boyarmaddelerin aerobik biyolojik bozunmasını zorlaştıran diğer bir etken ise molekül kütlelerinin yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.3.2. Anaerobik yöntem

Anaerobik yöntemin ilk aşamasında asidik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organik maddeler, düşük molekül kütleli ara ürünlere dönüştürülmektedir. Daha sonra bu fermantasyon ürünlerinin asitojenik bakteri tarafından kullanılmasıyla asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkmaktadır. Son olarak metanojenik bakteriler, asetat ve karbondioksiti metana indirgemektedir. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın düzeyini belirlemek amacıyla kullanılabilir. Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik

ortamda parçalanmayan suda çözünebilir reaktif azo boyarmaddeleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerindeki rengi oluşturan azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Azot bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan ve kanserojenik özellik gösteren aminler de oluşabilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler, aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.3.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin bakteriyel kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Boyarmadde içeren atıksularda biyosorpsiyonla renk giderimini sağlamak amacıyla ölü bakteriler, maya ve mantarlar kullanılmaktadır. Tekstil boyalarının mikroorganizmalarla olan etkileşimleri, boyarmaddenin ve bakteriyel kütlenin spesifik yapısına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyarmadde içeren atıksuyun çok toksik olduğu durumlarda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

3. ADSORPSİYON

3.1. Temel Kavramlar

Gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların, katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı veya adsorban, adsorbe edilen maddeye adsorplanan, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına da desorpsiyon denilmektedir (Pekin 1986).

Diğer bir tanıma göre adsorpsiyon, bir katı veya sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayıdır. Adsorpsiyon, derişimin artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon adını almaktadır. Örneğin; amonyak gazının veya boyarmaddenin kömür üzerine adsorpsiyonu pozitif adsorpsiyondur. Çözücünün adsorplandığı durumlarda ise negatif adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

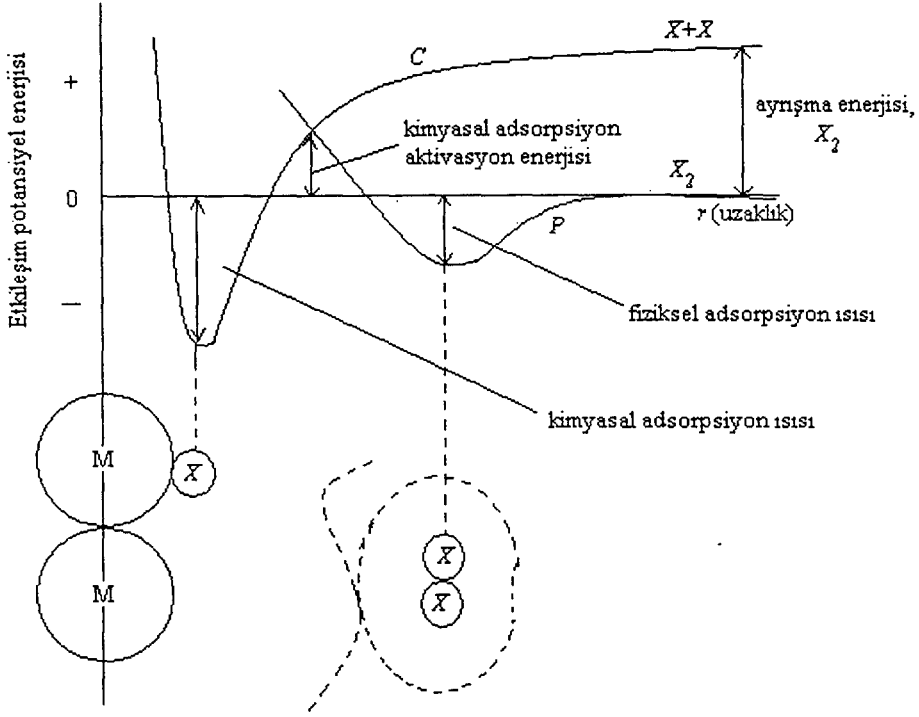
Adsorpsiyon ile absorpsiyon terimleri karıştırılmamalıdır. Absorpsiyon olayında absorplanan madde adsorplayıcı maddenin içine doğru yayılmaktadır. Örneğin; su buharının CaCl_2 tarafından soğurulması absorpsiyondur. Adsorpsiyon olayı ise maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmekte ve sınır yüzeyinde bir birikme olmaktadır (Berkem ve Baykut 1980).

Gaz veya buhar, katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme olursa fiziksel adsorpsiyon (van der Waals adsorpsiyonu); kimyasal reaksiyona benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelirse kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, bir aktiflenme enerjisinin eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını da almaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklıklarda, kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça, fiziksel adsorpsiyon azaldığı için, adsorpsiyon önce azalmakta ve daha sonra kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesiyle sıcaklıkla birlikte tekrar artmaya başlamaktadır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında aşağıdaki farklılıklar bulunmamaktadır.

- Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül veya iyon şeklindeki adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun süreli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkin olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ meydana gelmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyon ısısı 40 kJ mol^{-1} dolaylarında iken kimyasal adsorpsiyon ısısı $>40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dür.
- Çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.
- Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir.
- Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde, hidrojen gazının cam üzerine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu durumda hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde ayrışarak tutunması için reaksiyon entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olması gerekmektedir.
- Yeteri kadar düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında oluşabilmektedir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlı olup, ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirlemektedir.
- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artmaktadır (Sarıkaya 1993; Yörükoğulları 1997).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ilişki, diatomik bir gazın metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorplanmasına ait potansiyel enerji eğrileri Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri

Şekil 3.1'deki eğrilerden C-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, P-eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. Bu iki eğrinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon süreci için aktivasyon enerjisini belirlemektedir. Bu noktada molekül, bir tür adsorpsiyondan diğerine, enerjisi değişmeksizin geçebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda diatomik gaz ayrıştığı için uzak mesafelerde, pozitif değerlikli ve aktivasyon enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisiyle karşılaşmaktadır. Eğer fiziksel adsorpsiyon oluşmuyorsa, kimyasal adsorpsiyona ait adsorpsiyon enerjisi, adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelmektedir. Her iki adsorpsiyon olayı da sözkonusu ise bozulmamış diatomik molekülün, van der Waals kuvvetleriyle yüzeye gevşekçe tutulmasıyla fiziksel adsorpsiyon gerçekleşecektir. Kimyasal adsorpsiyona ait aktiflenme enerjisi büyükse düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça az olacağından yalnızca fiziksel adsorpsiyon gözlenecektir (Yörükoğulları 1997).

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Adsorpsiyon, büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Çok fazla sayıda gözenek içeren katı maddelerin adsorpsiyon gücü de yüksektir (Cebe 1987). Adsorplayıcı katı, ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o kadar artacağından adsorpsiyon kapasitesi de o kadar artacaktır. Gazların adsorpsiyon derecesi, gazın ve adsorbanın türüne bağlı olduğu gibi gazın kısmi basıncına da bağlıdır. Çözeltilerde ise, çözünen ve çözücünün türü ile çözeltinin derişimine göre adsorpsiyon derecesi değişmektedir (Pekin 1986).

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyon derecesini etkilemektedir. Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür, benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik buharları, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplayabilmektedirler. Genel olarak, birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler, su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplarlar.

Kaynama noktası yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri, kaynama noktası daha düşük bir sıvı buharının moleküllerinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Dolayısıyla kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artacaktır. Bu durum, gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorplayıcılar için doğrudur.

Çözeltilerin adsorpsiyonu sürekli bir yer değiştirme ile birlikte gerçekleştiği ve çözücü de ayrıca adsorplanabildiği için daha karmaşıktır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetle adsorplanıyorsa, çözeltinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatiftir. Çözeltide ve adsorplayıcının üzerinde iyonlar varsa, iyonların varlığı daha etkili bir şekilde bazı değişikliklere yol açmaktadır. Bu durumda da iyonik adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Dean 1956).

Bütün katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Ancak endüstride kullanılan adsorban sayısı oldukça sınırlı sayıdadır. Bir adsorbanın endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için;

- Ucuz olması ve rejenere edilerek kolaylıkla tekrar kullanılabilmesi,
- Fiziksel sağlamlığının olması,
- Kimyasal reaksiyonlara girmemesi,
- Kapasitesinin yüksek olması,
- Bir karışımdan ayrılmak istenen maddelere karşı seçici olması gibi özelliklere sahip olmalıdır.

Adsorplanan madde miktarı, adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla adsorbanların özgül yüzey alanlarının büyük olması, yani gözeneklerin küçük olması, adsorpsiyon derecesini arttırır (Yücel 1992).

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltilen adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir (Sarıkaya 1993).

3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

1915 yılında Irving Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denklemleri, gaz-katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılabilirler. Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmekte ve aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

- 1) Gaz molekülleri, adsorpsiyon merkezleri adı verilen ayrı noktalarda adsorplanmaktadır. Her bir merkez yalnızca tek maddenin adsorplanması için uygun olmaktadır.

2) Adsorplanan maddenin enerjisi yüzey üzerinde herhangi bir yerde aynı olup, adsorplanmış komşu bir molekülün olup olmamasına bağlı değildir. Komşu moleküller arasındaki kuvvetler ihmal edilebilecek kadar küçüktür ve boş bir yerde adsorplanma olasılığı, bitişik yerin dolu olup olmadığına bağlı değildir. Bu varsayım özellikle kimyasal adsorpsiyon durumunda doğru değildir.

3) Olası maksimum adsorpsiyon miktarı tek tabaka oluşumuna karşılık gelmektedir. Bu varsayım fiziksel adsorpsiyon için uygun değildir.

4) Adsorpsiyon lokalize olup, gaz moleküllerinin boş yerlere çarpmasıyla gerçekleşmektedir.

5) Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Albayrak 1990).

Dengeye ulaşıldıktan sonra yüzeyin bir θ kesrinin adsorplanmış moleküller tarafından kaplandığını; $(1 - \theta)$ kesrinin ise kaplanmadığını varsayalım. Adsorpsiyon hızı gaz fazının basıncı (P) ile ve ayrıca yüzeyin kesriyle orantılı olacaktır. Çünkü adsorpsiyon sadece moleküller çıplak yüzeye saldırdığında gerçekleşmektedir. Bu durumda adsorpsiyon hızı, Eşitlik 3.1'deki gibi verilebilir.

$$v_a = k_a P(1 - \theta) \quad (3.1)$$

Burada; k_a , adsorpsiyon süreciyle ilişkili olan hız sabitidir. Desorpsiyon hızı (v_d) da, yüzeye saldıran moleküllerin sayısıyla, yani kaplanan yüzeyin kesriyle orantılı olacaktır.

$$v_d = k_d \theta \quad (3.2)$$

Burada; k_d , desorpsiyon hız sabitidir.

Dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşit olmaktadır. Elde edilen k_a/k_d oranı da Langmuir sabiti K_L 'i vermektedir. Bu durumda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \quad (3.3)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} P = K_L P \quad (3.4)$$

Düşük basınçlarda K_L 'yi ihmal edebiliriz. Bu durumda θ , P ile orantılıdır.

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + K_L P} \quad (3.5)$$

Çok yüksek basınçlarda ise;

$$1 - \theta \approx \frac{1}{K_L P} \quad (3.6)$$

yazılabilir. Eşitlik 3.5, Eşitlik 3.4'de yerine konulursa, Eşitlik 3.7 elde edilir (Laidler ve Meiser 1995).

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (3.7)$$

Eğer birim gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı y ile gösterilirse, bu miktar yüzeyin örtülü kesri ile orantılı olacağından;

$$y = k\theta \quad (3.8)$$

olur. Burada; k bir sabittir. Eşitlik 3.7'deki θ değeri, Eşitlik 3.8'de yerine konulursa,

$$y = k\theta = \frac{kK_L P}{1 + K_L P} \quad (3.9)$$

elde edilir. Eşitlik 3.9'daki, kK_L , maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m 'e eşit ise,

$$y = \frac{q_m P}{1 + K_L P} \quad (3.10)$$

yazılabilir.

Son eşitlik genel olarak Langmuir adsorpsiyon denklemi adını alır. Denklemin her iki tarafı da P 'ye bölünürse;

$$\frac{y}{P} = \frac{q_m}{1 + K_L P} \quad (3.11)$$

oluşur. Eşitlik 3.11 ters çevrilirse Eşitlik 3.12, bu eşitlik düzenlendiğinde ise ikinci dereceden bir denklem elde edilir (Eşitlik 3.13).

$$\frac{P}{y} = \frac{1 + K_L P}{q_m} \quad (3.12)$$

$$\frac{P}{y} = \frac{1}{q_m} + \frac{K_L}{q_m} P \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.13'e göre P 'e karşı P/y değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi K_L/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir.

Langmuir eşitliği, çözültiden adsorpsiyon için genellikle Eşitlik 3.14'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C}{q_m} \quad (3.14)$$

Burada; q , 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}); C , çözülmüş maddenin denge derişimi (mg dm^{-3}); K_L , Langmuir sabiti (mg dm^{-3}) ve q_m , dengedeki adsorplanan boya miktarıdır (mg g^{-1}). Eşitlik 3.14'deki C 'ye karşı C/q değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ 'i, ordinatı kesim noktası da $1/q_m K_L$ 'i verir (Pekin 1986).

3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyonlar için Freundlich tarafından kendi adıyla bilinen bir denklem türetilmiştir (Sarıkaya 1993). Bu denklem, gaz adsorpsiyonu için,

$$y = K_F P^{1/n} \quad (3.15)$$

ve çözeltilerden adsorpsiyon için,

$$q = K_F C^{1/n} \quad (3.16)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; K_F ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) ve n Freundlich sabitleridir.

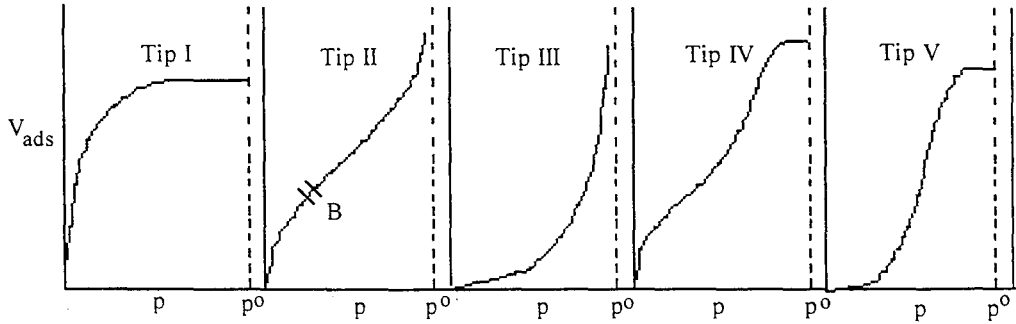
Eşitlik 3.16'nın her iki tarafının da doğal logaritması alınır,

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (3.17)$$

elde edilir. Bu eşitliğe göre $\ln C$ 'e karşı $\ln q$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, ordinatı kesim noktası ise $\ln K_F$ 'i verir (Pekin 1986).

3.3.3. BET adsorpsiyon izotermi

Fiziksel adsorpsiyon olayı, Brunauer tarafından beş karakteristik gruba ayrılmıştır (Şekil 3.2). Bu adsorpsiyon türlerinin bazıları çok tabakalıdır.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermi için Brunauer sınıflandırması

I. tip izoterm tek tabakalıdır. Langmuir tipi adsorpsiyona karşılık gelen bu tip, katılarda gözenekler üzerinde adsorplanma olayını çok iyi açıklamaktadır. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır.

II. tip izoterm çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon izotermidir. B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. B noktasından sonra mikrogözeneklerde

kondenzasyon sözkonusu olmaktadır. Örneğin; 77 K'de silikajel üzerinde azotun adsorpsiyonu bu tip izoterme uymaktadır.

III. ve V. Tip izotermelerde gazın başlangıçtaki adsorpsiyon hızı düşüktür. Bu tür izotermlele çok az karşılaşmaktadır. Silikajel üzerinde 352 K'de bromun adsorpsiyonu III. Tip, karbon üzerinde 373 K'de buharın adsorpsiyonu ise V. Tip izoterme uymaktadır.

IV. tip izoterm ise katı yüzeyindeki gözeneklerde kapiler kondenzasyonun oluşumuyla ortaya çıkmaktadır. Demir oksit jeli üzerinde 320 K'de benzenin adsorpsiyonu bu tür izoterme örnek olarak verilebilir (Cebe 1987).

BET izotermlele, P/P° oranı 0,05 ile 0,35 arasında bir değerde tutulmak koşuluyla II. ve IV. izotermlele uymakta ve şu varsayımlara dayanmaktadır.

a) Katının yüzeyi tek molekülle bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bazı çok molekülle tabakalar oluşmaktadır.

b) Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için denge hali meydana gelmektedir.

c) Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinden sorumlu kuvvetler, gazın sıvılaştımasındaki kuvvetlele aynıdır.

Branauer, Emmett ve Teller, bu varsayımlardan yola çıkarak II. ve IV. izotermlele için BET izotermi adı verilen Eşitlik 3.18'i türetmişlerdir.

$$V = V_m \frac{cP}{(P^\circ - P) \left[1 + (c-1) \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \right]} \quad (3.18)$$

Burada V , 0°C sıcaklıkta ve 760 mmHg basınçta adsorplanmış olan gazın hacmini; V_m , 0°C sıcaklıkta ve 760 mmHg basınçta 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmini; P° , deney koşullarında gazın doygunluk buhar basıncını; c ise karakteristik bir sabiti göstermekte olup, Eşitlik 3.19'daki gibi ifade edilebilir.

$$c = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT} \quad (3.19)$$

Burada; ΔH_1 , birinci tabakanın adsorpsiyon ısı ve ΔH_2 ise gazın sıvılaştırma ısıdır. Eğer $\Delta H_1 > \Delta H_2$, ise $c > 1$ 'dir. Bu durumda, Eşitlik 3.18 II. tip izoterme, $\Delta H_1 < \Delta H_2$, durumunda ise III. tip izoterme uyar. Eşitlik 3.18 yeniden düzenlenirse;

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P^\circ} \quad (3.20)$$

elde edilir. Bu durumda P/P° 'a karşı $P/V(P^\circ - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse, çizilen doğrunun eğimi $(c-1)/V_m c$ 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/V_m c$ 'i verir. Böylece V_m aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$V_m = 1 / \text{eğim} + \text{kesim} \quad (3.21)$$

V_m 'den adsorbanın özgül yüzeyi hesaplanabilir ki bu da BET denkleminin esas uygulamasını oluşturmaktadır.

Çok tabakalı adsorpsiyon için türetilen BET izoterm denklemi bağıl denge basıncı P/P° yerine bağıl denge derişimi C/C° alınarak çözümlenmektedir (Berkem ve Baykut 1980).

3.4. Çözümlenenden Adsorpsiyon

Çözümlenenden adsorpsiyon kendi arasında, yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanan adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

3.4.1. Yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyon

Bir çözümlenende çözümlenmiş bir madde, yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahip olmaktadır. Buna göre W. Gibbs şu sonucu bulmuştur: Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı içindekinden daha yüksektir, bu durumda adsorpsiyon pozitifdir. Yüzey gerilimini

arttıran maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri ise sıvı içindekinden daha düşüktür, bu durumda ise adsorpsiyon negatiftir. Örneğın; su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşünürsek, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanır ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren adsorpsiyon aşağıdaki genel özelliklere sahiptir.

- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözünmüş maddelerin derişimine bağlıdır. Adsorban doygunluk derişimine ulaştığında adsorpsiyon sona ermektedir.
- Adsorpsiyon iki yönlüdür. Ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.
- Adsorpsiyon izoterm denklemleri, derişim ifadesi kullanılarak gösterilebilmektedir.
- Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye göre daha şiddetli adsorplanır.
- Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetli adsorplanan bir başka madde tarafından adsorban yüzeyinde yer değiştirmektedir.

3.4.2. Elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanan adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile etkileşirse, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelecektir. Bu fark, arayüzeyin bir tarafını pozitif, diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayrımını gerçekleştirecektir. Eğer fazın biri katı, diğeri bir elektrolitik çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilecektir.

Sonuç olarak, birçok katı, su ile etkileştiğinde bir elektriksel yük kazanır ve su ile katı zıt yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem ve Baykut 1980).

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Atıksulardaki tekstil boyalarının neden olduğu kirliliklerin giderimi için deneysel verilerle adsorpsiyon sistemi arasında iyi bir korelasyon kurulması, diğeri

bir deyişle sistemin optimizasyonu gerekmektedir. Bu amaçla yalancı birinci dereceden (Annadurai ve Krishnan, 1996) (Eşitlik 3.22) ve yalancı ikinci dereceden (Ho ve Mc Kay, 1999) (Eşitlik 3.23) kinetik model denklemleri adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_m} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m} \quad (3.22)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (3.23)$$

Burada, q_t , farklı t zamanlarında adsorplanan boya miktarı (mg g^{-1}); q_m , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}); t , süre (dk); k_1 , yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1}) ve k_2 , yalancı ikinci dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) dir.

Bu denklemlerden yararlanarak yalancı birinci derece için $1/t$ 'e karşı $1/q_t$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi k_1/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir. Aynı şekilde yalancı ikinci derece için Eşitlik 3.23'den t 'e karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğim $1/q_m$ ve ordinatı kesim noktası da $1/k_2 q_m^2$ olur.

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, termodinamik verilerden olan entalpi deyişiminin büyüklüğüyle ayırt edilebilir. Bazı kimyasal adsorpsiyonlar hariç sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasında her zaman ısı verilmekte, bu nedenle de adsorpsiyon serbest enerji deyişimi (ΔG) negatif olmaktadır. Ayrıca gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi deyişimi (ΔS) de negatiftir.

ΔH , entalpi deyişimi; ΔS , entropi deyişimi; ΔG de serbest enerji deyişimi olmak üzere bunların arasındaki termodinamik bağıntı;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.24)$$

şeklindedir. Buna göre negatif entropili bir işlem, ΔG serbest enerjisinin negatif olabilmesi, yani işlemin belli bir dereceye kadar gerçekleşmesi için, negatif bir ΔH değerine sahip olmalıdır. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin negatif olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir (Sarıkaya 1993).

Denge koşulları altında sıcaklığın düşmesiyle adsorpsiyon da artacaktır. Tek tabakalı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ısıları, yüzeyin örtülü kısmı arttıkça azalma gösterecektir. Kimyasal adsorpsiyonda tek moleküllu tabaka tamamen oluştuğunda negatif değerli enerji de en düşük düzeye inecektir (Cebe 1987).

Aktifleşmiş kompleks kuramına göre, herhangi bir reaksiyon için reaksiyonun derecesi ne olursa olsun, reaksiyon hız sabiti (k) Eyring eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$k = \frac{k_b T}{h} K^* \quad (3.25)$$

Burada; k_b , Boltzmann sabiti; h , Planck sabiti; K^* ise denge sabitidir. K^* , termodinamik olarak Eşitlik 3.26'dan hesaplanabilir (Laidler ve Meiser 1995).

$$\ln K^* = -\frac{\Delta G^*}{RT} = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R} \quad (3.26)$$

Eşitlik 3.26'ya göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K^*$ grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $-\frac{\Delta H^*}{R}$ 'yi verir.

4. KİLLER

Genel olarak kil, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığında plastisite özelliğı artan bir malzemedir. Kil mineralleri genel olarak hidratlaşmış alüminyum silikatlarıdır. Bazılarında ise alüminyumun yerini kısmen veya tamamen demir ya da magnezyum alır. Killer içinde kil minerallerinin yanısıra kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller, kil olmayan malzeme olarak bulunmaktadır. Bir çok kil minerali ayrıca organik maddeleri ve suda çözünebilir tuzları da içerir. Killerin endüstride kullanımında, plastisite, su emme, büzülme, şişme, bağlama kuvveti, kesilme direnci, konsolidasyon ve geçirgenlik gibi özellikleri araştırılmaktadır (Kayıkçı 1989).

Killerin basit formülleri genel olarak $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak killerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmez. Bu formüller Si/Al oranındaki değişimi, su miktarının değişimini ve genellikle Mg, Fe, Ca ve alkali metallerin bağıl miktarlarını göstermektedir. Yalnızca kimyasal analizler killerin tanınmasında yeterli olmamakta ve bu nedenle yapısal inceleme gerekmektedir. Kil mineralleri aşırı derecede ince taneli olduğu için, adi mikroskoplar kristal morfoloji çalışmaları için yetersiz kalmaktadır. Killer hakkında modern bilgilerin çoğı, XRD kameraları ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmektedir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimindeki anormallikler açıklanmakta ve kil minerallerinin bir sınıflandırılması yapılabilmektedir (Krauskopf 1984).

4.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf olanlar (allofan grubu), kristal yapıda olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar (Grim 1968).

4.1.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi $xAl_2O_3ySiO_2zH_2O$ şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki SiO_2/Al_2O_3 oranı 0,5-1,8 arasında olup bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gipsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karıştığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir (Grim 1968).

4.1.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri

4.1.2.1. İki tabakalı olanlar

En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın bileşimi ile meydana gelmektedir. Kaolinitin yapısal formülü $Al_2Si_8O_{20}(OH)_{16}$ şeklinde olup kuramsal bileşimi %46,54 SiO_2 , %39,50 Al_2O_3 ve %13,96 H_2O şeklindedir. Kaolinit kristal yapısına çok az süstitüye grup kabul etmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır (Grim 1968).

4.1.2.2. Üç tabakalı olanlar

Üç tabakalı kil mineralleri kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapıları olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a) Genişleyen kristal yapıları olanlar

En çok bilinenleri montmorillonit ve bentonit mineralleridir. Montmorillonit ve bentonitler Bölüm 4.2'de açıklanmaktadır.

b) Genişlemeyen kristal yapıları olanlar

Bu gruptaki killerin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitin yapısal formülü $K_{1,6}Al_4(Si_{6,4}Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$ şeklinde

olup yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) olarak düzenlenir. İllitin kimyasal ayrışmasında tetrahedral tabakadaki beş Si'dan birinin yerine Al geçmiştir. Oktahedral tabakadaki Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonları, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile yer değiştirirler. İllitler ince taneli mikalara bağlı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K'ların yerini ise su doldurmaktadır. İllitlerin genişleme kapasitesi de hidrasyon derecesine uygundur. İllitler doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir (Grim 1968).

4.1.2.3. Karışık tabakalı olanlar

Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli, demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için bir çok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakaların brusit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü $[(Mg_{10}Al_2)(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$, dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brusit] şeklindedir (Grim 1968).

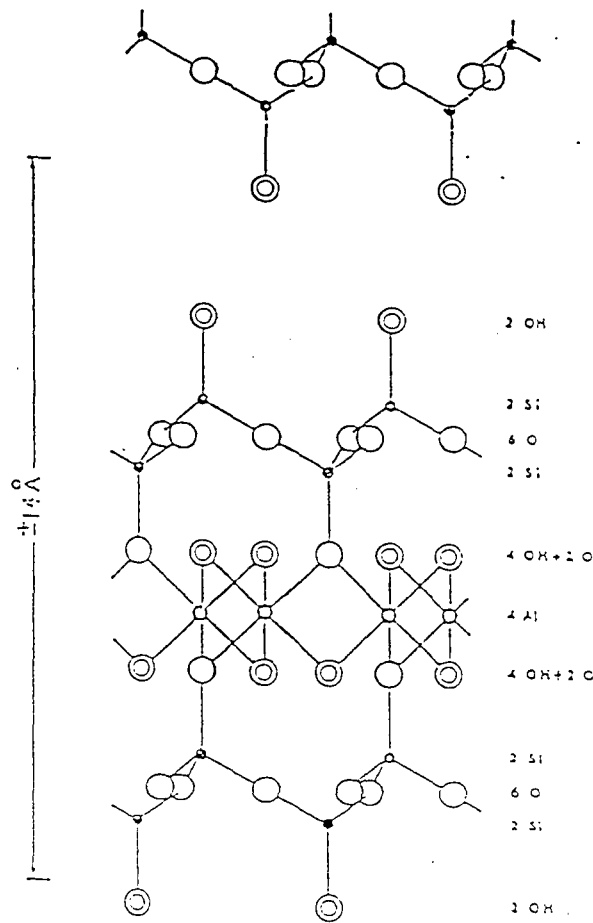
4.1.2.4. Zincir yapıda olanlar

Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Formülü $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4.8H_2O$ şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşmuş olup (2:1), bu liflerin istiflenmesi sonucu lifsi bir yapı kazanmıştır. Serpantinlerin ayrışması sonucu oluşan ikincil bir mineral olan sepiyolit oluşması için uygun pH değeri 8-8,5 dolaylarındadır. Sepiyolit son derece yüksek bir sorpsiyon gücüne sahip olup, kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilmektedir. $300^{\circ}C$ 'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin bozunmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Sabah ve Çelik 1998).

4.2. Montmorillonit ve Bentonit

4.2.1. Montmorillonit

Montmorillonit kristali alt ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gipsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gipsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonitin yapısı Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Montmorillonit'in yapısı

$Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ genel formülüyle gösterilen doğal montmorillonit, yüksek KDK'sı (0.9 meq g^{-1}), yüzey alanı ($997 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), yüzey reaktivitesi,

adsorplayıcı özelliği ile teknolojik ve çevresel açıdan kimyasal uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Montmorillonitin boya, mürekkep, cila, kozmetik ve kirletici maddelerin tutulmasındaki pratik kullanımı, bu kili daha cazip hale getirmektedir (Carrado 2000 ve Benjelloun ve arkadaşları 2001).

Montmorillonitlerin önemli bir özelliği, diğer çoğu kilde olduğu gibi tabakalarının yapısındaki bazı katyonların izomorfik yerleşiminden dolayı negatif yüklü olmasıdır. Bu negatif yükler normal olarak iç tabaka boşluklarında bulunan hidratlaşmış katyonlarla dengelenmektedir. Katyonik boyalar anyonik tabakalara çekildiği için montmorillonitin adsorpsiyon özellikleri ile ilgili çalışmalarda katyonik boyalar daha uygun olmaktadır. Sülfür mavisi gibi katyonik ve anyonik boyalar da montmorillonit üzerine adsorplanmaktadır. pH'sına bağlı olarak katyonik boyaların adsorpsiyonu, anyonik boyalarınkinden daha büyüktür (Gemeay 2002).

Montmorillonit yapısındaki kristal üniteleri birbirine H₂O ve katyonlar ile bağlanmış olup kristallerin çapları 0,01-2 µm arasında değişmektedir. Kristal üniteleri arasındaki uzaklık kolayca genişleyebildiğinden katyonlar ve su molekülleri üniteler arasına girebilmektedir. Böylece montmorillonit miktarı yüksek olan killer içerdikleri değişebilir katyonların doğasına bağlı olarak önemli miktarlarda şişme veya büzülme gösterebilirler (Yalçın 1997). Montmorillonitte hidrojen bağları bulunmamaktadır. Dış taraftaki tabakaların her ikisi de silika tabakaları olduğu için yüzeydeki hidroksil grupları açıkta değildir. Montmorillonit tabakalarını yalnızca van der Waals kuvvetleri tuttuğu için kaolinit mineralinden daha zayıfça tutulurlar ve katyon değişim kapasiteleri kaolinitin 10-12 katı kadardır.

Montmorillonitte, alüminyum çinko ile yer değiştirirse sosonit, demir ile yer değiştirirse nontronit, magnezyum ile yer değiştirirse hektorit oluşmaktadır. Hektorit aynı zamanda lityum da içermektedir. Yapısındaki bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesini bozmakta ve yapıda pozitif yük eksikliği doğmaktadır. Bu eksiklik alkali veya toprak alkali iyonların birim tabaka arasına girmesi ile dengelenmektedir (Kayıkçı 1989).

4.2.2. Bentonit

Büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türemiş olan beidelit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere çoğunlukla bentonit adı verilmektedir. Bentonitler %75 veya daha fazla montmorillonit içermekle birlikte içinde safsızlık olarak kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile jips, kuvars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddeler de bulundurmaktadırlar.

Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Na-bentonitler, Ca-bentonitlere göre daha fazla şişme özelliği göstermektedirler. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarında pH değeri 8,5-9,5; şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasındadır. Şişen bentonitler yeşil, gri ve krem renginde; şişmeyenler ise yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında renkler almaktadır (Albayrak 1990; Tetik 2001).

Bentonitlerin suya karşı oldukça hassas olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce büyük ölçüde genişlemeleri, oluşturdukları süspansiyonların genellikle bazik olması, örneğin; benzidin ile lacivert renk vermeleri karakteristik özellikleridir.

Ticari bentonitler H_2SO_4 'e karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört gruba ayrılmaktadırlar:

- a) Alkali bentonitler: Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini korurlar ve kolayca yer değiştiren alkali bazları içerirler.
- b) Alkali yarı bentonitler: Yer değiştirebilen alkali bazları içerirler ve asitle reaksiyona girdiğinde özelliklerini kaybederler.
- c) Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen toprak alkali bazları içerirler ve alkali tuz ile reaksiyona girdiklerinde bentonit özelliği kazanabilirler.
- d) Toprak alkali yarı bentonitler: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar (Seyhan 1972).

Bentonitler endüstride çeşitli kullanım alanları olan birçok ticari ürünün bileşenidir. Bentonitin başlıca kullanım alanları kısaca şunlardır:

1) Döküm endüstrisi: Bentonitin kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullanıldığı yerlerden birisidir.

2) Petrol endüstrisi: Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır.

3) Gıda endüstrisi: Şarap, likör, bira, meyva suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin gideriminde bentonit kullanılmaktadır. Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları da aktiveleştirilmiş bentonitlerdir. Ayrıca şeker kamışı şerbetinin renginin gideriminde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında kireçle birlikte bentonit de kullanılmaktadır.

4) Seramik endüstrisi: Bentonit, seramik hamurunun plastisitesini geliştirerek çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Seramik çamurunun homojen karışmasını sağlayarak, kuruma çatlamlarını ve seramiğin piştikten sonraki kırılmasını azaltmaktadır.

5) Çimento üretimi: Bentonit eklenmesi, çimento ve beton harçlarının homojen olmasını sağlamakta, hava ve su geçirme özelliğini ve donma zamanını azaltarak betonun dayanımını arttırmaktadır.

6) Boya ve mürekkep üretimi: Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağ-esaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Bu amaçla bentonitin süspansiyon, koyulaştırıcı ve emülsiyon yapıcı etkisinden yararlanılmaktadır.

7) Kağıt endüstrisi: Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte kağıt hamuru harcına %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinemsı maddelerin toplanmasını önleyici etki yapmaktadır. Ayrıca eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, bentonit adsorban olarak kullanılmaktadır.

8) İlaç, farmasotik ve kozmetik endüstrisi: Morfin, kokain ve nikotin toksisitesinde bentonitler antidotal etki göstermektedir. Radyolojik ölçümler için kullanılan $BaSO_4$ süspansiyonlarını iyileştirmektedir. Ayrıca bentonit, bazı antibiyotiklerin kararlılığının artırılmasında, saflaştırmada, vitamin derişimlerinin hazırlanmasında, krem ve diş macunu üretiminde de kullanılmaktadır.

9) Temizlik malzemeleri üretimi: Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadırlar.

10) Lastik ve kauçuk üretimi: Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı olarak kullanılmaktadırlar.

11) Yangın söndürücü olarak: Özellikle orman yangınlarında bentonitin su tutma özelliğinden yararlanılmaktadır.

12) Yapıştırıcı üretimi: Bu alanda bentonitin yüksek dispersiyon ve süspansiyon yapıcı özelliklerinden yararlanılmaktadır.

13) Su arıtımında: Bentonitlerden dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atıksuların arıtımında yararlanılmaktadır.

14) Smektit-organik kompleksleri: Bentonit eklenmesi, iyon değişim reaksiyonları ile elde edilen smektit-organik komplekslerine hidrofobik ve olefinik özellik kazandırmaktadır.

15) Tarım ve hayvancılıkta: Bu alanda bentonitlerin adsorplama, su tutma, bağlayıcı ve süspansiyon yapıcı özelliklerinden yararlanır.

16) Radyoaktif atıkların arıtımı: Yüksek kasyon değişim kapasitelerinden dolayı bentonitik killer ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar (Albayrak 1990).

4.3. Kasyon Değişim Kapasitesi (KDK)

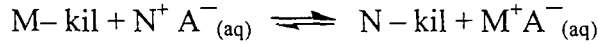
Bir kasyonun yerini diğer kasyonun alması, kasyon değişimi olarak bilinmektedir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek kasyonun miktarı kasyon değişim kapasitesi (KDK) olarak adlandırılmaktadır. KDK, 100 mg mineralin adsorpladığı kasyonun miliequivalent değeri (mek/100 g) olarak ifade edilmektedir. Bazı kil minerallerinin KDK değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir. Buna göre zeolit ve vermikulit en yüksek KDK'ne sahiptir (Kayıkçı 1989).

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir kasyonun, daha büyük değerlikli bir kasyon ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı M^+ kasyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu

ile karşılanmaktadır. M^+ tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.



M^+ katyonunun, N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi olasıdır. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.

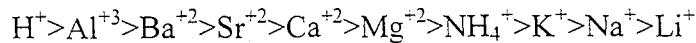


N^+ ile yer değiştiren M^+ 'nin miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünürlüğüne bağlıdır.

Çizelge 4.1. Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri

Kil mineralleri	Katyon değişim kapasitesi sınırları (mek/100 g kil)
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit-Atapulgit	20-30
Haloyisit.2H ₂ O	5-10
Haloyisit.4H ₂ O	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyon denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri sorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürümektedir. Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de olanaksızdır. 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 gerçekleşemez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin NaCl özeltisi kullanılarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl özeltisi kullanılması gerekmektedir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ 'nın Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir. Killerde en yaygın değişebilir katyonlar; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise; SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} ve NO_3^- 'dir (Albayrak 1990).

Killerde katyon değişimin nedenleri şöyle özetlenebilir:

- 1) Silika-alumina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artacaktır.
- 2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.
- 3) Açıktaki hidrosillerin hidrojeni değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir (Sabah ve elik 1998).

Katyon değişimi; kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır.

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

Katyon değişiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde, doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenecektir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yı fazla etkilememektedir. Sıcaklığın KDK üzerine etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalmakta ama azalma tek düze olmamaktadır. Ortam pH'sının azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur (Sabah ve elik 1998).

Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} iyonunun üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle

dengelenmeye çalışan elektriksel yükün kompanse edilmesi gereksinimine ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayanmaktadır.

4.3.1. KDK belirleme yöntemleri

KDK belirlenmesi için birçok yöntem önerilmiştir. Killerin KDK'larının belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler sodyum asetat, amonyum asetat ve metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemleridir. İnel ve Aşkın (1996), bentonit, sepiyolit ve zeolit KDK'larının bulunmasında Kjeldhal distilasyonunu kullanarak amonyum asetat yöntemini uygulamışlardır. Yörükoğulları ve arkadaşları (1990), doğal zeolit ve bazı yöresel killerin KDK'larını sodyum asetat ve metilen mavisi yöntemiyle belirlemişlerdir. Rytwo ve ark. (1991), montmorillonitteki değişebilir katyonların saptanması için metilen mavisi ve kristal violet kullanmışlardır. Neumann ve arkadaşları (2002), bazı killerin KDK'larını belirlemek amacıyla KCl yöntemini kullanmışlardır.

KDK belirlemek için kullanılan diğer yöntemler; asitle doyurulmuş killerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, kolorimetrik mangenez, baryumla doyurma, Grillman, EDTA, reçine, trikloroheksaminkobalt, gümüş-tiyöre ve stronsiyum klorür yöntemleridir.

4.4. Killerin Modifikasyonu

Ucuz ve kolay bulunabilirlikleri, şişme ve kolloidal gibi özellikleri, yüksek yüzey alanları, yüksek adsorpsiyon kapasitesileri ve bunlara bağlı olarak da kolay modifiye edilebilmeleri sebebiyle killer son yıllarda geniş uygulama alanları bulmaktadır. Killerin modifikasyonu için; asit aktivasyonu, ısı ile aktivasyon ve organik katyonlarla iyon değişimi yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly 2001, Holzheu ve Hoffmann 2002).

Endüstride özellikle boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında asitle aktive edilmiş killerin kullanımı oldukça yaygındır. Bunların, anyonik boyaları adsorplama gücü son derece yüksektir. Seyreltik boya çözeltisindeki boya moleküllerinin asit-bentonit yüzeyine ilgisi yüksek olduğu için yüzeyde tamamen adsorplanırlar. Sülfürik asit ile aktivasyon sonucunda boya molekülleri sülfat

grupları ile mümkün olduğunca yakın bir şekilde tek tabaka oluştururlar. Aynı zamanda ortamdaki fazla protonlar da asit aktivasyonu sırasında uzaklaştırılmaktadır (Espantaleón ve ark. 2003). Kayıkçı (1989), yağ endüstrisinde ağartma toprağı olarak bentonitin kullanılabilirliğini araştırmış, bu amaçla yaş ve kuru aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle aktive edilen bentonit örneklerinin yağ ağartma kapasitelerini belirlemeye çalışmıştır.

Sabah ve arkadaşlarının (2002) asit ve ısı ile aktive edilmiş sepiyolit üzerine katyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, asit ve ısı aktivasyonu ile sepiyolitın spesifik yüzey alanının arttığını, fakat mikrogözenek sayısının artmasıyla katyonik yüzey aktif maddelerin gözenek dışında kaldığını, dolayısıyla adsorpsiyonun azaldığını belirlemişlerdir.

Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorban değildirler. Doğal killerin değişebilen inorganik katyonları (örneğin; Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri verir. Organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyum bileşikleridir (Jaynes ve Vance 1999).

Jiang ve Zeng (2003)'in, kil türlerinin ve modifikasyon koşullarının adsorpsiyona etkisini inceledikleri bir başka çalışmada, modifikasyon amacıyla organik maddelerin kullanıldığı durumlarda, organik maddenin, killerin yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobiğe dönüştürdüğünü ve dolayısıyla fenol gibi organik bileşiklere karşı ilgilerini dikkate değer bir biçimde arttırdığını belirtmişlerdir. Bors ve arkadaşları (1998) ise, organo-killerin bazı fonksiyonel gruplara (örneğin; kuaterner alkilamonyum) ve yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Lothenbach (1997), polimerlerle modifiye edilen killerin inorganik bileşiklerin adsorpsiyonunda oldukça yararlı olduğunu öne sürmüştür (Jiang ve Zeng 2003).

Smith ve ark. (1990), büyük alkil katyonları ve küçük aromatik katyonlarla hazırlanan organo-killerin dikkate değer şekilde farklı tetraklorometan

adsorpsiyon izotermi verdiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Boyd ve ark. (1991), benziltrimetil amonyum gibi organik katyonlardaki alkil gruplarının büyüklüğü arttıkça, etilbenzen adsorpsiyonunun arttığını göstermişlerdir.

Jaynes ve Boyd (1992), organo-killeri, büyük alkil gruplarından oluşan organofilik organo-killer ve küçük alkil gruplarından oluşan adsorplayıcı organo-killer olmak üzere iki gruba ayırmıştır. Park ve arkadaşları (2002), montmorillonitin yüzey modifikasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, modifikasyon sonucu kilin iç yüzeyinin hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesiyle kilin iç yüzeyindeki fiziksel ve elektriksel bağlanma kuvvetlerinin azaldığını belirtmişler; bunun nedenini de nanobileşiklerin oluşumuna bağlamışlardır.

5. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlaması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denilmektedir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda olup, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Kumaş, elyaf, vb. cisimlerin renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ise boyarmadde denilmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işleminden farklıdır. Boya, bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile sürülmektedir. Boyanan yüzey, yağın kurumasıyla oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanmaktadır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil, bir örtmedir. Boyarmadde ise genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleştiği için boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle renksiz hale getirilemez.

Genellikle boyalar inorganik (örneğin; Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit v.b.), boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Boyarmaddeler, genellikle sentetik olmakla birlikte doğal kökenli olanları da vardır. Doğal boyarmaddeler, hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemlerle elde edilmektedir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı ve kullanım alanları gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınarak birkaç şekilde sınıflandırılabilirler (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler; suda çözünenler ve suda çözünmeyenler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

5.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin suda çözünen grup içermediği durumlarda da, çözünürlüğü sağlamak amacıyla bu grup, boyarmadde molekülüne sonradan eklenebilir. Ancak boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi tercih edilmektedir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre üçe ayrılırlar:

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Renk, anyonun izomerisinden ileri gelir. Asit ve direkt boyarmaddeler bu gruba girerler (Başer ve İnanıcı 1990).

b) Katyonik suda çözünebilir boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak $-\text{NH}_2$ gibi bazik bir grup asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur. Asit olarak HCl gibi inorganik asitler veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır (Başer ve İnanıcı 1990).

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Molekülde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür. Bunlar;

a) Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispers boyarmaddeler bu gruba girerler (Başer ve İnanıcı 1990).

b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar (Başer ve İnanıcı 1990).

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

Bu tip boyarmaddeler, çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanırlar. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu gruba girerler (Başer ve İnanıcı 1990).

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle birleşerek büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddelerden Inthion boyarmaddeleri, elyaf üzerinde Na_2S ile polimerik yapıda disülfürleri oluştururlar (Başer ve İnanıcı 1990).

e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu gruba girerler (Başer ve İnanıcı 1990).

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir. Süspansiyon halinde, kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler; direkt, asit, bazik, küpe, reaktif, mordan, dispers, pigment, inkişaf ve metal-kompleks boyarmaddeleri şeklinde sınıflandırılırlar.

5.1.2.1. Direkt boyarmaddeler

Bunlar genellikle $[BmSO_3]Na^+$ genel formülüyle gösterilen sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır (Bm = boyarmadde). Yapı bakımından çoğu, azo boyarmaddeleri grubuna girerler. Direkt boyarmaddeler ile asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur, ancak boyama yöntemleri bakımından farklılık gösterirler (Özcan ve Ulusoy 1978).

Direkt boyarmaddeler, önceden bir işlem yapılmaksızın selülozik elyafa veya yüne doğrudan doğruya bağlanabilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ oluşturmada depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılıkları sınırlıdır. Bu durum boyama sonrası yapılan ek işlemlerle düzeltilebilir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.2. Asit boyarmaddeler

Bunlar da direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ veya $-COOH$ grubu içerebilirler. Bunlar çoğunlukla yün, ipek, poliamid elyaf, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Bunlara asit boyarmaddeler adı verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır.

Asit boyarmaddeleri anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yapımlarıyla asit boyarmaddelerinden

ayrılırlar. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.3. Bazik boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler, organik bazların genellikle hidroklorür tuzları şeklinde olup, boyarmaddenin renkli kısmı katyon halindedir. Genel formülleri $[BmNH_3]^+Cl^-$ şeklindedir. Bu nedenle bunlara katyonik boyarmaddeler de denilir (Özcan ve Ulusoy 1978).

Bazik boyarmaddeler pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Poliakrilonitril, yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyonik olup boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.4. Küpe boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Ancak NaOH ve sodyum hidrosülfid ($Na_2S_2O_4$) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir hale getirilmektedir. İndirgeme sonucu oluşan leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir. Bu bileşik elyaf tarafından adsorplandıktan sonra, hemen yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijeni oluşmaktadır. Bunlardan karbonil grubu oksijeni; birincisinde kromofor, ikincisinde ise oksokrom grup olarak davranmaktadır. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi göstermektedir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.5. Reaktif boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Bunlar, selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyanmasında kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle

elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlanmıştır. Bütün reaktif boyarmaddeler kromofor taşıyan renkli gruplar yanında, bir reaktif ve moleküle çözünürlük sağlayan başka bir grup da içerirler (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.6. Mordan boyarmaddeleri

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde anlamına gelmektedir. Doğal ve sentetik birçok boyarmadde bu gruba girmektedir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türemektedirler. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermekte ve elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilmekte, daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulmaktadır. Böylece boyarmaddenin elyafa tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri, elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.7. Dispers boyarmaddeler

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı 1990). Bunlar, hidrofobik özelliğe sahip birincil, ikincil asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanırlar (Özcan ve Ulusoy 1978).

Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir. Bu tip boyarmaddeler poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.8. Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmedikleri için sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulmaktadır. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalmaktadır. Koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi olumsuz özellikleridir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.9. İnkişaf boyarmaddeleri

İnkişaf boyarmaddeleri, elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilirler. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu gruba girmektedir. Elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilmekte, daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülmektedir. Böylece hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilmektedir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.2.10. Metal-kompleks boyarmaddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kullanılan metaller Co, Cr, Cu ve Ni'dir. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamada kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler; azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, aza [18] annulen, karbonil ve kükürt boyarmaddeleri şeklinde sınıflandırılabilirler.

5.1.3.1. Azo boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddeleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilirler. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanırlar. Bu karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalin ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunmaktadır. Genel formülleri $Ar-N=N-R$ şeklindedir. Burada R; aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte $-OH$, $-NR_2$ gibi elektron verici grup içeren boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3.3. Polimetin boyarmaddeleri

Mezomerik bir yapıya sahip olan polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Tekstil materyallerinin boyanmasında kullanımı sınırlıdır. En önemli kullanım alanı elektrofotografik film işlemleridir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri

Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. Burada X, $-CH$ veya $-N$ şeklinde olabilir. Bu X grubu adsorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Arilmetin boyarmaddelerin çok sayıdaki karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3.5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri

18π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları içeren siklik bir renk verici yapıya sahip boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerin en önemlileri

arasında kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri sayılabilir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3.6. Karbonil boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu adsorpsiyonlar oluşturabilir. Yapısal olarak indigo ve antrakinin olmak üzere iki gruba ayrılırlar (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3.7. Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin; kükürt ve Na_2S veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan oluşan, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşiklerdir. Genel formülü Bm-S-S-Bm şeklindedir. Bunlar bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları, merkaptto gruplarına ($\dots\text{SNa}^+$) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluştururlar. Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksek olduğu için elyaf tarafından çekilebilir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.2. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltileri

Boyarmaddeler, genellikle moleküllerinde suda çözünmeyi sağlayan gruplar içerirler. Suda çözünmeyi sağlayan gruplar içermediği durumlarda da boyama işlemi sırasında çözünmeyi sağlayan gruplar oluşabilir. Anyonik boyarmaddelerde çözünmeyi sağlayan $-\text{SO}_3\text{H}$ ($-\text{SO}_3\text{Na}$), $-\text{OS}_3\text{H}$ ($-\text{OS}_3\text{Na}$), $-\text{OH}$ ($-\text{ONa}$) ve $-\text{COOH}$ ($-\text{COONa}$) gruplarıdır. Katyonik boyarmaddelerde ise çözünmeyi amino ve süstitüe olmuş amino grupları sağlamaktadır. Bunlar; amonyum veya amonyum tuzları halinde bulunurlar.

Boyarmaddelerin çözünürlüğüne, boyarmadde molekülünün büyüklüğünün etkisi fazladır. Molekül ne kadar büyük olursa çözünürlüğü de o kadar azalır.

Boyarmaddeler suda veya sulu ortamlarda ($[\text{Bm} - \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^-$ veya $[\text{Bm} - \text{SO}_3]^- \text{Na}^+$) şeklinde iyonlarına ayrılmış halde bulunurlar.

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Adsorbanın Hazırlanması

Deneylerde kullanılan Çanakkale yöresine ait bentonit, Dolsan Firması'ndan (Eskişehir) temin edilmiştir. Na-bentonit hazırlamak amacıyla, öğütülmüş olan 70 g kil üzerine 2 M, 1 L NaCl çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra, karışım süzölmüş ve elde edilen süzöntü AgNO_3 çözeltisi ile beyaz çökelek oluşmayana dek deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen Na-bentonit, bir kapsüle alınarak 120°C 'de Binder marka etüvde 2 saat bekletilerek kurutulmuş, 63 μm 'lik bir Fritsch marka elekten elenmiş ve deneylerde elek altına geçen kil kullanılmıştır.

6.2. Na-Bentonitin KDK'sının Belirlenmesi

Na-bentonitten 0,5 g tartılıp üzerine 60 ml 0,01 M'lık metilen mavisi çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzöldükten sonra deiyonize su ile uygun derişime seyreltilerek UV spektrofotometresinde absorbanı okunmuştur. 663,5 nm dalga boyundaki absorban değeri kullanılarak Na-bentonit için KDK değeri 107,7 mek/100 g hesaplanmıştır.

6.3. Na-Bentonitin Modifiye Edilmesi

Na-bentoniti modifiye etmek için, 35 g Na-bentonite 1 L deiyonize su ve KDK değerinin iki katı kadar dodesiltrimetilamonyum bromür [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$] eklenerek, 24 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra süzöntüye, AgNO_3 çözeltisi beyaz çökelek oluşmayana dek eklenmiş, deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde 120°C 'de kurutulup 63 μm 'lik elekten elenerek hazırlanmıştır.

6.4. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Öncelikle uygun pH aralığını belirlemek amacıyla, oda sıcaklığında, 1-12 aralığında çeşitli pH'larda deneyler yapılmıştır. Bunun için erlene 250 mg dm^{-3} derişimindeki AM193 çözeltisinden 50 ml ve üzerine 0,1 g Na-bentonit

eklenmiştir. İstenilen pH değerini ayarlamak için üzerine HCl veya NaOH çözeltilerinden uygun miktarlarda damlatılarak bir saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın adi süzgeç kağıdından süzülmesiyle elde edilen süzüntüler uygun oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometresinde absorbanları okunmuştur. AM193 için maksimum dalga boyu 609 nm olarak belirlenmiş, bu dalga boyundaki absorban değerleri ölçülmüş ve boya adsorpsiyonun en fazla hangi pH'da olduğu belirlenmiştir.

Kinetik çalışmaları için 250 mg dm^{-3} AM193 boyasının 50 ml'lik çözeltilerine aynı şekilde 0,1 g Na-bentonit eklenerek pH 1-2 aralığında 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Süzülen çözeltiler uygun oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometresi ile absorban değerleri ölçülmüştür. Organo-bentonitle yapılan deneylerde, adsorbandan 0,1 g kil kullanıldığı durumlarda renksiz süzüntüler elde edildiği için bu deneylerde 0,01 g kil kullanılmış, diğer koşullar ise aynı tutulmuştur.

İzoterm çalışmaları için AM193 stok çözeltisinden 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mg dm^{-3} 'lük çözeltiler hazırlanmış, üzerine 0,1 g Na-bentonit veya 0,01 g organo-bentonit eklenerek pH 1-2 aralığında, orta şiddette üç saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiler süzülüp uygun oranlarda seyreltilerek UV-spektrofotometresinde absorban değerleri ölçülmüştür.

Termodinamik çalışmalar için ise, aynı deneyler 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

Deneyleerde kullanılan bentonitin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmiştir.

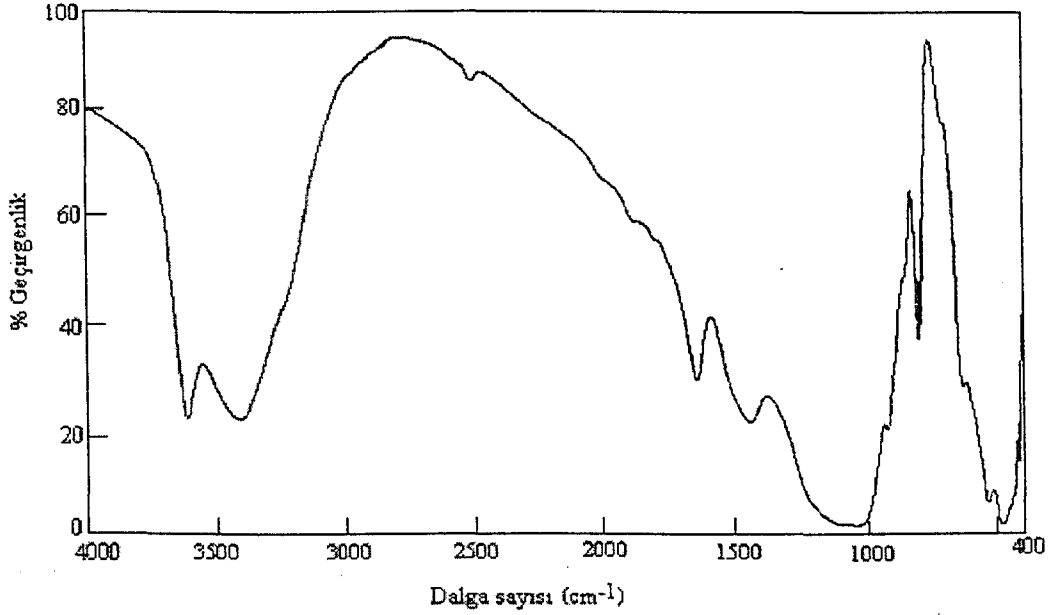
Çizelge 7.1. Bentonitin kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Ateş zaiyatı
% Bileşim	70,75	16,18	2,12	1,62	1,25	0,70	0,18	0,11	6,63

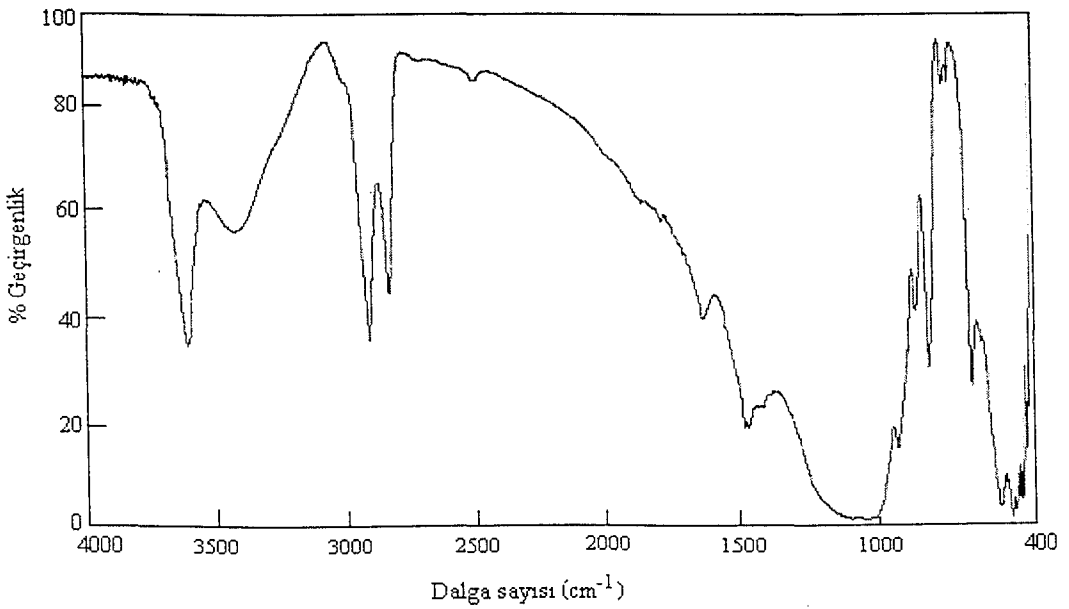
Na-bentonit ve dodesiltrimetilamonyum bromür ile modifiye edilmiş Na-bentonitin FTIR spektrumları Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de verilmektedir. Na-bentonitin modifiye edilmeden önceki FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.1), ~3626cm⁻¹'de Si-O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağı su moleküllerinin gerilim titreşim bandı gözlenmiştir. Aynı band ile organo-bentonitte de karşılaşılmış (Şekil 7.2) ve buradaki bandın daha keskin olduğu görülmüştür. Na-bentonitte 3627cm⁻¹'de ve organo-bentonitte ise 3444cm⁻¹'de adsorplanan su moleküllerinin yayvan bandları gözlenmiştir. Modifikasyon ile bu bandın şiddetinin azalması, modifikasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Modifiye edilmiş bentonitte 2852 ve 2929cm⁻¹'de gözlenen bir çift band, CH₃ ve CH₂ gruplarının simetrik ve asimetric gerilim titreşimleri ile ilgili olup, bunlara ait bükülme bandları da 1380 ve ~1475 cm⁻¹'de gözlenmiş olup, bu durum kilin silika tabakaları arasına yüzey aktif maddenin yerleştiğinin kanıtıdır. Bunu destekleyen diğer bir band ise, 731 cm⁻¹'de gözlenen zayıf rocking bandıdır. Bu band, düz zincir karbon atomu sayısı 7'den fazla olduğunda gözlenebilmektedir. Hidrokarbon gruplarına ait bu bandların hiçbirisiyle modifiye edilmemiş Na-bentonitte karşılaşılmamaktadır. 1637 cm⁻¹'de Na-bentonitte (Şekil 7.1) ve 1645 cm⁻¹'de ise organo-bentonitte (Şekil 7.2) gözlenen bandlar suyun OH'nın deformasyon bandı olup, yine bu bandın şiddeti de modifikasyondan sonra azalmıştır. Na-bentonitte 1039 cm⁻¹'de, organo-bentonitte ise 1043 cm⁻¹'de

gözlenen oldukça büyük pikler, tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşimiyle ilgilidir. Her iki örnekte de 520 ile 470 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar sırasıyla oktahedral Si-O-Al ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 7.1. Na-Bentonit'in FTIR spektrumu



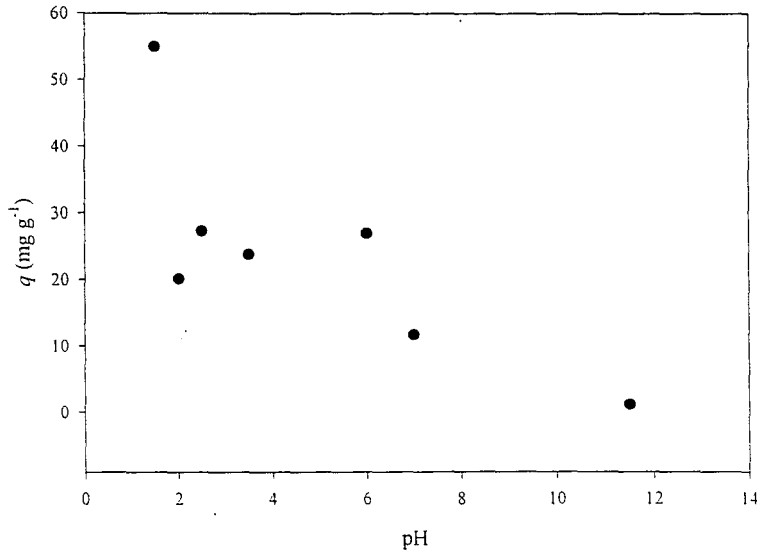
Şekil 7.2. Organo-bentonit'in FTIR spektrumu

7.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

250 mg dm⁻³ sabit derişimindeki AM193 boya çözeltilisinin, oda sıcaklığında, 1-12 pH aralığında, 60 dk karıştırma süresi sonundaki Na-bentonit üzerine adsorpsiyon değerleri Çizelge 7.2'de verilmektedir. Şekil 7.3 ise Na-bentonit üzerine AM193'ün adsorpsiyon miktarının pH ile değişimini göstermektedir.

Çizelge 7.2. Na-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun oda sıcaklığında pH ile değişimi

pH	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)
1,5	140,11	54,95
2,0	209,68	20,16
2,5	195,35	27,33
3,5	202,37	23,82
5,0	257,15	-
6,0	196,07	26,97
7,0	226,37	11,82
8,0	251,09	-
10,0	284,27	-
11,0	269,41	-
11,5	247,53	1,235



Şekil 7.3. Na-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun pH ile değişimi

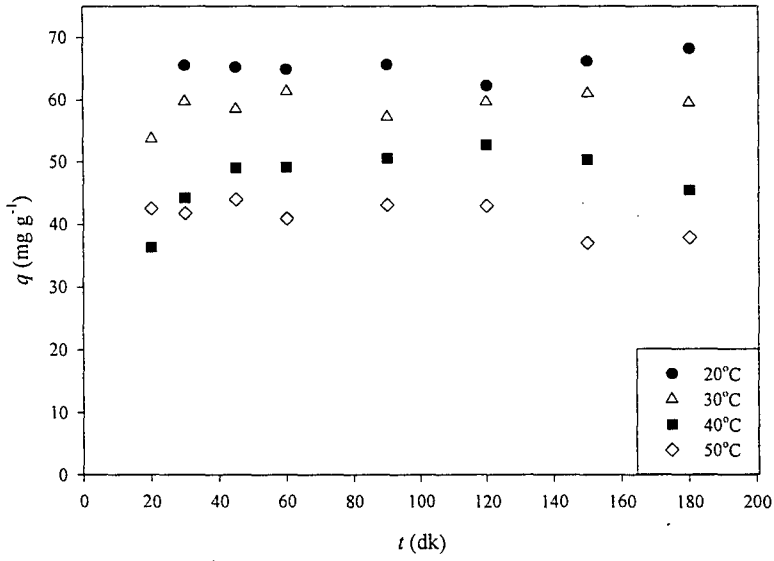
Çizelge 7.2 ve Şekil 7.3 incelendiğinde, AM193 boyasının Na-bentonit üzerine adsorpsiyonunun pH arttıkça azalmakta olduğu görülmektedir. Düşük pH'larda killerin yüzeyinde bulunan OH⁻ iyonları, çözeltilerdeki H⁺ iyonları ile nötralize olarak, kilin yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun azalmasına yol açmaktadır. Böylece killer asidik (anyonik) boya ile kuvvetli etkileşim göstermektedirler. Diğer yandan, pH arttıkça OH⁻ iyonları derişimi arttığı için kilin yüzeyindeki negatif yük miktarı da artmaktadır. Dolayısıyla yüksek pH'larda anyonik boyaların bu iyonlar arası itme kuvveti artacağından düşük adsorpsiyon gözlenmektedir. Bununla birlikte, Na-bentonitin düzensiz doğası nedeniyle bazı pH'larda negatif adsorpsiyon değerleri elde edilmiş ve bunlar Çizelge 7.2'de (-) olarak ifade edilmiştir. Ayrıca Çizelge 7.2'den de anlaşıldığı gibi, AM193'ün Na-bentonit üzerine adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 1,5 olduğu bulunmuş ve deneylerde bu pH'da çalışılmıştır.

7.3. Kinetik Çalışmalar

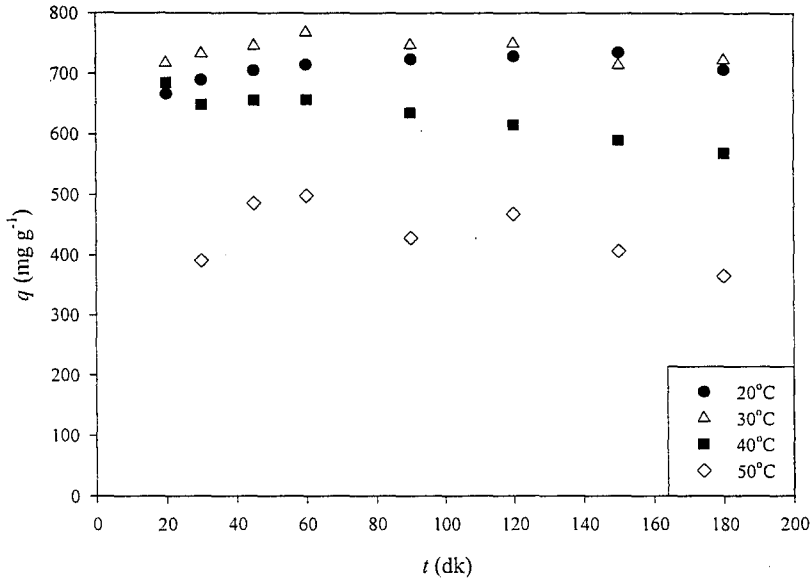
Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine 250 mg dm⁻³ derişimindeki AM193'ün farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Çizelge 7.3'de verilmektedir. Bu sonuçlara göre AM193'ün farklı sıcaklıklarda Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimleri ise Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.3. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193'ün adsorpsiyon sonuçları

t (dk)	Na-Bentonit, q (mg g ⁻¹)				Organo-bentonit, q (mg g ⁻¹)			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
20	-	53,64	36,27	42,47	666,77	718,01	685,27	-
30	65,48	59,69	44,22	41,72	689,60	733,04	648,53	391,28
45	65,15	58,44	48,95	43,91	704,84	745,94	655,54	485,82
60	64,81	61,29	49,09	40,83	714,86	768,39	657,60	498,83
90	65,57	57,17	50,45	43,02	723,65	747,83	635,57	429,12
120	62,29	59,72	52,68	42,96	728,62	750,09	615,30	468,72
150	66,16	60,99	50,25	36,97	735,26	714,29	590,05	407,32
180	68,17	59,49	45,43	37,84	705,78	722,29	568,45	365,31



Şekil 7.4. AM193'ün farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 7.5. AM193'ün farklı sıcaklıklarda organo-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

Çizelge 7.3 incelendiğinde, Na-bentonitin adsorpsiyon miktarının, organo-bentonite göre daha düşük olduğu kolayca görülmektedir. Na-bentonitin adsorpsiyon miktarının az olmasının nedeni, bu adsorbantın aktif merkezlerindeki negatif yük yoğunluğunun fazla olmasından dolayı anyonik boya ile adsorbant

arasındaki itme kuvvetlerinin organo-bentonite oranla daha fazla olmasıdır. Na-bentonit için KDK değerinin oldukça yüksek olması da bunu desteklemektedir. Düşük sıcaklıklarda (20°C ve 30°C), Na-bentonitin adsorpsiyonunun 45 dk içerisinde dengeye ulaşması, olayın kimyasal adsorpsiyon olabileceğini düşündürmekle birlikte, bu konuda ayrıntılı yorum, termodinamik parametrelere bakılarak yapılabilir. Buna karşılık daha yüksek sıcaklıklarda (40°C ve 50°C), 60 dk içerisinde dengeye ulaşıldığı görülmektedir.

Organo-bentonitin adsorpsiyon miktarlarının Na-bentonite göre daha yüksek olmasının nedeni, modifikasyonla uç kısımlardaki OH⁻ iyonlarının etkisinin azalmasıyla aktif merkezlerdeki negatif yük yoğunluğunun azalmasıdır. Bunun yanısıra modifikasyon işlemi kullanılan dodesiltrimetilamonyum katyonu ile değişebilir katyonların (özellikle Na⁺) yer değiştirmesiyle hidrofilik yapıya sahip olan bentonit, hidrofobik hale getirilmiştir. Yine modifikasyonda uzun alkil zinciri kullanılmasıyla bu yapının bentonitin tabakaları arasında ve tabakalara paralel konumlanması, organik yapıdaki anyonik boya ile modifiye edilmiş bentonit arasındaki çekme kuvvetlerinin ve sonuç olarak da adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Bütün sıcaklıklar için organo-bentonitin adsorpsiyonunun 60 dk içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir.

Na-bentonit ve organo-bentonitin boya adsorpsiyonunun genel olarak sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülmektedir. Özellikle 40 ve 50°C'lerde Na-bentonit için 120 dk'dan ve organo-bentonit için ise 60 dk'dan sonra adsorpsiyonda bir azalma gözlenmektedir. Bununla beraber, özellikle organo-bentonitin 20 ve 30°C'lerdeki adsorpsiyon miktarları birbirlerine yakın değerlerde olmakla birlikte, 30°C'deki adsorpsiyonun daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca bu adsorban için 50°C'de adsorpsiyondaki azalma miktarları diğer sıcaklıklara oranla daha fazladır. Yüksek sıcaklıklardaki adsorpsiyon miktarının zamanla azalmasının nedeni, sıcaklığın yükselmesiyle desorpsiyon hızının artmasına bağlanabilir.

7.3.1. Yalancı birinci dereceden kinetik veriler

Farklı sıcaklıklarda Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193'ün adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerler Çizelge 7.4'te verilmektedir. Bu değerlere göre çizilen $1/t$ 'ye karşı $1/q$ grafiklerinden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eşitlik 3.22'ye göre bulunan q_m ve k_1 değerleri ise Çizelge 7.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 7.4. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik verileri

$1/t$ (dk^{-1}) ($\times 10^3$)	Na-bentonit, $1/q$ ($g\ mg^{-1}$) ($\times 10^3$)				Organo-bentonit, $1/q$ ($g\ mg^{-1}$) ($\times 10^3$)			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
50,00	-	18,64	27,58	23,55	1,500	1,393	1,459	-
33,33	15,27	16,75	22,62	23,97	1,450	1,364	1,542	2,556
22,22	15,35	17,11	20,43	22,77	1,419	1,341	1,525	2,058
16,67	15,43	16,32	20,37	24,50	1,399	1,301	1,521	2,005
11,11	15,25	17,49	19,82	23,24	1,382	1,337	1,573	2,330
8,333	16,05	16,75	18,98	23,28	1,373	1,333	1,625	2,133
6,667	15,12	16,40	19,90	27,05	1,360	1,400	1,695	2,455
5,556	14,67	16,81	22,01	26,43	1,417	1,385	1,759	2,737

Çizelge 7.5. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun grafiklerden hesaplanan yalancı birinci dereceden kinetik değerleri

t (°C)	Na-Bentonit			Organo-bentonit		
	q_m	k_1 (s^{-1})	r^2	q_m	k_1 (s^{-1})	r^2
20	67,80	2,255	0,600	731,48	1,839	0,837
30	61,08	2,098	0,507	765,93	1,273	0,705
40	53,92	8,181	0,741	593,40	-3,018	0,629
50	37,98	-2,746	0,534	546,54	9,723	0,553

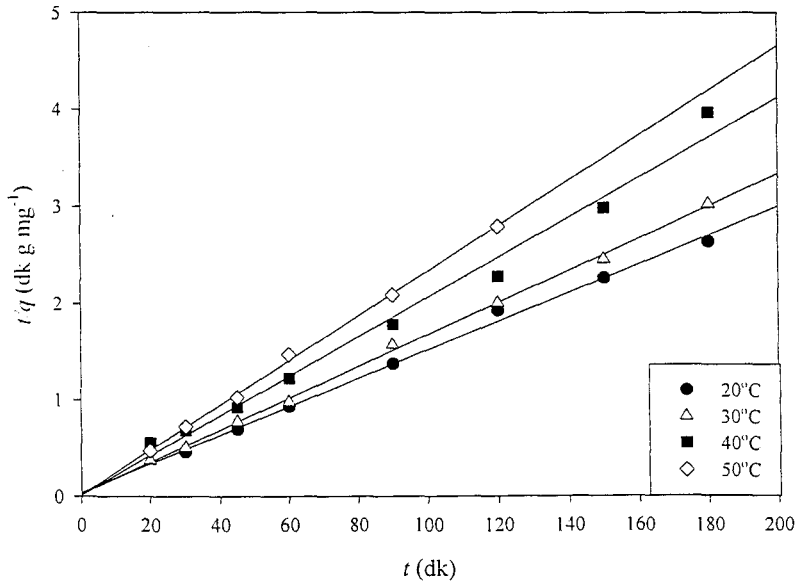
Çizelge 7.5'teki düşük korelasyon (r^2) değerleri, AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden olmadığını göstermektedir. Ayrıca Na-bentonitin 50°C ve organo-bentonitin 40°C için hesaplanan k_1 değerlerinin negatif olması, bunu desteklemektedir.

7.3.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik veriler

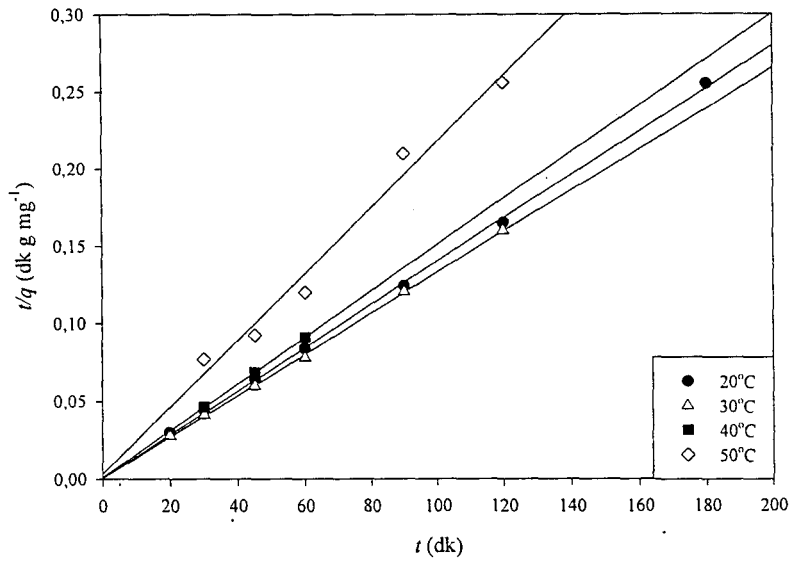
AM193'ün farklı sıcaklıklarda Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan deneysel veriler Çizelge 7.6'da verilmektedir. Bu veriler kullanılarak çizilen t' 'ye karşı t/q grafikleri sırasıyla Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eşitlik 3.23'e göre hesaplanan q_m , k_2 ve r^2 değerleri ise Çizelge 7.7'de verilmektedir.

Çizelge 7.6. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerler

t (dk)	Na-bentonit, t/q (dk g mg ⁻¹)				Organo-bentonit, t/q (dk g mg ⁻¹)			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
20	-	0,373	0,552	0,471	0,030	0,028	0,029	-
30	0,458	0,503	0,679	0,719	0,044	0,041	0,046	0,077
45	0,691	0,770	0,919	1,025	0,064	0,060	0,069	0,093
60	0,926	0,979	1,222	1,470	0,084	0,078	0,091	0,120
90	1,373	1,574	1,784	2,092	0,124	0,120	0,142	0,210
120	1,927	2,010	2,278	2,793	0,165	0,160	0,195	0,256
150	2,267	2,460	2,985	4,058	0,204	0,210	0,254	0,368
180	2,640	3,026	3,962	4,756	0,255	0,249	0,317	0,493



Şekil 7.6. Farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine AM193'ün yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 7.7. Farklı sıcaklıklarda organo-bentonit üzerine AM193'ün yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği

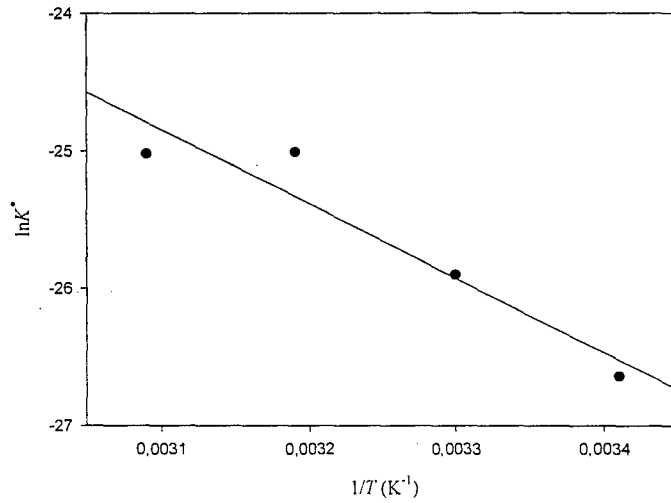
Çizelge 7.7. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun grafiklerden hesaplanan ikinci dereceden kinetik değerleri

t (°C)	Na-Bentonit			Organo-bentonit		
	q_m (mg g ⁻¹)	k_2 (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	r^2	q_m (mg g ⁻¹)	k_2 (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	r^2
20	67,52	16,44	0,996	716,64	75,73	0,999
30	60,39	35,55	0,999	755,63	71,63	0,999
40	48,71	89,90	0,986	668,14	50,61	0,999
50	43,14	91,40	0,999	467,73	38,78	0,980

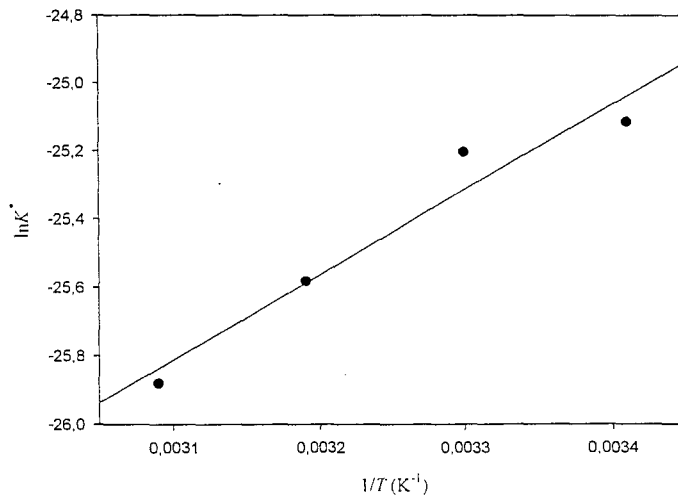
Çizelge 7.7'deki yüksek korelasyon değerleri, AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Yalancı ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), sıcaklıktaki artışla Na-bentonitin adsorpsiyonunda artarken, organo-bentonit adsorpsiyonunda ise azalmaktadır. Yine bu modelden yararlanılarak, Na-bentonit ve organo-bentonit adsorpsiyonu için hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarlarıyla deneysel verilerin uyumlu olması, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğunu göstermektedir.

7.4. Termodinamik çalışmalar

Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193'ün 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklardaki adsorpsiyonunun Eşitlik 3.25'e göre hesaplanan denge sabiti (K^*) değerleri kullanılarak, $1/T$ 'ye karşı $\ln K^*$ grafiklerinin (Şekil 7.8 ve Şekil 7.9) eğimlerinden hesaplanan aktivasyon entalpileri (ΔH^*) ve korelasyon değerleri Çizelge 7.8'de verilmektedir. Eşitlik 3.24 ve 3.26'a göre yapılan hesaplamalar sonucu farklı sıcaklıklardaki her bir adsorpsiyon deneyi için elde edilen ΔG^* ve ΔS^* değerleri de aynı çizelgede görülmektedir.



Şekil 7.8. Na-bentonit üzerine AM193'ün adsorpsiyonu için $1/T$ 'e karşı $\ln K^*$ grafiği



Şekil 7.9. Organo-bentonit üzerine AM193'ün adsorpsiyonu için $1/T$ 'e karşı $\ln K^*$ grafiği

Çizelge 7.8. Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine AM193'ün 20, 30, 40 ve 50°C'lik sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar

Kil	t (°C)	K^*	ΔH^* (kJ mol ⁻¹)	r^2	ΔG^* (kJ mol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Na-bentonit	20	$2,69 \times 10^{-12}$	44,99	0,948	64,93	-68,03
	30	$5,63 \times 10^{-12}$			65,28	-66,95
	40	$1,38 \times 10^{-11}$			65,11	-64,23
	50	$1,36 \times 10^{-11}$			67,23	-68,80
Organo-bentonit	20	$1,24 \times 10^{-11}$	-20,74	0,906	61,21	-208,86
	30	$1,14 \times 10^{-11}$			63,52	-209,56
	40	$7,77 \times 10^{-12}$			66,60	-212,75
	50	$5,77 \times 10^{-12}$			69,53	-215,22

Kinetik verilerden hesaplanan K^* değerlerinin sıcaklıkla, Na-bentonit için artması adsorpsiyon hızının da arttığını gösterirken, organo-bentonit için azalması bunun tersine desorpsiyon hızının arttığını göstermektedir. Çizelge 7.8 incelendiğinde, AM193 adsorpsiyonundaki ΔH^* ; Na-bentonit için 44,99 kJ mol⁻¹ ve organo-bentonit için ise -20,74 kJ mol⁻¹ olarak elde edilmiştir. Buna göre ΔH^* 'in pozitif değerleri, Na-bentonitin AM193 adsorpsiyonunun endotermik ve kimyasal adsorpsiyon ($\Delta H^* > 40$ kJ) olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, adsorpsiyonun ilk 45 dk içerisinde dengeye ulaşması da olayın kimyasal olabileceğine bir kanıt sayılabilir. Bununla beraber, q_m değerlerinin belirli bir denge zamanından sonra ve sıcaklık arttıkça azalması ise adsorpsiyonun fiziksel olabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla Na-bentonit adsorpsiyonundaki bu kriterlere göre adsorpsiyonun önce kimyasal, daha sonra ise fiziksel olarak ilerlediği sonucuna varılabilir. Organo-bentonit için hesaplanan ΔH^* değerleri, adsorpsiyonun fiziksel ($\Delta H^* < 40$ kJ) ve negatif olması ise ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Her iki adsorban için de K^* değerlerinin kullanılmasıyla bulunan ΔG^* değerlerinin pozitif olması, olayın bu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir.

Sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan ΔS^* değerleri sıcaklıkla fazla değişmemekle birlikte, bu değerlerin negatif olması yüzeyde tutunmanın kararlı olduğunu göstermektedir. Organo-bentonit için bulunan ΔS^* değerlerinin Na-bentonitinkinden daha küçük olması, anyonik boya olan AM193'ün organo-

bentonitte adsorplanması yönünde kararlı olduğunu ve adsorban-çözeltili arayüzeyindeki düzensizliğin azaldığını düşündürmektedir.

7.5. İzoterm Çalışmaları

Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki (150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mg dm⁻³) AM193'ün 180 dk'lık karıştırma süresi sonundaki adsorpsiyon sonuçları 20°C için Çizelge 7.9'da, 30°C için Çizelge 7.10'da, 40°C için Çizelge 7.11'de ve 50°C için Çizelge 7.12'de verilmektedir. Şekil 7.10 farklı derişimlerde adsorplanan AM193 değişimini göstermektedir. Adsorpsiyon için Freundlich adsorpsiyon izoterminin uygulanmasıyla elde edilen grafik ise Şekil 7.11'de görülmektedir.

Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki (150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mg dm⁻³) AM193'ün 180 dk'lık karıştırma süresi sonundaki adsorpsiyon sonuçları 20°C için Çizelge 7.13'de, 30°C için Çizelge 7.14'de, 40°C için Çizelge 7.15'de ve 50°C için Çizelge 7.16'da verilmektedir. Şekil 7.12 farklı derişimlerde adsorplanan AM193 değişimini göstermektedir. Adsorpsiyon için Freundlich adsorpsiyon izoterminin uygulanmasıyla elde edilen grafik ise Şekil 7.13'deki gibidir.

Çizelge 7.9. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 20°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

C_0 (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)	C/q (g ⁻¹ dm ⁻³)	$\ln C$	$\ln q$
150	59,12	45,44	1,301	4,080	3,816
200	81,89	59,06	1,387	4,405	4,078
250	113,65	68,17	1,667	4,733	4,222
300	158,65	70,68	2,245	5,067	4,258
400	212,32	93,84	2,263	5,358	4,542
500	242,77	128,62	1,888	5,492	4,857
600	324,14	137,93	2,350	5,781	4,927
700	418,07	140,97	2,966	6,036	4,949
800	416,95	191,53	2,177	6,033	5,255
900	577,00	161,50	3,573	6,358	5,085
1000	697,71	151,14	4,416	6,55	5,018

Çizelge 7.10. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 30°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

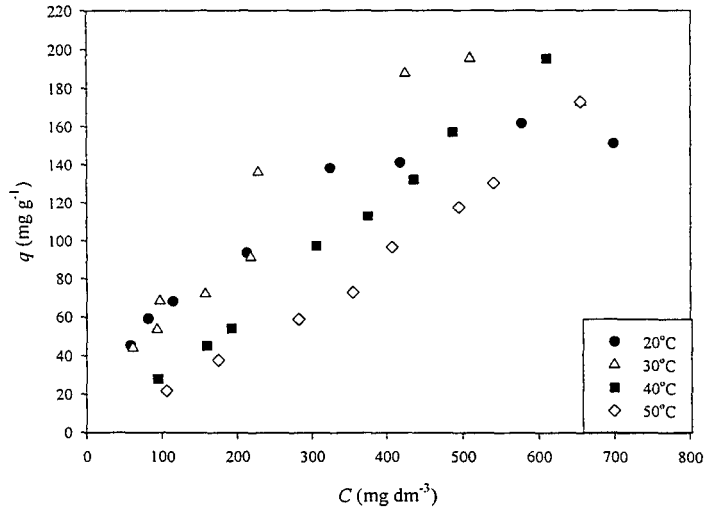
C_0 (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)	C/q (g ⁻¹ dm ⁻³)	lnC	lnq
150	61,98	44,01	1,408	4,127	3,784
200	93,15	53,43	1,743	4,534	3,978
250	96,49	68,13	1,416	4,569	4,221
300	156,34	71,83	2,176	5,052	4,274
400	217,34	91,33	2,380	5,382	4,514
500	227,71	136,15	1,673	5,428	4,914
600	259,58	170,21	1,525	5,559	5,137
700	419,84	140,08	2,997	6,040	4,942
800	424,97	187,52	2,266	6,052	5,234
900	509,11	195,44	2,605	6,233	5,275
1000	654,82	172,59	3,794	6,484	5,151

Çizelge 7.11. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 40°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

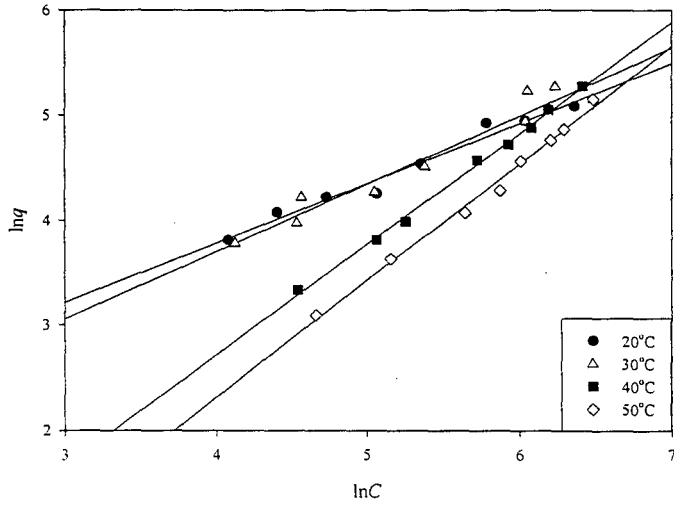
C_0 (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)	C/q (g ⁻¹ dm ⁻³)	lnC	lnq
150	93,95	28,02	3,353	4,543	3,333
200	124,11	37,95	3,271	4,821	3,636
250	159,13	45,43	3,503	5,070	3,816
300	191,80	54,10	3,545	5,256	3,991
400	228,19	85,91	2,656	5,430	4,453
500	305,57	97,22	3,143	5,722	4,577
600	374,54	112,73	3,323	5,926	4,725
700	435,62	132,19	3,295	6,077	4,884
800	486,43	156,79	3,103	6,187	5,055
900	570,08	164,96	3,456	6,346	5,106
1000	609,60	195,20	3,123	6,413	5,274

Çizelge 7.12. Na-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 50°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

C_0 (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)	C/q (g ⁻¹ dm ⁻³)	lnC	lnq
150	105,87	22,06	4,799	4,633	3,094
200	146,40	26,80	5,463	4,986	3,288
250	174,31	37,84	4,606	5,161	3,633
300	219,93	40,04	5,493	5,393	3,690
400	282,12	58,94	4,786	5,642	4,077
500	354,23	72,88	4,860	5,870	4,289
600	407,13	96,43	4,222	6,009	4,569
700	494,68	117,66	4,204	6,204	4,768
800	539,49	130,26	4,142	6,291	4,870
900	577,41	161,29	3,580	6,359	5,083
1000	654,20	172,90	3,784	6,483	5,153



Şekil 7.10. Na-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun derişimle değişimi



Şekil 7.11. Na-bentonit üzerine AM193'ün Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 7.13. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 20°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

C_0 (mg dm^{-3})	C (mg dm^{-3})	q (mg g^{-1})	C/q ($\text{g}^{-1} \text{dm}^{-3}$)	$\ln C$	$\ln q$
150	51,32	493,39	0,104	3,938	6,201
200	74,79	626,03	0,119	4,315	6,439
250	108,84	705,78	0,154	4,690	6,559
300	129,72	851,39	0,152	4,865	6,747
400	213,00	935,00	0,228	5,361	6,841
500	298,61	1006,95	0,297	5,699	6,915
600	377,40	1113,00	0,339	5,933	7,015
700	457,09	1214,57	0,376	6,125	7,102
800	587,17	1064,17	0,552	6,375	6,970
900	640,26	1298,70	0,493	6,462	7,169
1000	718,43	1407,83	0,510	6,577	7,250

Çizelge 7.14. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 30°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

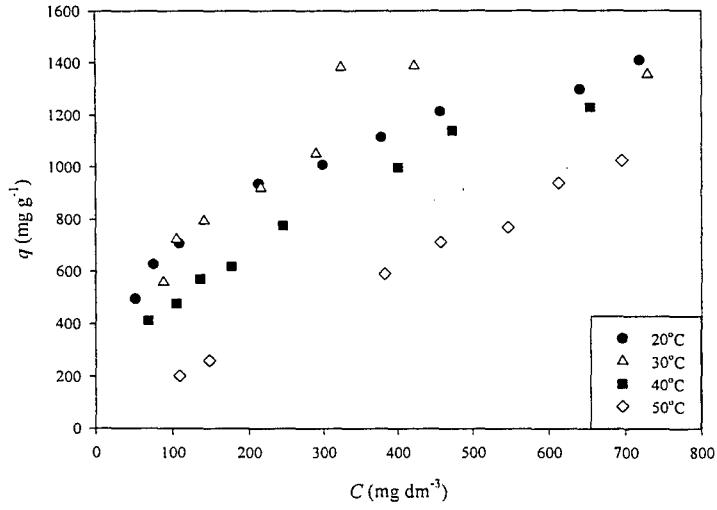
C_0 (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)	C/q (g ⁻¹ dm ⁻³)	lnC	lnq
150	72,18	389,11	0,186	4,279	5,964
200	88,39	558,04	0,158	4,482	6,324
250	105,54	722,29	0,146	4,659	6,582
300	141,26	793,72	0,178	4,951	6,677
400	216,39	918,08	0,236	5,377	6,822
500	289,95	1050,27	0,276	5,670	6,957
600	323,85	1380,77	0,235	5,780	7,230
700	422,75	1386,25	0,305	6,047	7,234
800	576,34	1118,28	0,515	6,357	7,020
900	483,03	2084,88	0,232	6,180	7,643
1000	729,21	1353,94	0,539	6,592	7,211

Çizelge 7.15. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 40°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

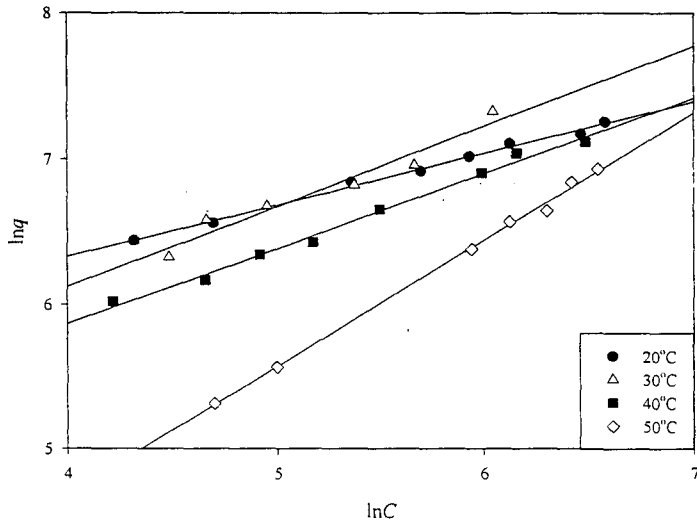
C_0 (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)	C/q (g ⁻¹ dm ⁻³)	lnC	lnq
150	67,76	411,19	0,165	4,216	6,019
200	104,73	476,35	0,220	4,651	6,166
250	136,31	568,45	0,240	4,915	6,343
300	176,37	618,15	0,285	5,173	6,427
400	245,06	774,70	0,316	5,502	6,653
500	339,25	803,77	0,422	5,827	6,689
600	400,64	996,82	0,402	5,993	6,905
700	472,39	1138,05	0,415	6,158	7,037
800	586,79	1066,06	0,550	6,375	6,972
900	654,13	1229,33	0,532	6,483	7,114
1000	800,20	999,00	0,801	6,685	6,907

Çizelge 7.16. Organo-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AM193'ün 50°C'deki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

C_0 (mg dm ⁻³)	C (mg dm ⁻³)	q (mg g ⁻¹)	C/q (g ⁻¹ dm ⁻³)	lnC	lnq
150	109,49	202,55	0,541	4,696	5,311
200	147,83	260,84	0,567	4,996	5,564
250	176,94	365,31	0,484	5,176	5,901
300	231,52	342,42	0,676	5,445	5,836
400	330,95	345,28	0,959	5,802	5,844
500	381,97	590,14	0,647	5,945	6,380
600	457,48	712,60	0,642	6,126	6,569
700	546,14	769,28	0,710	6,303	6,645
800	612,61	936,93	0,654	6,418	6,843
900	695,22	1023,92	0,679	6,544	6,931
1000	818,90	905,50	0,904	6,708	6,809



Şekil 7.12. Organo-bentonit üzerine AM193 adsorpsiyonunun derişimle değişimi



Şekil 7.13. Organo-bentonit üzerine AM193'ün Freundlich adsorpsiyon izotermi

AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli için hesaplanan sabitler Çizelge 7.17'de, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli için hesaplanan sabitler ise Çizelge 7.18'de verilmektedir.

Çizelge 7.17. AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

t (°C)	Na-bentonit			Organo-bentonit		
	K_F ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	n	r^2	K_F ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	n	r^2
20	1,768	1,696	0,973	136,18	2,825	0,995
30	3,080	1,549	0,948	50,55	1,819	0,948
40	0,222	0,948	0,997	44,84	1,938	0,992
50	0,119	0,899	0,993	3,340	1,145	0,998

Çizelge 7.18. AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri

t (°C)	Na-bentonit			Organo-bentonit		
	K_L (mg dm^{-3})	q_m (mg g^{-1})	r^2	K_L (mg dm^{-3})	q_m (mg g^{-1})	r^2
20	$3,4 \times 10^{-3}$	241,96	0,938	$6,6 \times 10^{-3}$	1609,01	0,988
30	$2,4 \times 10^{-3}$	308,17	0,820	$4,5 \times 10^{-3}$	2010,98	0,939
40	$-2,0 \times 10^{-4}$	-1403,51	0,561	$3,6 \times 10^{-3}$	1731,90	0,977
50	$-4,0 \times 10^{-4}$	-552,79	0,739	$4,5 \times 10^{-4}$	4152,82	0,812

AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorpsiyonunun derişimle değişimi incelendiğinde, derişimdeki artışla genel olarak adsorpsiyon miktarının artması, derişim artışıyla adsorban ile boya arasındaki etkileşimin yoğunlaşmasındandır. Sıcaklığın artmasıyla, adsorpsiyonun özellikle organo-bentonit için azalması, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösteren bir bulgudur.

Bütün sıcaklıklarda, her iki adsorpsiyon için de, Freundlich adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon değerlerinin 0,948 ile 0,998 arasında olması; buna karşılık Langmuir izoterminin uygulanması ile elde edilen korelasyon değerlerinin daha küçük olması (0,561 ile 0,988) adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir. Ayrıca, heterojen sistemler için geçerli olan Freundlich izoterm eşitliğindeki, adsorpsiyon yoğunluğu olarak da ifade edilebilen, n , Freundlich sabitinin 1'den büyük olması AM193 adsorpsiyonunun bu izotermle uyum içinde olduğunu bir göstergesidir. Yine bu izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesiyle orantılı olan K_F 'nin sıcaklık arttıkça azalması adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha iyi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, özellikle düşük sıcaklıklardaki organo-

bentonitin AM193 adsorpsiyonu için Langmuir izotermindeki korelasyon değerlerinin artması modifikasyonla adsorban yüzeyinin daha homojen hale geldiğinin bir göstergesidir. Sıcaklık arttıkça yüzeydeki enerji de artmakta bu da yüzeyin homojenliğinin bozulmasından dolayı Langmuir izotermi için bulunan korelasyon değerlerini düşürmektedir.

Bu bulgular ışığında, AM193'ün Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu söyleyebiliriz.

Sonuç olarak, bu çalışmada, AM193 tekstil boyasının Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine adsorpsiyonla giderimi incelenmiş ve son derece yararlı veriler elde edilmiştir. Bundan sonra, değişik killer ve tekstil boya ları kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle atıksu kirliliği gideriminin çalışılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

ALBAYRAK, F., *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1990).

ANNADURAI, G. ve KRISHNAN, M.R.V., *Adsorption of basic dye using chitin*, Indian J. Environ. Protect., **16** (6), 444 (1996).

ARVANITOYANNIS, I., ELEFTHERIADIS, I. ve TSATSARONI, E., *Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites*, Chemosphere, **18**, 1707-1711 (1989).

BAŞER, İ. ve İNANICI, Y., *Boyarmadde kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 482, İstanbul, Türkiye (1990).

BENJELLOUN, M., COOL, P., LINSSEN, T. ve VANSANT, E.F., *Acidic porous clay heterostructures: study of their cation exchange capacity*, Microporous and Mesoporous Materials, **49**, 83-94 (2001).

BERGAYA, F. ve LAGALY, G., *Surface modification of clay minerals*, Appl. Clay Sci., **19**, 1-3 (2001).

BERKEM, A.R. ve BAYKUT, S., *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 42, İstanbul, Türkiye (1980).

BONCZEK, J.L., HARRIS, W.G. ve NKEDI-KIZZA, P., *Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Namontmorillonite Clay* Clay Miner., **50** (1), 11-17 (2002).

BORS, J., DULTZ, S. ve GOMY, A., *Sorption of iodide, cesium and strontium on organophilic bentonite*, Radiochim. Acta, **82**, 269-274 (1998).

BOYD, S.A., MORTLAND, M.M. ve CHIOU, C.T., *Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite*, Soil Sci. Soc. Am. J., **52**, 652-657 (1991).

CARRADO, K.A., *Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization and materials applications*, Appl. Clay Sci., **17**, 1-23 (2000).

CEBE, M., *Fizikokimya*, Cilt: 1, Uludağ Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 11, Bursa, Türkiye (1987).

CENGİZ, S., *Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve boyama yöntemleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

DEAN, R.B., *Modern kolloidler, büyük moleküllerin ve küçük partiküllerin fizikokimyasına giriş*, Çeviren: BAYSAL, B., Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, Yayın No: 76, Ankara, Türkiye (1956).

DOĞAN, A., *Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1989).

ESPANTALEÓN, A.G., NIETO, J.A., FERNÁNDEZ, M. ve MARSAL, A. *Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters*, Appl. Clay Sci., **24**, 105-110 (2003).

GEMEAY, A.H., *Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of Rhodamine-6G with Na⁺-Montmorillonite*, J. Colloid Interf. Sci., **251**, 235-241 (2002).

GOGATE, P.R. ve PANDIT, A.B., *A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods*, Adv. Environ. Res., Baskıda (2003).

GRIM, R.E., *Clay mineralogy*, Mc Graw Hill Company, New York, USA (1968).

HARRIS, R.G., WELLS, J.D. ve JOHNSON, B.B., *Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **180**, 131-140 (2001).

HO, Y.S. ve McKAY, G., *Pseudo-second order model for sorption processes*, Process Biochem., **34**, 451-465 (1999).

HOLZHEU, S. ve HOFFMANN, H., *Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods*, J. Colloid Interf. Sci., **245**, 16-23 (2002).

İNEL, O. ve AŞKIN (BÖREKÇİ), A., *Adsorption of monovalent cationic dyes on some silicates*, Tr. J. Chem., **20**, 276-282 (1996).

JAYNES, W.F. ve BOYD, S.A., *Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays*, Soil Sci. Soc. Amer. J., **55**, 43-48 (1991).

JAYNES, W.F. ve VANCE, G.F., *Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations*, *Clays Clay Miner.*, **47**, 358-365 (1999).

JIANG, J.Q. ve ZENG, Z., *Comparision of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance*, *Chemosphere*, **53**, 53-62 (2003).

KANNAN N. ve SUNDARAM, M.M., *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study*, *Dyes and Pigments*, **51**, 25-40 (2001).

KARCHER, S., KORNMÜLLER, A. ve JEKEL M., *Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters*, *Water Res.*, **36**, 4717-4724 (2002).

KAYIKÇI, N., *Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1989).

KOCAER, F.O. ve ALKAN, U., *Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri*, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**, 47-55 (2002).

KRAUSKOPF, K.B., *Introduction to geochemistry*, McGraw-Hill Book Co., New York, USA (1979).

LAILER, K.J. ve MEISER, J.H., *Physical chemistry*, Boston, USA (1995).

LOTHENBACH, B., FURRER, G. ve SCHULIN, R., *Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds*, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1452-1462 (1997).

MARTÍNEZ, N.S.S., FERNANDEZ, J.F., SEGURA, X.F. ve FERRER, A.S., *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent*, *J. Hazardous Materials*, **B101**, 315-322 (2003).

NEUMANN, M.G., GESSNER, F., SCHMITT, C.C. ve SARTORI, R., *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 (2002).

ÖZCAN, Y. ve ULUSOY, E., *Tekstil elyaf ve boyama tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2557, Yayın No: 39, İstanbul, Türkiye (1978).

PARK, S.J., SEO, D.I. ve LEE, J.R., *Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites*, J. Colloid and Interf. Sci., **251**, 160-165 (2002).

PARKER, R.W. ve FROST, R.L., *The application of drift spectroscopy to the multicomponent analysis of organic chemicals adsorbed on montmorillonite*, Clays Clay Miner., **44** (1), 32-40 (1996).

PEKİN, B., *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, Türkiye (1986).

RYTWO, G., SERBAN, C., NIR, S. ve MARGULIES, L., *Clays Clay Miner.*, **39**, 551 (1991).

SABAH, E. ve ÇELİK, S., *Sepiyolit, oluşumu, özellikleri, kullanım alanları*, Afyon, Türkiye (1998).

SABAH, E., TURAN, M. ve ÇELİK, S., *Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites*, Water Res., **36**, 3957-3964 (2002).

SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye (1993).

SEYHAN, İ., *Kaolin, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi*, MTA Yayınları, No: 13, 14-17, Ankara, Türkiye (1972).

SMITH, J.A., JAFFE, P.R. ve CHIOU, C.T., *Effect on ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water*, Environ. Sci. Technol., **24**, 1167-1172 (1990).

TETİK, Ş., *Killer üzerine asit boyalarının adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

YALÇIN, M., *Çevresel kirlilik şartlarının bentonit kilinin şişme/büzülme özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1997).

YAVUZ, Y., *Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1998).

YÖRÜKOĞULLARI, E., ORHUN, Ö., İNEL, O. ve KAYIKÇI, N., *Doğal zeolit ve bazı yöresel killerin ıslanma ısıları ve katyon değişim kapasitelerinin tayini*, Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, **6** (2), 63-74 (1990).

YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 988, Eskişehir, Türkiye (1997).

YU, Y., ZHUANG, Y.Y., WANG, Z.H. ve QIU, M.Q., *Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin*, Chemosphere, **54** (3), 425-430 (2004).

YÜCEL, Ü., *Zeolitlerde çözültiden adsorpsiyon*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1992).