

173797

**TEKSTİL BOYALARININ ADSORPSİYONUNDA
KİLLERİN KULLANILMASI**

Güler ZEYTİNBAŞ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ağustos – 2003

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Güler ZEYTİNBAŞ'ın **Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Killerin Kullanılması** başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi...11.../09/2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN

Üye : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Üye : Doç. Dr. Hayrettin TÜRK

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
17.09.2003... tarih ve 30/2... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE USE OF CLAYS ON ADSORPTION OF TEXTILE DYES****Güler ZEYTİNBAŞ****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Chemistry Program****Supervisor: Assist. Prof. A. Safa ÖZCAN****2003, 61 pages**

The purpose of this work is to give a brief instructions about the removal the dyes from textile effluents by physical, chemical and biological methods; adsorption and its isotherms, clays and the classification of the clay minerals; and the arrangements of the dyestuffs according to dyeing characteristics, chemical structures and solubilities.

The use of natural adsorbents at the adsorption processes is more attractive because of advantages of properties such as, low cost, abundance, high adsorption capacity and reusability.

Keywords: Isotherms, Adsorption, Clays, Textile Dyes

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans çalışmalarım sırasında, değerli zamanlarını benim için ayıran, sürekli anlayış ve yardımını gördüğüm değerli Hocam Yard. Doç. Dr. Asiye Safa ÖZCAN'a, Yardımcı Danışmanım Yard. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a ve ayrıca desteğinden dolayı Bölüm Başkanımız ve Saygıdeğer Hocam Prof.Dr. Lale ZOR'a teşekkürü ve minneti bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteğini, ilgisini, sevgisini ve sabrını eksik etmeyen aileme de çok teşekkür ederim.

Güler ZEYTİNBAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ATIKSULARI VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Tekstil Atıksularından Boyarmadde Giderimi	4
2.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri	5
2.2.1. Kimyasal yöntemler	5
2.2.1.1. Yükseltgenme	5
2.2.1.2. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi	9
2.2.1.3. Cucurbituril ile arıtım	10
2.2.2. Fiziksel yöntemler	10
2.2.2.1. Adsorpsiyon	10
2.2.2.2. Membran filtrasyonu	11
2.2.2.3. İyon değişimi	12
2.2.3. Biyolojik yöntemler	12
2.2.3.1. Aerobik yöntem	13
2.2.3.2. Anaerobik yöntem	14
2.2.3.3. Biyosorpsiyon	15
3. ADSORPSİYON	16
3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	18
3.2. Adsorpsiyon İzotermi	23
3.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	24
3.2.2. BET adsorpsiyon izotermi	26
3.2.3. Freundlich adsorpsiyon izotermi	27

4. KİLLER	28
4.1. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi	28
4.1.1. Silika tabakalarının düzenlenmesi	30
4.1.2. Metal oksit tabakalarının düzenlenmesi	31
4.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	33
4.2.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri	33
4.2.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri	33
4.2.2.1. İki tabakalılar	33
4.2.2.2. Üç tabakalılar	34
4.2.2.3. Karışık tabakalı olanlar	38
4.2.2.4. Zincir yapıdaki kil mineralleri	39
4.3. Killerin kullanım alanları	43
5. BOYA VE BOYARMADDE	48
5.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	48
5.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	49
5.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler	49
5.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler	49
5.1.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	51
5.1.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	54
6. SONUÇ	59
KAYNAKLAR	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerji eğrileri	19
3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi	20
3.3. Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi.....	20
3.4. Kapiler kondenzasyon türü adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.....	23
3.5. Langmuir izotermeleri	25
3.6. Freundlich izotermeleri	27
4.1. a) Tek bir silika tetrahedral yapı, b) Tetrahedral tabakadaki yapı	29
4.2. a) Tek bir oktahedral yapı, b) Oktahedral tabakalardaki yapı	29
4.3. Amfibol yapısı	30
4.4. Silika tabakalarındaki oksijen ve silisyum atomlarının düzenlenmesi	30
4.5. Atapuljitin yapısı	31
4.6. Trioktahedral tabakalardaki oksijen ve metal atomlarının düzenlenmesi ...	31
4.7. Dioktahedral tabakalardaki oksijen ve metal atomlarının düzenlenmesi	32
4.8. a) T:O düzenlenmesi, b) T:O:T düzenlenmesi	32
4.9. Kaolinitin yapısı	34
4.10. Montmorillonitin yapısı	35
4.11. Kloritin yapısı	39
4.12. Sepiyolitinin birim hücre yapısı	40

ÇİZELGELER DİZİNİ**Sayfa No**

4.1. Kil minerallerinin pH= 7'de belirlenmiş KDK değerleri 42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ppm	: Milyonda bir (mg.dm^{-3})
PAC	: Toz aktif karbon
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
ΔG	: Adsorpsiyon serbest enerjisi
ΔS	: Adsorpsiyon entropisi
ΔH	: Adsorpsiyon entalpisi
X_2	: Diatomik gazı
M	: Metal
V_{ads}	: Adsorplanan miktar
P	: Basınç
P_0	: Doygun buhar basıncı
C_0	: Doygun çözeltinin derişimi
n_m	: Tek tabaka kapasitesi
θ	: Temas açısı
r	: Yüzeydeki kapilerin yarıçapı
P_r	: Katı yüzeyindeki kapiler içindeki basınç
γ	: Yüzey gerilimi
ϕ	: Örtülmüş yüzey kesri
$(1 - \phi)$: Yüzeyin örtülmemiş kesri
r_d	: Desorpsiyon hızı
r_a	: Adsorpsiyon hızı
a	: Langmuir sabiti ($\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$)
b	: Langmuir sabiti ($\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$)
x/m	: 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
k	: Freundlich sabiti ($\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$)
m	: Adsorban kütlesi (g)
n	: Freundlich sabiti
KDK	: Katyon değişim kapasitesi

1. GİRİŞ

Doğada, organik ve inorganik maddeleri içeren su kirliliği çeşitli nedenlerden oluşabilir. Bunlardan özellikle ağır metaller, inorganik kirliliğe sebep olur. Organik kirliliklere ise kloroform gibi küçük moleküller ya da boyalar gibi heterosiklik bileşikler neden olur.

Boyalar, bu tür kirliliğe yol açan organik ve inorganik maddeleri yapısında bulunduran, büyük molekül kütleli ve genellikle de halkalı bileşiklerdir. Boyalar içinde de ülkemizde özellikle tekstil boyalarının neden olduğu kirlilik son derece önemlidir. Suyun renklenmesi (kirlenmesi) için 1 ppm'den daha az miktarlarda boya derişimleri yeterli olmaktadır (Al-Degs ve ark. 2001).

Tekstil atıksuları da yüksek miktarda yüzey aktif madde, çözünmeyen katılar ve Cr, Ni, Cu gibi ağır metalleri içerirler. Tekstil ve benzer endüstrilerde boyarmadde kullanılarak renklendirilen organik katı süspansiyonlar da su kirliliğinin önemli nedenlerindendir. Tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında fizikokimyasal yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden birisi olan adsorpsiyon diğerlerine göre daha ekonomik olup, bu yöntemle daha iyi sonuçlar alınabilmektedir (Hashem ve El-Shishtawy 2001).

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilmesi için uygun adsorbanların kullanılması gerekmektedir. Bu adsorbanlarla atıksuların içerdiği boyarmaddelerin uzaklaştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Kullanılan bu adsorbanlar doğal veya sentetik olabilirler. Sentetik olan adsorbanlar ekonomik açıdan uygun değildirler. Bunun yerine herhangi bir maliyet getirmeyen, kaolinit, montmorillonit, smektit, sepiyolit v.b. gibi killler, doğal adsorban olarak atıksulardan boyarmadde kirliliklerinin giderilmesinde tercih edilmektedirler. Killerin geniş yüzey alanları, adsorpsiyon yeteneklerinin çok fazla olması, gözeneklilikleri ve reaktif olmaları, bunların kirlilik gideriminde çok geniş bir kullanım alanı bulmalarına yol açmıştır. Bunlara ek olarak killerin yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri kimyasal işlemler sonucunda daha da artırılabilir. Bunun doğal bir sonucu olarak da adsorpsiyon verimi

yükselmektedir (Brindley ve Thompson 1970; Kahr ve Madsen 1995; Al-Degs ve ark. 2001; Rytwo ve ark. 2002).

2. TEKSTİL ATIKSULARI VE ÖZELLİKLERİ

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesi, birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Buna paralel olarak, atıksu miktarlarının artması, çevre kirliliğine neden olmaktadır. Çevre kirliliğine neden olan endüstri dallarından bir tanesi de tekstildir. Tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında büyük miktarlarda atıksular oluşmaktadır. Pamuklu, yünlü ve basma üretim aşamalarında oluşan atıksuların özellikleri birbirinden az da olsa farklıdır (Doğan 1989).

Tekstil endüstrisinde, üretim aşamalarında kullanılan boyarmaddeler, tekstil atıksularının özelliklerini belirleyen etmenlerin başında gelmektedir. Tekstil atıksularının rengi, kullanılan boyarmaddenin tipine bağlı olarak kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah olarak değişmektedir. Boyama sonucu oluşan atıklar, verildikleri ortamdaki suyun renginin değişmesine ve suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına, bunun doğal bir sonucu olarak da KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değerlerinin dalgalanmasına yol açmaktadırlar. Ayrıca bu tür atıklar bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etkiler yapmakta ve nehrin kendini arıtma (özümleme) kapasitesini engelleyerek ekosistemi de bozmaktadırlar. Örneğin; anilin boyaları düşük derişimlerde bile balık organizmalarında birikerek et üzerinde belirgin renk oluşturmaktadırlar. Tekstil atıksuları ile renklenmiş sular, diğer endüstri dalları için su kaynağı olarak kullanılamazlar. Tekstil atıksularında büyük pH dalgalanmaları gözlenir. Bunun nedeni, boyama işlemleri sırasında farklı tipte boyarmadde kullanılmasıdır. Atık suyun pH değeri 2-12 arasında değişebilir. Özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım sistemlerinde, büyük pH değişimleri istenmez. Tekstil atıksuları arıtım sistemlerinde, uygun pH ayarlanması yapılmalıdır. Tekstil atıksularının sıcaklığı, diğer endüstriyel atıksulara göre daha yüksektir. Bunun nedeni boyama sürecinde, 90°C sıcaklıkta yıkama sularının kullanılmasıdır. Yüksek sıcaklıkta doğrudan boyama sürecinden gelen tekstil atıksuları arıtılamaz. Bunun için 30°C ve daha düşük sıcaklıklarda ön ısı giderim işlemi yapılması gerekir. Tekstil atıksuları polivinil alkol, karboksimetil selüloz, kimyasal maddeleri parçalamak için nişasta ve sentetik lifler gibi önemli kirlenici içerirler. Arıtılmadan deşarj edilen tekstil atıksuları,

çözünmüş oksijeni hızla tüketirler. Bu oksijen tüketimi dipte toplanan atıkların bozunması ile hızlanır. Akarsuların dibinde toplanan maddeler esas olarak yün lifleri ve yündeki safsızlıklardır. Bu safsızlıklardan dolayı suyun fiziksel özellikleri bozulur, su renkli ve kokulu bir hal alır. Tekstil atıksularında bulunan ve kükürlü maddelerin kullanımından oluşan sülfür bileşikleri, özellikle beton borular üzerinde zararlı etki yapar. 300 mg/L'nin üzerindeki sülfat derişimleri, beton kanalizasyon borularında korozyona (taç korozyonu) yol açar. Ayrıca, yünlü tekstil atıklarında bulunan yağların ve sabunların bozunmasından oluşan yağ asitleri de kanalizasyon kanallarında korozyona neden olur (Yavuz 1998).

2.1. Tekstil Atıksularından Boyarmadde Giderimi

Tekstil, boya, gıda ve deri endüstrileri, boyarmadde içeren atıksular oluşturan endüstrilerin başında gelmektedir. Boyarmaddeler biyolojik olarak parçalanması zor olan bileşiklerden meydana geldiğinden, bunların gideriminde fizikokimyasal yöntemler tercih edilmektedir. Adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon (pıhtılaştırma/yumaklaştırma), biyolojik arıtım gibi çeşitli yöntemler, atıksulardan renk giderimi için kullanılmaktadır. Elde edilen renk giderim verimi, kullanılan yöntemle göre değişiklik göstermektedir. Atıksulardan renk gideriminde maksimum verimi sağlayan yöntem kullanılmalıdır. Koagülasyon/flokülasyon, atıksulardan renk gideriminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olmasına karşın, oluşan kimyasal çamurun özelliği ve çokluğu açısından sakıncalıdır. Ozonlama ve klorlama yöntemleri ile de rengin tamamen giderilmesi mümkündür, ancak ozon üretiminin ekonomik olmaması ve klorlama sonucunda kanserojen klorlu organik bileşiklerin oluşması bu yöntemlerin kullanılmasını kısıtlamaktadır. Ters ozmoz, ultrafiltrasyon ve iyon değişimi yöntemleri de ekonomik nedenlerden dolayı yaygın olarak uygulanmamaktadırlar. Boyarmaddelerin karmaşık organik yapıya sahip olmaları, biyolojik olarak parçalanmalarını zorlaştırmakta, bu nedenle klasik biyolojik sistemler renk gideriminde yetersiz kalmaktadır. Özellikle fenol, kresol ve boyarmadde gibi biyolojik parçalanması zor olan organik maddelerin aktif çamur sisteminde havalandırma birimine toz aktif karbon (PAC) eklenmesi giderimi olumlu sonuçlar vermektedir. Böylece toksik, biyolojik parçalanabilirliği az olan organik

maddeler aktif karbon üzerine adsorplanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmekte ve sistem performansında artış gözlenmektedir (Yavuz 1998).

2.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

2.2.1. Kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok ilgi çeken yöntemlerden birisi olmuştur. Bunun en büyük nedeni, atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; yükseltgenme, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemleri ve Cucurbituril ile arıtımdır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.1.1. Yükseltgenme

Yükseltgenme kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en önemli nedeni uygulamasının basit oluşudur. Kimyasal yükseltgenme sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyarmadde giderilir. Yaygın olarak kullanılan yükseltgenme yöntemleri; H_2O_2 -Fe (II) tuzları (Fenton ayıracı), ozonlama, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit (NaOCl) ve elektrokimyasal yöntemlerdir (Kocaer ve Alkan 2002).

a-) H_2O_2 -Fe (II) Tuzları (Fenton ayıracı)

Fenton ayıracı [Fe (II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit] biyolojik arıtmayı inhibe edici veya toksik atıksuların yükseltgenmesi için çok uygundur. Fenton ayıracı ile yapılan arıtım ön yükseltgenme ve koagülasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleşir. Fenton ayıracıyla yapılan ön yükseltgenme prosesinde renk giderim hızının $KOİ$ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile $KOİ$ gideriminin büyük bir bölümünün ön yükseltgenme basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardaki ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayıracı

ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da vardır. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura geçerler ve çamur problemi ortaya çıkar (Kocaer ve Alkan 2002).

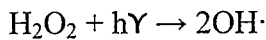
b-) Ozon

Ozon uygulamaları 1970'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyarmaddenin cinsine göre farklılık göstermektedir. Yapılan bir çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyarmaddesi içeren atıksular için aynı başarı elde edilmemiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlanmakta ve tesisin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığa bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon, aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer maddelerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla yükseltgenme, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız belirleyici basamak, ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyarmadde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızınının, başlangıç boya derişimine, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın KOİ'nin %27 ile %87 oranında düşürülebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğinin 11 ile 66 kez arttırılabildiği vurgulanmıştır. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır.

Boyarmaddelerdeki kromofor grupları, genellikle konjuge çift bağı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilirler ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik veya toksik özelliklerini arttırabilmektedirler. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ek bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir. Yarılanma süresinin kısa oluşu (20 dk) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Bazik koşullarda, ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'sı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı ise kısa yarılanma süresine bağlı olarak ozonlamanın sürekli olmasından dolayı maliyetinin yüksek olmasıdır (Kocaer ve Alkan 2002).

c-) Fotokimyasal yöntem

Bu yöntemde boyarmadde molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV ışını ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürülür. Parçalanma yüksek derişimlerdeki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı, hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal yükseltgenmesi gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV ışını genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise, civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir ışın kaynağının gerekliliği vurgulanmıştır. Boyarmaddenin giderim hızı, UV ışınının şiddetine, pH'a, boyarmaddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır. Genellikle, pH=7 ve UV ışın şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi gerçekleşir. Boyarmadde içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı, atık çamur oluşmaması

ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır (Kocaer ve Alkan 2002).

d-) Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal yükseltgenmesi klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu yöntemde, klor boyarmadde molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor derişimindeki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve doğrudan boyalar için iyi sonuçlar vermekte, reaktif boyaların arıtımında ise daha uzun zamana gereksinim duyulmaktadır. Metal-kompleks boya çözeltileri, arıttımdan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde, NaOCl ile renk giderimi gerçekleştirilemez. Son yıllarda çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderimi için klor kullanımı azalmıştır (Kocaer ve Alkan 2002).

e) Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta, yük, reaksiyona girenler tarafına geçerek yükseltgenme durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük, reaktif türlerden elektroda geçerek yükseltgenme durumunu artırır. Yükseltgenme durumundaki değişimler bunların kimyasal özelliklerinin ve yapılarının değişmesine yol açar. Boyarmadde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur. Çamur oluşumu söz konusu değildir ve renk gideriminde oldukça etkilidir. Kirliliğe neden olan dirençli maddelerin parçalanmasında yüksek verim sağlar. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta iken ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-yükseltgenme için ince tabaka halinde soy metallerle (platin, rutenyum, v.b.) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir

çalışmada titanyum/platin elektrodu anot olarak kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve renkteki azalmanın %80'leri aştığı belirlenmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada, fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin, verimi belirgin olarak arttırdığı gözlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyarmaddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı ise tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yapılan bir çalışmada ise tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan klorlu organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderimiyle kıyaslanabilir niteliktedir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.1.2. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokülasyon ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Bu konuda yapılan bir çalışmada, asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal yükseltgenme ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından karşılaştırılmıştır. Kimyasal çöktürme deneylerinde uygun kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde $Al_2(SO_4)_3$ 'ün daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından çok işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.1.3. Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan bal kabağına benzemesinden dolayı bu şekilde adlandırılmıştır. 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 bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbituril-boya-kasyon yığışmalarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir işlem için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın yıkanması ve cucurbiturilin katyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve işlem üzerine pH'ın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj yüksek maliyettir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.2. Fiziksel yöntemler

2.2.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemleri, fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon, ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon işlemi, boya/adsorban etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonda renk gideriminde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar için etkiliyken; dispers, doğrudan, vat, pigment ve reaktif boyalar için renk giderimi daha azdır. Yöntemin performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon, performansta azalmaya neden olurken bu

dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olmasını sağlar. Ağaç kırıntıları, uçucu kül ve kömür karışımı, silikajel, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Özellikle son yıllarda killer doğal adsorban olarak tercih edilmektedir. Killerin ucuz ve kolay elde edilebilir oluşu boyarmadde giderimindeki kullanımlarını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.2.2. Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, değiştirilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala, çevreye ve bakteriyel aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters ozmoz membranları, çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim ve yüksek kalitede bir geçirgenlik sağlar. Bu yöntemle, boya banyoları, çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilir. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları ise negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük derişimde boyarmadde içeren tekstil endüstrilerinde arıtılan suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşüremez. Membran teknolojileri, ayırımdan sonra derişik atık ele geçmesi, sermaye giderlerinin yüksek olması,

membranın tıkanma olasılığı ve rejenerasyon gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.2.3. İyon değişimi

Boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, sürekli olarak iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek, boyarmadde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için etkili değildir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden çevreye verilen organik atıklar için en önemli giderim prosesidir. Tekstil atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamaması, uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, birçok boya türünü atıksudan boyayı giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türlerinin olduğunu göstermektedir. Biyoteknolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve çevre için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı atıksuların arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.3.1. Aerobik yöntem

Tekstil atıksuları, pH değişimlerine karşı duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinden tekstil endüstrisindeki bir çok 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 almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Azo boyarmaddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında bakteriyel parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boyarmaddelerin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyarmaddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boyarmadde içeren bir tekstil atıksuyu renginin bakteriyel proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda atıksudaki azo boyarmaddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur sisteminden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyarmadde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır. Ancak bazı boyarmaddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da vardır. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini ve ksenobiyotik maddeleri parçalayabilen beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyarmaddeleri parçalayabildiği bilinmektedir. Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4,5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma olasılığı düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.3.2. Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organik maddeler, düşük moleküler ağırlıklı ara

ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asitojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler, asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir. Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanmayan suda çözünabilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar, elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerindeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır. Azo bağı kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanmayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyarmaddeler normalde kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidrosilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedir. Böylece boyarmadde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.2.3.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin bakteriyel kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve

mantarlar boyarmadde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler, boyarmaddenin yapısına ve bakteriyel kütlelerin spesifik yapısına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyarmadde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünebilir maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon olayı meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz fazına doğru gerçekleşiyorsa, bu olaya desorpsiyon denir. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır. Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan, adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir. Günümüzde adsorpsiyonun pek çok uygulama alanı vardır. Gaz ayırma işlemlerinde, havanın ve diğer gazların nemini gidermede, endüstriyel gazlardan istenmeyen koku ve safsızlıkların, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin, sudan istenmeyen koku ve tadın giderilmesi işlemleri bunlardan bazılarıdır (Doğan 1989).

Gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyiyle temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kısmı yüzey üzerinde adsorbe edilmiş tabaka durumuna geçer. Bu tür bir olayda katı adsorplayıcı, yüzeyde tutulan buhar ve gaz ise adsorplanan olarak adlandırılmaktadır (Cebe 1987). Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduğundan iç yüzeyleri, dış yüzeylerinden daha büyüktür, fakat iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerdeki kadar kolay değildir. Çünkü gaz molekülleri içeri girerken katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşirler. Gaz veya buhar, gözenekli maddenin kapiler boyutundaki iç boşluklarında yoğunlaşıyorsa buna kapiler kondenzasyon denir. Gaz ile katı arasında Van der Walls kuvvetleri ile meydana gelen bir etkileşme varsa, yoğunlaşmaya benzer bir olay, kuvvetli bir etkileşme varsa kimyasal reaksiyona benzer bir olay olur. Birincisine fiziksel adsorpsiyon, ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon veya aktiflenmiş adsorpsiyon adı verilir.

Adsorpsiyon sırasında birbirlerine değen gaz ve katı molekülleri bir ortak yüzey meydana getirirler. Bu yüzeyde katı ile gaz molekülleri birbirlerini

elektrostatik kuvvetler, kovalent bağ veya Van der Waals kuvvetleriyle çeker veya iterler. Birçok katıda bu kuvvetlerin biri diğerine göre daha etkindir. Şekli ne olursa olsun, bu kuvvetler sıvılarda olduğu gibi katılarda da yüzey gerilimine neden olurlar. Çünkü katının ortasındaki atom veya molekül her tarafa çekilmesine karşın, yüzeydekiler için bu kuvvetlerin dengesi yoktur. Katıların yüzey gerilimi, sıvılarınkinden daha büyüktür. Örneğin; 20°C'de benzenin yüzey gerilimi 28,8 din/cm, suyun yüzey gerilimi 72,75 din/cm, baryum sülfatın yüzey gerilimi 310 din/cm'dir. Adsorplanan atom veya moleküller yüzeyde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Bu aynı zamanda, serbest yüzey enerjisinin düşmesi ve adsorpsiyon olayının kendiliğinden oluşması anlamına gelir. Üç boyutlu hareket eden gaz molekülleri bir katı yüzeyinde adsorbe oldukları zaman iki boyutlu hareket etmek zorunda kalırlar. Bu gaz moleküllerinin daha düzenli hale gelmesi, dolayısı ile de entropinin düşmesi demektir (Yörükoğulları 1997). Sabit sıcaklık ve sabit basınçta adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleştiğinden, bu andaki adsorpsiyon serbest enerjisi değişimi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması (Eşitlik 3.1),

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

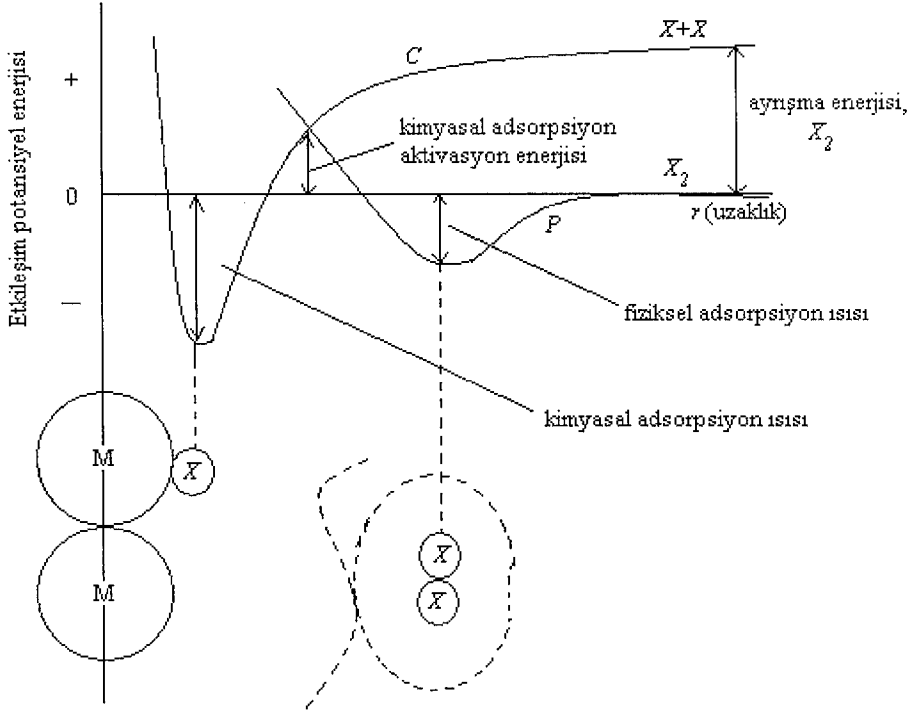
adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi (ΔH)'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Denge koşulları altında sıcaklığın düşmesiyle adsorpsiyon artar (Cebe 1987; Sarıkaya 1993).

3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetler değişik şekillerde ortaya çıkan çekim kuvvetleridir. Çoğu zaman fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda, etkin fiziksel çekim kuvvetleri çok daha yüksektir (Cebe 1987). Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ısısına; kimyasal adsorpsiyonda ise, reaksiyon ısısına yakındır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı olabileceği gibi, çok tabakalı veya kapiler kondenzasyon şeklinde de gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon ise, tek tabakalı olarak meydana gelir. Adsorplanan miktar fiziksel adsorpsiyonda sıcaklıkla azaldığı halde, bunun tersine kimyasal adsorpsiyonda artar. Fiziksel adsorpsiyonda gaz tersinir olarak dışarı verilmekte, kimyasal adsorpsiyonda ise verilmemektedir. Çünkü gaz ve katı molekülleri arasında bir kompleks meydana gelmiş, yani gaz eski özelliğini tamamen kaybetmiştir (Yörükoğulları 1997). Fiziksel adsorpsiyon, aktivasyon enerjisiyle yürümediği için genellikle hızlıdır. Diğer taraftan bu olay dönüşümlü ve çok tabakalı olabilir. Buna rağmen, kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon enerjisi gerektiği için olay; yavaş, dönüşümsüz ve tek tabakalıdır.

Diatomik X_2 gazının, M metali üzerine fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunun potansiyel enerji eğrileri Şekil 3.1'de görülmektedir. P eğrisi, X_2 ile M arasındaki fiziksel etkileşimi göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon olayında, M katı yüzeyi ile X_2 gaz molekülleri arasında, uzak mesafelerde çekim kuvveti biçiminde oluşan negatif enerjili London (Van der Waals) kuvvetleri, kısa mesafelerde ise Born itme kuvvetleri olarak bilinen pozitif enerjili kuvvetler etkindir. Şekil 3.1'de görülen C eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermekte olup, bu durumda X_2 gazı ayrışır. Bu nedenle uzak mesafelerde pozitif değerlikli ve aktivasyon enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisiyle karşılaşılmaktadır. Eğer fiziksel adsorpsiyon yoksa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin aktivasyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelmektedir. Her iki tür adsorpsiyon olayı da varsa önce fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir, daha sonra da fiziksel adsorpsiyon eğrisi ile kimyasal adsorpsiyon eğrisi kesişir. Kesim noktasına karşılık gelen potansiyel enerji değeri, kimyasal adsorpsiyon aktivasyon

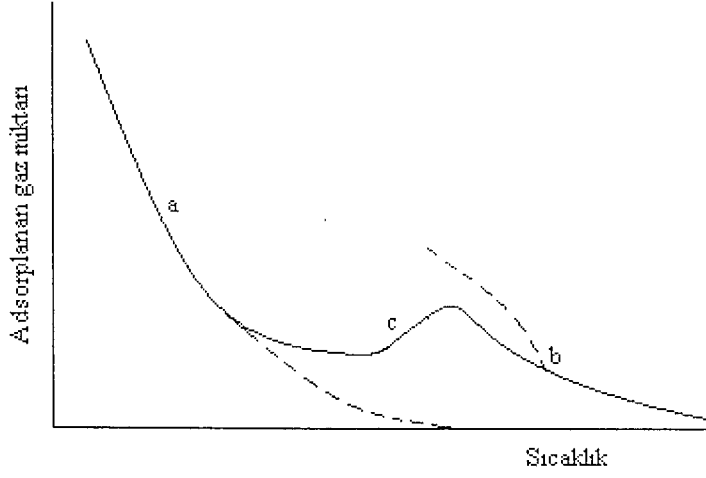
enerjisine karşılık gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyona ilişkin aktivasyon enerjisi yüksekse, düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça düşük olacak ve pratikçe yalnız fiziksel adsorpsiyon gözlenecektir.



Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerji eğrileri

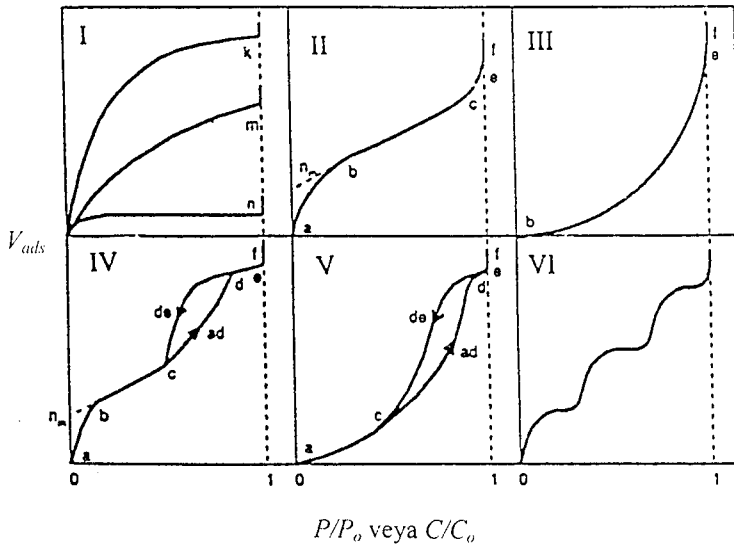
Katı yüzeyinde belirli basınçta, gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.2'de görülmektedir. Şekilde, a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük fakat gözardı edilemeyeceği durumlarda dengeye ulaşamayan bölgeye ait kısım da c eğrisiyle gösterilmektedir (Cebe 1987).

Katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu üç sınıfa ayrılabilir. Bunlar; monomoleküler adsorpsiyon, multimoleküler adsorpsiyon ve kapiler kondenzasyondur.



Şekil 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi, Şekil 3.3'de gösterilen altı tip izoterm eğrisinden herhangi birine benzeyecektir.



Şekil 3.3. Adsorpsiyon izotermi tipinin altı karakteristik tipi

Daha çok buhar fazındaki adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları, çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P_o , bağıl denge basıncını, C/C_o , bağıl denge derişimini, P_o doygun buhar basıncını, C_o ise doygun çözültinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izotermeler P/P_o yerine P denge basıncını ve C/C_o yerine denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P_o=1$ ya da $C/C_o=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

I. Tip: Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanacaktır. Bu nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermeleri, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözültiden adsorpsiyon izotermeleri ise k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

II. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

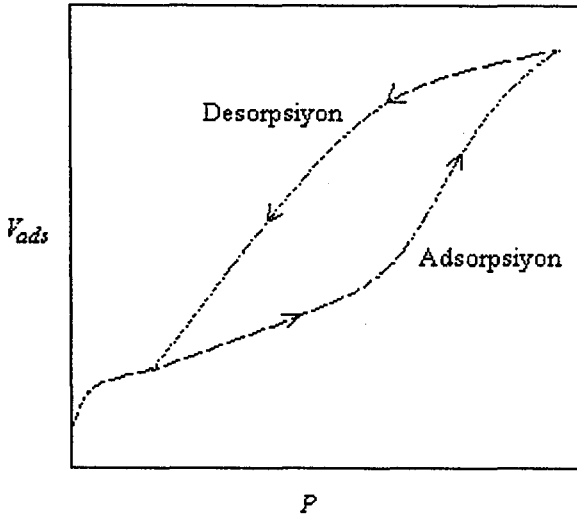
III. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

IV. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanmaktadır. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

V. Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

VI. Tip: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya 1993).

Katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonunda gözlenebilen kapiler kondenzasyon için adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 3.4'de görülmektedir. Kapiler kondenzasyonun en belirgin özelliği adsorpsiyon izotermiyle desorpsiyon izoterminin çakışık olmayışıdır. Adsorpsiyon olayındaki θ temas açısı, desorpsiyon olayındaki temas açısından daha büyüktür. Ayrıca kapiler kondenzasyonda kapilerin şekli üzerinde iki görüş vardır. Birincisi kapilerin geometrik yapısının V şeklinde olduğudur ki, bu durumda kapiler tam dolar. İkincisi, kapilerin dar borucuk yapısında olduğudur. Bu görüşte kapilerin tam dolmadığı ve içinde belirli hacimde boşluk oluştuğu düşünülmektedir (Cebe 1987).



Şekil 3.4. Kapiler kondenzasyon türü adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Kapiler kondenzasyon için geçerli olan bağıntı Eşitlik 3.2’de verilmiştir.

$$RT \ln P_r/P_0 = \frac{2\gamma v_m \cos \theta}{r} \quad (3.2)$$

Burada; r , yüzeydeki kapilerin yarıçapını; P_r , katı yüzeyindeki kapiler içindeki basıncı; P_0 , doymuş buhar basıncını; θ , kapiler içinde yoğunlaşarak sıvı hale geçen ortamın kapiler duvarla yaptığı temas açısını; γ ise yüzey gerilimini ifade etmektedir.

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Moleküller ve atomlar yüzeylere ya zayıf Van der Waals etkileşimi sonucu fiziksel adsorpsiyon (dispersiyon, dipolar etkileşim) ya da kimyasal bağ oluşturarak (kimyasal adsorpsiyon) tutunurlar. Özel durumlar dışında kimyasal adsorpsiyon ekzotermiktir. Serbest ve adsorbe olan gaz dinamik bir denge halindedir. Yüzeyin kaplanma oranı (θ) yüzey üzerindeki gazın basıncına bağlıdır. Seçilen bir sıcaklıkta θ değerinin basınçla değişimine adsorpsiyon izotermi adı verilir (Soydan ve ark. 1999).

3.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir, I. tipteki adsorpsiyon izotermelerini göstermek üzere en başarılı denklemlerden birini gerçekleştirmiştir. Langmuir izoterm kuramı aşağıdaki basit varsayımlara dayanmaktadır (Dean 1956).

- a-) Adsorpsiyon mono tabaka kaplamanın ötesine geçemez.
- b-) Tüm bölgeler eşit, yüzey homojen ve düzdür.
- c-) Verilen bir bölgedeki molekülün adsorplanma kabiliyeti, komşu bölgelerden bağımsızdır (Soydan ve ark. 1999).

Langmuir adsorpsiyon izotermine, Eşitlik 3.3'de gösterildiği gibi yüzeydeki adsorpsiyon hızının, gaz fazındaki adsorplananın kısmi basıncı ile yüzeyin örtülmemiş kesrinin çarpımı ile orantılı olduğu kabul edilir. Adsorplanan molekül ile örtülmüş olan yüzey kesri (ϕ), başka hiçbir maddenin adsorpsiyonu söz konusu olmadığında, yüzeyin örtülmemiş kesri ($1 - \phi$) olacaktır (Kayıkçı 1989). r_d , desorpsiyon hızı, k' , sabiti ve örtülmüş yüzey kesri ile orantılı ($k'\phi$), göstermek üzere, adsorpsiyon hızı r_a ise, P kısmi basıncı ve örtülmemiş yüzeyin ($1 - \phi$) kesri ile orantılı olur. Bu durumda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları,

$$r_a = kP(1 - \phi) \quad (3.3)$$

$$r_d = k'\phi \quad (3.4)$$

olur. Burada k adsorpsiyon hız sabitidir. Denge de desorpsiyon ve adsorpsiyon hızları birbirine eşittir.

$$k'\phi = kP(1 - \phi) \quad (3.5)$$

Bu denklemi ϕ 'ya göre çözülerek,

$$\phi(k' + kP) = kP \quad (3.6)$$

$$\phi = kP/(k'+kP) \quad (3.7)$$

eşitlikleri elde edilir. Adsorplanan maddenin miktarı, ϕ ile toplam yüzey alanının çarpımına eşittir. Buradan,

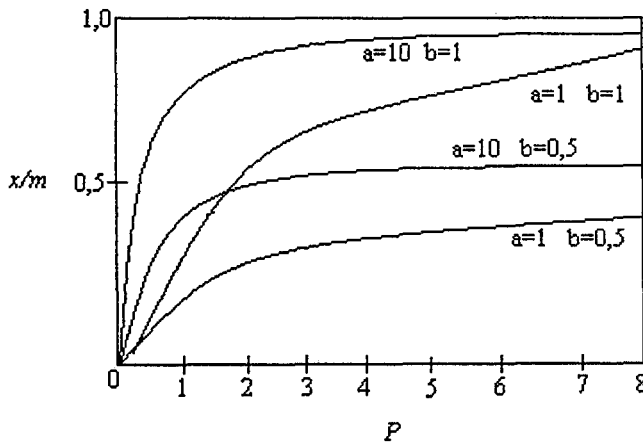
$$x/m = b\phi \quad (3.8)$$

yazılabilir. Burada; b , yüzey alanı ile orantılı bir sabiti gösterir, k ve k' 'nin her ikisi de sabit olduğundan bunların k/k' oranını a gibi bir sabitle gösterebiliriz. Eşitlik 3-7'nin sağ tarafındaki ifadenin pay ve paydasını k' 'ne bölüp, k/k' yerine a ve ϕ yerine $(x/m)/b$ koyarsak, Langmuir izotermi (Eşitlik 3.9) elde edilir.

$$x/m = abP/(1 + aP) \quad (3.9)$$

Burada; x/m , 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı; P , adsorplanan gazın kısmi basıncı; a ve b ise Langmuir sabitleridir.

Şekil 3.5, a ve b değerleri farklı olan dört farklı Langmuir izotermi göstermektedir. Genel olarak, a değerleri aynı zamanda kuvvetli adsorpsiyon enerjileri ile ilgilidir. Böyle kuvvetli adsorpsiyon enerjileri kimyasal adsorpsiyonda ve adsorplayıcı ile birçok değme noktası bulunan büyük, geniş moleküllerin Van der Waals adsorpsiyonunda görülür. Büyük b değerleri ise adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu da ifade etmektedir (Dean 1956).



Şekil 3.5. Langmuir izotermi

3.2.2. BET adsorpsiyon izotermi

Diğer bir adsorpsiyon izotermi olarak bilinen BET izotermi Eşitlik 3.10'daki gibi ifade edilebilir.

$$V = \frac{v_m c P}{(P_0 - P)[1 + (c - 1)(P/P_0)]} \quad (3.10)$$

Burada; V , adsorplanan buharın sıvı halindeki hacmini; v_m , yüzeyi bir tek tabaka ile örten adsorplanmış moleküllerin hacmini; P_0 , buharın doymuluk basıncını; P , adsorpsiyonun ölçüldüğü sıradaki buhar basıncını; c , adsorpsiyon izotermi için bir sabiti göstermekte olup, adsorplanmış moleküller arasındaki kuvvetlerle, adsorplayıcı ve adsorplanan moleküller arasındaki kuvvetlerin relatif büyüklüğünün ölçüsünü ifade etmektedir. Bu eşitlik, sonsuz sayıda adsorpsiyon tabakalarına açık bulunan düz yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon için çıkarılmıştır. BET izotermi yüzeyde adsorplanan gazın miktarından, katı yüzeyinin alanının hesaplanmasında kullanılır.

Langmuir izotermi de tek tabaka oluşturan maddeler için burada kullanılabilir. Adsorplanan maddenin bir molekülünün kapladığı alan biliniyorsa, Langmuir izotermine uyan bir katının alanını kolayca bulabiliriz. Yüzey tamamen örtülünce Eşitlik 3.8'deki ($x/m = b\phi$) b terimi x/m 'ye, ϕ ise 1'e eşit olur. Adsorplanan maddenin bir gramı ile örtülen alanı, bu alan ile b 'nin çarpımına eşit olacaktır.

Bu yöntem önceleri çok güçlü adsorplanan boyalarda kullanılmıştır. Boyaların adsorpsiyonundan yüzey alanı hesaplamalarında bu yöntem iyi sonuç vermektedir. Adsorpsiyonda, gözenekli bir maddenin yüzey alanı, moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Örneğin; hidrojen moleküllerinin girebildiği delik ve çatlaklara azot molekülleri giremez; azot molekülleri ise büyük boya moleküllerine oranla daha geniş yüzey alanı bulurlar. Renk giderici olarak aktif kömür kullanılıyorsa, bunun yüzey alanı azot adsorpsiyonu ile ölçülemez. Böyle bir durumda en iyi yol adsorplayıcının tutacağı renkli maddenin adsorplanma kapasitesini ölçmektir (Dean 1956).

3.2.3. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich tarafından 1907'de Eşitlik 3.11 önerilmiştir.

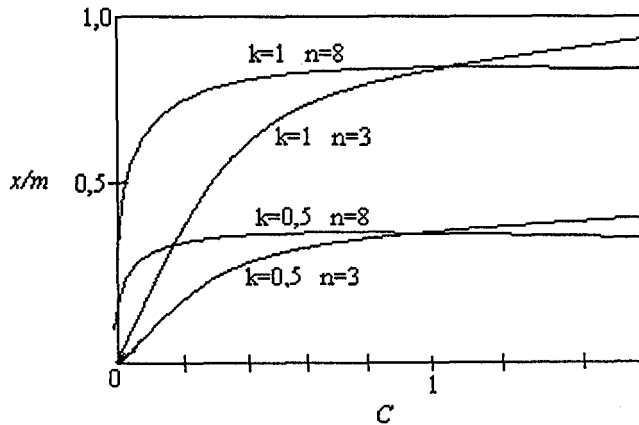
$$x/m = kC^{1/n} \quad (3.11)$$

Burada; x/m , 1 gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı; C , dengedeki çözelti derişimi; k ve n ise Freundlich sabitleridir. Freundlich eşitliği, düşük ve yüksek derişimlerde iyi sonuç vermez. Çünkü düşük derişimlerde x/m , C 'nin birinci kuvvetiyle orantılıdır, yüksek derişimlerde ise x/m , C 'den bağımsız olan sabit bir limit değere ulaşır.

Şekil 3.6'da k ve n değerleri için dört farklı Freundlich izotermi gösterilmektedir. Eşitlik 3.11'in logaritması alınıp tekrar düzenlenirse, Eşitlik 3.12 elde edilir.

$$\log(x/m) = \log k + 1/n \log C \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.12'e göre $\log C$ 'ye karşı, $\log(x/m)$ grafiğe geçirilirse, eğimi $1/n$ ve ordinatı kesim noktası $\log k$ olan bir doğru elde edilir (Albayrak 1990).



Şekil 3.6. Freundlich izotermi

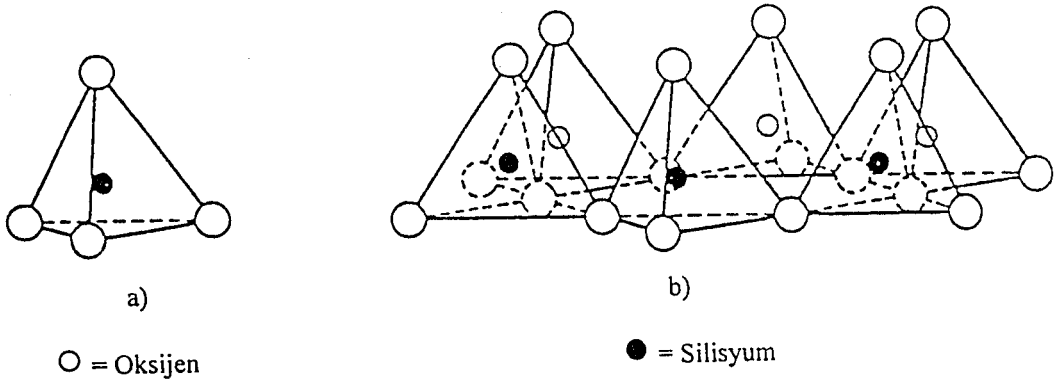
4. KİLLER

Kil terimi, önceleri toprak ve bazı ayrışmamış taşların çok küçük boyutlu bileşenlerini ifade etmek için kullanılmıştır. Bilim adamları 4 μ 'dan küçük, toprak bilimciler 2 μ 'dan küçük taneleri kil olarak adlandırmıştır. Yeni minerolojik inceleme yöntemleri, X-ışınları cihazı ve elektron mikroskobu bulununcaya kadar kil terimi belli bir kristal yapısı, şekli olmayan ve belli bir kimyasal bileşimi bulunmayan amorf bir madde olarak kabul edilmiştir. Hadding (1923, İsveç) ve Rinne (1924, Almanya) killerin ilk X-ışınları kırınımı incelemelerini yapmışlar ve kil olarak adlandırılan (2-4 μ olan, gözle ve normal mikroskopla ayırt edilemeyen) ince tanelerin kristal yapısına sahip mineraller olduğunu bulmuşlardır. Bu tarihten sonra killerin kristal yapıları, kimyasal bileşimi ve diğer özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve geniş bir literatür oluşturulmuştur. Bu incelemeler çerçevesinde kil kavramı çok küçük kristalin tanelerden meydana gelen kil minerali veya kil mineralleri grubunu ifade eden bir anlam kazanmıştır. Kil minerallerinin bileşimini alüminyum silikatlar meydana getirmekle birlikte alüminyumun yerini magnezyum veya demir kısmen veya tamamen alabilir. Kil minerallerinin bileşiminde alkali ve toprak alkali metaller de bulunmaktadır. Kil mineralleri bir cins kil mineralinden ve bazıları da birkaç cins kil mineralinin karışımından meydana gelmektedir. Çoğu kil minerallerinin boyutunun 2 μ 'dan daha küçük olduğuna inanılmaktadır. İncelemeler killer ile birlikte 2 μ 'dan küçük kil olmayan tanelerin olduğunu da göstermiştir. Kil olmayan bu küçük taneler genellikle kuvars, feldspat, demir oksit, organik maddeler ve suda çözünebilir tuzlardır. Killerde çoğunlukla gözlenmesine karşın, bir kil minerali olarak kabul edilen allofanın X-ray incelemeleri bu kilin kristalin yapıda olmadığını göstermiştir (Grim 1968).

4.1. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi

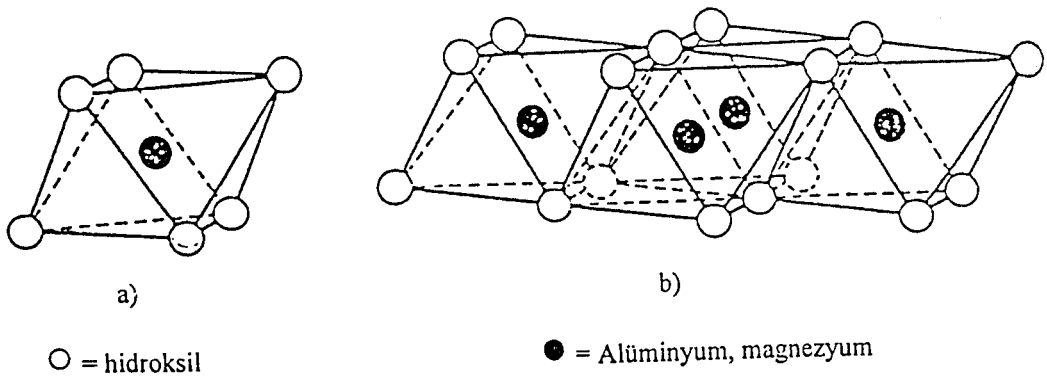
Kil mineralleri iki yapısal birimden oluşurlar. Bu birimlerden ilki, silika tetrahedrallerdir. Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden (ya da yapının dengelenmesine gerek varsa hidroksilden) eşit uzaklıkta ve tetrahedralin ortasında yer alır. Silika tetrahedralleri, hegzagonal bir kristal kafes oluşturacak biçimde

dizilirler (Şekil 4.1). Tekrarlanan tabakaların bileşimi $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ şeklindedir. Bu hegzagonalı oluşturan tetrahedrallerin tabanları aynı düzlem üzerindedir. Böylece en alta bir oksijen katmanı, onun üzerinde bir silisyum katmanı, onun üzerinde de her bir silisyum atomunun tam üzerinde bir hidroksil katmanı oluşmaktadır. İkinci birim yapı birbirlerine yakın sıralanmış iki oksijen ya da hidroksil tabakasından oluşan ve bu iki tabakanın arasında oktahedral koordinasyonlu bir alüminyum, demir ya da magnezyum içeren yapıdır. Tek bir oktahedral yapıda 6 oksijen veya hidroksil grubu bulunmaktadır (Şekil 4.2). Yapıda alüminyum bulunduğu, olası boşlukların yalnızca üçte ikisi doldurulmakta, böylece gipsit $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ yapısı oluşmaktadır. Magnezyum varlığında ise yapıdaki pozisyonların tümü dengelenmektedir ve daha sağlam brusit $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ yapısı oluşmaktadır. Ayrıca, Şekil 4.3'den de görülebileceği gibi, kil minerallerinin amfibol yapısına benzer tipte olanlarında, bu silika tetrahedrallerinin çift zincir sistemi oluşturması da sözkonusu olabilmektedir (Grim 1968).



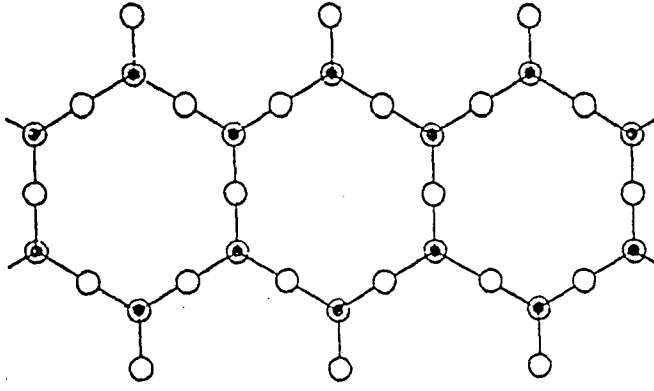
Şekil 4.1. a) Tek bir silika tetrahedral yapı,

b) Tetrahedral tabakadaki yapı



Şekil 4.2. a) Tek bir oktahedral yapı,

b) Oktahedral tabakalardaki yapı



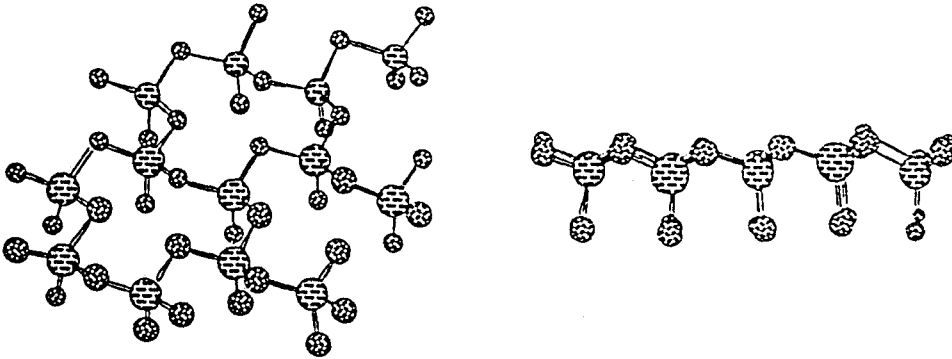
Şekil 4.3. Amfibol yapısı

Kil mineralleri, yinelenen tabakalardan oluşur. Her bir tabaka, silika ve metal oksit tabakalarındaki ortak olan oksijenlerin birbirlerine bağlanmasıyla ve bunların kombinasyonlarından meydana gelir. Her silika birimlerinin stereokimyası tetrahedral ve metal oksitlerin oktahedral yapıları içerir (Caine ve ark. 1999).

4.1.1. Silika tabakalarının düzenlenmesi

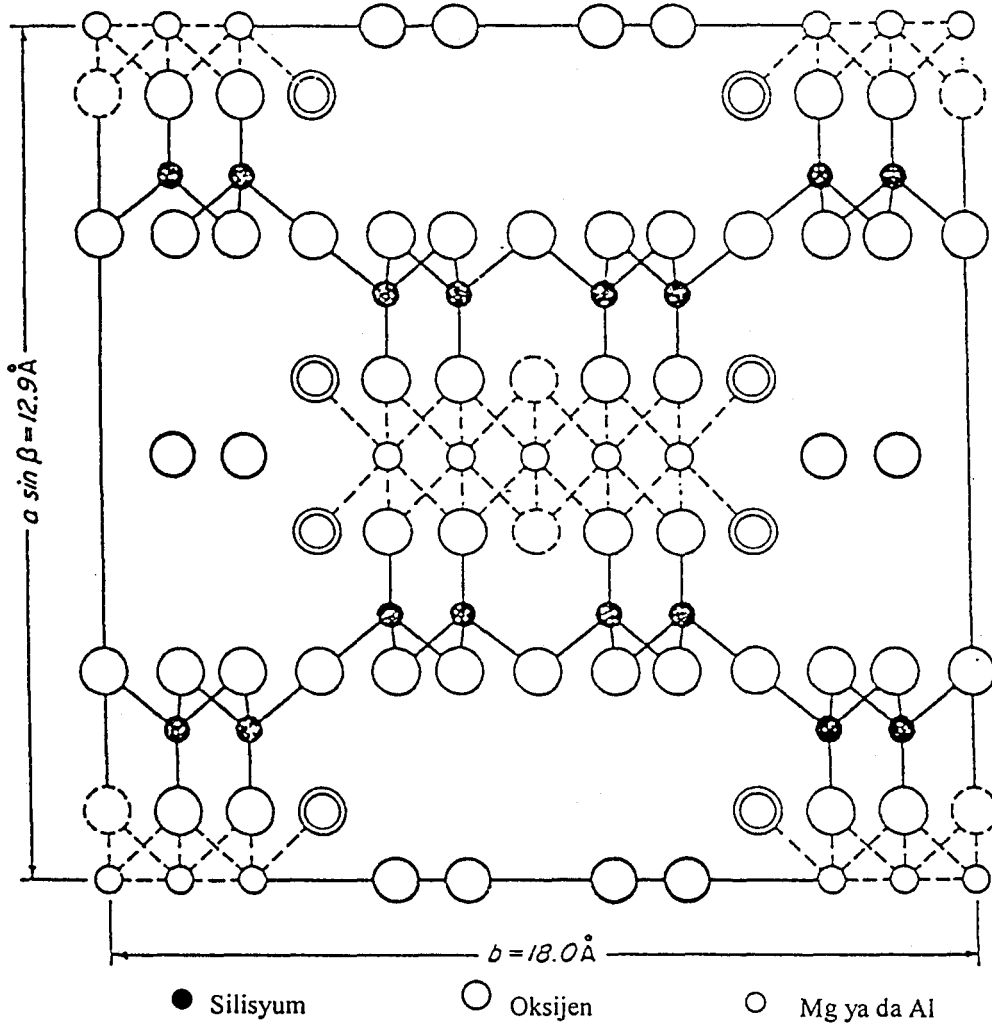
Silika tabakalarının düzenlenmesi iki şekilde gerçekleşebilir. Bunlar;

a-) Bütün tetrahedral tabakalarının siloksan halkasıyla aynı yöne yönelmesi şeklindeki silika tabakalarının düzenlenmesidir (Şekil 4.4) (Caine ve ark. 1999).



Şekil 4.4. Silika tabakalarındaki oksijen ve silisyum atomlarının düzenlenmesi

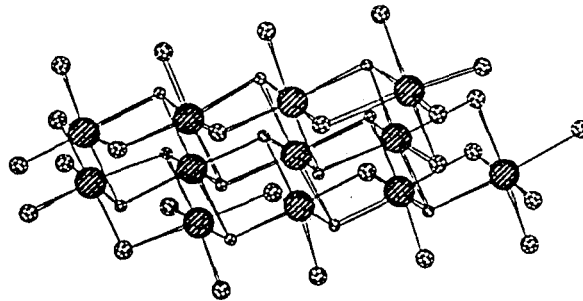
b-) Daha az karşılaşılan bir düzenlenme ise, atapuljit minerallerinin yapısındaki ters çevrilmiş tetrahedralleri içerir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Atapuljitin yapısı

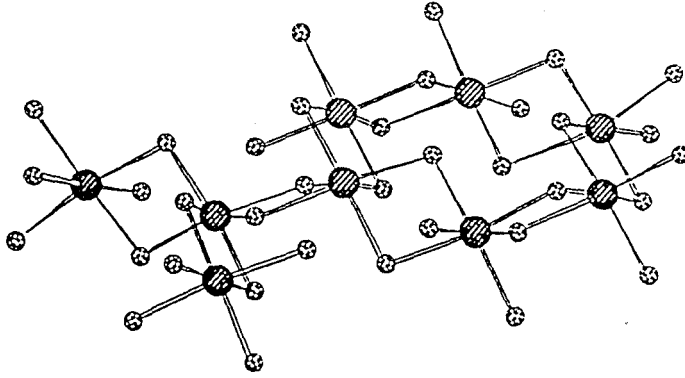
4.1.2. Metal oksit tabakalarının düzenlenmesi

Metal oksit tabakalarında bütün oktahedral bölgelerde merkez atomu M^{+2} kation formunda ise, nötralliği sağlamak için tabaka trioktahedral yapıda düzenlenir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Trioktahedral tabakalardaki oksijen ve metal atomlarının düzenlenmesi

Eğer oktahedral bölgelerdeki merkez atomu M^{+3} kation formunda ise, yapı nötralliğinin sağlanması için tabakadaki olası boşlukların sadece $2/3$ 'ünün doldurulması gerekmektedir. Böylece Şekil 4.7'deki gibi dioktahedral tabakalar oluşmaktadır (Caine ve ark. 1999).

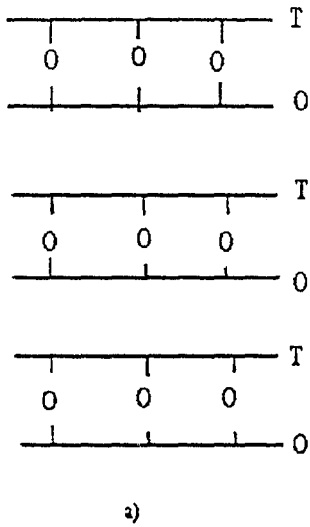


Şekil 4.7. Dioktahedral tabakalardaki oksijen ve metal atomlarının düzenlenmesi

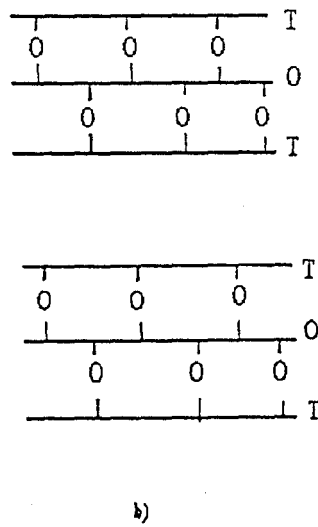
Silika ve metal oksit tabakalarının birbiriyle bağlanmasıyla oluşan kombinasyonlardan en sık karşılaşılan iki tanesi ise Şekil 4.8'de verilmektedir (Caine ve ark. 1999).

a-) 1 : 1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral (T:O)

b-) 2 : 1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral : Tetrahedral (T:O:T)



Şekil 4.8. a) T:O düzenlenmesi



b) T:O:T düzenlenmesi

4.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri; amorf olanlar (allofan grubu), kristal yapıda olanlar (iki tabakalı; kaolinit ve halloysit grupları gibi), (üç tabakalı; montmorillonit ve illit grupları gibi), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar (Grim 1968).

4.2.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak allofan grubu verilebilir. Allofanın kimyasal bileşimi $XAl_2O_3YSiO_2ZH_2O$ şeklinde gösterilir ve bileşimindeki SiO_2/Al_2O_3 oranı 0,5-1,8 arasında değişmektedir. Bu oran ile ters orantılı olarak yapısındaki gipsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman saydam ve renksiz, yabancı madde karışığında mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir. X-ray incelemelerinin bazıları allofanın amorf, bazıları ise kristalin yapıda olduğunu göstermiştir. Kristalin olanların bir kısmının yapısı halloysite ve bir kısmının yapısı montmorillonite benzemektedir. Allofanın kimyasal bileşimi genellikle değişiklik gösterir ve bu yüzden analizlerde saf allofanı belirlemek çok güçtür. Allofanın bileşimi SiO_2/Al_2O_3 oranına göre tanımlanmış ve bu oran diğer kil minerallerinden küçüktür (Grim 1968).

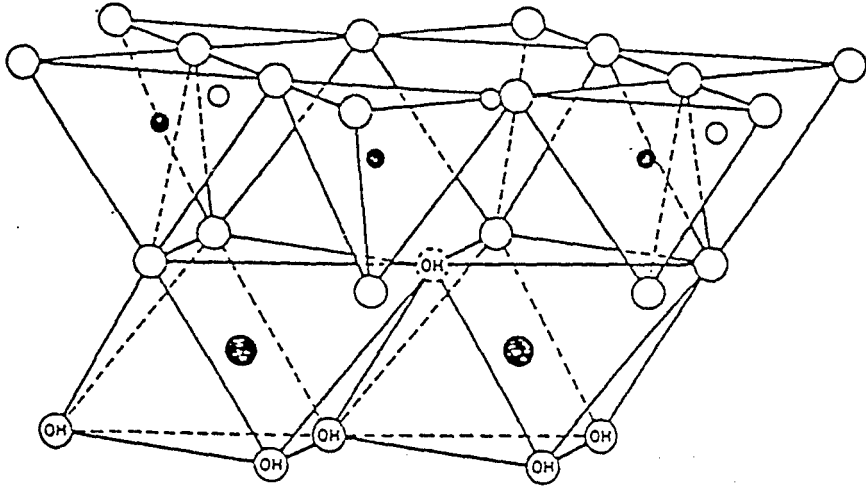
4.2.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri

Kristal yapıdaki kil mineralleri iki tabakalılar ve üç tabakalılar olmak üzere kendi aralarında ikiye ayrılırlar.

4.2.2.1. İki tabakalılar

İki tabakalı kil minerallerinden en çok bilineni tek tabakalı bir silikat olan kaolinittir. Kaolinitin kristal yapısı, tabakalarının üstüste dizilmesinden oluşur. Her tabaka, biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın birleşimi ile oluşmaktadır. Kaolinitin yapısal formülü $Al_2Si_2O_7(OH)_4$ şeklindedir

ve tabakaları dioktahedral, 1:1 (T:O) yapısında düzenlenir. Kaolinit tabakalarının istiflenme periyodu 7 Å'dur. Kuramsal bileşimi, SiO₂ %46,54, Al₂O₃ %39,50, H₂O %13,96 şeklindedir. Bir çok kaolinit minerali üzerinde yapılan araştırmalar, kaolinitin kristal yapısına çok az yan grup (süstitüye) kabul ettiğini göstermiştir. Bu da, alüminyumun yerine çok az demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır. Triklirik sistemde kristalleşen kaolinit, elektron mikroskopunda hegzagonal biçimli pullar halinde görülür ve genellikle kolay ayırt edilir. Şekil 4.9'da kaolinitin yapısı gösterilmektedir (Grim 1968).



Şekil 4.9. Kaolinitin yapısı

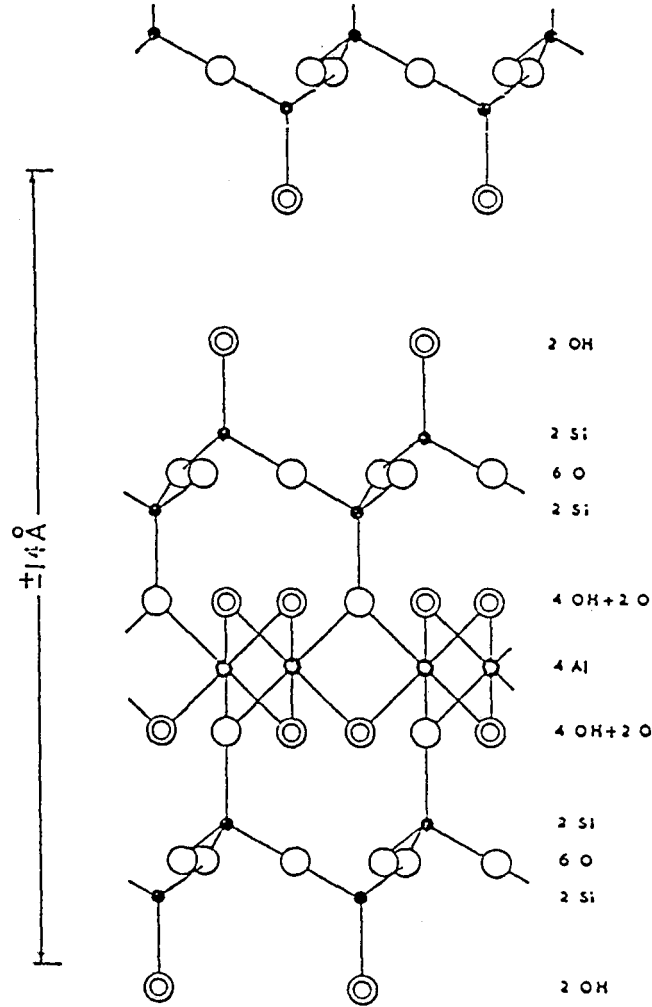
4.2.2.2. Üç tabakalılar

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

A-) Genişleyen kristal yapıları olanlar

Genişleyen kristal yapıları killerin en çok bilinenleri montmorillonit ve bentonit mineralleridir. Montmorillonit 2:1 dioktahedral alüminyum silikat yapısındaki kil mineralidir. Tabakaları Van der Waals bağlarıyla birarada tutulur. Oktahedral tabakadaki alüminyumun, demir veya magnezyumla izomorfik olarak yer değiştirmesiyle yapı negatif yüklenir. Ortamda bulunan Na⁺ veya Ca⁺² gibi kationlarla tabaka nötrleştirilir. Montmorillonitin formülü Na_{0,6}(Al_{3,4}Mg_{0,6})Si₈O₂₀(OH)₄ şeklinde gösterilir (Caine ve ark. 1999).

Montmorillonit grubu kil minerallerinin %40'ı $0,06 \mu$ 'dan daha küçüktür. Bu nedenle çok fazla miktarda su ile plastik hale gelebilir. Bu grubun kil mineralleri oldukça plastik olmalarına karşın, taşıdıkları safsızlıklar nedeniyle pişme renkleri koyu olduğundan seramik endüstrisinde çok az kullanılırlar. Montmorillonit grubu mineralleri, kristal yapılarındaki iyon değişimlerine bağlı olarak türlere ayrılmıştır. Şekil 4.10'de montmorillonitin yapısı verilmiştir.



Şekil 4.10. Montmorillonitin yapısı

Montmorillonit, yer değiştirme kapasitesinin yüksek olması nedeniyle hiçbir zaman ideal formülünde bulunamaz. Genel olarak yer değiştirme, montmorillonitin tetrahedral tabakalarındaki Si^{+4} yerine Al^{+3} geçmesiyle

gerçekleşir. Yer değiştirme miktarı yüksek olup bazen %100'e kadar da olabilmektedir. En genel yer değiştirmeler Mg^{+2} ve Fe^{+3} kanyonları ile gerçekleşmekte olup, Zn^{+2} , Ni^{+2} , Li^{+} ve Cr^{+3} v.b. kanyonlar ise daha az yer değiştirirler. Yer değiştirmeler sonucu, Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Al^{+3} yerine de Mg^{+2} 'nin geçmesi, montmorillonit yapısında pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik, OH^{-} yerine O^{-2} geçmesi veya oktahedral tabakalar içine fazla sayıda kanyon girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutunmuşlardır ve bu nedenle de iyonlarla hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kilinin, iyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir.

Bentonitler, büyük ölçüde montmorillonit (~ %75) ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türetilmiş olan beidebid, saponit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içerirler. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit minerallerinin özelliğine göre su ile az veya çok şişerler. Örneğin; sodyum bentonitleri, kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterirler (Tetik 2001). Şişme özelliği ve diğer özelliklerinin tamamı $320^{\circ}C$ üzerinde bir ısıtma ile ortadan kalkar (Sarıiz ve Nuhoglu 1992).

Montmorillonit grubu minerallerinin diğer minerallerle karışımına ve bunların özelliklerini bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit; zamanla yatak değiştirerek başka yabancı maddelerle bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına ise bentonitik kil denir. Ayrıca feldspatların asit çözeltileriyle kaolinleşmesi sırasında devamlı olarak bazik iyonların açığa çıkması, sonuçta kaolinitin yanında montmorillonitlerin de oluşmasına yol açmaktadır.

Bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır ve değişik türleri bulunmaktadır. Bentonitler; beyaz, gri, yeşil, kahverengi veya pembe renkte olabilirler. Partikülleri tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Çözeltilerden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde değişikliğe neden olurlar. Aynı zamanda küçük boyutların etkisi ile su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastisite özelliği gösterirler. Diğer bir deyişle ıslanıldığında biçimlendirilebilirler. Bentonitlerin suya karşı duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce genleşmeleri, sürekli bazik süspansiyon oluşturmaları, süspansiyonlarının genellikle bazik reaksiyon ($pH=9-10$)

göstermesi, benzidin ile reaksiyon sonucu lacivert renk vermeleri gibi özellikleri ayırt edici özellikleridir (Tetik 2001). Bentonitler zayıf derişimlerde alkali gruplar tarafından koloidal hale getirilirler. Ters durumda zayıf derişimli asitler ve kuvvetli derişimli bazlar tarafından çöktürülürler. Eğer bentonit saf su ile şişer ve bir baz eklenirse jel oluşur ve jel, gittikçe koyulaşır. Ters durumda kollolit olur ve jel sulanır. Bu durumda elektrolitlerin killer üzerine etkileri spesifik farklılıklar gösterir. Bentonit koloidal özelliklerinden dolayı yağ emülsiyonlarının veya hidrokarbon bağlayıcılarının bağlayıcılık özelliklerini kuvvetlendirir (Sarız ve Nuhoglu 1992).

Bentonitler; alkali, yarı alkali, toprak alkali ve yarı toprak alkali bentonitler olmak üzere dört gruba ayrılabilirler (Önem 2000).

a-) Alkali bentonitler: Bunlar birbirlerinin yerini kolayca alabilen alkali grupları içerirler. Sülfürik asitle reaksiyonlarında bozulmazlar. Wyoming bentonitleri bu türden olup, sodyum ve magnezyum içerirler.

b-) Yarı alkali bentonitler: Alkalilerin yer değiştirebilme özelliği bunlarda da vardır. Asitle muamele edildiklerinde özellikleri değişir.

c-) Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen alkali grupları kapsarlar. Alkali tuz eklenmesiyle, alkali bentonit haline dönüştürülebilirler.

d-) Yarı toprak alkali bentonitler: Kolayca yer değiştirebilen toprak alkali grupları kapsarlar. Asitle muamele edildiklerinde, alkali bentonit özelliklerini kaybederler. Rafinerilerde kullanılan bentonitlerin çoğunluğu bu türdendir (Önem 2000).

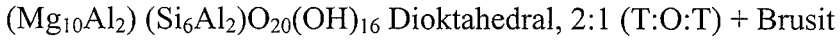
B-) Genişlemeyen kristal yapıli olanlar

Genişlemeyen kristal yapıli killerin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu minerallerdir. İllitin kimyasal ayrışmasında, tetrahedral tabakadaki 5 Si'dan birinin yerine Al'un geçtiğini ve bunun sonucunda da silika tabakaları arasında bir alkalinin bulunduğu görülmüştür. Oktahedral tabakadaki Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonları, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile yer değiştirir. İllitin yapısal formülü $K_{1,6}Al_4(Si_{6,4}Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$ şeklindedir ve yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) olarak düzenlenir. İllitler ince taneli mikalara bağlı olarak bulunurlar ve silikat tabakaları arasında K eksikse yerini su doldurmaktadır. İllitin genişleme kapasitesi de,

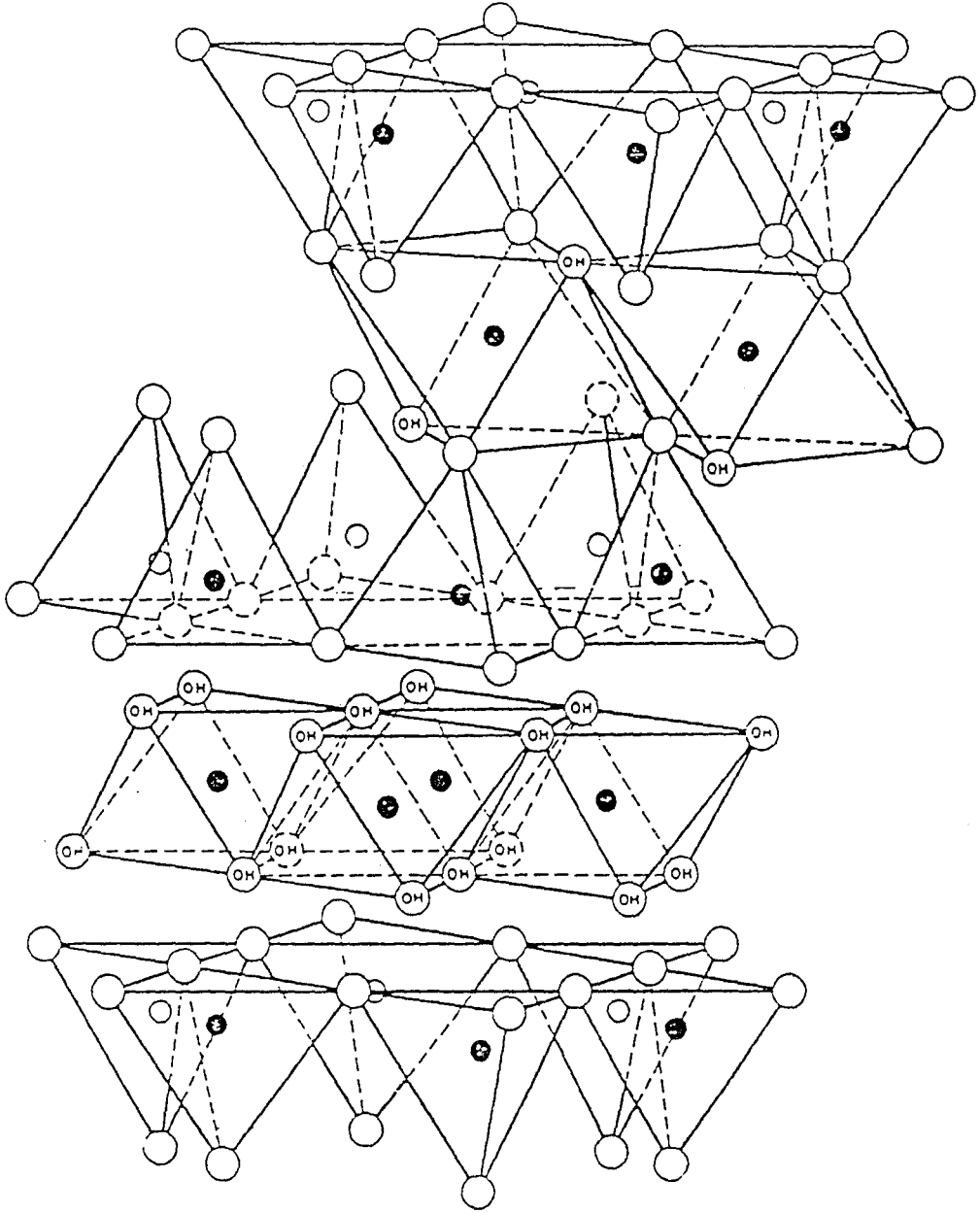
hidrasyon derecesine uygundur. İllitler, doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir. Eğer tabakalararası K^+ , Na^+ ile yer değiştirirse brammalit adını alır. Eğer oktahedral tabakadaki Al^{+3} , Fe^{+3} ile yer değiştirince glokonit adını alır. Glokonit, bazik lavların bozunma ürünüdür (Grim 1968).

4.2.2.3. Karışık tabakalı olanlar

Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygını, yeşil renkli, demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar, yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebilirler. Bu da bir çok klorit türü oluşumuna yol açmıştır. Kloritlerin kil mineralleri arasında yer edinmeleri oldukça yenidir. Özellikle 1948'den sonra kloritler, bir kil minerali grubu olarak, sedimenter havzalarda, topraklarda ve sedimenter kayalarda saptanmıştır. Bazı çökeltme havzalarında kloritler, egemen kil minerali durumundadırlar. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakaları, brusit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır (Şekil 4.11). Silikat tabakalarının istiflenme periyodu 14 Å'dur. Kloritin formülü aşağıdaki gibidir.



Tetrahedral ve mika tipi oktahedral tabakalarda da, brusitde olduğu gibi sübtitüsyon reaksiyonları gerçekleşebilmektedir. Klorit türleri bu sübtitüsyonların niteliğine ve niceliğine bakılarak ayırt edilir. Bu türler arasında demir cevheri kloritler, şişen kloritler ve dioktahedral kloritler de bulunmaktadır (Grim 1968).

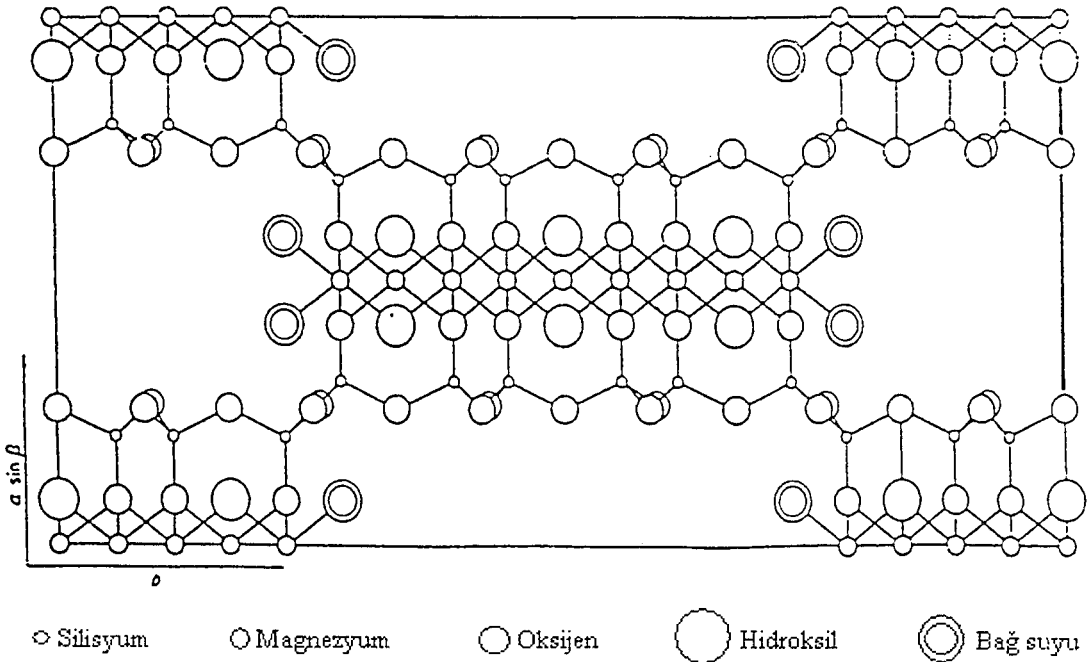


Şekil 4.11. Kloritin yapısı

4.2.2.4. Zincir yapıdaki kil mineralleri

Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygını olan sepiyolit'in formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_3\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardan meydana gelmiştir ve bu tabakaların istiflenmesi sonucunda lifsi bir yapısı vardır. Lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Sepiyolit doğada α -sepiyolit ve

β -sepiyolit olarak iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. α -sepiyolit amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklindedir ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırır ve lületaşı olarak bilinir. β -sepiyolit küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf yığınlar halinde oluşur ve endüstri sepiyoliti olarak bilinir. Süs eşyası yapımına uygun değildir. Oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları α -sepiyolitten farklıdır. Bu tür sepiyolite, daha çok Eskişehir, Sivrihisar, Yunusemre, Çanakkale, Bursa, Kütahya, ve Isparta yörelerinde karşılaşılr. Lületaşı, Eskişehir yöresine özgü bir sepiyolit türüdür ve bu Konya-Yunak civarında da bulunur. İşlenmeye elverişli bir yapısı vardır ve yumru biçimlidir. Lületaşı suda yüzdüğü halde, β -sepiyolit suda kolayca dağılır ve bunun fiziksel özellikleri farklıdır. Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Hidrotermal ve yüzey ayrışması olmak üzere iki şekilde ortaya çıkar. Sepiyolitin oluşumu özel koşullar gerektirir ve sepiyolit, serpantinlerin ayrışması sonucu oluşan ikincil bir mineraldir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda sepiyolit için farklı oluşum modelleri ileri sürülmüştür. Şekil 4.12’de sepiyolitin yapısı gösterilmiştir. Araştırmalar, sepiyolitin oluşması için uygun pH değerinin 8-8,5 dolaylarında olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.12. Sepiyolitin birim hücre yüzeyine paralel yapısı

Bir katyonun diğeri bir katyon ile değişimi katyon değişimi olarak bilinir. Bu yolla adsorplanacak katyonun miktarı, katyon değişim kapasitesi (KDK) olarak adlandırılır (Albayrak 1990). KDK, 100 gram mineralin adsorpladığı katyonun mili equivalent (meq/100g) olarak ifade edilmesidir (Sabah ve Çelik 1998). Sepiyolitın KDK ile ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Bu değişkenlik, farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir. KDK, Si^{+4} 'in üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün kompanse edilmesi gereksinimine ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde, kırılmış kimyasal bağlar, KDK'nin en önemli etkenidir. Killerde katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir:

- a-) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doymamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK'si artar.
- b-) Kaolinitteki kırık bağlar katyon değişiminin en önemli nedenidir. Montmorillonitte ise katyon değişiminin %20'si kırık bağlardan, %80'i ise örgü içi yer değiştirmelerden ileri gelir.
- c-) Örgü içindeki yer değiştirmeler ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenir.
- d-) U grup hidroksillerin hidrojeni, değişebilir katyonlar ile yer değiştirebilir.

Katyon değişim hızı; kil minerallerine, katyonların doğasına ve derişimlerine, anyonların doğasına ve derişimlerine bağlıdır. KDK'nin esasen kırık bağlardan dolayı olduğu, kaolinit ve illit gibi minerallerde ise tanecik boyutunun azalmasıyla daha da artarak ortaya çıktığı belirlenmiştir. Zeolitik tüflerin KDK'si de paracak boyutuna bağlı değişim gösterir. Genel olarak smektitlerin KDK'sinin tanecik boyutuyla fazla değişmediği görülmüştür. Sepiyolit ve diğer kil minerallerinin nötr ortamda belirlenen KDK değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

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

Kil mineralleri	KDK sınırları, (meq/100g)
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit	20-30
Halloysit.2H ₂ O	5-10
Halloysit.4H ₂ O	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Sepiyolit kendine özgü yapısı itibariyle son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolitın genişleme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin; kısa zincirli birincil alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler. Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkollerde ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirebilir. Yine katyonik reaktifler grubuna giren uzun hidrokarbon zincirine sahip amin türü organik maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları, amin moleküllerinin sadece sepiyolitın dış yüzeylerinde tutunmayıp aynı zamanda kanal boşluklarına da yerleştiğini ve adsorpsiyon olayının, birincil aminlerde, amin moleküllerinin oktahedral tabakada yer alan bağlı ve zeolitik su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturarak, kuaterner aminlerde ise Mg⁺² iyonu ile amonyum iyonu arasındaki iyon değiştirmeden ve Van der Waals güdümlü zincir-zincir etkileşimlerinden kaynaklandığını göstermiştir. 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. Doğrusal

ve dallı-budaklı parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştiğini ortaya koymuştur (Sabah ve Çelik 1998).

4.3. Killerin kullanım alanları

İstenmeyen kokuların giderilmesinde killer yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle de evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı olarak ve amonyak miktarının büyük risk faktörü olduğu büyük çiftlik ve ahırlarda, amonyak derişimi düşürmek için killerden yararlanılır (Sabah ve Çelik 1998).

Yüksek renk giderme kapasitesine sahip bir kil, düşük yağ tutma ve yüksek süzme özelliklerine sahip olmalıdır. Chambers (1959), sepiyolit olağanüstü renk giderme özelliğine değinmiş ve düşük oranda sepiyolit katkısının normal ağartma killерinin renk gidermedeki etkinliğini arttırdığını belirtmiştir. Parafin, gres yağları ve nebati yağların renginin giderilmesinde de killer yaygın olarak kullanılmaktadır. Sepiyolit mineral yağlarının renginin giderilmesinde nebati yağlara göre daha etkin olması, renk işleminde porozitenin önemli rol oynadığını göstermektedir. Nebati yağlardaki renk verici bileşikler, genellikle klorofil, karoten ve ksantofiller gibi moleköl çapı büyük bileşikler olup, bunların sepiyolit yapısındaki kanallara ve gözeneklere girmesi zordur. Mineral yağlarındaki renk verici bileşikler, genellikle basit moleküller olup, sepiyolit gözeneklerine rahatlıkla girebilmektedir. Sepiyolit ağartma kapasitesi, geniş yüzey alanına ve sorpsiyon özelliğine bağlıdır. Endüstride şeker şerbetinin renginin giderilmesinde de killer yaygın olarak kullanılmaktadır.

Killer, ilaç üretim endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddesini tutma yönündedir. Değişik killerdeki aktif maddelerin ayrışması, kil yüzeyine adsorbe edilen veya kil yüzeyine yakın konumdaki yapısal üç değerlikli demirin yükseltgenme reaksiyonları sonucu veya kil yüzeyinin proton sorpsiyonu ve katyon değişimi yoluyla aktif maddenin derişik olduğu bir ortam hazırlaması şeklinde gerçekleşir. Düşük katyon değişim kapasitesi ve ayrıca yüzeyde düşük miktarda Fe^{+3} bulunması, kilin yükseltgenme

reaksiyonu ile ayrışması, ilaç üretiminde kullanılması açısından avantaj sağlar. Benzer şekilde, yüksek sorpsiyon özelliği nedeniyle gastrointestinal sistemle ilgili diyare tedavisinde toksin, bakteri ve sıvı emici olarak kullanılmaktadır. Killerin jel yapıcı özelliği, mide ve bağırsak duvarlarındaki mukoza duvarının korunmasına olanak sağlar. Sepiyolit-MgO karışımı, $Al(OH)_3$ ve magnezyum trisilikatlar ile karıştırılarak gastrik asit tedavisinde kullanılır.

Sigara dumanı, bir gaz fazı üzerinde süspansiyon halinde bulunan küçük çaptaki damlacıklardan oluşmaktadır. Gaz fazı; parafin mumları, terpenler ve aromatik maddelerin distilasyonu sonucu oluşan CO_2 , CO, polipeptidler ve polisakkaritlerin pirolizinden türeyen maddelerden oluşur. Yaklaşık 2500 kimyasal madde içerdiği bilinen duman, nefes çekme sırasında solunum sistemiyle etkileşmektedir. Sigara filtreleri mekanik olarak etki gösterir. Örneğin; selüloz asetat filtreler, gaz fazına etkimeksizin damlacıkları tutar. Filtre olarak kullanılan diğer bir madde olan aktif karbon, geniş yüzey alanından dolayı, dumanın gaz fazındaki bileşenlerini de seçimsiz olarak adsorbe eder. Sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak sigara dumanı üzerinde yürütülen araştırmalar, sepiyolitın sigara dumanındaki gazları yoğun bir şekilde adsorbe etmesinin yanısıra seçimli adsorpsiyon özelliğine de sahip olduğunu göstermiştir. Nitriller, aseton, akrolein gibi sağlığa zararlı polar gaz bileşenleri, kil tarafından seçimli olarak adsorbe edilmektedir.

Killer sert suların yumuşatılması işlemlerinde de kullanılır. Bu tür proseslerde, sudaki sertliği oluşturan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları kilin kendi değişebilir katyonları ile yer değiştirmektedir. Düşük iyon değiştirme kapasitesine sahip killerde ise serbest akış elemanı olarak kullanılmakta ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerle yüzey özellikleri değiştirilerek bunlardan doku yumşatıcı olarak yararlanılmaktadır.

Boyalar, temel olarak su, yağ, latex ve organik kimyasallar içeren bir sıvı ortam içinde oluşur. Pigmentler; renk sağlamak, zemini örtmek, film direnci ve dış etkilere karşı direnç sağlamak içindir. Boyaya, selüloz gibi organik ve kil gibi inorganik katkıları eklenerek belirli özellikler kazandırılabilir. Bu tür uygulamalarda killer, bir süspansiyon elemanı gibi davranır ve depolama sırasında pigmentin çökmesini önler. Ayrıca kalınlaştırıcı özelliği dolayısıyla uygun bir

viskozite oluşturur. Boyanın zemin örtme özelliğini geliştirir. Boyaya; parlaklık, pas giderme, sürtünme direnci, bükülme direnci ve ısı duyarlılığı gibi özellikler kazandırır.

Yollarda, çatılarda döşeme altı malzemesi olarak kullanılan asfalt kaplamalar, %50 ile %70 oranında katı madde içeren en ağır ham petrol fraksiyonlarından oluşan kısım ve asbest olmak üzere başlıca iki bileşenden oluşur. Ucuz olması nedeniyle çatlak ve boşlukların doldurulmasında sıkça kullanılırlar. Yeterli direnç sağlamak için asbest eklenerek, kuvvetlendirilmiş bir film tabakası ile yalıtım sağlanmış olur. Ancak asbestin sağlığa zararları bilindiğinden, onun yerine son yıllarda sağlığa hemen hemen hiç zararlı etkisi olmayan killer bu amaçla kullanılmaktadır.

Yüzey aktif maddelerle yüzeyi hidrofobik hale getirilen ve bu şekilde madeni yağlarda iyi bir dağılma özelliği gösteren sepiyolitten yüksek viskoziteli gres yağı elde edilir. Bunun için, alkildimetil benzilamonyumkromit ile modifiye edilmiş sepiyolit, %15 diizooktil adipat, silikon 500 ve %50 polibütenli madeni yağ içerisinde dağıtılarak üretim gerçekleştirilmiş olur.

Killer, kozmetik ürünlerinde kalınlaştırıcı olarak kullanılır. Bu özellikleri ile kremlere uygun viskozite sağlarlar. Bu tür uygulamalarda, reolojik özelliklerinin geliştirilmesi için ön jelleştirme işlemlerine gerek duyulmaması sepiyolite önemli bir avantaj sağlar. Sıvı fazın artan sıcaklığına bağlı olarak sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesinde görülen artış, kozmetik üretimi için son derece faydalıdır. Propilen-glikol, sorbitol, gliserol veya etil alkol, sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesini etkilemeksizin koruyucu özelliklerinin gelişmesine yardımcı olur.

Plastisoller, bir veya farklı plastik madde içinde pigmentler, dolgular ve stabilizörlerle birlikte dağılmış halde bulunan ince polivinil klorür partikülleridir. Plastik malzeme, ürünün fonksiyonel özelliklerine göre belirlenir. Plastisoller, daldırılıp ıslatma uygulamalarında ve spreylerde de kullanılabilir. Plastik yapıcı maddeler, 160-180°C arası sıcaklıklarda işlenir ve daha yüksek sıcaklıklarda ise polivinil klorür partikülleri şişer ve plastik yapıcı maddelerin tamamı adsorbe edilir. Eğer ısıtılmaya devam edilirse, polivinil klorür, plastik yapıcı içinde homojen bir faza ulaşınca kadar erir. Eğer sıcaklık düşürülürse, sağlam, dirençli

ve esnek bir ürün elde edilir. Bu ürün, kaplamacılıktan oyuncak endüstrisine kadar çok geniş bir alanda uygulanır.

Killer sorpsiyon gücü fazla olmasından dolayı; toprak düzenleyici olarak, ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcı olarak, tohum kaplama malzemesi olarak ve gübre süspansiyonlarında kullanılır. Tarıma uygun topraklar iyi havalandırılmış olmalıdır. Bu durum toprağın makro porozitesi ile ilgilidir. Toprak ayrıca su, besin, gübre tutma yeteneğine de sahip olmalıdır. Kil, toprakla homojenlik sağlanana kadar kolay bir biçimde karıştırılabilir ve böylelikle toprak için gerekli olan gözeneklilik sağlanır. Killerin sahip olduğu yüksek makro gözeneklilik, bitkiler için gerekli olan su ve besinlerin tutulmasını sağlar. Ancak bunun için, kile ısı aktivasyon işlemi uygulanması gerekir. Bu sayede, su ve basınç etkisi altında dağılmaya karşı mekanik direnç ve sorpsiyon kapasitesi artırılmış olur. Klasik tohumlama ve ekim yönteminde yapılan iş, sürülmüş tarlaya tohumun doğrudan atılarak filizlendirilmesidir. Ancak bu tür yöntemde %40 oranında ürün zıyan olur. Akışkan sistemle tohumlamada ise, tohumlara tanklarda uygun besin ortamı ve sıcaklık altında ön çimlendirme işlemi yapılır ve %8 oranında verim artışı elde edilir. Bu tip tohumlama işleminde, tohumlar geçici olarak sulu ortamda tutulur. %4-5 oranında kil eklenmesiyle hazırlanan kararlı süspansiyonlar, ekime kadar geçen süre içinde, önceden yeşertilmiş tohumlara hem besin sağlar, hem de uygun bir ortam hazırlar. Tohumlama işleminde, içerisine haşere ilacı ve gübre konulan bir kapsüle tohumların eklenmesi prensibine dayanan kapsülleme yöntemi de kullanılabilir. Bunun için 5 µm tane boyutunda kil gereklidir. Kapsül, su ile etkileştiğinde ayrışır ve tohum serbest hale gelir. Kapsül içindeki maddeler, tohum tarafından kullanılır. Süspansiyon halindeki gübreler, gübre çözeltilerine göre daha avantajlıdır. Çünkü azot, fosfor ve potasyum bileşikleri çözünme oranları ile kısıtlı değildir. Bu tür gübreler, çözünmeyen maddeleri süspansiyonda tutacak bir katkı maddesine gereksinim duyarlar. Killerin reolojik özellikleri ve düşük pH değerlerinde sahip olduğu yüksek viskozite, gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılabilmesine olanak sağlar.

Soğurma özellikleri, serbest akış, kimyasal inertlik ve toksik olmama gibi özelliklerine bağlı olarak killer, çeşitli tane boyutlarında hazırlanarak; gelişimi

hızlandırıcı, amid konsantreleri bileşeni, kullanılan ilave katkıları taşıyıcı, katı yemlerde bağlayıcı, üretim artışı sağlayıcı olarak besicilikte kullanılabilir. Katı yemlerde bağlayıcı olarak kil kullanımı, verimin artmasını sağlamaktadır. Verim artışı, bağırsaklarda jel oluşumu dolayısıyla daha yavaş bir akış temin edilmesi ve buna bağlı olarak da proteinlerin daha iyi sindirilmesi sonucu olabilir. Killer, sorptif özellikleri dolayısıyla amonyum dengesini de denetler ve amonyak nedeniyle oluşabilecek olası zehirlenme ve kronik rahatsızlıkları önler. Yemlere mineral, vitamin, antibiyotik eklenmesi endüstride yaygın olarak kullanılır. Ancak, mikro katkı maddelerinin miktarı doğru biçimde ayarlanmalıdır (Sabah ve Çelik 1998).

Kağıt hamuruna az miktarda eklenen bentonit katranın, reçinelerin ve balmumunun bir yerde toplanmasını önler, pigmentlerin homojen olarak dağılmasını sağlar. Hamurun kumaşa, tellere ve silindire yapışmasını önler. Kağıt endüstrisinde kullanılan bentonitlerin kuvarssız, ince taneli ve beyaz renkli saf bentonit olması istenir.

Bentonitlerin bu kadar değişik alanda kullanılmasını sağlayan özelliği, yapısında fazla miktarda su tutmasıdır. Yangın söndürücülerde de bentonitin bu özelliğinden yararlanılır. Orman yangınlarında süspansiyon haline getirilen bentonit, püskürtülerek yanan bölgelerin hava ile ilgisini keser.

Şarap, bira ve meyva suyunun üretiminde bazı yabancı maddeler bu içeceklere bulanıklık verirler. Bentonit, su ile böyle ortamlarda hidroliz olur. Negatif yüklü kil taneleri bulanıklığa neden olan maddelerle birleşerek ortamın berraklaşmasını sağlar. Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitlerde değişebilen kationun sodyum olması ve kil bünyesinde bulunabilen demirin çok az olması gerekir (Kayıkçı 1989; Özçelik 1991).

5. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbiri yerine kullanılır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boya sözcüğünden genellikle sanatkar, ressam, badanacı v.b. faydalanır.

Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak birleşmiştir. Boyanan yüzey; kazıma, silme, yıkama fiziksel v.b. işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilirler. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınabilir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.1. Boyarmaddelerin çözünlüklerine göre sınıflandırılması

5.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grup boyarmadde molekülüne sonradan eklenerek de çözünlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a-) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Bu gruba örnek olarak asit ve doğrudan boyarmaddeleri verebiliriz (Başer ve İnanıcı 1990).

b-) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler

Moleküldeki çözünlüğü, $-NH_2$ gibi bir bazik grup sağlar. Bazik gruplar, anorganik asitler veya organik asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur (Başer ve İnanıcı 1990).

c-) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Bu boyarmadde moleküllerinde 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; substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen, geçici çözünlüğü olan, polikondenzasyon, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentlerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

a-) Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağılırlar ve özellikle de sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer (Başer ve İnanıcı 1990).

b-) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Çözücü boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey ve lak halinde uygulanabilirler. Bunlar genellikle 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 uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanır (Başer ve İnanıcı 1990).

d-) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle etkileşerek büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı 1990).

e-) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

Bu tip boyarmaddeler, iki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulurlar ve suda çözünmezler. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girerler (Başer ve İnanıcı 1990).

f-) Pigmentler

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

5.1.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Genellikle boyamada, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakılır. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeleri; bazik, asit, doğrudan, mordan, reaktif, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispersiyon ve pigment boyarmaddeleri şeklinde sınıflandırabiliriz (Başer ve İnancıcı 1990).

a-) Bazik boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler, organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar.

Elyaf boyarmadde ilişkisi iyoniktir, boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür (Başer ve İnancıcı 1990).

b-) Asit boyarmaddeler

Genel formülleri $B_m-SO_3^-Na^+$ (B_m : boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıdın, derinin ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Asit boyarmaddelerine, asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal açıdan anyonik boyarmaddeler grubuna girerler. Sülfonik asit grubu içeren doğrudan, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır, fakat bunlar farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit

boyarmaddeler sınıfına girmezler. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir (Başer ve İnanıcı 1990).

c-) Doğrudan boyarmaddeler (Substantif boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından doğrudan ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklılık gösterirler. Doğrudan boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren doğrudan boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları artırılabilir (Başer ve İnanıcı 1990).

d-) Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa uygulayan madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik ve bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

e-) Reaktif boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen ve reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Bunlar, kovalent bağ nedeniyle

elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Başer ve İnancıcı 1990).

f-) Küpe boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. Daha sonra yükseltgenmeyle yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgenme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), yükseltgenme için ise hava oksijeni kullanılır. İndirgenme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin doğrudan boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde okzokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir (Başer ve İnancıcı 1990).

g-) İnkışaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen azoik boyarmaddeler de denilen naftol boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıfa girerler. Bunlarda elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk türleri elde edilebilir (Başer ve İnancıcı 1990).

h-) Metal-kompleks boyarmaddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşumuyla meydana getirdikleri boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Oluşan kompleksler 1:1 ve 1:2'lik olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok

yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Bunların ışık ve yıkama haslıkları yüksektir (Başer ve İnanıcı 1990).

1-) Dispersiyon boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik özellik gösteren elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyayabilirler (Başer ve İnanıcı 1990).

i-) Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Bunlardan daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf afinitesi olmadığından bunlar, kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış halde kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf ya da kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170°C'de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bunları gidermek için son zamanlarda araştırmalar devam etmektedir (Başer ve İnanıcı 1990).

5.1.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

a-) Azo boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı oldukça fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu bulunur. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Burada, gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır.

Azo grubuna bağlanan 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 bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak Ar-N=N-R şeklinde formüllendirebiliriz. Burada; R: aril, heteroaril veya enolleşebilen bir alkil grubudur.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak gerçekleştirilmesi ve başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

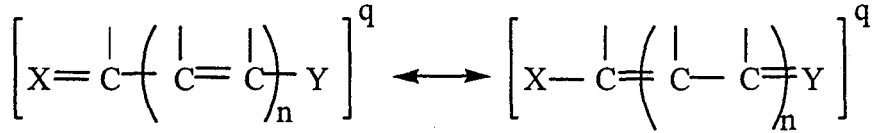
b-) Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte elektron verici grup içerirler. Nitro veya nitrozo grubu ile elektron verici grup birbirlerine göre -orto konumda bulunurlar.

Nitrozo boyarmaddelerinde, fenol veya naftoller HNO₂ ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitrozo bileşikleri tautomeriktir. Nitrozo bileşikleri diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılırlar. Yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımazlar. Orto-nitrozo bileşikleri kompleks oluşturucu karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterirler. Hidroksi nitrozo bileşikleri ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler pigment veya (eğer başlangıç maddesi sulfon grubu taşıyorsa) asit boyarmadde karakterine sahiptir. 1-nitrozo-2-naftol'ün Fe⁺² ile kompleksi (Pigmentgrün B) ışık hasılığının iyi olması nedeniyle duvar kağıdı ve badana boyasında kullanılır. 1-nitrozo-2-naftol-6-sulfon asidin demir kompleksinin sodyum tuzu Naftolgrün B olup bu, yün, ipek ve kağıt boyanmasına uygundur. Ayrıca bu boyarmadde, donuk rengi ve ucuzluğu nedeniyle askeri kamuflaj boyarmaddesi olarak da kullanılır (Başer ve İnanıcı 1990).

c-) Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluştururlar. Yapıları aşağıdaki mezomer sistem ile tanımlanabilir.



Burada; X ve Y, tek sayıdaki metin gruplarına konjuge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-alıcısı olarak görev yaptığında, diğeri elektron-vericisidir.

Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak adlandırılır. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna göre de sınıflandırma yapılabilir. Zincirde n=0 ise monometin boyarmaddesi, n=1 ise trimetin (veya karbo-), n=2 ise pentametın (veya dikarbo) boyarmaddeleri adı verilir (Başer ve İnanıcı 1990).

d-) Arilmetin boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri Ar-X=Ar şeklinde gösterilebilir. Bu formülde X, -CH= veya -N= olabilir. X'in -CH= olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum, -C (Ar) = şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup -N= ise, aza türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların aza analoglarında X'le gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanır (Başer ve İnanıcı 1990).

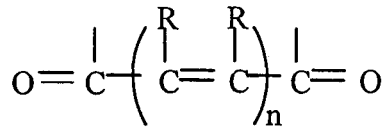
e-) Aza [18] annulen boyarmaddeleri

Kapalı bir sistemin aromatik yapıya sahip olup olmadığı moleküler orbital teorisinde Huckel kuralına göre $(4n+2) \pi$ elektronlarının sayısı ile belirlenir. n= 1, 2, 3, ... gibi bir tamsayı ise 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik olabilir. Ancak aromatikliğin gerçekleşebilmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekir. Ard arda C=C ve C-C bağlarından oluşan bir monosiklik halka [n] annulen olarak da adlandırılabilir. Örneğin; bu adlandırmaya göre benzen, [6] annulen olarak da adlandırılabilir. [n], π elektronlarının sayısını belirtir. Bu boyarmadde sınıfı, 18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları olan halkalı bir renk verici yapıya

sahiptir. [18] Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yapraklıların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddelerini sayabiliriz (Başer ve İnanıcı 1990).

f-) Karbonil boyarmaddeleri

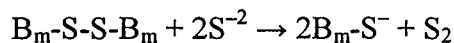
Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir. İndigo ve antrakınon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılan bu boyarmaddelerin genel formülleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilirler. Örneğin; antrakınona 1-, 1,4- ve 1,5- konumlarında elektron verici grupların katılmasıyla görünür alanda absorpsiyon yapan bileşikler elde edilir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesinin yapısı çok karmaşık olmasına karşın, 1,4- difenilamino antrakınon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir absorpsiyona sahiptir (Başer ve İnanıcı 1990).

g-) Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. $B_m-S-S-B_m$ şeklinde sembolize edilebilirler. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları (...-S-S-...), merkapto gruplarına (...-S⁻Na⁺) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturur.



Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir ve elyaf tarafından çekilebilir. Elyafa çekilen monomer molekülleri, yıkamadan sonra havanın oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşürler. Bu davranışları ile küpe boyarmaddelerine benzerler. Bunlardan farkları, kullanılan indirgen maddedir. Küpe boyacılığında pahalı bir madde olan sodyum ditiyonit, kükürt boyacılığında ise Na_2S kullanılır (Başer ve İnanıcı 1990).

6. SONUÇ

Tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında; sıklıkla fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç temel yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde kendi ağırlığı ile çökebilen katıların çöktürülerek uzaklaştırılması, atıksu içerisindeki bazı organik kirliliklerin mikroorganizmalar kullanılarak giderilmesi, aktif çamur sistemleri gibi arıtım alternatifleri, her zaman atıksulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında yeterli olamamaktadır. Bu nedenle; adsorpsiyon, ozonlama, ters ozmoz v.b. gibi daha farklı arıtım yöntemlerine gereksinim duyulmaktadır. Bu yöntemlerden adsorpsiyonda, doğal adsorbanların kullanımı, bu adsorbanların ucuz ve kolay bulunabilir olması, tekrar tekrar kullanılabilmesi, yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları bunlara olan ilgiyi gün geçtikçe arttırmaktadır. Örneğin; aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmasına karşın adsorban olarak kullanıldığında maliyetinin yüksek olması ve yeniden aktif hale getirilmesinin zorluğu gibi bir çok dezavantajları vardır.

Son yıllarda bu konularda yapılan çalışmalarda aktif karbon v.b. yerine, killer gibi ekonomik yönden kuruluşa ağır yük getirmeyen, ucuz, kolay ve bol bulunabilen doğal adsorbanlar araştırılmaktadır. Killer ekonomik olmasına karşın, aktif karbondan daha az adsorplama yeteneğine sahiptirler. Killerin bu dezavantajı yani düşük olan adsorpsiyon kapasiteleri aktifleştirilme veya modifikasyon ile arttırılabilmekte ve daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir.

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).

AL-DEGS, Y., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, S.J. ve AHMAD, M.N.A., *Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons*, Separation Science and Tecnology, **36**, 91-102 (2001).

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

BRINDLEY, G.W. ve THOMPSON, T.D., *Methylene blue adsorption by montmorillonites. Determination of surface areas and exchange cap.* Israel J. Chemistry, **8**, 409-415 (1970).

CAINE, M., DYER, G., HOLDER, J.V., OSBORNE, B.N., MATEAR, W.A., McCABE, R.W., MOBBS, D., RICHARDSON, S ve WANG, L., *The use of clays as sorbents and catalysts*, Natural Microporous Materials in Environmental Technology, **362**, 49-69 (1999).

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

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).

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

HASHEM, A. ve EL-SHISHTAWY, R.M., *Preparation and characterization of cationized cellulose for the removal of anionic dyes*, Adsorption Science and Technology, **19**, 197-210 (2001).

KAHR, G. ve MADSEN, F.T., *Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption*, Applied Clay Sci., **9**, 327-336 (1995).

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).

ÖNEM, Y., *Sanayi madenleri*, Türk Mühendisler ve Mimar Odaları Birliği Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Kozan Ofset, Ankara, Türkiye (2000).

ÖZÇELİK, V., *Killerin aktivasyonu ve yağlarda kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1991).

RYTWO, G., TROPP, D. ve SERBAN, C., *Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations*, Applied Clay Sci., 20, 273-282 (2002).

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

SARIİZ, K. ve NUHOĞLU, İ., *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, Yayın No. 62, Eskişehir, Türkiye (1992).

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

SOYDAN, A.B., ERBİL, C. ve SARAÇ, A.S., *Teori ve problemleri ile fiziksel kimya*, Beta Basın Yayın Dağıtım A.Ş., Yayın No. 939, İstanbul, Türkiye (1999).

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

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

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