KUATERNER AMONYUM TUZLARININ MONOMERİK VE MİSEL ŞEKLİNDE ADSORPSİYONU

Özkan AÇIŞLI

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Semra KARACA
2014
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KUATERNER AMONYUM TUZLARININ MONOMERİK VE MİSEL ŞEKLİNDE ADSORPSİYONU

Özkan AÇIŞLI

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM
2014

Her hakkı saklıdır

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAY FORMU

KUATERNER AMONYUM TUZLARININ MONOMERİK VE MİSEL ŞEKLİNDE ADSORPSİYONU

Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında, Özkan AÇIŞLI tarafından hazırlanan bu çalışma 28/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Ana Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES	*İmza*	:
Üye	: Prof. Dr. Semra KARACA	*İmza*	:
Üye	: Prof. Dr. Yavuz Onganer	*İmza*	:
Üye	: Prof. Dr. Ümit DEMİR	*İmza*	:
Üye	: Doç. Dr. Çetin DOĞAR	*İmza*	:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No : 2012/153

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

KUATERNER AMONYUM TUZLARININ MONOMERİK VE MİSEL ŞEKLİNDE ADSORPSİYONU

Özkan AÇIŞLI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Bu çalışmada; biri dallanmış yapıya, diğerleri farklı zincir uzunluklarına sahip olmak üzere altı farklı kuaterner amonyum tuzunun monomerik ve misel şeklindeki adsorpsiyonu incelendi. Monomerik adsorpsiyon üzerine tüm surfaktantlar için surfaktant başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorpsiyon süresi, karıştırma hızı, adsorbent dozu, pH, gibi parametrelerin etkisi incelendi. pH'ın incelendiği deneylerde zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar, çeşitli izoterm modellerine uygulandı ve adsorpsiyonun termodinamiği incelendi. Misel şeklinde adsorpsiyon deneyleri sadece CTAB ve TTAB ile gerçekleştirildi. Misel şeklinde adsorpsiyon üzerine, sıcaklık, süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi çalışıldı. Zincir uzunluğunun incelendiği deneylerde seçilen örneklerin XRD ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapıldı, SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri belirlendi. Örneklerin temas açıları, zeta potansiyelleri ve iletkenlikleri ölçüldü. Yapılan tüm deneylerden adsorpsiyonun mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. Son olarak CTAB için iletkenlik ölçümleriyle kraft sıcaklığı belirlendi. Deneysel sonuçlar yüzey aktif madde adsorpsiyon verim ve etkinliğinin yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu ve zincir konformasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

2014, 209 sayfa

Anahtar Kelimeler: Monomerik Adsorpsiyon, Misel şeklinde Adsorpsiyon, Kraft Sıcaklığı, CTAB, TTAB, TBAB, DoTAB, DTAB, OTAB

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

MONOMERIC AND MICELLAR ADSORPTION OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS

Özkan AÇIŞLI

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

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

In this study, monomeric and micellar adsorption of six quaternary ammonium salts which one of them has a branched structure and others are with five different chain lengths were investigated. For all surfactants it was studied the effects of parameters such as the contact time, temperature, mixing speed, solid / liquid ratio, pH, initial monomeric surfactant concentration, on monomeric adsorption. The zeta potential and conductivity of the some samples were measured, while investigating pH effect. The experimental were results applied to the various isotherms models, as well as adsorption thermodynamics were examined. Micellar adsorption experiments could be carried out only for CTAB and TTAB. The effect of temperature, contact time and the initial concentration was also studied on the micellar adsorption. The some samples were selected to examine effect of the chain length and they were characterized by spectroscopic techniques such as XRD and FT-IR. Their surface morphologies were determined by using the SEM images. To reveal the adsorption mechanism the measurement of contact angles, zeta potential and conductivity of the samples were made. Finally, Krafft temperature for CTAB/water system was determined by conductivity measurements. The experimental results show that the yield and effectiness of surfactant adsorption depend on the chain length and chain conformation

2014, 209 pages

Keywords: Monomeric Adsorption, Micelization, Krafft Temperature, CTAB, TTAB, TBAB, DoTAB, DTAB, OTAB

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, her zaman yanımda olan, her türlü desteğini gördüğüm, bilgi ve becerisinden son derece yararlandığım, çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda kilin saflaştırılmasında, zeta potansiyeli, temas açısı ve UV ölçümlerinde ve çalışmanın her aşamasında yardımlarını gördüğüm, ayrıca değerli görüş ve katkılarıyla vizyonumu genişleten Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES hocama, SEM ve FTIR analizlerinde yardımlarından dolayı Kimya bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr.Ümit DEMİR'e, görüşleri ile katkı sağlayan Sayın Prof. Dr.Yavuz ONGANER ve Doç. Dr. Çetin DOĞAR'a şükranlarımı sunarım.

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim araştırma grubumuz üyeleri Murat KIRANŞAN, Aydın HASANİ, Kader YIKILMAZ ve analizlerde yardımlarını çokça gördüğüm Kübra GÜNEŞ'e teşekkür ederim.

Çalışmama Bilimsel Araştırma Projesi kapsamıyla maddi destek sağlayan Üniversitemize teşekkür ederim.

Ayrıca manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve benimle her türlü zorluğu paylaşan eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özkan AÇIŞLI
Ocak, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
1. GİRİŞ 1
1.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri 3
1.1.1. Fiziksel yöntemler 4
1.1.2. Kimyasal yöntemler 5
1.1.2.a. Koagülasyon ve flokülasyon (Pıhtılaştırma ve Yumaklaştırma) 6
1.1.2.b. Elektrokimyasal yöntemler 7
1.1.2.c. Dezenfeksiyon 7
1.1.2.d. Membran filtrasyonu ile arıtıma 8
1.1.2.e. Kimyasal oksidasyon 8
1.1.3. Biyolojik yöntemler 9
1.2. Adsorpsiyon 9
1.2.1. Adsorpsiyon mekanizmaları 14
1.2.1.a. İyon değişimi 15
1.2.1.b. İyon çiftleşmesi 15
1.2.1.c. Hidrojen bağlanması 16
1.2.1.d. π elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon 16
1.2.1.e. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon 16
1.2.1.f. Hidrofobik bağlanma 16
1.2.1.g. Kooperatif Adsorpsiyon 17
1.2.2. Elektriksel çift tabaka ile ilgili modeller 17
1.2.2.a. Helmholtz modeli 18
1.2.2.b. Gouy-Chapman modeli 18
1.2.2.c. Stern modeli 19

1.2.3. Zeta potansiyeli (Elektrokinetik potansiyel) 20
1.2.4. Adsorpsiyon izotermleri 21
1.2.4.a. Langmuir izoterm modeli 26
1.2.4.b. Freundlich izoterm modeli 28
1.2.4.c. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi 29
1.2.4.d. Temkin izoterm modeli 30
1.2.4.e. Henderson izoterm modeli 31
1.3. Kil Minerali 31
1.3.1. Kil minarelinin özellikleri 32
1.3.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması 33
1.3.3. Tabakalı silikatlerin organik modifikasyonu (Organokiller) 38
1.3.4. Organokillerin sentezi 40
1.3.4.a. Katı hal reaksiyonu 40
1.3.4.b. Katyon değişim reaksiyonu 40
1.3.5. Organokillerin yapısı 42
1.4. Yüzey Aktif Maddeler 44
1.4.1. Yüzey aktif maddelerin kimyasal özellikleri 45
1.4.2. Katyonik yüzey aktif maddeler 48
1.4.3. Non iyonik yüzey aktif maddeler 49
1.4.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler 50
1.4.5. Yüzey aktif maddelerin insan ve çevre sağlığına etkileri 50
1.5. Misel Oluşumu ve Yapısı 53
1.5.1. Misel yapısı ve özellikler 58
1.5.2. Misel içinde madde çözünürleştirilmesi 62
1.5.3. Misellere karşıt iyon bağlanması 64
1.5.4. Misel etkilerinin mekanizmaları 65
2. KAYNAK ÖZETLERİ 68
3. MATERYAL ve METOT 79
3.1. Kullanılan Kimyasallar 79
3.2. Kil 79
3.2.1. Sedimentasyon yöntemiyle kil saflaştırma 79
3.2.2. Kil örneğinin katyon değişim kapasitesinin (CEC) hesaplanması 81

3.3. Kullanılan Surfaktantlar 81
3.4. Deneysel Kısım 83
3.4.1. Kalibrasyon denklemlerinin belirlenmesi 83
3.4.2. Adsorpsiyon deneyleri 86
3.4.3. Zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri 88
3.2.4. Zincir uzunluğunun etkisinin araştırıldığı adsorpsiyon deneyleri 89
3.2.5. Misel şeklindeki adsorpsiyon deneyleri 90
3.2.6. Kraft sıcaklığının belirlendiği adsorpsiyon deneyleri 91
3.3. Analitik Yöntemler 91
3.3.1. Morfolojik analiz 91
3.3.1.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 91
3.3.2. Spektroskopik analiz 93
3.3.2.a. X-Işınları kırınımı (XRD) 93
3.3.2.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) 93
3.3.3. Islanabilirlik analizi 94
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 96
4.1. Monomerik Adsorpsiyona Ait Bulgular 96
4.1.1. Başlangıç surfaktant konsantrasyonun etkisi 96
4.1.2. Sıcaklığın etkisi 109
4.1.3. Adsorpsiyon izotermleri 117
4.1.4. Adsorpsiyon termodinamiği 129
4.1.5. Karıştırma hızının etkisi 131
4.1.6. Süspansiyon pH'sının etkisi 134
4.1.7. Katı/Sıvı oranının etkisi 148
4.1.8. Zincir uzunluğunun etkisi 154
4.1.8.a. Farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarının adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi ... 155
4.1.8.b. Farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarının süspansiyon pH'ına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, zeta potansiyeli ve iletkenliğinin değişimi 163
4.1.8.c. Organokil örneklerinin zeta potansiyeli ve temas açısı değerlerinin zincir uzunluğu ile değişimi 172

4.1.8.d. Farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarıyla hazırlanmış organokillerin karakterizasyonu 174
4.2. Misel Şeklindeki Adsorpsiyona Ait Bulgular 183
4.2.1. Misel şeklindeki adsorpsiyonda başlangıç surfaktant konsantrasyonu ve sürenin etkisi 183
4.2.2. Misel şeklindeki adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi 188
4.3. Kraft Sıcaklığının Tespit Edilmesi Bulguları 191
4.3.1. C_{16}TAB Kraft sıcaklığının tespiti için elde edilen bulgular 191
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 193
KAYNAKLAR 198
ÖZGEÇMİŞ 210

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a_T	Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (L/g)
b_T	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabiti
C	Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
d	Bazal boşluk
k	Adsorpsiyon kapasitesi,
K_F	Adsorpsiyon kapasitesi
n	Adsorpsiyon şiddeti
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) dir.
R	Gaz sabiti (J/mol K)
T	Sıcaklık (K)
ξ	Zeta potansiyeli
ΔG^o	Serbest enerji degisimi (j/mol)
ΔH	Entalpi degisimi (j/mol)
ΔS	Entropi degisimi (j/mol K)

Kısaltmalar

C_{16}TABr	Setiltrimetilamonyum bromür
C_{14}TABr	Tetradesiltrimetilamonyum bromür
$(C_{4)4}$ABr	Tetrabütülamonyum bromür
C_{12}TABr	Dodesiltrimetilamonyum bromür
C_{10}TABr	Desiltrimetilamonyum bromür
C_8TABr	Oktiltrimetilamonyum bromür

CEC	Katyon değişim kapasitesi
FTIR	Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi
MMT	Montmorillonit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV	UV-VIS spektrofotometresi
XRD	X-Işını kırınım difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Surfaktantın iyon değişim mekanizmasıyla adsorpsiyonu 15
Şekil 1.2. Surfaktantın iyon çiftleşmesi mekanizmasıyla adsorpsiyonu 15
Şekil 1.3. Hidrojen bağı oluşumuyla adsorpsiyon 16
Şekil 1.4. Yüklü yüzeylerin etrafındaki iyonların dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi 18
Şekil 1.5. Helmholtz modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili 18
Şekil 1.6. Gouy-Chapman modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili 19
Şekil 1.7. Stern modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili 20
Şekil 1.8. Sulu dispersiyondaki bir katı taneciğin iyonik türlerle etkileşiminin ve elektriksel potansiyellerin yüzeyden uzaklaşma mesafesiyle değişiminin şematik gösterimi 21
Şekil 1.9. Altı izoterm tipi. q, adsorplanmış miktar; p, adsorbat denge basıncı; p^0, adsorbat doygunluk denge buhar basıncı; p/p^0, relatif basınç; c_0,çözelti başlangıç konsantrasyonu; c, çözelti denge konsantrasyonu 22
Şekil 1.10. Giles'e göre adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması. 25
Şekil 1.11. Kil mineralinin topraktaki partiküllerin göreceli boyutları 33
Şekil 1.12. 2:1 tabaka yapılı silikatlerin genel yapısı 35
Şekil 1.13. Montmorillonit yapısının şematik gösterimi 36
Şekil 1.14. Montmorillonitin Mikro yapısı. 37
Şekil 1.15. Tabakalı silikatler ve alkilamonyum tuzu arasındaki katyon değişim reaksiyonu. 41
Şekil 1.16. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönlenmesi 42
Şekil 1.17. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları 44
Şekil 1.18. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması 45
Şekil 1.19. Distearildimetilamonyum klorürün (DSDMAC) moleküler yapısı 48
Şekil 1.20. Ana ekolojik çevre birimlerinin birbirleri arasında ki ilişkilerin şematik gösterimi 52

Şekil 1.21. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak bazı fiziksel özelliklerin değişimi 53
Şekil 1.22. Yüzey aktif madelerin monomer ve misel şeklinde dağılmlrını göstern faz diyagramı 55
Şekil 1.23. Çeşitli yüzey aktif madde misel formlarının şematik gösterimi 57
Şekil 1.24. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi 59
Şekil 1.25. AOT/heptan/su ters miselinin şematik gösterimi. I, II ve III ile sırasıyla su havuzunun merkezi, ara yüzey bölgesi ve heptan kütle fazı ortamı gösterilmektedir. 60
Şekil 1.26. AOT nin yapısı ve hidrofobik bir bileşiğin (p-arilasetofenonlar) AOT hidrokarbon kuyrukları ile etkileşimi 61
Şekil 1.27. Bir ko-misel oluşturmak üzere bir katyonik miselin manto tabakasına giren 2-naftoat anyonunun yerleşim ve yönelimi 64
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD difraktogramı 80
Şekil 3.2. Farklı başlangıç surfaktant konsantrasyonları için kalibrasyon eğrileri 85
Şekil 3.3. Adrpsiyoı prosesine ait akım şeması 87
Şekil 3.4. Zeta Metre 3.0 cihazının şematik gösterimi. 89
Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi 92
Şekil 3.6. Katı/gaz, sıvı/gaz ve katı/sıvı arayüzlerindeki yüzey gerilimleri ve temas açısı 94
Şekil 3.7. Temas açısı ölçüm düzeneği 95
Şekil 4.1. Farklı başlangıç C_{16}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi 98
Şekil 4.2. Farklı başlangıç C_{14}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi 100
Şekil 4.3. Farklı başlangıç $(C_4)_4$ABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi 102
Şekil 4.4. Farklı başlangıç C_{12}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi 104
Şekil 4.5. Farklı başlangıç C_{10}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi 106

Şekil 4.6. Farklı başlangıç C_8TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi 108
Şekil 4.7. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{16}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri 110
Şekil 4.8. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{14}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri 111
Şekil 4.9. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta $(C_4)_4$ABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri 113
Şekil 4.10. 20 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{12}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri 114
Şekil 4.11. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{10}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri 115
Şekil 4.12. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_8TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 117
Şekil 4.13. Adsorplanan surfaktant miktarının karıştırma hızıyla değişimi 133
Şekil 4.14. Farklı C_{16}TABr başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan C_{16}TABr miktarının karıştırma hızıyla değişimi 134
Şekil 4.15. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_{16}TABr miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan C_{16}TABr miktarının pH ile değişimi 135
Şekil 4.16. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_{14}TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi 138
Şekil 4.17. pH'a bağlı olarak **a)** zeta potansiyeli ve adsorplanan $(C_4)_4$ABr miktarının değişimi, **b)** zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi 140
Şekil 4.18. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi 142
Şekil 4.19. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi 143
Şekil 4.20. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan desil trimetil amonyum bromür (C_{10}TABr) miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi 145
Şekil 4.21. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_8TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi 147

Şekil 4.22. C_{16}TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi 151
Şekil 4.23. C_{14}TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi 151
Şekil 4.24. $(C_4)_4$ABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi 152
Şekil 4.25. C_{12}TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi 152
Şekil 4.26. C_{10}TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi 153
Şekil 4.27. C_8TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi 153
Şekil 4.28. Farklı zincir uzunluklarına sahip kuaterner amonyum tuzlarının 30 dakika adorpsiyon süresi için çizilmiş adsorpsiyon izotermleri..... 156
Şekil 4.29. Adsorbent yüzeyinde surfaktant moleküllerinin muhtemel oryantasyonları 157
Şekil 4.30. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi 165
Şekil 4.31. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C14TABr miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan C14TABr miktarının pH ile değişimi..... 166
Şekil 4.32. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan $(C_4)_4$ABr miktarının pH ile değişimi b)İletkenlik ve adsorplanan $(C_4)_4$ABr miktarının pH ile değişimi..... 167
Şekil 4.33. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının pH ile değişimi b)İletkenlik ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının pH ile değişimi 168
Şekil 4.34. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_{10}TABr miktarının pH ile değişimi b) b)İletkenlik ve adsorplanan C_{10}TABr miktarının pH ile değişimi..... 170
Şekil 4.35. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_8TABr miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan C_8TABr miktarının pH ile değişimi 171
Şekil 4.36. MMT ve OMMT örneklerinin temas açısı ve zeta potansiyeli değerlerinin zincir uzunluğuyla (C atomlarının sayısıyla) değişimi 173
Şekil 4.37. MMT ve OMMT örneklerinin XRD difraktogramı 175
Şekil 4.38. Surfaktant/kil adsorpsiyonuna ait FT-IR görüntüleri 177

Şekil 4.39. Hamkil ve 300 mg/L başlangıç konsantrasyonunda çeşitli surfaktantlarla hazırlanmış organokillerin SEM görüntüleri.....182
Şekil 4.40. Farklı başlangıç C_{16}TABr konsantrasyonlarının misel şeklinde adsorpsiyonunda adsorplanan miktarın süreyle değişimi.....185
Şekil 4.41. Farklı başlangıç C_{14}TABr konsantrasyonlarının misel şeklindeki adsorpsiyonunda adsorplanan miktarın süreyle değişimi.....187
Şekil 4.42. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{16}TABr için elde edilen misel şeklindeki adsorpsiyon izotermleri 189
Şekil 4.43. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{14}TABr için elde edilen misel şeklindeki adsorpsiyon izotermi 190
Şekil 4.44. Kraft sıcaklığının belirlenmesi 192

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Atıksu arıtımında geleneksel yöntemler 4
Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması..... 11
Çizelge 1.3. Yaygın olarak kullanılan 2:1 tabaka yapılı silikatlerin kimyasal yapıları ve bazı karakteristik parametreleri 35
Çizelge 1.4. Montmorillonit'in kimyasal analiz sonucu..... 36
Çizelge 1.5. Montmorillonitin bazı fiziksel özellikleri ve uygulama alanları 37
Çizelge 1.6. Katyonik ve non iyonik yüzey aktif maddelerin biyolojik degradasyonunun çevre üzerine etkisi..... 51
Çizelge 3.1. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları 80
Çizelge 3.2. Kullanılan surfaktantlar ve özellikleri 82
Çizelge 3.3. Monomerik adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve nicel değerleri..... 88
Çizelge 3.4. Misel şeklindeki adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve nicel değerleri 91
Çizelge 4.1. Setiltrimetil amonyum bromürün (C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi..... 97
Çizelge 4.2. Tetradesil amonyum bromürün (C_{14}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi..... 99
Çizelge 4.3. Tetrabütil amonyum bromürün ((C_4)$_4$ABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi..... 101
Çizelge 4.4. Dodesil trimetil amonyum bromürün (C_{12}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi..... 103
Çizelge 4.5. Desil trimetil amonyum bromürün (C_{10}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi..... 104

Çizelge 4.6. Oktil trimetil amonyum bromürün (C_8TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonu ve sürenin etkisi 107
Çizelge 4.7. Setil trimetil amonyum bromürün (C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 109
Çizelge 4.8. Tetradesil trimetil amonyum bromürün (C_{14}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 111
Çizelge 4.9. Tetrabütil amonyum bromürün ((C_4)$_4$ABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 112
Çizelge 4.10. Dodesil trimetil amonyum bromürün (C_{12}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 114
Çizelge 4.11. Desil trimetil amonyum bromürün (C_{10}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 115
Çizelge 4.12. Oktil trimetil amonyum bromürün (C_8TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 116
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda C_{16}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler 118
Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda C_{14}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler 121
Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda (C_4)$_4$ABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler 122
Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklarda C_{12}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler 124
Çizelge 4.17. Farklı sıcaklıklarda C_{10}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler 126
Çizelge 4.18. Farklı sıcaklıklarda C_8TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler 128
Çizelge 4.19. Surfaktant kil adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan termodinamik nicelikler 130
Çizelge 4.20. 300 mg/L başlangıç konsantrasyonu için farklı surfaktantların monomer şeklindeki adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi 132

Çizelge 4.21. Farklı C_{16}TABr başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan C_{16}TABr miktarının karıştırma hızına etkisi 132
Çizelge 4.22. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan C_{16}TABr miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi ... 135
Çizelge 4.23. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan C_{14}TABr miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi ... 137
Çizelge 4.24. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan $(C_4)_4$ABr miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi. .. 139
Çizelge 4.25. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan dodesil trimetil amonyum bromür(C_{12}TABr) miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi 141
Çizelge 4.26. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan desil trimetil amonyum bromür(C_{10}TABr) miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi 144
Çizelge 4.27. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan oktil trimetil amonyum bromür(C_8TABr) miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi 146
Çizelge 4.28. C_{16}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar 148
Çizelge 4.29. C_{14}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar 148
Çizelge 4.30. $(C_4)_4$ABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar 149
Çizelge 4.31. C_{12}TABr'ün kil adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar 149
Çizelge 4.32. C_{10}TABr'ün kil adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar 150
Çizelge 4.33. C_8TABr'ün kil adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar 150
Çizelge 4.34. Kuaterner amonyum tuzlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonundan elde edilen veriler 155

Çizelge 4.35. Çeşitli surfaktantların adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanmış parametreler 159
Çizelge 4.36. 0,1 g/100 mL katı/sıvı oranı için surfaktant kil adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan termodinamik nicelikler..... 162
Çizelge 4.37. 0,100 g/100 ml katı/sıvı oranında surfaktant kil adsorpsiyonuna ait adsorplanan miktarlar, ölçülen zeta potansiyeli ve iletkenlik değerleri . 164
Çizelge 4.38. MMT ve farklı zincir uzunluğuna sahip surfaktantlarla hazırlanmış organokil örneklerinin temas açıları ve zeta potansiyeli değerleri 172
Çizelge 4.39. MMT ve değişen zincir uzunluğundaki surfaktantlarla hazırlanmış organokil örneklerinin XRD difraktogramlarından elde edilmiş (d_{001}) değerleri 174
Çizelge 4.40. MMT ve adsorpsiyon sonrası elde edilen örneklerin spesifik bağ titreşim değerlerinin değişimi 178
Çizelge 4.41. Setiltrimetil amonyum bromürün (C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda misel şeklindeki adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi..... 184
Çizelge 4.42. Tetradesil amonyum bromürün (C_{14}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda misel şeklinde adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi..... 186
Çizelge 4.43. Setil trimetil amonyum bromürün(C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine misel şeklinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 188
Çizelge 4.44. Tetradesil trimetil amonyum bromürün(C_{14}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine misel şeklinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 190
Çizelge 4.45. 293K sıcaklığında, 150 rpm karıştırma hızında 5 dk çalkalama süresince çeşitli başlangıç C_{16}TAB çözeltisine ait iletkenlik ölçümü 191

1. GİRİŞ

Değişik endüstri kuruluşlarının (kağıt, boya, kozmetik, deterjan, tekstil vs) sebep olduğu endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha kirlenmesi, yeni teknolojiler sayesinde canlı ortamının sürekli temiz tutulmasını zorunlu hale getirmektedir. Endüstriyel atıklarda bulunan zararlı boyar maddeler, yüzey aktif maddeler, kötü kokular, bakteriler, nikotin, is tabakaları hatta virüsler gibi organik kirlilikler son derece etkin olan yeni teknolojiler sayesinde uygun mekanizmalarla temizlenebilir duruma getirilebilir. Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu kirliliklerin büyük bir kısmı, özellikle boyarmaddeler, genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bu nedenle bunların, bilinen biyolojik prosesler ile uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır. Buna rağmen, klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların bulundukları ortamların temizlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarında dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin yüksek olması ve "ikincil bir kirlilik ortamı" oluşturmaları nedeni ile etkin yöntemler olamamaktadırlar. Bu nedenle, endüstriyel atıklardaki, canlılara zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin metot ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur.

Yeryüzünde mevcut bulunan su kaynaklarımızın yaklaşık %96,5'i denizlerden, %3,5 civarında karalarda ki tatlı su kaynakları oluşturmaktadır. Dünyamızdaki su miktarının sabit olmasına karşın artan nüfus ile insanoğlunun suya olan ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Dünya nüfusunun dörtte biri temiz ve güvenli su olanağından mahrum olduğu ve geri kalmış ülkelerde en sık görülen hastalık grubunun suyla bulaşan hastalıklar olması sebebiyle temiz su insanlığın en önemli problemlerinden biri haline gelmiştir (Oğur 2005).

Aynı zamanda canlı yaşamının vazgeçilmez unsuru olarak su yalnızca insan gereksinimlerinin değil, ekolojik dengenin korunması ve canlı türlerinin yaşamsal faaliyetlerinin sürdürülmesi için de son derece önemlidir (Kulaç 2004).

Endüstriyel büyüme ve buna bağlı olarak ortaya çıkan gelişmeler beraberinde çevresel problemleri de getirmektedir. Değişik endüstrilerden alıcı ortamlara boşaltılan atık sular, hem estetik hem de ekolojik açıdan önemli sorunlar doğurmaktadır (Gürses vd 2004).

Bu nedenle atıksuların, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ve bu özelliklerinin değişimi ekolojik açıdan incelenmektedir (Metcallf and Eddy 1991; Özbelge 1992; Haktanır ve Arcak 1998; Akın 2006).

Atıksular içinde bulundurduğu azot, fosfor gibi ağır metaller ile içerdiği radyoaktivite; sudaki canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemekte; ayrıca içerdiği serbest amonyak ve nitrit toksik etki yaparken, nitrat insan sağlığını da olumsuz yönde etkilemektedir (Temelli 2005; Akın 2006; Gönen 2006).

Ayrıca atıksularda ki kirletici parametreler, suyun kokusunu, tadını ve suyun estetik değerini etkiler. Renk ve bulanıklık suya ışık sızmasını ve buna bağlı olarak organizma gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir. İçerisindeki tuz (salinite) yoğunluğu, osmotik basıncı, oksijen miktarını ve iletkenliği değiştirerek balık türlerini ve yumurtlamayı olumsuz yönde etkilemektedir (Temelli 2005).

Endüstriyel atık sularının bünyesindeki organik kirleticiler fotolitik ve kimyasal olarak kararlı üretildiği için doğal çevrede yüksek oranda devamlılığı olan maddelerdir. Bu maddelerin doğal çevreye salıverilmesi ekotoksik zararlara yol açabilmekte ve uzun vadede besin zincirine girerek; insanları etkileyecek olan potansiyel bir biyokümülasyon tehlikesi oluşturabilmektedir. Özellikle kimya, besin, tekstil, deri, kağıt gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları, kentsel atıkların ve kanalizasyon suları, deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmeye başlamakta,

su kaynaklarından ve atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması problemi gittikçe önem kazanmaktadır (Özmetin 2007).

Yüzey aktif maddeler organik yapıdaki endüstriyel atıklardır. Kimya endüstrisinde; motor yağlarında, ilaç yapımında, deterjanlarda, cevher zenginleştirmeye yönelik olarak flotasyon ünitelerinde çok yaygın olarak kullanılan ürünler arasındadır. Ayrıca, yüzey aktif maddelerin elektronik baskı, manyetik kaydetme, biyoteknoloji, mikroelektronik gibi ileri teknoloji alanlarındaki uygulamaları da giderek artmaktadır (Rosen 1978). Yüzey aktif maddelerin kullanımının artması çevresel kirlilik üretmekte, atık su arıtım tesislerini bir dizi problemlerle karşı karşıya getirmektedir (Paxeus 1996).

1.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Atıksu arıtımında temel amaç, kentsel ve endüstriyel atık suların kirlilik düzeyleri kadar, kullanım alanları da dikkate alınarak, uluslararası standartlara uygun olacak düzeylere indirilmesidir (Akkaya 2005). Atıksu arıtımı; suların çeşitli kullanımlar sonucunda, atıksu haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve eriştikleri alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı olarak tanımlanabilir (Gönen 2006).

Genel olarak atıksu arıtımını, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür (Metcallf and Eddy 1991; Temelli 2005). Bu gruplar içerisinde atık giderimi için bilinen geleneksel yöntemler; çöktürme, sedimentasyon, flotasyon, pıhtılastırma, iyon değişimi, adsorpsiyon, ters-osmoz, fotokatalitik bozunma, UV/ozon, elektrokimyasal bozunma vb. gibi yöntemlerdir (Gupta 1992). Ayrıca atıksu arıtımında etken madde olarak bakteri ve protozoalar da yer alabilir (Akın 2006; Gönen 2006).

Çizelge 1.1. Atıksu arıtımında geleneksel yöntemler

GELENEKSEL YÖNTEMLER		
FİZİKSEL YÖNTEMLER	KİMYASAL YÖNTEMLER	BİYOLOJİK YÖNTEMLER
Eleme	Kimyasal çöktürme	Anaerob aktif çamur
Kum tutma	Adsorpsiyon	Aerob aktif çamur
Sedimentasyon	Elektrokimyasal arıtma	Havalandırmalı lagün
Flotasyon	Ozonlama	Damlatmalı filtreler
Filtrasyon	İleri yükseltgenme işlemi	Biyofilm
Akış hızı dengeleme	Koagülasyon	Havuz stabilizasyonu
Ters osmoz	Klordioksitle dezenfeksiyon	Azot ve fosfor giderimi
	Dezenfeksiyon	
	Membran filtrasyon	
	Klor ile dezenfeksiyon	

Atıksu arıtma yöntemleri birbirinden bağımsız olarak düşünülmemelidir. Hangi yöntem veya yöntemlerin kullanılacağı, işlemin hangi kademeye kadar sürdürüleceği, deşarj yapılacak su için konulmuş su kalitesi limitlerine bağlıdır. Atık suyun özelliklerine ve alıcı ortam deşarj standartlarına bağlı olarak hangi yöntemlerin uygulanacağına ve arıtmanın hangi kademede sonlandırılacağına karar verilir. Yani arıtma işleminin belli bir kademede durdurulması yeterli görülebilir veya işlem boyunca gerekli olmayan bazı kademeler aradan çıkarılabilir (Samsunlu 2006).

1.1.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel arıtım işlemlerinde, atık su içerisinde bulunan ve daha sonraki arıtma kademelerinde ki işlemleri engelleyecek ya da yavaşlatacak, donanımları bozacak nitelikteki kirleticilerden kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sulu ortamdan ayırmanın yanında, doğrudan çözünmüş organik ve inorganik türdeki kirleticileri uzaklaştırmaya yönelik yöntemleri kapsar. Birinci kademe artıma olarak da bilinen bazı

fiziksel arıtma yöntemleri, kaba kirleticileri sudan ayırarak daha sonraki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir; Eleme, parçalama, akış hızı dengeleme, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon, ters osmoz metodları kullanılır. Bunlardan **çökelme havuzları**, kimyasal arıtma ünitelerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Samsunlu 2006).

Bu işlemlerden **sedimentasyon,** katı partiküllerin dibe çöktürülerek berrak sıvı fazdan ayrılması esasına dayanır. Çöktürme işlemi aynı zamanda sıvı-katı ayrıştırma işlemidir. Arıtma tesisinden yavaş karıştırma ünitesinden çıkan suyun içindeki flokların sudan ayrılmasında uygulanır.

Flotasyon sudaki hafif batmayan ince veya kaba askıda katı maddelerin, askıda organik veya inorganik bileşiklerin ve yağ cinsi maddelerin, mikroskobik gaz kabarcıkları aracılığıyla yüzeye kadar getirilip, sıyırıcılarla yüzen tabakayı, alttaki su tabakasından ayırma işlemidir. Flotasyon, endüstrileri tarafından yüksek arıtma verimi, işletme kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle ön arıtmadan yoğun olarak kullanılmakla birlikte, endüstriyel değeri yüksek olan katı maddelerin geri kazanılarak tekrar üretimi, su geri kazanılması ve kullanılmayan çamur arıtmasına tekrar gönderilmesi amacıyla da kullanılmaktadır.

Ters osmoz çözünmüş inorganik ve organik maddelerin atık sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla, yüksek basınçla uygulanan bir ileri artıma yöntemidir.

1.1.2. Kimyasal yöntemler

Kimyasal arıtma işlemleri, fiziksel arıtma ile giderilmesi mümkün olmayan kirliliklerin giderilmesinde kullanılan bir işlemdir. Fiziksel yöntemlerle ya da tek başına kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde atık sulardaki bileşiklerin kimyasal yapısı değiştirilerek onları arıtılabilecek bir yapıya veya daha az zararlı türlere dönüştürmektedir. Kimyasal metotlar; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, klorlama, ozonlama, ileri yükseltgeme işlemi, koagülasyon vb. işlemlerdir. Kimyasal

arıtma, uygulamada tercih edilen bir yöntemdir. Çünkü hava emisyonu minimumdur, işçi gereksinimi azdır, işletmede çok fazla teknik bilgiye ihtiyaç duyulmaz ve tesis içi uygulamaları kolaydır.

1.1.2.a. Koagülasyon ve flokülasyon (Pıhtılaştırma ve Yumaklaştırma)

0,1-1 nm arasında boyutlara sahip olan kollaidler doğal bir stabilizasyon kuvvetlerine sahip olup, çöktürme havuzlarında çökmezler yani, fiziksel arıtma yöntemi ile giderilemezler. Koagülasyon ve flokülasyon, işlemi istenen berraklığı elde etmek üzere kimyasal madde ilavesiyle (koagülant) birbirini takiben uygulanan ve kimyasal çöktürmeyi gerçekleştiren işlemlerdir. Ham suyun içinde bulunan çökmeyen kolloidal maddeleri hızlı çöken floklara çevirmek için suya kimyasal madde katıp hızlı karıştırmayla kolloidal ve askıdaki katı maddelerin destabilize edilmesine ve destabilize edilmiş katı maddelerin birleşmesine koagülasyon denir. Destabilizasyon işlemi bütün kolloidal parçacıkları çevreleyen elektriksel çift tabakanın sıkıştırılması ile meydana gelir (Yılmaz 2007).

Koagülasyon-flokülasyon, su arıtımında bulanıklık giderilmesinde, endüstriyel atık su arıtımında; askıda madde, organik madde, metal iyonu giderilmesinde ve tekstil endüstrisinde atık suyun renklenmesine neden olan boyarmaddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır (Uygun 2003). Bunun yanında koagülasyonla renk giderilmesinde bazı dezavantajlar da söz konusudur (Şencan 2001; Uygun 2003).

Koagülantlar anorganik maddeler olmakla birlikte, kolay elde edilen polimerler (aktif silika, polielektrolitler gibi) hem koagülant olarak, hem de flokların çaplarını genişletip çökme hızını artırarak, koagülasyonu hızlandıran koagülant yardımcısı olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtımında en çok kullanılan koagülant alum olarak da adlandırılan alüminyum sülfattır ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$). Koagülasyonda homojen karışımı ve tanecik temasını sağlamak için hızlı karıştırma ile uygun pH'da atık suya ilave edilen koagülant, atık suyun bünyesindeki kollaidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelir. Flokülasyonda ise atık su daha yavaş karıştırılarak,

koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin birbiriyle maksimum teması sağlanır ve kolay çökebilecek floklar oluşturulur. Karıştırma hızı uygun ayarlandığı takdirde flokların uygun büyüklüğe ulaşması sağlanarak çöktürülür. Hızlı karıştırma uzun süre yapılırsa, oluşan floklar ayrılıp parçalanır.

1.1.2.b. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektrodiyaliz elektrokimyasal yolla yapılan su arıtım yöntemleridir. Elektrokoagülasyon kimyasal ilavesi gerektirmeyen mevcut yöntemlerden biridir ve geliştirilmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flokülasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayanmaktadır. Alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile metal hidroksitleri oluşmaktadır. Böylece biyolojik bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırıp, biyolojik arıtıma hazır hale getiren bir işlemdir. Birçok avantajından dolayı elektrokoagülasyon prosesi, farklı endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

Elektrooksidasyon, atık sudaki istenmeyen zararlı bileşenlerin, çeşitli indirgen veya yükseltgen reaktiflerle zararsız bileşiklere dönüştürülerek çöktürülmesi esasına dayalı olup, bazı organik maddelerin ve mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında ve renk, tat, koku gideriminde etkilidir.

Elektrodiyaliz, elektrotlar arasına uygun bir potansiyel uygulandığında, membranlarla ayrılmış bölgedeki iyonların yüklerine göre anoda ya da katoda göç ettiği bir membran ayırma prosesidir. Örneğin bu yöntem atık sudaki asit, siyanür gibi maddeleri geri kazanmak amacıyla ya da nikel kaplama banyolarında atık sularından nikelin ayrılmasında uygulanmaktadır.

1.1.2.c. Dezenfeksiyon

Arıtma tesisinin çıkış suyunun alıcı ortama verilmeden önce, suda bulunan patojenlerin

(bakteri ve virüsler) çeşitli yöntemlerle bertaraf edilmesi işlemidir. Bu işlemle tüm mikroorganizmalar yok edilemez.

1.1.2.d. Membran filtrasyonu ile arıtıma

Etkin ama pahalı bir diğer seçenek olan membran filtrasyonu da sık uygulanmamaktadır. Bu teknoloji ile %75'den daha fazla organik karbon giderimi elde etmek için molekül ağırlıkları 200-500 detan arası olan organikleri tutabilen özellikle membran içeren nanofiltrasyon cihazlarının kullanımı gerekmektedir. Çoğu uygulamada, membran bozulmasını önlemek amacıyla ön arıtma gerekli olmaktadır. Bu da maliyeti arttıran bir diğer unsur olarak ortaya çıkmaktadır.

Membran sistemlerinin hali hazırda atık sudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları vardır. Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodiyaliz sayılabilir (Balkaya 1998).

1.1.2.e. Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyon serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Başlıca kullanımlar arasında, organik bileşiklerin giderilmesi, dezenfeksiyon, renk giderilmesi, siyanür giderilmesi, sülfür giderilmesi, amonyak giderilmesi, demir ve mangan giderilmesi sayılabilir.

Organik maddelerin arıtılmasında, ozon, permanganat ve klor gibi oksitleyici kimyasal reaktifler kullanılan kimyasallardan bazılarıdır.

1.1.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtma işlemleri; doğal ve yapay ortamlarda, kendi ağırlığı ile çökemeyen ya kolloidal tanecikler ve çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle bu maddelerin parçalanarak kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşturularak atıksudan giderimi esasına dayanırlar.

Bu işlemler esnasında organik maddelerin bir kısmı enerjiye dönüştürülürken, diğer bir kısmı hücre için gerekli yeni maddelerin biyosentezinde kullanılır. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmamasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olarak gerçekleştirilen yöntemlerdir (Gönenç 1991; Volesky 2003; Gönen 2006).

1.2. Adsorpsiyon

Birçok endüstri atık suları dirençli ve konvansiyonel arıtma metodları ile giderilmesi mümkün olmayan organik maddeler içerir. Bu organik maddeler için oldukça uzun süreler bile biyolojik parçalanmanın gerçekleşmesinde yeterli olmamakta, bu sebeple biyolojik yöntemler dışında ki yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon endüstriyel atıksuların arıtılması ve renk gideriminde uygulanan etkili, ekonomik ve birçok uygulama alanı olan bir proses olup; bu konu üzerinde yaygın olarak çalışılmaktadır (Guisti *et al.* 1974; Doğan *et al.* 2000; Kahvecioğlu vd 2002; Tchobanoglous 2003).

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsobent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır (Gürses ve Bayrakçeken 1996).

Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon adsorban ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetleri van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşmeler türünden olup, fiziksel karakterlidir ve adsorpsiyon olayı tersinirdir. Bu sebeple adsorpsiyon nispeten zayıftır. Bu tip adsorpsiyona çekim kuvvetlerinden esinlenerek van der Waals adsorpsiyonu da denilmekte ve adsorpsiyon ısısı genellikle 40 kj'den daha düşük düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı derecesindedir (Levine 1988; Shah 1994; Gürses ve Bayrakçeken 1996).

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermiktir. Dolayısıyla adsorplanan miktar artan sıcaklıkla azalır. Fiziksel adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda önemli miktarda gözlenmez.

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Moleküller yüzeye tıpkı atomları bir arada tutan kovalentler kuvvetler gibi kuvvetlerle tutunurlar. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gereken enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli enerjiye yakın olup, 40 ile 800 kJ arasında değişir (Levine 1988; Shah 1994; Gürses ve Bayrakçeken 1996; Sözbilir 1997). Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır.

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasında ki belirgin farklılıklar aşağıdaki gibi özetlenebilr;

1. Kimyasal adsorpsiyon yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektirirken, fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı gerçekleşir.
2. Fiziksel adsorpsiyon non-spesifik, kimyasal adsorpsiyon ise spesifiktir. Kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşup, tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifiktir ve ancak kimyasal bir bağ oluşursa gerçekleşir.

3. Belirgin farlılıklardan birisi de adsorplanma şekli ve yoğunluğudur. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı iken fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyona uygundur.

4. Kimyasal adsorpsiyon genellikle desorpsiyon içermediği için dönüşümsüz bir proses olup, nadiren düşük sıcaklarda dönüşümlü olduğuna dair sonuçlara rastlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon ise dönüşümlü bir prosestir (Erhan 1995; Gürses ve Bayrakçeken 1996). Bu durum, arıtım proseslerinde yüzeye tutunan moleküllerin tekrar yüzeyden uzaklaşıp geri dönüşümü gibi önemli bir problemi ortaya çıkarmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasında ki diğer belirgin farklılıklar Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Tsezos and Volesky 1981)

Parametre	**Fiziksel Adsorpsiyon**	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Sıcaklık arttıkça azalır.	Sıcaklık arttıkça artar.
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Hızı aktifleşme enerjisi belirler.
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaks. ısıları mertebesinde
Önemi	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

İyonik Adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplanan maddenin iyonik

güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olanı tercihli olarak yüzeye tutunur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

Adsorpsiyon prosesi süresince, çözeltide ki kirletici adsorbent tarafından tutunarak çözeltiden uzaklaştırılır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu porların yüzeylerinin oluşturduğu geniş bir alana adsorbe olurken, pek azı partikülün dış yüzeyinde adsorbe olur. Kirleticinin çözelti fazından adsorbente transferi, adsorbent tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonu çözeltide ki konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar sürer ve dengeye ulaştığında transfer olayı durur.

Adsorpsiyon prosesinin kinetiği, adsorbatın çözeltiden, taneciklerin porlarına transfer hızını açıklar. Adsorpsiyon olayında proses boyunca üç farklı mekanizma işler.

1. Adsorbe olacak molekül ilk olarak ana çözeltiden adsorbentin yüzeyine taşınmalıdır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, molekülün adsorbenti çevreleyen çözücü filmini geçmesi gerekir ki bu olaya "film difüzyonu'' adı verilir.
2. Adsorbat molekülü, adsorbe olacağı porun iç yüzeyine taşınmalıdır. Bu proses ise "por difüzyonu" olarak adlandırılır.
3. Adsorbat molekülünün porların iç yüzeyine adsorbe olması adsorpsiyon hızının ve adsorbe olan miktarı etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden önemli olan bir kaçı; karıştırma hızı, adsorbentin karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat moleküllerinin boyutu, pH ve sıcaklıktır.

Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma miktarına bağlı olarak hem film hem de por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Karıştırma hızı nispeten düşük olursa, adsorbenti çevreleyen film tabakası kalın olacak ve bunun sonucunda da film difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Eğer yeterli karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı artacak ve por diflizyon hızı, hız sınırlayıcı basamak olacaktır.

Sulu çözeltinin pH'sındaki değişmeler, iyonik surfaktantların yüklü adsorbentlere adsorpsiyonunda önemli değişmelere sebep olur. Sulu çözeltinin pH'sı düştükçe, katı

yüzeyi genellikle daha fazla pozitif olur (çözeltiden protonların yüklü merkezlere adsorpsiyonundan dolayı). Buna bağlı olarak anyonik surfaktantların adsorpsiyonunda artma ve katyonik surfaktantların adsorpsiyonunda ise azalma meydana gelir. İyon değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma yarışıdır (Sawyer and McCarty 1978).

Sıcaklık artışında meydana gelen değişim, pH'nın sebep olduğu değişime göre nispi olarak daha küçük olmak kaydıyla, iyonik surfaktantların adsorpsiyon verim ve etkinliğinde bir azalmaya yol açabilir. Ancak, sıcaklıktaki bir artma genellikle hidrofilik grup olarak bir polioksietilen içeren noniyonik surfaktantların adsorpsiyonunda artma doğurabilir. Bu artış çözünen-çözücü etkileşmesinin azalmasına atfedilmektedir.

Adsorpsiyon büyük ölçüde **adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özelliğine** bağlıdır. Adsorbatın yapısı, adsorplanacak maddenin büyüklüğünü ve konumunu belirler. Genellikle moleküler büyüklük arttıkça adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre katı yüzeye daha fazla yakınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. Ayrıca iyi çözünebilen bileşikler çözücülerine karşı yüksek ilgi duyduklarından bu bileşiklerin adsorba olmaları, zor çözünen bileşiklerin adsorba olmalarından daha zordur. Buna rağmen az çözünebilen bileşiklerin zor adsorplanabildiği, iyi çözünebilen bileşiklerin kolayca adsorplanabildiği istisnalarda vardır. Adsorplanabilirlik ile çözünürlük arasında ki ilişkiyi bulmak için yapılan çalışmalarda pek ilerleme kaydedilememiştir.

Çözeltiden adsorpsiyon büyük ölçüde çözünen ve çözücünün türü ile çözeltinin derişimine bağlıdır. Çözeltilerin adsorpsiyonu sürekli bir yer değiştirme ile birlikte gerçekleştiği ve ayrıca çözücünün de adsorplanma durumu olduğu için karmaşıktır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsorplanıyorsa, çözeltinin geriye

kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatiftir. Çözeltide ve adsorplayıcının üzerinde iyonlar varsa bu durumda iyonik adsorpsiyon gerçekleşir (Dean 1956).

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin toplam yüzey alanına bağlıdır. Çoğu atık sular oldukça geniş bir aralıkta geniş molekül boyutlarına sahip bileşikler içerirler. Bu gibi durumlarda, moleküler perdeleme riski ortaya çıkar. Porları tıkayan geniş moleküller, küçük moleküllerin porlara girmesini engeller. Buna rağmen, hem porların hem de moleküllerin düzensiz şekilleri böylesi bir por tıkanmasını önleyebilir. Ayrıca, küçük moleküllerin daha yüksek olan mobiliteleri, onların büyük moleküllerden önce ve daha hızlı difüze olmalarına imkan sağlar.

Bununla birlikte adsorbat molekülünün iyonik veya nötür yapıda olması, düz ya da dallanmış zincir yapısında olması da adsorpsiyon verimini etkiler. Moleküler yapı; adsorbatın çözünürlüğünü, adsorpsiyon enerjisini, bir molekülün hangi kuvvetlerle adsorbent üzerinde tutulacağını belirler ve molekülün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler. Adsorbent yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarına neden olabilir (Pekin 1983).

Bunların dışında adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bu yüzden adsorpsiyon oldukça karmaşık bir prosestir ve optimum tesis dizaynının sağlanabilmesi için bu faktörlerin dikkatle analiz edilmesi gerekir. Bu faktörler aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmasını, etkinliğini ve verimini belirler (Yıldız 1998; Uğurlu 2002).

1.2.1. Adsorpsiyon mekanizmaları

Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltiden adsorbentlere adsorplanabileceği birçok mekanizma vardır. Bu mekanizmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

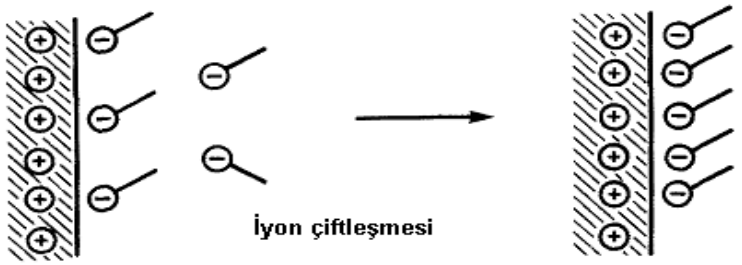
1.2.1.a. İyon değişimi

Adsorbent tarafından adsorplanmış zıt yüklü iyonların, benzer yüklü surfaktant iyonlarıyla yer değiştirmesi ile gerçekleşen bu adsorpsiyon mekanizması Şekil 1.1'de şematize edilmiştir.

Şekil 1.1. Surfaktantın iyon değişim mekanizmasıyla adsorpsiyonu

1.2.1.b. İyon çiftleşmesi

Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbentin yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere, çözeltiden surfaktant iyonlarının adsorbe olmasıdır. İyon çiftleşmesi, yüzey yükünde değişime ve hatta yükün işaret değiştirmesine yol açabilir. Bu durum Şekil 1.2'de şematize edilmiştir.



Şekil 1.2. Surfaktantın iyon çiftleşmesi mekanizmasıyla adsorpsiyonu

1.2.1.c. Hidrojen bağlanması

Adsorpsiyon adsorbent ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile gerçekleşir. Bu bağlanma Şekil 1.3'de şematize edilmiştir.

Şekil 1.3. Hidrojen bağı oluşumuyla adsorpsiyon

1.2.1.d. π elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon mekanizması, adsorbatın elektronca zengin aromatik bir grup, adsorbentin ise kuvvetlice pozitif merkezler içermesi durumunda meydana gelir (Rosen 1978).

1.2.1.e. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon

Adsorbent ve adsorbat arasında van der Waals dispersiyon kuvvetleri etkili olduğunda ortaya çıkan bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma ile adsorpsiyon genellikle adsorbatın molar kütlesinin artmasıyla artar ve sadece bağımsız mekanizma olarak değil, aynı zamanda diğer tüm mekanizma tiplerinde ön bir mekanizma olması önemlidir.

1.2.1.f. Hidrofobik bağlanma

Bu mekanizma adsorbat moleküllerinin sulu ortamdan kaçma eğiliminin olması ve bu

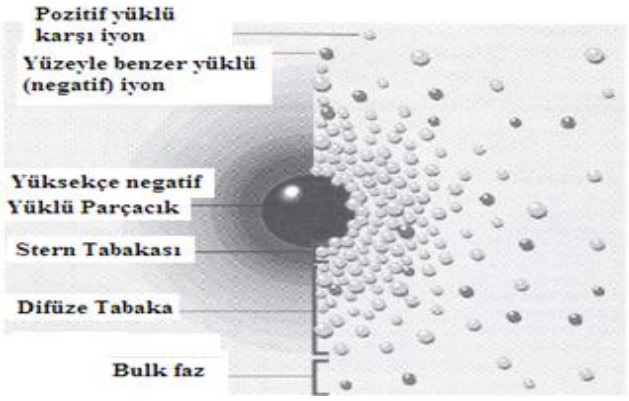
eğilimin adsorbatın yapısında bulunan hidrofobik grupların agrega olmak suretiyle, adsorbent üzerinde adsorplanmalarına yetecek kadar büyük olduğu zaman meydan gelir. Surfaktant moleküllerinin sıvı fazdan adsorbente veya mevcut halde katıya adsorbe olmuş diğer komşu surfaktant moleküllerine adsorpsiyonu da bu mekanizmayla gerçekleşebilir (Rosen 1978).

1.2.1.g. Kooperatif Adsorpsiyon

Yüzey aktif maddenin iyon değişimi mekanizmasıyla adsorpsiyonunda adsorplanacak iyonun kuyruk kısmıyla adsorplanmış iyonların kuyruk kısımlarının etkin bir şekilde etkileşimi kooperatif adsorpsiyonla tanımlanmaktadır.

1.2.2. Elektriksel çift tabaka ile ilgili modeller

Her zaman bir ara yüzeyde iki faz arasında elektriksel yüklerin eşit olmayan dağılımı söz konusudur. Bu eşit olmayan dağılım ara yüzeyin bir tarafında belli işarete sahip net bir yükün kazanılmasına, diğer tarafında ise ara yüzey boyunca belli bir potansiyelin doğmasına yol açan zıt işaretli net bir yükün kazanılmasına sebep olur. Elektriksel nötralliğin sağlanması gerektiğinden, ara yüzeyin bir tarafındaki net yük, diğer taraftaki zıt işaretli net yükle dengelenmek zorundadır (Gouy 1910). Ana problem, yüklü yüzeyi çevreleyen çözeltideki nötralize olan yüklerin ne şekilde dağıldığının belirlenmesidir. Çünkü bu dağılım, elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaşma mesafesiyle değişim oranını belirler (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Yüklü yüzeylerin etrafındaki iyonların dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi

1.2.2.a. Helmholtz modeli

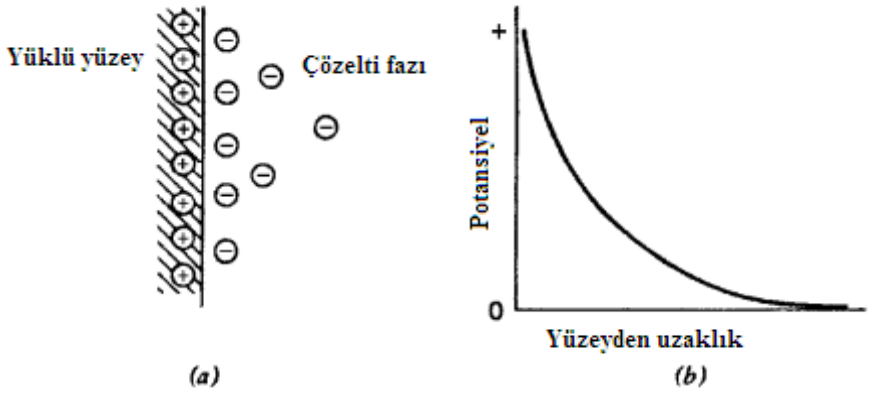
Helmholtz, karşı yüklerin tümünün yaklaşık bir moleküler yarıçaplık mesafede, yüklü yüzeye paralel olarak dizildiklerini düşünmüştür. Model, karşı iyonların difüze olmadığını kabul edip, difüzyona yol açan termal hareketliliği ihmal etmek gibi zayıf bir yöne sahiptir (Rosen 1978). (Şekil 1.5)

Şekil 1.5. Helmholtz modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili
a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı, b**)** Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi

1.2.2.b. Gouy-Chapman modeli

Bu model, karşı yüklü iyonların difüze dağılımını dikkate almış ve karşı iyon konsantrasyonunun ve potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaştıkça ilk önce hızlı bir

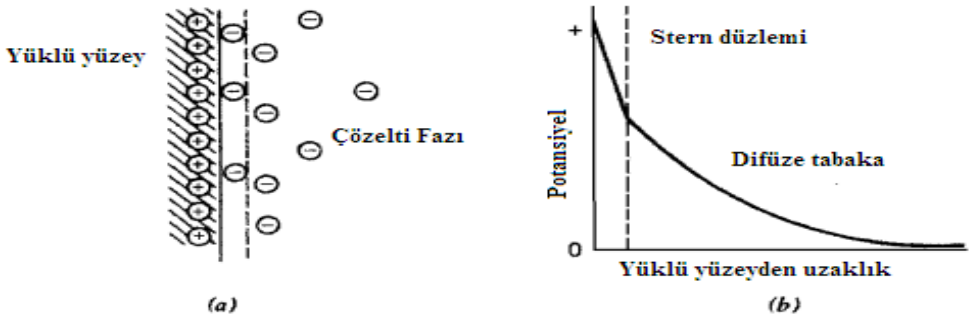
şekilde, daha sonra perdeleme etkisinden dolayı dereceli bir şekilde düştüğünü ileri sürmüştür. Model, düşük yük yoğunluklu düzlemsel yüklü yüzeyler veya yüzeye uzak olan mesafeler için uygun olup, yüksek yük yoğunluklu yüzeyler ve yüklü yüzeylere yakın mesafeler için elverişli değildir (Rosen 1978). Çünkü model, çözeltideki yüklerin iyonik yarıçaplarını ihmal edip, onları nokta yükler olarak kabul eder (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Gouy-Chapman modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili
a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı, b**)** Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi

1.2.2.c. Stern modeli

Bu model ikinci modelin kusurunu düzeltmek için, karşı iyonların kuvvetlice tutunduğu ya da sabit merkezler üzerindeki yüklü yüzeye yakın olarak Langmuir tipi bir adsorpsiyonla adsorplandığı tabakadan bahseder (Şekil 1.7). Stern modeline göre, elektriksel potansiyel çift tabakanın sabit kısmında hızlıca düşerken, difüze kısmında bu düşüş daha yavaştır (Rosen 1978).

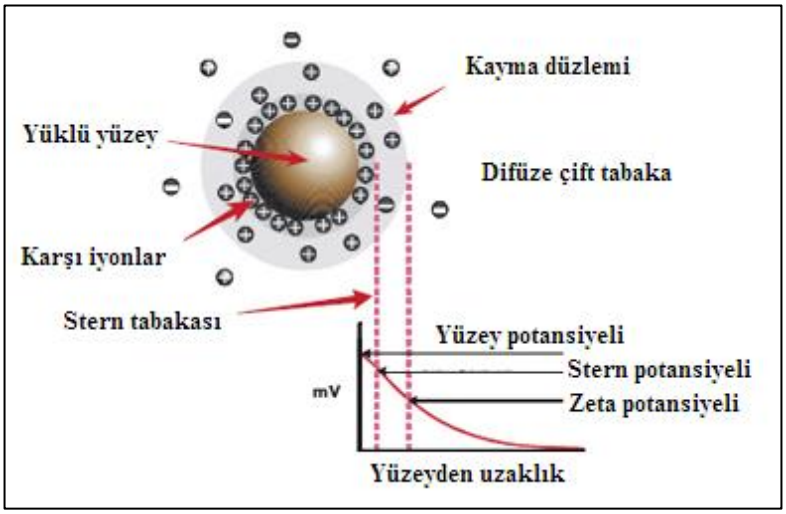


Şekil 1.7. Stern modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili
a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı, **b)** Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi

1.2.3. Zeta potansiyeli (Elektrokinetik potansiyel)

Elektriksel çift tabaka ile ilgili önemli bir kavram olan zeta potansiyeli, yüklü bir taneciğin elektrokinetik olaylar dikkate alınarak hesaplanmış potansiyelidir. Zeta potansiyeli, tanecik ve çözelti birbirine göre hareket ettikçe, tanecik ve onu çevreleyen çözelti arasında kayma (shear) düzlemindeki yüklü yüzeyin potansiyelidir. Zeta potansiyeli genellikle stern tabakasının çözelti tarafının hemen ötesindeki ölçülen potansiyel olarak düşünülmektedir (Şekil 1.8).

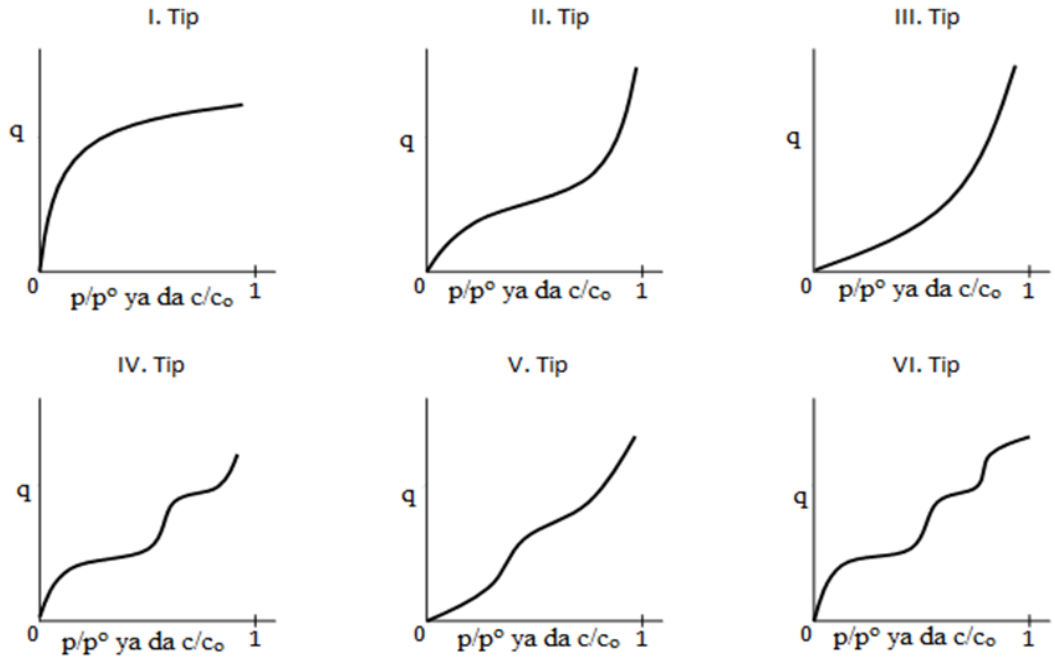
Zeta potansiyel stern tabakasının çözelti tarafından hemen ötesindeki potansiyel olarak tanımlansa da, aslında kayma düzlemi gerektiği kadar stern tabakasının hemen yakınında değil; difüze kısmın daha dış tarafında, tam olarak tanımlanmayan bir uzaklıktadır. Çünkü yüklü tanecikle bağlı su ya da çözelti hareket ettiğinde, taneciğe tutunmuş olan su ile birlikte hareket ederler. Bu yüzden zeta potansiyeli stern potansiyelinden daha küçüktür. Fakat ne kadar küçük olduğu tam olarak bilinmemektedir (Kelly and Spottiswood 1982).



Şekil 1.8. Sulu dispersiyondaki bir katı taneciğin iyonik türlerle etkileşiminin ve elektriksel potansiyellerin yüzeyden uzaklaşma mesafesiyle değişiminin şematik gösterimi

1.2.4. Adsorpsiyon izotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının basınç ya da konsantrasyonla değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, katı/gaz ya da katı/sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonu karakterize etmenin genel bir metodudur. Çözeltiden adsorpsiyon için adsorpsiyon izoterminden, sabit bir sıcaklıkta surfaktantın belli bir yüzey konsantrasyonunu üretmek için gerekli olan sıvı fazdaki denge surfaktant konsantrasyonu ve yüzey doygunluğunda adsorbent üzerinde ki surfaktant konsantrasyonu tayin edilebildiğinden; izoterm, adsorpsiyon "verim ve etkinliğinin" bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon izoterminin şekli adsorbat ve adsorbentin türü sıcaklık gibi faktörlere bağlı olup, Şekil 1.9'da verilen altı tip izoterm eğrisinden birine daha fazla benzer. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermlerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir (Sarıkaya 1993). İlk beş izoterm Brunauer, Deming ve Teller'in Adsorpsiyon izoterminin şekli adsorbat ve adsorbentin türü sıcaklık gibi faktörlere bağlı olup, Şekil 1.9'da verilen altı tip izoterm eğrisinden birine daha fazla benzer. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermlerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir (Sarıkaya 1993). İlk beş izoterm Brunauer, Deming ve Teller'in sınıflandırmasıdır (Gregg and Sing 1982).



Şekil 1.9. Altı izoterm tipi. q, adsorplanmış miktar; p, adsorbat denge basıncı; p^0, adsorbat doygunluk denge buhar basıncı; p/p^0, relatif basınç; c_0,çözelti başlangıç konsantrasyonu; c, çözelti denge konsantrasyonu

1.Tip izotermlere, adsorpsiyonun bir ya da birkaç moleküler tabaka ile sınırlı olduğu fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda rastlanır. Fiziksel adsorpsiyon halinde birci tip izotermlere mikroporoz (por çapı <2 nm) katılarla ulaşılır.

II. Tip izotermin büküm noktası genellikle ilk adsorplanmış tabakanın tamamlanması ile ortaya çıkar ve rölatif basıncın artması ile ikinci veya daha çok tabaka, doygunlukta adsorplanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir.

III. Tip izotermler, adsorpsiyon ısılarının adsorbatın sıvılaşma ısısından daha az olması ile karakterize edilir. Adsorplama gücü düşük olan katıların izotermi bu eğriye benzer.

IV. Tip izotermler, yaklaşık olarak 1,5-100 nm yarıçap aralığında ki porları içeren katılarda meydana gelir. Bu izoterm tipinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlediği (histerizis oluşumu) görülür.

V. Tip izotermler, adsorbent adsorbat etkileşme potansiyelinin küçük olmasının bir

sonucu olarak ortaya çıkar.

VI. Tip izoterm, mikroporlar yanında farklı boyutlarda mezopor (por çapı 2-50 nm arasında olan) gruplarını içeren katıların izotermine benzer. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanır (Sarıkaya 1993).

Bir diğer izoterm sınıflandırması Giles ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Hinz 2001). Giles ve arkadaşları tarafından adsorpsiyon izotermleri başlangıç eğimlerine ve eğriliklerine göre sınıflandırılmış, yüksek afinite (H) Langmuir (L) sabit bölüm (C) ve sigmoidal şekilli (S) izoterm sınıfları arasında ayrım yapmışlardır. Bu izoterm tipleri Şekil 1.10'da verilmiştir (Hinz 2001).

Düzlükleri büküm noktalarını ve maksimumları hesaba katmak için her bir sınıfı daha sonra alt gruplara ayırmışlardır. Bu fenomenolojik sınıflandırma saf gözleme dayanır fakat farklı izoterm şekillerine yol açan prosesleri ortaya koymaz. Genel olarak S tipi izotermler düşük konsantrasyonlarda konkav (iç bükey) şekildedirler. H ve L tipi izotermlerinin her ikisi de konveks (dış bükey) şekilli olmalarına rağmen H tipi izotermlerinin eğimi yüksek değerlere ulaşırken L tipi izotermlerin eğimi sabit kalır. Bu H izotermlerinin adsorpsiyon ilgilerinin azalan konsantrasyonla arttığını gösterir. C tipi izotermler sabit adsorpsiyon afinitesi ile tanımlanır. C eğrilerine karşı S'nin çizildiği eğriler de düz bir çizgi olarak ifade edilir. Alt gruplar yüksek konsantrasyonlarda ki adsorpsiyon davranışları ile belirlenir. Birinci alt grup düzlük göstermezken ikinci alt grup bir düzlükle karakterize edilir. Üçüncü alt grupta düzlükten konkav şekle değişimden dolayı bir büküm noktası vardır. Dördüncü alt grup izotermlerinin karakteristik iki düzlüğü vardır.

Tip 1 izotermleri sabit maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile karakterize edilip konveks şekillidirler ve Giless sınıflandırmasının L2 ve H2 izotermlerine eşdeğerdirler.

Tip 2 izotermleri L3 ve H3 izotermlerine benzer şekilde konveksten konkava geçerken bir büküm noktası verirler. Konkav izoterm tip 3 olarak sınıflandırılır. Ve Giless

sınıflandırmasının S1 izotermine karşılık gelir. İki düz bölge içeren L4 ve H4 izotermleri tip 4'e eşdeğerken; maksimum adsorbsiyonla konkav şekilli olan tip 5 izotermi S2 izotermi ile aynıdır. Son olarak tip 6 izotermleri multidüzlük içeren L ve H sınıflarına aittir.

Bu sınıflandırma poroz veya yoğun katı materyallerde ölçülen gazların fiziksel adsorpsiyonunu temel alır. Farklı şekillere ilave olarak aynı zamanda porlarda kapiler yoğunlaşmaya yol açan farklı histerisis lop türleri dikkate alınır.

L tipi izotermleri tanımlamak için matematiksel kriter düşük konsantrasyonlardaki sorpsiyon davranışına dayanır. Konsantrasyonun sıfıra yaklaştığı L izotermlerinin eğimi sabit olmalıdır.

$$lim_{c\to 0}\, K_d = lim_{c\to 0}\, \frac{ds}{dc} = \infty \qquad (1.1)$$

Langmuir, iki aktif merkezli Langmuir, Toth ve Redlich-Peterson izoterm denklemlerini L tipi veri ile tanımlanabilir.

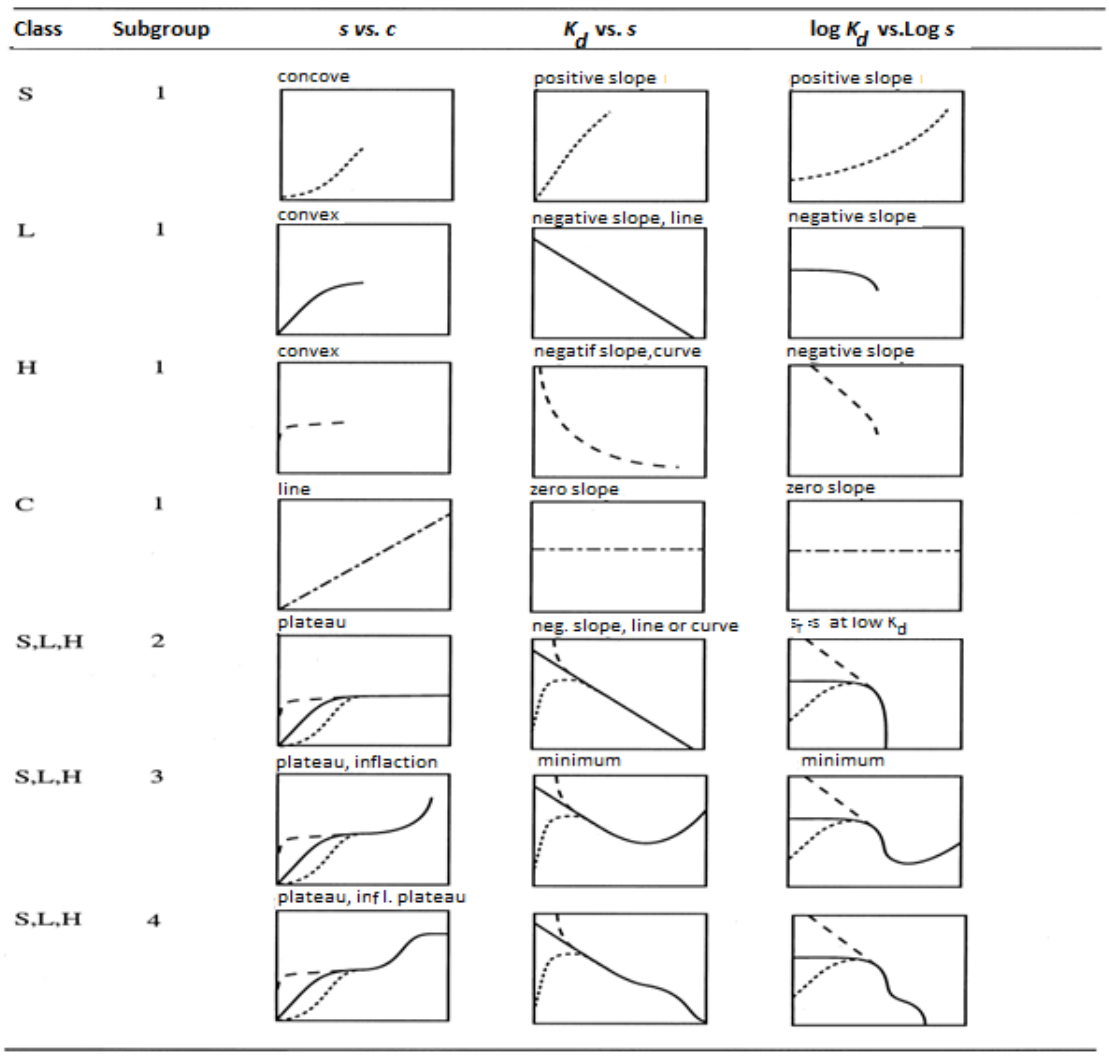
H sınıfı izoterm: Giles ve arkadaşları düşük konsantrasyonlardaki davranışlarına göre yüksek afinite adsorpsiyon izotermlerini karakterize etmişlerdir. Matematiksel olarak konsantrasyon sıfıra yaklaşırken eğim denklem (1.1) ile tanımlanır.

$$lim_{c\to 0}\, K_d = lim_{c\to 0}\, \frac{ds}{dc} = \infty \qquad (1.1)$$

Konsantrasyonu sıfıra ulaştığında afinitenin sonsuza ulaşması termodinamik açıdan anlamlı değildir. H sınıfı izoterm eşitlikleri nadiren tanımlama amaçlı olarak kullanılabilir. Bu izoterm eşitliğinin genel örnekleri Freundlich, genel Langmuir-Freundlich ve genel Freundlich eşitlikleridir. Bunların tümü sürekli aktif merkez afinite dağılımlarından türetilebilen güç fonksiyonlarını içerir.

S sınıfı izoterm: S tipi izotermlerin iki nedeni vardır. Birincisi yüzeyde adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlerinin S şeklinde bir izotermin ortaya çıkmasına yol açan kooperatif adsorpsiyona sebep olmasıdır (Giless *et al.*1974). İkincisi bir adsorbat molekülünün adsorpsiyonu, çözelti içerisindeki bir ligantla kompleksleşme gibi yarışan başka bir reaksiyon tarafından inhibe edilebilir.

C tipi izoterm geniş bir konsantrasyon aralığı için denge sabitinin sabit olduğu anlamına gelen değişmeyen bir afinite sergiler. Birçok katı-sıvı sistemlerinin konsantrasyon davranışları bu yolla izlenir.



Şekil 1.10. Giles'e göre adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması (Giles *et al.* 1974).

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermlerini değerlendirebilmek için türetilmiş çok sayıda denklem vardır (Karaca *et al.* 2010).

Bu adsorbsiyon izoterm modellerinden, en çok kullanılanları aşağıda verilmiştir.

Langmuir izoterm modeli,
Freundlich izoterm modeli,
Brunauer - Emmett - Teller (BET) izoterm modeli,
Temkin izoterm modeli,
Redlich-Peterson izoterm modeli,
Henderson izoterm modeli,
Smith izoterm modeli,
Halsey izoterm modeli,
Harkins-Jura (HJ) modeli,
Sips izoterm modeli.

İzoterm modellerinden daha az kullanılanlar ise şunlardır:

De Boer Lippens modeli,
Dubinin-Radushkevich-Kagener modeli,
Hill modeli,
Kiselev modeli,
Polonyi modeli.

1.2.4.a. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Powler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir.

Langmuir adsorpsiyonu kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak amacıyla geliştirilmiştir (Noll *et al.* 1991). Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu yani aktivasyon enerjisinin sabit olduğunu kabul eder. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Langmuir 1916; Kobya 2004; Allen *et al.* 2004; Ho *et al.* 2005; Jumasiah *et al.* 2005).

Bu varsayımlara göre yapılan teorik model Eşitlik 1.2'de görülmektedir:

$$q = (abC)/(1 + bC) \tag{1.2}$$

Bu ifade lineerleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir(Eşitlik 1.3).

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} C \tag{1.3}$$

Burada;

C: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),
q: Birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g),
K: İlgili sabit (L/mol),
q_m: Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) dir.

Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. C/q_e.'nin C_e'ye karşı grafiği, eğimi $1/q_mK$ ve kayması $1/q_m$ olan düz bir doğru verecektir (Allen 1989).

C'ye karşı C/q'nun çizilmesiyle elde edilen grafiğin y eksenini kestiği nokta 1/Kqm'yi,

doğrunun eğimi ise $1/q_m$'yi verir. K ve q_m'nin büyüklüğü yüksek adsorbsiyon kapasitesine işaret eder (Aksu 1988; Sağ 1993; Sağ ve Aktay 2000).

1.2.4.b. Freundlich izoterm modeli

Freundlich eşitliği birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich H. tarafından 1907'de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır (Aksoy 2008).

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder. Teorik olarak bu ifade ile sonsuz miktarda adsorbsiyona ulaşılabilir ve Freundlich izoterm modeli Eşitlik 1.4 ile tanımlanır:

Freundlich izotermi denklemine göre adsorpsiyon miktarı, adsorbat konsantrasyonunun ve basıncın artmasıyla artmaktadır. Deneysel çalışmalar Freundlich izoterminin van der Waals adsorpsiyonunu açıkladığını göstermektedir (Noll *et al.* 1991).

$$q = K_F C^{1/n} \tag{1.4}$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritmasını alıp doğrusal hale getirirsek;

$$lnq = lnk + nlnC \tag{1.5}$$

C: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),
q: Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),
k: Adsorpsiyon kapasitesi,
n: Adsorpsiyon şiddeti

lnC'ye karşı lnq_e grafiğinin y eksenini kesim noktası lnk'yı, doğrunun eğimi ise n'i verir.

Freundlich modeli C_e'nin artmasıyla q_e'nin de arttığını gösterir. Gerçekte q_e sadece adsorbent doygunluğa ulaşıncaya kadar artar. Doygunluğa ulaşıldığında q_e, C_e artsa da sabit kalır. Bu yüzden, Freundlich dengesi yüksek Ce değerlerinde uygulanamaz (Nakipoğlu 2005). k ve n sabitleri adsorbat ve adsorbente bağlıdır. Genel olarak, atık suyun kompleksliği arttıkça k ve n azalır. Yüksek k ve n değerleri, yoğun konsantrasyon içeren solüsyon testlerinde fazla adsorpsiyon olduğunu gösterirken, konsantrasyon düşük olduğunda, düşük k ve n adsorpsiyonun az olduğunu gösterir. Düşük n değeri (eğim dik) yoğun çözünmüş madde konsantrasyonunda yüksek adsorpsiyonu, seyreltilmiş konsantrasyonlarda ise düşük adsorpsiyonu gösterir (Chiou and Li 2002; Nakipoğlu 2005).

1.2.4.c. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

BET adsorpsiyon izotermi Brunauer, Emmet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET izotermi, adsorbatın, yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Çok tabakalı adsorblamanın açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. BET modeli, diğer bir tabakanın adsorblamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini, ayrıca her bir tabakada eşit adsorblamanın olduğunu kabul eder (Sawyer 1978). BET İzotermi doğrusal hale getirilerek şu şekilde verilebilir:

$$\frac{C}{q(1-C)} = \frac{1}{q_m k} + \frac{k-1}{q_m k} \qquad (1.6)$$

Burada;

C = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
q = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k = Enerji ile ilgili sabit (L/mg).
q_m= Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi

Burada, C'ye karşılık C /q (1-C) grafiği çizilirse, grafiğin eğimi (k-1)/kq_m ve kesim noktası da 1/kq_m olur. Bu iki denklemin ortak çözümünden k ve q_m bulunabilir.

1.2.4.d. Temkin izoterm modeli

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir (Temkin 1940; Aksoy 2008). Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısını dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır (Aksoy 2008). Temkin izotermini ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q = \left(\frac{R_T}{bT}\right) lna_T + \left(\frac{R_T}{bT}\right) lnC \tag{1.7}$$

Bu eşitlikte; $(R_T)/b_T = K_T$ şeklinde tanımlanırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$q = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C) \tag{1.8}$$

R: gaz sabiti (J/mol K),
T: sıcaklık (K)
a_T: Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (L/g),
b_T: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit.

Deneysel adsorpsiyon verileri eşitlik 1.8'e göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q, ln(C)'ye karsı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

1.2.4.e. Henderson izoterm modeli

Henderson (1952) tarafından geliştirilmiş olup, su aktivitesi ile adsorplanan su arasındaki ilişkiyi veren ve sıklıkla kullanılan deneysel bir eşitliktir. Eşitliğin türetilmesinde adsorpsiyon esas alınmış ve adsorbe olan moleküllerin miktarının adsorpsiyon yüzeyinin bir fonksiyonu olduğunu gösteren termodinamik eşitlik kullanılmıştır (Oymael 2000).

$$ln[-ln(1-C)] = lnk + nlnq \quad (1.9)$$

1.3. Kil Minerali

Taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 4μ veya daha küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türüdür. Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de killer oluşur. Bu nedenle saf kil bulmak oldukça zordur. Yapısı itibarıyla kilin su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri $mAl_2O_3.nSiO_2.nH_2O$ şeklinde yazılabilir.

Kil mineralleri, sedimanter kayaların ve çökellerin ana bileşenidir. Kimyasal analizlerde killer silika, alumina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Bazı killer kil minerali olmayan kuvars kalsit, feldispat, prit, dolomit, opal, kalker, kristobalit gibi mineralleri ve amorf maddeleri de içerirler.

Çok eski çağlardan beri killer; Tarım, Seramik, İnşaat, İnterkalasyon, Quasi-iki-boyutlu manyetizma, Yapısal faz geçişleri, Fractal özellikler, Karışık- kristal davranışı ve daha pek çok alandaki öneminden dolayı inceleme konusu olmuştur. Kil mineralleri kullanım alanları olarak çok geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahiptir.(Özellikle inşaat-çevre-ziraat mühendisliklerinde) Killer düşük geçirgenlik özellikleriyle, su ve sıvı atıkların hareketine karşı non-geçirgen malzeme olarak kullanılır.

Killerin karakterizasyonunda dikkate alınan başlıca özellikler;

- Kil minerallerinin miktarı ve türü
- Spesifik yüzey alanı
- Tabakaların üst üste diziliş düzeni
- Tetrahedron ve oktahedronlarlardaki iyonların türü
- Fiziksel özellikleri

şeklinde sıralanabilir.

1.3.1. Kil minarelinin özellikleri

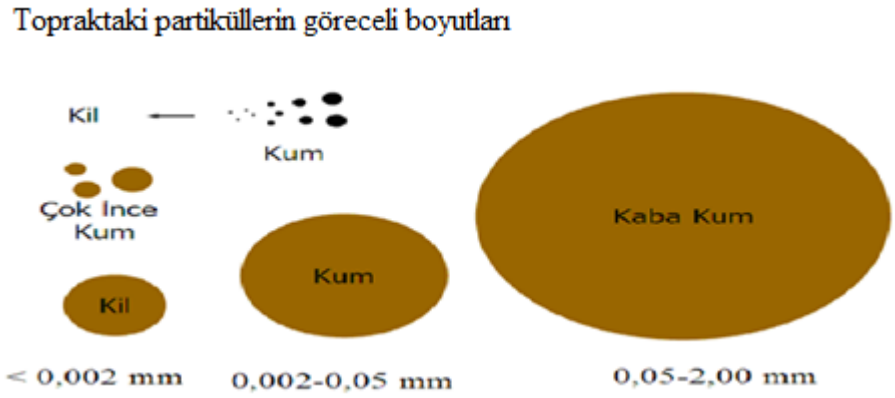
1. Plastisite: Ezilmiş kile uygun miktarda su karıştırıldığı zaman, kilin işlenebilme ve şekillendirme özelliği kolaylaşır. Böylece kil kolayca şekil alır.

2. Kohezyon: Bu özellik kil hamuruna, kuruduğu zaman kendisine verilmiş olan şekli muhafaza etme kabiliyeti sağlar.

3. Renk: Killer metal oksitlerle karışık bir şekilde bulunduklarından doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Ayrıca organik maddeler de ihtiva eder. Kilin saf olması halinde rengi beyaz olur ve hidrate Alümin Silikat (kaolin) adını alır. Bunun ötesinde killerin renkleri sarı, pembe, kırmızımsı, mavimsi gri, yeşil ve siyahımsı olabilir. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yabancı maddeler verir. Dolayısıyla kilin rengi, içinde

bulunan maddeler hakkında fikir verir

4. Büzüşme (Rötre): Kil su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya terk edilirse, şekillendirme sırasında verilmiş olan ölçüleri küçülür. Diğer bir değişle kil hamurunun kuruma sırasında hacmi küçülür. Bu olaya kilin rötre yapması denir. Rötre, kilin kuruması sırasında olduğu gibi pişmesi sırasında da devam eder.



Şekil 1.11. Kil mineralinin topraktaki partiküllerin göreceli boyutları

1.3.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması

I. Amorf: Allofan grubu

II. Kristalin

A. İki tabakalı tip (tabaka yapıları silisyum tetrahedral ve alüminyum oktahedral tabakalarından oluşur.)

1.Eş boyutlu kaolin grubu (Kaolin, nakrit, vs.)
2. Uzayan halloysit grubu

B. Üç tabakalı tipler (iki silisyum tetrahedral tabakasıyla bir merkezi yapıları

dioktahedral veya trioktahedral tabakalarından ibarettir.)

I. Genişleyen kafes yapılı olanlar,

A. Eş boyutlu olanlar: Montmorillonit grubu (Montmorillonit, sasonit, vs.) Vermikülit
B. Uzamış olanlar: Montmorillonit grubu (Nontronit, Saponit, Hektorit)

II. Genişlemeyen kafes yapılı olanlar: İllit grubu

C. Düzenli karışık-tabakalı tipler: (farklı tipteki tabakaların düzenli olarak yığılmasıyla oluşur.) klorit grubu
D. Zincir yapılı tipler: Attapulgit, Sepiyolit, Paligorskit.

Kil mineralleri çok küçük olmalarına rağmen kristal bir yapı gösterir. Kristal özelliklerine göre genel olarak dört grup kil minerali bulunur.

- Kaolinit grubu
- Smektit grubu,
- İllit grubu,
- Klorit grubu

Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapıdan oluşur. Bunlardan biri oktahedral yapıda diğeri tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir yada magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı birimine gibsit adı verilir.

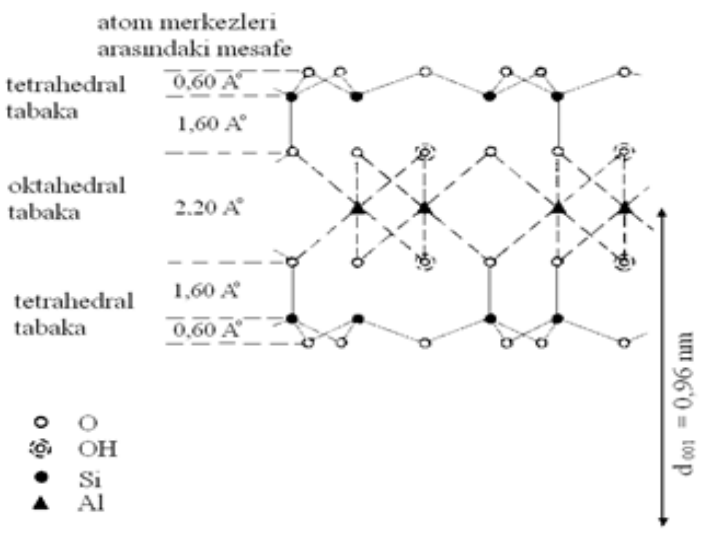
Silikat kil mineralleri, Oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşur. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların temel yapıtaşları; silisyum tetrahedral ve aliminyum oktahedraldir. Si^{+4} katyonu, oksijenle tatrahedral bir koordinasyon ve düzgün dörtyüzlü oluşturur. Buna karşılık Al^{+3} ise genellikle sekizyüzlü ya da oktahedral koordinasyon içerisinde yer alır. Silikatların genel kimyasal yapı ve özellikleri Çizelge 1.3'de, genel

yapısı ise Şekil 1.12'de verilmiştir

Çizelge 1.3. Yaygın olarak kullanılan 2:1 tabaka yapılı silikatlerin kimyasal yapıları ve bazı karakteristik parametreleri (Ray and Okamoto 2003).

2:1 Tabaka yapılı silikatler	**Kimyasal formül**	**CEC (meq/100g)**	**Tabaka genişliği (nm)**
Montmorillonit	$M_x(Al_{4x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 -150
Hektorit	$M_x(Mg_{6x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 - 300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50 - 60

*M: tek değerlikli katyon, x: izomorfik sübstitüsyonun derecesi (0,5-1,3 arasında)



Şekil 1.12. 2:1 tabaka yapılı silikatlerin genel yapısı (Utracki 2004).

Organokillerin üretiminde en çok kullanılan dolgu maddeleri 2:1 tabaka yapısına sahip olup (Zanetti *et al.* 2000) bunlardan montmorillonit, bentonit, hektorit ve saponit yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Alexandre and Dubois 2000).

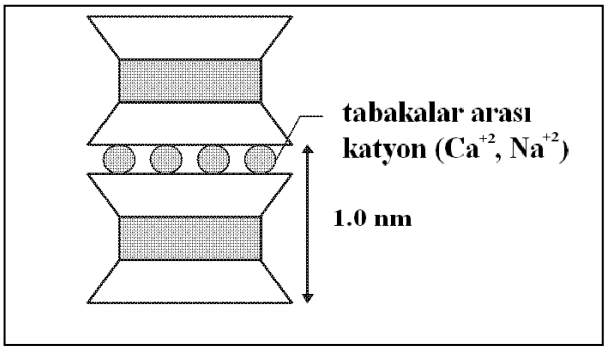
Montmorillonit (MMT), Fransa'da Montmorillonit yakınlarında bulunan kile verilen isimdir ve 1896 yılında Knight tarafından tanımlanmıştır (Utracki 2004).

Montmorillonit; smektit, sodyum montmorillonit, sodyum bentonit, magnezyum montmorillonit (saponit ve armargosit), potasyum montmorillonit (metabentonit) ve lityum montmorillonit (hektorit) gibi farklı isimlerle karşımıza çıkmaktadır. Montmorillonitin kimyasal bileşimi $[Al_{l.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33}\ )]Si_40_{l0}(OH)_2$ şeklinde olup kimyasal analiz sonucu elde edilen bileşimi Çizelge 1.4'de verilmiştir (Utracki 2004).

Çizelge 1.4. Montmorillonit'in kimyasal analiz sonucu

Bileşen	Bulunma yüzdesi (%)
SiO_2	51,14
Al_2O_3	19,76
Fe_2O_3	00,83
ZnO	00,10
MgO	03,22
CaO	01,62
K_2O	00,11
Na_2O	00,42
H_2O	22,80

Silikat içeriğine göre MMT'nin rengi kiremit kırmızısından soluk sarıya ya da mavi-yeşil bir renge dönüşebilir. Spesifik yüzey alanı 750-800 m^2/g (teorik değeri 834 m^2/g) arasında değişmektedir (Utracki 2004). MMT'nin uygulama alanları Çizelge 1.5'de, şematik olarak gösterimi Şekil 1.13'de verilmiştir.

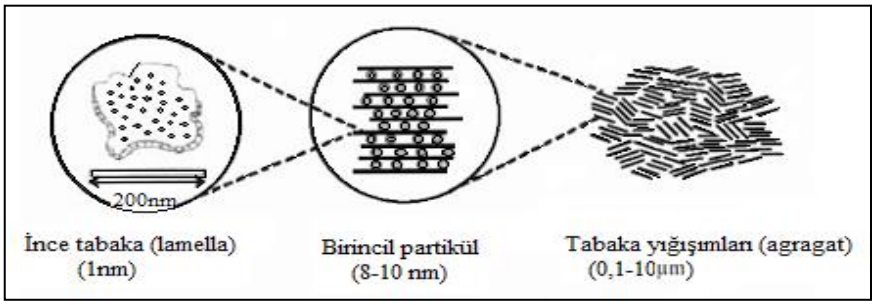


Şekil 1.13. Montmorillonit yapısının şematik gösterimi (Mitchell 1976).

Çizelge 1.5. Montmorillonitin bazı fiziksel özellikleri ve uygulama alanları (Grimshaw 1980; Üner 2007).

Fiziksel Sabitler		Uygulamalar
Molekül ağırlığı	540,46g/mol	• Suyun toprağa doğru akışını yavaşlatır
Yoğunluk	Monoklinik;1,47;0,442; 0,149	• Sıvılarda saflaştırma (şarap, meyve suyu vb)
Moh sertliği (20°C)	1,5 – 2,0	• Kağıt, silgi için dolgu malzemesi
Görünüm	Beyaz, sarı, kahverengi,	• Suya viskozite kazandırmak için toprağın delinmesi
Karakteristik	Suda hacim 30 kata kadar ulaşabilir	• Pestisit ve herbisitler için taban oluşturur
Tanı göstergesi	Yumuşak ve sabunumsu bir his verir	• Kümes hayvanları için gıda katkısı
DSC endotermik uç noktası	140; 700; 875°C	• Yağların kalınlaşması için dökme kumların bağlanması
DSC ekzotermik uç noktası	920°C	• Kozmetik ve ilaçlar için taban oluşturma
Yarılma	Tek yönde mükemmel katmanlı	• Amonyum, proteinler, boya ve diğer polar, aromatik veya iyonik bileşiklerin adsorpsiyonu
Suda birçok mineralden fazla şişer	en fazla Na-MMT	

Montmorillonit tabakalarının şişebilme özelliği nedeniyle, uygun hazırlama koşullarında, kil aggregatlarının başka bir faz içerisinde tek tabaka halinde dağılması ya da deagregasyona uğraması mümkündür (Söylemez 2007). MMT'nin mikroyapısı aşağıda Şekil 1.14'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.14. Montmorillonitin Mikro yapısı (Söylemez 2007).

1.3.3. Tabakalı silikatlerin organik modifikasyonu (Organokiller)

Kil mineralleriyle organik bileşikler arasındaki etkileşim üzerine yapılan çalışmalar 20.yüzyılın başlarından itibaren başlamış ve artan sayıda ve konu başlıkları altında devam etmiştir. 1913'te X-ray difraksiyonunun girişinden sonra 1920'de kil minerallerinin ara tabaka boşluklarına organik moleküllerin interkalasyonu üzerine çalışma başlamıştır. Bu konuda yapılan ilk çalışma nikotinle etkileşimler üzerine yapılan çalışma olmuştur (Yariv and Cross 2002). Ancak adsorbe edilmiş organik materyaller ile kil minerallerinin özellikleri, milattan yaklaşık 7.000 yıl önce insanoğlu tarafından kilin kullanılmaya başlanmasından itibaren bilinmektedir (De Paiva *et al.* 2008). Killer, nanokompozit materyallerden kişisel bakım ürünlerine kadar çok sayıda teknik uygulamada kullanılabilme potansiyellerinden dolayı her zaman dikkate değer ölçüde ilgi çekmişlerdir. Killerdeki iyon değiştirme yeteneği alkil amonyum veya alkil fosfonyum gibi katyonik surfaktantların ara tabaka boşluklarına interkalasyonunu sağlayarak yüzeylerini modifiye etme imkanı sağlar. Yüzey enerjileri düşen modifiye killer veya organokiller organofilik özellik gösterirler ve organik likitlerle veya polimerlerle uyumludurlar. Bundan dolayı alkil amonyumla modifiye tabakalı silikatlar (organokiller) geniş ölçüde çalışılmıştır ve çok çeşitli nanokompozit materyallerin üretiminde kullanılmaktadır. Killerin yüzey modifikasyonunun asıl hedefi materyal bilimidir, çünkü polimer nanokompozitleri geliştirmek için organokiller temeldir. Bundan başka organokiller; toprak, su ve havadaki organik kirleticiler için adsorbent olarak, boyalarda, kozmetikte, dayanıklı cilalarda, tiksotropik akışkanlar olarak, kil esaslı nanokompozitlerde, mezopor materyalleri hazırlamak için öncü olarak, akışkanlığı kontrol eden reaktifler olarak, plastikler için güçlendirici dolgu maddeleri olarak, mürekkepler, cilalar, kromatografide, hidrofilik polimerlerin yağ ve katalizör içerisinde dispersiyonu gibi pekçok alanda kullanılmaktadır.

Gieseking (1939), metilen mavisi ile tabakalar arası katyonların çok etkili bir şekilde yer değiştirebileceğini bulmuştur. Bu sonuçlar kil mineralinde katyon değişim mekanizması ile NH_3R^+, $NH_2R_2^+$, NR_4^+ türü amonyum iyonlarının kullanımının mümkün olacağını düşündürmüştür. Montmorillonit, beidelit ve nontronit tipi kil

mineralleri, çeşitli aminlerin hidroklorür veya hidroiyodür çözeltileriyle muamele edilmiştir. Organik iyonları adsorplayan kil minerallerinin bazal boşluklarının, kalsiyum veya hidrojen gibi daha küçük katyonlarla doyurulmuş kil minerallerinin bazal boşluklarından daha büyük olduğu bulunmuştur (De Paiva *et al.* 2008).

MacEwan (1944), kil mineralinin tabakalar arası boşluğunda gliserolün interkalasyonuna dayanan bir çalışma yapılmıştır. Montmorillonitin giserol ile muamele edilmesinden 1,77 nm'lik çok keskin ve şiddetli bir bazal genişleme elde edilmiş ve bu metot kimlik belirlemeler için çok uygun bir metot olmuştur. Bradley (1945), montmorillonit ve alifatik organik sıvılar gibi, poliaminler, glikol, poliglikol ve poliglikol eter arasındaki moleküler ilişkiyi çalışmıştır (De Paiva *et al.* 2008).

Jordan (1949), kili hidrofilikten hidrofobikliğe dönüştürmeyi ve organokillerin şişmesini etkileyen bazı faktörleri incelemiştir. Organofilik bentonitler çeşitli alifatik amonyum tuzlarıyla hazırlanmıştır. Organokillerin şişmesi organik sıvılarda ve sıvı karışımlarda çalışılmıştır. Çözünme derecesinin en az üç faktöre bağlı olduğu sonucunu çıkarılmıştır. Bunlar, organik madde ile kil partikül yüzeyinin kaplanması, organik katyonlarla kil mineralinin katyon değişim kapasitesinin doyma derecesi ve organik sıvının doğası şeklinde sıralanabilmektedir (De Paiva *et al.* 2008). Ayrıca farklı organik sıvılarda ve sıvı karışımlarında organokillerin jel oluşumunu araştırmıştır. Smektitlerde organik türlerin interkalasyonu tek bir mikro yapı ile çevrelenmiş inorganik/organik düzenlenmeye bir örnektir.

Hauser (1950) tarafından organik sıvılarda şişen ve jel formunda dispers olan organokilleri elde etmek için prosedür tanımlanmıştır. Lagaly (1984) kil mineralleri ve organik bileşikler arasındaki etkileşmeleri yoğun bir şekilde araştırılmıştır (De Paiva *et al.* 2008).

Kil mineralleri arasında smektitler, özellikle montmorillonit yüksek katyon değişim kapasitesi, şişme davranışı, adsorpsiyon özellikleri ve geniş spesifik yüzey alanı gibi üstün özelliklere sahip oluşundan dolayı organokilleri hazırlamak için büyük ölçüde

kullanılır. Montmorillonit dışında hektoritler, sentetik florohektoritler, sepiyolit ve sentetik mikalar da bu amaçla kullanılabilirler.

1.3.4. Organokillerin sentezi

Organokillerin sentezi organik bileşiklerle kil minerallerinin reaksiyon mekanizmasına dayanmaktadır. Organokiller genellikle katyon değişim reaksiyonu ve katı hal reaksiyonu ile hazırlanmaktadır.

1.3.4.a. Katı hal reaksiyonu

Organik moleküller çözücü kullanmaksızın katı hal reaksiyonu ile kurutulmuş kil minerallerinde interkale olabilmektedir. Bu yöntemde çözücü kullanılmaması çevre açısından büyük önem taşımaktadır ve sanayide de tercih sebebidir. Kil mineralleri ve amonyum katyonlarının katı hal reaksiyonu ilk olarak Ogawa *et al.* (1990) tarafından çalışılmıştır. Breakwell *et al.* (1995), kil ve kuarterner alkilamonyum tuzunun reaksiyonunu içeren katı hal metodunu yüksek parçalamalı mikserde ve 60^{o}C'de hazırlamıştır. X-ray fotoelektron spektroskopisi kullanılarak kuarterner alkil amonyumların kil tabakalarına %68 ve %78 oranında adsorplandığı tespit edilmiştir.

1.3.4.b. Katyon değişim reaksiyonu

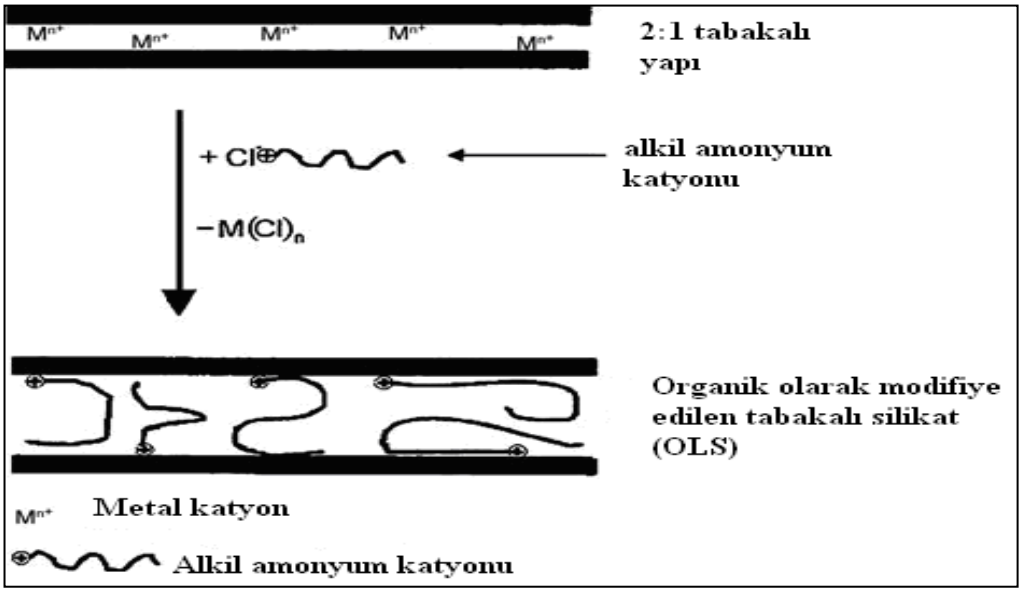
Katyon değişim reaksiyonu yaklaşık 50 yıldır kullanılmaktadır. Bu metot sulu çözeltide kuarterner alkilamonyum katyonları ile kil minerallerinin tabakalar arası katyonlarının yer değiştirmesinden ibarettir (De Paiva *et al.* 2008).

Saf tabakalı silikatler genellikle hidrate Na^{+} veya K^{+} iyonlarını içermektedir. Bu durumda saf tabakalı silikatler poli(etilen oksit) (PEO) (Aranda and Hitzky 1992) veya poli(vinil alkol) (PVA) (Ray and Okamoto 2003) gibi hidrofilik polimerlerle karışabilmektedir. Diğer apolar polimer matrikslerle tabakalı silikatleri karıştırabilmek

için hidrofilik olan silikat yüzeyi organofilik yüzeye dönüştürülmelidir. Bu genellikle birincil, ikincil, üçüncül veya kurterner alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarını içeren surfaktantlarla ve katyon değişim reaksiyonuyla yapılmaktadır. Surfaktantlarla tabakalı silikatlerin modifikasyonu polimerle uyumluluğu ve bunun sonucunda polimer matrikste partiküllerin iyi dispers olmasını sağlamaktadır (Tushar and Faiza 2006).

Organokillerde alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları inorganik silikatın yüzey enerjisini düşürüp polimer matriksin ıslatma karakteristiğini geliştirip tabakalar arası geniş bir boşluk oluşturmakta, polimer matriksle etkileşebilen fonksiyonel gruplar sağlamaktadır (Ray and Okamoto 2003; İşçi 2007). Böylece, ortamdaki polimer molekülleri genişleyen tabakalar arası bazal boşluğa kolayca girebilmektedir.

Tabakalı silikatler ve alkilamonyum katyonları arasındaki katyon değişim reaksiyonu Şekil 1.15'de şematik olarak gösterilmiştir.

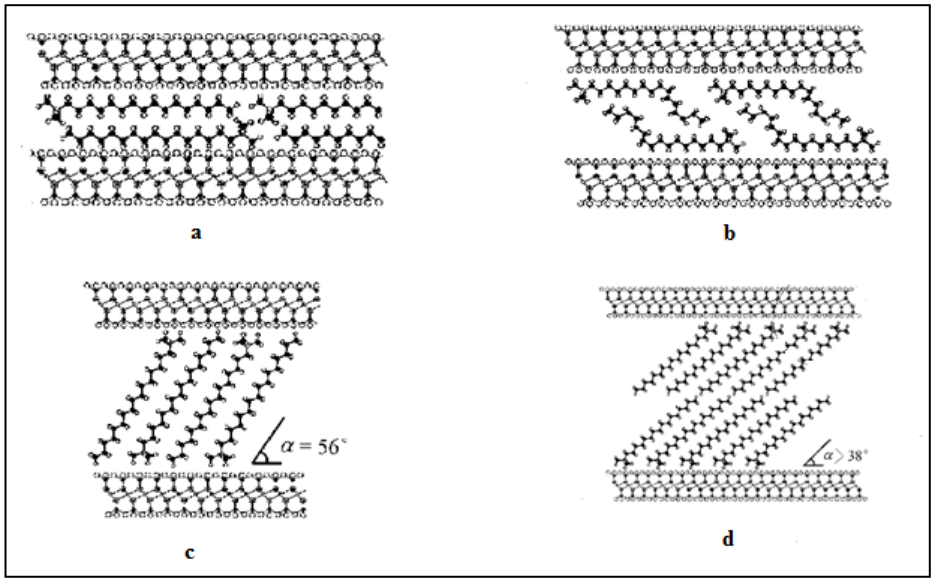


Şekil 1.15. Tabakalı silikatler ve alkilamonyum tuzu arasındaki katyon değişim reaksiyonu (Zanetti *et al.* 2000).

1.3.5. Organokillerin yapısı

Lagaly ve Weiss (1969) kil mineralleri içerisinde organik madde moleküllerinin yönelim şekilleri ile ilgili modeller geliştirmişlerdir (De Paiva *et al.* 2008). Alkil zincirinin düzenlenme ve yönelimini belirlemek için geniş açılı X-ray difraksiyonu (WAXD) kullanılmıştır. Kil minerallerinin alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları ile organik olarak modifiye edilmesi sonucu bu katyonlar silikat tabakaları arasında alkil zincir uzunluğuna, sıcaklığa, kil tabakalarının yük ve istiflenme yoğunluğuna bağlı olarak yatay çift tabaka (lateral bilayer), pseudo üçlü tabaka veya parafinik yapı oluşturacak şekilde farklı yönelimler gösterebilmektedir (Ray and Okamoto 2003).

Alkil amonyum veya alkilfosfonyum katyonlarının silikat tabakaları arasındaki yönelimleri Şekil 1.5'de şematik olarak gösterilmiştir.

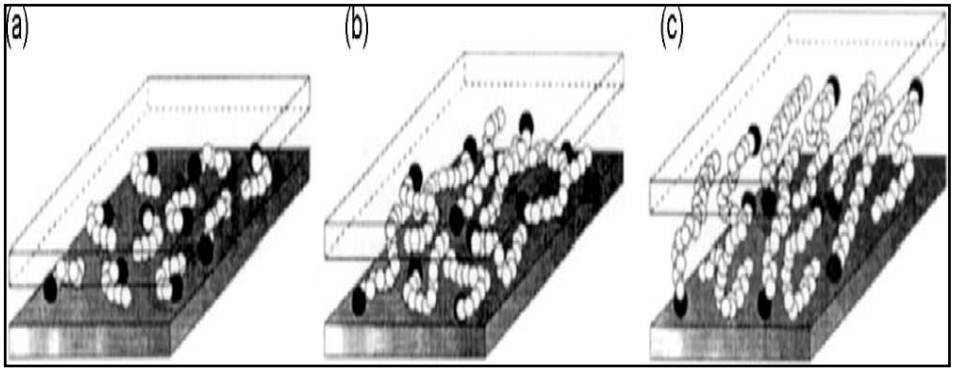


Şekil 1.16. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönlenmesi (Lagaly 1986).
*a) yatay çift tabaka (lateral bilayer), b) pseudo üçlü tabaka, c) parafinik tek tabaka, d) parafinik çift tabaka yönlenmesi.

Organik iyonlar silikat yüzeyinde monomoleküler tek tabaka veya çift tabaka ve istiflenme yoğunluğu ile zincir uzunluğuna bağlı olarak, parafin tipi bir yapılanmayla yönelenebilmektedir. Pseudo üçlü moleküler tabakalı bazı yapılarda molekülün kuyruk kısmı bağlı diğer moleküllerin kuyruklarıyla etkileşebilmekte, böylece tabakalar arası mesafe üç alkil zincirinin kalınlığı ile tanımlanabilmektedir (De Paiva *et al.* 2008; Bergaya *et al.* 2006).

Tek tabakalı yapı yaklaşık 1,35 nm'lik bir bazal mesafeyle karakterize edilmektedir. Düz ikili tabakada bazal mesafe yaklaşık 1,75 nm'dir. Parafin tipi yapılanmada silikat tabakaları ve zincir eksenleri arasındaki açılar tabaka yüküyle artmakta bu nedenle katyonların artan zincir uzunluğuyla bazal mesafedeki ortalama artış yük yoğunluğu ile değişmektedir. Bazı durumlarda alkil zincirlerinin yapılanması pseudo üçlü moleküler yapıdan ziyade parafin tipi yapılanmalara değişebilmektedir. Çünkü parafin tipi yapılanmalarda, amonyum grupları pseudo üçlü moleküler tabakadaki sıkıştırılmış zincirlere göre yüzeydeki oksijen atomları ile daha iyi etkileşebilmektedir (De Paiva *et al.* 2008).

Bununla birlikte Vaia *et al.* (1994) tarafından FTIR sonuçlarından bu yapıların gerçeği yansıtmadığı, tabakalar arası molekül yoğunluğu veya molekül zincir uzunluğu azaldıkça ya da sıcaklık arttıkça tabakalar arasında daha düzensiz hareket eden sıvı kristal benzeri bir davranışın baskın olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında, alkil zincir uzunluğu arttıkça, tabakalar arası yapılanma eriyik veya sıvı kristal davranışa daha fazla benzerlik göstermektedir. Bu üç durum Şekil 1.17'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları (Vaia *et al.* 1994).
*a) Kısa alkil zincirleri: izole moleküller, yatay tek tabaka b) Orta uzunluktaki alkil zincirleri: düzensiz yapı ve yalancı-çift tabaka c) Uzun zincirler: Daha düzenli ve sıvı kristalin benzeri bir yapılanma.

Yüzey aktif madde olarak kullanılan değişik alkil zincir uzunluklarına sahip alkilamonyum iyonları ile yapılan deneylerde alkil zincirleri uzun (C_{18-20}) olan alkilamonyum iyonlarının silikat tabakaları arasındaki mesafeyi, kısa (C_{9-10}) zincirlere sahip iyonlara oranla daha fazla artırdığı tespit edilmiştir (Xiao *et al.* 2003).

1.4. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler pek çok endüstriyel uygulamada (tekstil, gıda, kozmetik, ilaç, kağıt sektörleri) yaygın olarak kullanılan çok amaçlı kimyasal bileşiklerdir. Sabun, deterjan ve emülsiyon yapıcılar gibi yüzey aktif maddeler sulu bir çözeltide veya susuz bir ortamda çözündüklerinde; çözünen tanecikler içteki çözücü moleküllerinin, yüzeydeki çözücü moleküllerini içe doğru çekmesini belli ölçüde engellediğinden çözeltilerin yüzey gerilimini düşürtürler. Çözücünün yüzey gerilimini düşüren maddeler yüzey aktif (surfaktant), değiştirmeyenler ise yüzey inaktif olarak isimlendirilmektedirler.

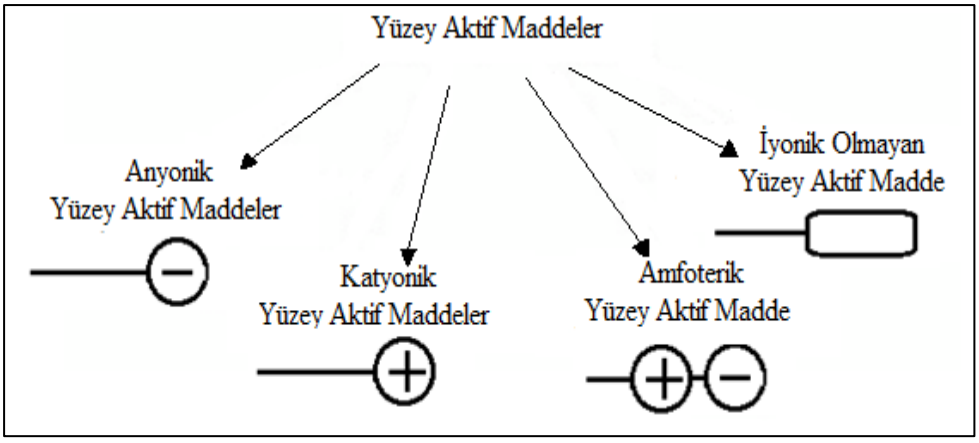
Bu maddelerden en önemlileri ve en çok kullanılanları deterjanlardır. Genellikle evsel atıksu sistemlerinden çevreye deşarj edilen organik ve inorganik ürünlerin temel kaynaklarından birisi olan sentetik deterjanlar sabunların dezavantajlarını ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir. ABD'de 1932 yılında kullanılmaya başlanan deterjanlar, II. Dünya Savaşından sonra giderek daha yaygınlaşmıştır.1953 yılında sabun üretimiyle

aynı miktarda üretilen deterjanlar, 1970 yılında toplam temizleme maddelerinin %85'ini oluşturacak kadar hızla yayılmıştır.

Bir çok üstün özellikleri nedeniyle sabuna tercih edilen sentetik deterjanlar, evlerde, çamaşırhanelerde, deri, kağıt, tekstil, kozmetik, lastik ve gıda endüstrisinde büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Ekonomik gelişme ve nüfus artışı sonucunda deterjanların yarattığı çevre sorunları her geçen gün büyük boyutlara ulaşmaktadır.

1.4.1. Yüzey aktif maddelerin kimyasal özellikleri

Yüzey aktif madde molekülü hidrofilik ve hidrofobik grubun bileşiminden oluşur. Yüzey aktif maddenin hidrofobik son kısmı uzun bir hidrokarbon zincirinden oluşurken hidrofilik ilk kısmı ise sodyum, klorür veya bromür gibi anyon veya katyonları içerir. Yüzey aktif maddeler hidrofilik grubun yapısına göre anyonik, katyonik, non iyonik ve amfoterik olarak dört grupta sınıflandırılabilir.



Şekil 1.18. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

Non-iyonik yüzey aktif maddelerde polieter veya polihidroksil polar grupları, anyonik yüzey aktif maddelerde karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfat grupları, katyonik yüzey aktif maddelerde amin veya kuarterner amonyum bileşikleri, amfoterik yüzey aktif maddelerde ise genellikle pozitif yüklü polar grup olarak amonyum, negatif yüklü polar

grup olarak ise karboksil bulunmaktadır. Katyonik, non iyonik ve amfoterik yüzey aktif maddelerin kullanımı anyonik yüzey aktif maddelere göre daha sınırlıdır (Dökmeci 1994). 1987 yılından itibaren batı ülkelerinde üretilen yüzey aktif maddelerin %62'si anyonik, %29'u non iyonik, %9'u katyonik ve %5'i amfoterik özelliktedir.

Anyonik Yüzey Aktif Maddeler genellikle sülfonat, sülfat veya karboksil grubundan türetilmişlerdir ve yüklü yüzey aktif madde iyonlarını çözeltiye veren bileşiklerdir. Anyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak sülfonik asit tuzlar, alkol sülfatlar, alkilbenzen sülfonatlar, fosforik asit esterler ve karboksil asit tuzları verilebilir. Bu maddeler iyi bir çözücü olmaya eğilimli ve toksik özelliğe sahip değillerdir.

Dallanmış hidrokarbon zincirine sahip yüzey aktif maddeler, ABS (alkil benzen sülfonat), düz hidrokarbon zincirine sahip yüzey aktif maddeler, LAS (lineer alkilbenzen sülfonatlar) olarak adlandırılır. Anyonik yüzey aktif maddeler, başlıca çamaşır ve bulaşık temizleme sıvılarında ve şampuanlarda temizleme ve köpürme özelliklerinin çok yüksek olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Sabunlar 20. yy'ın ortalarında kadar en önemli yüzey aktif maddelerdi, bugün bile gelişen dünyada konumlarını korumaya devam etmektedirler. Endüstri bölgelerinde genellikler yumuşak deterjanların kullanımı tercih edildiği için sabunların kullanım alanları sınırlanmıştır.

Sabunlar, hayvan veya bitki yağlarından (trigliseridler) elde edilen yağ asitlerinin bir bazla nötralize edilmesiyle hazırlanır. Sabunların suların sertliğinden önemli ölçüde etkileniyor olması nedeniyle deterjanların gelişimiyle sabun kullanımı azalmıştır. Bununla beraber sabun, dünya genelinde yaygın kullanıma sahip yüzey aktif maddesidir. Sabun, Avrupa'da çamaşır deterjanlarında köpük düzenleyici olarak ta sıklıkla kullanılmaktadır.

Alkilbenzen Sülfonatlar sentetik deterjanların en yaygın kullanılan türleridir. İlk üretilen alkilbenzen (petrolden hazırlanan) sülfürik asit veya sülfür sülfonik asite

yükseltgenmiş ve sodyum tuzu oluşturmak için NaOH ile nötralize olmuştur. Alken zinciri genellikle 20 karbon uzunluğundadır.

Alken sülfonatlar, alkilbenzen sülfonatlar karşılaştırıldığında daha pahalı ve genellikle en az temizleme özelliğine sahip maddelerdir. Bu maddeler alkenlerin kükürt dioksit ve oksijenle tepkimeye girdikten sonra sülfonik asitle nötralizasyonuyla üretilirler.

Olefin sülfonatlar, bu tür yüzey aktif maddeler 1969 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Kükürt dioksitin lineer α olefinlerle nötralizasyonuyla üretilirler.

Birinci alkil sülfatlar, alkilbenzen sülfonatlardan daha ucuz üretilmelerine ve pek çok amaç için etkisiz olmalarına karşın geniş orana kullanılırlar ve birincil alkollerin sülfürik asitle nötralizasyonuyla üretilirler.

İkicil alkil sülfatlar, alkenlerin sülfürik asitle tepkimeye girmesiyle hazırlanırlar. Lineer alken kullanıldığında karbon atomlarının konumlarının dışındaki herhangi bir yere sülfat ester grubu eklenir ve kompleks bir izomer karışımı oluşturulur.

Ester ve amid sülfonatlar, oldukça pahalı olmasına karşın diğer anyonik yüzey aktif maddelere göre daha fazla kullanım alanları vardır. Açil klorürlerin kısa hidroksisülfonik tuzlarının zinciriyle veya amino sülfonik tuzlarla tepkimeye girmesiyle üretilirler.

Sülfo-yağ asitleri, üretimleri pahalı olduğu için az miktarlarda kullanılırlar. Sülfonat ve karboksil gruplarının nötralizasyonuyla sonuçlanan yağ asidinin kükürt trioksitle sülfonatlanmasıyla üretilmiştir. Sülfonik grup daima α konumunda bulunur.

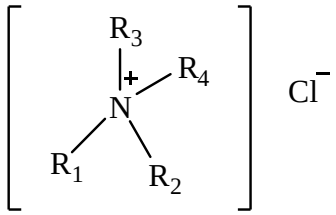
Sülfatlı polioksietilen eterler, polioksietilen non iyonik yüzey aktif maddelerden türetilir ve genel bir formüle sahiptir. Burada n, genellikle 6 veya 7'dir. $R(OCH_2)_nOSO_3Na$

1.4.2. Katyonik yüzey aktif maddeler

Çözeltiye pozitif yüklü yüzey aktif madde iyonları veren bileşiklerdir. Poliaminler ve tuzları, kuaterner amonyum tuzları ve amin oksitler örnek olarak verilebilir. Toksik özelliğe sahiptirler ve bu nedenle yaygın olarak kullanılmazlar. Ayrıca anyonik yüzeyleri soğurmaya da eğilimlidirler.

Katyonik yüzey aktif maddeler, yapı olarak değiştirilmiş kuaterner amonyum (alkil aril amonyum) bileşikleridir ve pahalı olduklarından kullanım alanları sınırlıdır. Antiseptik özelliklerinden dolayı hastane ve benzeri yerlerde kullanılırlar. Birbiriyle nötralize oldukları ve suda çözünmeyen tuzlar oluşturdukları için anyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılmazlar.

Katyonik yüzey aktif maddeler özellikle yağların gideriminde etkilidir. Katyonik yüzey aktif maddeler solüsyon içerisinde iyonlara ayrıştıklarında pozitif yük ile yüklenirler. Bu tip yüzey aktif maddeler kimyasal özellikleri sebebiyle çok çeşitli amaçlarla kullanıma izin vermesinden dolayı endüstriyel uygulamalarda kimyasal şartlandırıcıların ana bileşen maddesini oluştururlar. Ayrıca sert yüzeylerde sıhhi amaçlarla (dezenfektan vb.) ve banyo temizliğinde kullanılmaktadırlar. Bu maddeler katı sabunların içerisinde ve az bir miktarda da çamaşır deterjanlarında bulunmaktadırlar.



Şekil 1.19. Distearildimetilamonyum klorürün (DSDMAC) moleküler yapısı

DSDMAC uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddeler çok çeşitli yüzeylere yüksek düzeyde adsorplanma gücü sergilemektedirler.

Katyonik yüzey aktif maddeler, anyonik yüzey aktif maddelerle ve polivalan anyonlarla geçimsizdirler. Noniyonik ve zwitter iyonik yüzey aktif maddelerle uyumludurlar (Rosen 1978). Diğer yandan küçük miktarlarda katyonik yüzey aktif maddelerin anyonik yüzey aktif maddelere eklenmesi ile deterjanların temizleme gücü arttırılabilir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, ortamda bulunan katyonik yüzey aktif maddeleri anyonik yüzey aktif maddelere kıyasla daha az etkilerler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, katyonik yüzey aktif maddeler ile birlikte kullanılarak özel deterjanlar da üretilebilir.

1.4.3. Non iyonik yüzey aktif maddeler

Suda iyonize olmayan hidrofilik ilk gruptur ve suda iyonize olan hidrofilik grubu içeren yüzey aktif maddelere göre bu tür yüzey aktif maddelerin ancak %25'i kullanılmaktadır. Polietilenli alkilfenoller, alkol etoksilatlar, alkil fenol etoksilatlar ve alkanolamidler örnek olarak verilebilir. İyi çözücüdür ve toksik özelliğe sahip değildir. Anyonik yüzey aktif maddeler gibi performansları çözeltide ki tuzların varlığından etkilenmez. Daha önceleri endüstride emülsiyon aracı olarak geliştirilen non-iyonik yüzey aktif maddeler, yüksek afinitelerinden dolayı suda tamamen iyonize olmazlar. Hidrofilik ve hidrofobik grupların uzunluklarını değiştirebilme özelliği avantajlarından biridir. Köpüksüz olmaları nedeniyle otomatik yıkayıcılarda kullanılırlar.

Biyolojik olarak parçalanan non-iyonik aktif maddeler, viskoz, likit veya yumuşak kremlerdir, toz deterjan formüllerinde pek kullanılmazlar. Ayrıca tekstil sanayiinde elyaf temizleyici ve kabartıcı olarak kullanılırlar. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler suyun sertliğine karşı dirençlidirler ve çamaşır yıkama sıvılarında yüksek miktarlarda kullanılırlar. Bu grupta en geniş kullanım alanı olan madde alkol etoksilatlardır. Anyonik yüzey aktif maddelerden farklı olarak su içerisinde iyonlaşmazlar ve bu sebeple de bir elektrik yüküne sahip değildirler.

Alkol etoksilatlar, alifatik alkollerle etilen oksitlerin tepkimeye girmesiyle üretilirler. Bu maddelerin ilk üretim tipi C_{13} birincil alkol zincirinden hazırlanmıştır. Fakat alkol

etoksilatlar yavaş bir hızda biyolojik olarak parçalandıkları için bugünlerde lineer alkoller daha fazla oranda kullanılmaya başlanmıştır.

1.4.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler, hem asidik hem de bazik özellik gösterirler. İçinde bulundukları çözeltinin pH değerine göre anyonik veya katyonik madde gibi davranırlar.

Polilpeptitlerden üretilen yüzey aktif maddeler pahalı olduklarından kullanım alanları kısıtlıdır. Başlıca üyeleri betainler, sülfabetainler ve sülfobetainlerdir.

Bu yüzey aktif madde türünün, hassasiyetin önemli olduğu bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Alkalibetain ya da alkalisülfobetain türlerinin içeriği aynı molekülde anyonik ve katyonik grupları barındırır. İyi deterjan özelliği göstermesine rağmen nadiren çamaşır yıkama deterjanlarında kullanılırlar. Bunun sebebi maliyetin yüksek olmasıdır. Özellikle bulaşık yıkama maddelerinde kullanılırlar.

1.4.5. Yüzey aktif maddelerin insan ve çevre sağlığına etkileri

Sentetik deterjanlara temizle özelliği veren yüzey aktif maddeler, toz deterjanlarda soydum dodesil benzen sülfonat DDB, primer ve sekonder alkil sülfonatlar; etilen oksit türevleri, alkoller; alkil fenol ve aminleri, sıvı deterjanlarda ise potasyum amonyum, mono ve tri etanolamin tuzlarıdır.

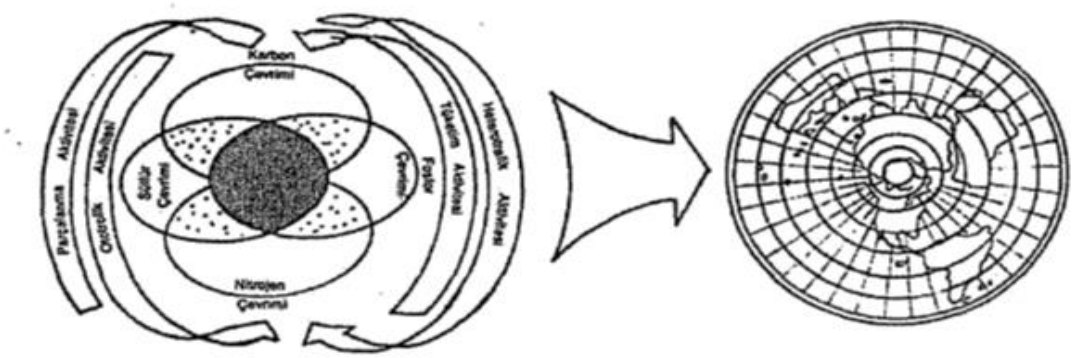
Doğal ve sentetik olmak üzere pek çok yüzey aktif madde mevcuttur. Deterjanlar ve sabunlar sentetik olarak imal edilmiş yüzey aktif maddelerdir. Tabiatta ise çürümüş bitki artıklarının parçalanma ürünleri olarak birçok doğal yüzey aktif madde suya salınır. Bu yüzey aktif maddelere en iyi örnek humik asittir (Myers 1999).

Çizelge 1.6. Katyonik ve non iyonik yüzey aktif maddelerin biyolojik degradasyonunun çevre üzerine etkisi

Yüzey Aktif Madde Türü	Fonksiyonel Grup İçeriği	Çevreye Etkisi
Katyonik yüzey aktif madde	Tetrametil amonyum	Biyolojik olarak parçalanamaz, bakterileri olumsuz yönde etkiler. Hastane ve gıda sanayiinde kullanılır
Anyonik yüzey aktif madde	Diterildimetil	Genellikle parçalanır, bakterileri olumsuz yönde etkileme özelliği azdır veya hiç yoktur (Çamaşır yumuşatıcısı olarak kullanılır)
İyonik olmayan yüzey aktif maddeler	Etilen oksit polimerleri Amidler (NH_2) ve karboksiller (-COOH) v.d.	Genelde sıvı olduklarından çok az köpük yaparlar, biyolojik parçalanmaya hem uğrama hem de uğramama özelliği gösterebilirler. (Az köpük istenen yerlerde pH ve sertlik bakımından yüksek oranda değişken özelliğe sahip sularda kullanılırlar).

Anyonik yüzey aktif maddelerin fonksiyonel grubu genelde sülfat veya sülfonatları içerir ve hidrokarbon zincirleri düz olduğundan biyolojik olarak parçalanırlar. katyonik ve non iyonik yüzey aktif maddelerin biyolojik olarak parçalanmasının çevreye olan etkisi Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Doğada birinin çıktısı diğerinin girdisi olan biriyle bağlantılı biyolojik ve kimyasal sayısız çevrimler oluşmakta ve çevre kalitesi, bu çevrimler arasında sağlanan denge ile ifade edilmektedir.



Şekil 1.20. Ana ekolojik çevre birimlerinin birbirleri arasında ki ilişkilerin şematik gösterimi

Karbon çevrimine dahil olan birincil deterjan girdileri organik kısımdan yani yüzey aktif maddeden oluşmaktadır. Şekil 1.20'de görüldüğü gibi bu organik kirleticiler arıtılmadığı zaman parçalanma ve tüketim aktivitesi aracılığıyla organik karbonu etkilemekte ve karbon çevrimi ile sürekli taşınmaktadır.

Dallanmış hidrokarbon zincirli yüzey aktif maddeler düz zincirli yüzey aktif maddelere göre biyolojik olarak 5-10 kat daha az parçalanıp doğada daha çok birikirler. Örneğin DDB bir çeşit dallanmış alkil zincirli düz olduğu lineer alkil benzen sülfonatlar (LAS) biyolojik olarak çok kolay parçalanır.

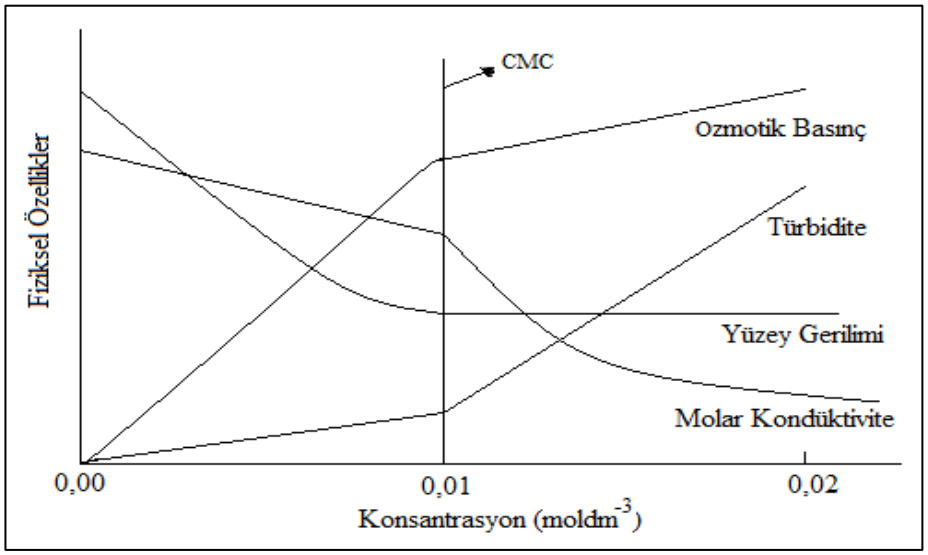
Yüzey aktif maddenin çoğu canlılara karşı çok az tehlike oluşturmasına karşın deterjanlardaki bazı non iyonik yüzey aktif maddeler çevresel problemlere neden olurlar. Doğal suda pek çok polifosfat (su yumuşatıcısı olarak ilave edilen ve alkaliniteyi koruyan) alg kümelerinin patlamasına ve ötrofikasyona neden olur.

Deterjanların derin sulara ulaşmaları özellikle kanalizasyon sisteminin bulunmadığı kırsal bölgelerde sık rastlanan bir durumdur. Atıksuyu yerleşim bölgesinde uzağa taşıyan kanalizasyon sistemi yoksa deterjan içeren evsel ve endüstriyel atıksu, septik çukurlarından veya birikinti sularından toprağa sızmaktadır. Yeraltı sularından yararlanmak için açılan kuyulardan da yüzey aktif maddeler insan, hayvan ve bitkilere ulaşabilmektedir.

Yüzey aktif maddelerin toksik etkilerinin yanında sularda toksik dozun altında dahi bulunması biyolojik yaşam üzerinde birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır. Sucul hayvanlar üzerinde patalojik, fizyolojik ve biyokimyasal etkilere sebep olurken sucul bitki türlerinde klorofil-protein kompleksinin parçalanması, membrana zarar vererek hücre ölümü, metabolizma ve büyümenin geciktirilmesi gibi etkilere neden olmaktadır (Öztürk ve Türkan 1989).

1.5. Misel Oluşumu ve Yapısı

Yüzey aktif maddelerinin yüzey aktiviteleri, çeşitli yüzey özelliklerinin (yüzey gerilimi vb.) ölçülmesiyle belirgin hale getirilebilir. Yüzey aktif maddelerle diğer çözünmüş maddeler arasındaki fark, yüzey aktif maddelerin farklı bir kolloidal çözelti tipi oluşturmasıdır. Seyreltik çözeltileri normal elektrolitler gibi davranırken, belli konsantrasyon değerinin üzerinde fiziksel özelliklerinde (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi, elektrik iletkenliği, pH, yoğunluk, viskozite, çözeltinin optik ve spektroskopik özellikleri gibi) ani değişim ve sapmalar gösterirler. Yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak bu fiziksel özelliklerin bazılarındaki değişim Şekil 1.21'de görülmektedir.



Şekil 1.21. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak bazı fiziksel özelliklerin değişimi

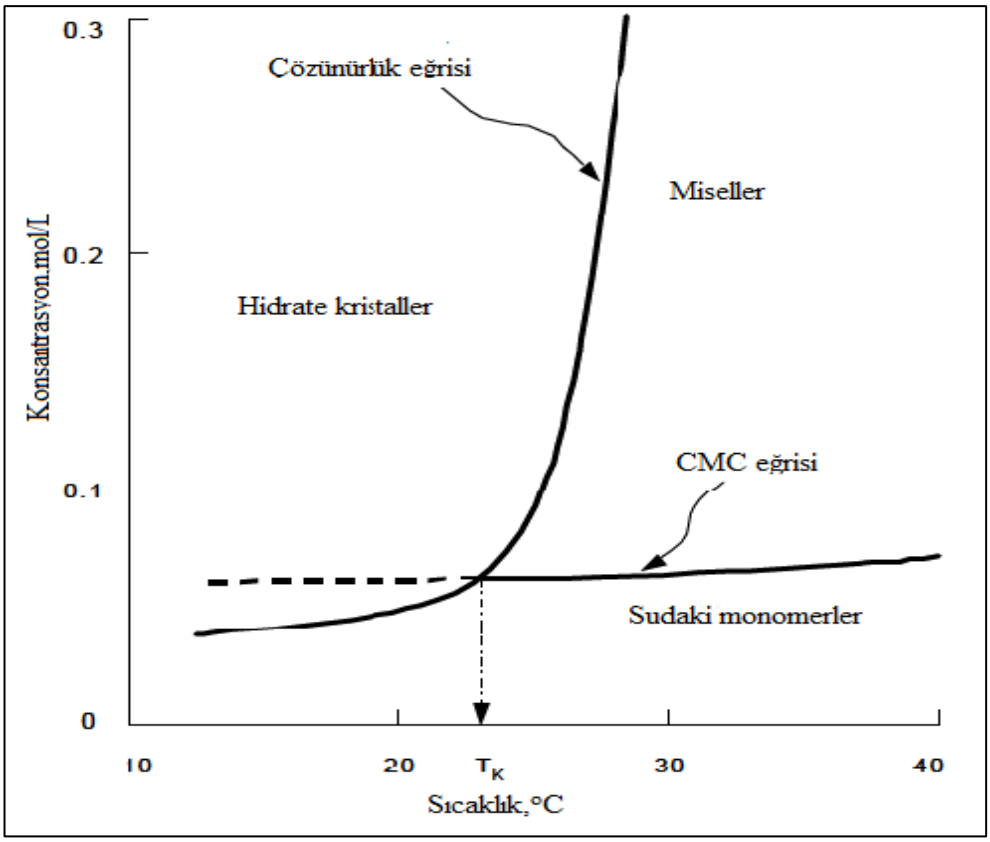
Şekil 1.21'de görülen ani değişmenin nedeni genellikle yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonlarının çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmasıyla açıklanabilir. Yüzey aktif madde molekülleri, belli konsantrasyonlarda yumaklaşarak misel adı verilen yapılar oluştururlar. Bu konsantrasyonlara kritik misel konsantrasyonu (CMC) denir ve her yüzey aktif maddenin kendine has bir CMC'si vardır.

Yüzey aktif madde moleküllerinin başlıca fiziksel özellikleri yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir. Endüstriyel açıdan da önem taşıyan diğer özellikleri ise ıslatma, deterjan etkisi, yayılma ve dağılma, hidrotropi (çözündürme), emülsiyon oluşturma (sıvı-sıvı karışımı) ve köpüklenme olarak sıralanabilir.

Misellerin oluşması için gerekli yüzey aktif madde derişimi küçüktür ve yüzey aktif maddenin tipi, sıcaklık ve su sertliği gibi faktörlerle bağlıdır. Genel olarak yüzey aktif maddelerin nonpolar molekül ağırlığının artmasıyla, hidrofilik zincirin dallarının ve hidrofilik grubun sayısının azalması, çözeltideki organiklerin çözünürlüğünü artırır ve sulu çözeltide yüzey aktif maddenin hidrofobitesini arttığı için CMC azalır. CMC tipik olarak 10-2000 mgL^{-1} arasında değişir. surfaktant çözeltilerinin suda çözünmeyen maddeleri çözme ve çözündürme özelliği CMC'de başlar ve misel konsantrasyonu arttıkça artar. Ayrıca, CMC'de deterjanların temizleme ve köpürme yetenekleri maksimumdur.

CMC değerleri sıcaklık, hidrokarbon kuyruğunun uzunluğu, karşıt iyonun yapısı, tuz veya organik ilavelerin varlığı gibi farklı faktörlerden etkilenir. Deneysel olarak CMC, yüzey aktif madde çözeltisinin uygun bir fiziksel özelliği ile derişimi arasında çizilen grafiğin dönüm noktasından bulunur (Al-Lohedan, 1982). İyonik yüzey aktif maddenin sudaki çözünürlüğünün CMC'ye eşit olduğu sıcaklık **Kraft** noktası veya sıcaklığı olarak adlandırılır. Birçok çözünen madde için sıcaklık sudaki çözünürlüğü artırırken, iyonik surfaktantlar için başlangıçta çözünmeyen surfaktantın çözünürlüğü Kraft sıcaklığından sonra aniden artar. Çözünürlük ve CMC'nin sıcaklığa bağlı olarak değişim eğrilerinin kesiştiği nokta Kraft sıcaklığı olarak tanımlanır. Yani monomerik surfaktantın

çözünürlüğüne eşdeğer olan sıcaklık aynı sıcaklıktaki CMC değerine eşittir. Bu durum Şekil 1.22'de görülmektedir (Hato *et al*. 1979). Kraft sıcaklığının altında surfaktant monomerleri sadece hidrate kristal fazıyla denge halindedir. Kraft sıcaklığının üzerinde surfaktantın çok daha fazla çözünürlüğü artıran miseller oluşmaktadır. Bu davranış, miseller yüksek derecede çözünebilir özellik gösterirken, birleşmemiş surfaktantın sınırlı çözünürlüğe sahip olması gerçeği ile açıklanır. Kraft sıcaklığının altında surfaktantın çözünürlüğü miselleşme için yetersizdir. Sıcaklık arttırıldığında, çözünürlük Kraft sıcaklığında CMC'ye ulaşılıncaya kadar yavaşça artar. Kısmen çok miktarda sürfaktant misel formunda dağılabilir, bunun sonucunda çözünürlükte büyük bir artış gözlenir. Kraft noktasının altında miseller oluşmamakta ve yüzey aktif madde çözeltisi çözündürme etkinliğine sahip olmamaktadır. Kraft noktası laboratuvar denemeleriyle belirlenir (Langmuir,2012).



Şekil 1.22.Yüzey aktif madelerin monomer ve misel şeklinde dağılmlrını göstern faz diyagramı

*****Kraft sıcaklığında surfaktantın çözünürlüğü kritik misel konsantrasyonuna eşittir. Kraft sıcaklığının üzerinde surfaktant molekülleri disperse faz oluşturur, altında ise hidrate kristalleroluşur.

Yüzey aktif madde ilave edilen çözeltilerde bir sürü özellik değişmesi olur. Bunlardan birisi de çözelti içinde ki hava-su yüzey geriliminin azalmasıdır ve bu gerilim, CMC'de minimuma ulaşır. CMC'nin altındaki derişimlerde ortamda iyon çiftleri ya da yüzey aktif moleküllerinin misel öncesi kümeleri bulunabilir (Kano 1991). Misellerin kümeleşme sayıları çok sayıda faktörden etkilenir (Bhuiyan 1992).

Misel oluştuktan sonra sulu çözeltilerdeki yüzey aktif madde monomerleri miselin içinde yer alan hidrofobik gruba doğru yönelir ve hidrofobik grubun, organik moleküllerin bağlı olduğu misele dönüşmesini sağlayarak kirleticilerin sudaki çözünürlüğünün artmasına neden olurlar. Bu durum misellerin çözünmesi olarak tanımlanmaktadır. Kirleticilerin tipine ve sıcaklığa, yüzey aktif maddenin yapısına, çözeltide bulunan elektrolitlerin derişimine ve tipine bağlı olarak termodinamik olarak dengede sıvı kristaller de oluşmaktadır.

Miseller oldukça dinamik yapılar olduklarından çözeltideki miseller belirli bir kümeleşme sayısına sahip değildirler ve miseller çözeltide polidisperstirler. Bir çözücü, yüzey aktif ve misellerde çözünürleşecek bir maddeden oluşan üçlü sistemlerde miselleşme yüzey aktifin karakteristik CMC'sinde gerçekleşmez. Çünkü çözünen madde monomer-misel dengesinde bir değişikliğe yol açar. Bu nedenle; kinetik ifadelerde kullanılacak miselleşme derişimleri reaksiyon koşullarında belirlenmelidir (Baglioni 1990). Kendiliğinden kümeleşen iki bileşik aynı çözeltide aynı zamanda bulunurlarsa, karşılıklı çözünme sonucunda karışık misel ya da co-misel oluşumu gerçekleşir. Co-miseller bazen miselde çözünürleştirilmiş madde veya katalizörlerle de oluşur. Böyle miseller her iki maddenin moleküllerinden oluşurlar (Baglioni 1990; Kano 1991; Zoltewicz 1992). Benzer yükteki iyonik yüzey aktifler ve noniyonik olanlarla iyonik olanlar birbirleri ile belirli oranlarda karışık misel oluştururlar. Ters yüklü yüzey aktifler ise yalnızca belirli oranlarda karışık misel oluşturabilirler (Li 1992).

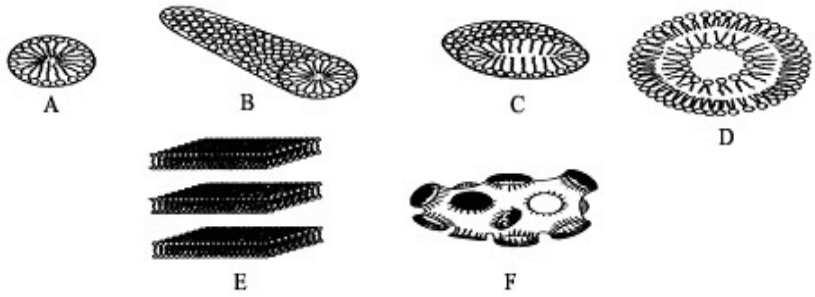
CMC'den sonra ek miseller oluştuğu için çözeltideki organiklerin çözünürlüğü önemli derece artmaktadır. Gerçekte bu çözünürlük toplam çözünürlüktür. Toplam çözünürlük

misellere giren kirletici moleküllerin ve serbest sulu çözeltideki kirletici molekülleri içermektedir. Bazı durumlarda miseller kirleticilerin oluşturduğu ayrı bir faz olarak düşünülebilir. Genellikle özel bir kirleticinin K_{ow}'si (oktanol-su kısmi katsayı) ne kadar büyük ise misel fazında parçalanmaya eğilim o kadar yüksektir. Misellerin çözündürme süreci yaygın organik kirleticilerin sudaki çözünürlüğü 10-100 kat arttırmaktadır.

Amfifilik ve iyonik bir misel, gerek sekil gerekse agregasyon sayısı bakımından sürekli değişken bir yapıdır. Bu nedenle moleküler boyutta miselin büyüklüğünü tanımlamak oldukça zordur. Arastırmalar sonucunda, bazı varsayımlar öne sürülerek basit bir model geliştirilmiştir. Bu varsayımlar şunlardır:

1. Miseli oluşturan agregatlar yeterli sayıda molekülden oluşurlar ve böylece agregatların özellikleri makroskobik bir sisteminkine benzer.
2. Miselin iç kısmının tamamen sıvı karakterlerden oluştuğu varsayılır. Su molekülleri ve karşıt iyonlar miselin iç kısmına geçemez.
3. Bir sistemdeki misellerin hepsi aynı agregasyon sayısına sahiptir.
4. Miselin iki bölgeden oluştuğu varsayılır. Çekirdek (iç bölge) ve polisade tabakası (dış bölge).
5. Belli bir konsantrasyona kadar miselin küresel yapıda olduğu varsayılır.

Miseller, değişik şekillerde olup, genellikle küresel, çubuk, disk, kese, lamel ve sünger şeklindedirler (Rosen 1989).



Şekil 1.23. Çeşitli yüzey aktif madde misel formlarının şematik gösterimi
*(A) Küresel, (B) Çubuk, (C) Disk, (D) Kese, (E) Lamel, (F) Sünger

1.5.1. Misel yapısı ve özellikler

Tipik bir misel, CMC' ye yakın konsantrasyonlarda kabaca küreseldir. Ortalama 12 -30 A° yarıçaplıdır ve 20-100 monomerden oluşmuştur. Miselin hidrofobik kısmının oluşturduğu çekirdek 10-28 A° çapındadır. İyonik baş gruplar, misel - su ara yüzeyinde su molekülleri ile temasta olup, stern tabakası ya da polisade tabakası diye bilinen yoğun bölgeye yerleşmişlerdir. Karşıt iyonların hemen hemen hepsi Gauy-Chapman elektriksel çift tabakada yerleşmiş ve yüklü agregattan tamamen kopmuşlardır.

Misellerin şekil ve boyutu ile ilgili birçok görüş ortaya çıkmıştır. Hartley ve arkadasları misel adını verdikleri bir model öne sürmüşlerdir. Mc Bain ise bir tane büyük lamel misel ve bir tane de küresel misel olarak iki misel olduğunu bildirmiştir.

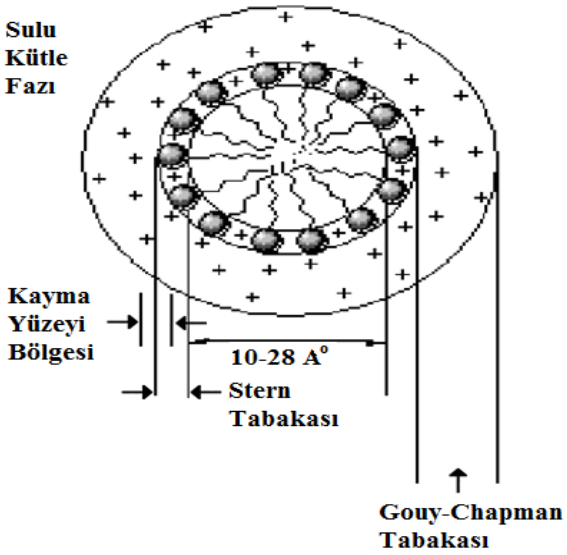
Harkins ve arkadaşları da sabun çözeltilerinin X-ışını kırınımlarını silindirik misellerle açıklamışlardır. Bu modeller esas itibariyle farklılık taşımaz ve bu nedenle, genel olarak uzun hidrokarbon kuyruklarını yan yana sıralayan ve suya polar uçlarını yönelten birkaç düzine molekülün misel içinde toplanması seklinde ifade edilebilir.

Son zamanlarda Debye ve Anacker, misel taneciklerini kabul etmenin doğru olacağını belirtmiştir. Ancak miseller genellikle polidispers haldedir ve misellerin şekilleri konsantrasyon ile değişir. Misellerin küresel olması mümkündür fakat bu küresellik CMC civarındadır, CMC üzerinde gittikçe yassılaşır ve bu konsantrasyonun çok üstünde miseller, iki molekül kalınlığındaki lamelli misel denilen uzamış paralel levhalar halindeki yapıdadır.

Su gibi polar çözücülerde monomerler hidrokarbon kuyrukları miselin merkezinde toplanarak sudan korunacak ve baş grupları polar çözelti içine yani dışa doğru yönlenerek misel-su ara yüzeyinde yerleşecek şekilde kümeleşirler (Bhuiyan 1992; Villar 1993; Boecker 1994). (Şekil 2.10) “Normal misel” olarak adlandırılan bu miseller, %100 H_2SO_4, D_2O ve sol-jel sisteminde olduğu kadar 1,2-dioller ve formamit gibi çözücülerde de oluşabilir (Lee 1993).

Misel üzerindeki elektriksel yük, etrafındaki elektriksel çift tabakadaki karşıt iyonlar tarafından nötralize edilir. Misel yüzeyine en yakın tabaka olan stern tabakasında karşıt iyonlar misellere, termal hareketler yapamayacakları ve bir elektrik alanda kolloidal misellerle birlikte hareket edecekleri şekilde sıkıca bağlıdırlar. Geniş ölçüde kabul edilen görüşe göre yüzey aktif moleküllerinin baş grupları da bu tabakada yer alır.

Çift tabakanın geri kalan kısmı termal hareketin sonucu olarak bu bölgedeki iyonların çözeltiye difüzlenmeleri nedeniyle Difüz tabaka (Gouy-Chapman tabakası) olarak isimlendirilir. Bu tabakada karşıt iyon derişimi misel yüzeyinden olan uzaklıkla üstel olarak azalır (Stein 1992). Misel merkezinin çapı yaklaşık olarak ampifilin açık zincir uzunluğuna eşittir ve iç ve dış merkez olarak isimlendirilen iki bölgeden oluşur. Dış merkez yaklaşık olarak ilk dört metilen grubunu içerir. Miselde tanımlanan bir diğer bölge ise, birkaç metilen grubunu ve baş grupları içeren manto tabakasıdır. Hartley modeline göre bir miselin tüm hacmi Stern tabakasının yaklaşık iki katıdır (Mahieu 1993).



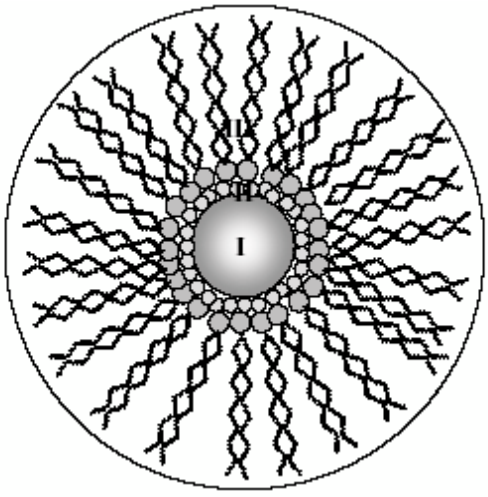
Şekil 1.24. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi
*X:Karşıt iyonlar, O: baş gruplar, ww: hidrokarbon zinciri

CMC'ye yakın derişimlerde miseller küçük, küresel veya küre benzeri şekillidir. Yüzey aktif derişimi arttıkça miseller büyür ve belli bir derişimden (2CMC) sonra uzayarak çubuğumsu misellere dönüşürler.

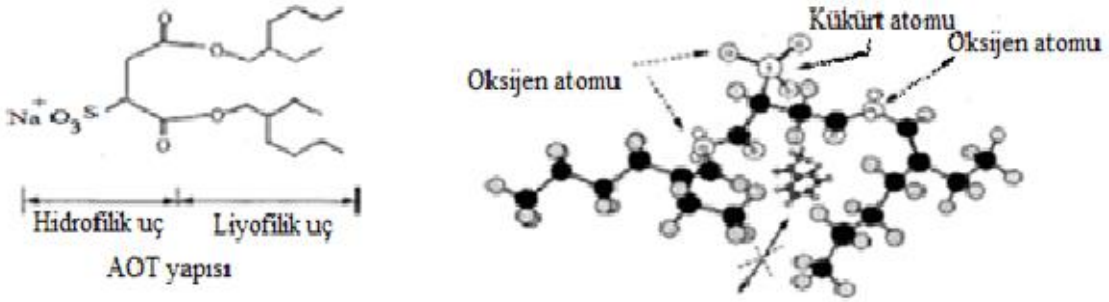
Tuz veya inorganik maddelerin varlığı da bu dönüşüme yol açabilir veya ilave maddelerin yapısına bağlı olarak dönüşüm derişimini etkileyebilir (Funasaki 1990; Kohler 1990; Yu 1992; Villar 1993; Barzykin 1994). Misel büyüklüğü organik çözücü ilavesiyle ve sıcaklığa bağlı olarak da değişir (Lin 1990; Prasad 1990; Lindman 1991).

Kümeler apolar çözücülerde de oluşabilir. Böyle durumlarda yüzey aktif moleküllerinin baş grupları bir polar merkez oluşturmak üzere iç kısımda yerleşir ve hidrokarbon kuyrukları miselin dış kabuğunu oluşturmak üzere çözücü kütlesine doğru yönlenirler. Bu yapıdaki miseller " ters" veya "tersinmiş misel" olarak isimlendirilir (Leodidis 1991; D'angelo 1994). Ortamda az miktarda su da bulunursa misellerin merkezinde tutularak bir su havuzu oluşturur ve böyle ters miseller "mikroemülsiyon" olarak da isimlendirilirler (Ichikawa 1992; El Seoud 1994).

Şekil 1.24'de AOT/heptan/su ters misellerinin şematik görünümü verilmiştir (Lin,1999). Şekil 1.25'de ise hidrofobik bir bileşiğin AOT hidrokarbon kuyrukları arasında çözünürleştirilmesi şematize edilmiştir (Parui 2004).



Şekil 1.25. AOT/heptan/su ters miselinin şematik gösterimi. I, II ve III ile sırasıyla su havuzunun merkezi, ara yüzey bölgesi ve heptan kütle fazı ortamı gösterilmektedir.



Şekil 1.26. AOT nin yapısı ve hidrofobik bir bileşiğin (p-arilasetofenonlar) AOT hidrokarbon kuyrukları ile etkileşimi

Miselin farklı bölgelerindeki polarite ve su içeriği bu bölgelerdeki reaksiyon hızlarında önemli bir rol oynar. Bir miselin yüzey tabakası, dielektrik sabiti suyunkinden daha düşük olan bir derişik elektrolit çözeltisine benzer. Misel fazı sudan daha az polardır ve iyonik miseller Stern tabakasında bile saf etil alkole yakın bir polariteye sahiptirler. Misel yüzeyi ya da yakınındaki elektriksel potansiyel kütle fazınınkinden bir kaç yüz milivolt daha düşüktür. Kümeleşme sayısındaki artış yüzey polaritesinde azalmaya neden olur (Zachariasse 1981; Warr 1988).

Misel içine su girmesinin derecesi ile ilgili deneysel sonuçlar uyuşmamaktadır. Poroz küme modeline göre misel yapısı dinamiktir dolayısı ile miselin derinlerinde bile su molekülleri vardır ve miseller salınım yapan ampifil moleküllerinin suyla dolu boşluklara sahip gevşek kümeleridirler. Bu teori kinetik ve diğer tekniklerden gelen delillerle uyum içerisindedir. Yine de su içermeyen merkezli misel modellerini destekleyen deneysel veriler de vardır (Wennerstrom 1979; Mahieu 1993; Menger 1993).

Misellerin akışkanlığı ve sıvı-damlası karakteri ESR spektroskopisi ve floresans depolarizasyon ölçümleri ile desteklenmiştir. ESR incelemelerinde misele bağlı moleküller suda tek olarak çözündükleri zamanki kadar hızlı dönme yapabilmektedir. Kümeleşmiş moleküllerle monomerler arasında dinamik bir denge vardır. Misellerle kütle çözücüsü arasında su molekülleri ve karşıt iyonlar da değiştirilir. Miseller o kadar hızlı oluşur ve bozunurlar ki monomerlerin kümeleşmesi ve dağılması aynı zamanda

gerçekleşir. Bu nedenle misel sınırı terimi keyfidir ve misellerin bazı özelliklerini açıklamak için kullanılır. Miseller dinamik kümeler olduklarından bir misel çözeltisine kütlenin etkisi kanunu uygulanabilir (Dorshow 1983; Frindi 1994). Üçüncü bir bileşen (çözünen) sisteme ilave edildiğinde monomer-misel dengesini etkiler. Ancak çözünenin misellerle çözücü kütlesi arasındaki dağılımı değerlendirilirken miselleri ayrı bir faz olarak değerlendirmek gerekmektedir.

1.5.2. Misel içinde madde çözünürleştirilmesi

Reaksiyonlar üzerindeki misel etkisine yol açan en önemli işlemlerden birisi reaktiflerin misel içinde çözünürleştirilmesidir. Suda çözünmeyen maddelerin sulu miselli çözeltilerde çözünürleştirilmesi veya az çözünen maddelerin çözünürlüğünün artırılması mümkündür. Bu maddeler misellerin hidrokarbon benzeri merkezlerine doğru nüfuz ederek çözünürleşirler (Abuin 1980; Abuin 1992). Çözücü molekülleri polar baş gruplardan öteye nüfuz ettikleri için çözücü fazındaki madde hem yüzey aktif moleküllerinin polar olmayan zincirleri ile hem de polar baş grupları ile etkileşebilir. Bu nedenle misel fazının hem polar hem de polar olmayan türlere ilgi duyan ampifilik yapıya sahip olduğu düşünülebilir. Misel merkezi organik faz gibi davranır ve buradaki çözünürleştirme işleminde hidrofobik kuvvetler önemli bir rol oynar. Bu nedenle polar olmayan maddeler organik çözücülerden sulu miselli çözeltilere ekstrakte edilebilirler (Bury 1991; Jonnson 1992). Ters misellerin değişik bölgelerinde ise hem miselin hem de maddenin yapısına bağlı olarak polar maddeler çözünürleştirilebilir (Leodidis 1991; Lemert 1990; Bruno 1990). Maddelerin misel ortamında çözünürleştirilmesi çözünenin misel ve kütle fazı arasında dinamik bir denge oluşturmasına yol açar.

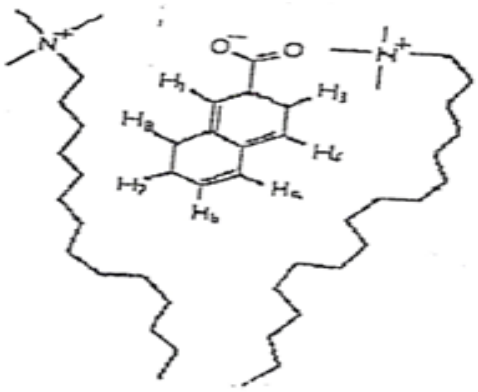
Çözünen madde misellerin içindeki hidratasyon suyunun yerini alır. Misele dahil olan maddeler su ile H bağı oluşturur yani maddeler misel içinde de su ile temas halindedirler (Mazumdar 1990; Komives 1994; Barzykin 1994). Genelde çözünenin varlığı hem misel boyutunun artmasına hem de küreselden elipsoide veya çubuğumsuya bir şekil dönüşümüne neden olur, hacimli bir madde misel yapısını bozabilir (Bacaloglu 1989; Mazumdar 1990; Bachofer 1991).

Misellerdeki çözünme bölgeleri

Çözünürleştirilen moleküller misellerin polar baş grupları ile etkileşime girerler ve merkeze doğru difüzlenirler. Bu moleküller iç merkezde (Komives 1994), dış merkezde

(Mazumdar 1990; Aamodt 1992), manto tabakasında (Bacaloglu 1989; Rao 1992) veya polar baş gruplar arasında (Ascone 1994) yerleşirler. Çözünenin misele bağlanma yerinin belirlenmesinde hem elektrostatik hem de hidrofobik kuvvetler rol oynar. Bu nedenle çözünürleşmenin derecesinin ve çözünenin misel içine difüzlenmesinin belirlenmesinde hem ampifilin hem de çözünenin yapısı büyük önem taşır. Birisinin hidrofobluğu artarsa çözünenin birleşme sabiti de artar ve çözünen misel içinde daha derine nüfuz eder (Landgren 1992; Jonnson 1992; Mc Manus 1992; Kang 1992). Yüzey aktif baş grubunun boyutundaki artış da çözünenin misel içine nüfuz derinliğini artırır (Bacaloğlu 1989).

Eğer çözünen bileşik hem polar hem hidrofobik uç içeriyorsa, polar kısım yüzey aktif moleküllerinin baş gruplarına doğru yönlenir, diğer uç ise miselin iç kısmındaki hidrofob kuyruklara katılır. Aromatik anyonların misel-su ara yüzeyine yakın yer aldıkları gözlenmiştir (Bacaloğlu 1989; Rao 1992; Mc Manus 1992; Bacaloğlu 1989). Yüklü kısımlar su tarafından solvatize olabilecekleri şekilde misel ara yüzeyine yakın yerleşirken, molekülün aromatik kısmı manto tabakasına yerleşir (Bacaloglu 1989; Mazumdar 1990; Bachofer 1991; Gao 1991; Bury 1991; Aamodt 1992; Raov1992; Kallick 1993). (Şekil 1.26.)



Şekil 1.27. Bir ko-misel oluşturmak üzere bir katyonik miselin manto tabakasına giren 2-naftoat anyonunun yerleşim ve yönelimi

Çözünürleştirmeye etki eden faktörler

En önemli faktör yüzey aktif maddenin hidrofobluğudur. Misele maddenin bağlanma sabiti (Ks) yüzey aktifin yapısından alkil gruplarının uzunluğunun azalması ile hızla azalacak şekilde etkilenir. Ks değeri maddenin hidrofobikliği ölçüsünde de büyük olur ve misel içinde daha derine difüzlenme gerçekleşir. Çözünenin molekül kütlesi zincir uzunluğu, ampifilin baş grup yapısı, sıcaklık ve ortamda ilave tuzların varlığı Ks'yi etkileyen diğer faktörlerdir. Çözünecek bileşiğin derişimi ve kütle fazının pH sı da çözünme miktarını etkiler (Bruno 1990; Gao 1991; Pelizzett 1991; Li 1992; Ismael 1992). İlave tuzlar maddenin yapısına bağlı olarak Ks değerlerinde artma veya azalmaya neden olabilir (Al-Lohedan 1989; Bravo 1992).

1.5.3. Misellere karşıt iyon bağlanması

Misellar kataliz veya inhibisyonda rol oynayan diğer bir önemli işlem de misele karşıt iyon bağlanmasıdır. Miseller baş grupların elektriksel yüküne bağlı olarak reaktif iyonları çeker ya da iterler. Böylece miseller çözünürleştirilmiş maddelerle reaktif iyonları reaksiyonların hızlandırılacağı ya da yavaşlatılacağı şekilde biraraya getirebilir ya da ayrı tutabilirler. Bazen substratlar da misellere karşıt iyon olarak bağlanırlar.

İyonik misellerin baş grupları genellikle yaklaşık olarak %30 oranında iyonizedir, yani %70'i Stern tabakasındaki karşıt iyonlar tarafından nötralize edilmiştir. Bununla beraber, misellerin kmd'lerindeki iyonizasyon derecesi için elde edilen deneysel veriler %10–70 arasındadır. Karşıt iyon bağlanmasının derecesi bazı faktörlere bağlıdır (Biresan 1985; Bacaloglu 1989; Piunscki 1992;). Karşıt iyonlar baş gruplar ile yalnızca elektrostatik olarak değil aynı zamanda hidrofobik olarak da etkileşir. Halojen iyonları gibi bazı iyonların bağlanmasını hem spesifik hem elektrostatik etkileşimler kontrol ederken SO_4^{-2} iyonları gibi bazı iyonlar büyük ölçüde elektrostatik etkileşimlerle bağlanır. Hem anyonların hem de katyonların misellere olan bağıl ilgileri için bazı seriler oluşturulmuştur (Gunnarsson 1980; Ortega 1987; Al-Lohedan 1989; Bacaloglu 1989; Bravo 1992; Boecker 1994). Miselli çözeltiye bir tuz ilave edildiğinde tuzun karşıt iyonu çözeltide var olan yüzey aktifin karşıt iyonu ile misellerin baş grupları için yarışır. Bu nedenle baş grup ve karşıt iyonların yapılarına yani karşıt iyonların baş gruplarına olan bağıl ilgilerine bağlı olarak yer değiştirme gerçekleşebilir (Piunscki 1992; Boecker 1994).

İlave edilen karşıt iyonlar reaktif iyonlar olduğunda, yer değiştirmeden sonra misellar reaksiyon hızı arttırması gözlenir. Tersine, ilave edilen iyonlar inert olduklarında ve reaktif iyonlar yüzey aktif karşıt iyonları olduğunda reaktif iyonları misel yüzeyinden uzaklaştırarak inhibisyona neden olurlar.

1.5.4. Misel etkilerinin mekanizmaları

Derişikleştirme etkisi

Kinetik incelemeler ve madde çözünürleştirilmesi verilerine göre, deterjanlar reaksiyon hızlarını suyun çözücü özelliklerini değiştirmekten ziyade, maddeyi misel kümesine katarak etkilerler. Yani iki moleküllü reaksiyonların hız artırımındaki ana faktör reaksiyona giren maddelerin hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerle küçük bir hacimde derişikleştirilmeleridir (Biggs 1992; Zoltewicz 1993).

Maddenin misel fazına dahil edilmesi onu misellere elektrostatik olarak çekilmiş olan reaktifle yakınlaştırır. Bu nedenle madde çözünürleştirilmesini ve reaktif karşıt iyonların misellere bağlanmasını etkileyen her faktör miselli çözeltilerdeki reaksiyon hızlarını da etkiler. Misele bağlanmış olan madde ile karşıt iyonlar Stern tabakasında reaksiyona girerler. Misellerin substratı çözünürleştirdikleri fakat reaktif iyonları elektrostatik olarak ittikleri veya etkin olarak çekemedikleri durumlarda reaktifler ayrı tutulacaklarından miseller inhibisyona neden olurlar. İnhibisyonun derecesi maddenin misel içindeki yerleşme konumuna bağlıdır ve misel içinde derinlere yerleştiği ölçüde büyük olur (Evans 1992; Correia 1992).

Ortam etkisi

Derişikleştirme etkisinin yanında miseller hem maddenin hem de reaktif iyonun reaktivitesini değiştiren bir ortam etkisi gösterirler. Bu etki kafes, ön yönlendirme, mikroviskozite, polarite ve elektriksel yük etkilerinin bir kombinasyonu ile oluşur (Baglioni 1991; Taşcıoglu 1996).

Miseller iki reaktif türü homojen çözeltilerinden daha uzun bir zaman içinde bir arada tutma kabiliyetindedirler. Bu kafes etkisinin bir sonucu olarak reaksiyon olasılığı ve böylece reaktiviteler artar (Evans 1992).

Ön yönlendirme etkisi, yani misellerin maddeleri özel yönlendirmeye sahip olacak şekilde çözebilme kabiliyetleri, reaksiyonları kolaylaştıran ve stereo seçimlilik üzerinde kontrol sağlayan en önemli faktörlerden birisidir.

Yapılarında elektriksel yük taşıyan gruplar bulunan maddeler misellerdeki zıt yüklü baş gruplarının arasına yüklü grupları misel-su ara yüzeyine yönelecek şekilde yerleşirler. Böylece maddenin reaktif grubu, dolayısıyla madde misel ara yüzeyine elektrostatik çekimle bağlanmış olan reaktif karşıt iyonlarla en kolay reaksiyon vereceği şekilde yönlenmiş olur ki bu misellerin iki moleküllü reaksiyonların hızlarını arttırmalarında en

önemli faktördür (Bachofer 1991; Pelizzetti 1991; Broxton 1991; Kallick 1993; Ranganathan 1993).

Misel içinde çözündürülmüş maddeler polarite ve akışkanlık bakımından çözücü kütlesinden çok farklı bir mikro çevreye sahip olurlar. Miselin iç kısımlarında dielektrik sabiti kütle fazınınkinden oldukça düşüktür. Misel yüzeyinde ise nisbeten yüksek bir polarite vardır. Bunun sonucunda çözünen maddelerin, çözünürlük, asitlik sabiti, denge sabiti, fotofiziksel özellikler, reaksiyon hızları gibi fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler oluşur.

Misel içindeki mikroviskozite miseli çevreleyen homojen çözücünün viskozitesinden çok daha yüksek olduğu için misellerde çözünürleştirilen madde molekülleri daha az dönme ve öteleme serbestliğine sahip olurlar ve bu onların reaktiviteleri ile ürün ve stereo seçimliliklerine yansır (Hasegawa 1994).

Misel fazının polaritesinin kütle fazınınkinden yani suyunkinden farklı olması iyonik maddelerin yanında apolar maddelerin de misellerle etkileşime girmelerine ve böylece reaksiyon hızlarının ve dengelerinin değiştirilmesine imkan verir (Rodenas 1985; Cerichelli 1991). Elektrostatik veya hidrofobik kuvvetlerle yüzey aktif madde misellerince çözünürleştirilen kompleks oluşturucu maddelerin iyonlaşma sabitlerinin değişmesi Minero (1992), Bertschinger (2003) nedeniyle misel fazında oluşan komplekslerin oluşma dengeleri ve buna bağlı olarak oluşma sabitleri ve stokiyometrileri de değişebilir (Moulik 1979; İkeya 2003). Bundan kompleks oluşumuna dayanan analitik yöntemlerin ve ayırma yöntemlerinin duyarlığının arttırılmasında yararlanılır (Lopmoua 2000; Shafiee 2007).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Gürses *et al.* (1995) tarafından linyit üzerine sulu çözeltiden CTAB adsorpsiyonu araştırılmış, adsorpsiyon deneylerinde ham, demineralize edilmiş, demineralize ve okside edilmiş linyit örnekleri kullanılmıştır. Deneyler 21°C'de ve 45°C'de yapılmış ve çözeltideki CTAB miktarı UV spektrofotometre ile analiz edilmiştir. CTAB adsorpsiyonun demineralizasyon ve oksidasyonla azaldığı, tüm örneklerde adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla arttığı ve izosterik adsorpsiyon ısısı ve entropi değişiminin negatif olduğu tespit edilmiştir. Demineralize edilmiş ve ham örneklerin ΔH ve ΔS değerlerinde ki belirgin farkın, demineralize edilmiş örnek yüzeyindeki CTAB moleküllerinin oryantasyonundan kaynaklandığı belirtilmiş; bu bağlamda ham örneğin adsorpsiyon mekanizması üzerinde elektrostatik etkileşimlerin baskın olduğu, demineralize edilmiş örnek üzerine CTAB adsorpsiyonunun ise elektrostatik etkileşimlerle birlikte hidrofobik etkileşimlerle meydana geldiği vurgulanmıştır. Ayrıca demineralize ve okside edilmiş örneklerin ΔH değerinin, demineralize edilmiş örneklere göre daha düşük olmasından, oksidasyon prosesinin, hidrofobik etkileşmelerin CTAB adsorpsiyonuna katkısını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Aynı yüke sahip bir polimer ve surfaktantın silika yüzeyine koadsorpsiyonunu incelemek için yapılan bir çalışmada, adsorbat olarak kullanılan polilisin ve CTAB'ın hem ayrı ayrı adsorpsiyonu hem de birlikte bulundukları çözeltideki koadsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. İki durum için de CMC ve yüzey gerilimi ölçümleri yapılmış, adsorpsiyon prosesinin kinetiği ve tersinirliği incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, ayrı ayrı yapılan polilisin adsorpsiyonunun tersinmez, CTAB adsorpsiyonunun ise tersinir olduğunu ve her ikisi için de adsorpsiyon dengesine erişme süresinin 5-20 dakika olduğunu ortaya koymuştur. Polilisin ve CTAB'ın koadsorpsiyonu incelenirken, CTAB adsorpsiyonu tersinir olduğu için önce polilisin sonra CTAB adsorpsiyonu yapılmıştır. İyonik şiddeti 0,01 M olan polilisin, hidrofilik silika yüzeyine düşük konsantrasyonlarda, tersinmez olarak adsorplanmıştır. Silika yüzeyine kimyasal olarak adsorplanmış polislisin tabakalarına adsorbe olmuş, nede onunla yer değiştirmiştir (Furst *et al.* 1996).

Aktif karbon (AC) yüksek iç yüzey alanına ve poroziteye sahip olduğundan, organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir. Bu amaçla yürütülen bir çalışmada, AC üzerine CTAB adsorpsiyonu termodinamik ve mekanistik açıdan incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla adsorplanan CTAB miktarının azalması prosesin ekzotermik yapısına işaret etmiş, negatif bulunan izosterik adsorpsiyon Entalpi değeri bunu desteklemiştir. Düşük CTAB konsantrasyonlarında iyon değişimi ve iyon çiftleşmesi, yüksek konsantrasyonlarda ise hidrofobik bağlanma mekanizmasının baskın olduğu ve adsorpsiyon dengesine erişme süresinin kısa oluşunun, adsorpsiyonun fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiğini gösterdiği belirtilmiştir (Gürses *et al.* 2003).

Karnthidaporn *et al.* (2010) yaptıkları bir çalışmada; dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB), tetradesiltrimetilamonyum bromür (TTAB), hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve oktadesiltrimetilamonyum bromür (OTAB) katyonik surfaktantlarının bor nitrit yüzeyine adsorpsiyonunu incelemiş. Bor nitritin izoelektrik noktasını pH=4,3 olarak tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada; Adsorplanan surfaktant miktarının yüzeyin artan zeta potansiyeli ve artan surfaktant zincir uzunluğu ile artığını bulmuşlardır. Ayrıca çalışmalarında surfaktant moleküllerinin baş kısımlarının yüzeyde yüklü noktalara tutunduklarını, serbest kalan kuyruk kısımlarının ise surfaktant zincir uzunluğuna bağlı olarak çeşitli açılarda koni şeklinde daireler çizerek hareket ettiklerini belirtmişlerdir. Adsorplanan surfaktantlar hidrofilik yüzeyli bor nitritin yüzey özelliğini değiştirdiğini, epoksi reçineleri tarafından daha iyi ıslatma özelliğine sahip olan hidrofobik bir yüzey oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Buda yüzey aktif madde ile muamele edilmiş bor nitritin mekanik özelliklerinin ve termal iletkenliğinin artışına neden olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte suyla temas açısında bir artış, epoksi temas açısında bir azalma tespit etmişlerdir. Çalışmalarında artan pH, bor nitrit partiküllerinin de zeta potansiyelini pozitif değerden negatif değere doğru geçiş yaparak azaldığını. pH=5,5-8 arası zeta potansiyelinin negatif yöndeki artışı ile adsorplanan katyonik surfaktant miktarının da arttığını ifade etmişlerdir.

Tarıq *et al.* (2011) tarafından yapılan bir çalışmada; altın yüzeyi üzerine 1-alkil-3 metilimidozolyum klorür iyonik sıvı sürfaktantının (alkil grupları: desil C_{10}, dodesil C_{12},

tetradesil C_{14} adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışı üzerine alkil zincir uzunluğunun etkisi araştırılmıştır. Çalışmada sabit konsantrasyonda altın üzerinde toplanan miktarı tayin etmek için, QCM (Quartz Crystal Microbalance) ve AFM (Atomic Force Microscope) cihazları kullanılmıştır. AFM morfolojik analizlerinde; adsorplanan tabakaların morfolojik özelliklerinin çalışma konsantrasyonuna ve CMC'ye bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. C10 da olduğu gibi CMC'ye yakın olan konsantrasyonlarda çalıştıklarında adsorpsiyon tabakalarının homojenliğini silindirik miselerin varlığı ile açıklanabileceğini, buna karşın desorpsiyonunu da en düşük durumda olduğunu ifade etmişlerdir. C14' de olduğu gibi konsantrasyon CMC'den uzaklaştıkça adsorpsiyon tabakaları daha çok heterojen olduğunu ve bu durumun desorpsiyon artışı ile uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Çalışma sonuçları katyon alkil yan zincirinin boyutu ve karşılık gelen adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçlarının oldukça iyi bir korelasyon uyumuna sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında AFM'nin morfolojik görüntülerinin, beklenen eğilimler için ileri sürülen sonuçları destekler nitelikte olduğunu belirtmişlerdir.

Zhaohui ve Linda tarafından yapılan bir çalışmada; dodesil trimetil amonyum (C:15) ve hekzadesil trimetil amonyumun (C:19) iyi kristalenen ve kötü kristallenen iki farklı kaolinit üzerine adsorpsiyonu ve zincir uzunluğunun etkisinin karşılaştırılmasını araştırılmıştır. Çalışmada surfaktantların kaolinit üzerine adsorpsiyonu tek tek ve karışım halinde incelenmiştir. Bu nedenle Kaolinit kili üzerindeki alkil amonyumun yüzey yapısı, temas süresi, surfaktant konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak katyonların desorpsiyon verileri, alkil amonyum ve karşıt bromürün adsorpsiyon verilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada katyon değişim kapasiteleri amonyum metodu kullanılarak bulunmuştur. Numuneler 254 nm dalga boyunda UV-Vis spektroskopiisi ile okunarak ölçümler yapılmış ve FTIR spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Çalışma sonuçlarında hegzadesil trimetil amonyumun dodesil trimetil amonyuma göre 8-15 mmol/kg daha fazla adsorplandığını; ayrıca hegzadesil trimetil amonyumun verilerinin langmuir izotermine uyumlu olduğunu, dodesil trimetil amonyum'un ise freundlich izotermine daha uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Surfaktant zincir uzunluğunun katyonların desorpsiyonu üzerine minumum etkiye sahip olduğunu,

buna karşın; Surfaktant zincir uzunluğu adsorplanan karşıt brom iyonlarını ve surfaktant miktarlarını güçlü etkilediğini bulmuşlardır. Dodesil trimetilamonyum ile hekzadesil trimetil amonyum karşılaştırıldığında; hekzadesil trimetil amonyumun ve karşıt brom adsorpsiyonunun çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun hem katyon değişiminin hem de hidrofobik etkileşimin negatif yüklü mineral yüzeylerde önemli rol oynadığını bildirmişlerdir. Zincir uzunluğunun artması ile daha güçlü hidrofobik etkileşimin teşvik edildiğini ve böylece, adsorplanan surfaktant miktarının arttığı bildirilmiştir. Kil mineraline katyonik surfaktantların adsorpsiyonun katyon değişimi ile gerçekleştiği atfedilmektedir. Katyonik surfaktant ilave edildiğinde kil mineralinin katyon değişim kapasitesi saf haldeki katyon değişim kapasitesinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. hekzadesil trimetil amonyumda desorpsiyonunu katyon değişim yoluyla; karşıt adsorpsiyonunda hidrofobik bağlanma ile iyi bir şekilde olduğunu göstermişlerdir. adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri birlikte kıyaslandığında; surfaktant yüzey konfigrasyonunun, surfaktant adsorpsiyonunun miktarını belirlediğini ifade etmişlerdir (Zhaohui and Linda 2007).

Moulik *et al.* (1996) tarafından; dodesiltrimetilamonyum bromür, setiltrimetilamonyum bromür, tetradesiltrimetil amonyum bromür ve setilpridinyum klorür (DTAB, CTAB, TTAB, CPPC) olarak seçilen dört katyonik surfaktantın tek başına ve birbirine karıştırıldıkları durumdaki misel şeklindeki özelliklerinin incelenmesi amacıyla kritik misel konsantrasyonu (CMC), misellerin karşı iyon bağlama kapasitesi, agregasyon sayısı, polarite ve miselizasyon termodinamiği tayinleri yapılmıştır. misel şeklindeki oluşumlar, misel içerisindeki bileşenlerin aktiviteleri ve karşılıklı etkileşimleri Rubingh'in teorisi esas alınarak değerlendirilmiştir. CMC ve misellerin karşı iyon bağlama kapasitesi, surfaktantların karıştırılmış hallerinde daha düşük bulunmuş, agregasyon sayısının zincir uzunluğuna bağlı olduğu belirtilmiştir. CMC ve miseler bileşenlerin aktivite katsayısının karıştırılmış durumda ideal olmadığı, miseler polarite değerlerinin ise düşük ve birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Stodghill *et al. (*2004) tarafından yürütülen ve üç katyonik surfaktantın (DTAB, CTAB, TTAB) adsorpsiyon ve miselizasyon termodinamiğinin araştırıldığı bir çalışmada,

substrat olarak hidrofilik silika (HiSil 233) kullanılmış ve sıcaklık parametresi üç seviyeli olarak (28, 30 ve 35°C) incelenmiştir. Miselizasyonun termodinamik özellikleri ve CMC değeri, izotermal titrasyon kalorimetri (ITC) analiz metoduyla tayin edilmiş olup; miselizasyon entalpi değişiminin (ΔH_{mic}) artan sıcaklık ve hidrofobik kuyruk uzunluğu ile arttığı, negatif bulunan Gibbs Serbest Entalpi değişiminin (ΔG_{mic}) olayın kendiliğinden gerçekleştiğine işaret ettiği belirtilmiştir. Ayrıca artan sıcaklıkla surfaktantın kuyruk kısmındaki metil gruplarının hidrofobisitesinin artmasından ötürü ΔG_{mic} değerinin negatif yönde arttığı ve entropi değişiminin artan sıcaklıkla azalırken, artan hidrofobik kuyruk uzunluğu ile arttığı tespit edilmiş, sonuç olarak miselizasyon ve adsorpsiyon mekanizmasını termodinamik açıdan incelemede ITC'nin uygun bir metot olduğu belirlenmiştir.

Castillo *et al.* (2000) desildimetil benzil amonyum klorürün miselleşmesini çeşitli sıcaklıkarda densimetri ve kondüktimetri kullanarak çalışmışlardır. Surfaktantın sulu çözeltide kritik misel konsantrasyonu, iyonlaşma derecesi ve serbest gibs enerji değerini 15,25.35,45 ve 55^{o}C sıcaklıklarda kondüktimetri ile ölçümler yaparak bulmuşlardır. Yaptıkları ölçümlerde CMC'nin minumum değerinin 35^{o}C civarlarında olduğunu tespit etmişlerdir. Surfaktantın molar monomerik ve miselizasyon değerlerini 15,25 ve 35^{o}C'de yaptıkları yoğunluk ölçümleri verilerinden tahmin edilebileceğini belirtmişlerdir. Miselleşme de surfaktantların açık bir şekilde gözlemlenen genişlemesinde; Karşıt iyonların hidratasyon tabakasından ayrılan serbest su moleküllerinin önemli bir katkısının olduğunu bulmuşlarıdır.

Hironobu and Kozo (1976) misel oluşumunda Kraft noktası ve yüzey gerilimini Perfluoroalkankarboksilatlarda zincir uzunluğuna ve karboksilat türüne bağlı olarak incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda; iyonik surfaktantların misel oluşumunda, kraft noktasının, hidrofobik zincir uzunluğunun artmasıyla önemli derecede arttığını ifade etmişlerdir. Kraft noktasının sülfanatlarda, korboksilatalara göre daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca kraft sıcaklığının hidratasyon derecesi, hidrate olmuş katının yapısı, yüzey yükü, zincir uzunluğu gibi bir takım faktörlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Bales (2002), Sezyum dodesil sülfatın sulu çözeltide misel iyonizasyonu ve Kraft sıcaklığını iletkenlik ölçümleri ile tayin etmişlerdir. İletkenlik değerlerinin Sulu faz içindeki Cs+ iyonlarının, ya da surfaktant tarafından sağlanan karşıt iyonların konsantrasyonun bir fonksiyonu olduğu gözlemlenmiştir. Kraft sıcaklığının iyonik miseller içinde, karşıt ayrışma derecesini belirlemek için temel teşkil ettiğini ifade etmişlerdir. Çalışmalarında 18-36°C arasını tarama yapmışlar, kraft noktasını grafikte 26^{o}C ile 28°C arasındaki keskin sıçramadan dolayı 27°C olarak bulmuşlardır. Daha sonraki sıcaklık artışının ise önemli bir iletkenlik artışına yol açmayıp genel olarak yataya yakın bir eğim gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Monojlovic (2012) yaptıkları bir çalışmada; CTAB çözeltisinin Kraft noktasını tayin etmek için CMC'nin üstünde ve altında farklı konsantrasyonlarda CTAB çözeltisinden 50'şer ml alarak +16 ve +40°C arasında kondüktimetri kullanılarak CTAB çözeltisi içerisindeki iyonik türlerin sayısı ve hareketliliğinin ölçümlerini yapmışlardır. Kraft sıcaklığının altında yapılan ölçümlerde surfakantın monomer halde olduğunu; kraft sıcaklığının üzerinde yaptıkları ölçümlerde çözelti içindeki monomerler bir araya gelip, agrega olarak misel formları oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Çözelti içinde oluşan misel yapı iletkenliği önemli derecede artırdığından iletkenlik değerindeki keskin artışı 25^{o}C olarak tespit etmişlerdir. Çalışmada; çözelti içinde sıcaklık azaldıkça misel şeklindeki formda bulunan surfaktantın kraft sıcaklığı, oluşan kristal yağmurundan dolayı önemli bir histerisislik oluşturmaktadır. Böylece surfaktant molekülündeki yapısal değişiklik adsorbe olan filmin morfolojisinide yansıttığını ifade etmişlerdir.

Hirotaka (1996) yaptıkları bir araştırmada surfaktant kompleks moleküllerinin kraft noktasını ölçmek için bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada katyonik bir surfaktant olan CTAB'a çeşitli aromatik yapıdaki maddeler katılarak birkaç farklı çözelti formunda kompleks yapılar oluşturulmuş ve daha sonra, bu yapıların kondüktimetrik ve spektrokskopik olarak karakterizesyonu yapılmıştır. Ölçümlerinde çözelti içindeki surfaktant/katkı oranı azaldıkça CMC oranlarında artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca katkı maddesinin de önemli ölçüde CMC noktasını değiştirdiğini ve kraft noktasının S şeklindeki sıçramadan rahatlıkla görülebildiğini ifade etmişlerdir.

Ghosh *et al.* (2002) tarafından, bazik bir boyar madde olan ve toksik özellik gösteren metilen mavisini alıcı sulara vermeden önce uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yönteminde, adsorbent olarak kaolinit türü kilin kullanabilirliği incelenmiştir. Kaolinitin ham ve beş modifiye formunun (saflaştırılmış, kalsine edilmiş ham ve saflaştırılmış, NaOH ile muamele edilmiş ham ve saflaştırılmış kaolinit örneklerinin) adsorptif özellikleri üzerinde çalışılmış ve sonuçta kaolinitin (bilhassa da ham kaolinitin) etkili bir adsorbent olduğu saptanmıştır.

Kil yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarı, karıştırma hızı, pH, sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin etkisinin incelendiği çalışmalarda; elde edilen adsorpsiyon verilerinin çeşitli adsorpsiyon izotermlerine uyumuna bakılmış ve adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Ayrıca kullanılan kilin adsorptif karakteristiğini ortaya koymak için, porozite ve BET yüzey alanı tayinleri yapılmış, kilin mezopororoz yapıda ve BET yüzey alanının 30 m^2/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla CEC, zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmış ve adsorpsiyon prosesinde yalancı ikici mertebe mekanizmasının baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon dengesine erişmek için 1 saatin yeterli olduğu, adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık, karıştırma hızı ve pH (tabii pH dışında) ile azaldığı, kil miktarının artmasıyla adsorplanan miktarın arttığı, başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon etkinliğinin arttığı bulunmuştur. Deneysel verilerin Langmuir, Halsey, Henderson ve Harkins-Jura izoterm modellerine uyumu yansıttığı, özellikle yüksek boyar madde konsantrasyonlarında BET ve Freundlich modellerinden büyük ölçüde sapma gözlendiği belirtilmiştir. Hesaplanan termodinamik nicelikler adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Bu bilgiler ışığında kilin, katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili ve düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Gürses *et al.* 2004, 2006).

Elsherbiny *et al.* (2012) sodyum montmorillonit kili üzerine sulu çözeltiden siyanin boyar maddesinin adsorpsiyonunda, alkil zincir uzunluğu, temas süresi, pH ve sıcaklık etkisini spektrofotometre ile incelemişlerdir. Çalışmalarında adsorban olarak farklı

zincir uzunluklarına sahip iodopentan ($CH_3(CH_2)_4I$), iodoheptan ($CH_3(CH_2)_6I$), iododekan ($CH_3(CH_2)_{17}I$) ve p-dimetilamino benzaldehit kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmalarında adsorpsiyonun 10 dakika gibi kısa bir sürede dengeye geldiğini daha sonra artan zamanla adsorplanan miktar arasında değişimin sabit olduğunu görmüşlerdir. Artan boyar madde konsantrasyonu ile Na-montmorillonit kil yüzeyinde adsorbe olan madde miktarının önemli ölçüde arttığını bulmuşlardır. Ayrıca alkil zincir uzunluğu arttıkça boyar maddenin sodyum montmorillonit kiline olan yöneliminin arttığını bulmuşlardır. Bu olay alkil zincirinden elektron uzaklaşmasına bağlı olarak pozitif yüklenme etkisine atfedilebilir. Adsorpsiyon izotermlerinin ise Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleriyle uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Freundlich izotermi tarafından tayin edilen K_f ve 1/n sabitlerinin artan boya kuyruk uzunluğu ile azaldığını, aynı eğilimin K_L Langmuir sabiti içinde gözlemlemişlerdir. Dubbinin-Raduskevich'den türetilen E değeri artan alkil zincir uzunluğu ile arttığını ve değerin $16 kjmol^{-1}$'den az olduğunu ve böylece bunun da fiziksel adsorpsiyon prosesine uygun olduğu önerilmiştir. Ayrıca kil/ boya etkileşiminin termodinamik nicelikleri (ΔG, ΔH, ΔS gibi) değerlendirilmiş; boyar maddenin kil yüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden cereyan etmeyen yani endotermik olduğunu bulmuşlardır. ΔH ve ΔS değerleri ise artan zincir uzunluğuna bağlı olarak azaldığını belirtmişlerdir. Aksi olarak zincir uzunluğunun artmasıyla ΔG değerinde de azaldığını tayin etmişlerdir. Adsorpsiyon modelinin pseudo-first order model yerine pesudo-second order modeline daha uyumlu olduğunu bulmuşlardır.

Jinben *et al.* (1998) yaptığı çalışmada iyi kristallenen ve şişmeyen kaolinit kili yüzeyine farklı zincir uzunluğundaki bir alkil amonyum bromür serisinin adsorpsiyonunu mikroelektrophones ve adsorpsiyon izotermleri ile çalışmışlardır. Çalışmalarında alkil zincir uzunluğu ve yapısının adsorpsiyon üzerine etkisini, zeta potansiyellerinin karşılaştırılmasını ve miselleşme ölçümlerini yapmışlardır. Yaptıkları çalışma sonuçlarında: Dallanmış surfaktantların kısa alkil zincirlerindeki CH_2 grup sayısının ya da alkil grubunun diğer bir çeşidi olan fenil grubunun sayısının artması; tek zincirli surfaktantların alkil zincir uzunluğundaki artışından kaynaklanan adsorpsiyon davranışı daha az etkilediğini bulmuşlardır. Böylece Denge konsantrasyonun logaritmasına

karşılık, adsorplanan miktara ve zeta potansiyeline bakıldığı zaman Düz zincirli surfaktantlardan en çok adsorplananlar sırasıyla CTAB, TTAB ve DTAB geldiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca dallanmış yapıdaki surfaktantların kısa zincirlerinin hidrofobik etkisi, uzun zincirlerin moleküller arası etkileşiminden dolayı adsorpsiyon miktarının azaldığını tespit etmişlerdir. Hidrofobik etkinin kil yüzeyine sulu çözeltiden surfaktant adsorpsiyonunda önemli rol oynadığını göstermişlerdir. Ayrıca sodyum kaolinit partiküllerinin elektroforetik hareketliliğinin; tek zincirli surfaktantların zincir uzunluğuna ve yapısına duyarlı olduğunu bulmuşlardır.

Amorf yapılı, camsı volkanik bir kayaç olan perlitin yüzey özelliklerini ve adsorbent olarak kullanılabilirliğini ortaya koymak amacıyla Alkan *et al.* (2005) tarafından yapılan çalışmada ham ve genleşmiş perlit örnekleri üzerine CTAB adsorpsiyonunu; iyonik şiddet, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Adsorpsiyon deneyleri, ham perlit yüzeyine adsorplanan CTAB miktarının daha fazla olduğunu ve iki perlit örneği için de adsorpsiyon kapasitesinin artan iyonik şiddet ve pH ile ve azalan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. Ayrıca deney sonuçları Langmuir (R^2=0,64-0,99) ve Freundlich (R^2=0,94-0,99) izotermleriyle analiz edilmiş ve Freundlich adsorpsiyon izotermine daha yüksek bir uyum gözlenmiştir. Sonuç olarak perlit yüzeyine CTAB adsorpsiyonunun fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiği ve ekzotermik olduğu belirtilmiştir.

Xi ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada; organo-killer kullanılarak içme suyundan organik moleküllerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması için bir mekanizma sağlanması amaçlanmıştır. Termal kararlılığı belirlemede termogravimetrik analizlerin bir kombinasyonu ve İnfrared emisyon spektroskopisi kullanılmıştır. Infrared emisyon spektroskopisi (IES); yapıdaki değişimleri, suyun yüzey özelliklerini, montmorillonttaki surfaktant moleküllerini incelemek ve oktadesiltrimetilamonyum bromür (OTAB) surfaktantıyla hazırlanmış olan organo-kili araştırmak için kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen spektrumlar, organo-killerin termal dekompozisyonu ve kil tabakalarındaki surfaktant moleküllerinin uygunluğu hakkında bilgi sağlamış, organo-killerin termal kararlılığındaki çalışmalar için İnfrared emisyon spektroskopisinin yararlı bir araç

olduğu sonucuna götürmüştür (Xi *et al.* 2007).

Hongping *et al.* (2010) yaptıkları bir çalışmada farklı katyon değişim kapasitesine sahip olan montmorillonit killerini; farklı zincir sayısına ve uzunluğuna sahip olan farklı konsantrasyonlarda ki katyonik surfaktantlar ile modifiye ederek organokiller oluşturmuşlardır. Elde ettikleri organo-killeri XRD ve DTG ile analiz etmişlerdir. Çalışmalarında tek alkil zincirli surfaktantlar ile modifeye edilmiş organo kilin basal boşluğunun (18 karbonlu için 4,1 nm) ; çift alkil zincirli surfaktantlar ile modifiye edilmiş organo-kilin basal boşluğundan (18 karbonlu için 5,5 nm) önemli derecede düşük olduğunu bulmuşlardır. Üç alkil zincirli surfaktantlardan 12 karbonlu surfaktant ile modifiye edilmiş organo-kilin basal boşluğu, çift alkil zincirli olanın basal boşluğundan küçükken; karbon sayısı 18 olan surfaktantlardan üçlü alkil zincirli olanların basal boşluğu ikili olana göre oldukça fazla olduğunu bu nedenle maksimum basal boşluklarının karbon sayısına göre kompleks hal aldığını da bildirmişlerdir. Surfaktant alkil zincir uzunluğunun artmasıyla organokilin tabakları arasındaki basal boşlukların mesafesinde bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Örneğin 8 karbonlu surfaktant ile modifiye edilmiş organokilin basal boşluğu 1,4 nm,12 karbonlunun 1,8 nm, 16 karbonlunun 3,9 nm, 18 karbonlunun 4,1 nm olarak ölçmüşlerdir. Küçük zincir uzunluğuna (C:8-12) sahip organo-killerde basal boşluk artan surfaktant konsantrasyonuna bağlı olarak çok az bir artış gösterirken; büyük zincir uzunluğuna (C:16-18) sahip organo-killerde basal boşluk öneli derecede artışa uğramıştır. Düşük surfaktant konsantrasyonlu (0,2-0,5 CEC) organokiller de alkil zincir uzunluğunun artması organokilin tabakalar arası basal boşluğunu fazla etkilemezken; (0,5-2 CEC) aralığında 16 ve 18 karbonlu zincir uzunluğuna bağlı olarak basal boşluk önemli bir artışa uğramıştır. Buna karşın surfaktant konsantrasyonu (2,0-4,5 CEC) aralığında basal boşluk fazla bir değişime uğramamıştır. Bunun nedeni düşük konsantrasyonlar da 16 ve 18 karbonlu alkil zincir uzunluğuna sahip olan killerin lateral tabaka yapısına sahipken, yüksek konsantrasyonlar da hem lateral hem de parafin tipi tabaklara sahip olması ile açıklamışlardır. Bu nedenle zincir uzunluğu organokillerin basal boşluklarında önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Zhengwen, H., *et al.* (2013) tarafından yapılan bir araştırmada farklı zincir uzunluklarına sahip setil trimetil amonyum bromür (CTAB), Tetradesil trimetil amonyum bromür (TTAB) ve stear triamonyum bromür (STAB) katyonik surfaktantlarını çeşitli konsantrasyonda, Na-montmorillonit kili ile modifiye ederek organokil haline getirmişlerdir. Surfaktant konsantrasyonunun etkisini görmek için kuru ve şişen organokilin x-ray diffraction ve termal analizle karakterizasyonunu incelemişlerdir. CTAB konsantrasyonu arttığı zaman tabakalar arasında adsorplanan madde miktarının da arttığını görmüşlerdir. CTAB konsantrasyonu 1,93 CEC olduğu zaman farafin tipli çift tabakalarda tabakalar arası boşluk maksimum olmuştur(5,81 nm).surfaktant konsantrasyonu artıkça tabakalar arası boşluk artmış daha sonra ise sabit kalmıştır. Kilin şişme davranışı ile ilgili üç ayrı aşama önerilmiştir. 1.solvent kontrol aşamasında, 2.surfaktant kontrol aşamasında ve 3. alkil zincir uzunluğu kontrol aşaması olarak önerilmiştir. CTAB için verileri daha sonra yaptıkları çalışmalarda TTAB-MMT ve CTAB-MMT tarafından da teyit etmişlerdir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

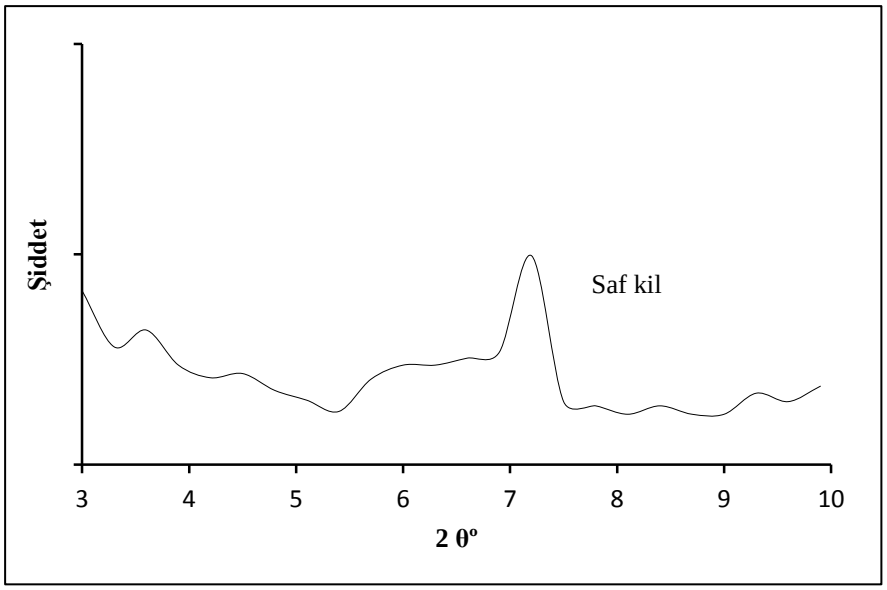
Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck firmasından temin edilmiş olup tümü analitik saflıktadır.

3.2. Kil

Çalışmada **adsorbent** olarak Çankırı bölgesinden temin ettiğimiz 2:1 tabakalı yapısına sahip montmorillonit (MMT) kili kullanıldı.

3.2.1. Sedimentasyon yöntemiyle kil saflaştırma

5 kg ham kil örneği mekanik olarak öğütülüp 200 mesh'lik bir elekten elendikten sonra quartz gibi sert, camsı ve ağır safsızlıkların çöktürülerek uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla; 1,5 kg kil üzerine 1,2 L saf su ilave edilerek hazırlanan kil süspansiyonu, oda sıcaklığında 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra huni yardımıyla mezürlere dolduruldu ve 24 saat bekletildi. Dibe çöken safsızlıkların ayrılması için üst kısımdaki kil içeren faz, bir başka mezüre aktarıldı ve bu kısım üzerinde aynı işlemler 4 kez tekrar edildi (ilk tekrarda 2 L,diğer tekrarlarda 1 L saf su ilave edilmek suretiyle). Bu işlem her defasında üstte kalan kısma 1'er L daha destile su katılıp 4 kez tekrarlandı. Saflaştırılan kil kurutulup öğütüldükten sonra ASTM standartlarındaki 200 mesh'lik elek kullanılarak elendi ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı bir kapta saklandı (Carrado *et al.* 2006). Bu çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD difraktogramı Şekil 3.1'de X-ray Floresansı ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de verildi.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD difraktogramı

Şekil 3.1'den görüldüğü gibi 2θ=7,19º'de görülen pikin d mesafesi 1,23 nm olup, bu değerler MMT'in karakteristik pikine aittir (Jiang 2006, Korucu 2010). Çalışmada kullanılan bu kilin 2:1 tabakalı yapıya sahip, smektit ailesi üyesi olan MMT olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.1. Montmorillonit'in XRF analiz sonuçları

Bileşen	**(%)**
SiO_2	59,3200
Al_2O_3	17,1900
Fe_2O_3	05,9490
MgO	03,6320
CaO	02,2110
Na_2O	01,6670
K_2O	00,09732
TiO_2	00,7436
SO_3	00,5068
Diğer	07,8074

3.2.2. Kil örneğinin katyon değişim kapasitesinin (CEC) hesaplanması

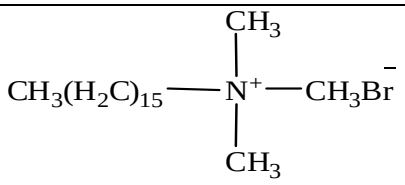
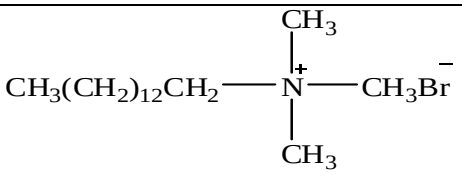
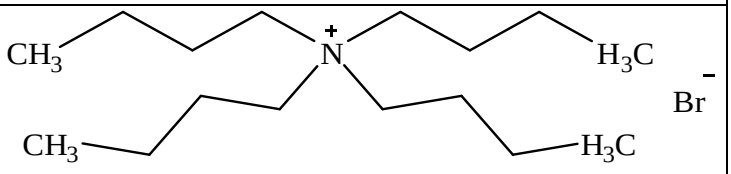
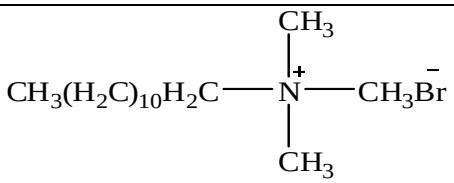
Saflaştırılmış Çankırı kilinin katyon değişim kapasitesi (CEC) metilen mavisi yöntemi ile belirlendi ve 147,9 meq/100 g kil olarak bulundu (Hang and Brindley 1970).

Yöntemde, 0,5 gram kil 0,01 M'lık 100 mL metilen mavisi çözeltisiyle 24 saat oda sıcaklığında çalkalanıp, santrifüj edilerek süzüntüden 0,1 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltideki metilen mavisi konsantrasyonu UV–VIS Spektrofotometresi ile 666 nm'de belirlendi (Pham 1970).

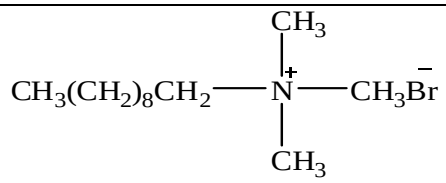
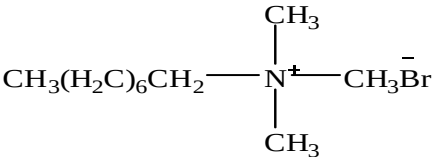
3.3. Kullanılan Surfaktantlar

Adsorpsiyon deneyleri için adsorbat olarak farklı zincir uzunluğundaki katyonik kuaterner amonyum tuzlarından setil trimetil amonyum bromür (C_{16}TABr), tetradesil trimetil amonyum bromür (C_{14}TABr), tetrabütil amonyum bromür $(C_4)_4$ABr, dodesil trimetil amonyum bromür (C_{12}TABr), desil trimetil amonyum bromür (C_{10}TABr), ve oktil trimetil amonyum bromür (C_8TABr), kullanılmıştır. Kullanılan surfaktantların kimyasal özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan surfaktantlar ve özellikleri

Setil Trimetil Amonyum Bromür	Kimyasal Adı	Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB)
	Formülü	$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$
	Molekül Şekli	
	Molar Kütlesi	364.45 g/mol
	CMC	9,01 10^{-4} mol/L (328 mg/L)
Tetradesil Trimetil Amonyum Bromür	Kimyasal Adı	Tetradesil Trimetil Amonyum Bromür (TTAB)
	Formülü	$CH_3(CH_2)_{13}N(Br)(CH_3)_3$
	Molekül Şekli	
	Molar Kütlesi	336.39 g/mol
	CMC	3.3 10^{-3} mol/L (1110 mg/L)
Tetrabütil Amonyum Bromür	Kimyasal Adı	Tetrabütil Amonyum Bromür (TBAB)
	Formülü	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(Br)$
	Molekül Şekli	
	Molar Kütlesi	322.37 g/mol
	CMC	-
Dodesil Trimetil Amonyum Bromür	Kimyasal Adı	Dodesil Trimetil Amonyum Bromür (DoTAB)
	Formülü	$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$
	Molekül Şekli	
	Molar Kütlesi	308,34 g/mol
	CMC	15,10 10-3 mol/L (4810 mg/L)

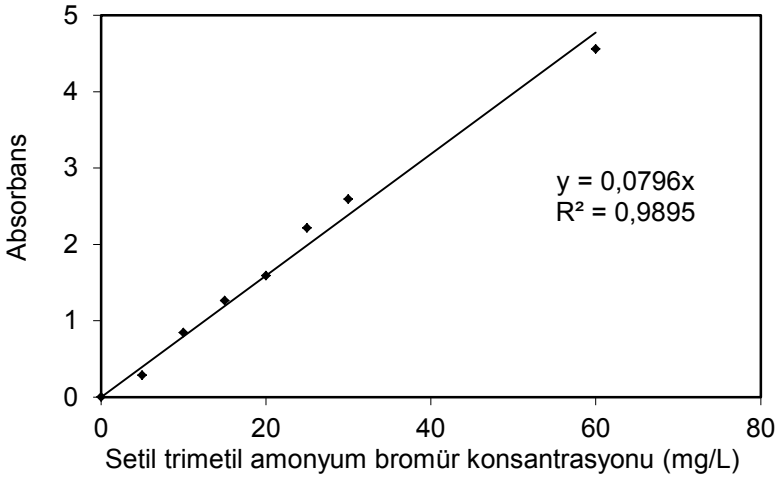
Çizelge 3.2 (devam)

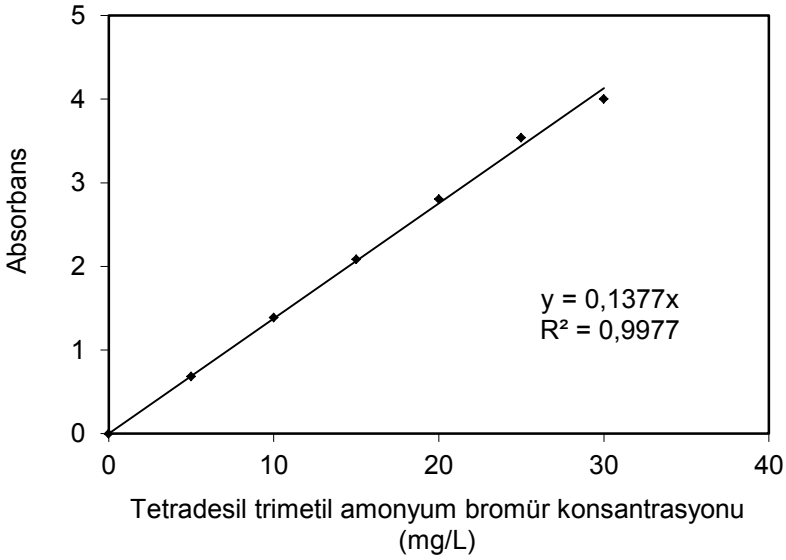
Desil Trimetil Amonyum Bromür	Kimyasal Adı	Desil Trimetil Amonyum Bromür (DTAB)
	Formülü	$CH_3(CH_2)_9N(CH_3)_3(Br)$
	Molekül Şekli	
	Molar Kütlesi	280,29 g/mol
	CMC	64,6 10-3 mol/L (19.918 mg/L)
Oktil Trimetil Amonyum Bromür	Kimyasal Adı	Oktil Trimetil Amonyum Bromür (OTAB)
	Formülü	$CH_3(CH_2)_7N(CH_3)_3(Br)$
	Molekül Şekli	
	Molar Kütlesi	252,23 g/mol
	CMC	130,0 10-3 mol/L (32.789 mg/L)

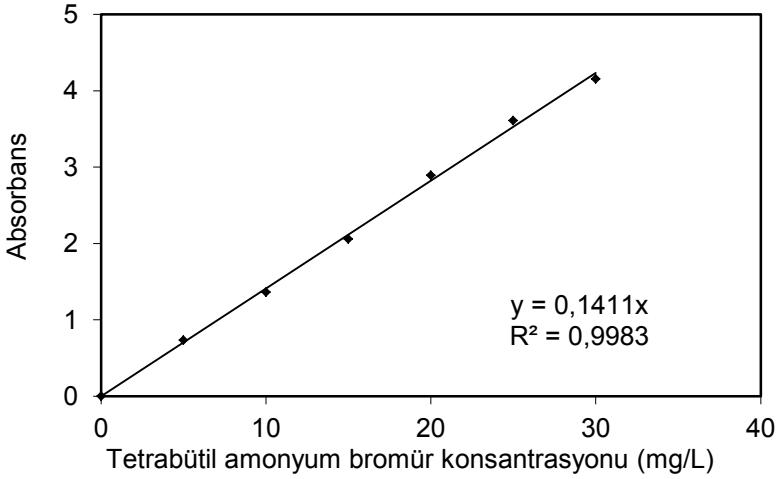
3.4. Deneysel Kısım

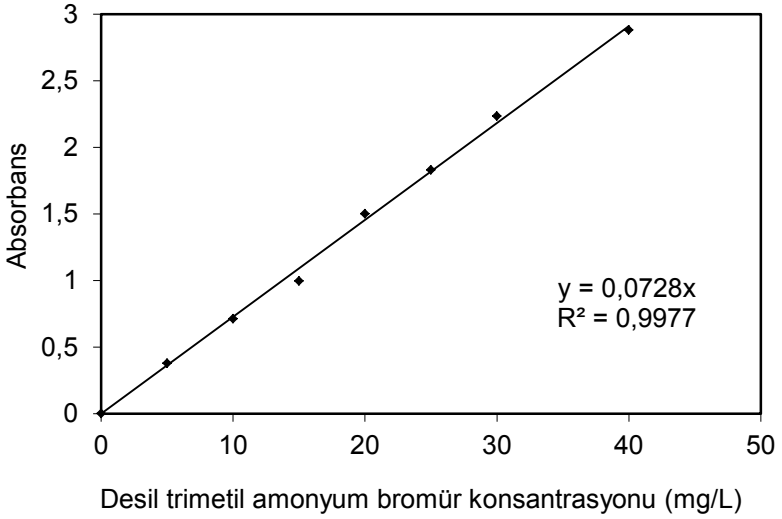
3.4.1. Kalibrasyon denklemlerinin belirlenmesi

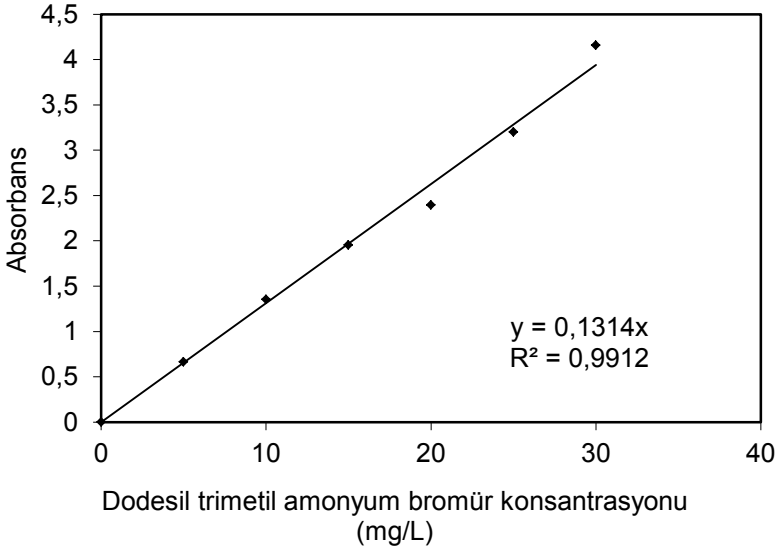
Kalibrasyon denklemlerini oluşturmak için 100 mL'lik balon jojelerde her bir katyonik surfaktantın 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 45 mg/L başlangıç konsantrayonlarındaki çözeltileri hazırlandı. Bunların her birinden 3'er mL alınarak Varian Cary 100 UV-Spektroskopisinde 375 nm'de absorbans değerleri okundu. Okunan absorbans değerleri başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak grafik edildi. Her bir surfaktant için elde edilen kalibrasyon denklemini içeren kalibrasyon eğrileri Şekil 3.2'de verildi.

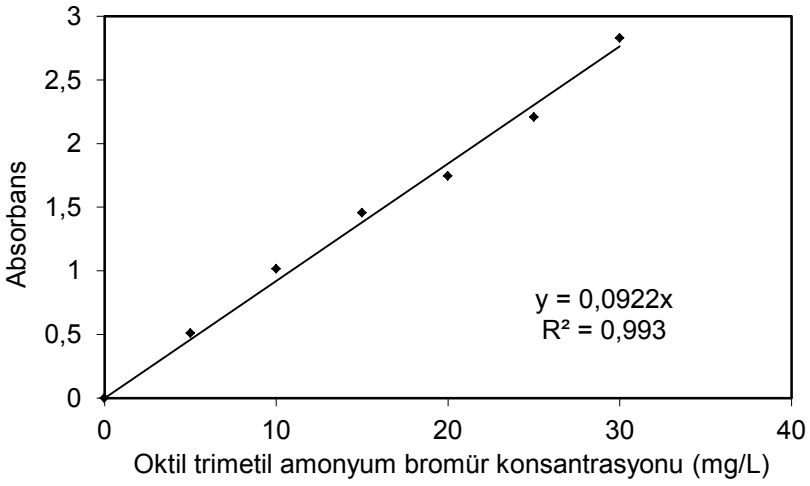

Absorbans
y = 0,0796x
R² = 0,9895
Setil trimetil amonyum bromür konsantrasyonu (mg/L)


Absorbans
y = 0,1377x
R² = 0,9977
Tetradesil trimetil amonyum bromür konsantrasyonu (mg/L)


Absorbans
y = 0,1411x
R² = 0,9983
Tetrabütil amonyum bromür konsantrasyonu (mg/L)



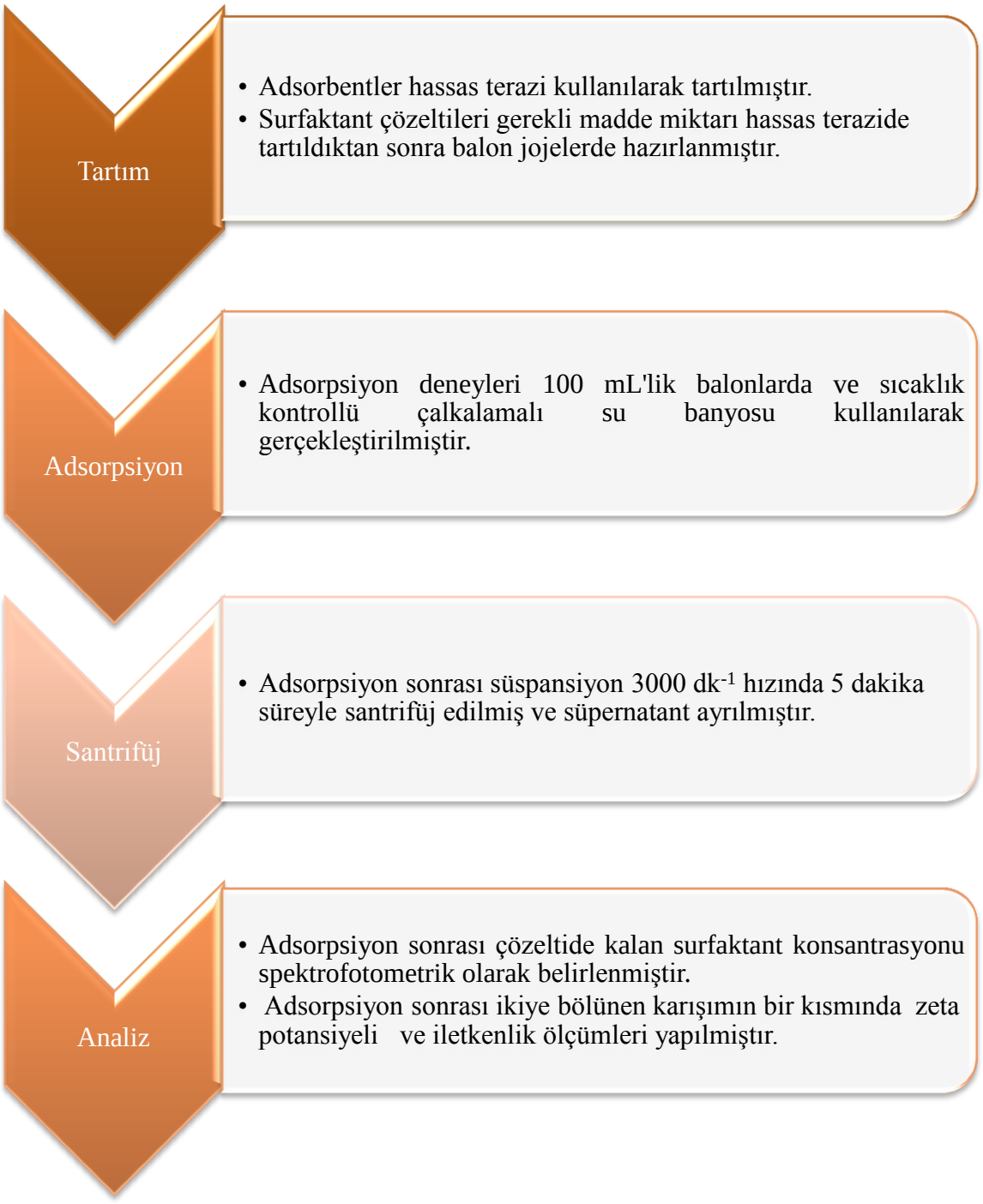




Şekil 3.2. Farklı başlangıç surfaktant konsantrasyonları için kalibrasyon eğrileri

3.4.2. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri sıcaklığı, karıştırma hızı ve süresi kontrol edilebilen termostatik çalakalayıcıya yerleştirilen ve adsorbent olarak her bir surfaktant için belirlenmiş miktarda kil, adsorbat olarak da katyonik surfaktantlardan birini içeren 100 mL'lik kapaklı balonlarda gerçekleştirildi. Deneyler, kuaterner amonyum tuzlarının değişen başlangıç konsantrasyonları alınarak, sabit adsorbent miktarı (Katı/sıvı oranının incelendiği deneyler hariç), sabit pH'ta (Süspansiyon pH'sının etkisinin incelendiği deneyler hariç), sabit karıştırma hızında (karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneyler hariç) değişen sıcaklık ve sürelerde yapıldı. Her bir deney serisi için surfaktant içermeyen çözeltilerle kör deneme yapıldı. Adsorpsiyon işleminden sonra adsorplanan surfaktant miktarı spektrofotometrik olarak belirlendi. Bunun için karışımdan alınan bir miktar 3000 dk^{-1}'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti içindeki adsorplanmadan kalan surfaktant konsantrasyonu (10 mL çözelti, 0.05 mL pikrik asit ve 4 mL 1,2 diklor etan varlğında) UV-Visible spektrofotometre ile 375 nm dalga boyunda tayin edildi (Rosen and Goldsmith 1972). pH etkisinin incelendiği deneylerde adsorpsiyon işleminden sonra karışım ikiye bölündü; birinci bölümde zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri yapıldı, ikinci bölümde ise çözeltide adsorplanmadan kalan surfaktant miktarı spektrofotometrik olarak belirlendi. Uygulanan işlemin akış şeması Şekil 3.3'de verildi.



Şekil 3.3. Adrpsiyoı prosesine ait akım şeması

Kilin birim gramında adsorplanan surfaktant miktarı Eşitlik 3.1'den faydalanılarak hesaplandı.

$$q(mg/g) = \frac{(Co-C)}{m}.V \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte Co ve C sırasıyla surfaktantın başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L), V surfaktant çözeltisinin toplam hacmini (L), m ise kullanılan kil miktarını(g) göstermektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde incelenen parametreler ve değerleri Çizelge 3.3'de verildi.

Çizelge 3.3. Monomerik adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve nicel değerleri

Parametreler	**Nicel değerleri**
C_{16}TABr başlangıç konsantrasyonu	50, 100, 150, 200, 250, 300
C_{14}TABr başlangıç konsantrasyonu	200, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 800, 1000
$(C_{4)4}$ABr başlangıç konsantrasyonu	50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800
C_{12}TABr başlangıç konsantrasyonu	300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000
C_{10}TABr başlangıç konsantrasyonu	50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800
C_8TABr başlangıç konsantrasyonu	50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700
Sıcaklık	293, 313, 323 K
Adsorpsiyon süresi	5, 10, 20, 30, 60 dk
Karıştırma hızı	90, 120, 150, 180 rpm
Katı/sıvı oranı	0.08, 0.100, 0.150, 0.200, 0.225, 0.250 g/100 mL
pH	1, 3, 5, 7, 9, 11

3.4.3. Zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri

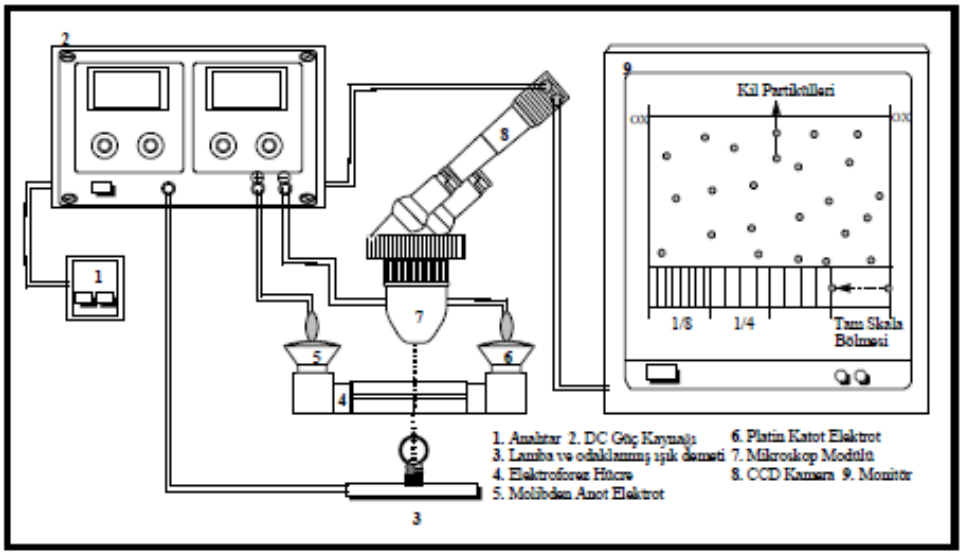
Elektriksel çift tabaka ile ilgili önemli bir kavram olan zeta potansiyeli, yüklü taneciğin elektrokinetik olaylardan hesaplanmış potansiyelidir. Zeta potansiyeli, tanecik ve çözelti birbirlerine göre hareket ettikçe, tanecik ve onu çevreleyen çözelti arasındaki kayma düzlemindeki yüklü yüzeyin potansiyelidir. Zeta potansiyel ölçümleri, mikroelektroforez adı verilen bir teknik kullanılarak yapılmaktadır. Mikroelektroforez tekniğinde, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel alanda göç etme hızından yararlanılmaktadır. Elektroforez hücresi adı verilen

bu kapilerin iki ucuna yerleştirilmiş elektrotlara bağlı bir güç kaynağı yardımıyla, kapiler içerisinde bir elektriksel alan oluşturulmakta ve kapiler içerisine transfer edilmiş süspansiyondaki kolloid taneciklerin hareketi mikroskop yardımıyla izlenerek elektroforetik mobilite otomatik olarak hesaplanıp, Eşitlik 3.2'de verilen Smoluchowski denklemine göre (Adamson 1960) zeta potansiyeline dönüştürülmektedir.

$$\xi = \frac{4\pi\eta}{D} \text{ x EM} \qquad (3.2)$$

Bu denklemde ξ zeta potansiyeli, η süspansiyon viskozitesi, D dielektrik sabiti, EM ise elektroforetik mobiletedir.

Zeta metre Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Zeta Metre 3.0 cihazının şematik gösterimi (Özkan 2006).

3.2.4. Zincir uzunluğunun etkisinin araştırıldığı adsorpsiyon deneyleri

Kuaterner amonyum tuzlarının sulu çözeltilerden kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine zincir uzunluğunun etkisi; setil trimetil amonyum bromür, CTAB (C_{16}TABr), tetradesil

trimetil amonyum bromür, TTAB (C_{14}TABr) dallanmış yapıdaki tetrabütil amonyum bromür, TBAB (($C_{4)4}$ABr), dodesil Trimetil amonyum bromür, DoTAB (C_{12}TABr), desil trimetil amonyum bromür, DTAB (C_{10}TABr), oktil trimetil amonyum bromür, OTAB (C_8TABr) gibi biri dallanmış yapıda altı farklı zincir uzunluğundaki surfaktantın değişen başlangıç konsantrasyondaki çözeltileri (50-500 mg/L) hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerle, 100 mL'lik kapaklı balonlarda 0,1 g kil ile karıştırılarak termostatik çalkalayıcıda 293, 313 ve 323 K sıcaklıklarında, 150 rpm karıştırma hızında, doğal pH'ta ve 30 dakikalık süre için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra örnek muhtevası santrifüj edildi. Sonra süzüntüden 10 mL alınarak; 0,25 mL pikrik asit (%1'lik w/v) ve 4 mL 1,2 diklor etan ilave edildi. Tekrar santrifüjlenerek süzüntüden 3 mL alındı ve UV-Spektroskopisinde 375 nm'de absorbans değerleri tayin edildi. Her bir deney serisinde surfaktant içermeyen çözeltilerle kör deneme yapıldı. Hesaplamalar monomerik adsorpsiyon bağıntılarında olduğu gibi yapıldı.

3.2.5. Misel şeklindeki adsorpsiyon deneyleri

Misel şeklindeki adsorpsiyon deneyleri setil trimetil amonyum bromür CTAB (C_{16}TABr) ve tetradesil trimetil amonyum bromür TTAB (C_{14}TABr) surfaktantları ile gerçekleştirildi. Bu amaçla CMC'leri sırasıyla $9{,}2x10^{-4}$ ve $3{,}3x10^{-3}$mol/L olan setil trimetil amonyum bromür ve tetradesil trimetil amonyum bromür için alt konsantrasyon değeri yine sırasıyla 300 ve 1000 mg/L seçildi. 100 mL'lik balonlarda C_{16}TABr için 0,08 g, C_{14}TABr için de 0,150 g kil alınarak değişen surfaktant başlangıç konsantrasyonları ile deneyler yapıldı. Değişik sıcaklık ve sürelerde, doğal pH değerinde adsorpsiyon gerçekleştirildi. Her bir deney serisi için surfaktant içermeyen numunelerle kör deneme yapıldı. Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra örnek muhtevası santrifüj edildi. Adsorplanan surfaktant miktarları monomerik adsorpsiyonda yapıldığı şekilde spektrofotometrik olarak belirlendi. Kullanılan parametreler Çizelge 3.4' de verildi.

Çizelge 3.4. Misel şeklindeki adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve nicel değerleri

Parametreler	**Nicel değerleri**
Başlangıç C_{16}TABr konsantrasyonu, Co Başlangıç C_{14}TABr konsantrasyonu, Co	330, 350, 370, 390, 410 1110, 1130, 1150, 1170, 1200
Sıcaklık (K)	293, 313, 323 K
Adsorpsiyon süresi	10, 20, 30, 60 dk

3.2.6. Kraft sıcaklığının belirlendiği adsorpsiyon deneyleri

Uzun zincirli surfaktantlarda kritik misel konsantrasyonu açısından son derece önemli olan kraft sıcaklığı C_{16}TABr referans alınarak yeni bir metotla incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Ölçüm için 50 mL çeşitli başlangıç konsantrasyonlarındaki (Co: 40-996 mg/L) C_{16}TABr çözeltileri alınarak 150 rpm karıştırma hızında sıcaklık kontrollü termostatlı çalkalayıcıda,16-40 ^{o}C aralığındaki sıcaklıklarda 5 dk süreyle çalkalanarak iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ve iletkenliğin başlangıç surfaktant konsantrasyonuna karşı çizilen grafiğinin birinci ve ikinci türevleri kullanılarak kraft sıcaklığı belirlenmiştir**.**

3.3. Analitik Yöntemler

3.3.1. Morfolojik analiz

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) nanokompozit materyallerin yüzey morfolojisini belirlemek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir (Morgan and Gilman 2003).

3.3.1.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

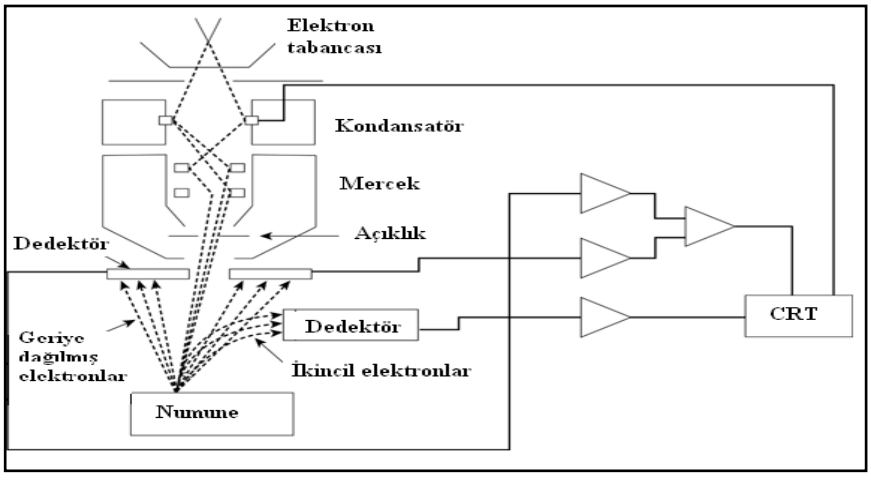
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Max Knoll tarafından 1935 yılında elde edilmiş olup yüzey analizi için yaygın olarak kullanılan cihazlardan biridir. SEM, örnek yüzeyinin yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taranarak görüntülenmesi prensibine

dayanır. Elektronlarla etkileşen atomlar örneğin yüzey topografyası, bileşimi veya elektrik iletkenliği gibi diğer özellikleri hakkında bilgi içeren sinyalleri bir araya getirir.

SEM ile örnek yüzeyinde çok yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edebilir ve yaklaşık 1 nm ve 5 nm'den daha düşük detayları açığa çıkarabilir. Çok dar elektron demetinden dolayı, SEM mikrografları örneğin yüzey karakteristiğini anlamak için kullanışlı görülen karakteristik üç boyutlu bir görüntü sağlar.

SEM'de akım ince tel üzerinden geçer ve tel elektronları yayacak kadar ısıtılır. SEM'in ana bileşenleri mercek sistemi, elektron tabancası, elektron toplayıcı, görsel ve kaydedici katot ışın tüpleri ve elektronlardır. Elektronlar yüksek voltaj (1-30 kV) uygulandığında hızlanır, elektron sinyali elektromanyetik lenslere odaklanır (Wiley 1971). SEM'in şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir.

SEM'de yüksek çözünürlük, çok iyi odaklanmış kısa dalga boylarındaki elektron ışınlarının madde yüzeyinden geçmesi ve saçılmış ya da ikincil elektronların gözlenmesiyle sağlanabilir (Wiley 1993). SEM'de eğer örnekler iyi iletken değilse (polimerler gibi), ince tabakalı iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Bu kaplama için örnek, yüksek vakumlu buharlaştırıcıda buharlaştırılıp, altın, gümüş ve alüminyum gibi uygun iletken maddelerle kaplanabilir (Wiley 1971).



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi

SEM analizi, polimer çalışmalarının ve uygulamalarının geniş bir alanında kullanılmaktadır (yüzey pürüzlülüğü, yapışma bozukluğu gibi). SEM, bir yüzeyi sınırlandırır ve örneğin iç kısmı hakkında herhangi bir bilgi sağlamaz. Çalışmada, 300mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kuaterner amonyum tuzları ile hazırlanmış örneklerin yüzey morfolojisi; Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde, FEI Inspect S50 marka SEM cihazı ile belirlenmiştir.

3.3.2. Spektroskopik analiz

3.3.2.a. X-Işınları kırınımı (XRD)

Bu yöntem, kristal yapılar içerisinde dizilmiş olan atomların oluşturduğu düzlemlerin X ışınlarını yansıtmaları ve yansıyan ışınların yoğunluğunun tespit edilmesi esasına dayanır. Fenolik reçineler, organokiller ve fenolik reçine/organokil kompozitlerin XRD ölçümleri Cu Kα (λ:1,5404) radyasyon kaynaklı Bruker D8 Advance ile yapılmıştır. Ölçüm değerleri 2θ=3-10º tarama alanında ve 2º/dakika'lık tarama hızında elde edilmiştir. Örnekler toz haline getirilerek analiz edilmiştir.

3.3.2.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

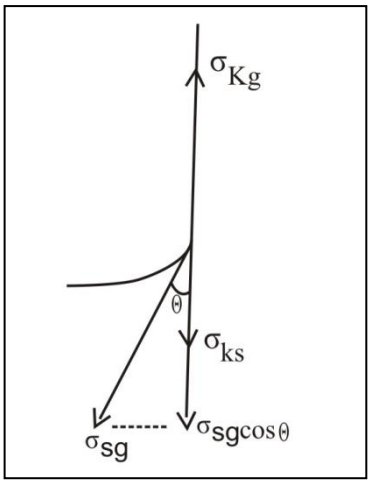
İnfrared (titresim) spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Daha çok yapı analizinde kullanılan bir yöntemdir. Polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonunda kil ve polimer titreşim piklerindeki değerlerin kaymasına bakılarak kil-polimer etkileşimleri hakkında yorum yapılabilmektedir (Canbaz 2008). Fenolik reçineler, organokil ve fenolik reçine/organokil kompozitlerin FTIR spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Pelkin-Elmer Spectrum-One cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm örnekler KBr ile %1 ağırlık oranında pelet haline getirilerek analiz edilmiştir.

3.3.3. Islanabilirlik analizi

Bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma derecesi (ıslanabilirlik) temas açısı ölçümleri ile analiz edilir. Katı bir yüzeye sıvı damlatıldığında damla yüzeyde yayılır. Su damlasının şekli damlatılan katı malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şekil alır.

Katı yüzeyler yüksek veya düşük enerjili olarak karakterize edilirler. Yüksek enerjili yüzeylerde su yüzeyde düzgün olarak dağılarak ince bir film oluşturur. Bu durumda temas açısı sıfırdır ve yüzey tamamen ıslanır (yüzey hidrofiliktir). Düşük enerjili yüzeylerde temas açısı 90º'den büyüktür ve yüzey hidrofobiktir. Su damlacıkları düşük enerjili yüzeylerden ayrılmaya çalışır.

Şekil 3.6'da katı yüzeyi ve gaz ile dengede olan bir sıvı görülmektedir. Katı ile sıvı yüzeyi arasında kalan θ açısına değme açısı denir. Su gibi değme açısı sıfır olan sıvılar değmekte oldukları katı yüzeyinin tümünü kaplayana kadar kendiliğinden yayılmaktadırlar. Civa gibi değme açısı 90^{o}'den büyük ola sıvılar ise değmekte oldukları katı yüzeyinde küçük damlacıklar halinde kalmaktadırlar. Bu nedenle, su özelliğindeki maddelere ıslatan sıvılar, civa özelliğindeki maddelere ise ıslatmayan sıvılar denir (Sarıkaya1993).

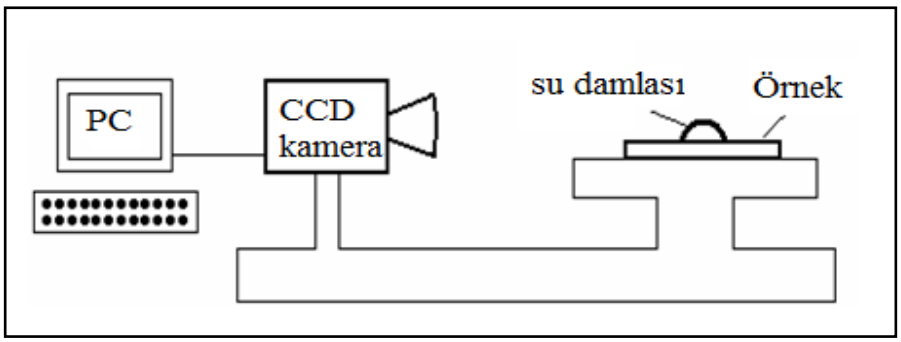


Şekil 3.6. Katı/gaz, sıvı/gaz ve katı/sıvı arayüzlerindeki yüzey gerilimleri ve temas açısı

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi katı/gaz, sıvı/gaz ve katı/sıvı arayüzlerindeki sırayla σ_{kg}, σ_{sg} ve σ_{ks} yüzey gerilimleri arasında θ değme açısına bağlı olarak (3.3) eşitliği yazılır.

$$\sigma_{kg} = \sigma_{ks} + \sigma_{sg}\cos\theta \qquad (3.3)$$

Temas açılarının ölçülmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.7'de şematik olarak gösterilmiştir. Deiyonize su damlatılan örneğin fotoğrafı CCD kamera kullanılarak çekilmektedir. Kamera çıkışı temas açısının ölçümü için bilgisayara bağlanmıştır.



Şekil 3.7. Temas açısı ölçüm düzeneği

Örneklerin temas açısı (ıslanabilirliği) KSV CAM 101 model Gonyometre kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla 1,06 ton/cm^2 basınç altında pelet haline getirilen 0,6 g organo kil örneği üzerine 6 µL su damlatıldı. Katı-sıvı ara yüzeyinde Young-Laplace eşitliği kullanılarak örneklerin temas açısı belirlendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde; farklı zincir uzunluğuna sahip kuaterner amonyum tuzlarının monomerik ve misel şeklindeki adsorpsiyon deneyleri için Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB; C_{16}TABr), Tetradesil Trimetil Amonyum Bromür (TTAB; C_{14}TABr), Tetrabütil Amonyum Bromür (TBAB; $(C_4)_4$ABr), Dodesil Trimetil Amonyum Bromür (DoTAB; C_{12}TABr), Desil Trimetil Amonyum Bromür (DTAB; C_{10}TABr) ve Oktil Trimetil Amonyum Bromür(OTAB; C_8TABr)'ün sulu çözeltilerden Çankırı kili üzerine adsorpsiyonundan elde edilen bulgular ve bu deneylerde incelenen çeşitli değişkenlerin adsorpsiyon üzerine etkisine ilişkin sonuçlar yer almaktadır. Adsorpsiyon izoterm modellerine uyum incelemelerinden elde edilen sonuçlar, termodinamik incelemelerden elde edilen sonuçlarla birlikte yine bu bölümde sunulmaktadır. Ayrıca zincir uzunluğuna bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinden edilen örneklerin XRD difraktogramları, FT-IR spektrumları, SEM görüntüleri yer almakta, sonuçlar ölçülen zeta potansiyelleri ve temas açıları ile desteklenmektedir. Son olarak C_{16}TABr'ün iletkenlik ölçümlerine dayanarak kraft sıcaklığı belirlenmesine ilişkin sonuçlar yer almaktadır.

4.1. Monomerik Adsorpsiyona Ait Bulgular

Bu kesimde; başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, süre, süspansiyon pH'sı, adsorbent miktarı ve karıştırma hızı gibi değişkenlerin altı farklı surfaktantın monomerik adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.1.1. Başlangıç surfaktant konsantrasyonun etkisi

Kuaterner amonyum tuzlarının monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler, katı/sıvı oranı sabit tutularak, farklı başlangıç surfaktant konsantrasyonlarında, 150 dk^{-1}'lik karıştırma hızında, 293,313 ve 323 K sıcaklıklarda, doğal pH'ta ve değişen sürelerde (5, 10, 20, 30 ve 60 dk)

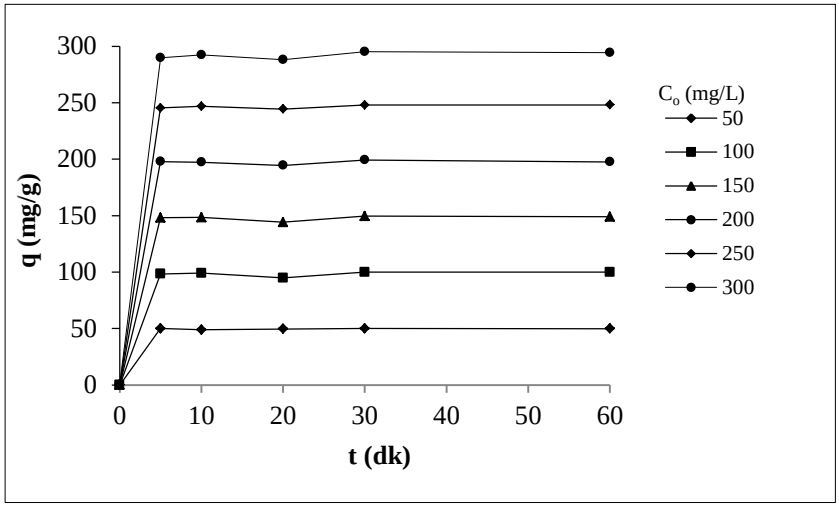
deneyler yapılmış ve deneylerden elde elden sonuçlar; altı farklı surfaktant için sırasıyla, Çizelge 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiş ve Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da grafik edilmiştir.

Çizelge 4.1. Setiltrimetil amonyum bromürün (C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi

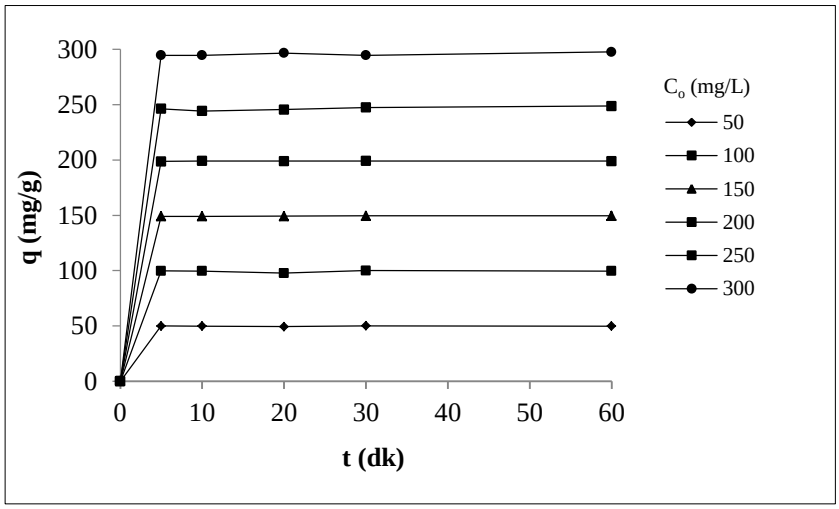
Süre (dak)		5		10		20		30		60	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	50	0,052	49,948	0,310	49,690	0,711	49,289	0,015	49,985	0,188	49,812
	100	0,275	99,725	0,408	99,592	2,318	97,682	0,123	99,877	0,448	99,552
	150	0,954	149,046	0,863	149,137	0,795	149,205	0,425	149,575	0,557	149,443
	200	1,259	198,741	0,886	199,114	1,052	198,948	0,739	199,261	0,947	199,053
	250	3,599	246,401	3,231	246,769	4,345	245,655	2,147	247,853	1,185	248,815
	300	5,241	294,759	5,349	294,651	4,675	295,325	4,874	295,126	2,319	297,681
313 K	50	0,058	49,942	1,192	48,808	0,436	49,564	0,001	49,999	0,069	49,931
	100	1,644	98,356	0,886	99,114	5,137	94,863	0,082	99,918	0,112	99,888
	150	1,942	148,058	1,608	148,392	5,913	144,087	0,500	149,500	1,073	148,927
	200	2,193	197,807	2,688	197,312	2,648	197,352	0,861	199,139	2,348	197,652
	250	4,573	245,427	5,739	244,261	5,587	244,413	2,544	247,456	1,898	248,102
	300	10,296	289,704	7,545	292,455	11,859	288,141	5,344	294,656	5,597	294,403
323 K	50	1,194	48,806	0,355	49,645	0,176	49,824	0,021	49,979	0,264	49,736
	100	1,796	98,204	0,925	99,075	0,238	99,762	0,152	99,848	0,235	99,765
	150	2,988	147,012	2,976	147,024	2,622	147,378	0,523	149,477	0,622	149,378
	200	5,564	194,436	4,154	195,846	2,364	197,636	0,952	199,048	2,462	197,538
	250	10,388	239,612	9,125	240,875	8,535	241,465	2,820	247,180	2,976	247,024
	300	14,155	285,845	13,986	286,014	13,598	286,402	7,067	292,933	7,355	292,645

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL

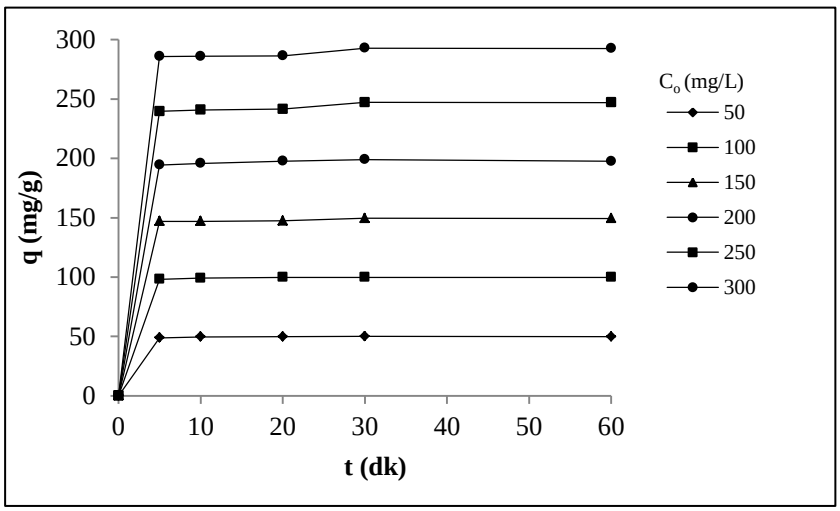
a)



b)



c)

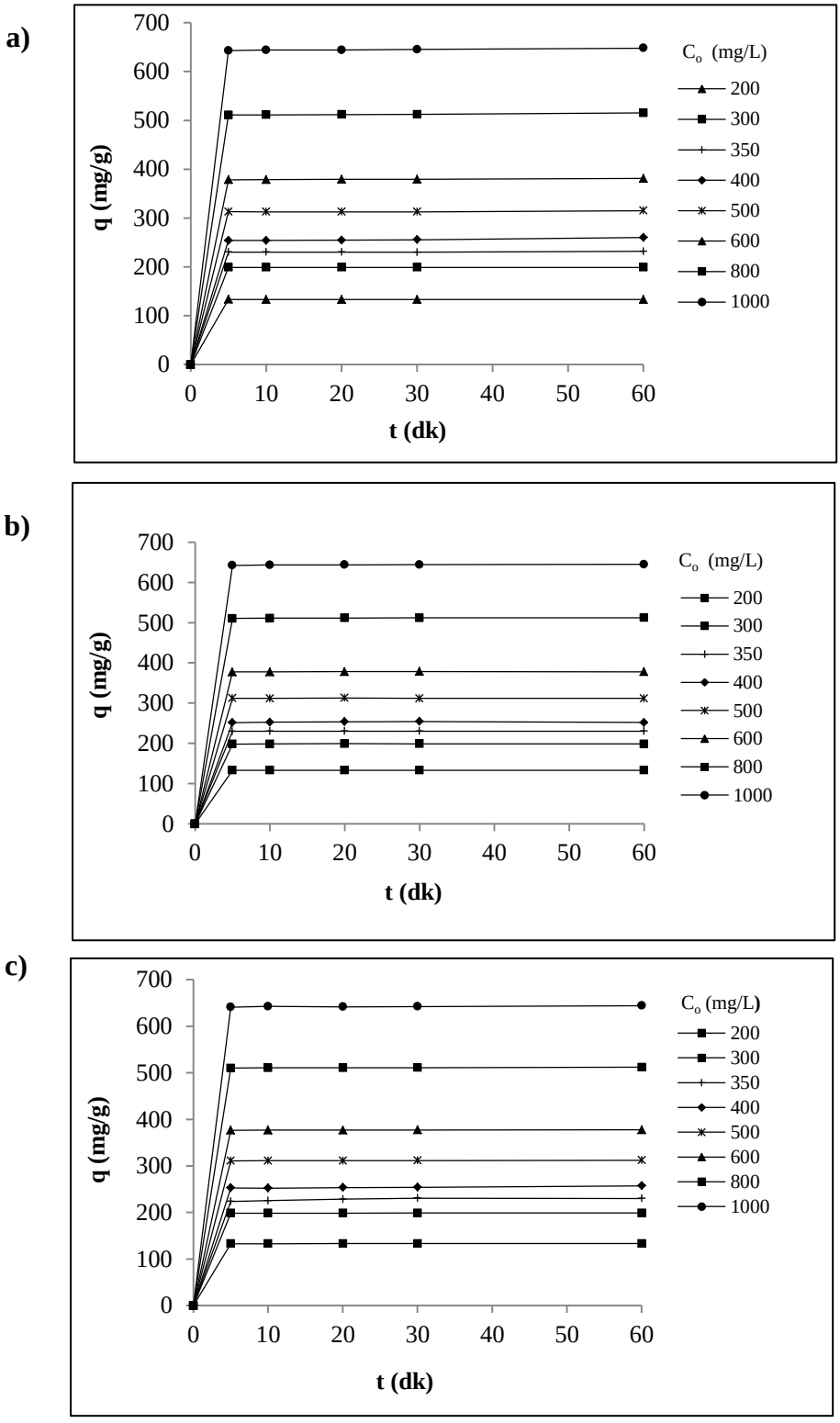


Şekil 4.1. Farklı başlangıç C_{16}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi
*(a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

Çizelge 4.2. Tetradesil amonyum bromürün ($C_{14}TABr$) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi

Süre (dak)		5		10		20		30		60	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	200	0,091	133,273	0,328	133,115	0,471	133,020	0,382	133,079	0,340	133,107
	300	1,399	199,067	1,703	198,865	1,582	198,946	1,669	198,887	1,556	198,962
	350	4,549	230,301	4,375	230,416	4,549	230,301	4,835	230,110	2,450	231,700
	400	19,076	253,949	18,828	254,115	18,048	254,635	16,797	255,468	9,965	260,023
	450	28,963	280,691	26,985	282,010	25,691	282,873	24,235	283,843	26,898	282,068
	500	30,440	313,040	30,854	312,764	30,736	312,842	30,736	312,842	27,085	315,277
	600	32,405	378,397	32,270	378,487	31,346	379,102	31,050	379,300	28,641	380,906
	800	33,359	511,094	32,871	511,419	32,052	511,965	31,486	512,343	27,298	515,134
	1000	35,965	642,690	33,834	644,110	34,035	643,977	32,157	645,229	28,065	647,956
313 K	200	0,329	133,114	0,308	133,128	0,098	133,268	0,264	133,157	0,276	133,149
	300	2,439	198,374	2,231	198,513	1,272	199,152	1,399	199,067	2,145	198,570
	350	4,739	230,174	4,556	230,296	4,430	230,380	4,302	230,465	4,487	230,342
	400	22,837	251,442	21,092	252,606	19,124	253,917	18,322	254,452	21,895	252,070
	450	31,089	279,274	30,985	279,344	28,802	280,799	28,784	280,810	26,257	282,495
	500	31,560	312,293	32,044	311,971	30,562	312,959	32,144	311,904	32,353	311,765
	600	33,786	377,476	33,856	377,429	32,566	378,289	32,244	378,504	33,007	377,996
	800	34,092	510,606	33,224	511,184	32,497	511,669	32,026	511,983	31,608	512,261
	1000	36,449	642,367	34,771	643,486	34,566	643,622	34,044	643,971	32,545	644,970
323 K	200	0,636	132,909	0,500	133,000	0,300	133,133	0,208	133,195	0,155	133,230
	300	1,980	198,680	1,950	198,700	1,919	198,720	1,879	198,747	1,608	198,928
	350	14,078	223,948	11,725	225,517	7,004	228,664	4,078	230,614	4,609	230,260
	400	20,828	252,781	21,558	252,295	19,913	253,391	18,623	254,251	14,139	257,240
	450	33,795	277,470	32,985	278,010	32,039	278,641	31,133	279,245	23,638	284,241
	500	33,477	311,015	33,246	311,169	32,898	311,402	32,671	311,553	31,573	312,285
	600	35,316	376,456	34,797	376,802	34,767	376,822	34,092	377,272	33,800	377,467
	800	34,963	510,025	34,113	510,591	33,682	510,879	33,486	511,009	32,187	511,875
	1000	38,192	641,206	35,782	642,812	37,351	641,766	36,275	642,484	33,508	644,328

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,150 g/100mL



Şekil 4.2. Farklı başlangıç C_{14}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi
*(a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

Çizelge 4.3. Tetrabütil amonyum bromürün ($(C_4)_4ABr$) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi

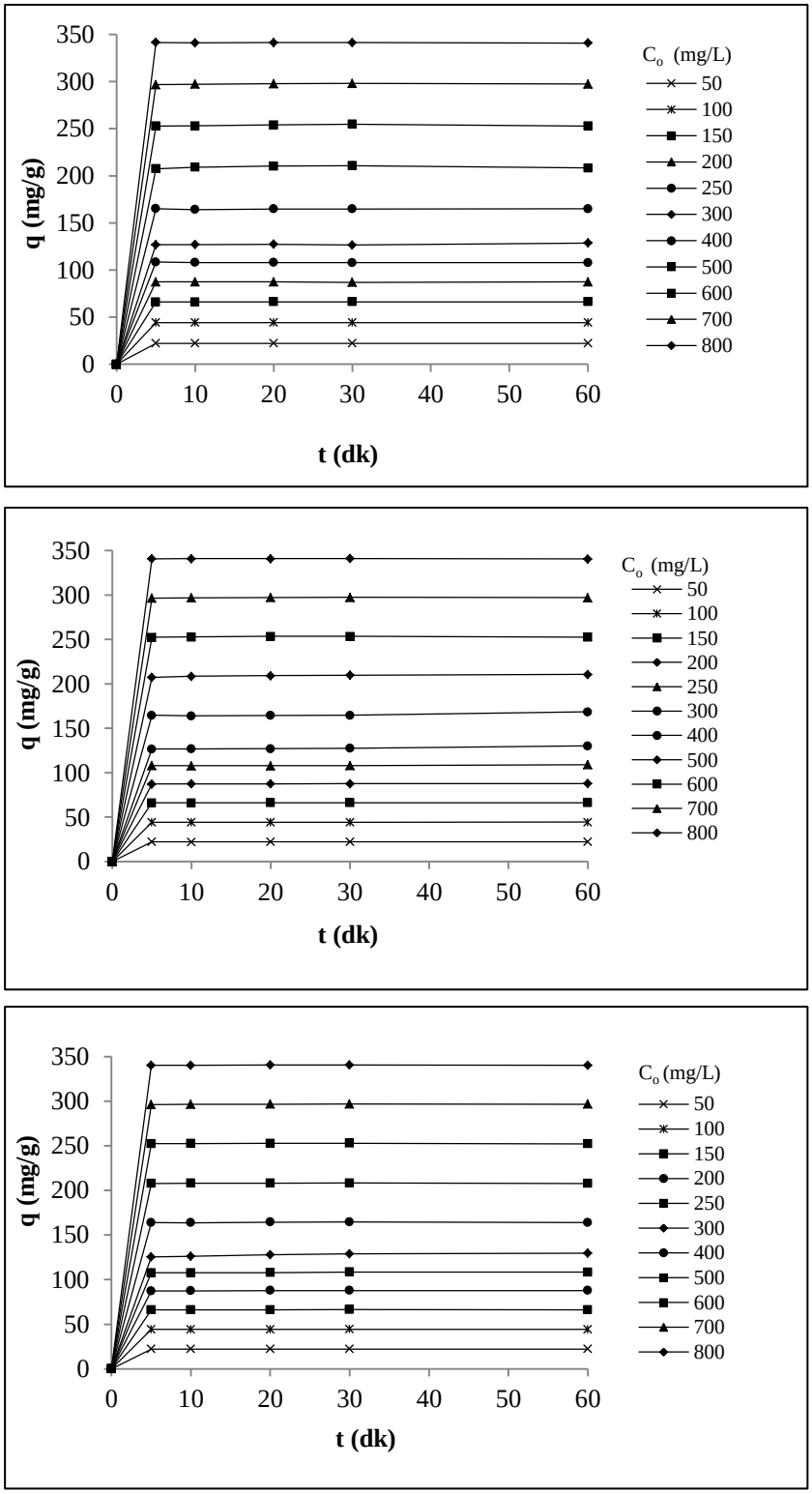
Süre (dak)		5		10		20		30		60	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	50	0,009	22,218	0,075	22,189	0,055	22,198	0,091	22,182	0,047	22,201
	100	0,429	44,254	0,412	44,261	0,425	44,255	0,432	44,252	0,469	44,236
	150	1,393	66,047	1,345	66,069	1,004	66,220	0,888	66,272	1,089	66,183
	200	3,318	87,414	3,300	87,422	3,187	87,472	4,337	86,961	3,161	87,484
	250	5,967	108,459	7,235	107,895	7,108	107,952	7,279	107,876	7,312	107,861
	300	14,422	126,924	14,045	127,091	13,452	127,355	15,323	126,523	10,422	128,701
	400	28,312	165,195	30,653	164,154	29,354	164,731	29,235	164,785	29,001	164,889
	500	33,159	207,485	29,545	209,091	27,012	210,217	25,777	210,766	31,371	208,279
	600	31,106	252,842	30,785	252,984	28,456	254,019	26,686	254,806	31,312	252,750
	700	32,360	296,729	31,549	297,090	30,242	297,670	29,543	297,981	30,878	297,388
	800	31,614	341,505	32,755	340,998	32,074	341,300	31,924	341,367	32,951	340,911
313 K	50	0,001	22,222	0,099	22,178	0,078	22,188	0,046	22,202	0,004	22,220
	100	0,426	44,255	0,412	44,261	0,454	44,243	0,344	44,291	0,207	44,352
	150	1,421	66,035	1,418	66,036	1,187	66,139	1,133	66,163	0,904	66,265
	200	3,790	87,205	3,425	87,367	3,125	87,500	2,786	87,651	2,342	87,848
	250	7,126	107,944	7,456	107,797	7,235	107,895	6,989	108,005	4,490	109,116
	300	14,876	126,722	14,456	126,908	14,254	126,998	12,918	127,592	7,231	130,120
	400	29,549	164,645	30,985	164,007	29,745	164,558	29,509	164,663	21,023	168,434
	500	33,453	207,354	30,845	208,513	29,001	209,333	28,108	209,730	26,101	210,622
	600	31,845	252,513	31,012	252,884	29,687	253,473	29,444	253,580	31,603	252,621
	700	32,785	296,540	31,875	296,944	31,014	297,327	30,746	297,446	31,709	297,018
	800	33,145	340,824	32,875	340,944	32,695	341,024	32,519	341,102	33,700	340,578
323 K	50	0,004	22,221	0,009	22,218	0,006	22,220	0,103	22,176	0,048	22,201
	100	0,458	44,241	0,432	44,252	0,504	44,220	0,246	44,335	0,529	44,209
	150	1,526	65,989	1,478	66,010	1,201	66,133	0,743	66,336	1,429	66,031
	200	3,801	87,200	3,568	87,303	2,653	87,710	2,501	87,777	2,429	87,809
	250	7,814	107,638	7,525	107,767	7,354	107,843	5,579	108,632	6,176	108,366
	300	17,785	125,429	16,259	126,107	12,568	127,747	10,127	128,833	8,700	129,467
	400	31,256	163,886	31,756	163,664	30,015	164,438	29,773	164,546	31,386	163,828
	500	32,698	207,690	31,549	208,201	31,845	208,069	31,490	208,226	32,392	207,826
	600	32,254	252,331	31,697	252,579	31,343	252,736	31,201	252,799	32,524	252,212
	700	33,897	296,046	33,254	296,331	32,764	296,549	32,290	296,760	32,826	296,522
	800	34,655	340,153	34,737	340,117	34,125	340,389	33,891	340,493	34,797	340,090

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,225 g/100 mL

a)

b)

c)



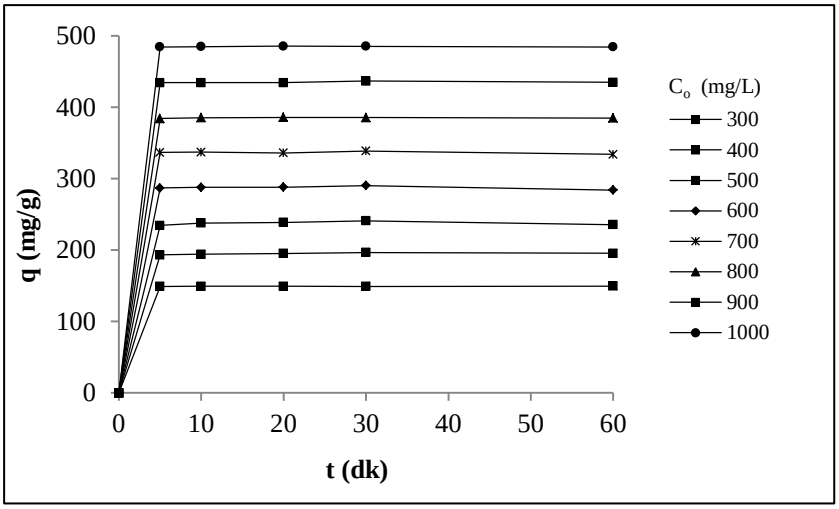
Şekil 4.3. Farklı başlangıç $(C_4)_4ABr$ konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi
*(a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

Çizelge 4.4. Dodesil trimetil amonyum bromürün (C_{12}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi

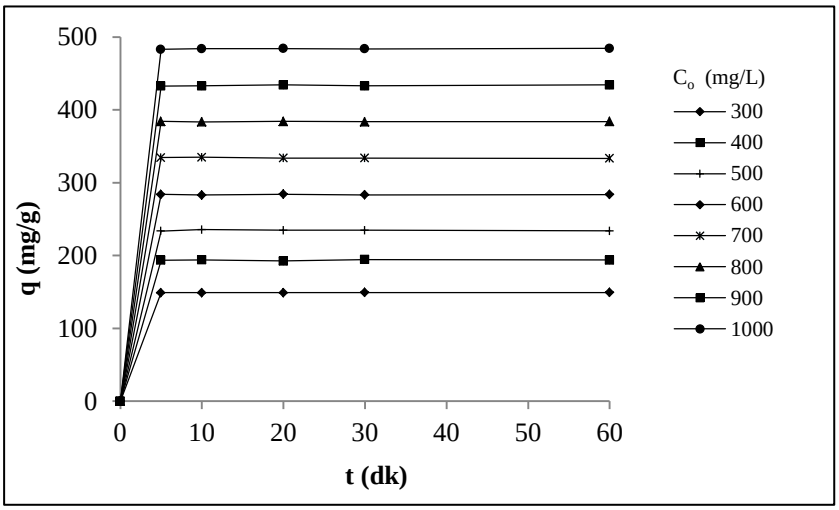
Süre (dak)		5		10		20		30		60	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	300	1,827	149,086	1,626	149,187	1,387	149,306	2,151	148,925	1,062	149,469
	400	13,524	193,238	12,000	194,000	9,548	195,226	7,135	196,432	9,015	195,492
	500	30,989	234,506	24,253	237,873	22,788	238,606	18,171	240,914	29,116	235,442
	600	26,224	286,888	24,646	287,677	28,708	285,646	19,623	290,188	31,979	284,010
	700	26,676	336,662	25,872	337,064	27,879	336,061	22,806	338,597	32,192	333,904
	800	31,651	384,175	29,400	385,300	28,555	385,723	29,187	385,406	30,386	384,807
	900	31,228	434,386	31,114	434,443	28,644	435,678	26,838	436,581	30,445	434,777
	1000	31,326	484,337	30,169	484,916	29,068	485,466	29,582	485,209	31,413	484,293
313 K	300	1,948	149,026	1,872	149,064	1,689	149,155	1,432	149,284	1,189	149,405
	400	12,433	193,783	11,696	194,152	14,739	192,631	10,979	194,510	12,234	193,883
	500	32,689	233,655	28,800	235,600	30,546	234,727	30,249	234,876	32,158	233,921
	600	31,877	284,062	33,753	283,123	31,434	284,283	33,402	283,299	32,192	283,904
	700	30,854	334,573	30,037	334,982	32,226	333,887	32,349	333,825	33,242	333,379
	800	31,416	384,292	32,744	383,628	31,450	384,275	32,461	383,769	32,014	383,993
	900	34,457	432,772	33,995	433,002	31,311	434,345	33,790	433,105	31,500	434,250
	1000	33,534	483,233	31,792	484,104	31,347	484,327	32,317	483,841	31,041	484,479
323 K	300	2,102	148,949	0,263	149,869	1,996	149,002	1,272	149,364	1,162	149,419
	400	12,756	193,622	12,046	193,977	11,609	194,196	9,479	195,260	9,146	195,427
	500	33,091	233,454	33,009	233,495	32,952	233,524	29,758	235,121	33,164	233,418
	600	33,196	283,402	32,900	283,550	32,795	283,603	28,820	285,590	32,226	283,887
	700	32,909	333,546	32,224	333,888	32,687	333,656	32,110	333,945	33,653	333,174
	800	30,240	384,880	34,345	382,828	32,205	383,897	32,728	383,636	33,459	383,271
	900	34,671	432,664	34,498	432,751	33,886	433,057	30,858	434,571	34,347	432,826
	1000	34,053	482,974	34,676	482,662	34,397	482,801	35,388	482,306	31,671	484,164

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,200 g/100 mL

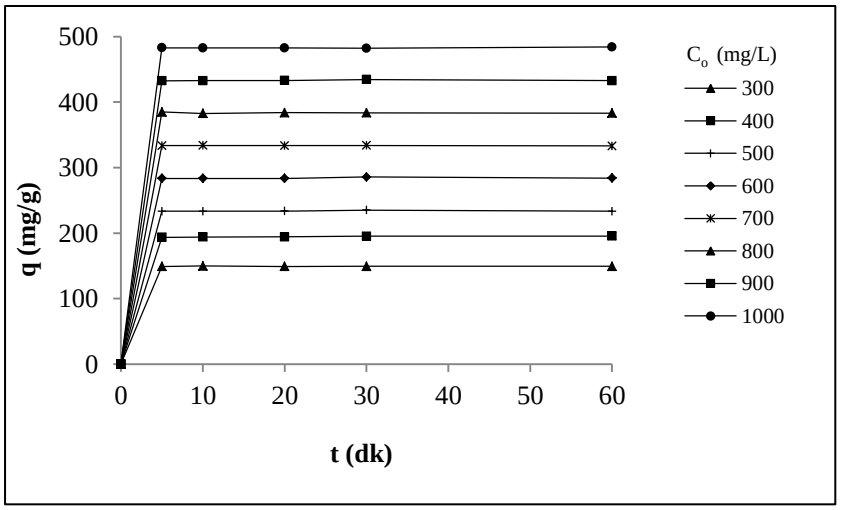
a)



b)



c)



Şekil 4.4. Farklı başlangıç C_{12}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi

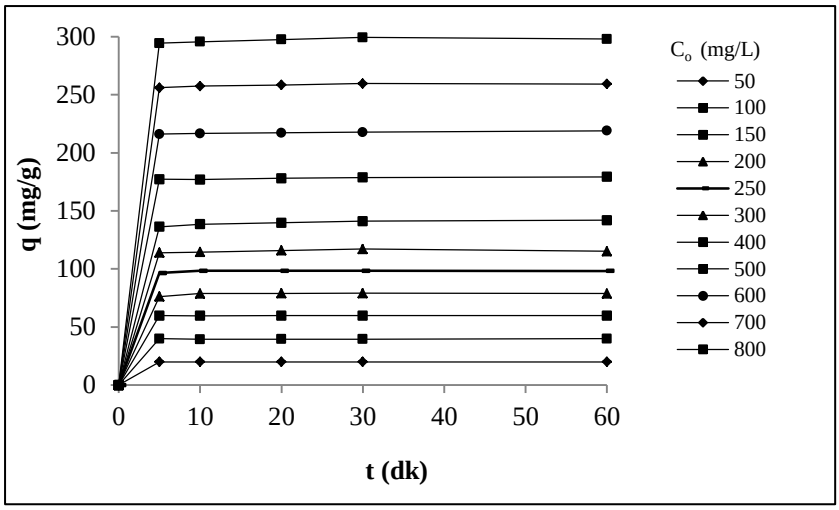
*(a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

Çizelge 4.5. Desil trimetil amonyum bromürün (C_{10}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi

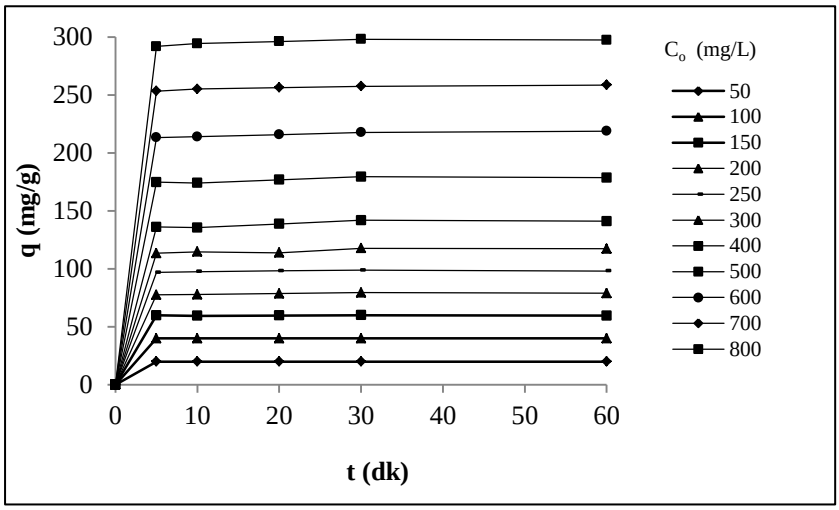
Süre (dak)		5		10		20		30		60	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	50	0,011	19,996	0,001	19,999	0,007	19,997	0,019	19,992	0,011	19,996
	100	0,016	39,993	1,529	39,388	1,253	39,499	0,989	39,604	0,209	39,916
	150	0,450	59,820	0,736	59,705	0,566	59,774	0,411	59,836	0,536	59,786
	200	9,365	76,254	2,813	78,875	2,481	79,008	2,168	79,133	3,043	78,783
	250	8,646	96,542	4,128	98,349	3,964	98,414	3,826	98,470	4,427	98,229
	300	14,970	114,012	13,566	114,574	10,294	115,882	7,066	117,174	11,853	115,259
	400	59,365	136,254	53,769	138,492	50,514	139,795	42,582	142,967	45,185	141,926
	500	56,885	177,246	57,420	177,032	54,977	178,009	43,956	182,418	51,710	179,316
	600	59,650	216,140	58,504	216,598	57,074	217,170	50,824	219,670	52,492	219,003
	700	59,728	256,109	56,271	257,492	53,913	258,435	51,033	259,587	51,964	259,214
	800	64,203	294,319	61,001	295,599	56,238	297,505	51,577	299,369	55,055	297,978
313 K	50	0,014	19,995	0,106	19,958	0,052	19,979	0,005	19,998	0,011	19,996
	100	0,132	39,947	0,190	39,924	0,144	39,942	0,110	39,956	0,040	39,984
	150	0,394	59,842	1,397	59,441	0,768	59,693	0,154	59,938	1,133	59,547
	200	6,304	77,479	5,350	77,860	3,279	78,688	1,099	79,560	2,762	78,895
	250	7,673	96,931	6,069	97,573	4,527	98,189	3,159	98,736	4,865	98,054
	300	16,545	113,382	13,440	114,624	15,404	113,838	6,731	117,308	6,717	117,313
	400	59,617	136,153	61,043	135,583	53,201	138,720	45,367	141,853	47,242	141,103
	500	63,260	174,696	64,772	174,091	58,014	176,795	51,297	179,481	53,363	178,655
	600	66,775	213,290	65,201	213,920	60,416	215,834	55,685	217,726	52,941	218,824
	700	66,511	253,396	62,147	255,141	59,110	256,356	56,126	257,549	53,571	258,571
	800	70,393	291,843	64,121	294,352	59,485	296,206	54,907	298,037	56,613	297,355
323 K	50	0,008	19,997	0,033	19,987	0,048	19,981	0,051	19,980	0,098	19,961
	100	0,110	39,956	0,195	39,922	0,165	39,934	0,162	39,935	0,150	39,940
	150	1,662	59,335	1,710	59,316	0,349	59,860	0,493	59,803	0,424	59,830
	200	5,282	77,887	5,019	77,992	1,354	79,458	2,003	79,199	1,633	79,347
	250	6,437	97,425	5,846	97,662	4,179	98,329	4,305	98,278	3,386	98,646
	300	16,821	113,271	12,989	114,804	7,723	116,911	10,298	115,881	5,525	117,790
	400	58,438	136,625	65,720	133,712	64,170	134,332	60,523	135,791	45,087	141,965
	500	71,213	171,515	71,246	171,502	69,099	172,360	65,419	173,832	52,368	179,053
	600	74,982	210,007	71,225	211,510	69,235	212,306	66,816	213,274	56,538	217,385
	700	76,434	249,426	77,885	248,846	72,701	250,920	68,184	252,726	57,618	256,953
	800	76,206	289,518	74,798	290,081	70,422	291,831	66,795	293,282	56,856	297,258

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL

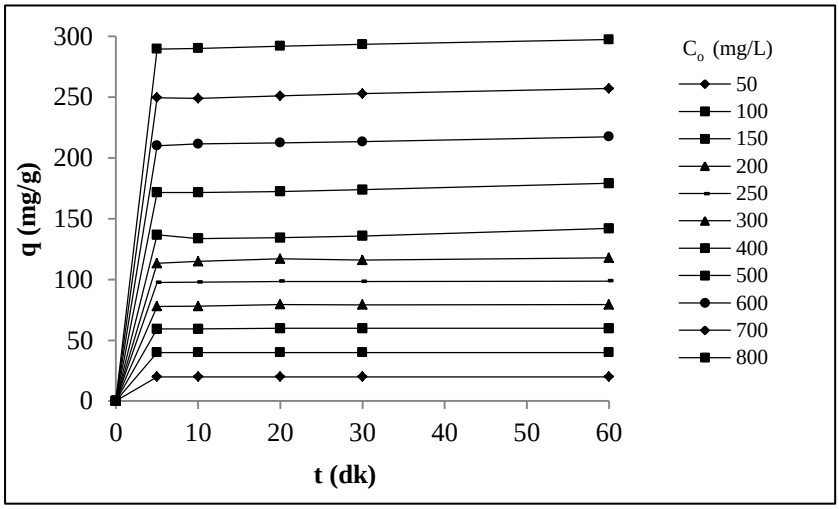
a)



b)



c)



Şekil 4.5. Farklı başlangıç C_{10}TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi

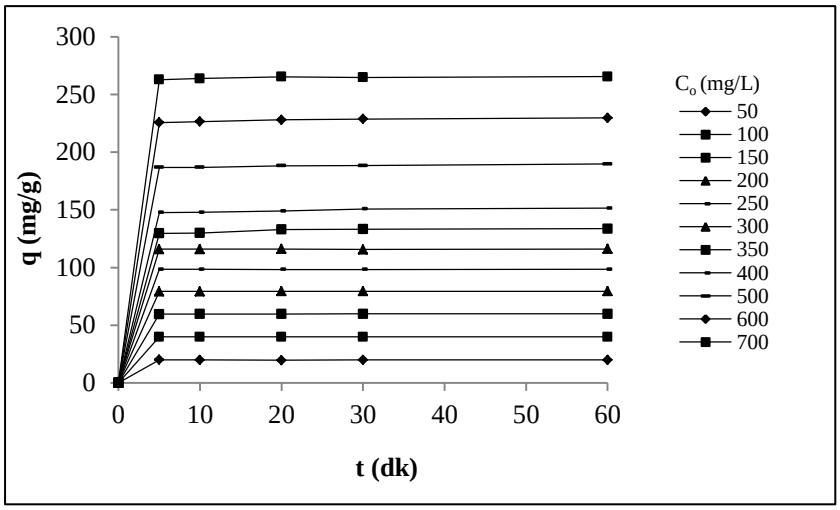
*(a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

Çizelge 4.6. Oktil trimetil amonyum bromürün (C_8TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda monomerik adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonu ve sürenin etkisi

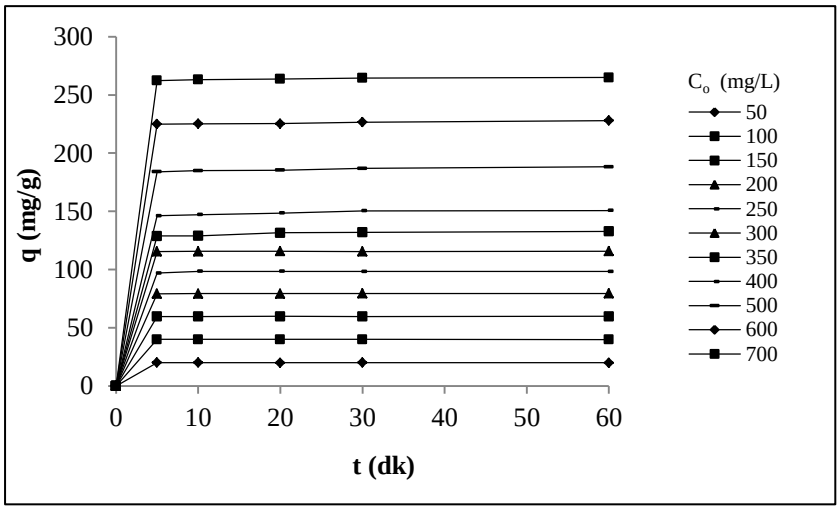
Süre (dak)		5		10		20		30		60	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	50	0,015	19,994	0,130	19,948	0,786	19,685	0,141	19,944	0,150	19,940
	100	0,131	39,948	0,169	39,932	0,385	39,846	0,336	39,866	0,349	39,860
	150	0,911	59,636	0,781	59,688	0,653	59,739	0,514	59,794	0,516	59,793
	200	1,856	79,258	1,620	79,352	1,575	79,370	1,465	79,414	1,420	79,432
	250	4,074	98,370	3,770	98,492	4,281	98,288	4,188	98,325	4,039	98,384
	300	10,167	115,930	10,066	115,970	9,997	116,000	10,835	115,670	9,898	116,040
	350	25,738	129,700	25,217	129,910	17,450	133,020	16,884	133,250	15,648	133,740
	400	30,931	147,630	30,309	147,880	27,768	148,890	23,216	150,710	21,319	151,470
	500	32,935	186,830	32,857	186,860	29,473	188,210	29,112	188,360	25,585	189,770
	600	35,977	225,610	33,866	226,450	30,036	227,990	28,302	228,680	25,861	229,660
	700	43,012	262,800	40,487	263,810	36,556	265,380	37,868	264,850	36,234	265,510
313 K	50	0,033	19,987	0,015	19,994	0,100	19,960	0,043	19,983	0,124	19,951
	100	0,154	39,938	0,085	39,966	0,059	39,977	0,106	39,957	0,258	39,897
	150	0,985	59,606	0,853	59,659	0,714	59,715	0,780	59,688	0,680	59,728
	200	1,985	79,206	1,654	79,338	1,611	79,356	1,478	79,409	1,484	79,407
	250	7,853	96,859	4,025	98,390	3,981	98,408	4,191	98,324	4,152	98,339
	300	11,256	115,500	10,985	115,610	10,770	115,690	11,244	115,500	10,611	115,760
	350	28,022	128,790	27,569	128,970	21,033	131,590	20,229	131,910	17,980	132,810
	400	34,526	146,190	32,102	147,160	28,643	148,540	23,945	150,420	23,174	150,730
	500	40,256	183,900	37,851	184,860	36,683	185,330	32,922	186,830	29,313	188,270
	600	37,562	224,980	36,983	225,210	36,602	225,360	33,608	226,560	30,208	227,920
	700	43,939	262,420	42,020	263,190	40,829	263,670	38,473	264,610	37,467	265,010
323 K	50	0,045	19,982	0,042	19,983	0,046	19,982	0,023	19,991	0,073	19,971
	100	0,144	39,942	0,086	39,966	0,085	39,966	0,154	39,938	0,205	39,918
	150	1,026	59,590	0,928	59,629	0,521	59,792	0,537	59,785	0,609	59,757
	200	2,025	79,190	1,763	79,295	1,524	79,390	3,242	78,703	2,367	79,053
	250	6,586	97,366	4,149	98,341	3,854	98,459	4,126	98,350	4,139	98,344
	300	13,256	114,700	12,256	115,100	8,754	116,500	14,584	114,170	12,597	114,960
	350	32,235	127,110	28,546	128,580	21,000	131,600	21,517	131,390	19,747	132,100
	400	34,526	146,190	32,024	147,190	28,458	148,620	29,697	148,120	26,447	149,420
	500	42,325	183,070	39,309	184,280	39,150	184,340	37,289	185,080	33,286	186,690
	600	43,256	222,700	39,254	224,300	38,444	224,620	35,662	225,740	32,941	226,820
	700	46,562	261,380	44,450	262,220	42,033	263,190	40,103	263,960	36,234	265,510

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL

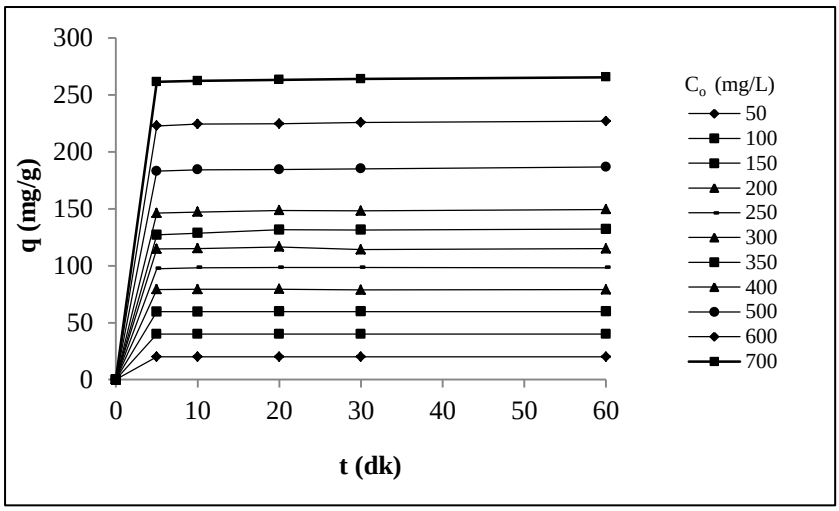
a)



b)



c)



Şekil 4.6. Farklı başlangıç C_8TABr konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi
*(a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

Tüm şekillerden görüldüğü gibi kuaterner amonyum tuzlarının sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu yaklaşık olarak 5 dakika içerisinde denge değerine ulaşmakta bu süreden sonra adsorplanan miktarda fazla bir değişim gözlenmemektedir. Dengeye ulaşma süresinin kısa olması, surfaktant iyonlarıyla kil tanecikleri arasındaki etkileşimlerin fiziksel karakterli oluşuna atfedilebilir. Fiziksel etkileşimlerin ağırlıklı olduğu adsorpsiyon proseslerinde, dengeye ulaşma süresinin kısa olduğu birçok çalışmada rapor edilmektedir (Boomgoord *et al.*1987; Shulthess *et al.*1996). Surfaktantların'ın başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsoplanan miktarlarda gözlenen artma, yığın faz ve yüzey ile yüzeydeki akışkan film ve tabakalar arası bölge arasındaki konsantrasyon farkının artmasına bağlı olarak, surfaktant moleküllerinin difüzyonunun artmasından kaynaklanabilir.

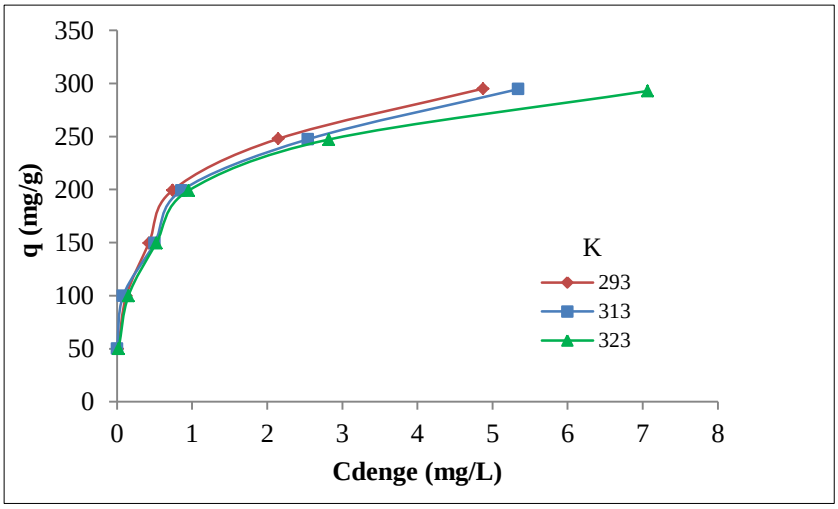
4.1.2. Sıcaklığın etkisi

Farklı zincir uzunluğundaki kuaterner amonyum tuzlarının sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi doğal pH'ta, 150 dk^{-1} karıştırma hızında, 293, 313 ve 323 K sıcaklıklarda ve 30 dk süre için incelendi. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de tablo halinde, Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de ise grafik halinde verildi.

Çizelge 4.7. Setil trimetil amonyum bromürün (C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

C_o (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
50	0,015	49,985	0,001	49,999	0,021	49,979
100	0,123	99,877	0,082	99,918	0,152	99,848
150	0,425	149,575	0,500	149,500	0,523	149,477
200	0,739	199,261	0,861	199,139	0,952	199,048
250	2,147	247,853	2,544	247,456	2,820	247,180
300	4,874	295,126	5,344	294,656	7,067	292,933

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika



Şekil 4.7. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{16}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri

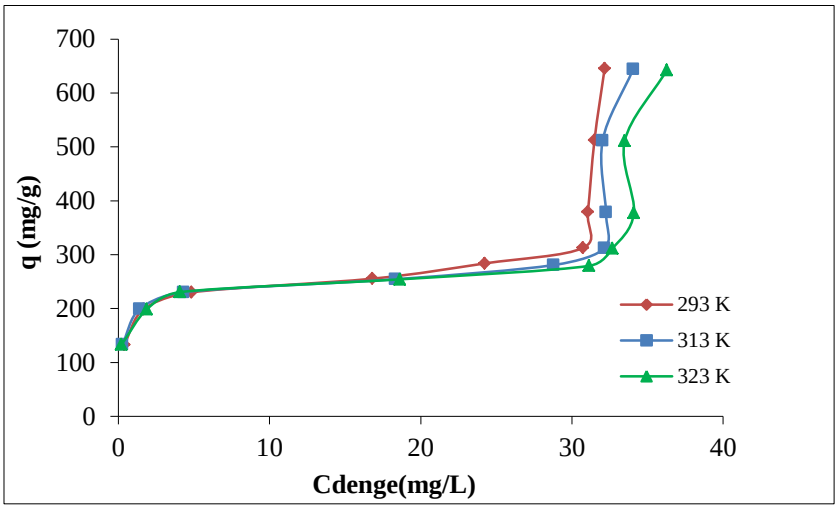
Şekil 4.7'den görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda Tip II'yi andıran izotermler güçlü adsorbat-adsorbent etkileşimlerine ve yüksek denge konsantrasyonlarında kooperatif adsorpsiyona atfedilebilir (Rosen 1978).

İzoterm grafiğinden görüldüğü gibi düşük denge konsantrasyonlarında her üç sıcaklıkta da hem adsorpsiyon verimi hem de etkinliği konsantrasyonla hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu durum konsantrasyon gradientinden dolayı yığın fazdan yüzeye artan kütle transferinden kaynaklanabilir. Düşük denge konsantrasyonlarında sıcaklığın etkisi fazla belirgin değilken orta denge konsantrasyon aralığından sonra artan sıcaklıkla adsorplanan miktarın azaldığı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen azalma adsorpsiyon prosesinin genel olarak ekzotermik doğasıyla açıklanabilir. Sıcaklık artışı elektriksel çift tabakanın difüze kısmında iyonların hareketliliğinde artışa yol açarak tabakanın genişlemesine ve her bir kil partikülünün de termal hareketliliğinin artmasına yol açmaktadır. Bu durum $C_{16}TA^+$ iyonlarının yığın fazdan katı yüzeyine erişme ihtimallerini azaltmaktadır (Gürses *et al.* 2010).

Çizelge 4.8. Tetradesil trimetil amonyum bromürün (C_{14}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

C_o (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
200	0,382	133,079	0,264	133,157	0,208	133,195
300	1,669	198,887	1,399	199,067	1,879	198,747
350	4,835	230,110	4,302	230,465	4,078	230,614
400	16,797	255,468	18,322	254,452	18,623	254,251
450	24,235	283,843	28,784	280,810	31,133	279,245
500	30,736	312,842	32,144	311,904	32,671	311,553
600	31,050	379,300	32,244	378,504	34,092	377,272
800	31,486	512,343	32,026	511,983	33,486	511,009
1000	32,157	645,229	34,044	643,971	36,275	642,484

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,150 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika



Şekil 4.8. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{14}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri

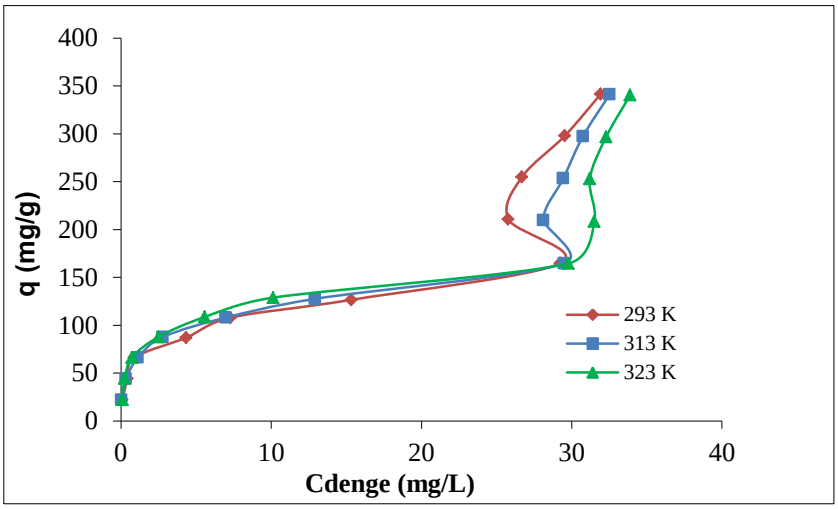
Şekil 4.8'de C_{14}TABr için elde edilen izoterm grafiklerinden üç sıcaklıkta da görülen Tip II izotermi adsorbent-adsorbat molekülleri arasında güçlü etkileşmelerin olduğunu göstermektedir. Düşük ve orta denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon verim ve etkinliğinin sıcaklıkla değişmemesi, orta ve yüksek konsantrasyonlara kadar geniş bir

aralıkta düz bir platonun görülmesi, bu bölgede adsorbent-adsorbat arası güçlü etkileşmeleri ve düz bölgede kütle transferinin konsantrasyondan etkilenmediğini ortaya koymaktadır. Orta denge konsantrasyonlarından sonra sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, yüksek denge konsantrasyonlarında da devam etmekte ve yüksek denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinde muhtemelen kooperatif adsorpsiyona bağlı olarak sarp artışlar meydana gelmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinde sıcaklığa bağlı olarak gözlenen kısmi azalma prosesin ekzotermik doğasını yansıtmaktadır. Yüksek denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesindeki sarp artışlar artan iyonik şiddetle adsorbent-sulu çözelti ara yüzey enerjisindeki artmaya dayalı olarak surfaktant iyonlarının enerjiyi düşürmek için yüzeye daha fazla bağlanma eğilimiyle açıklanabilir.

Çizelge 4.9. Tetrabütil amonyum bromürün ($(C_4)_4ABr$) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

C_o (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
50	0,091	22,182	0,046	22,202	0,103	22,176
100	0,432	44,252	0,344	44,291	0,246	44,335
150	0,888	66,272	1,133	66,163	0,743	66,336
200	4,337	86,961	2,786	87,651	2,501	87,777
250	7,279	107,876	6,989	108,005	5,579	108,632
300	15,323	126,523	12,918	127,592	10,127	128,833
400	29,235	164,785	29,509	164,663	29,773	164,546
500	25,777	210,766	28,108	209,730	31,490	208,226
600	26,686	254,806	29,444	253,580	31,201	252,799
700	29,543	297,981	30,746	297,446	32,290	296,760
800	31,924	341,367	32,519	341,102	33,891	340,493

* Karıştıma hızı:150 $dk^{-1,}$ pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,225 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika



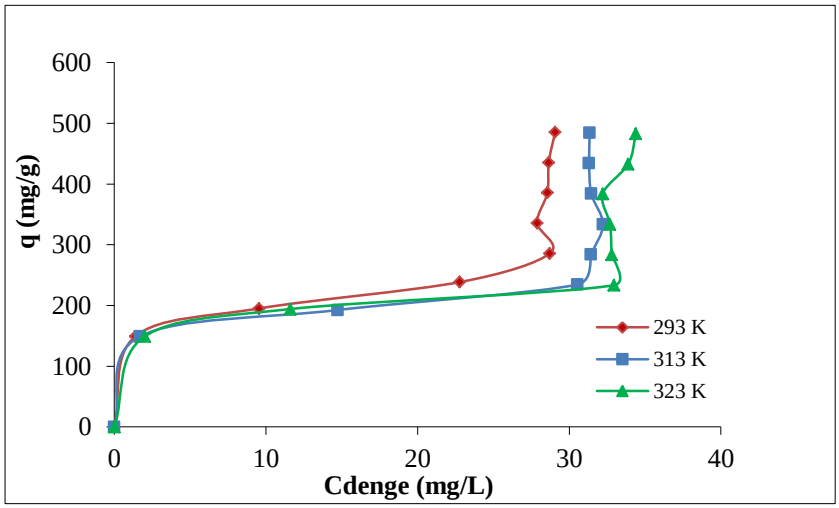
Şekil 4.9. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta $(C_4)_4ABr$ için elde edilen adsorpsiyon izotermleri

Şekil 4.9'dan, adsorpsiyon kapasitesinin düşük ve orta denge konsantrasyonlarında, artan sıcaklıkla önce bir miktar arttığı, yüksek denge konsantrasyonlarında ise önce belirgin bir farkla azalıp daha sonra eğrilerin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum düşük ve orta denge konsantrasyonlarında kütle transferi ve tanecikler arası etkileşim açısından ortaya çıkan yarışma durumuyla açıklanabilir. Bu denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon prosesinin kısmen endotermik karakterde oluşu sıcaklıkla porların şişerek dallanmış yapıdaki $(C_4)_4A^+$ iyonlarının girişini kolaylaştırdığını düşündürmektedir. Yüksek denge konsantrasyonlarında adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleşmesi artan konsantrasyondan dolayı kütle transferindeki artışa rağmen termal hareketlilikle tanecikler arası etkileşimin azalması ve adsorpsiyon veriminin yüksek olması yüzey enerjisini düşürmek için yüzeye daha fazla surfaktant iyonunun bağlanma eğiliminde olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 4.10. Dodesil trimetil amonyum bromürün (C_{12}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

C_o (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
300	1,387	149,306	1,689	149,155	1,996	149,002
400	9,548	195,226	14,739	192,631	11,609	194,196
500	22,788	238,606	30,546	234,727	32,952	233,524
600	28,708	285,646	31,434	284,283	32,795	283,603
700	27,879	336,061	32,226	333,887	32,687	333,656
800	28,555	385,723	31,450	384,275	32,205	383,897
900	28,644	435,678	31,311	434,345	33,886	433,057
1000	29,068	485,466	31,347	484,327	34,397	482,801

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,200 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 20 dakika



Şekil 4.10. 20 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{12}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri

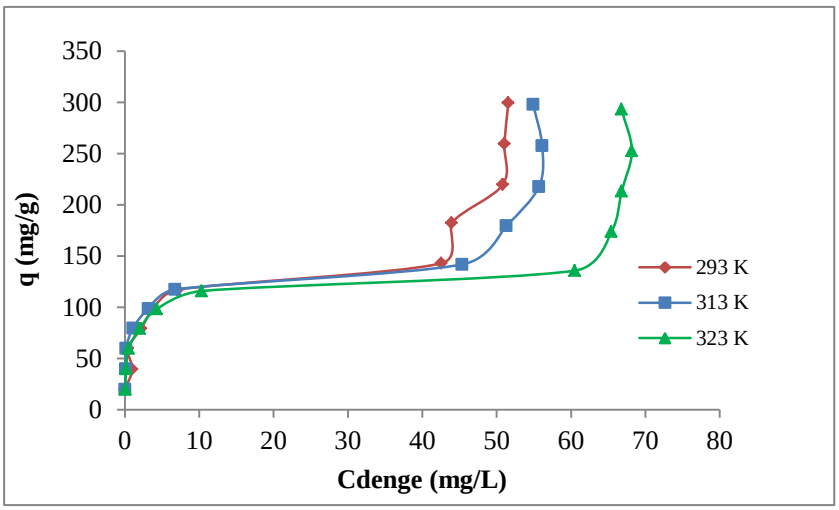
Dodesil trimetil amonyum bromür için elde edilen izotermlerden düşük denge konsantrasyonlarında sıcaklığın adsorpsiyon verim ve etkinliği üzerine etkisi fazla belirgin değilken, 293 K için orta denge konsantrasyonlarında açık bir şekilde ortaya

çıkmakta, 313 ve 323 K için yüksek denge konsantrasyonlarında adsorpsiyonun kısmen ekzotermik karakteri devam etmaktedir. Düşük denge konsantrasyonlarında görülen güçlü adsorbent-adsorbat etkileşimleri yüksek denge konsntrasyonlarında adsorbat iyonları arasındaki etkileşimlerin de önem kazanmasına ve kooperatif adsorpsiyonla adsorpsiyon verim ve etkinliğinin önemli ölçüde artmasına yol açmaktadır.

Çizelge 4.11. Desil trimetil amonyum bromürün (C_{10}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

C_o (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
50	0,019	19,992	0,005	19,998	0,051	19,980
100	0,989	39,604	0,110	39,956	0,162	39,935
150	0,411	59,836	0,154	59,938	0,493	59,803
200	2,168	79,133	1,099	79,560	2,003	79,199
250	3,826	98,470	3,159	98,736	4,305	98,278
300	7,066	117,174	6,731	117,308	10,298	115,881
400	42,582	142,967	45,367	141,853	60,523	135,791
500	43,956	182,418	51,297	179,481	65,419	173,832
600	50,824	219,670	55,685	217,726	66,816	213,274
700	51,033	259,587	56,126	257,549	68,184	252,726
800	51,577	299,369	54,907	298,037	66,795	293,282

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika



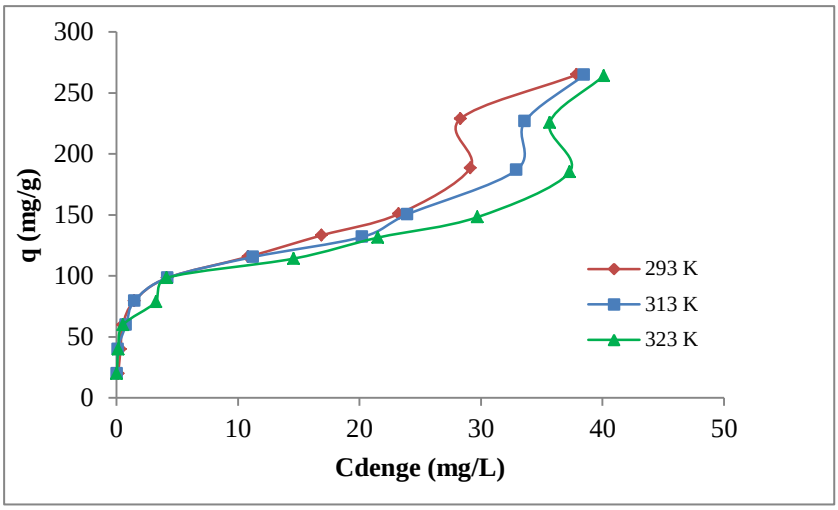
Şekil 4.11. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{10}TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri

Şekil 4.11'den desil trimetil amonyum bromür için adsorpsiyon verim ve etkinliği düşük ve orta denge konsantrasyonlarında sıcaklıktan fazla etkilenmemekte, bu konsantrasyonlarda adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşim önemli iken, sıcaklığın artmasıyla yüksek sıcaklıklarda daha düşük denge konsantrasyonlarında olmak üzere kooperatif adsorpsiyon ağırlık kazanmakta ve adsorpsiyon verim ve etkinliği sarp bir şekilde artmaktadır. Adsorpsiyonun ekzotermik karakteri burda da göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.12. Oktil trimetil amonyum bromürün (C_8TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine monomerik adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

C_o (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
50	0,141	19,944	0,043	19,983	0,023	19,991
100	0,336	39,866	0,106	39,957	0,154	39,938
150	0,514	59,794	0,780	59,688	0,537	59,785
200	1,465	79,414	1,478	79,409	3,242	78,703
250	4,188	98,325	4,191	98,324	4,126	98,350
300	10,835	115,666	11,244	115,502	14,584	114,167
350	16,884	133,246	20,229	131,908	21,517	131,393
400	23,216	150,714	23,945	150,422	29,697	148,121
500	29,112	188,355	32,922	186,831	37,289	185,085
600	28,302	228,679	33,608	226,557	35,662	225,735
700	37,868	264,853	38,473	264,611	40,103	263,959

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika



Şekil 4.12. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_8TABr için elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Oktil trimetil amonyum bromür için elde edilen izotermler tipik olarak Tip II'yi yansıtmaktadır. Yani burada düşük ve orta denge konsantrasyonlarında elektrostatik etkileşim veya iyon değişim mekanizmalarıyla gerçekleşen adsorpsiyonda yüksek denge konsantrasyonlarında konsantrasyon gradientinin etkisiyle yığın fazdan yüzeye doğru artan difüzyonla adsorplanma eğilimi artmakta ve kısmen de kooperatif adsorpsiyon görülmektedir. Burada da yine özellikle yüksek denge konsantrasyonlarında ortaya çıkan değişmeler adsorpsiyonun ekzotermik karakterini yansıtmaktadır.

4.1.3. Adsorpsiyon izotermleri

Çankırı kili üzerine kuaterner amonyum tuzlarının 293, 313 ve 323 K sıcaklıklarda ve 30 dakika süre için adsorpsiyonunda, denge konsantrasyonlarına karşı adsorplanan surfaktant miktarları grafik edilerek adsorpsiyon izotermleri elde edilmiştir. Bu izotermler Langmuir, Freundlich, BET, Temkin, Henderson, Smith, Halsey, Harkins-Jura ve Dubinin-radukevisch izoterm modellerine uygulanmış ve elde edilen izoterm sabitleri, regresyon katsayıları ile birlikte sırasıyla Çizelge 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda C_{16}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler

İzoterm Denklemi	Parametreler	293K	313 K	323 K
Langmuir $C/q=1/kq_m + (1/q_m)C$	q_m	312,500	303,030	303,030
	k	3,200	3,300	2,538
	R^2	0,9925	0,9878	0,9945
Freundlich $lnq=lnK_f + nlnC$	n	0,322	0,215	0,312
	K_f	194,202	194,008	177,647
	R^2	0,9875	0,9801	0,9840
Temkin $q=(RT/b_T)lna_T + (RT/b_T)lnC$	b_T	1,243	1,247	1,204
	a_T	112,164	28,421	97,709
	R^2	0,9666	0,8672	0,9719
Dubinin-radukevisch $lnq = K\varepsilon^2 + lnq_{DR}$	K	$-2{,}00.10^{-8}$	$-5{,}00.10^{-9}$	$-2{,}00.10^{-8}$
	q_{DR}	217,761	198,721	213,343
	E	$5{,}00.10^{3}$	$10{,}00.10^{3}$	$5{,}00.10^{3}$
	R^2	0,8721	0,7716	0,8586
Henderson $ln[-ln(1-C)]=lnk + nlnq$	n	2,525	3,919	2,461
	k	$1{,}10.10^{-6}$	$7{,}01.10^{-10}$	$1{,}99.10^{-6}$
	R^2	0,9186	0,8663	0,8256
Harkins-Jura $1/q^2=(B/A)-(1/A)logC$	B	0,250	0,400	0,600
	A	$5{,}00.10^{3}$	$10{,}00.10^{3}$	$10{,}00.10^{3}$
	R^2	0,7795	0,9154	0,7684
BET $C/q(1-C)=1/(q_mk)+[(k-1/q_mk)]C$	q_m	434,783	166,667	49,751
	k	0,523	0,714	0,845
	R^2	0,2670	0,1356	0,0603
Smith $q=W_b-Wln(1-C)$	W	6,694	8,880	6,596
	W_b	171,340	169,380	168,780
	R^2	0,0015	0,0058	0,0073
Halsey $lnq=(1/n)lnk-(1/n)ln\{ln(1/C)]$	n	-1,784	2,717	4,193
	k	$1{,}12.10^{-3}$	$8{,}79.10^{5}$	$10{,}14.10^{9}$
	R^2	0,5724	0,5100	0,2897

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika

Adsorpsiyon verilerinin bütün sıcaklıklarda Langmuir modeline yüksekçe uyumu, C_{16}TABr adsorpsiyonunun kritik misel konsantrasyonunun altında tek tabaka ile sınırlı olduğunu ve kil yüzeyindeki adsorpsiyon için elverişli merkezlerin enerji yönünden nispeten homejen olduğunu gösterir. Monolayer adsorpsiyon kapasitesi q_m'in değerinin 293 K'den 313 K'e geçildiğinde düşmesi adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu değer 323 K'de fazla değişim göstermemiştir. Adsorplanan türler arasında etkileşimin olduğu heterojen sistemler için kullanılan ve deneysel bir eşitlik olan Freundlich izotermi için üç farklı sıcaklık için elde edilen değerlerden (Çizelge 4.13) görüldüğü gibi, Freundlich izotermi için elde edilen R^2 değerleri her üç sıcaklıkta da 0,98'in üzerinde olup oldukça iyi bir uyum söz konusudur. Heterojenlik faktörü olan 1/n'de; n değeri dikkate alınarak; proses için $0<1/n<1$ olması yüzeyin heterojen olduğunu gösterir. 1/n değeri sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik derecesi artar. $1/n>1$ olması yüzeyin homojen ve adsorpsiyon için oldukça elverişli olduğunu ortaya koyar. Ayrıca $1/n>1$ olması kooperatif adsorpsiyonun varlığına da işaret etmektedir (Alexandro et al.2011). C_{16}TABr/kil sisteminde Freundlich izotermi ile elde edilen 1/n değerinin 1'den büyük olması yüzeyin enerji yönünden ağırlıklı olarak homojen ve adsorbent/adsorbat arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu, aynı zamanda kooperatif adsorpsiyonun varlığına işaret eder. Langmuir ve Freundlich izotermleri için elde edilen regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Langmuir izoterminin C_{16}TABr/kil sisteminde monomerik adsorpsiyon için daha uygun olduğu söylenebilir.

Temkin izotermi için 293 ve 323 K'de oldukça iyi bir uyum söz konusu iken, 313 K'de (R^2=0,8672) iyi bir uyumun olduğu söylenemez. Bu sonuç 293 ve 323 K'de C_{16}TABr adsorpsiyonun maksimum bağlanma enerjisine kadar bağlanma enerjilerinin uniform dağılımı ile karakterize edildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.13'den Dubinin-Radukevisch izoterminden elde edilen verilere bakıldığında bir miktar uyum söz konusudur. Bu izotermden bulunan serbest enerji değişimi, bir mol iyonun çözeltiden katının yüzeyine transferi sırasında meydana gelen enerji değişimi olup, 1-8 kjmol^{-1} arasındaki değer fiziksel adsorpsiyonu, 8 kjmol^{-1} den büyük olan değer

ise kimyasal adsorpsiyonu gösterir. Yapılan çalışmada E değeri 293, 313 ve 323 K için sırasıyla 5.00, 10.00 ve 5.00 kjmol^{-1} olup adsorbentle-adsorbat arasında güçlü fiziksel etkileşimlerin olduğunu göstermektedir.

BET, Halsey, Harkins-Jura, Smith ve Henderson adsorpsiyon modelleri için elde edilen regresyon katsayılarının düşük olması adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini, çalışılan konsantrasyon aralığında henüz agregatların oluşmadığını göstermektedir.

Tetradesil trimetil amonyum bromürün kil yüzeyine adsorpsiyon izoterm verilerine bakıldığında (Çizelge 4.14) her üç sıcaklığında Langmuir modeline yüksekçe uyumu, monomerik adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlı olduğunu ve adsorbentin yüzeyinde ki aktif merkezlerin dağılımının homojen olduğunu göstermektedir. Adsorplanma kapasitesini gösteren q_m değerinin 293 K'de 285.714 mg/g ve 313 K'de 277.778 mg/g olması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. 323 K'de q_m değerinin değişmemesi, kil yüzeyindeki aktif merkezlerin tetradesil trimetil amonyum bromür ile kaplandığını ve artık artan sıcaklıkla tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin değişmediğini ifade etmektedir.

Freundlich izotermine bakıldığında hetorojenlik faktörü olan n değeri için 1/n>1 olması prosesde fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğu anlamına gelmektedir. Temkin izoterminde yüksek R^2'ler bir uyumun olduğunun göstergesidir. Adsorbent-adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça; Temkin izotermindeki b_T adsorpsiyon ısısı sabiti, artan sıcaklıkla lineer olarak azalmaktadır. Bu sonuç adsorbent-adsorbat molekülleri arasındaki etkileşmelerin oldukça güçlü olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda C_{14}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler

İzoterm Denklemi	Parametreler	293K	313 K	323 K
Langmuir $C/q=1/kq_m + (1/q_m)C$	q_m	285,714	277,778	277,778
	k	1,167	1,385	1,286
	R^2	0,9954	0,9965	0,9972
Freundlich $lnq=lnK_f + nlnC$	n	0,169	0,148	0,143
	K_f	167,721	174,443	174,863
	R^2	0,9495	0,9432	0,9646
Temkin $q=(RT/b_T)lna_T + (RT/b_T)lnC$	b_T	0,938	0,779	0,724
	a_T	168,289	463,337	617,577
	R^2	0,9766	0,9748	0,9845
Dubinin-radukevisch $lnq = K\varepsilon^2 + lnq_{DR}$	K	$7{,}00.10^{-8}$	$4{,}00.10^{-8}$	$3{,}00.10^{-8}$
	q_{DR}	247,299	245,574	242,209
	E	0,8800	0,8801	0,8494
Harkins-Jura $1/q^2=(B/A)-(1/A)logC$	B	2,000	2,000	2,000
	A	$5{,}00.10^4$	$5{,}00.10^4$	$5{,}00.10^4$
	R^2	0,8457	0,8371	0,8803
BET $C/q(1-C)=1/(q_mk)+[(k-1/q_mk)]C$	q_m	-237,925	-147,059	-211,864
	k	1,001	0,986	1,004
	R^2	0,00005	0,0370	0,0036
Smith $q=W_b-Wln(1-C)$	W	-	-	-
	W_b	-	-	-
	R^2	-	-	-
Halsey $lnq=(1/n)lnk-(1/n)ln\{ln(1/C)]$	n	-	-	-
	k	-	-	-
	R^2	-	-	-
Henderson $ln[-ln(1-C)]=lnk + nlnq$	n	-	-	-
	k	-	-	-
	R^2	-	-	-

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,150 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda $(C_4)_4ABr$'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler

İzoterm Denklemi	Parametreler	293K	313 K	323 K
Langmuir $C/q=1/kq_m + (1/q_m)C$	q_m	166,667	169,492	169,492
	k	0,426	0,488	0,573
	R^2	0,9702	0,9795	0,9889
Freundlich $lnq=lnK_f + nlnC$	n	0,326	0,306	0,328
	K_f	55,818	60,268	60,983
	R^2	0,9743	0,9956	0,9497
Temkin $q=(RT/b_T)lna_T + (RT/b_T)lnC$	b_T	0,642	0,568	0,617
	a_T	19,169	31,351	21,896
	R^2	0,9485	0,9440	0,9851
Dubinin-radukevisch $lnq = K\varepsilon^2 + lnq_{DR}$	K	$5,00.10^{-8}$	$3,00.10^{-8}$	$5,00.10^{-8}$
	q_{DR}	102,197	99,365	111,442
	E	0,7873	0,7465	0,8851
Henderson $ln[-ln(1-C)]=lnk + nlnq$	n	1,082	1,467	1,166
	k	0,007	0,001	0,004
	R^2	0,5676	0,7732	0,7497
Harkins-Jura $1/q^2=(B/A)-(1/A)logC$	B	1,000	1,000	1,000
	A	1428,571	1666,667	1666,667
	R^2	0,6807	0,7451	0,5884
BET $C/q(1-C)=1/(q_mk)+[(k-1/q_mk)]C$	q_m	37,453	-34,602	185,185
	k	0,940	0,967	0,900
	R^2	0,1470	0,0453	0,1042
Smith $q=W_b-Wln(1-C)$	W	-20,130	-146,700	-33,678
	W_b	96,605	98,490	97,376
	R^2	0,1108	0,2203	0,1164
Halsey $lnq=(1/n)lnk-(1/n)ln\{ln(1/C)\}$	n	7,008	0,763	2,204
	k	10,724	31,885	$13,41.10^3$
	R^2	0,0364	0,6459	0,1636

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,225 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika

Tetrabütil amonyum bromürün kil yüzeyine adsorpsiyonunda **Langmuir** izotermi için elde edilen verilere bakıldığında (Çizelge 4.15) her üç sıcaklık için bir uyum olduğu gözükmektedir. q_m değerinin artan sıcaklıkla artması adsorpsiyon prosesinin endotermik

karakterde olduğunun göstergesidir. Langmuir sabiti K'nın yine sıcaklığa bağlı olarak artan değeri yüksek sıcaklıklarda adsorbat-adsorbent arasında daha güçlü etkileşimlerin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Freundlich izotermi için elde edilen verilere bakıldığında 1/n>1 olması kil yüzeyinin ağırlıklı olarak homojen olduğunu göstermektedir. Temkin izotermi incelendiğinde artan sıcaklıkla korelasyon sabiti R^2 değerlerinde yükseliş olduğu göze çarpmaktadır. İzotermdeki adsorpsiyon ısısı b_T' nin artan sıcaklıkla önce azalıp sonra kısmi artışı, kil yüzeyinin aktif merkez sayısının yüksek oluşundan dolayı 313 K'de daha fazla kaplandığını, sıcaklığın artmasıyla surfaktant iyonlarıyla yüzey arasındaki van der Waals ve hidrojen bağlanması gibi fiziksel etkileşimlerin zayıfladığını ya da etkileşim mekanizmasının değiştiğini, muhtemelen kooperatif adsorpsiyonun ağırlık kazandığını göstermektedir. Sıcaklığa bağlı olarak q_m değerlerinde gözlenen artış da bunu desteklemektedir. Dubinin-Radukevisch izotermine bakıldığında R^2 değerlerinin 0,74-0,78 aralığında olması adsorpsiyon prosesinin bu modele uymadığını ortaya koymaktadır. Ayrıca BET, Halsey ve Smith izotermlerinde korelasyon sabitinin çok düşük olması prosesin bu modellere uymadığını açıkça göstermektedir.

Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklarda C_{12}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler

İzoterm Denklemi	Parametreler	293K	313 K	323 K
Langmuir $C/q=1/kq_m + (1/q_m)C$	q_m	294,118	277,778	277,778
	k	0,327	0,295	0,330
	R^2	0,9667	0,9442	0,9609
Freundlich $lnq=lnK_f + nlnC$	n	0,195	0,185	0,196
	K_f	135,789	131,381	127,320
	R^2	0,9273	0,8477	0,8950
Temkin $q=(RT/b_T)lna_T + (RT/b_T)lnC$	b_T	1,103	0,980	1,015
	a_T	25,190	27,438	18,541
	R^2	0,8689	0,7715	0,8290
Dubinin-radukevisch $lnq = K\varepsilon^2 + lnq_{DR}$	K	$-3{,}00.10^{-7}$	$-4{,}00.10^{-7}$	$-5{,}00.10^{-7}$
	q_{DR}	239,057	235,545	236,725
	E	1290,994	1118,034	1000,000
	R^2	0,7110	0,6805	0,7087
Harkins-Jura $1/q^2=(B/A)-(1/A)logC$	B	2,500	2,500	2,500
	A	$5{,}00.10^4$	$5{,}00.10^4$	$5{,}00.10^4$
	R^2	0,9912	0,9545	0,9707
BET $C/q(1-C)=1/(q_mk)+[(k-1/q_mk)]C$	q_m	-52,910	-68,027	-89,957
	k	0,969	0,974	0,983
	R^2	0,6693	0,7779	0,7391
Smith $q=W_b-Wln(1-C)$	W	-	-	-
	W_b			
	R^2			
Halsey $lnq=(1/n)lnk-(1/n)ln\{ln(1/C)]$	n	-	-	-
	k			
	R^2			
Henderson $ln[-ln(1-C)]=lnk + nlnq$	n	-	-	-
	k			
	R^2			

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,200 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 20 dakika

Çizelge 4.16'dan görüldüğü gibi kil yüzeyine dodesil trimetil amonyum bromürün adsorpsiyonunda üç farklı sıcaklıktaki korelasyon değerinin >0,96 olması, prosesin Langmuir izoterm modeline uyduğunu açıkça göstermektedir. Buna göre her üç sıcaklık için de adsorpsiyonun kil yüzeyindeki spesifik homojen bölgelerde ve tek tabaka oluşturacak şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Sıcaklığın 293 K'den 313 K'e çıkmasıyla Langmuir adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m değerinin düşmesi prosesin ekzotermik karakterini yansıtmaktadır. Freundlich izotermine bakıldığında adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan K_F değerinde sıcaklığın artmasıyla gözlenen azalma, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olarak gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca $1/n>1$ olması kooperatif adsorpsiyonla adsorpsiyonun olma ihtimalini ortaya koymaktadır. Temkin izotermi için R^2 değerlerinin düşük oluşu bu izoterme uyumun olmadığı söylenebilir. Dodesil trimetil amonyum bromürün kil yüzeyine adsorpsiyonun Harkins-Jura modeline uyumunun yüksek olduğu ($R^2>0.95$) Çizelge 4.16'dan görülmektedir. Buradan adsorbentin heteroporoz yapıda olduğunu söylemek mümkündür. Bu çizelgeden BET, Henderson, Smith ve Halsey izotermine bir uyumun olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.17. Farklı sıcaklıklarda C_{10}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler

İzoterm Denklemi	Parametreler	293K	313 K	323 K
Langmuir $C/q=1/kq_m + (1/q_m)C$	q_m	144,928	142,857	136,986
	k	0,580	1,429	0,961
	R^2	0,9965	0,9987	0,9991
Freundlich $lnq=lnK_f + nlnC$	n	0,267	0,222	0,262
	K_f	59,997	72,450	59,383
	R^2	0,8968	0,9565	0,9156
Temkin $q=(RT/b_T)lna_T + (RT/b_T)lnC$	b_T	0,464	0,375	0,433
	a_T	78,194	390,284	67,871
	R^2	0,8663	0,9685	0,9931
Dubinin-radukevisch $lnq = K\varepsilon^2 + lnq_{DR}$	K	$2,00.10^8$	$1,00.10^8$	$3,00.10^8$
	q_{DR}	85,807	93,280	97,886
	E	0,6589	0,7950	0,8957
Harkins-Jura $1/q^2=(B/A)-(1/A)logC$	B	1,000	0,833	1,167
	A	1428,571	1666,667	1666,667
	R^2	0,7453	0,6817	0,5635
BET $C/q(1-C)=1/(q_mk)+[(k-1/q_mk)]C$	q_m	2,491	-37,313	-285,714
	k	0,972	0,985	1,029
	R^2	0,0426	0,0209	0,0272
Smith $q=W_b-Wln(1-C)$	W	-	-	-
	W_b			
	R^2			
Halsey $lnq=(1/n)lnk-(1/n)ln\{ln(1/C)]$	n	-	-	-
	k			
	R^2			
Henderson $ln[-ln(1-C)]=lnk + nlnq$	n	-	-	-
	k			
	R^2			

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika

C_{10}TABr adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi için her üç sıcaklıkta uyumun yüksek olması (R^2 >0,99) adsorbentin yüzeyinin oldukça homojen olduğunu,

kritik misel konsantrasyonunun altında gerçekleşen monomerik adsorpsiyonun homojen bölgelerde gerçekleştiğini ve yüzeyin tek tabaka halinde kaplandığını ortaya koymaktadır. Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini gösteren q_m değerinin sıcaklıkla azalması, adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir. Diğer surfaktantların kil yüzeyine adsorpsiyonundan farklı olarak q_m değerinin 323 K'de de azalması desil trimetil amonyum bromürün karbon zincir uzunluğunun kısa olması ve yığın fazda çok iyi çözünmesine atfedilebilir. Ayrıca izoterm sabiti K değerinin de artması adsorbent-adsorbat arasındaki güçlü etkileşimlerin varlığını göstermektedir. Temkin izotermine bakıldığında uyumun oldukça iyi olduğu görülmektedir. b_T sabitinin 293 K'de 0.464 olan değeri,313 K'de 0.375'e düşmüş, 323 K'de tekrar artarak 0.433 değerine ulaşmıştır. Bu durum başlangıçta yüksek miktardaki adsorpsiyon merkezlerinin 313 K'den sonra 333 K'de azalması ve etkin adsorpsiyon mekanizmasının değişme ihtimaliyle açıklanabilir. Freundlich izotermine bakıldığında $1/n>1$ olması kil yüzeyinin surfaktant adsorpsiyonu için elverişli olduğu sonucuna çıkarılabilir. Korelasyon değerlerinin çok tabakalı adsorpsiyonun göstergesi olan BET, Henderson, Smith, Harkins-Jura ve Halsey izotermleri için düşük olması, adsorpsiyonda çalışılan konsantrasyon aralığında agregatların oluşma ihtimalinin düşük olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.18. Farklı sıcaklıklarda C_8TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanan parametreler

İzoterm Denklemi	Parametreler	293K	313 K	323 K
Langmuir $C/q=1/kq_m + (1/q_m)C$	q_m	151,515	147,059	144,928
	k	0,688	0,840	0,683
	R^2	0,9862	0,9847	0,9822
Freundlich $lnq=lnK_f + nlnC$	n	0,339	0,282	0,262
	K_f	56,003	62,060	61,179
	R^2	0,9097	0,9589	0,9809
Temkin $q=(RT/b_T)lna_T + (RT/b_T)lnC$	b_T	0,657	0,502	0,440
	a_T	18,030	54,491	79,171
	R^2	0,9843	0,9676	0,9516
Dubinin-radukevisch $lnq = K\varepsilon^2 + lnq_{DR}$	K	$7{,}00.10^8$	$3{,}00.10^8$	$2{,}00.10^8$
	q_{DR}	111,330	104,355	98,455
	E	0,9179	0,8604	0,7995
Harkins-Jura $1/q^2=(B/A)-(1/A)logC$	B	1,000	1,000	1,167
	A	1426,671	1668,667	1668,667
	R^2	0,5225	0,6173	0,6978
BET $C/q(1-C)=1/(q_mk)+[(k-1/q_mk)]C$	q_m	-416,667	357,143	$-1{,}11.10^3$
	k	1,200	0,824	1,800
	R^2	0,0380	0,0472	0,1235
Smith $q=W_b-Wln(1-C)$	W	-	-	-
	W_b			
	R^2			
Halsey $lnq=(1/n)lnk-(1/n)ln\{ln(1/C)]$	n	-	-	-
	k			
	R^2			
Henderson $ln[-ln(1-C)]=lnk + nlnq$	n	-	-	-
	k			
	R^2			

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika

Langmuir adsorpsiyon izoterminin her üç sıcaklık için korelasyon değerlerinin >0,98' den büyük olmasından oktil trimetil amonyum bromürün kil yüzeyine adsorpsiyonunun

Langmuir izoterm modeline çok iyi bir uyum sağladığını göstermektedir. q_m değerlerinin sıcaklıkla düzenli olarak azalması, adsorpsiyonun ekzotermik karakterini yansıtır. Desil Trimetil Amonyum Bromürün adsorpsiyonun da olduğu gibi q_m değerinin 323 K sıcaklığında da azalmış olması Oktil Trimetil Amonyum Bromürün karbon zincir uzunluğunun kısa olması ve yığın fazında daha iyi çözünmesine atfedilebilir. **Freundlich** izotermine bakıldığında 1/n>1 olması kil yüzeyinin surfaktant adsorpsiyonu için elverişli olduğunu göstermektedir. **Temkin** izoterminde adsorbent-adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça; Temkin izotermindeki b_T adsorpsiyon ısısı sabiti, artan sıcaklıkla düzenli olarak azalmaktadır. Bu sonuç çalışılan sıcaklık aralığında yüzeyin uniform enerji dağılımını koruduğunu ortaya koymaktadır. **Dubinin-Radukevisch** izotermine bakıldığında kaplama sabiti q_{DR}'nin düzenli azalışı prosesin ekzotermik yapısını da ayrıca ifade etmektedir. **BET, Halsey, Henderson** ve **Smith i**zotermlerinde korelasyon sabitinin çok düşük olması C_8TABr/kil adsorpsiyon prosesinin bu izoterm modeline uymadığını ve çalışılan konsantrasyon aralığında agregatların oluşmadığını açıkça göstermektedir.

4.1.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Katyonik surfaktantların kil üzerine adsorpsiyonunda, farklı başlangıç surfaktant konsantrasyonlarında, 293, 313 ve 323 K sıcaklıklarında surfaktantlar için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (q) ve denge konsantrasyonu (C) değerlerini kullanarak sabit adsorbent miktarına karşılık gelen denge konsantrasyonu değerinden aşağıda verilen denklemler yardımıyla, surfaktant/kil sistemi için monomerik adsorpsiyona ait izosterik adsorpsiyon entalpisi (ΔH_{ads}) , izosterik adsorpsiyon entropisi (ΔS_{ads}) ve her bir sıcaklık için serbest enerji değişimleri (ΔG) hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.19'da verilmiştir.

$$\frac{d(\ln C)}{d(1/T)} = \frac{(\Delta H_{ads})q_m}{R} \tag{4.1}$$

$$\frac{d(\ln C)}{d(\ln T)} = \frac{(\Delta S_{ads})q_m}{R} \tag{4.2}$$

Surfaktant/kil adsorpsiyon sistemine ait serbest enerji değişimi, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\Delta G = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (4.3)$$

Çizelge 4.19. Surfaktant kil adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan termodinamik nicelikler

Adsorbent	T (K)	C[a] (mg/L)	q (mg/g)	1/T	lnT	lnC	ΔG^0 (kj/mol)	ΔH_{ads} (kj/mol)	ΔS_{ads} (kj/mol)
C_{16}TABr (C_o:150 mg/L)	293	0,425	149,575	0,0034	5,680	-0,856	-10,876	-5,566	0,018
	313	0,500	149,500	0,0032	5,746	-0,693	-11,238		
	323	0,523	149,477	0,0031	5,778	-0,648	-11,420		
C_{14}TABr (C_o:350 mg/L)	293	4,835	230,110	0,0034	5,680	1,576	-6,813	-2,550	0,015
	313	4,302	230,465	0,0032	5,746	1,459	-7,104		
	323	4,078	230,614	0,0031	5,778	1,406	-7,250		
$(C_4)_4$ABr (C_o:300 mg/L)	293	15,323	126,523	0,0034	5,680	2,729	19,872	10,146	-0,033
	313	12,918	127,592	0,0032	5,746	2,559	20,536		
	323	10,127	128,833	0,0031	5,778	2,315	20,868		
C_{12}TABr (C_o:300 mg/L)	293	1,387	149,306	0,0034	5,680	0,327	-18,027	-9,212	0,030
	313	1,689	149,155	0,0032	5,746	0,524	-18,629		
	323	1,996	149,002	0,0031	5,778	0,691	-18,930		
C_{10}TABr (C_o:400 mg/L)	293	42,582	142,967	0,0034	5,680	3,751	-15,895	-8,101	0,027
	313	45,367	141,853	0,0032	5,746	3,815	-16,427		
	323	60,523	135,791	0,0031	5,778	4,103	-16,693		
C_8TABr (C_o:350 mg/L)	293	16,884	133,250	0,003	5,680	2,826	-12,600	-6,447	0,021
	313	20,229	131,910	0,003	5,746	3,007	-13,020		
	323	21,517	131,390	0,003	5,778	3,069	-13,230		

[a]Kil partikülleri tarafından adsroplanan sabit adsorbat miktarına karşılık gelen değerlerdir.

Çizelgeye bakıldığında düşük konsantrasyonlarda surfaktantların kil yüzeyine adsorpsiyonunda C_{16}TABr, C_{14}TABr, C_{12}TABr, C_{10}TABr ve C_8TABr için; izosterik adsorpsiyon entalpi değerlerinin negatif oluşu prosesin ekzotermik yapısını ifade etmektedir. Ekzotermik yapı surfaktant$^+$ iyonları ile kil yüzeyindeki negatif merkezler arasındaki etkin elektrostatik etkileşimlerin varlığına işaret etmektedir. C_{16}TABr, C_{14}TABr, C_{12}TABr, C_{10}TABr ve C_8TABr'ün entropi değerlerinin pozitif oluşları;

adsorpsiyonun ağırlıklı olarak tabakalar arasında ve bir miktarda yüzeyde gerçekleştiğini bunun da sistemin düzenliliğinde bir miktar azalmaya sebep olduğunu göstermektedir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması sistemin istemli olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Artan sıcaklıkla ΔG'nin negatif yöndeki artışı adsorpsiyonda yürütücü kuvvetin sıcaklıkla arttığını göstermektedir.

Tetrabütil amonyum bromürün ($(C_4)_4ABr$) kil yüzeyine adsorpsiyonuna bakıldığında; izosterik adsorpsiyon entalpi değerinin (10,2 $kjmol^{-1}$) pozitif oluşu, adsorpsiyon prosesinin endotermik karakterde ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi için enerjinin gerekli olduğunu ortaya koymaktadır. Pozitif entalpi değeri; tetrabütil amonyum bromürün dallanmış yapısından dolayı yanal hidrofobik etkileşimlerin gerçekleşme ihtimalinin düşük olduğunu da düşündürmektedir. Ayrıca entropi değerinin (-0,033) negatif olması dallanmış yapıdaki tetrabütil amonyum bromürün adsorpsiyon prosesinin ağırlıklı olarak tabakalar arasında değil; kil yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir. Gibbs serbest enerji değişiminin (19,8; 20,5 ve 20,8 $kJmol^{-1}$) pozitif olması sistemin istemli olarak gerçekleşmediğini ifade etmektedir. Ayrıca artan sıcaklıkla ΔG'nin pozitif yöndeki artışı adsorpsiyonda yürütücü kuvvetin sıcaklıkla azaldığını da vurgulamaktadır.

4.1.5. Karıştırma hızının etkisi

Sulu çözeltilerden surfaktantların monomerik adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi, 293 K sıcaklıkta, 90, 120, 150 ve 180 min^{-1} karıştırma hızlarında, 5 ve 30 dakikalık süreler için ve doğal pH'ta incelendi. Ayrıca, $C_{16}TABr$ için karıştırma hızının etkisi üzerine konsantrasyonun etkisi de incelendi. Bunun için yapılan deneyler, 293 K'de, 30 dakikalık sürede, doğal pH'ta, değişen $C_{16}TABr$ başlangıç konsantrasyonları için ve 90, 120, 150 ve 180 dk^{-1} 'lik karıştırma hızlarında gerçekleştirildi. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20 ve 4.21'de tablo halinde ve Şekil 4.13 ve 4.14'de grafik halinde gösterildi.

Çizelge 4.20. 300 mg/L başlangıç konsantrasyonu için farklı surfaktantların monomer şeklindeki adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi

Süre (dk)	Surfaktant	90 rpm		120 rpm		150 rpm		180 rpm	
		C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
5	C_{16}TABr	6,342	293,658	5,399	294,601	5,241	294,759	5,354	294,646
	C_{14}TABr	1,275	199,150	1,348	199,101	1,399	199,067	1,293	199,138
	$(C_{4)4}$ABr	17,607	125,508	19,046	124,868	14,422	126,924	14,645	126,824
	C_{12}TABr	2,952	148,524	2,232	148,884	1,828	149,086	1,988	149,006
	C_{10}TABr	15,446	113,821	14,918	114,033	14,970	114,012	14,816	114,074
	C_8TABr	16,857	113,257	12,758	114,897	10,167	115,933	8,971	116,412
30	C_{16}TABr	4,985	295,015	4,814	295,186	4,874	295,126	5,123	294,877
	C_{14}TABr	1,669	198,887	1,388	199,075	1,669	198,887	1,257	199,162
	$(C_{4)4}$ABr	20,050	124,422	17,337	125,628	15,323	126,523	14,206	127,020
	C_{12}TABr	2,737	148,632	1,489	149,256	0,350	149,825	0,852	149,574
	C_{10}TABr	12,810	114,876	11,764	115,295	7,066	117,174	10,846	115,662
	C_8TABr	15,362	113,855	11,757	115,297	10,835	115,666	10,586	115,766

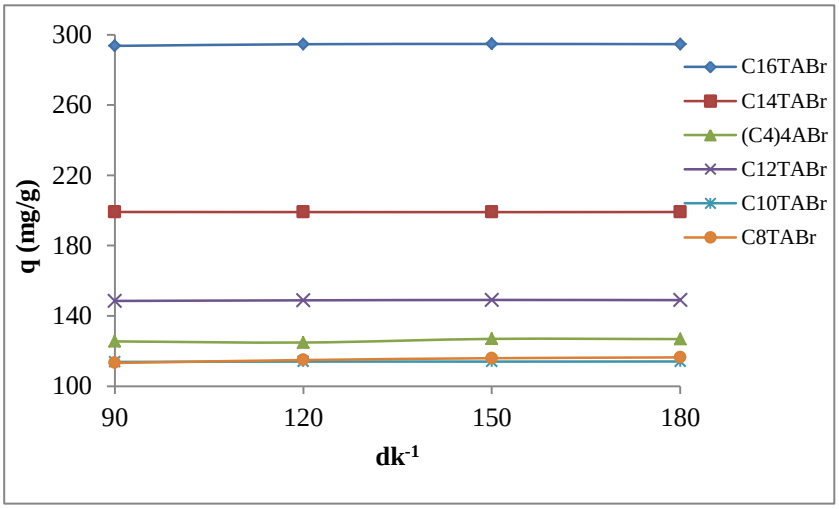
* pH=7,86 (Doğal pH), Adsorpsiyon süresi: 5 ve 30 dakika, Sıcaklık: 293 K

Çizelge 4.21. Farklı C_{16}TABr başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan C_{16}TABr miktarının karıştırma hızına etkisi

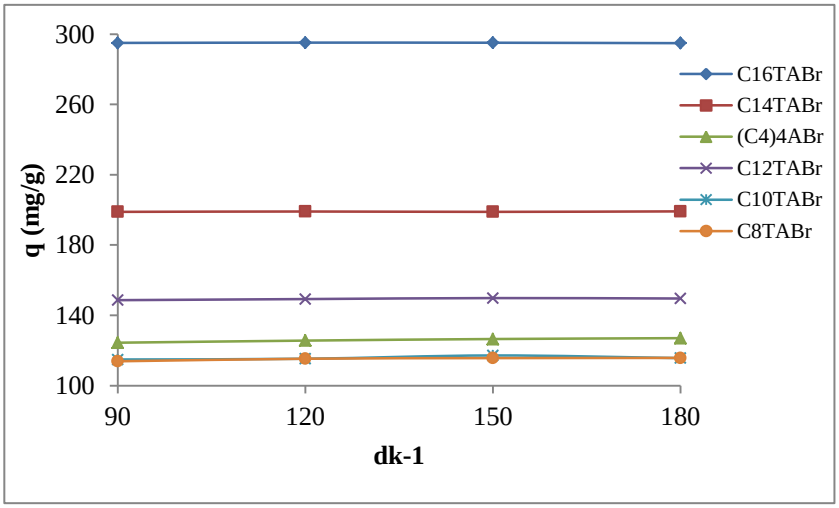
Karıştırma Hızı	90 rpm		120 rpm		150 rpm		180 rpm	
C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
50	0,176	49,824	0,063	49,937	0,015	49,985	0,001	49,999
100	0,399	99,601	0,082	99,918	0,123	99,877	0,003	99,997
150	2,794	147,206	1,987	148,013	0,425	149,575	0,440	149,560
200	0,984	199,016	0,816	199,184	0,739	199,261	0,675	199,325
250	2,375	247,625	2,196	247,804	2,147	247,853	2,214	247,786
300	4,996	295,004	4,912	295,088	4,874	295,126	4,655	295,345

* pH=7,86 (Doğal pH), Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL

a)



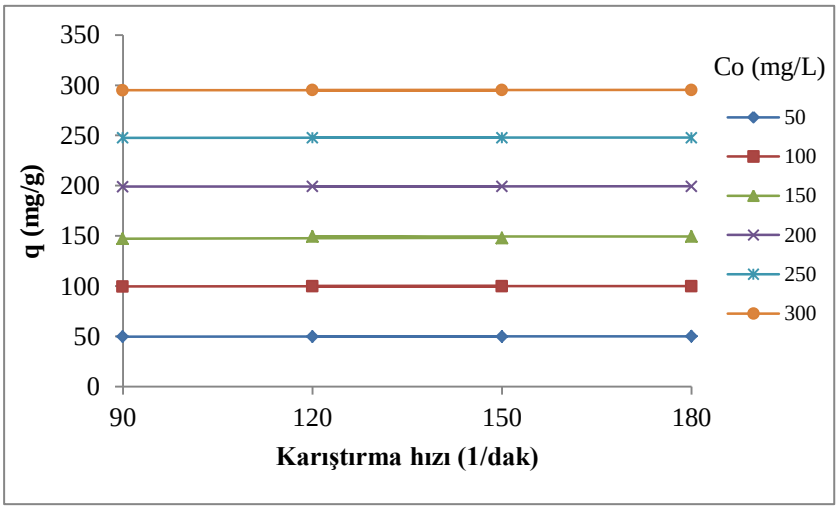
b)



Şekil 4.13. Adsorplanan surfaktant miktarının karıştırma hızıyla değişimi. **a)** 5 dk. **b)** 30 dk. C_o:300 mg/L, T:293K, pH=7,86 (Doğal pH)

Bir sıvı ile temasta olan katı, Nerst sınır tabakası olarak bilinen 0,05 mm kalınlığında ki durgun bir sıvı filmi ile örtülmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla katı tanecikleri saran durgun akışkan filmi incelmektedir. Bu da durgun filmden madde geçişini kolaylaştırıcı etki yapmaktadır (Habashi 1991). Genel olarak akışkan-katı reaksiyonlarda akışkanın akma hızının veya karıştırma hızının, başka bir ifadeyle katı ve akışkanın birbirlerine göre rölatif hızlarının görünür reaksiyon hızını etkileyebildiği literatürden bilinmektedir (Szekely 1976). Yaptığımız çalışmadan elde edilen sonuçlara göre çizilen Şekil 4.13'e bakıldığında karıştırma hızının tüm kuaterner amonyum tuzları için adsorplanan surfaktant miktarını etkilemediği açıkça görülmektedir. Artan başlangıç konsantrasyonu da karıştırma hızı adsorpsiyon kapasitesini

değiştirmemektedir. Buna göre, yığın fazdan yüzey filmine olan madde transferinin hız tayin basamağı olmadığı, artan konsantrasyonla adsorplanan miktarlarda gözlenen artışın, yüzeydeki durgun akışkan filmi ile tabakalar arası bölge arasındaki kimyasal potansiyel farkından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.14. Farklı $C_{16}TABr$ başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan $C_{16}TABr$ miktarının karıştırma hızıyla değişimi

4.1.6. Süspansiyon pH'sının etkisi

Süspansiyon pH'sının etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarının 300 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında, 150 dk^{-1}'lik karıştırma hızında ve 293 K'de Çankırı kili üzerine adsorpsiyonu farklı pH değerlerinde ve 30 dakikalık süre için gerçekleştirildi. Adsorpsiyonun tamamlanmasından sonra, katı partiküllerin zeta potansiyelleri ve çözeltilerin iletkenlikleri ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27'de tablo halinde ve Şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21'de grafik halinde gösterildi.

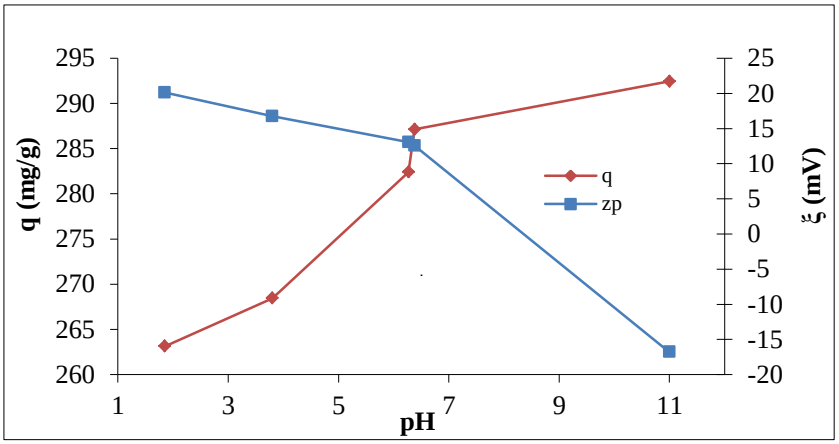
Çizelge 4.22. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan C_{16}TABr miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

pH	C (mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
1,85	36,861	263,139	20,11	4,94
3,80	31,565	268,435	16,75	11,80
6,27	17,603	282,397	13,06	6,60
6,38	12,881	287,119	12,55	8,90
11.00	7,563	292,437	-16,80	60,90

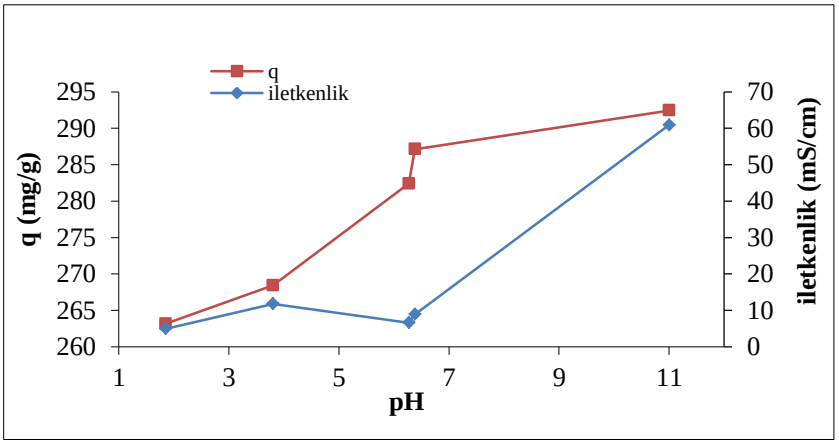
*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o: 300 mg/L

300 mg/L'lik başlangıç C_{16}TABr konsantrasyonunda, zeta potansiyeli ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi ile iletkenlik ve adsorplanan C_{16}TABr miktarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.15(a) ve (b)'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.15. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_{16}TABr miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan C_{16}TABr miktarının pH ile değişimi (C_o:300 mg/L)

Şekil 4.15'den görüldüğü gibi, pH 1,0'da zeta potansiyelinin değeri pozitif, adsorpsiyon kapasitesi ise en düşük değerdedir. Bu durum düşük pH değerinde kil yüzeyine $C_{16}TA^+$ iyonları yerine H^+ iyonlarının adsorplanma eğiliminin yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır. pH yaklaşık 6,5 değerine ulaşıncaya kadar zeta potansiyelinde negatif yöndeki azalma daha yavaş iken bu pH'tan sonra sarp bir azalma göze çarpmaktadır. Adsorplanma hızı bu pH değerine kadar daha yüksek iken daha sonra bu hız zayıflamaktadır. ZPC (yükün sıfır noktası) noktası yaklaşık olarak pH 8,5 değerindedir. Düşük pH değerlerinde kil yüzeyinin protonasyonu ile aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.

$$-SiOH + H^+ \longrightarrow SiOH_2^+$$

pH'ın artmasıyla deprotonasyona bağlı olarak adsorpsiyon meydana gelmekte, ancak adsorplanma hızı çok daha yüksek olarak gerçekleşmektedir. Bu durum $C_{16}TA^+$ iyonlarının pH 6,5 değerine kadar ağırlıklı olarak iyon değişim mekanizmasıyla, kısmen de elektrostatik etkileşimle bağlandığını göstermektedir. pH yaklaşık 6,5 değerinde adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen sarp artış burada $C_{16}TA^+$ iyonlarının kooperatif adsorpsiyonla kısmende misel oluşturarak kil tabakaları arasında adsorplandığını göstermektedir. pH'ın artmasıyla ortamdaki OH^- iyonları kil ile aşağıdaki reaksiyona göre etkileşmektedir.

$$-SiOH + OH^- \longrightarrow -SiO^- + H_2O$$

Kil yüzeyinin negatif yüklenmesine bağlı olarak zeta potansiyeli negatif yönde azalmakta ve $C_{16}TA^+$ iyonları bu merkezlere muhtemelen monomer halinde elektrostatik etkileşimle adsorplanmaktadır. Bu bölgede adsorpsiyon hızının düşük olması bunu doğrulamaktadır.

$$-SiO^- + CTA^+ \longrightarrow -Si\text{-}O\text{-}CTA$$

İletkenlik ölçümleri incelendiğinde; iletkenlik değerlerinin pH 6,0'a kadar önce hafifçe

artığı sonra tekrar azaldığı, pH 6,0'dan sonra ise sarp bir şekilde arttığı gözlenmektedir. pH 2,0-6,0 aralığında elektriksel iletkenlik değerlerinin anlamlı bir değişim göstermemesine karşın, adsorpsiyon kapasitesinin artması adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişim mekanizmasıyla meydana geldiğine işaret eder. Ve adsorplanan $C_{16}TA^+$ iyonlarının elektriksel iletkenliğe katkısı adsorbentden bazı bileşenlerin hidrolizi ile oluşan iyonlarca kompanse edildiği düşünülebilir. pH 6,0'dan sonra iletkenlikteki önemli artış hem OH^- iyonlarının varlığı ile hem de adsorbentteki bazı bileşenlerin çözünmesi ile ve/veya hidrolizi ile ilişkilendirilebilir (Ghosh and Bhattacharyyan 2002; Gürses *et al.* 2004; Alkan *et al.* 2005).

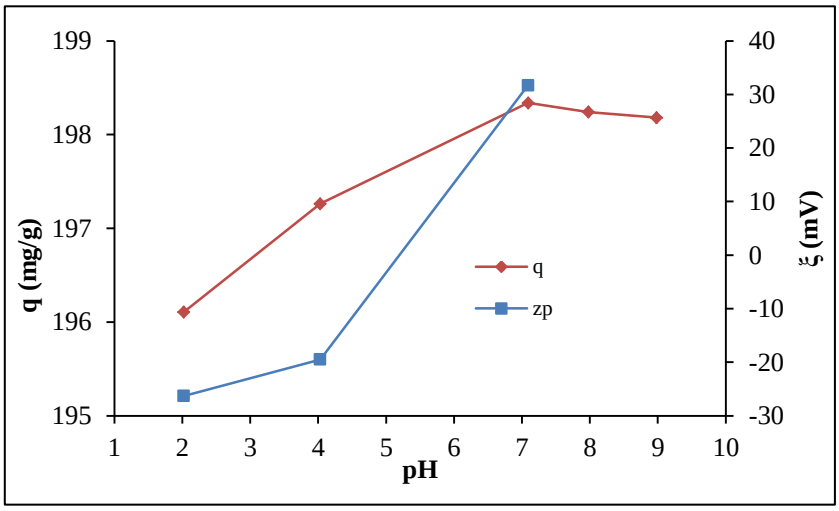
Çizelge 4.23. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan $C_{14}TABr$ miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

pH	C(mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
2,02	5,842	196,106	-	-
4,03	4,106	197,263	-26,30	14,00
7,09	2,491	198,339	-19,50	11,80
7,98	2,639	198,241	31,70	6,10
8,98	2,728	198,181	-	8,60

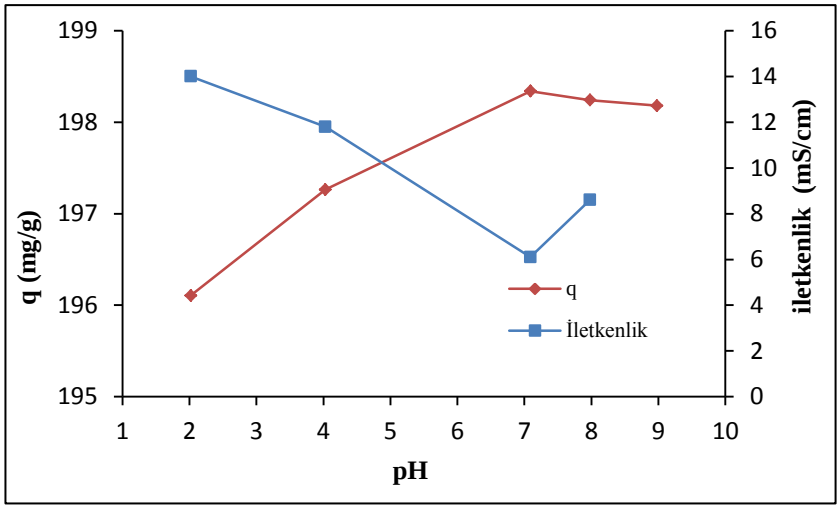
*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,150 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

300 mg/L'lik başlangıç $C_{14}TABr$ konsantrasyonunda, zeta potansiyeli ve adsorplanan $C_{14}TABr$ miktarının pH ile değişimi ile iletkenlik ve adsorplanan $C_{14}TABr$ miktarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.16.(a) ve (b)'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.16. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_{14}TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi

C_{14}TABr'ün pH'a bağlı olarak adsorpsiyonu için zeta potansiyeli ve iletkenliğin adsorpsiyon kapasitesi ile değişiminin incelendiği deneylerden görüleceği gibi, zeta potansiyeli değeri pH 2,0-3.5 aralığında değişim göstermezken bu noktadan sonra pH'ın artmasına bağlı olarak pozitif yönde artış göstermekte ve pH 6,0 civarında yükün sıfır noktasından geçilmektedir. pH 2,0-3,5 aralığında zeta potansiyelinin sabit kalmasına karşın adsorpsiyon kapasitesinin artması, bu bölgede adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişim mekanizmasıyla gerçekleştiğini, bu pH değerinden sonra ise elektrostatik etkileşmelerin de adsorpsiyon mekanizmasında baskın olmaya başladığını göstermektedir. pH 7,0'dan sonra adsorpsiyon kapasitesinin hemen hemen değişmediği görülmektedir.

Diğer yandan, pH 2,0'da en yüksek olan iletkenlik değeri bu pH'dan sonra azalarak pH 7,0'da en düşük değere ulaşmaktadır. Bu durum bu pH aralığında adsorpsiyonda iyon değişim mekanizmasının etkinliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesinin değişmemesine karşılık, iletkenlik değerlerinin artması da artan OH^- iyonlarının varlığını göstermektedir. İletkenlikteki azalma ortamdaki $C_{14}TA^+$ iyonlarının elektriksel iletkenliğe olan pozitif katkısının kil yüzeyindeki bazı bileşenlerin hidrolizi sonucu oluşmuş iyonik türlerle karşılanmasıyla da ilişkilendirilebilir.

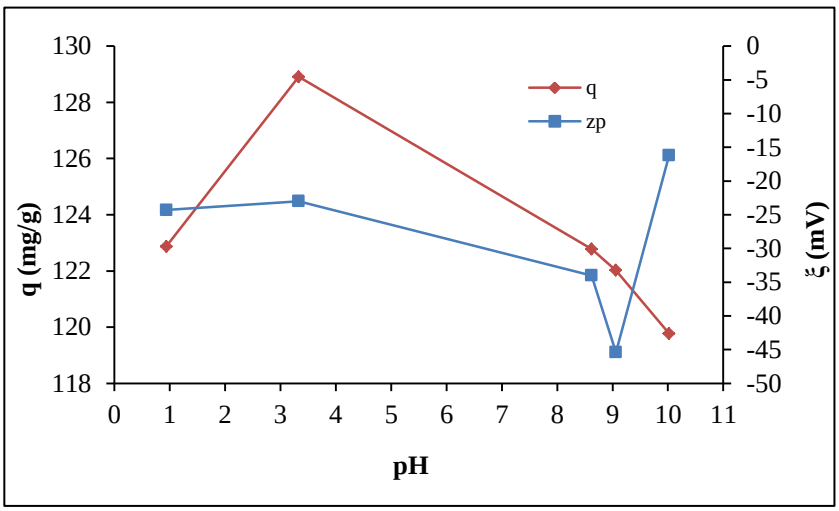
Çizelge 4.24. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan $(C_4)_4ABr$ miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi.

pH	C (mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
0,94	23,541	122,871	-24,30	-
3,33	9,9603	128,907	-23,00	41,70
8,62	23,745	122,780	-34,00	21,40
9,06	25,456	122,019	-45,40	55,50
10,02	30,512	119,772	-16,20	66,90

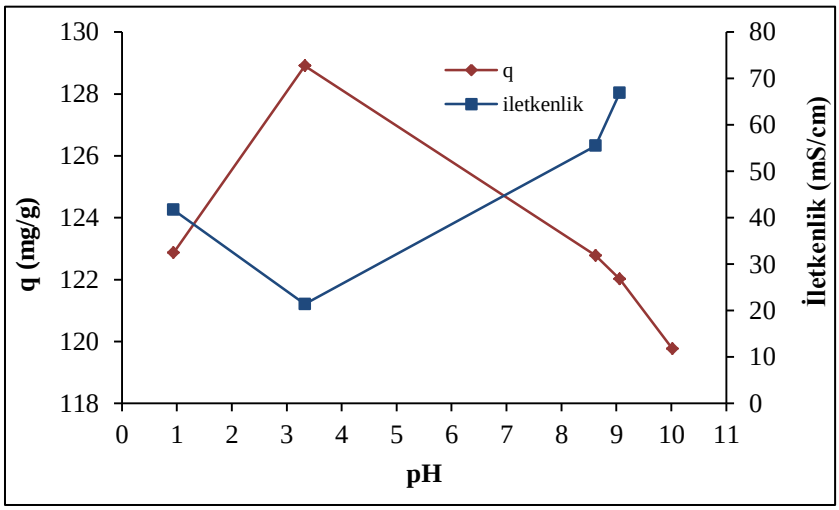
*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,225 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

300 mg/L'lik başlangıç $(C_4)_4ABr$ konsantrasyonunda, zeta potansiyeli ve adsorplanan $(C_4)_4ABr$ miktarının pH ile değişimi ile iletkenlik ve adsorplanan $(C_4)_4ABr$ miktarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.17. (a) ve (b)'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.17. pH'a bağlı olarak **a)** zeta potansiyeli ve adsorplanan $(C_4)_4ABr$ miktarının değişimi, **b)** zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi

Kil yüzeyine $(C_4)_4ABr$ adsorpsiyonu üzerine pH etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi ve zeta potansiyelinin pH'a bağlı olarak değişiminin incelendiği grafikten görüldüğü gibi, pH 1,0'de zeta potansiyelinin negatif değerde olmasına karşın adsorpsiyon kapasitesi H^+ iyonları ile $(C_4)_4A^+$ iyonları arasındaki yarışmadan dolayı düşük değerdedir. pH 1,0-3,3 aralığında zeta potansiyelinde pozitif yönde ve minimal düzeyde değişim görülmesi adsorpsiyonda, ağırlıklı olarak iyon değişim mekanizmasının kısmen de elektrostatik etkileşmelerin varlığını ortaya koymaktadır. pH 3,3'den sonra hem adsorpsiyon kapasitesi hem de zeta potansiyeli azalmaktadır. pH 9,0 civarında zeta potansiyel

değerinde negatif yönde gözlenen sarp azalma, bu pH'dan sonra adsorpsiyonda pozitif yöndeki artma eğilimini göstermektedir. pH 3,3'ten sonra adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen azalma, $(C_4)_4A^+$ iyonlarının yüzeydeki negatif gruplar yerine artan OH^- iyonları ile etkileşmeyi tercih etmesi, pH 9,0'dan sonra ise katyonik iyonların hidroliziyle oluşan H_3O^+ iyonlarının negatif yüklü SiO^- gruplarına bağlanarak zeta potansiyelini artırma eğiliminden kaynaklanabilir. pH'a bağlı olarak iletkenlik değişimleri de benzer bir eğilim sergilemektedir.

Çizelge 4.25. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan dodesil trimetil amonyum bromür(C_{12}TABr) miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

(a)

pH	C (mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
1,96	14,499	142,750	-	-
3,99	7,327	146,336	-34,10	20,60
7,00	2,091	148,955	-30,70	8,80
8,53	2,527	148,737	-30,80	7,10
8,99	0,783	149,608	-33,20	9,00

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,200 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

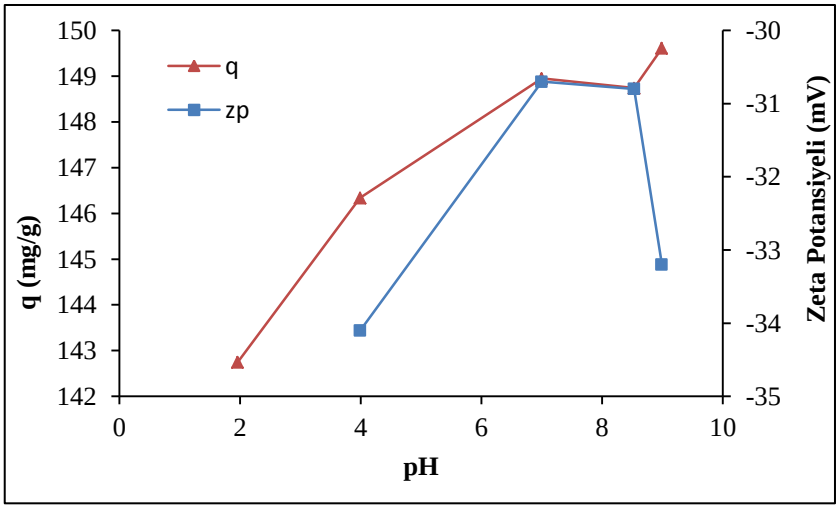
(b)

pH	C (mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
1,00	28,066	285,967	-	-
2,00	22,320	288,840	31,67	223,00
4,00	15,345	292,328	-48,70	392,00
7,16	27,135	286,433	-63,90	11,30
9,00	30,648	284,676	-50,50	13,60
11,00	31,966	284,017	-	-

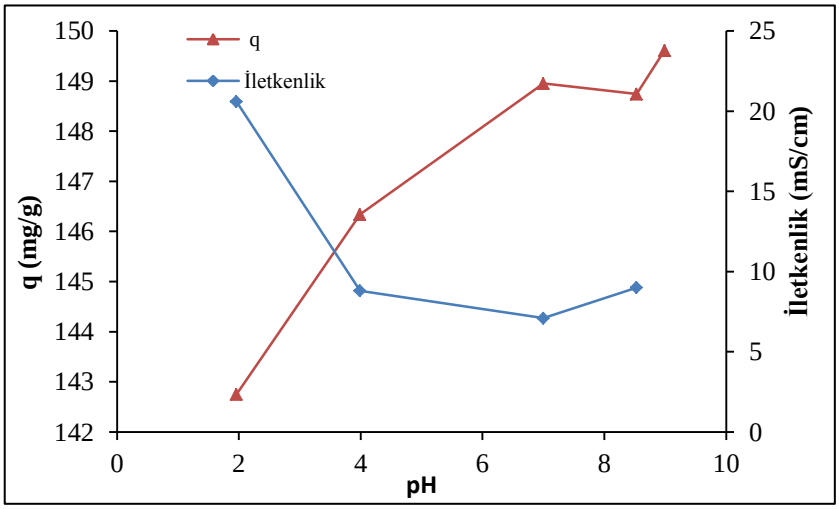
*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,200 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:600 mg/L

300 mg/L ve 600 mg/L'lik başlangıç dodesil trimetil amonyum bromürün konsantrasyonlarında, zeta potansiyeli ve adsorplanan dodesil trimetil amonyum bromürün miktarının pH ile değişimi iletkenlik ve adsorplanan dodesil trimetil amonyum bromür miktarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.18.(a) ve (b) ve 4.19.(a) ve (b)'de verilmiştir.

a)



b)

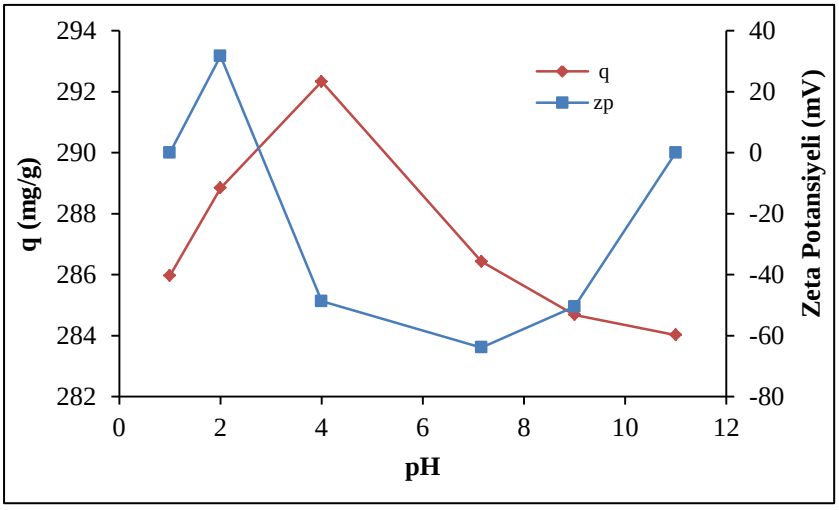


Şekil 4.18. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi, C_o:300 mg/L

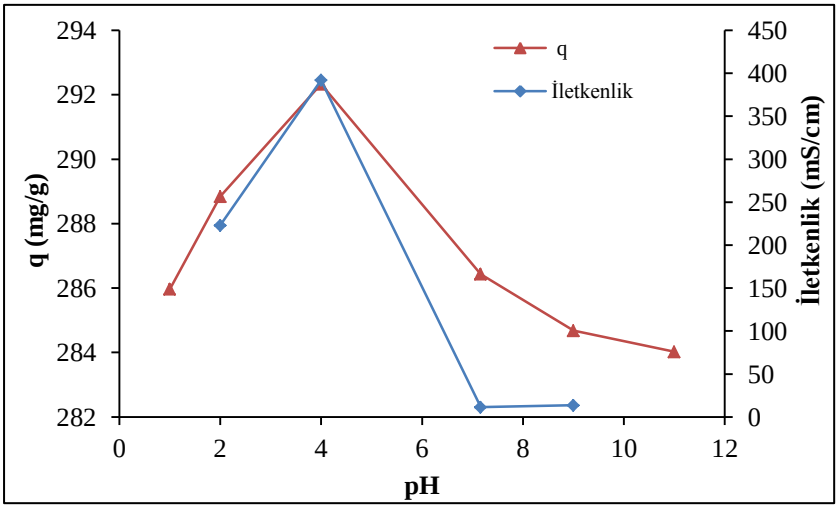
Dodesil trimetil amonyum bromürün 300 mg/L başlangıç konsantrasyonu için pH'a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi ve zeta potansiyelinin değişiminin verildiği grafikten pH 2,0-7,0 aralığında hem adsorpsiyon kapasitesinin hem de zeta

potansiyelinin pozitif yönde artması surfaktant iyonlarının elektrostatik etkileşmelerle bağlandığını ortaya koymaktadır. pH 7,0'dan sonra yüzeydeki fonksiyonel grupların deprotonasyonuna ve artan OH^- iyonuna bağlı olarak yüzeyin negatif yük kazanması zeta potansiyelinin azalmasına, adsorpsiyon kapasitesinin hemen hemen değişmemesine yol açmaktadır. pH 9,0'dan sonra adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen kısmi artma surfaktant iyonlarının kuyruk kısımları arasındaki hidrofobik etkileşmelerin bir sonucu olarak agregat haline gelmesinin bir sonucu olabilir.

a)



b)



Şekil 4.19. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi, C_o:600 mg/L

Aynı surfaktant ile 600 mg/L başlangıç konsantrasyonu için elde edilen Şekil 4.19. (a)'daki grafikten zeta potansiyelinin pH 2,0 değerine kadar arttığı, bu pH'dan sonra pH 2,0-4,0 arasında azaldığı, pH 4,0-6,0 arasında hafif azalma ve artmaların görüldüğü, bu pH'dan sonra ise arttığı görülmektedir. pH 1,0'da minimum değerde olan adsorpsiyon kapasitesi ise pH 4,0'a kadar artma bu pH'tan sonra ise belirgin bir şekilde azalma eğilimi sergilemektedir. Adsorpsiyon kapasitesinde pH'ya bağlı olarak gözlenen azalma, OH^- iyonlarıyla etkileşerek yüksüz hale gelen surfaktant iyonlarının zayıf van der Waals bağlarıyla yüzeye bağlanmak yerine, kendi aralarında etkileşerek yığın faza kaçma eğilimlerinin bir sonucu olabilir. OH^- iyonlarının yüzeye bağlanması sonucu zeta potansiyelinde gözlenen azalma, aynı zamanda hidroksil iyonlarının hidronyum iyonlarını ve diğer pozitif yüklü iyonları nötralize etmesi sonucu iletkenlik değerleri azalmaktadır. İletkenlik değerlerinin adsorpsiyon kapasitesi ile paralel bir değişim gösterdiği grafikten görülmektedir.

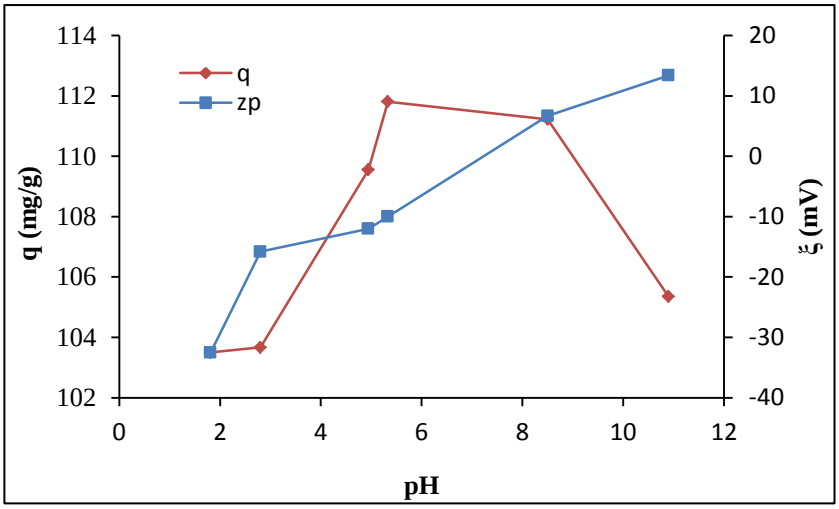
Çizelge 4.26. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan desil trimetil amonyum bromür(C_{10}TABr) miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

pH	C (mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
1,81	41,246	103,502	-32,53	310,00
2,8	40,821	103,671	-15,80	84,90
4,94	26,125	109,550	-12,00	30,20
5,33	20,473	111,811	-10,00	24,00
8,5	21,933	111,227	6,70	16,00
10,9	36,622	105,351	13,39	151,00

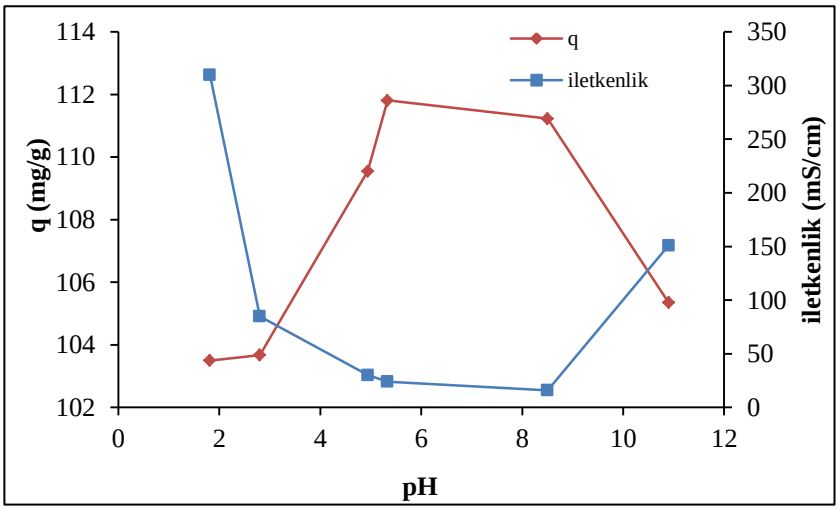
*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

300 mg/L'lik başlangıç C_{10}TABr konsantrasyonunda, zeta potansiyeli ve adsorplanan C_{10}TABr miktarının pH ile değişimi ile iletkenlik ve adsorplanan C_{10}TABr miktarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.20.(a) ve (b)'de verilmiştir**.**

a)



b)



Şekil 4.20. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan desil trimetil amonyum bromür (C_{10}TABr) miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi. C_o:300 mg/L

Şekil 4.20'de pH artışına bağlı olarak başlangıçta negatif değerde olan zeta potansiyelinin pH 8,0 civarında 0 değerine ulaştığı, daha sonra pozitif yönde artmağa devam ettiği görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin ise pH 5,0'a kadar arttığı, pH 5,0-9,0 aralığında hafif bir azalma eğilimi gösterdiği, yaklaşık olarak pH 9,0'dan sonra ise sarp bir şekilde azaldığı görülmektedir. İletkenlik değerlerinin ise pH 3,0'a kadar sarp bir şekilde, pH 3,0-9,0 aralığında kısmen azaldığı pH 9,0'dan sonra ise sarp bir şekilde arttığı görülmektedir. pH 5,0'a kadar ağırlıklı olarak elektrostatik etkileşmelerle surfaktant iyonlarının bağlanması sonucu zeta potansiyeli değerleri pozitif yönde artış göstermektedir. pH 5,0'dan sonra surfaktant iyonları hidroksil iyonları ile nötral $–NH_3$

moleküllerini oluşturmakta ve bunlar da zayıf van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağlarıyla yüzeye bağlanmak yerine yüzeyden kaçarak yığın fazda kalmayı tercih etmektedir. İletkenlik değerlerinde gözlenen azalma da bunu desteklemektedir. Zeta potansiyelinde pozitif yönde gözlenen artma, hidronyum iyonlarının yüzeydeki negatif yüklü merkezlere bağlanmasının bir sonucu olabilir.

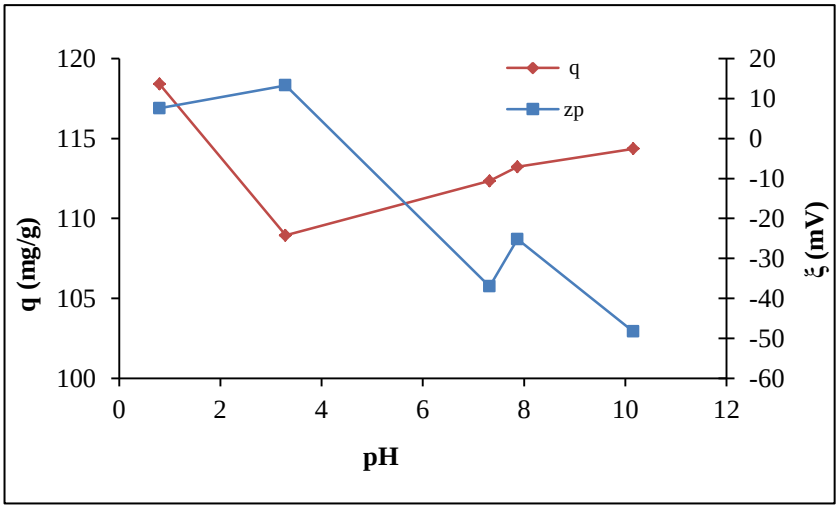
Çizelge 4.27. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan oktil trimetil amonyum bromür(C_8TABr) miktarının, taneciklerin zeta potansiyelllerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

pH	C (mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
0,8	3,998	118,401	7,55	-
3,29	27,644	108,942	13,29	67,80
7,32	19,142	112,343	-37,00	13,20
7,87	16,933	113,227	-25,20	26,50
10,16	14,115	114,354	-48,30	42,10

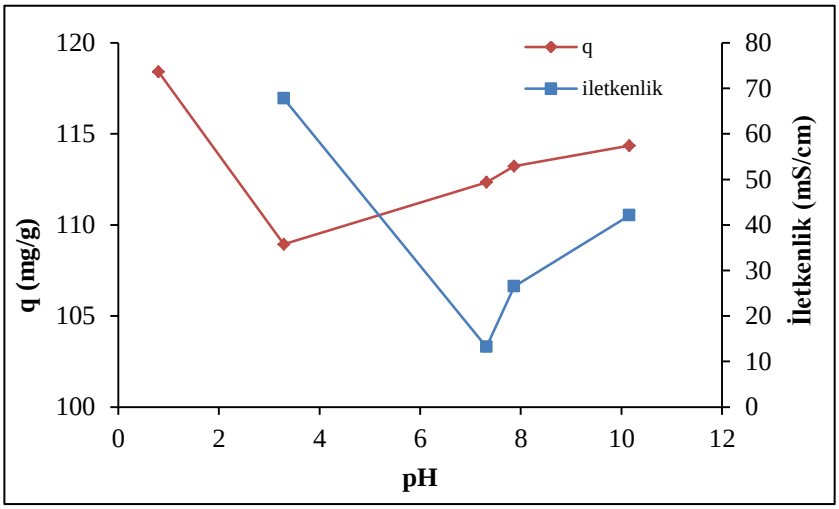
*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Katı/sıvı oranı: 0,250 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

300 mg/L'lik başlangıç C_8TABr konsantrasyonunda, zeta potansiyeli ve adsorplanan C_8TABr miktarının pH ile değişimi ile iletkenlik ve adsorplanan C_8TABr miktarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.21.(a) ve (b)'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.21. pH'a bağlı olarak a) zeta potansiyeli ve adsorplanan C_8TABr miktarının değişimi, b) zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi. C_o:300 mg/L

Şekil 4.21'den pH 1,0-3,3 aralığında yüzeydeki Si-O gruplarının protonasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, pH 3,3'ten sonra ise hem yüzey deprotonasyonuna bağlı olarak, hem de yüksüz hale gelen surfaktant moleküllerinin kısmen elektrostatik etkileşmelerle, kısmen de zayıf van der Waals etkileşmeleriyle yüzeye çok az miktarda bağlandığı, zeta potansiyelinin ise kil yüzeyindeki fonksiyonel grupların deprotonasyonuna bağlı olarak negatif yönde azaldığı görülmektedir. İletkenlik değerlerinin ise kil yüzeyinin deprotonosyonuyla ortaya çıkan negatif yüklü iyonların ortamdaki pozitif yüklü iyonlarla kompanse edilerek yaklaşık olarak pH 7,5 civarına kadar kısmen azaldığı daha sonra tekrar arttığı anlaşılmaktadır.

4.1.7. Katı/Sıvı oranının etkisi

Kuaterner amonyum tuzlarının sulu çözeltilerden kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının (adsorbent dozajının) etkisi, doğal pH'da, 150 dk^{-1}'lik karıştırma hızında, 293 K sıcaklıkta ve 30 dakikalık adsorpsiyon süresinde, C_{16}TABr için 150 mg/L ve diğer surfaktantlar için 300 mg/L 'lik başlangıç konsantrasyonunda olmak üzere değişen adsorbent miktarları alınarak incelendi. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33'de tablo halinde ve Şekil 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27'de grafik halinde verilmiştir.

Çizelge 4.28. C_{16}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

C_o (g/L)	Katı/sıvı (g/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
150	0,25	31,41	474,37	79,06
150	0,50	8,37	283,26	94,42
150	0,75	1,59	197,88	98,94
150	1.00	0,19	149,81	99,87
150	1,25	0,12	119,91	99,92
150	1,50	1,02	99,32	99,32
150	2.00	0,02	74,99	99,98

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Sıcaklık: 293 K, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:150 mg/L

Çizelge 4.29. C_{14}TABr'ün kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

C_o	Katı/sıvı (g/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
300	0,25	31,80	1072,80	89,40
300	0,50	30,71	538,58	89,76
300	0,75	33,12	355,84	88,96
300	1,00	31,11	268,89	89,63
300	1,25	5,267	235,79	98,24
300	1,50	2,231	198,51	99,26
300	2,00	0,436	149,78	99,85
300	2,20	0,0025	136,355	99,99
300	2,40	0,0076	124,977	99,98

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Sıcaklık: 293 K, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

Çizelge 4.30. $(C_4)_4ABr$'ün kil yüzeyine adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

C_o	Katı/sıvı (g/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
300	0,25	30,66	1077,40	89,80
300	0,50	30,47	539,05	89,80
300	0,75	26,46	364,72	91,20
300	1,00	27,60	272,40	90,80
300	1,25	27,11	218,31	91,00
300	1,50	24,87	183,42	91,70
300	1,75	24,23	157,58	91,90
300	2,00	13,93	143,04	95,36
300	2,25	9,62	129,06	96,79
300	2,50	9,76	116,09	96,75

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Sıcaklık: 293 K, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

Çizelge 4.31. $C_{12}TABr$'ün kil adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

C_o	Katı/sıvı (g/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
300	0,25	36,82	1052,71	87,73
300	0,50	33,45	533,10	88,85
300	0,75	37,43	350,09	87,52
300	1,00	32,01	267,99	89,33
300	1,25	29,57	216,35	90,14
300	1,50	13,06	191,29	95,65
300	2,00	2,15	148,92	99,28
300	2,20	1,00	135,91	99,67
300	2,30	0,70	130,13	99,77

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Sıcaklık: 293 K, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

Çizelge 4.32. C_{10}TABr'ün kil adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

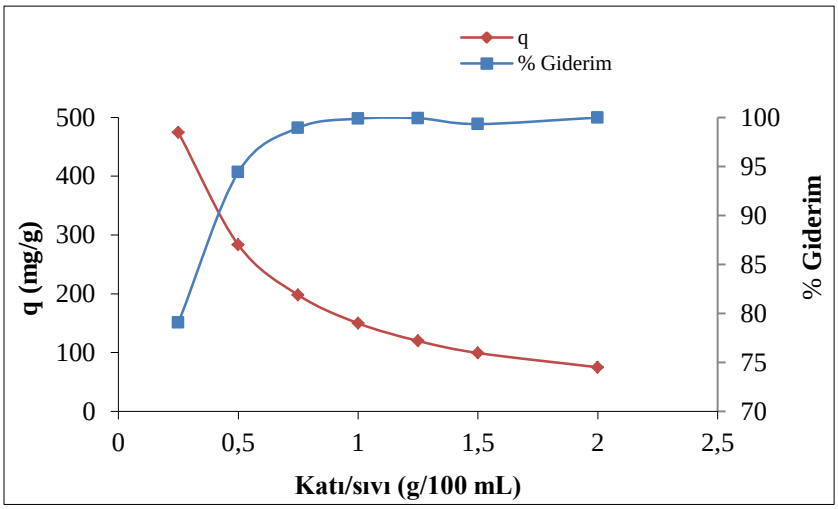
C_o	Katı/sıvı (g/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
300	0,25	74,46	902,14	75,18
300	0,50	61,78	476,45	79,41
300	0,75	58,55	321,93	80,48
300	1,00	60,68	239,32	79,77
300	1,25	54,63	196,29	81,79
300	1,50	54,93	163,38	81,69
300	1,75	37,20	150,17	87,60
300	2,00	34,17	132,92	88,61
300	2,25	14,42	126,92	95,19
300	2,50	11,45	115,42	96,18
300	2,75	7,16	106,49	97,61

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Sıcaklık: 293 K, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L

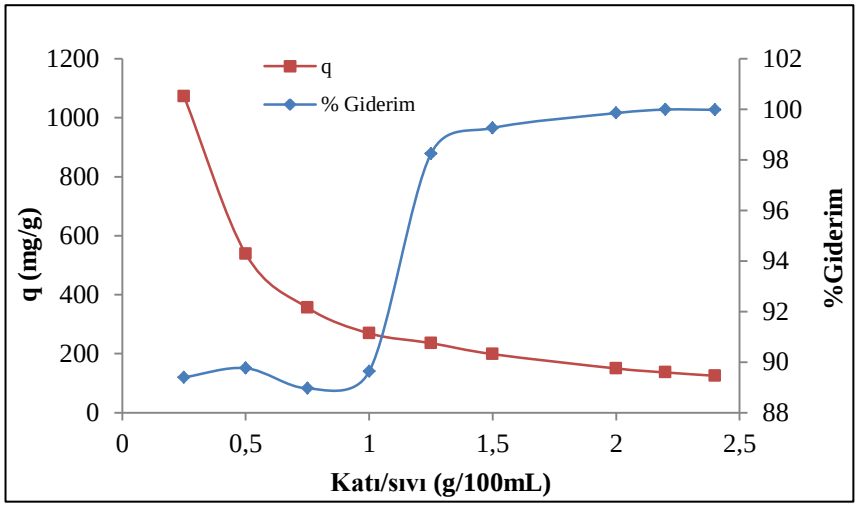
Çizelge 4.33. C_8TABr'ün kil adsorpsiyonu üzerine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

C_o	Katı/sıvı (g/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
300	0,25	41,27	1034,92	86,24
300	0,50	39,27	521,47	86,91
300	0,75	43,23	342,36	85,59
300	1,00	38,21	261,79	87,26
300	1,25	42,18	206,26	85,94
300	1,50	32,51	178,33	89,16
300	2,00	22,56	138,72	92,48
300	2,40	12,91	119,62	95,70
300	3,00	13,85	95,38	95,38

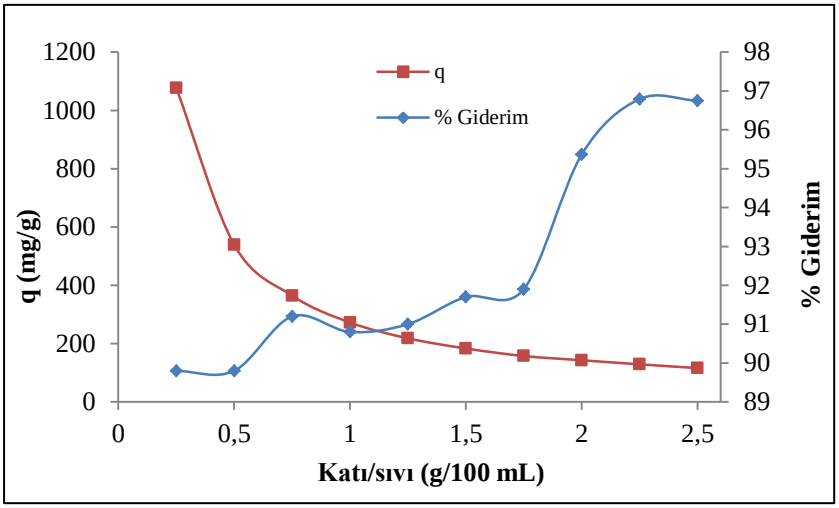
*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Sıcaklık: 293 K, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o:300 mg/L



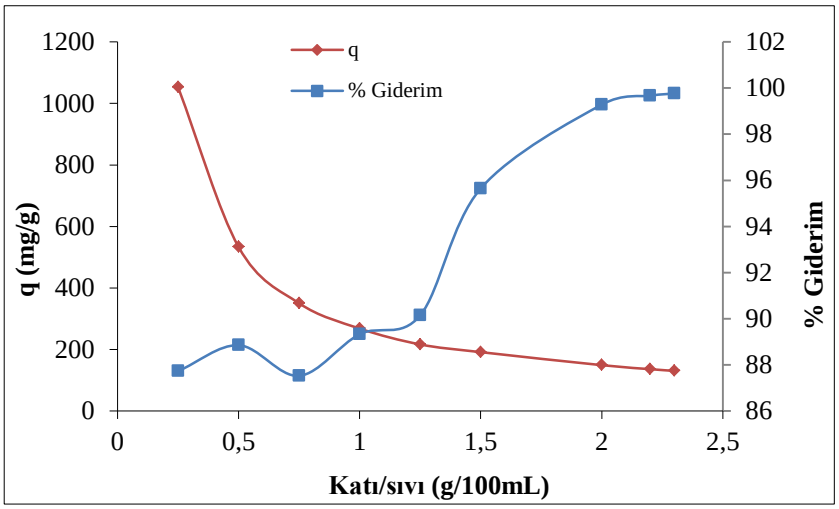
Şekil 4.22. C_{16}TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi



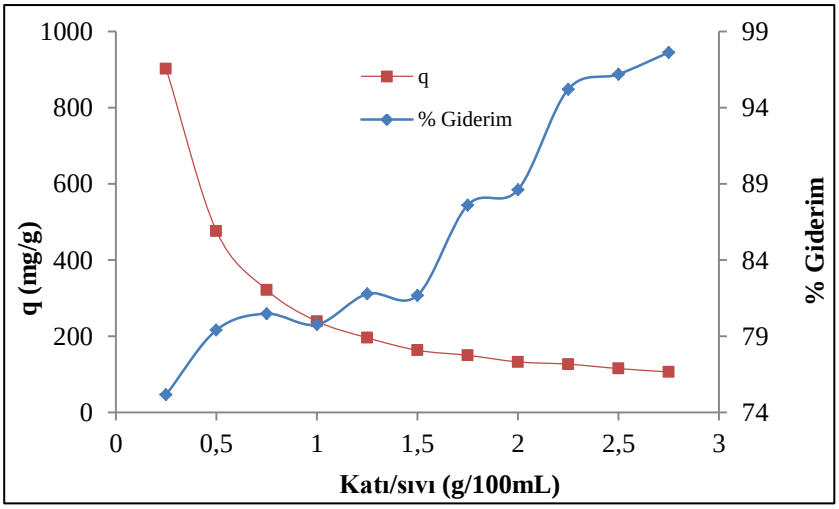
Şekil 4.23. C_{14}TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi



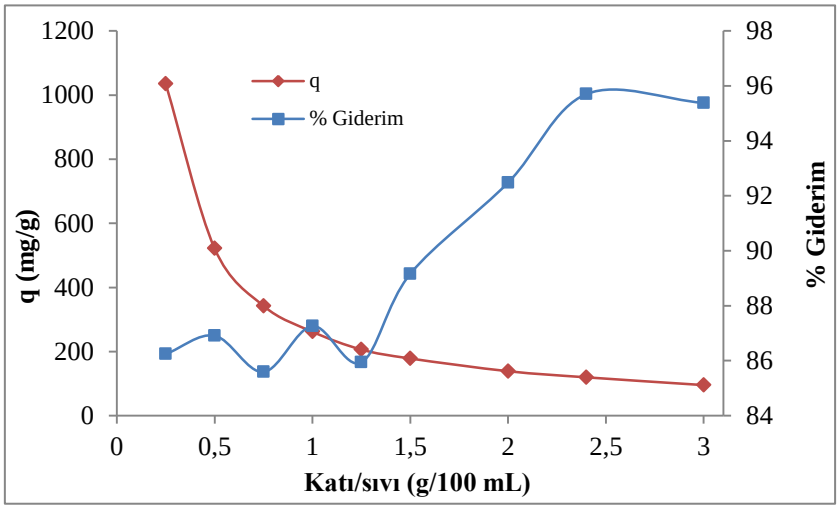
Şekil 4.24. $(C_4)_4ABr$ adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi



Şekil 4.25. $C_{12}TABr$ adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi



Şekil 4.26. C_{10}TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi



Şekil 4.27. C_8TABr adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimin katı/sıvı oranı ile değişimi

Şekil 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27'den, katı/sıvı oranının artmasıyla; çok belirgin olmak üzere adsorplanan surfaktant miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bu katı/sıvı oranındaki oransal artma değişiminin, adsorplanan miktardaki oransal artma değişimiyle orantılı olmamasının bir sonucudur. Artan katı/sıvı oranı kil tanecikleri arasındaki etkileşmeleri artmasına yol açarak yüzey alanının azalmasına ve difüzyon yolunun uzamasına sebep olmakta, bu durum surfaktant moleküllerinin kil tabakaları arasındaki

bölgelere, yani aktif merkezlere difüzyonunu engelleyerek surfaktant-kil yüzeyi arasındaki etkileşimlerinin azalmasına yol açmaktadır (Gürses 2006).

Ancak, belli bir noktadan sonra adsorpsiyon prosesi üzerine bu direncin etkisinin giderek zayıfladığı belirlendiğinden, diğer parametrelerin incelendiği deneylerde bu katı/sıvı oranları esas alınmıştır. Bu değerler; C_{16}TABr için 0,100 g/100 mL, C_{14}TABr için 0,150 g/100 mL, $(C_4)_4$ABr için 0,225 g/mL, C_{12}TABr için 0,200 g/100 mL, C_{10}TABr için 0,250 g/100 mL, C_8TABr için 0,250 g/100 mL olarak belirlenmiştir.

Şekillerden % surfaktant gideriminin düşük katı/sıvı oranlarında az olduğu, adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısının artması nedeniyle artan adsorbent miktarıyla arttığı, daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. Buradan, katı/sıvı oranının, aktif merkez veya etkileşim merkezlerinin yoğunluğunun ve adsorbat-adsorbent etkileşiminin etkin şekilde gerçekleşmesi açısından yeterli olup olmadığının bir göstergesi olduğu sonucuna varılabilir.

Surfaktant zincir uzunluğunun artmasıyla adsorpsiyonun sabit kaldığı kil miktarı, katı/sıvı oranına bağlı olarak iyon tanecik veya iyon-aktif merkez etkileşim etkinliğinin değişmesiyle de farklılık göstermektedir.

4.1.8. Zincir uzunluğunun etkisi

Zincir uzunluğunun etkisi bir dallanmış yapıya sahip $(C_4)_4$ABr diğerleri farklı zincir uzunluklarındaki C_{16}TABr, C_{14}TABr, C_{12}TABr, C_{10}TABr ve C_8TABr gibi beş farklı surfaktant ile çalışılmıştır. Bu amaçla 0,100 mg/L sabit adsorbent miktarı alınarak 293, 313 ve 323 K sıcaklıklarında ve 30 dakika adsorpsiyon süresince, 150 dk^{-1} karıştırma hızında ve 50-300 mg/L arasında değişen surfaktant konsantrasyonlarında adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Daha sonra her surfaktantın 300 mg/L başlangıç konsantrasyonu için yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen numuneler ikiye bölündü. Birinci kısımda süspansiyon içindeki partiküllerin zeta potansiyelleri ve iletkenlikleri ölçüldü. Diğer kısımda katı kısım süzülüp suyla yıkandıktan sonra 90°C'da kurutuldu ve

karakterizasyon işlemleri için saklandı. Karakterizasyon işlemleri için örneklerin XRD difraktogramları, FT-IR spektrumları, SEM görüntüleri alındı ve temas açıları ölçüldü.

4.1.8.a. Farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarının adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi

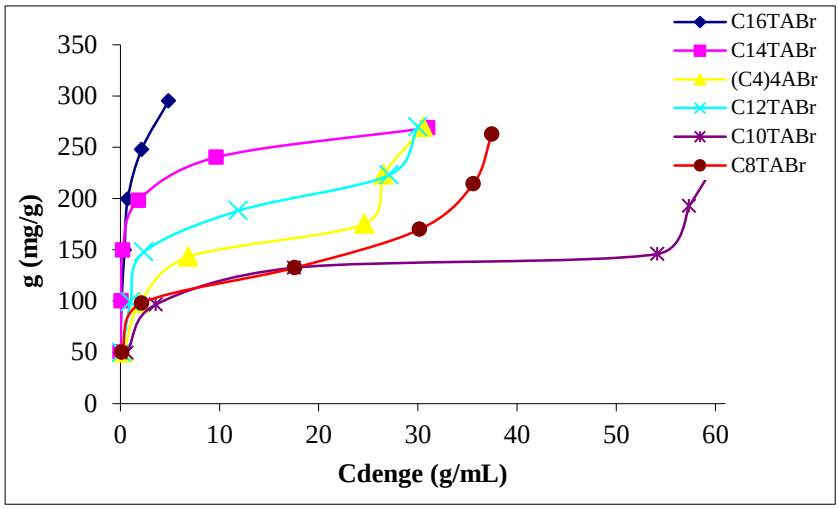
Bu amaçla yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.34'de tablo halinde ve Şekil 4.28'de grafik halinde verilmiştir.

Çizelge 4.34. Kuaterner amonyum tuzlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonundan elde edilen veriler

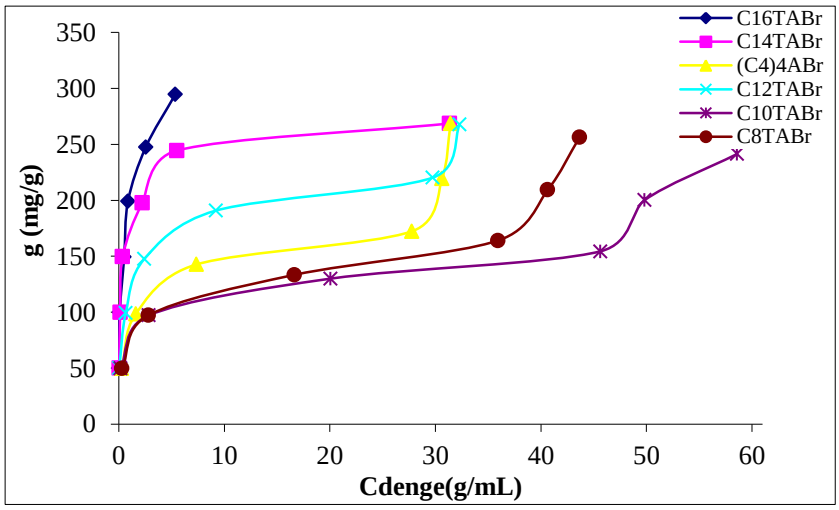
Süre (30 dk)		$C_{16}TABr$		$C_{14}TABr$		$(C_4)_4ABr$		$C_{12}TABr$		$C_{10}TABr$		C_8TABr	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	50	0,018	49,982	0,009	49,991	0,327	49,673	0,167	49,833	0,646	49,354	0,144	49,856
	100	0,123	99,877	0,078	99,922	1,987	98,013	1,019	98,981	3,560	96,440	2,146	97,854
	150	0,425	149,575	0,242	149,758	6,875	143,125	2,386	147,614	17,523	132,477	17,574	132,426
	200	0,739	199,261	1,820	198,180	24,621	175,379	11,898	188,102	54,128	145,872	30,163	169,837
	250	2,147	247,853	9,691	240,309	26,556	223,444	27,098	222,902	57,354	192,646	35,597	214,403
	300	4,874	295,126	31,013	268,987	30,570	269,430	30,009	269,991	60,326	239,674	37,445	262,555
313 K	50	0,001	49,999	0,025	49,975	0,265	49,735	0,034	49,966	0,162	49,838	0,295	49,705
	100	0,082	99,918	0,116	99,884	1,602	98,398	0,649	99,351	2,837	97,163	2,803	97,197
	150	0,500	149,500	0,356	149,644	7,349	142,651	2,416	147,584	20,047	129,953	16,631	133,369
	200	0,861	199,139	2,227	197,773	27,757	172,243	9,202	190,798	45,630	154,370	35,935	164,065
	250	2,544	247,456	5,513	244,487	30,617	219,383	29,742	220,258	49,830	200,170	40,643	209,357
	300	5,344	294,656	31,353	268,647	31,434	268,566	32,295	267,705	58,595	241,405	43,659	256,341
323 K	50	0,021	49,979	0,069	49,931	0,322	49,678	0,134	49,866	0,165	49,835	0,338	49,662
	100	0,152	99,848	0,182	99,818	2,364	97,636	0,661	99,339	3,051	96,949	2,908	97,092
	150	0,523	149,477	0,455	149,545	9,386	140,614	1,433	148,567	15,626	134,374	17,856	132,144
	200	0,952	199,048	2,324	197,676	28,103	171,897	10,709	189,291	51,581	148,419	38,524	161,476
	250	2,820	247,180	5,983	244,017	29,858	220,142	30,936	219,064	54,387	195,613	41,256	208,744
	300	7,067	292,933	27,806	272,194	32,011	267,989	32,959	267,041	57,462	242,538	43,902	256,098

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, Sıcaklık: 293 K, 313 K ve 323 K

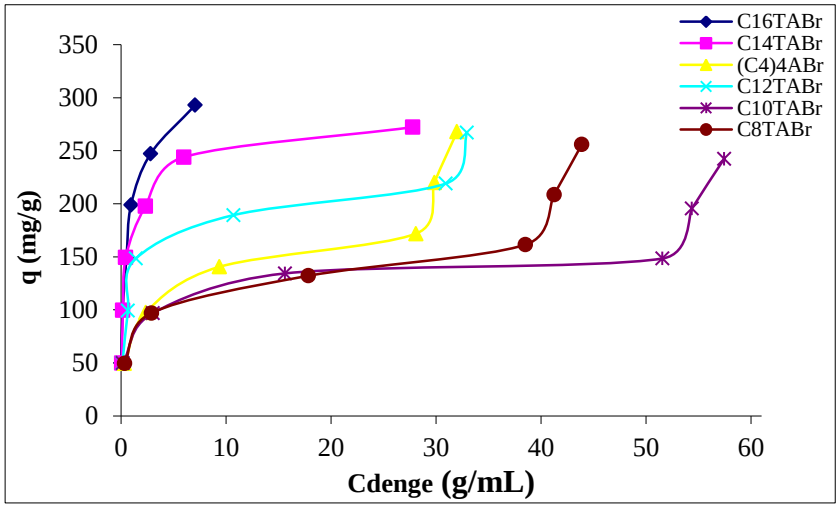
a)



b)



c)

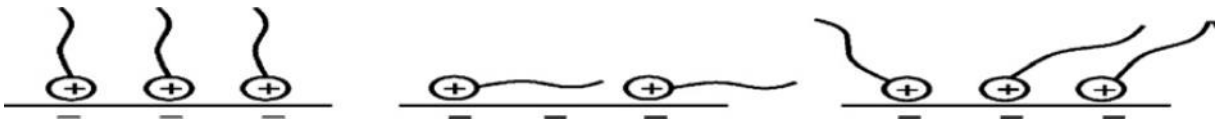


Şekil 4.28. Farklı zincir uzunluklarına sahip kuaterner amonyum tuzlarının 30 dakika adorpsiyon süresi için çizilmiş adsorpsiyon izotermleri
*a) 293 K b) 313 K ve c) 323 K (Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL)

Şekil 4.28'de görülen izotem grafiklerinden hem adsorpsiyon verimi hem de etkinliğinin zincir uzunluğu ile arttığı görülmektedir. Bu sonuç farklı adsorpsiyon mekanizmalarına ve surfaktant moleküllerinin kil tabakalarının ara yüzeyindeki değişen oryantasyonuna atfedilebilir. C_{16}TABr izoterminde hem verimin hemde etkinliğin yüksek olması, adsorpsiyonda iyon değişimi ve elektrostatik etkileşmeler yanında C_{16}TABr moleküllerinin kuyruk kısımları arasındaki van der Waals etkileşmelerinin de etkin bir şekilde rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca konsantrasyon arttıkça surfaktant moleküllerinin yüzeye dik olacak şekilde sıkı paketlenmesinin adsorpiyon verimini arttırdığı söylenebilir. İzoterm eğiminin diğer surfaktantlara göre yüksek olması surfaktant adsorpsiyonunun yüzey yüküne karşı hassasiyetinin zincir uzunluğu arttıkça azaldığını, uzun zincir durumunda kuyruk kısımları arasındaki hidrofobik etkileşmelerin adsorpsiyonda ağırlık kazandığını göstermektedir.

C_{14}TABr ile yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen izoterm tip olarak C_{16}TABr ile benzerlik göstermekle birlikte adsorpsiyon verim ve etkinliğinde görülen azalma, surfaktant moleküllerinin ara tabakalardaki bir miktar daha düşük açılı oryantasyonuna ve azalan zincir uzunluğuna bağlı olarak hidrofobik etkileşmelerin etkinliğindeki azalmaya atfedilebilir. Sonuçlar literatür verileriyle uyum göstermektedir (Wattanakul *et al.* 2010).

Şekil 4.28'de zincir uzunluğunun azalmasıyla hem adsorpsiyon veriminin hem de adsorpsiyon etkinliğinin dikkate değer ölçüde azaldığı görülmektedir. Katı-sıvı ara yüzeyinde surfaktant moleküllerinin oryantasyonu son derece önemlidir. Düşük surfaktant konsantrasyonlarında surfaktant moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonunun Şekil 4.29 da verilen oryantasyonlarla gerçekleştiği öne sürülmektedir.



Şekil 4.29. Adsorbent yüzeyinde surfaktant moleküllerinin muhtemel oryantasyonları

En muhtemel mekanizma surfaktant molekülünün baş grubuyla kil yüzeyindeki negatif yüklü gruplar arasındaki elektrostatik etkileşim ve kuyruk kısımlarının yüzey enerjisini azaltmak amacıyla sıvı faza dikey olarak yönlenmesidir. Bu durumda surfaktant moleküllerinin sıkı paketlenmesinin bir sonucu olarak adsorpsiyon etkinliğinde belirli artma beklenilebilir. Diğer yandan surfaktant moleküllerinin kuyruk kısımlarının yüzeye paralel olarak veya yüzeyle arasında belirli açı oluşturacak şekilde yönlenmesi de mümkündür ve bu değişim özellikle zincir uzunluğuyla konrol edilir. Yüzeye dikey olarak yönlenmiş kuyruk kısımları arasında boşluk oluşacağından belirli bir termal haraketliliğe sahip olan kuyruk kısımları; baş kısm yüzeyde olacak şekilde yüzeyle belirli açıda koni şeklinde düzenlenmeyle adsorplanabilecektir. Bu düzenlenmeye dayalı açısal değer zincir uzunluğu azaldıkça artacaktır.

Surfaktant moleküllerinin zincir uzunluğu azaldıkça adsorpsiyon verim ve etkinliğinin azalması hem kuyruk kısımları arasındaki hidrofobik etkileşmelerin azalması hem de oryantasyon farklılığından, muhtemelen yüzeye paralel olarak yönlenmeden kaynaklanabilir. C_{12}TABr, C_{10}TABr ve C_8TABr için izoterm şeklinin Tip I'den Tip II'ye dönüşümü, yüksek denge konsantrasyonlarında yönelimlerin değişmesinden, kaynaklanabilir. Dallanmış yapıya sahip olan tetrabütil amonyum bromür ($(C_4)_4$ABr) için adsorpsiyon etkinliğinin tetradesil trimetil amonyum bromür (C_{14}TABr)'inkine yakın olması sterik etkiden dolayı hidrofobik kuyruk kısmının yataydan uzak ve dik veya belli bir açıyla yönlenmesi ve özellikle yüksek denge konsantrasyonlarında difüzyonun etkisi ile daha fazla surfaktant molekülünün yüzeye adsorplanmasını sağlayarak etkinliği arttırabilmektedir. İzoterm tiplerinin tüm sıcaklıklarda yaklaşık olarak aynı oluşu adsorpsiyonda termal hareketliliğin fazla bir oryantasyonel değişime yol açmadığı ve adsorpsiyonda etkileşmelerin daha ağırlıklı etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.35'te zincir uzunluğuna bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verilerinin çeşitli izoterm denklemlerine uygulanmasından elde edilen sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar izoterm sabitleri ve regresyon katsayılarıyla beraber topluca verilmiştir.

Çizelge 4.35. Çeşitli surfaktantların adsorpsiyonuna ait verilerin izoterm modellerine uyumu ve hesaplanmış parametreler

İzoterm Denklemi	Sıcaklık (K)	Sabit Parametreler	C_{16} TABr	C_{14}TABr	$((C_4)_4ABr)$	C_{12}TABr	C_{10}TABr	C_8TABr
Langmuir $C/q=1/Kq_m + (1/q_m)C$	293	q_m	312,500	270,270	250,000	256,410	204,082	238,095
		K	3,200	2,467	0,284	0,513	0,187	0,204
		R_L	0,510	0,575	0,921	0,867	0,947	0,942
		R^2	0,9925	0,9986	0,9115	0,9740	0,8862	0,8582
	313	q_m	303,030	270,270	238,095	250,000	217,391	232,558
		K	3,300	2,467	0,350	0,714	0,168	0,181
		R_L	0,503	0,575	0,904	0,824	0,952	0,949
		R^2	0,9878	0,9995	0,9121	0,9790	0,8886	0,8809
	323	q_m	303,030	277,778	243,902	250,000	204,082	227,273
		K	2,538	1,895	0,256	0,727	0,240	0,185
		R_L	0,568	0,638	0,929	0,821	0,932	0,947
		R^2	0,9945	0,9994	0,8960	0,9781	0,8918	0,8697
Freundlich $\ln q=\ln K_f+n\ln C$	293	n	0,322	0,199	0,333	0,296	0,288	0,259
		K_f	194,202	157,874	74,047	94,453	59,484	79,686
		R^2	0,9875	0,9336	0,9636	0,9651	0,9188	0,9221
	313	n	0,215	0,231	0,304	0,233	0,235	0,286
		K_f	194,008	151,215	78,101	111,843	74,672	69,540
		R^2	0,9801	0,9065	0,9500	0,9880	0,9348	0,9400
	323	n	0,312	0,264	0,324	0,264	0,233	0,289
		K_f	177,647	141,260	71,600	103,234	74,687	67,613
		R^2	0,9840	0,8725	0,9546	0,9256	0,9287	0,9292
Temkin $q=(RT/b_T)\ln a_T + (RT/b_T)\ln C$	293	b_T	1,243	0,759	1,153	1,072	0,908	0,847
		a_T	112,164	717,014	7,147	17,453	5,726	20,929
		R^2	0,9666	0,9943	0,8658	0,9521	0,8039	0,7590
	313	b_T	1,247	3,074	1,708	1,210	1,366	1,366
		a_T	28,421	2,175	3,856	128,254	44,620	44,620
		R^2	0,8672	0,9821	0,8467	0,9346	0,7877	0,7958
	323	b_T	1,204	1,041	1,098	0,965	0,727	0,938
		a_T	97,709	80,921	7,305	32,599	24,819	8,583
		R^2	0,9719	0,9764	0,8286	0,9517	0,7791	0,7804

Çizelge 4.35 (devam)

İzoterm Denklemi	Sıcaklık (K)	Sabit Parametreler	C_{16} TABr	C_{14}TABr	$((C_4)_4ABr)$	C_{12}TABr	C_{10}TABr	C_8TABr
Dubinin-radukevisch $\ln q = K\varepsilon^2 + \ln q_{DR}$	293	K	$-2{,}0.10^{-8}$	$-1{,}0.10^{-8}$	$-1{,}0.10^{-7}$	$-6{,}0.10^{-8}$	$-2{,}0.10^{-8}$	$-5{,}0.10^{-8}$
		q_{DR}	217,761	210,650	177,328	185,360	157,449	167,436
		R^2	0,8721	0,9053	0,7347	0,7801	0,7330	0,6875
	313	K	$-5{,}0.10^{-9}$	$-2{,}0.10^{-8}$	$-9{,}0.10^{-8}$	$-2{,}0.10^{-8}$	$-5{,}0.10^{-8}$	$-9{,}0.10^{-8}$
		q_{DR}	198,721	216,7187	176,408	180,639	157,843	165,207
		R^2	0,7717	0,9309	0,7435	0,7460	0,6975	0,7002
	323	K	$-2{,}0.10^{-8}$	$-4{,}0.10^{-8}$	$-1{,}0.10^{-7}$	$-5{,}0.10^{-8}$	$-5{,}0.10^{-8}$	$-1{,}0.10^{-7}$
		q_{DR}	213,343	226,739	173,469	190,833	156,883	164,416
		R^2	0,8586	0,9606	0,7146	0,8331	0,6997	0,6995
Harkins-Jura $1/q^2=(B/A)-(1/A)\log C$	293	B	0,250	0,889	1,000	2,000	1,500	2,000
		A	$5{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$5{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$5{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$
		R^2	0,7795	0,6554	0,8394	0,7500	0,8271	0,9166
	313	B	0,400	0,900	1,000	2,000	3,000	1,500
		A	$10{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$5{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$5{,}0.10^3$
		R^2	0,9154	0,6115	0,8256	0,8378	0,9144	0,8955
	323	B	0,600	1,000	1,500	2,000	3,000	1,500
		A	$10{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$5{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$10{,}0.10^3$	$5{,}0.10^3$
		R^2	0,7684	0,5482	0,8724	0,6717	0,9068	0,8888
BET $C/q(1-C)=1/(q_mk)+[(k-1/q_mk)]C$	293	q_m	434,783	-456,621	-167,504	-6,006	126,582	-124,688
		k	0,523	1,043	0,995	0,962	0,963	0,990
		R^2	0,2670	0,0474	0,0014	0,1613	0,1588	0,0320
	313	q_m	166,667	-714,286	-106,383	666,667	-154,321	-225,734
		k	0,714	1,077	0,979	0,882	0,997	1,007
		R^2	0,1356	0,0833	0,0405	0,1058	0,0045	0,0056
	323	q_m	49,751	$-2{,}00.10^3$	-211,864	$-2{,}00.10^3$	-161,525	-297,619
		k	0,845	1,667	1,004	1,250	0,999	1,018
		R^2	0,0603	0,1222	0,0014	0,0282	0,0015	0,0192

*Burada q, surfaktantın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); q_m, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi; C,denge konsantrasyonu; n, k, K, A, B, W_a ve W izoterm eşitlikleri için sabit parametreler

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika

Çizelge 4.35'den görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda Langmuir izotermi ile olan uyum C_{16}TABr, C_{14}TABr ve C_{12}TABr için oldukça yüksek iken zincir uzunluğunun kısalmasıyla R^2 değeri azalmaktadır. Dallanmış yapıya sahip olan $(C_4)_4$ABr için de düşük bir uyum söz konusudur. Bu durum surfaktant moleküllerinin yüzeydeki

oryantasyon farklılığından kaynaklanan istiflenme sıklığının bir sonucu olabilir. Azalan zincir uzunluğuyla q_m değerlerinin azalması da yüksek karbon sayılarında sıkı dolgu sağlayan yüzeye dik olarak ve C sayısı azaldıkça yüzeyle bir açı oluşturacak şekilde veya yüzeye paralel gerçekleşen kuyruk oryantasyonunu göstermektedir. K değerlerinin azalan karbon sayısıyla azalması, küçülen yapıya bağlı olarak surfaktant iyonları arasındaki itmelerin bağlanan her surfaktant molekülünün diğer surfaktant için engel oluşturmaya başlaması, dolayısıyla surfaktantın yüzeye olan ilgisinin azalması, ayrıca kısa zincir uzunluğundan dolayı ara yüzey enerjisini düşürme etkinliğinin azalmasından kaynaklanabilir. Boyutsuz faktör olan R_L parametresi (4.4) eşitliği ile bulunur.

$$R_L = \frac{1}{(1+KC_o)} \tag{4.4}$$

Burada; K, Langmuir sabitini ve C_o, başlangıç surfactant konsantrasyonunu göstermektedir. R_L ayırma faktörü Langmuir izotermi için önemli bir parameter olup $R_L>1$ ise adsorbatın adsorbent tarafından adsorpsiyonunun favorili bir şekilde gerçekleşmediğini, $R_L=1$ ise lineer, $R_L=0$ ise dönüşümsüz, $0<R_L<1$ ise adsorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Buna gore, hesaplanan R_L değerlerinin tüm sıcaklıklarda ve tüm surfaktantlar için 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyonun bu sistem için elverişli olduğunu göstermektedir.

Freundlich izotermi için elde edilen verilere bakıldığında C_{16}TABr için tüm sıcaklıklarda gözlenen yüksek uyumun zincir uzunluğunun kısalmasıyla azaldığı görülmektedir. Tüm surfaktantlar için $1/n>1$ olması yüzeyin homojen ve adsorpsiyon için oldukça elverişli olduğunu ve kooperatif adsorpsiyonun varlığını ortaya koyar. Langmuir ve Freundlich izotermleri için elde edilen regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Langmuir izotermi regresyon katsayılarının daha yüksek olduğu dolayısıyla adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline göre yorumlanmasının daha uygun olduğu görülmektedir.

Temkin izoterminden elde edilen verilere bakıldığında, tüm sıcaklıklarda C_{14}TABr ve C_{12}TABr için uyumun yüksek olduğu, bu uyumun C_{16}TABr için de 293 ve 313 K

sıcaklıklar için oldukça yüksek olup, 323 K ‘de bir miktar azaldığı görülmektedir. Sözü edilen surfaktant/kil adsorpsiyon sistemleri için her üç sıcaklıktaki b_T değerlerine bakıldığında genel olarak yüzeyin uniform yapısının artan sıcaklıkla değiştiği ve zincir uzunluğu kısaldıkça adsorplanma eğiliminin azaldığı anlaşılmaktadır. Deneysel veriler BET, Harkins-Jura ve Dubinin-Raduskevich izoterm denklemleri ile uyum göstermemiştir.

Zincir uzunluğuna bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve denge konsantrasyon değerlerinden sabit adsorbent miktarına karşılık gelen denge konsantrasyon değeleri alınarak 4.1, 4.2 ve 4.3 denklemleri yardımıyla izosterik adsorpsiyon parametreleri belirlendi ve sonuçlar toplu olarak Çizelge 4.36’da verildi.

Çizelge 4.36. 0,1 g/100 mL katı/sıvı oranı için surfaktant kil adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan termodinamik nicelikler

Adsorbent	**T (K)**	**C[a] (mg/L)**	**q (mg/g)**	**1/T**	**lnT**	**lnC**	**ΔG^0 (kj/mol)**	**ΔH_{ads} (kj/mol)**	**ΔS_{ads} (kj/mol)**
C_{16}TABr (Co:200 mg/L)	293	0,739	199,261	0,0034	5,680	-0,302	-12,7307	-6,508	0,021
	313	0,861	199,139	0,0032	5,746	-0,150	-13,1555		
	323	0,952	199,048	0,0031	5,778	-0,049	-13,3679		
C_{14}TABr (Co:150 mg/L)	293	0,242	149,758	0,0034	5,680	-1,419	-31,797	-16,256	0,053
	313	0,356	149,644	0,0032	5,746	-1,033	-32,858		
	323	0,455	149,545	0,0031	5,778	-0,787	-33,388		
$(C_4)_4$ABr (Co:300 mg/L)	293	30,57	269,43	0,0034	5,680	3,420	-2,316	-1,184	0,004
	313	31,434	268,566	0,0032	5,746	3,448	-2,394		
	323	32,011	267,989	0,0031	5,778	3,466	-2,432		
C_{12}TABr (Co:250 mg/L)	293	27,098	222,902	0,0034	5,680	3,299	-6,816	-3,486	0,011
	313	29,742	220,258	0,0032	5,746	3,393	-7,043		
	323	30,936	219,064	0,0031	5,778	3,432	-7,157		
C_{10}TABr (Co:300 mg/L)	293	60,326	239,674	0,0034	5,680	4,100	2,442	1,248	-0,004
	313	58,595	241,405	0,0032	5,746	4,071	2,524		
	323	57,462	242,538	0,0031	5,778	4,051	2,564		
C_8TABr (Co:200 mg/L)	293	30,163	169,837	0,003	5,680	3,407	-12,627	-6,459	0,021
	313	35,935	164,065	0,003	5,746	3,582	-13,048		
	323	38,524	161,476	0,003	5,778	3,651	-13,258		

[a]Kil partikülleri tarafından adsroplanan sabit adsorbat miktarına karşılık gelen değerlerdir.

Çizelge 4.36'dan görüldüğü gibi, surfaktantların kil yüzeyine adsorpsiyonunda C_{16}TABr, C_{14}TABr, $(C_4)_4$ABr, C_{12}TABr ve C_8TABr için; izosterik adsorpsiyon entalpi değerlerinin negatif oluşu adsorpsiyon prosesinin ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleşmesi C_{10}TABr dışındaki tüm surfaktantların adsorpsiyon mekanizmalarında elektrostatik etkileşmelerin baskın olduğunu göstermektedir. C_{14}TABr için entalpi değerinin daha negatif oluşu bu sistemde adsorbent-adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşmelerin diğerlerine göre çok daha güçlü olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. C_{10}TABr için pozitif entalpi değeri (1,248 kj/mol), surfaktant moleküllerinin yüzeye bağlanması için bir enerji gerektiğini göstermektedir. Bu sonuç, çözünürlüğü yüksek olan $C_{10}TA^+$ iyonlarının yüzeye bağlanmak yerine yığın fazda kalmayı tercih etmesinin bir sonucu olabilir.

C_{10}TABr dışında diğer surfaktant iyonlarının kil tarafından adsorpsiyonu için entropi değerlerinin pozitif oluşu adsorpsiyonun ağırlıklı olarak tabakalar arasında ve bir miktarda yüzeyde gerçekleştiğini bunun da sistemin düzenliliğinde bir miktar azalmaya sebep olduğunu göstermektedir. $C_{10}TA^+$ iyonlarının adsorpsiyon için yüzeyi tercih etmesi düzensizliğin azalmasına yol açmakta, Gibbs serbest enerji değişimlerinin pozitif olması adsorpsiyonun istemli olmadığını ve sıcaklık arttıkça istemliliğin azaldığını göstermektedir.

Diğer surfaktant iyonları için Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Artan sıcaklıkla ΔG'nin negatif yöndeki artışı adsorpsiyonda yürütücü kuvvetin entropik faktör olduğu göstermektedir.

4.1.8.b. Farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarının süspansiyon pH'ına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, zeta potansiyeli ve iletkenliğinin değişimi

300 mg/L surfaktant başlangıç konsantrasyonundaki kuaterner amonyum tuzlarıyla farklı pH değerleri için adsorplanan surfaktant miktarları belirlenmiş, her deney sonrası

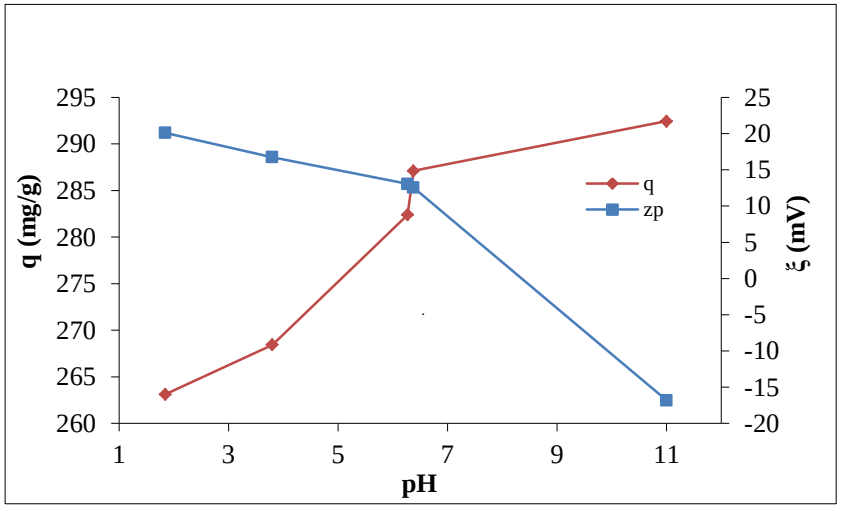
taneciklerin zeta potansiyelleri ve çözeltinin iletkenlikleri ölçülmüş ve deneysel veriler Çizelge 4.37'da tablo halinde, Şekil 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35'de ise grafik halinde gösterilmiştir.

Çizelge 4.37. 0,100 g/100 ml katı/sıvı oranında surfaktant kil adsorpsiyonuna ait adsorplanan miktarlar, ölçülen zeta potansiyeli ve iletkenlik değerleri

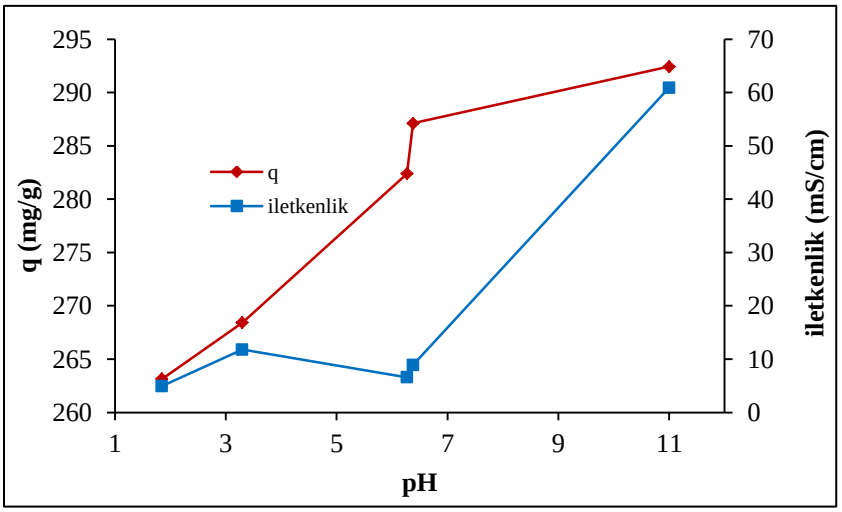
SURFAKTANT	pH	C (mg/L)	q (mg/g)	ξ (mV)	İletkenlik (mS/cm)
$C_{16}TABr$	1,85	36,861	263,139	20,11	4,94
	3,30	31,565	268,435	16,75	11,80
	6,27	17,603	282,397	13,06	6,60
	6,38	12,881	287,119	12,55	8,90
	11,00	7,563	292,437	-16,80	60,90
$C_{14}TABr$	1,85	44,035	255,965	-31,80	1,49*
	3,30	39,061	260,939	-12,60	16,80
	7,85	37,606	262,394	-21,10	15,10
	9,15	28,682	271,318	-14,10	20,30
	11,00	22,074	277,926	14,08	110,30
$(C_4)_4ABr$	1,85	40,367	259,633	-11,90	1,60*
	3,30	42,057	257,943	-21,40	16,30
	7,85	40,399	259,601	-19,70	15,30
	9,15	34,089	265,911	-12,60	25,40
	11,00	40,928	259,072	-20,90	138,80
$C_{12}TABr$	1,85	42,174	257,826	-8,65	1,38*
	3,30	42,785	257,215	-14,80	18,30
	7,85	40,811	259,189	-10,50	16,30
	9,15	42,146	257,854	-17,60	22,10
	11,00	45,208	254,792	-19,60	127,30
$C_{10}TABr$	1,85	67,838	232,162	-11,30	1084
	3,30	66,495	233,505	-15,20	15,80
	7,85	71,946	228,054	-18,90	19,70
	9,15	70,170	229,830	-25,20	18,90
	11,00	61,916	238,084	-26,80	125,90
C_8TABr	1,85	38,684	261,316	-13,60	1,71*
	3,30	49,510	250,490	-15,50	30,10
	7,85	39,781	260,219	-8,38	18,90
	9,15	43,884	256,116	-23,00	22,40
	11,00	38,408	261,592	-23,30	125,60

*Karıştıma hızı:150 dk^{-1},Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika, C_o: 300 mg/L, *(S/cm)

a)



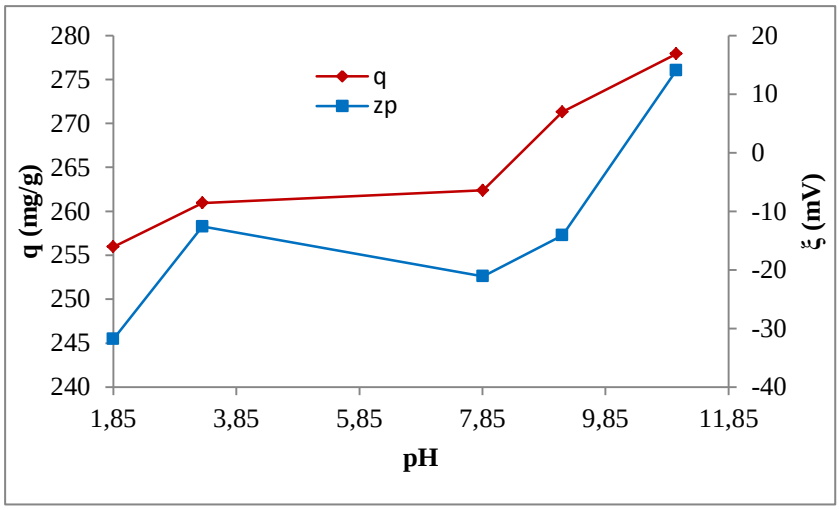
b)



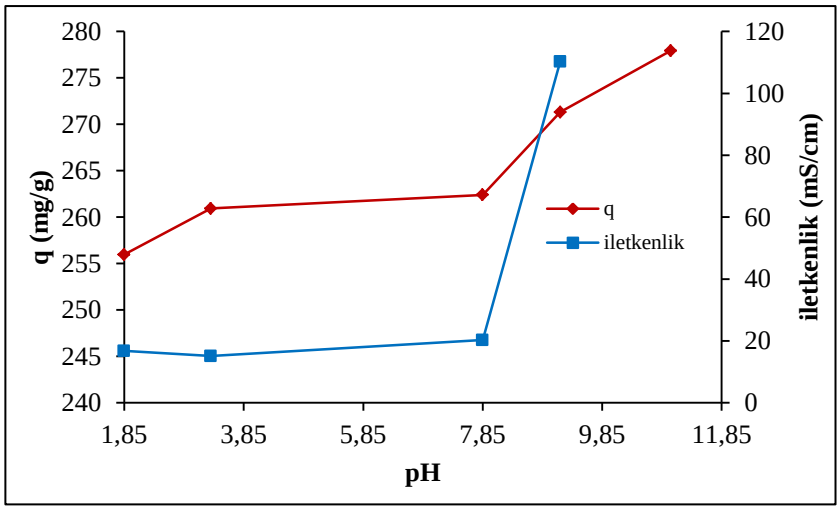
Şekil 4.30. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi (Co=300 mg/L)

pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli ve adsorpsiyon kapasitesinin incelendiği grafiklerden C_{16}TABr için pH 1,0 civarında hidrojen iyonlarının bağlanması nedeniyle düşük olan adsorpsiyon kapasitesinin pH 6,3'e kadar artan pH'la deprotonasyona bağlı olarak arttığı, zeta potansiyelinin pH 6,3'e kadar daha yavaş bu pH'tan sonra ise sarp bir şekilde azaldığı görülmektedir. pH 6,3'den sonra zeta potansiyeli değerlerinin negatif yönde azalmasına karşılık adsorpsiyon kapasitesinin artması $C_{16}TA^+$ iyonlarının alkil zincir grupları arasındaki yanal hidrofobik etkileşmelerin varlığını ve zeta potansiyelinin azalması ise OH^- iyonlarının kil yüzeyine adsorpsiyonunu göstermektedir.

a)



b)

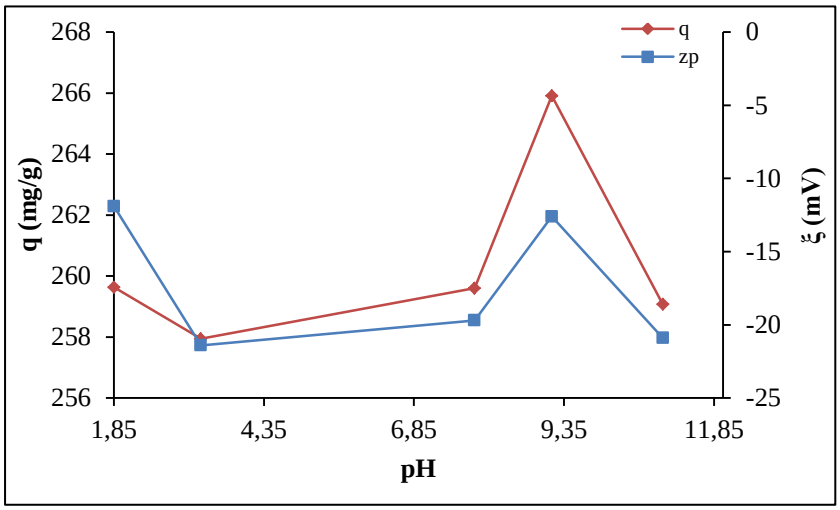


Şekil 4.31. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C14TABr miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan C14TABr miktarının pH ile değişimi (Co=300 mg/L)

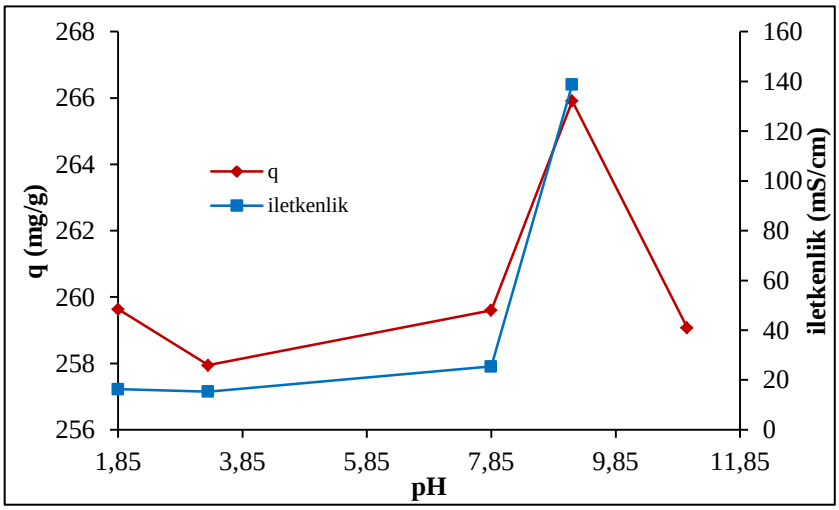
C_{14}TABr'ün pH'a bağlı olarak incelenen adsorpsiyonundan elde edilen grafikten görüldüğü gibi pH 1,85 değerinde protonların bağlanmasından dolayı en düşük değere sahip olan adsorpsiyon kapasitesi, artan pH'la meydana gelen deprotonasyona bağlı olarak artış göstermekte ve $C_{14}TA^+$ iyonları yüzeye ağırlıklı olarak elektrostatik etkileşim olmak üzere iyon değişim ve/veya elektrostatik etkileşmelerle bağlanmaktadır. Zeta potansiyeli ve ilekenlik ölçüm sonuçları da bunu doğrulamaktadır. Zeta potansiyelinin değeri pH 1,85'te -31.80 iken pH 3,30'a kadar adsorpsiyona bağlı olarak artmakta, daha sonra pH 7,86'ya kadar azalıp daha sonra tekrar pH'ın artmasıyla pozitif

yönde artış göstemektedir. pH 3,30-7,86 aralığında yavaş bir hızlada olsa adsorpsiyon söz konusu iken zeta potansiyelinin azalması deprotonasyon hızının adsorpsiyon hızından ya da bu bölgede iyon değişim mekanizmasının baskın olmasından kaynaklanabilir.

a)



b)

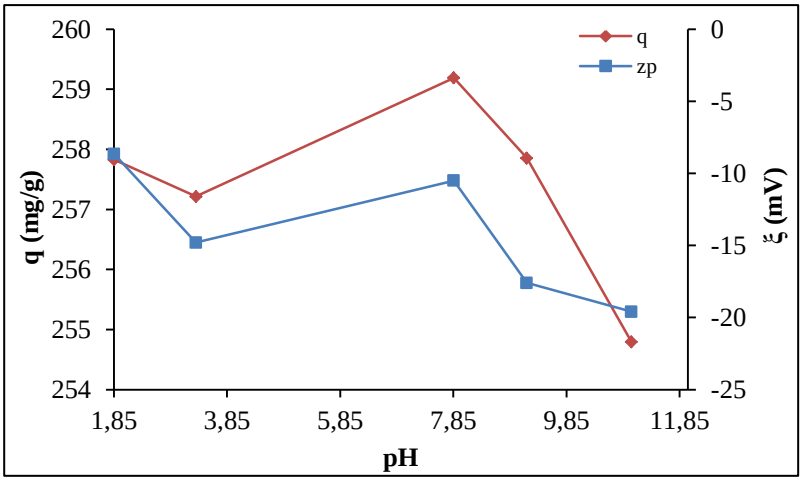


Şekil 4.32. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan $(C_4)_4ABr$ miktarının pH ile değişimi b)İletkenlik ve adsorplanan $(C_4)_4ABr$ miktarının pH ile değişimi (C_o=300 mg/L)

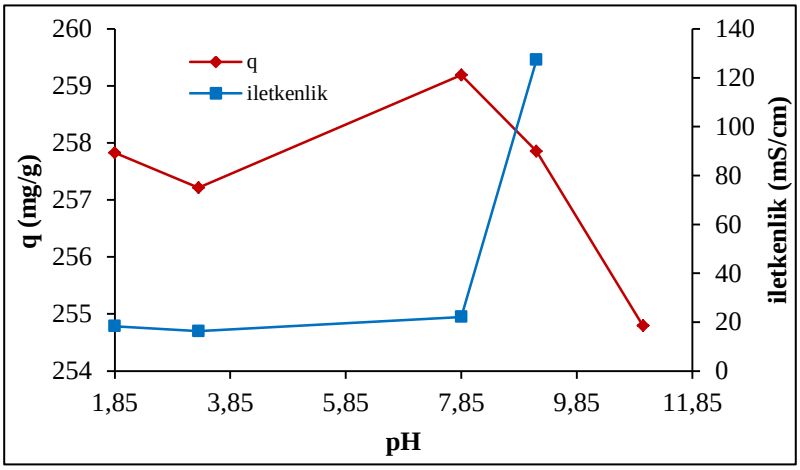
Dallanmış bir yapıya sahip olan tetrabütil amonyum bromürün ($(C_4)_4ABr$) adsorpsiyonundan görüldüğü gibi pH 1,85'te hidrojen iyonlarının adsorpsiyonu söz konusudur. pH'ın artmasıyla birlikte depronasyona bağlı olarak surfaktant iyonlarının adsorpsiyonunda artma olması beklenirken adsorpsiyon kapasitesinin azalması sterik

engelden kaynaklanabilir. pH'ın artışıyla deprotonasyona bağlı olarak negatif yüklü silika aktif merkezlerinin sayısındaki artış difüzyonun etkin olmasına ve hem adsorpsiyon kapasitesinde hem de zeta potansiyelinde pozitif yönde artışa sebep olmaktadır. pH 8,0-10,0 aralığında hem zeta potansiyelinde hem de adsorpsiyon kapasitesinde artışa yol açmakta, pH 9,15'den sonra ise OH^- iyonlarının bağlanma eğiliminin daha yüksek olmasından dolayı hem adsorpsiyon kapasitesi azalmakta hem de yüzey negatif yük kazanmaktadır. Bu bölgede Zp değerlerinin negatif yönde azalmasıyla beraber adsorpsiyon kapasitesinin de aynı hızla azalması, $(C_4)_4A^+$ iyonları için yanal hidrofobik etkileşmelerin daha az miktarda olduğunu göstermektedir. İletkenlik ölçümleri de bu yorumları doğrulamaktadır.

a)



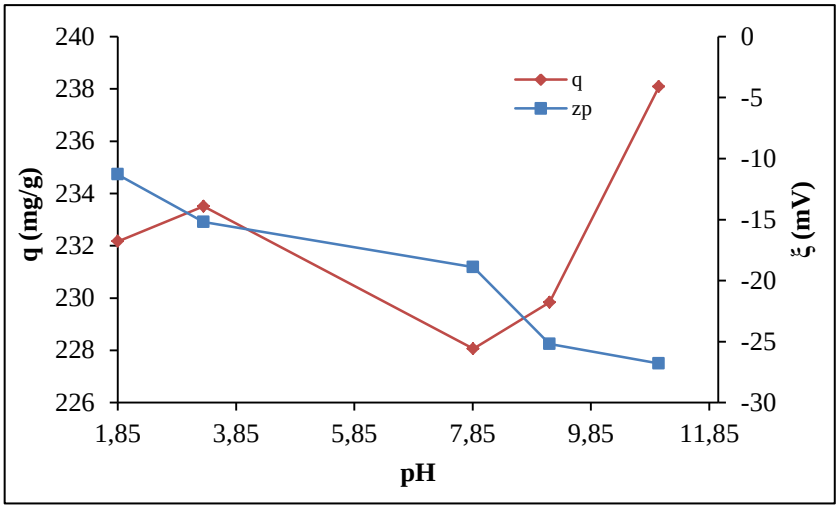
b)



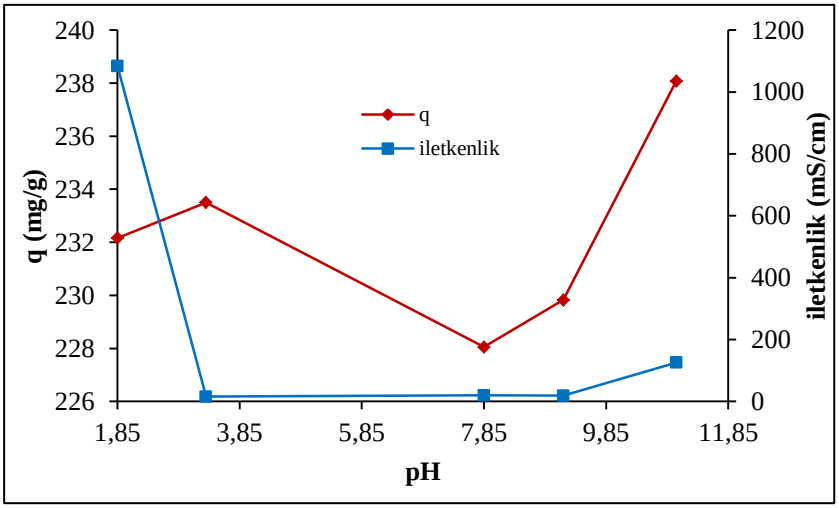
Şekil 4.33. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının pH ile değişimi b)İletkenlik ve adsorplanan C_{12}TABr miktarının pH ile değişimi (C_o=300 mg/L)

C_{12}TABr adsorpsiyonunda pH 1,85'de düşük olan adsorpsiyon kapasitesinin, pH 1,85-3,30 arasında deprotonasyona bağlı olarak yüzeyin negatif yük merkezlerinin sayı olarak artmasına karşılık adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen azalma çözünürlüğü yüksek olan surfaktant iyonlarının katı yüzeyinden yığın faza kaçma eğilimleriyle ilişkilendirilebilir. pH 3,30-7,86 arasında deprotonasyona bağlı olarak artan negatif yük merkezlerinin surfaktant iyonlarınının difüzyonunu artırmasının bir sonucu olarak hem adsorpsiyon kapasitesi hem de zeta potansiyelinin değeri pozitif yönde artmaktadır. Bu pH aralığında OH^- iyonlarıyla nötralize olan surfaktant iyonlarının van der Waals ve hidrojen bağlarıyla bağlanması da söz konusu olabilir. pH 7,86'dan sonra yüksek çözünürlüklü surfaktant iyonlarının yığın faza kaçma eğilimi ve OH^- iyonlarının yüzeye bağlanması sonucu hem adsorpsiyon kapasitesi hem de zeta potansiyelinin değerinde negatif yönde artış görülmektedir. pH yaklaşık 3,3 değerine kadar iletkenlikte azalma görülmakta bu pH'tan sonra ise hemen hemen sabit kalmaktadır.

a)



b)

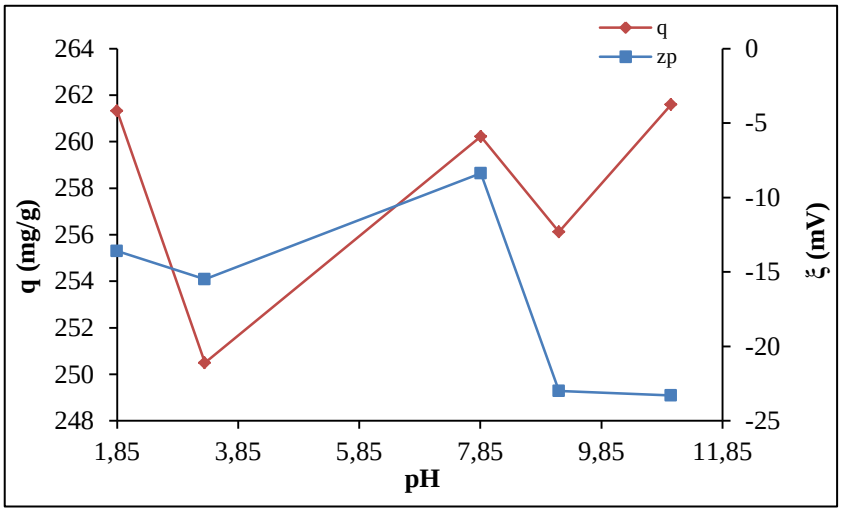


Şekil 4.34. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_{10}TABr miktarının pH ile değişimi b) b)İletkenlik ve adsorplanan C_{10}TABr miktarının pH ile değişimi (C_o=300 mg/L)

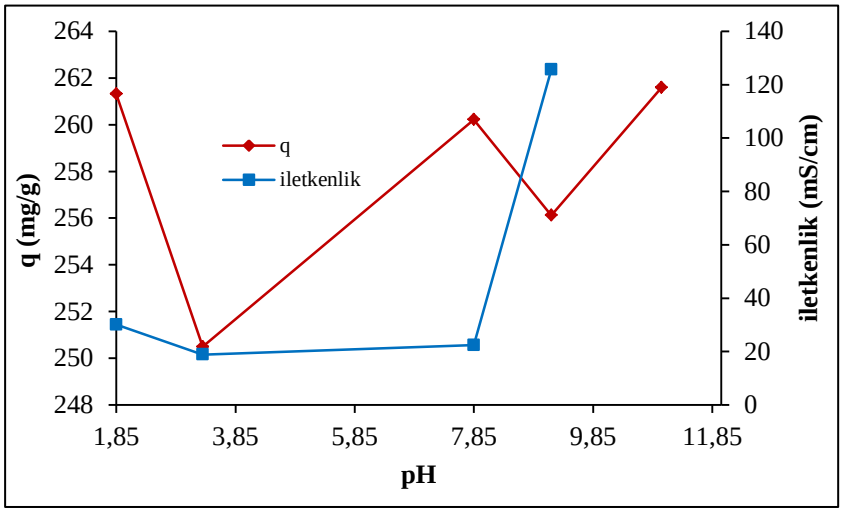
C_{10}TABr için elde edilen grafikten (Şekil 4.33) adsorpsiyon kapasitesinin pH 3,30 a kadar artıp; 3,3-8,0 arasında azaldığı, pH 8,0'dan sonra ise sarp bir şekilde arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin pH 8,0'a kadar genel olarak azalma eğiliminde olması çözünürlüğü yüksek olan kısa zincirli $C_{10}TA^+$ iyonlarının yığın faz faza kaçma eğilimlerinin bir sonucu olabilir. pH 8,0'dan sonra adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen artış yüzeydeki negatif yük merkezlerinin sayıca artmasına bağlı olarak surfaktant iyonlarının difüzyonundaki artıştan kaynaklanabilir. Şekilden zeta potansiyelinin pH 1,0 daki değerinin artan pH'la negatif yönde düşüşünün, deprotonasyondan ve hidroksil iyonlarının yüzeye bağlanmasından kaynaklandığı söylenebilir. Başlangıçta yüksek olan iletkenlik değerleri pH 3,3'te azalmış, daha sonra

artan pH'a bağlı olarak iletkenlik değerlerinde önemli değişim gözlenmemiştir.

a)



b)



Şekil 4.35. a) Zeta Potansiyeli ve adsorplanan C_8TABr miktarının pH ile değişimi b) İletkenlik ve adsorplanan C_8TABr miktarının pH ile değişimi (C_o=300 mg/L)

C_8TABr'ün adsorpsiyonu için elde edilen sonuçlar, pH 9,0'a kadar adsorpsiyon kapasitesi ve zeta potansiyelinin önce azalma sonra artma şeklinde benzer eğilimler sergilediği, pH 9,0'dan sonra ise zeta potansiyel değerleri yaklaşık sabit kalırken adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. pH 3,30'a kadar zeta potansiyelinin azalması, adsorbent yüzeyindeki deprotonasyonuna bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin azalması ise yüksek çözünürlüğe sahip C_8TA^+ iyonlarının yığın faza kaçma eğilimlerinin bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. pH 3,30'dan sonra yüzeydeki

negatif yük merkezlerinin sayıca artması C_8TA^+ iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmakta ve adsorpsiyon kapasitesinin artışına paralel olarak da yüzey yükünün değeri pozitif yöne doğru artmaktadır. pH=8,0-9,15 arasında hem adsorpsiyon kapasitesinin hem de Zp değerlerinin azalması C_8TA^+ iyonları yerine OH^- iyonlarının yüzeye bağlanmasının bir sonucu olabilir. Şekil 4.34.(b)'den iletkenlik değerlerinin pH 7,85 değerine kadar anlamlı bir değişim göstermediği, bu pH'tan sonra yüzeydeki çözünmelerin arması sonucu artış sergilediği görülmektedir.

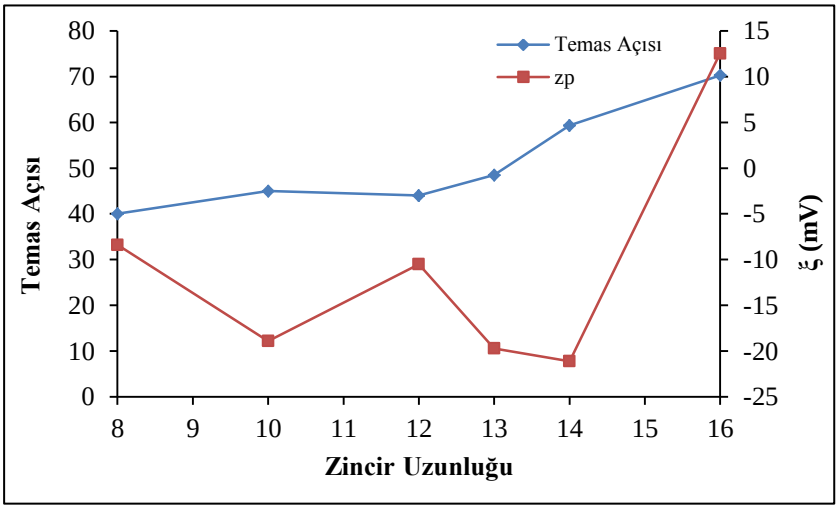
4.1.8.c. Organokil örneklerinin zeta potansiyeli ve temas açısı değerlerinin zincir uzunluğu ile değişimi

MMT ve farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum bileşiklerinin 300 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen örneklerin zeta potansiyeli ve temas açısı değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.38'de tablo halinde ve Şekil 4.36'da da grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.38. MMT ve farklı zincir uzunluğuna sahip surfaktantlarla hazırlanmış organokil örneklerinin temas açıları ve zeta potansiyeli değerleri

	Karbon Zincir Uzunluğu	**Temas Açısı**	**Zeta Potansiyeli**
Ham Kil	0	52,82	-11,80
C_8TABr	8	40,00	-8,38
$C_{10}TABr$	10	44,97	-18,90
$C_{12}TABr$	12	43,99	-10,50
$(C_4)_4ABr$	13	48,49	-19,70
$C_{14}TABr$	14	59,33	-21,10
$C_{16}TABr$	16	70,28	12,55

*Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, C_o: 300 mg/L



Şekil 4.36. MMT ve OMMT örneklerinin temas açısı ve zeta potansiyeli değerlerinin zincir uzunluğuyla (C atomlarının sayısıyla) değişimi

Çizelge 4.38 ve Şekil 4.36'dan görüldüğü gibi, temas açısı değerleri artan zincir uzunluğuyla artmaktadır.C_{16}TABr ve C_{14}TABr'ün adsorpsiyonundan sonra elde edilen organokil örneklerinin temas açısı değerlerinin ham kilin temas açısına (Θ=52.82^o) göre arttığı görülmektedir. XRD sonuçlarından C_{16}TABr adsorpsiyonundan sonra eksfoliye yapıların oluştuğu anlaşılmaktadır. Temas açısının ham kile göre önemli oranda artmasından kilin dispers olmuş TOT tabakaları arasında C_{16}TABr moleküllerinin yanal hidrofobik etkileşmelerle agregatlar halinde yerleştiğini ve bunun da temas açısı değerini yikselttiğini söylemek mümkündür. Zeta potansiyeli değerlerinin pozitif değerlere ulaşması da bu sonuçları desteklemektedir. C_{14}TABr 'ün adsorpsiyonundan sonra zp değerlerinin ham kile göre negatif yönde azaldığı, temas açısı değerinin ise C_{16}TABr'e göre azaldığı fakat ham kile göre arttığı görülmektedir. Temas açısının artması, MMT'nin bazal boşluğuna belirli bir açıyla tek tabaka halinde adsorplandığı düşünülen $C_{14}TA^+$ iyonları ve kuyruklar arası dispersiyon etkileşmelerinin varlığını göstermektedir. MMT tabakalarının bazal boşluklarında pozitif yüke rağmen temas açısı değerinin belirgin şekilde büyük oluşu (Si-O gerilim titreşimlerinin değişimi de bu sonucu destekler) suyun difüzlenme eğiliminin $C_{14}TA^+$ iyonlarının hidrofobik kuyruk kısımları tarafından azaltıldığını göstermektedir. Zincir uzunluğunun azalmasına bağlı olarak temas açısı değerlerinin azaldığı yüzeyin hidrofilik özelliğinin azalan C sayısıyla arttığı görülmektedir. Dallanmış yapıya sahip olan $(C_4)_4$ABr 'ün adsorpsiyonundan

sonra elde edilen organokilin temas açısının da hidrofilik özellik taşıması, sterik etkiden dolayı yan gruplar arasında dispersif etkileşmelerin olmadığını göstermektedir.

4.1.8.d. Farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarıyla hazırlanmış organokillerin karakterizasyonu

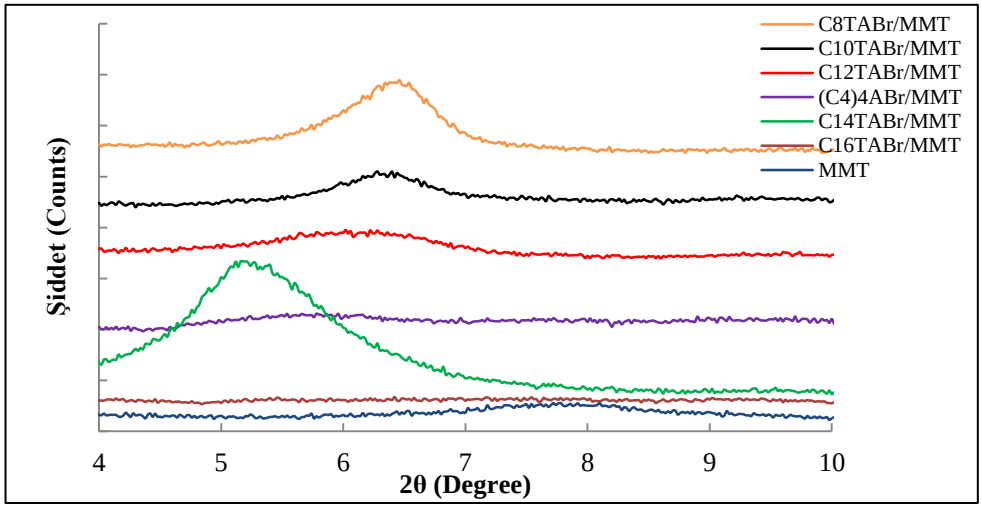
Organokil örneklerinin XRD analizi

0,1 g kil ve farklı zincir uzunluklarındaki kuaterner amonyum tuzlarının 300 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu alınarak yapılan adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen modifiye kil örneklerinin; Şekil 4.37'de gösterilen XRD difraktogramlarından elde edilmiş bazal mesafe (d_{00}) değerlerinin, surfaktantlara göre aldığı değerler Çizelge 4.39'da verilmiş.

Çizelge 4.39. MMT ve değişen zincir uzunluğundaki surfaktantlarla hazırlanmış organokil örneklerinin XRD difraktogramlarından elde edilmiş (d_{001}) değerleri

Numune	**d_{001} (nm)**	**2Ɵ**
Saf MMT	1,23	7,19
C_{16}TABr/MMT	___	___
C_{14}TABr/MMT	1,68	5,25
$(C_4)_4$ABr/MMT	1,58	5,60
C_{12}TABr/MMT	1,44	6,16
C_{10}TABr/MMT	1,41	6,28
C_8TABr/MMT	1,38	6,22

*Katı/sıvı oranı: 0,100 g/100 mL, C_o: 300 mg/L



Şekil 4.37. MMT ve OMMT örneklerinin XRD difraktogramı

Çizelge 4.39'dan görüldüğü gibi MMT için karakteristik $d_{(001)}$ değeri 1,23 nm olup bu değer orijinal MMT kiline ait piktir (Xue *et al.* 2007; Zhu *et al.* 2003). Bununla birlikte surfaktantlarla modifikasyondan sonra MMT'nin tabakalar arası bazal boşluk mesafesi belirgin bir şekilde artmıştır. Bu artış surfaktant iyonlarının kil tabakalarının bazal boşluklarına yerleştiğini göstermektedir.

Düz zincir şeklindeki kuaterner alkil amonyum katyonunda (C_nTA^+), uzun alkil zinciri gövdeyi oluştururken zincir sonundaki üçlü metil grubu baş kısmı oluşturur. C_nTA^+ iyonu düz şekilde olduğu zaman alkil zincirinin yüksekliği 0,4 nm ve zincirin baş kısmı 0,51 nm olmaktadır. Bu durumda smektitlerin tetrahedral-oktahedral-tetrahedral (TOT) tabakasının kalınlığı (0,96 nm) C_nTA^+ iyonlarının kalınlığı ile 1,47 nm'ye çıkmaktadır (Nguyen and Donald 2006). Adsorbe olan surfaktant katyonları kil tabakaları arasına yatay tek tabaka (1,36 nm), yatay çift tabaka (1,77 nm), pseudo üçlü tabaka (2,17 nm) veya parafin tipi (>2,2 nm) yapılanma oluşturacak şekilde yerleşmektedir. C_{16}TABr'nin adsorpsiyonundan sonra elde edilen organokilin XRD difraktogramından görüldüğü gibi kil tabakaları C_nTA^+ iyonlarının kil tabakaları arasına yanal hidrofobik etkileşmelerle yerleşerek tabakalar arası bazal boşluğun 8 nm'den daha fazla açılmasına sebep olmuş, tabakalar arası kohezyon kuvvetlerinin azalmasına dolayısıyla kil tabakalarının tam bir eksfoliasyonuna yol açmıştır.

C_{14}TABr ile yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen örneklerin XRD difraktogramından $d_{(001)}$ değeri 1,68 nm olmuştur. Bu değer 0,72 nm tabakalar arası bazal boşluk mesafesine karşılık gelmektedir. 0,51 nm olan surfaktant baş zincirinin yüksekliğinden daha geniş olan bu mesafe $C_{14}TA^+$ iyonlarının kil tabakaları arasında belli bir açıyla ve tek tabaka oluşturacak şekilde yerleştiğini kısmende dispersif etkileşmelerle $C_{14}TA^+$ iyonlarının tabakalar arası bazal boşlukta yerleştiğini göstermektedir. Bu yerleşim şekli yüzeyin tam olarak kaplanmasını sterik olarak engellemekte ve yüzeyde bazı merkezler surfaktant iyonlarıyla etkileşmeden kalabilmektedir. Bu durumda ölçülen zeta potansiyelinin değeri de (-21,1) bu düşünceyi desteklemektedir.

Dallanmış yapıya sahip olan tetrabütil amonyum bromür -MMT ($(C_4)_4$ABr/MMT) örneğinde ölçülen $d_{(001)}$ değeri 1,58 nm yani tabakalar arası mesafe 0,62 nm'dir. Bu değer muhtemelen dallanmış yapıya sahip olan surfaktant iyonlarının alkil zincirinin yüksekliğine karşılık gelmekte ve $(C_4)_4A^+$ iyonlarının tabakalar arası bazal boşlukta yatay tek tabakayla yerleştiğini göstermektedir. Negatif değerde ölçülen zeta potansiyeli de bu sonucu desteklemektedir.

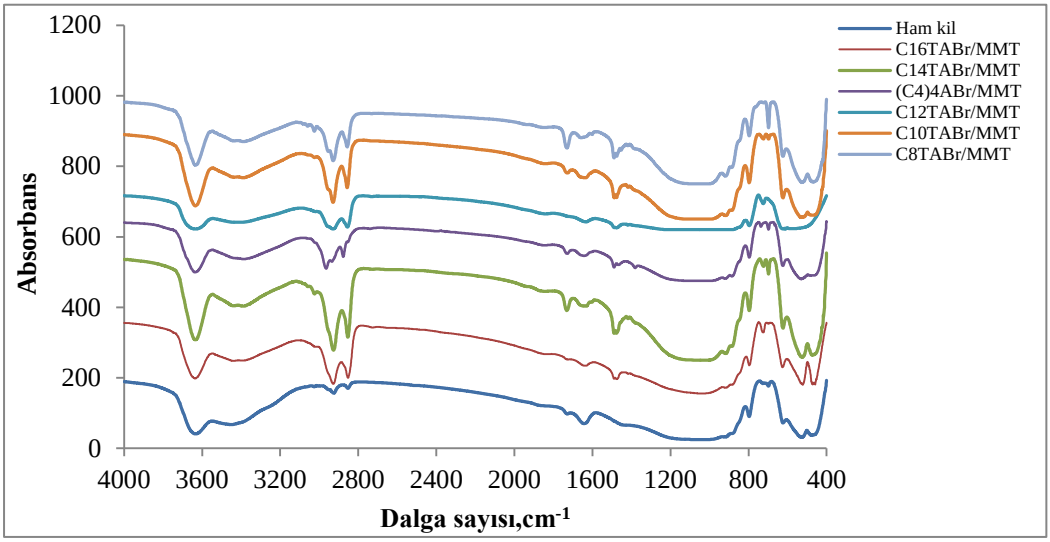
Zincir uzunluğunun azalmasıyla bazal mesafe C_{12}TABr/MMT için 1,44 nm, C_{10}TABr/MMT için 1,41 nm ve C_8TABr/MMT için 1,38 nm olarak belirlenmiştir. Azalan zincir uzunluğuna paralel olarak bazal mesafelerinin azalması surfaktant iyonlarının kil galerilerinde yatay tek tabakayla yerleştiğini, ancak C_8TABr/MMT için zeta potansiyelinin değerinin diğerlerine göre pozitif yönde değişim göstermesi, bu surfaktant için iyon değişiminin çok daha ekin bir şekilde gerçekleştiğini veya iyon çiftleşmesi mekanizmasının da bir miktar aktif olabileceğini göstermektedir.

Organokil örneklerinin FT-IR analizi

Titreşim spektroskopisi amin zincir topluluklarındaki konformasyonu araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. İnfrared spektroskopik çalışmalar zincir konformasyonu, zincir paketleme ve spesifik konformasyonal düzenlenmeler gibi

yapısal özellikli spektrumun detaylı korelasyonunu sağlamaktadır.

MMT ve farklı surfaktantların adsorpsiyonundan elde edilen örneklerin FT-IR spektrumları 400-4000 cm^{-1} aralığında alınmış, MMT ve OMMT'lere ait bağ titreşim değerleri Çizelge 4.40'da, FTIR spektrumu ise Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. 293 K sıcaklığında**,** 30 dakika adorpsiyon süresinde, 0,100 g/100 mL katı/sıvı oranında surfaktant kil adsorpsiyonuna ait FT-IR görüntüleri

Şekil 4.38 ve Çizelge 4.40'da OMMT örneklerine ait sırasıyla simetrik ve asimetrik -CH_2 gerilme titreşim piklerine ait olan pikler 2850-2900 cm^{-1} de görülmektedir. Bu piklerin MMT'de görülmeyip OMMT örneklerinde görülmesi surfaktant moleküllerinin MMT tabakaları arasında interkale olduğunu göstermektedir. Ayrıca titreşimlerin bant şiddetinin interkalasyon miktarının artmasına kuvvetlice bağlı olduğu da görülmektedir. Nispeten yüksek interkalasyonlar olduğu zaman hidrasyon katyonlarının (ara tabakada yer alan değişebilir katyonlar) çoğu surfaktant katyonlarıyla yer değiştirmekte ve bu durum su içeriğinin azalmasını ve yüzey özelliğinin hidrofilikten hidrofobikliğe değişimini sağlamakta ve su moleküllerinin kil tabakaları arasına girişini güçleştirmektedir.

Çizelge 4.40. MMT ve adsorpsiyon sonrası elde edilen örneklerin spesifik bağ titreşim değerlerinin değişimi

Örnek	MMT	C_{16}TABr/ MMT	C_{14}TABr/ MMT	$(C_4)_4$ABr/ MMT	C_{12}TABr/ MMT	C_{10}TABr/ MMT	C_8TABr/ MMT
Bağ titreşimleri	Bağ titreşim değerleri cm^{-1}						
Yapısal OH gerilim titreşimi	3634,26	3636,78	3634,41	3635,26	3636,20	3634,23	3634,37
Simetrik OH Gerilimi (ν_1)	3453,01	3440,45	3440,61	3442,79	3447,24	3448,00	3452,05
Asimetrik CH_2 gerilim titreşimi	-	2934,00	2925,00	2974,00	2967,00	2930,00	2936,00
Simetrik CH_2 gerilim titreşimi	-	2847,00	2848,00	2885,00	2862,00	2861,00	2863,00
H-O-H eğilme titreşimi (ν_2)	1655,00	1639,93	1640,82	1634,64	1634,78	1644,05	1653,31
CH_2 makaslama titreşimi	1451,00 1432,00	1492,00 1488,00	1490,00 1475,00	1492,00 1472,00	1491,00 1480,00	1491,00 1487,00	1491,00 1477,00
Si-O gerilim titreşimi	1014,92 970,00	1036,02 914,58	1031,68 917,76	1009,09 919,72	1115,51 888,00	1023,01 918,74	1031,37 918,15
CH_2 sallanma titreşimi	797,22	796,15	796,66	796,56	796,10	796,72	796,78
Asimetrik OH gerilimi (ν_3)	-	-	-	-	-	-	-

Şekil 4.38'den görüldüğü gibi ham kilde olmayıp organokil örneklerinde görülen –CH_2 asimetrik, (_as(CH_2)) and –CH_2 simetrik (_s(CH_2)) gerilim pikleri sırasıyla C_{16}TABr için 2934 ve 2847 cm^{-1}'de, C_{14}TABr için 2925 ve 2848 cm^{-1}'de, C_{12}TABr için 2967 ve 2862 cm^{-1}'de, C_{10}TABr için 2930 ve 2861cm^{-1}'de, C_8TABr için 2936 ve 2863 cm^{-1}'de ve dallanmış yapıya sahip olan $(C_4)_4$ABr/MMT için ise 2974 ve 2885 cm^{-1}'de görülmüştür. Bu yeni pikler surfaktant iyonlarının kil galerilerine yerleştiğini göstermekte, zincir uzunluğunun azalmasına bağlı olarak pik şiddetinin azalması, hidrofilik özelliğin karbon sayısının azalmasıyla arttığını göstermektedir. Temas açısı ölçümleri bu sonucu desteklemektedir.

Daha önce yapılan çalışmalar hidrokarbon zincirlerin CH_2 gerilim bant değerlerinin

zincirlerin konformasyonal yönelimine ve konsantrasyonuna kuvvetlice bağlı olduğunu göstermiştir. Trans konformasyonda asimetrik CH_2 gerilim absorpsiyon bant değerlerinin oldukça düşük dalga sayısı değerlerine kaydığı, buna karşılık düşük amin konsantrasyon oranlarında absorpsiyon bant değerinin ise daha yüksek değerlere kaydığı ve amin zincirlerinin büyük bir miktarının gauche (düzensiz) konformasyonda olduğu kabul edilmiştir (Xue *et al.* 2007; Yuehong *et al.* 2010). Aynı zamanda CH_2 titreşim bantlarındaki nispi kaymalar surfaktant yükünün hidrofobik özelliklerini değerlendirmek için de kullanılabilmektedir. Hidrofobikliğin derecesi surfaktant yüklemesi ve zincir uzunluğunun artmasıyla artmaktadır (Kung and Hayes 1993). Şekil 4.37 ve Çizelge 4.40'dan görüldüğü gibi asimetrik CH_2 gerilim titreşimi $(C_4)_4$ABr/MMT ve C_{10}TABr için daha yüksek frekans değerlerinde olup bu iki surfaktantın kil galerinde gauch konfarmasyonda diğer surfaktantların ise trans konformasyonda yer aldığı söylenebilir. Metilenin makaslama titreşiminden dolayı 1478 cm^{-1} ve 1440 cm^{-1}'de, sallanma modundan dolayı 798 cm^{-1} ve 778 cm^{-1} civarında gözlenen infrared absorpsiyon bantları konum ve şekil bakımından oldukça benzerdir. Özellikle makaslama titreşiminde dikey ortorombik alt hücredeki komşu iki hidrokarbon zinciri arasındaki moleküller arası etkileşimden dolayı yarılmalar meydana gelmektedir (Zhu *et al.* 2005; Yuehong *et al.* 2010). Metilenin makaslama ve sallanma titreşim modlarına ait piklerdeki yarılmalar sadece surfaktant yüklemesi ile değil aynı zamanda kullanılan surfaktantın konsantrasyonu ile de ilgilidir. Çalışmada adsorpsiyon sonrası elde edilen örneklerin tümünde metilenin makaslama titreşim modlarına ait piklerde yarılmaların görülmesi komşu hidrokarbon zincirleri arasındaki etkileşmeleri göstermektedir. Ancak metilenin sallanma titreşim odlarına ait piklerde yarılma gözlenmemiştir.

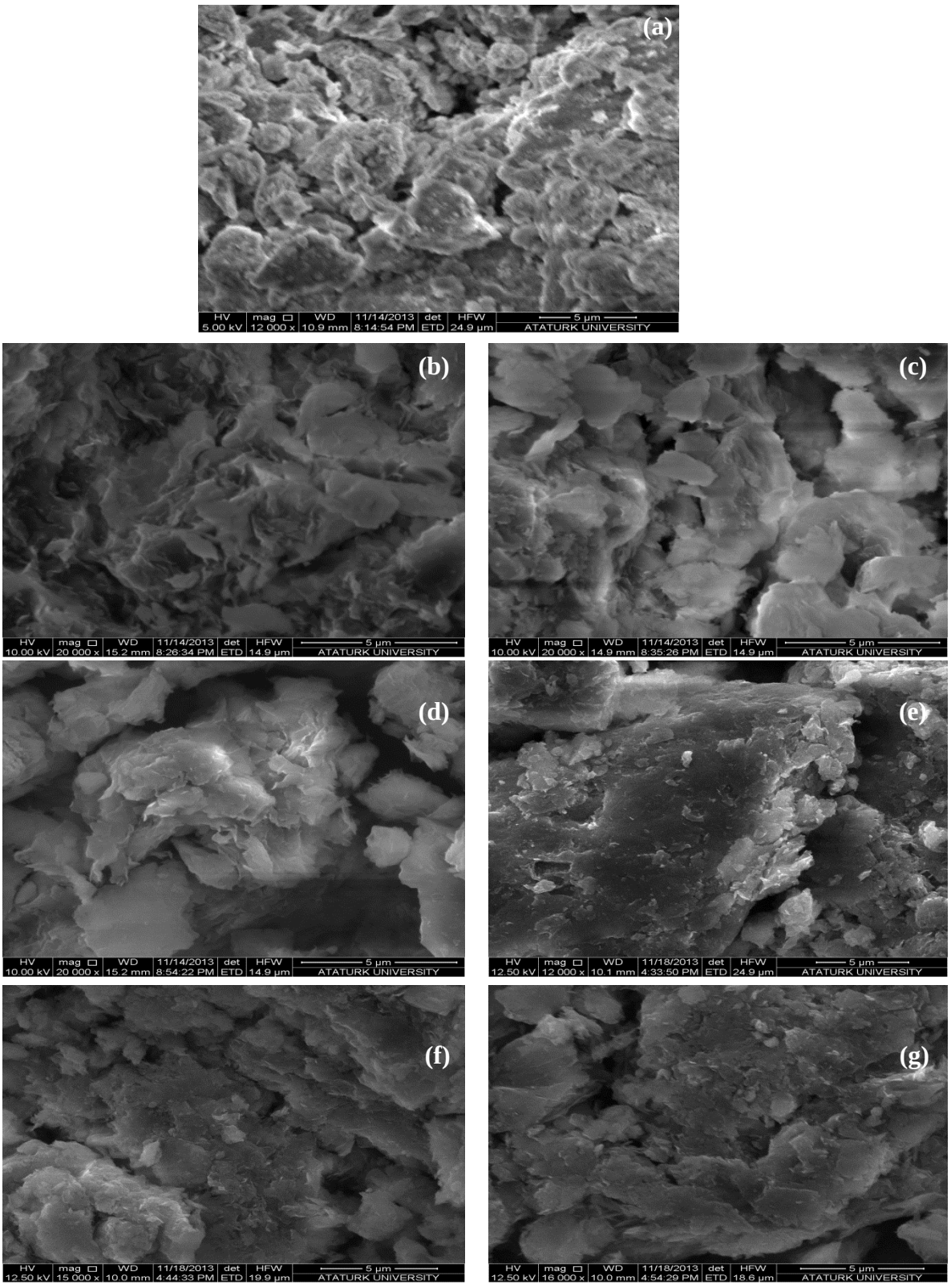
Infrared spektrumunda incelenmesi gereken diğer önemli pikler H-O-H titreşim pikleridir. MMT'deki spektral hidrasyon özellikleri oktahedral tabakadaki yapısal hidroksil gruplarına, kilin dış yüzeyinde ve ara tabakalarda adsorplanan suya bağlıdır. Bu ara tabakalardaki su moleküllerinin karakteri ara tabakalardaki katyonlara ve nem miktarına büyük ölçüde bağlıdır (Bishop *et al.* 1994; Madejova 2003; Yuehong *et al.*

2010). Su molekülleri asimetrik hidroksil gerilim titreşimi (v_3), simetrik hidroksil gerilim titreşimi (v_1) ve H–O–H eğilme titreşimi (v_2) olmak üzere üç önemli titreşim modu sergilemektedir (He *et al.* 2004). MMT üzerine adsorbe olan su moleküllerinin bu bağ titreşim değerlerinde gözlenen kaymalar kil yüzey özelliğinin bir göstergesidir. MMT için 1643,59 cm^{-1}'de gözlenen nispeten zayıf pik H-O-H eğilme titreşimi ile 3453,01 cm^{-1}'de gözlenen bant ise adsorplanan su molekülü ile ilişkilidir. Bu bantların frekansı zincir uzunluğu ile değişmektedir. Bu değerleri; C_{16}TABr için 1639,93 cm^{-1}-3440,45 cm^{-1}; C_{14}TABr için 1640,82 cm^{-1}-3440,61cm^{-1}; $(C_4)_4$ABr için 1643,64 cm^{-1}-3442,79 cm^{-1}; C12TABr için ise 1634,78 cm^{-1}-3447,74 cm^{-1}; C_{10}TABr için 1644,05-3448 cm^{-1}; ve C_8TABr için 1653.31 ve 3452.05 cm^{-1} kaymıştır (Çizelge 4.40). Buradan da zincir uzunluğunun azalmasıyla bandın dalga sayısında genelde artma yönünde bir değişme meydana geldiği sonucu çıkarılmaktadır. Surfaktant moleküllerinin interkalasyonu sonucu hidrate katyonlarla yer değiştirmesiyle oluşan örneklerde zincir uzunluğunun artmasıyla kil yüzeyi hidrofilikten hidrofobikliğe değişmektedir (Madejova 2003). Ayrıca gerilim-titreşim frekanslarında görülen değişim kil tabakaları arasında suyun uzaklaştığını ve kil yüzeyinin hidrofilik özelliğinin de değiştiğini göstermektedir. Temas açısı ölçümleri de bu sonucu desteklemektedir. MMT'nin FTIR spektrumunda 3634,26 cm^{-1}'de gözlenen pik kilin tetrahedral ve oktahedral tabakaları arasında bulunan yapısal hidroksil grubunun asimetrik gerilim titreşimine aittir. Dioktahedral MMT'nin FTIR spektrumunda hidroksil gerilim bölgesinde yalnızca bir bant gözlenir. Hidroksil gerilim bandının konumu ve şekli oktahedral atomlarının yapısından etkilenmektedir. OMMT örneklerinde de gözlenen bu pik MMT ara tabakaları içerisinde bulunan katyon türlerine ve miktarına fazla bağlı değildir. Yani ara tabaka katyonlarının katyon değişimi oktahedral yapıdaki yapısal hidroksil grupları üzerine çok az etki etmektedir (Madejova and Komadel 2001; Madejova 2003). Surfaktant moleküllerinin MMT'nin tabakaları arasına girmesi sonucu 1100 cm^{-1} ve 950 cm^{-1}'de iki bant oluşturan tetrahedral yapıdaki (Si-O) gerilim titreşim frekansı değişmekte ve bu gerilim titreşimi 1036,02 cm^{-1}'de geniş bir omuz ve yaklaşık olarak 914,58 cm^{-1}'de yarılmış bir bant şeklinde görülmektedir. Surfaktant moleküllerinin kil tabakaları arasındaki interkalasyonu (SiO_4) tetrahedral tabakalarının düzenlenmesi üzerine önemli ölçüde etki etmekte ve bu durum (Si-O) gerilim titreşimlerinde yarılmalara sebep olmaktadır. Şekil 4.37 ve Çizelge 4.40'dan görüldüğü gibi ham kilde

1014,92 cm^{-1} ve 970 cm^{-1}'de görülen (Si-O) titreşimine ait pik artan zincir uzunluğuyla değişmektedir. Bu durum surfaktant moleküllerinin MMT yüzeyi ile etkileştiğini ve kil bazal boşluklarının artan zincir uzunluğuyla arttığını göstermektedir.

Organokil örneklerinin SEM analizi

MMT ve farklı zincir uzunluğundaki kuaterner amonyum tuzlarının adsorpsiyonundan sonraelde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.39'da verilmiştir. MMT örneğinin SEM görüntüsünde birtakım faz ayrılmaları, çatlaklar ve genel olarak heterojen bir yüzey morfolojisi görülmektedir. C_{16}TABr/MMT örneğinin SEM görüntüsünden taneciklerin MMT örneğine göre daha kompak bir yapıya gittiği, agregasyon eğilimlerinin arttığı, çatlak ve diğer kusurların büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Kompakt yapının taktoid yüzeylerindeki C_{16}TABr'ın hidrofob kuyruklarının yanal etkileşmeleriyle ortaya çıktığı söylenebilir. Bu durum zeta potansiyeli ve temas açısı ölçümlerine de yansımaktadır.



Şekil 4.39. Hamkil ve 300 mg/L başlangıç konsantrasyonunda çeşitli surfaktantlarla hazırlanmış organokillerin SEM görüntüleri
***a**) Ham Kil **b**) C_{16}TABr/MMT **c)** C_{14}TABr/MMT **d)** $(C_4)_4$ABr/MMT **e)** C_{12}TABr/MMT
f) C_{10}TABr/MMT **g)** C_8TABr/MMT

C_{14}TABr'ün adsorpsiyonundan sonra elde edilen örneğin SEM görüntüsünde de bir mitar azalmakla beraber aynı kompak yapının varlığı açıkça görülmektedir. Ancak az miktarda da olsa görülen çatlaklar hidrofobik etkileşmelerin azaldığını göstermektedir. Dallanmış yapıdaki $(C_4)_4$ABr'ün adsorpiyonundan sonra da görülen çatlaklar, adsorpsiyon sonrası elde edilen örneklerde zincir uzunluğunun azalmasına bağlı olarak hem artıp hem de genişlemekte, bu kuyruklar arası etkileşmenin azalan zincir uzunluğuyla azaldığını göstermektedir.

4.2. Misel Şeklindeki Adsorpsiyona Ait Bulgular

Misel şeklindeki adsorpsiyon C_{16}TAB ve C_{14}TAB kuaterner amonyum tuzları ile incelendi. İncelemeler doğal pH'da ve 150 rpm karıştırma hızında, 293, 313, 323 K sıcaklıklarında ve C_{16}TAB için 0,08 g/100 mL, C_{14}TAB için ise 0,150 g/100 mL sabit katı sıvı oranları alınarak yapıldı Miseler incelemelerde başlangıç konsantrasyonu olarak C_{16}TAB için 330-410 mg/L; TTAB için 1110-1200 mg/L olarak alındı. Misel şeklindeki adsorpsiyon üzerine başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve sürenin etkisi incelendi.

4.2.1. Misel şeklindeki adsorpsiyonda başlangıç surfaktant konsantrasyonu ve sürenin etkisi

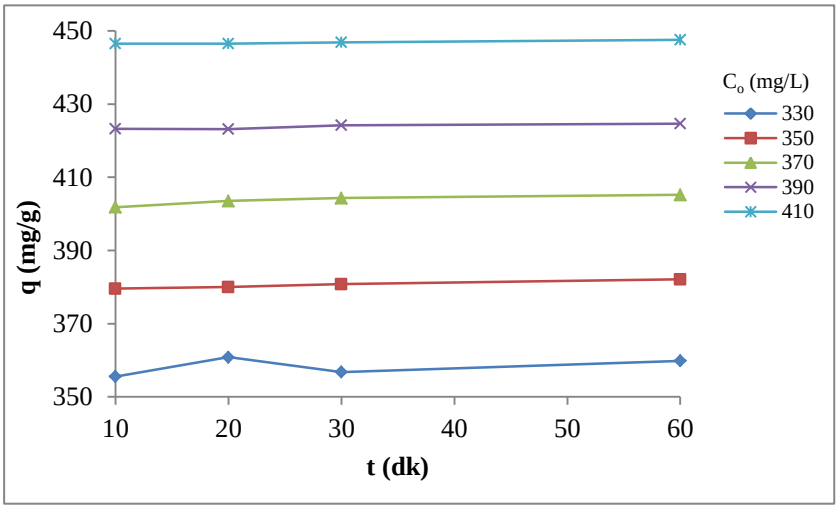
C_{16}TABr'ün ve C_{14}TABr'ün misel şeklindeki adsorpsiyonu üzerine süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi 293, 313 ve 323 K sıcaklıklarında incelendi. Elde edilen sonuçlar C_{16}TABr ve C_{14}TABr için sırasıyla Çizelge 4.41 ve 4.42'de tablo halinde, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'da ise grafik halinde verilmiştir. Süreye bağlı olarak incelen misel şeklindeki adsorpsiyon deneylerinde tüm sıcaklıklarda ve her başlangıç konsantrasyonu için yaklaşık 10 dakikalık süre içerisinde dengeye ulaşıldığı, daha sonra adsorplanan miktarın değişmediği görülmektedir. Bu durum süreye bağlı olarak agregasyon sayısının yaklaşık olarak sabit kaldığını, sürenin misel şekilleri üzerinde etkisinin olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.41. Setiltrimetil amonyum bromürün (C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda misel şeklindeki adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi

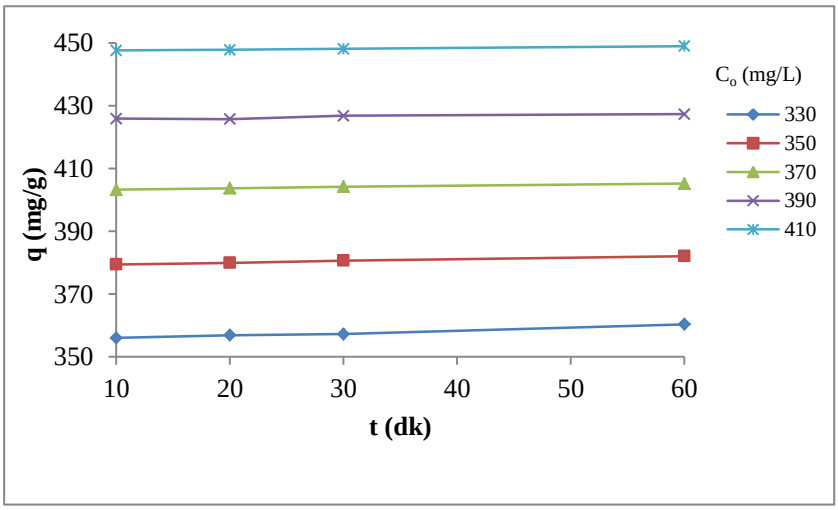
Süre (dak)		10		20		30		60	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	330	45,550	355,562	41,329	360,839	44,193	357,258	42,113	359,859
	350	46,357	379,554	46,010	379,987	45,366	380,793	44,299	382,126
	370	48,528	401,840	47,163	403,546	46,557	404,304	45,837	405,204
	390	51,377	423,279	51,460	423,175	50,619	424,226	50,273	424,659
	410	52,764	446,545	52,779	446,526	52,515	446,856	51,942	447,572
313 K	330	45,166	356,043	44,495	356,881	44,578	356,778	41,729	360,339
	350	46,443	379,446	46,033	379,959	45,452	380,685	44,337	382,079
	370	47,393	403,258	47,005	403,744	46,590	404,262	45,829	405,214
	390	49,259	425,927	49,376	425,780	48,535	426,831	48,106	427,368
	410	51,859	447,676	51,716	447,855	51,452	448,185	50,789	449,014
323 K	330	41,925	360,094	41,254	360,933	45,445	355,694	42,980	358,775
	350	46,270	379,662	45,859	380,176	46,489	379,389	45,577	380,529
	370	46,621	404,224	46,749	404,064	46,666	404,168	45,460	405,675
	390	47,126	428,593	47,080	428,649	47,062	428,673	46,281	429,648
	410	51,538	448,078	51,392	448,260	48,580	451,774	47,683	452,896

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,08 g/100 mL

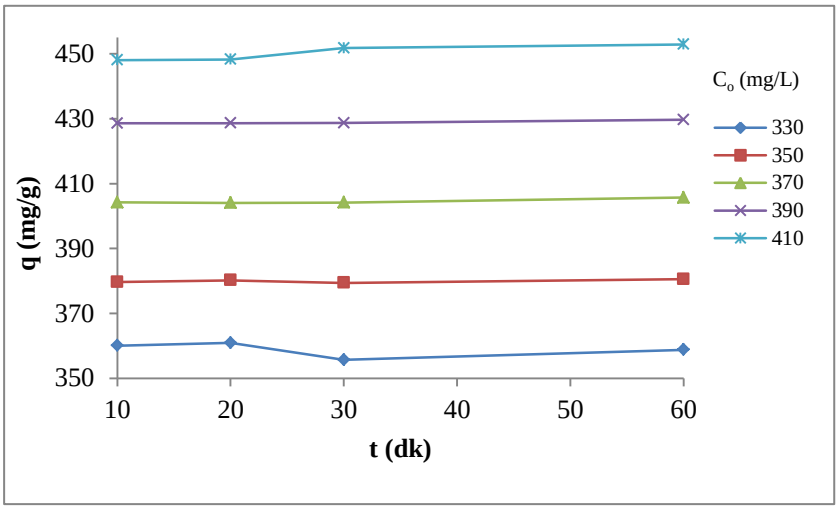
a)



b)



c)



Şekil 4.40. Farklı başlangıç $C_{16}TABr$ konsantrasyonlarının misel şeklinde adsorpsiyonunda adsorplanan miktarın süreyle değişimi, (a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

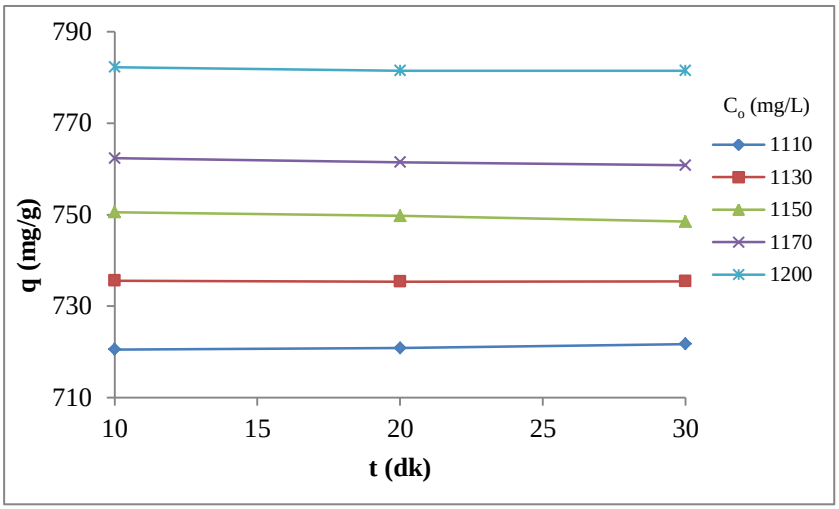
Yüksek konsantrasyonlarda, adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen artma, artan iyonik şiddete bağlı olarak C_{16}TABr'ün uzun zincirleri arasındaki daha büyük bir van der Waals etkileşimi ve dolayısla daha sıkı dolgulanmanın bir sonucu olarak misel şeklindeki agregasyonun küreselden eliptik şekle geçişiyle ilişkilendirilebilir. 293 K yani C_{16}TABr Kraft sıcaklığının altında ve düşük C_{16}TABr konsantrasyonlarında misel şeklindeki agregasyonunda küreselliğin baskın olduğu, 323 K yani Kraft sıcaklığının üzerinde düşük C_{16}TABr konsantrasyonlrında adsorpsiyon veriminde gözlenen kısmi azalma sıcaklığın yüksek oluşundan dolayı küresel agregasyon stabilitesinin artmasına, yüksek C_{16}TABr konsantrasyonlarında adsorpsiyon veriminde ortaya çıkan kısmi artış ise konsantrasyonun yüksek oluşundan dolayı eliptik agregasyon stabilitesinin artmasına atfedilebilir.

Çizelge 4.42. Tetradesil amonyum bromürün (C_{14}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine farklı sıcaklıklarda misel şeklinde adsorpsiyonu üzerine başlangıç kosantrasyonu ve sürenin etkisi

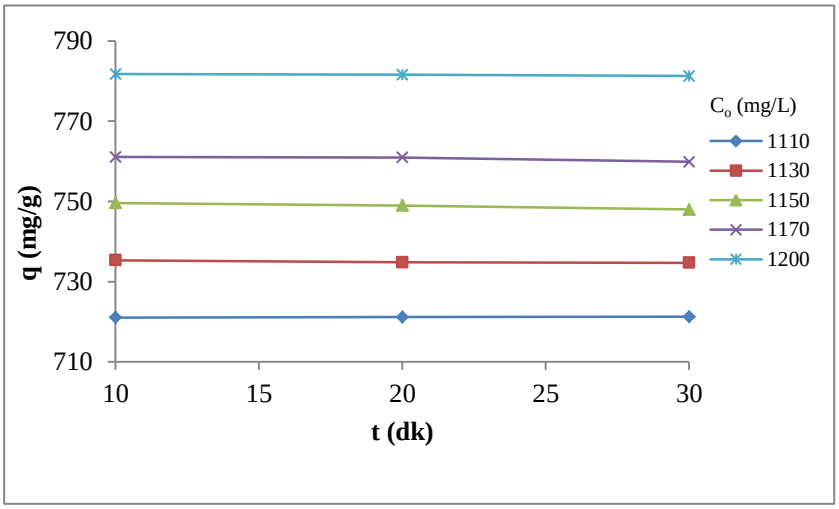
Süre (dak)		10		20		30	
Sıcaklık (K)	C_o (mg/L)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
293 K	1110	29,203	720,532	28,732	720,845	27,390	721,740
	1130	26,619	735,588	26,922	735,386	26,839	735,441
	1150	24,176	750,549	25,379	749,747	27,264	748,491
	1170	26,508	762,328	27,782	761,479	28,773	760,818
	1200	26,614	782,257	27,756	781,496	27,784	781,477
313 K	1110	28,412	721,059	28,261	721,159	28,105	721,264
	1130	26,991	735,339	27,800	734,800	27,972	734,686
	1150	25,540	749,640	26,545	748,970	28,024	747,984
	1170	28,359	761,094	28,590	760,940	30,163	759,891
	1200	27,407	781,728	27,638	781,574	28,072	781,285
323 K	1110	27,621	721,586	29,285	720,476	29,946	720,036
	1130	27,364	735,091	28,791	734,139	28,965	734,023
	1150	26,904	748,731	28,272	747,818	29,754	746,831
	1170	27,211	761,859	28,233	761,178	29,784	760,144
	1200	27,135	781,910	27,749	781,500	28,778	780,815

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,150 g/100 mL

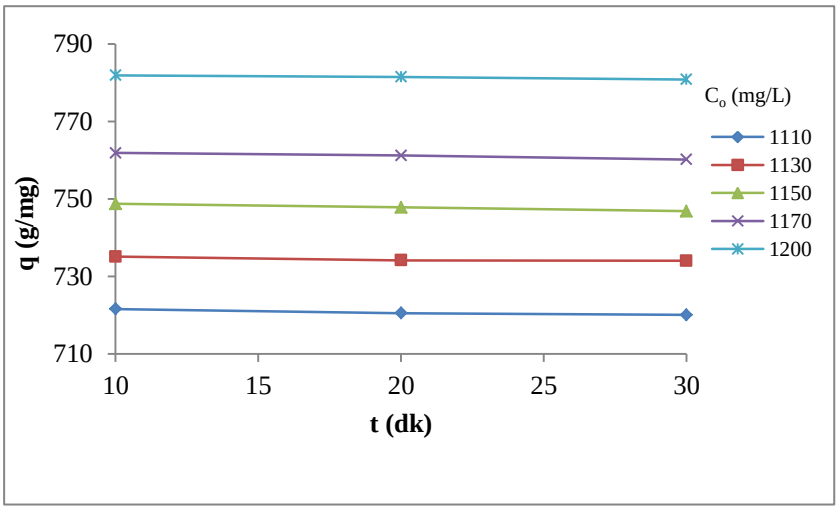
a)



b)



c)



Şekil 4.41. Farklı başlangıç $C_{14}TABr$ konsantrasyonlarının misel şeklindeki adsorpsiyonunda adsorplanan miktarın süreyle değişimi, (a) 293 K, (b) 313 K, (c) 323 K

Şekil 4.41'de daha kısa zincir uzunluğuna sahip olan C_{14}TABr için misel şeklindeki konsantrasyon değerinin (1110 mg/L) üzerinde sürenin adsorplanan miktar üzerine etkisi görülmektedir. Grafikten, süreye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişmediği, sürenin zincirler arası etkileşmeler üzerine etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak, artan C_{14}TABr başlangıç konsantrasyonu ile adsorplanan miktarda gözlenen artma, agregasyonun küreselden eliptik şekle geçişi ve böylece tabakalar arası bölgeye madde transferinin kolaylaşmasıyla ilişkilendirilebilir.

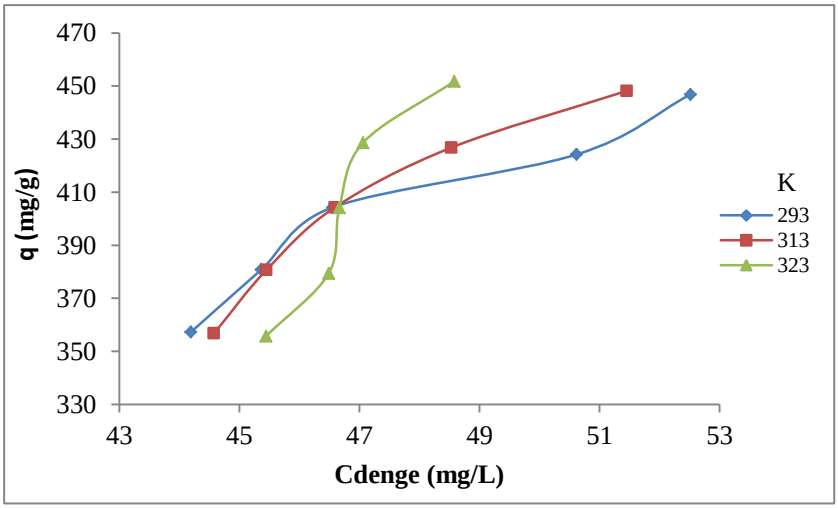
4.2.2. Misel şeklindeki adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi

C_{16}TABr ve C_{14}TABr'ün kuaterner amonyum tuzlarının sulu çözeltilerden kil yüzeyine misel şeklindeki adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi doğal pH'ta, 150 dk $^{-1}$ karıştırma hızında, 293, 313 ve 323 K sıcaklıklarda ve 30 dk süre için incelendi. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.43 ve 4.44'de tablo halinde, elde edilen grafikler Şekil 4.42 ve 4.43'de grafik halinde verildi.

Çizelge 4.43. Setil trimetil amonyum bromürün(C_{16}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine misel şeklinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

C_o (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
330	44,193	357,258	44,578	356,778	45,445	355,694
350	45,366	380,793	45,452	380,685	46,489	379,389
370	46,557	404,304	46,590	404,262	46,666	404,168
390	50,619	424,226	48,535	426,831	47,062	428,673
410	52,515	446,856	51,452	448,185	48,580	451,774

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,08 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika



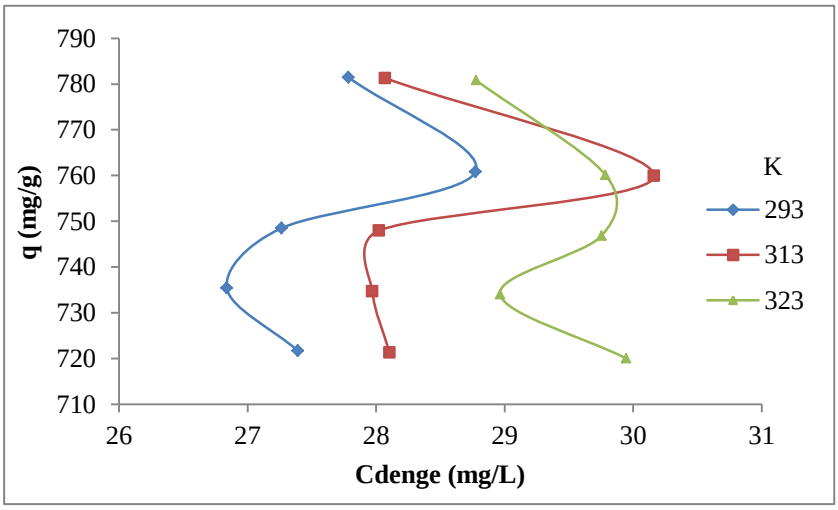
Şekil 4.42. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{16}TABr için elde edilen misel şeklindeki adsorpsiyon izotermleri

Sıcaklığın misel şeklinde adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelendiği sonuçlardan elde edilen grafiğe göre (Şekil 4.41) adsorpsiyon kapasitesinin düşük denge konsantrasyonlarında yaklaşık 405 mg/L'lik denge konsantrasyonuna kadar ekzotermik karakterde olduğu, bu konsantrasyondan sonra ise adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği görülmektedir. Dönüm noktası diyebileceğimiz bu konsantrasyonda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişmemesi, zincirler arası etkileşimin bu konsantrasyonda termal hareketlilikten etkilenmediğini, adsorpsiyon üzerinde kinetik kontrolün etkisinin olmadığını göstermektedir. Dönüm noktasından sonra artan termal hareketliliğe bağlı olarak zincirlerin birbirlerine yaklaşma pozisyonunda hidrofobik etkileşimler artmakta, daha küçük yüzey alanına sahip, çözünürlüğü daha düşük olan eliptik formdaki miseler yapıların oluşumuyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Dönüm noktasından önceki denge konsantrasyonlarında sıcaklıkla artan termal hareketlilik zincirler arası hidrofobik etkileşmeleri zayıflatmakta, baş grupları arasındaki itmeden dolayı surfaktant iyonları ara yüzeyden yığın faz faza kaçma eğilimi sergilemektedir.

Çizelge 4.44. Tetradesil trimetil amonyum bromürün(C_{14}TABr) sulu çözeltilerden kil yüzeyine misel şeklinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Co (mg/L)	293 K		313 K		323 K	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
1110	27,390	721,740	28,105	721,264	29,946	720,036
1130	26,839	735,441	27,972	734,686	28,965	734,023
1150	27,264	748,491	28,024	747,984	29,754	746,831
1170	28,773	760,818	30,163	759,891	29,784	760,144
1200	27,784	781,477	28,072	781,285	28,778	780,815

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, pH=7,86 (Doğal pH), Katı/sıvı oranı: 0,150 g/100 mL, Adsorpsiyon süresi: 30 dakika



Şekil 4.43. 30 dakika adorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklıkta C_{14}TABr için elde edilen misel şeklindeki adsorpsiyon izotermi

C_{14}TABr'ün misel şeklindeki adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4.43'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi artan sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi genelde bir azalma eğilimi sergilemektedir. Bilindiği gibi azalan zincir uzunluğuyla hidrofobik kuyrukların agregasyon eğilimi azalmaktadır (Rosen 1978). Artan sıcaklık hem termal hareketliliği artırmakta, hem de hidrofobik etkileşim enerjisine baskın gelerek zincirlerin ayrılmasını, çözünürlüğün artmasını sağlamaktadır.

4.3. Kraft Sıcaklığının Tespit Edilmesi Bulguları

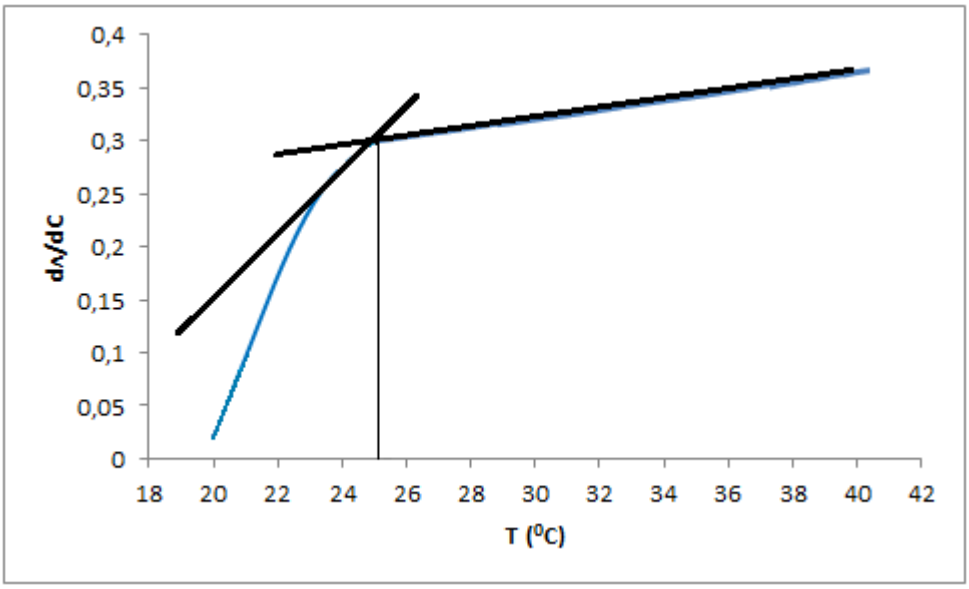
4.3.1. C_{16}TAB Kraft sıcaklığının tespiti için elde edilen bulgular

Kraft sıcaklığının belirlenmesi için çeşitli başlangıç konsantrasyonlarındaki (C_o: 40-996 mg/L) C_{16}TABr çözeltilerinden 50'şer mL alındı. 150 rpm karıştırma hızında 2'şer derecelik aralıklarla 16-40 ^oC sıcaklık aralığında 5 dakikalık süreyle karıştırıldıktan sonra çözeltide iletkenlik ölçümleri yapıldı. İletkenliğin konsantrasyona karşı değişim grafiğinin eğimi her sıcaklık için bulunduktan sonra $d\Lambda/dC=f(t^oC)$ grafiği çizildi. Grafiğin ikinci türevinden X eksenini kestiği noktadaya karşılık gelen değerden Kraft sıcaklığı belirlendi. Çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında ve çeşitli sıcaklıklarda ölçülen iletkenlik değerleri Çizelge 4.45'de $d\Lambda/dC=f(t^oC)$ grafiği ise Şekil 4.44'de verilmiştir.

Çizelge 4.45. 293K sıcaklığında, 150 rpm karıştırma hızında 5 dk çalkalama süresince çeşitli başlangıç C_{16}TAB çözeltisine ait iletkenlik ölçümü ($mScm^{-1}$)

Sıcaklık (^oC)		16^oC	18^oC	20^oC	21^oC	23^oC	25^oC	27^oC	29^oC	31^oC	35^oC	40^oC
C_o	CMC	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
40	0,12	15	16	17	16	15	16	17	18	19	19	21
80	0,24	23	24	25	25	26	27	28	30	31	32	35
120	0,36	32	35	36	35	35	38	39	42	42	45	50
160	0,48	41	43	45	45	47	48	51	54	55	60	65
200	0,61	52	54	56	55	56	58	61	64	67	74	81
240	0,73	59	62	65	65	67	71	74	77	79	86	92
280	0,85	66	70	73	74	77	80	83	87	91	94	105
320	0,97	74	79	83	82	86	89	93	97	99	108	118
360	1,09	79	83	87	87	90	96	100	104	109	118	130
400	1,21	81	84	88	89	94	99	104	110	116	124	139
492	1,50	86	92	96	98	103	107	113	117	124	135	153
660	2,00	95	100	105	108	113	118	126	132	136	149	171
828	2,50	103	109	115	117	123	130	138	143	149	163	185
996	3,00	111	117	124	128	134	142	150	152	159	179	202

* Karıştıma hızı:150 dk^{-1}, Sıcaklık: 293 K, Çalkalama süresi: 30 dakika



Şekil 4.44. Kraft sıcaklığının belirlenmesi

Şekil 4.44'deki grafikten C_{16}TABr'ün kraft sıcaklığı 24,8°C olarak belirlendi. Bu sonuç literatür verileriyle uyum içerisindedir (Jelena 2012). Kraft sıcaklığının altında C_{16}TABr'ün çözünürlüğü nispeten düşük olup surfaktant monomerleri katı fazla denge halindedir. Kraft sıcaklığında monomer çözünürlüğü kritik misel konsantrasyonuna erişir ve bunun üzerinde agregasyon meydana gelir. Çözeltide misel oluşumu iletkenlikte önemli oranda artışa yol açmaktadır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Çankırı'dan temin etmiş olduğumuz montmorillonit kili kullanılarak biri dallanmış yapıda diğerleri farklı zincir uzunluklarındaki altı kuaternaer amonyum tuzunun adsorpsiyonu incelendi. Bunlardan C_{16}TABr ve C_{14}TABr'ün misel şeklindeki adsorpsiyonu çalışıldı. Zincir uzunluğu denemelerinden elde edilen örneklerin karakterizasyonu yapıldı. Temas açısı değerleri okundu ve zeta potansiyelleri ölçüldü. Adsorpsiyon verileri izoterm modellerine uygulanarak adsorpsiyon mekanizması hakkında yorumlar yapıldı.

Adsorpsiyonla atıksulardan kirletici maddelerin giderilmesi diğer geleneksel yöntemlere göre daha etkili, ekonomik, kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Bu konuda killerle çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen organokillerle yapılan çalışmalar daha az sayıdadır. Özellikle hidrofobik özellikteki maddelerin uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla bu çalışmada organokillerin eldesinde yaygın şekilde kullanılan kuaterner amonyum tuzları farklı zincir uzunluklarında seçilerek yüzey özellikleri ve adsorpsiyon mekanizmaları incelenmeğe çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde pH, sıcaklık, süre, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, başlangıç surfaktant konsantrasyonu ve zincir uzunluğu gibi parametrelerin etkisi incelenmeğe çalışılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçları özetlersek;

1. Çalışmada kullanılan Çankırı kili için XRD difraktogramında $2\theta=7{,}19^{o}$'de görülen pikin d mesafesi 1,23 nm olup, bu değerler MMT'in karakteristik pikine aittir. XRD difraktogramından ve XRF sonuçlarından çalışmada kullanılan bu kilin 2:1 tabakalı yapıya sahip, smektit ailesi üyesi olan MMT olduğu sonucuna varılmıştır.

2. Monomerik adsorpsiyon deneylerinde denge süresinin tüm surfaktantlar için 5 dakika olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel etkileşmeler üzerinden gerçekleştiği görüldü.

3. Kuaterner amonyum tuzlarının başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan surfaktant miktarı arttığı gözlendi.

4. Monomerik adsorpsiyon için adsorpsiyonun iyon değişimi, iyon çiftleşmesi ve kooperatif adsorpsiyon mekanizmalarıyla gerçekleştiği anlaşıldı.

5. Karıştırma hızının adsorpsiyonda etkili olmadığı belirlendi.

6. pH'ın adsorpsiyon mekanizması üzerine etkisinin olduğu anlaşıldı. pH'a bağlı olarak ölçülen zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümlerinden, hem zeta potansiyeli hem de iletkenlik değerlerinin önemli ölçüde pH'tan etkilendiği anlaşıldı.

7. Monomerik adsorpsiyon için elde edilen adsorpsiyon verilerinin izoterm modellerine uygulanmasından elde edilen sonuçlar, verilerin çalışılan tüm sıcaklıklarda Langmuir modeli ile yüksek uyum içerisinde olduğunu gösterdi. Bu uyumun Langmuir>Freundlich>Temkin> Dubinin-radukevisch sırasına göre azaldığı belirlendi. Bazı surfaktantlar için yine bazı sıcklıklarda Harkins-Jura izoterm modeli için uyum görülmekle birlikte çoğunlukla izoterm verilerinin BET, Henderson, Smith, Halsey, Harkins-Jura izoterm modelleri ile uyum göstermediği anlaşıldı.

8. Termodinamik hesaplamalar sonucunda, izosterik adsorpsiyon entalpisinin dallanmış yapıya sahip olan tetrabütilamonyum bromür için pozitif, diğer surfaktantlar için negatif değer aldığı anlaşıldı. Buradan adsorpsiyon prosesinin tetrabütil amonyum bromür için endotermik karakterde, diğer surfaktantlar için ekzotermik karakterde olduğu sonucuna varıldı. Surfaktant/kil sisteminin düzensizliğinin tetrabütil amonyum bromür adsorpsiyonu ile azaldığı, diğer surfaktantların adsorpsiyonu ile arttığı anlaşıldı. Gibbs serbest enerjisinin değerinin tetrabütil amonyum bromür için pozitif, diğer surfaktantlar için negatif olduğu ve negatif değerin sıcaklığa bağlı olarak arttığı görüldü. Buradan adsorpsiyonun tetra bütil amonyum bromür için kendiliğinden gerçekleşmediği, diğer surfaktantlar için kendiliğinden gerçekleştiği, ve bu spontan karakterin sıcaklıkla arttığı anlaşıldı.

9. Katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerden; her surfaktant için surfaktant moleküllerinin kil tabakaları arasındaki bölgelere difüzyonuna karşı direnç etkisinin ihmal edilebilir düzeyyde olduğu adsorbent miktarları belirlendi.

10. Zincir uzunluğunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlardan kuaterner amonyum tuzunun zincir uzunluğu arttıkça adsorpsiyon verim ve etkinliğinin arttığı belirlendi.

11. Zincir uzunluğunun incelendiği adsorpsiyon verilerinin izoterm modellerine uygulanmasından, verilerin tüm sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich modeli ile oldukça iyi uyum gösterdiği, bu uyumun zincir uzunluğu azaldıkça azalma eğilimi gösterdiği ve azalma eğiliminin Langmuir izotermi için daha fazla olduğu tespit edildi. Ayırma faktörü olan R_L değerlerinin tüm surfaktantlar için 0 ile 1 arasıda değerler alması, Langmuir izoterminin surfaktant/kil adsorpsiyon sistemi için favori model olduğunu gösterdi. İzoterm modeline uyum sırasının Langmuir>Freundlich>Temkin>Harkins-Jura sırasına göre azaldğı anlaşıldı. İzoterm verileri BET, Halsey, Harkins-Jura, Smith ve Henderson izoterm modelleri ile uyum göstermedi.

12. Termodinamik hesaplamalar sonucunda hesaplanan izosterik adsorpsiyon ısısı değerlerinden adsorpsiyon prosesinin C_{10}TABr için endotermik, diğer surfaktantlar için ekzotermik karakterde olduğu anlaşıldı. İzosterik adsorpsiyon ısısı değerlerinden, sistemdeki düzensizliğin adsorpsiyon sonucunda C_{10}TABr/kil sistemi için azaldığı diğer surfaktant/kil sistemleri için arttığı sonucuna ulaşıldı. Hesaplanan Gibbs serbest enerjisi değerlerinden adsorpsiyonun C_{10}TABr dışında diğer surfaktantlar için kendiliğinden gerçekleştiği anlaşıldı.

13. pH'a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, zeta potansiyeli ve iletkenlik değerlerinin ölçüldüğü deneylerden, pH'taki değişimin hem adsorpsiyon kapasitesi, hem zeta potansiyeli hem de iletkenlik değerleri üzerinde etkili olduğu görüldü, pH'a bağlı olarak meydana gelen değişimin zincir uzunluğuna bağlı olarak arttığı anlaşıldı.

14. Zincir uzunluğuna bağlı olarak ölçülen temas açısı ve zeta potansiyeli değerlerinden, zeta potansiyelinin negatif değerinin organo kil örneklerinde ham kile göre azaldığı, C_{16}TABr için pozitif değere ulaştığı anlaşıldı. Temas açısı değerlerinin ise C_{16}TABr ve C_{14}TABr ile elde edilen organokil örneklerinde arttığı, diğerlerinde azaldığı ve genel olarak zincir uzunluğunun artmasıyla arttığı görüldü. Bu sonuçlara dayanarak kilin hidrofilik özelliğinin organokil örneklerinde karbon sayısının artmasıyla azaldığı, C_{16}TABr ve C_{14}TABr için ise kile daha hidrofobik karakterde olan organokil örneklerinin elde edildiği anlaşıldı.

15. XRD difraktogramlarından, tabakalar arası mesafenin tüm organokil örneklerinde arttığı belirlenmiş, bu mesafenin zincir uzunluğunun artmasıyla arttığı gözlendi.

16. Organokillerin FT-IR spektrumlarından elde edilen absorpsiyon bantlarının frekans değerlerinden surfaktantların kil galerilerine yerleştiği, kilin hidrofobisitesinin surfaktan ilavesiyle değiştiği ve hidrofilik özelliğin artan zincir sayısına bağlı olarak azaldığı anlaşıldı. Yine FT-IR spektumlarından elde edilen absorbsiyon bantlarının frekans değerlerinden, $(C_4)_4$ABr/MMT ve C_{10}TABr' nin kil galerinde gauch konfarmasyonda diğer surfaktantların ise trans konformasyonda yer aldığı sonucuna ulaşıldı.

17. Organokil örneklerinin SEM görüntülerinden C_{16}TABr ile elde edilen organokil örneğinin daha kompak yapıda olduğu, zincir uzunluğunun azalmasıyla faz ayrılmaları ve kırıkların daha belirgin olduğu anlaşıldı.

18. Misel formunda adsorpsiyon deneyleri C_{16}TABr ve C_{14}TABr ile gerçekleştirilmiştir. Süreye bağlı olarak incelen misel halindeki adsorpsiyon deneylerinde tüm sıcaklıklarda ve her başlangıç konsantrasyonu için yaklaşık 10 dakikalık süre içerisinde dengeye ulaşıldığı, daha sonra adsorplanan miktarın değişmediği görüldü. Bu durum süreye bağlı olarak etkisinin olmadığını göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda, adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen artma, artan iyonik şiddete bağlı olarak C_{16}TABr'ün uzun zincirleri arasındaki daha büyük bir van der Waals etkileşimi ve dolayısla daha sıkı dolgulanmanın bir sonucu olarak misel şeklindeki agregasyonun küreselden eliptik şekle geçişiyle ilişkilendirilebilir. 293 K yani C_{16}TABr kraft sıcaklığının altında ve

düşük C_{16}TABr konsantrasyonlarında misel agregasyonunda küreselliğin baskın olduğu, 323 K yani kraft sıcaklığının üzerinde düşük C_{16}TABr konsantrasyonlrında adsorpsiyon veriminde gözlenen kısmi azalma sıcaklığın yüksek oluşundan dolayı küresel agregasyon stabilitesinin artmasına, yüksek C_{16}TABr konsantrasyonlarında adsorpsiyon veriminde ortaya çıkan kısmi artış ise konsantrasyonun yüksek oluşundan dolayı eliptik agregasyon stabilitesinin artmasına atfedilebilir.

19. Sıcaklığın misel şeklindeki adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelendiği deneylerden C_{16}TABr için adsorpsiyon kapasitesinin düşük denge konsantrasyonlarında yaklaşık 405 mg/L'lik denge konsantrasyonuna kadar ekzotermik karakterde olduğu, bu konsantrasyondan sonra ise adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği anlaşılmıştır. C_{14}TABr'ün misel şeklindeki adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerden artan sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin genelde bir azalma eğilimi sergilediği anlaşılmıştır.

20. C_{16}TABr için Kraft sıcaklığı 24.8 ^{o}C olarak belirlenmiştir ve bu sonuç literatür verileriyle uyum içerisindedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada ayrıntılı ve mekanistik incelemesi yapılmış olan surfaktant/kil sistemine ait adsorpsiyon sonuçlarının; benzer adsorbent ve adsorbatların kullanıldığı adsorpsiyon proseslerine, ayrıca zincir uzunluğuna bağlı olarak elde edilen organokillerin karakterizasyon sonuçlarının etkin adsorbent seçiminde araştırmacılara ışık tutacağını söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

Aamodt, M., Landgren, M., Joensson, B., 1992. Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 1. The micellar phase", J. Phys. Chem., 96 (2), 945-950.

Abuin, E. B. and Lissi E. A., 1992. Substrate partitioning and chemical equilibrium in a micellar solution. J. Chem. Educ., 69, 340-342.

Abuin, E. and Lissi, E., 1980.Partition coefficient of naphthalene between water and cetyltrimethylammonium bromide micelles. J. Phys .Chem., 84 (20), 2605-2607.

Adamson, A.W., 1960. Physical Chemistry of Surface. Interscience publishers, 629p, New York.

Akın, A.B., 2006. Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon, hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Aksoy, S., 2008. Farklı boy gruplarında fitoplanktonik organizmalar kullanılarak atıksulardan Cr+6 biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

Aksu, Z., 1988. Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden Chlorella vulgaris'e adsorbsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Alkan, M., Karadaş, M., Doğan, M., Demirbaş, Ö., 2005. Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 291 (2), 309-318.

Allen, S.J. Mckay G. and Porter J.F., (2004). Adsorption İsotherm Models For Basic Dye Adsorption By Peat İn Single And Binary Component Systems. Journal of Colloid and Interface Science,280(2), 322-333.

Al-Lohedan, H. A., 1989. Nucleophilicity of haiide ions in the micellar pseudophase. Tetrahedron, 45, 1747-1754.

Al-Lohedan, H. A., Bunton, C.A., Mhala, M.M.,1982. Micellar effects upon spontaneous hydrolyses and their relation to mechanism. J. Am. Chem. Soc, 104: 6654-6660.

Alexandre, M. And Dubois P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials. Material Sci. And Eng., 28,1-63.

Alexandro, M.M. V., Andre, L. C., Marcos, H. K., Tais, L. S., Vitor C. A.,2011. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. Chemical Engineering Journal 168, 722–730.

Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E., 1992. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. Chemical Material, (4), 1395-1403.

Ascone, I., D'Angelo, P. and Pavel, N. V.,1994. XAS study of solubilization loci of brominated molecules in aqueous micellar solutions. J. Phys. Chem., 98 (2): 2982-2990

Bacaloglu, R., Bunton, C. A., Cerichelli, G., Ortega, F., 1989. NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: relation to reactivity. J. Phys. Chem., 93 (4): 1490 -1497.

Bacaloglu, R., Bunton, C. A., Ortega, F.,1989. Micellar enhancements of rates of SN2 reactions of halide ions: the effect of head group size. J. Phys. Chem., 93 (4): 1497-1502.

Bachofer, S. J., Simonis, U., Nowicki, T. A.,1991. Orientational binding of substitutednaphthoate counterions to thetetradecyltrimethylammonium bromide micellar interface. J. Phys. Chem., 95 (1), 480-488.

Baglioni, P., Rivara-Minten, E., Dei, L., Ferroni, E.,1990. ESR study of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide micellar solutions: effect of urea. J. Phys. Chem., 94 (21), 8218-8222.

Baglioni, P., Rivara-Minten, E., Stenland ,C., Kevan, L., 1991. Photoionization of N,N,N',N'- tetramethylbenzidine in a mixed micelle of ionic and nonionic surfactants: electron spin-echo modulation and electron spin resonance studies. J. Phys. Chem., 95, 10169-10172.

Bales, B.L., Benrraou, M. and Zana R., 2002. Krafft Temperature and Micelle Ionization of Aqueous Solutions of Cesium Dodecyl Sulfate. J. Phys. Chem,(106), 9033-9035.

Balkaya N., 1998. Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri. I.Atık Su Sempozyumu kitabı içinde (Editörler; V. Atlı, İ. Belenli), 310-315, Kayseri

Barzykin, A. V. and Tachiya M., 1994. Reaction kinetics in microdisperse systems with Exchange. J. Phys. Chem., 98, 2677-2687.

Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. Handbook of Clay Science, First Edition. Elsevier.

Bertschinger, A. T., Perry, C. S., Galland, A., Prankard, R. J., Charman W.N., 2003. Partitioning of halofantrine HCl between water micellar solutions, and soybean oil: Effects on its apparent ionization constant. J. Pharm. Sci. 92, 2217–2900.

Bhuiyan, L. B., Outhwaite, C. W., Bratko, D.,1992. Structure and thermodynamics of micellar solutions in the modified Poisson- Boltzmann theory. Chem. Phys. Lett., 193, 203-210.

Bravo, C., Leis, J. R., Pena, M. E.,1992. Effect of alcohols on catalysis by dodecyl sulfate micelles. J. Phys. Chem., 96, 1957-1961.

Broxton, T. J., Marcou, V.,1991. Micellar catalysis of organic reactions. 29. SNAr reactions with neutral nucleophiles. J. Org. Chem., 56 (3), 1041-1044.

Biresan, G., Mc Kenzie, D. C., Bunton, C. A., Nicoli, D. F., 1985. Dynamic light scattering study of a micellar system of low fractiona ionization: cetyltrimethyl ammonium sulfate $(CTA)_2SO_4)^+$ sodium sulfate", J. Phys. Chem.,89, 5144-5146.

Biggs, S., Hill, A., Selb, J., Candau, F.,1992. Copolymerization of acrylamide and a hdydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure. J. Phys. Chem., 96,1505-1511.

Boecker, J., Brickmann, J., Bopp, P.,1994. Molecular dynamics simulation study of an decyltrimethylammonium chloride micelle in water. J. Phys. Chem., 98 (2),712-717.

Boomgoord, V., Tadros, F., Lyklema, J., 1987. Adsorption of nonionic surfactants on latices and silica in combination with stability studies. Journal of Colloid İnterface Science, 116, 8-16.

Braedley, W.F.,1945. Molecular associations between montmorillonite and some poly-funcional organic liquids:J.Amer.Chem.Soc., v.67, 975-981.

Breakwell, K.I., Homer, J., Lawrence, M.A.M., McWhinnie, W.R., 1995. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surface and the role of impurites. Polyhedron (14),2511-2518.

Bruno, P., Caselli, M., Luissi, P. L., Maestro, M., Traini, A.,1990. A simplified thermodynamic model for protein uptake by reverse micelles: theoretical and experimental results. Phys. Chem., 94: 5908-5917.

Bury, R., Souhalia, E., Treiner, C.,1991. Extreme nonideal micellar solubilization behavior of benzyl alcohol in binary surfactant mixtures of benzyl dimethyl tetra decylammonium chloride and tri methyl tetra decylammonium chloride. J.Phys. Chem., 95 (9), 3824-3829.

Canbaz, E.G., 2008. Biyopolimer/Kil nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. İstanbul

Carrado, K.A., Decarreau, A.,Petit, S., Bergaya, F., and Lagaly, G.,2006. Synthetic clay minerals and purification of natural clays. Handbook of clay science. Chapter 4,F, Bergaya, B.K.G.Theng and Lagaly. Elsevier Ltd.All rights research 115-139.

Cerichelli, G., Mancini, G., Luchetti, L., Savelli, G., Bunton, C. A.,1991. Specific micellar rate effects on unimolecular decarboxylation and cyclizatio. J. Phys. Org. Chem., 4, 71-76.

Chiou, M.S. and Li, H.Y. 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads, Journal of Hazardous Materials,233-248.

Correia, V. R., Cuccovia, I. M., Stelmo, M., Chaimovich, H., 1992. Electrostatic micellar effects on the rate of spontaneous decomposition of m-nitrophenyl 9-fluorenecarboxylate. J. Am. Chem. Soc, 114, 2144–2146.

D'angelo, M., Onori, G., Santucci, A.,1994. Study of Aerosol OT Reverse Micelle Formation by Infrared Spectroscopy. J. Phys. Chem., 98, 3189-3193.

Dean, A.P., Martin, M.C., and Sigee, D.C. 2007. Resolution of codominant phytoplankton species in a eutrophic lake using synchrotron-based Fourier transform infrared spectroscopy. Phycologia, 46: 151–159.

De Paiva, L.B., Morales, A.R., Diaz, F.R.V., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. Applied Clay Science, 42, 8-24.

Doğan,M., Alkan,M.,Onganer, Y., 2000. Adsorption of methylene blue from aqeous solution onto perlite. Water, Air and Soil Pollution, 120 (3-4),229-248.

Dorshow, R. B., Bunton, C. A., Nicoli, D. F., 1983. Comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering. J. Phys. Chem. Fil. (8): 1409-1416.

Dökmeci, İ., 1994. Toksilojik Akut Zehirlenmelerde Tanı Ve Tedavi Nobel Tıp Kitapevi, Ankara.

El Seoud, O. A., El Seoud, M. I., Mickiewitcz ,J. A.,1994. A Proton and carbon-13 NMR study on the state of water solubilized by detergent aggregates in organic solvents. J. Colloids Interface Sci., 163, 87-93.

Elsherbiny, A.S., Salem, M.A., Ismail, A. A., 2012. Influence of the alkyl chain length of cyanine dyes on their adsorption by Na^+ montmorillonite from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, (200–202), 283–290

Erhan, E., 1995. P. Putida Yardımıyla Fenol Uzaklaştırma Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Evans, C. H., Scainao, J. C, Ingold, K. U., 1992. Influence of micellar size on the decay of triplet-derived radical pairs in micelles. J. Am. Chem. Soc, 114, 140–146.

Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Suigata, S. And Shoya, M., 2004. Adsorption of Lead and Mercury by Rice Husk Ash. Lournal of Collaid İnterface Science, 278, 1-8.

Frindi, M., Michels, B., Zana, R.1994. Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and yığın faz phase in aqueous micellar solutions of amphoteric surfactants. J. Phys. Chem., 98 (26), 6607-6611.

Funasaki, N., Hada, N., Neya, S., 1990. Concentration dependence of the micelle size of hexaoxyethylene glycol decyl ether as revealed by gel filtration chromatography. J. Phys. Chem.,94 (21), 8322-8325.

Furst, E.M., Pagac, E.S., and Tilton, R.D., 1996. Coadsorption of polylysine and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide on silica. Ind. Eng. Chem. Res., 35 (5), 1566-1574.

Gao, Z., Wasylishen, R. E., Kwak, J. C. T., 1991. Distribution equilibrium of poly(ethylene oxide) in sodium dodecyl sulfate micellar solutions: an NMR paramagnetic relaxation study. J. Phys. Chem., 95 (1), 462-467.

Ghosh, D. And Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. Applied Clay Science, 20 (6), 295-300.

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. J. Colloid Interface Sci. 47, 755–765.

Gönen, F., 2006. Atıksulardaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili Karışımlarının serbest tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Gönenç, I.E., 1991. Endüstriyel atıksuların ön arıtması. Su kirlenmesi araştırmaları TürkMilli Komitesi Teknoloji İletimi Semineri No:1, İstanbul Sanayi Odası,16-19.

Gregg,S.J. and Sing, K.S.W.,1982.Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press Inc.,303 p, New York.

Grimshaw, R.W.,1980. The Chemistry and Physics of Clays. 4th ediyion, J. Wiley & Sons, NewYork, USA.

Gupta,V.K., Shrivastava, A.K., Jain,N. 2001. Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae Spirogyra species, Water Research 35, (17) 4079-4085.

Gunnarsson, G., Joensson, B., Wennerstroem, H.,1980. Surfactant association into micelles. An electrostatic approach. J. Phys. Chem., 84 (23), 3114-3121.

Guisti, D.M., Conway, R.A., Lawson, C.T.,1974. Activated carbon adsorption of petrochemical. Journal WPCF,210-250.

Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S., 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials 131 (1-3): 217-228.

Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkyıldız, M., Yalçın, M., 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. Journal of Colloid And Interface Science, 269 (2), 310-314.

Gürses, A., Yalçın M.,Sözbilir, M.,Doğar, Ç.,2003. The İnvestigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. Fuel Processing Technology, 81 (1) 57-66.

Gürses, A., Bayrakçeken, S., 1996. Deneysel Fizikokimya. Atatürk Üniversitesi Yayını No:807, Erzurum, 59-65.

Gürses, A., Bayrakçeken S., Doymuş, K.,Gülaboğlu, Ş., 1995. Adsorption of CTAB at lignite-aqueous solution interface. Fuel Processing Technology, 45 (2), 75-84.

Gürses, A., Karaca, S., Aksakal, F., Açıkyıldız, M., 2010. Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface. Desalination 264, 165–172.

Habashi, F., 1991. Exploiting The Boundary Layer, Educ. Chem.,28, 52-54.

Haktanır, K., Arcak, S., 1998. Çevre kirliligi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:1503, 204-206, Ankara.

Hato, M., Tahara, M., Suda, Y., 1979. J. Coll. Interace Sci. 72, 458.

Hauser, Ernst, A., 1950. Modified gel-forming clay and process of producing same. Patent serial no. 667,119

Hasegawa, M., Sugimuia, T., Suzaki, Y., Shindo Y., Kitahara, A., 2000. Microviscosity in water pool of aerosol-OT reversed micelle determined with viscosity-sensitive fluorescence Probe, auramine O, and fluorescence depolarization of xanthene dyes. J. Phys. Chem., 78 (20), 2458-2468.

Hinz, C. 2001. Description of sorption data with isotherm equations. Elsevier. Volume 102,ıssues 3-4, .405-406.

Hironobu, K., and Kozo, S., 1976. Krafft Points, Critical Micelle Concentrations, Surface Tension, and Solubilizing Power of Aqueous Solutions of Fluorinated Surfactants. The Journal of Physical Chemistry, (80), 2468-2470.

Hirotaka, H., Akiko, O., and Nahoko, l., 1996. Measurements of the Krafft Point of Surfactant Molecular Complexes: Insights into the Intricacies of "Solubilization". Langmuir , (12), 6044-6052.

Ho, Y-S., Chiu W-T., Wang C-C., 2005. Regression Analysis For The Sorption İsotherms Of Basic Dyes On Sugarcane Dust. Bioresource Technology, 96(11), 1285-1291 Chem., 98: 2120-2124.

Hongping, H., Yuehong, M., Jianxi, Z., Peng, Y., end Yanhong, Q., 2010. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science (48), 67–72.

Ichikawa, S,. Imai, M., Shimizu, M.,1992. Solubilizing water involved in protein extraction using reversed micelles. Biotech. And Bioeng., 39: 20-26.

Ismael, M., Tondre, C.,1992. Metal-ion uptake and release by reversed micelles: Comparison of liquid membranes with direct liquid-liquid contact and with interfacial semipermeable membranes. J. Membr. Sci., 72, 181-188.

İşçi, S., 2007. Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. İstanbul.

İkeya, A., Okada, T.,2003. Complexation of a hydrophobic thi(x)azorylozophenol with Ni^{2+} at SDS micellar surface. J. Colloid Interface Sci. 264, 496–501.

Jelena, Z., 2012. Manojlovı The Krafft Temperature Of Surfactant Solutıons. Thermal Scıence,(16), Suppl. 2, 701-710.

Jinben, W., Buxing, Han., Ming, D., Haike, Y., Zhixin, Li., and Thomas, R.K., 1999. Effects of Chain Length and Structure of Cationic Surfactants on the Adsorption onto Na–Kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science,(213), 596-601.

J.L, Del. C., Czapkiewicz, j., Gonza´lez Pe´rez, A., Rodrı´guez, J.R., 2000. Micellization of decyldimethylbenzylammonium chloride at various temperatures studied by densitometry and conductivity. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, (166), 161–169.

Jonnson, B.,1992. Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 1. The micellar phase. J. Phys. Chem., 96, 945-950.

Jordan, J.W.,1949. Organophilic bentonites, I.Swelling in organic liquids:J.Phys.Collaid Chem., v.53, p.294-306.

Jordan, J., Jacob, K., Tannenbaum, R., Shara, M., Jasuik, I., 2005. Experimental Trends in Polymer Nanocomposites-A Reviev, Materials Science and Engineering, 393 (1), 1-11.

Jumasiah, A. Chuah, T.G. Gimbon, J. Choong T.S.Y. ve Azni I., 2005. Adsorption Of Basic Dye Onto Palm Kernel Shell Activated Carbon: Sorption Equilibrium And Kinetics Studies, Desalination. 186(1-3), 57-64.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G.,Güven, A. ve Timur, S., 2002. Metallerin Çevresel Etkileri I, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kallick, D.A., 1993. Conformation of dynorphin A(1-17) bound to dodecylphosphocholine micelles. J. Am. Chem. Soc, 115: 9317-9318.

Kang, Y., Mc Manus, H. J. D., Kevan, L.,1992. Comparative electron magnetic resonance, electron spin echo modulation, and electron nuclear double resonance studies of the photoionization of N-alkylphenothiazines in variously charged micelles and vesicles. J. Phys. Chem., 96, 7473.

Kano, K., Tatemoto, S., Hashimoto, S.,1991.Specific interactions between sodium deoxycholate and its water-insoluble analogues: mechanisms for premicelle and micelle formation of sodium deoxycholate. J. Phys. Chem., 95 (2), 966-970.

Karaca, S., Gürses, A., Aksakal, F., Acıkyıldız, M.,(2010). Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface. Desalination 264, 165–172.

Karnthidaporn, W., Hathaikarn, M.,and Nantaya, Y., 2010. The adsorption of cationic surfactants on BN surface: Its effects on the thermal conductivity and mechanical properties of BN-epoxy composite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, (369) 203–210

Kelly, Errol G., Spottiswood, David J.,1982. İntroduction to mineral processing, p.491.New York.

Kobya M., 2004. Removal Of Cr(VI) From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic And Equilibrium Studies. Bioresource Technology, 91(3), 317-321.

Kohler, H. H., Strnad, J., 1990. Evaluation of viscosity measurements of dilute solutions of ionic surfactants forming rod-shaped micelles. J. Phys. Chem., 94 (19), 7628-7634.

Korucu, M., 2010 (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi. Erzurum

Komives, C. F., Osborne, D. E., Russell, A. J., 1994. Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. J. Phys. Chem., 98, 369-376.

Kulaç S., 2004 "Deri endüstrisinin atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması", Sakarya.

Lagaly, G. and Weiss, A. 1969. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. Pp. 61–80 in: Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo, 1969, Volume 1 (L. Heller, editor). Israel University Press, Jerusalem.

Lagaly, G., 1981. Characterization of clays by organic compounds, Clay Minerals, 16, 1-21.

Lagaly, G., 1986. Interaction of alkylamines with different typesbof layered compounds. Solid State Ionics, 22, 43-51.

Lagaly, G., and Zsesmer, S., 2003. Collaidal chemistry of clay minerals: the coagulation montmorillonite disperson. Advences in Colloid and Interface Science, (100-02), 105-128.

Landgren, M., Aamodt, M., Jonsson, B.,1992. Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 2. Phase equilibria. J. Phys. Chem., 96:950-961.

Lang, G., Chen and Harry, Bermudez.,2012. Solubility and Aggregation of Charged Surfactants in Ionic Liquids, Langmuir (28), 1157−1162.

Langmuir, I., 1916. The constitütion and fundanıental properties of solids and liquids, J.y American Chem. Soc, 38, p:2221–2232, 1916.

Lee, Y. S., Woo, K. W., 1993. Micellization of dodecyltrimethylammonium bromide in D2O as probed by proton longitudinal magnetic relaxation and chemical shift measurements. Bull. Korean Chem. Soc., 14: 392-398.

Leodidis, E.B., Bommarius, A. S., Hatton, A. T., 1991. Amino acids in reversed micelles 3. Dependence of the interfacial partition coefficient on excess phase salinity and interfacial curvature. J. Phys.Chem., 95 (15):5943–5956.

Lemert, R. M., Fuller, R., Johnston, P., 1990. Reverse micelles in supercritical fluids.3. Amino acid solubilization in ethane and propane. J. Phys. Chem., 94 (15):6021-6028.

Levine, I.M.,1988. Physical Chemistry 3th Edition. Mc Graw-Hill.Inc, 364-379,U.S.A.Lin, J. M., Nakagawa, M., Uchiyama, K., Hobo, T.,1990. Determination of critical miçelle concentration of sds in formamide by capillary electrophoresis", Chromatographia, 50 (11/12): 739-744.

Lin, T. L., Tseng, M. Y., Chen, S. H., Roberts, M. F.,1990. Temperature dependence of the growth of diheptanoylphosphatidylcholine micelles studied by small-angle neutron scattering. J. Phys. Chem., 94 (18): 7239-7243.

Li, X., Zhao, G.,1992. The effects of oxyethylene and methylene groups on the interaction between anionic and cationic surfactants. Colloids Surf., 64:185.

Lindman B. Wennerstroem, H., 1991. Nonionic micelles grow with increasing temperature. J. Phys.Chem., 95 (15), 6053-6054.

Lopmoua, L. P., Chemysheva, O. S., 2000. The effect of surfactant micelle media on the copper(II) and cadmium(II) complex formation with some ligands. J. Molecular Lig 85, 351–357.

MacEwan, D.M.C., 1944. İdentification of the montmorillonite group of minerals by X-rays:Nature, v.154, 577-578.

Madejova, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. Vibratıonal Spectroscopy, 31, 1-10.

Mahieu, N., Tekely, P., Canet, D., 1993. Heteronuclear Overhauser effect measurements in surfactant systems. 3. Average location of water with respect to surfactant polar head in micellized sodium octanoate and sodium dodecanoate. J. Phys. Chem., 97 (11), 2764-2766.

Manojlovıc, J. Z., 2012. The Krafft Temperature Of Surfactant Solutıons. Thermal Scıence, (16), 701-710

Mazumdar, S., "Proton and carbon-13 NMR studies on the structure of micelles encapsulating hemes in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions", J.Phys.Chem., 94 (15): 5947-5953 (1990).

Mc Manus, H. J. D., Kang, Y. S., Kevan, L., "Electron spin resonance, electron spin echo, and electron nuclear double resonance studies of the photoreduction yield of a series of alkylmethylviologens in sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium chloride micelles: effect of the alkyl chain length of the viologen", J. Phys. Chem., 96 (13): 562-5628 (1992).

Menger, F. M., Mounier, C. E., 1993. A micelle that is insensitive to its ionization state.Relevance to the micelle wetness problem. J. Phys. Chem., 115, 12222-12223.

Metcallf, L., Eddy, H. P., 1991. Wastewater Engineering. 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.

M. I.Temkin,1940. J. Phys. Chem. (Moscow) 14,1153.

Mitchell, J.K., 1976. Fundamentals of Soil Behavior. John Wiley & Sons, Inc, New York, USA.

Moulik, S. P., Gupta, S., 1979. Environment induced, physicochemical behavior of amyloseiodine complexes. Corbohydrate Res. 71, 251–64.

Moulik, S.P.,Haque, Md.E., Jana, P.K. and Das, A.R., 1996. Micellar properties of cationic surfactants in püre and mixed states. J. Phys. Chem., 100 (2), 701-708.

Morgan, A.B. and Gilman, J.W., 2003. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study. Journal of Applied Polymer Science, 87, 1329-1338.

Minero, C., Pelizzetti, E., 1992. Quantitative treatments of protonation equilibria shifts in micellar systems. Adv. Colloid Interface Sci. 37, 319–34.

Myers, D., 1999. Surfeces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications,third ed. Wiley-Vch, New York.

Nakipoğlu, T., 2005. Deri endüstrisi atıksularından Kromun çeşitli alglerle biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Noll, K,E., Gounaris, V., Hou, W., 1991. Adsoprtion technology for air and water pollution control, Lewis Publishers, Inc., USA.

Ogawa, M., Handa, T., Kuroda, K., Kato, C., 1990. Formation of organoammonium-montmorillonites by solid-solid reactions. Chemical Letters, 19, 71-74.

Oğur, R., 2005. Temel su analiz teknikleri. Aydın matbaacılık, Ankara.

Ortega, F., Rodenas, E.,1987. An electrostatic approach for explaining the kinetic results in the reactive counterion surfactants CTAOH and CTACN. J .Phys. Chem., 91 (4), 837-840.

Oymael, B., 2000. Farklı Buğday Çeşitlerinden Elde Edilen Bulgurların Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Mersin.

Özbelge, T., 1992. Atıksu özellikleri ve analizleri. Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Bölüm 1,TMMOB Kimya Mühendisligi Odası Yayınları, Ankara, 1-28.

Özmetin, E., 2007. İllitin elektro kinetik özellikleri ve sulu çözeltilerinden metilen mavisi giderimi.Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Öztürk, M.A. ve Türkan, İ.,1989. Canlılar ve Çevre. Ege Üniversitesi Ofset Basımevi, İzmir.

Parui, P. P., Nath, D. N., Chowdhury, M.,2004. Determination of interfacial dielectric constant of AOT-based reverse micelle by probing magnetic field effect on pyrene–DMA exciplex luminescence. Chemical Physics Letters 396, 329–33.

Paxeus,N.,1996. Organicpollutants in the effluents of large wastewater treatment plants 1"in Sweden.Water Research,30,1115-1122.

Pekin, B., 1983. Biyokimya Mühendisliği. 2. Kitap, Kısım 3, Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İzmir.

Pelizzett, E., Fisicaro, E., Minero, C. E., Sassi, A., Hideka, H.,1991. Electron-transfer equlibria and kinetics of N-alklyphenothiazines in micellar systems. J. Phys. Chem., 95, 761-766.

Pham Till, H. and G. W. B.,1970. Methylene Blue Absorptıon By Clay Mınerals. Determınatıon Of Surface Areas And Catıon Exchange Capacıtıes (Clay-Organıc Studıes XVIII). Clays and Clay Minerals, Vol.18, 203-212.

Prasad, C. D., Singh, H. N.,1990. Effect of alcohols and temperature on the structural transitions of CTAB micelles in aqueous potassium bromide solution. Coll. Surf., 50, 37-45.

Piunscki, P., Nitsch, W.,1992. Kinetics of the interfacial ion exchange in winsor II microemulsion systems. J. Coll. Int. Sci., 154, 104.

Ranganathan, D., Ranganathan, S., Singh, P., Pate, B. K.,1993. Demonstration of exclusive a pep tidation at the micellar interface. Tetrahedron Lett, 34, 525-528.

Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. Polymer/Layered silikate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress Polymer Science, 28, 1539-1641.

Rao, U. R. K., Manohar, C., Valaulikar, B. S., Iyer, R. M.,1992. Micellar chain model for the origin of the visoelasticity in dilute surfactant solutions. J. Phys. Chem., 91 (12), 3286- 3291.

Rodenas, E., Vera, S.,1985. Iterative calculation method for determining the effect of counterions on acetylsalicylate ester hydrolysis in cationic micelles. J Phys. Chem., 89, 513-516.

Rosen, M.J. and Goldsmith, H.A., Systematic Analysis of Surface-Active Agents.Wiley, Interscience publication, New York,USA

Rosen, M.J.,1978. Surfactants and İnterfacial Phenomena, wiley,İnterscience publication, 304 p,New York, USA.

Rosen M.J., 1978. Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley&Sons ,New York. Sağ, Y., 1993. Atıksulardaki agır metal iyonlarının giderilmesi ve geri

kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve degisik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Sağ Y, Aktay Y., 2000. Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. Process Biochem, 36: 157-173.Sarıkaya, Y.,1993.Yüzey Kimyası ve Kollaitler.Fizikokimya, I.Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara,633-650.

Sarıkaya, Y., 2003. Fizikokimya. Gazi Kitabevi.

Samsunlu A., 2006. Atıksuların Arıtılması. Birsen Yayınevi,647 s,İstanbul.awyer, C., N., McCarty, P., L., 1978. Chemistry For Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc.,Singapore, 519.

Shah, D.B., 1994. Fundamentals of Adsorption. Chemical Engineering Education, Fall, 250-253.

Shafiee, G., Ghaedi, M., Taphusmanesh, A., Mohamadizadeh, A.,2007. Sentisized spectrophotometric determination of Cu(II) ion using alpha-benzoin oxime in surfactant media. Asian J. Chem., 19, 1065–1074.

Shulthess, C.P., Tokunaga, S., 1996. Adsorption isoterms of poly (vinyl alcohol) on silicon oxide. Soil Science Society of America, 60, 86-91.

Söylemez, A.E., 2007. Kopolimer/organosilikat hibrit nanokompozitlerin lameller arası kopolimerizasyon yöntemiyle sentez ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Sözbilir, M., 1997. Yüzey Aktif maddelerin Aktif Karbon Yüzeyindeki Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, 9-10, Erzurum.

Srivastava, V.C., Mall, I.D. and Mishra, I.M., 2006. Characterization of mesoporous Rice Husk Ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. Journal of Hazardoys Materials, 134,257-267.

Stodghill, S.P., Smith, A.E., O'Haver, J.H., 2004. Thermodynamics of micellization and adsorption of three alkyltrimethylammonium bromides using isothermal titration calorimetry. Langmuir, 20 (26), 11387-11392.

Szekely, J., Ewans, J.W. and Sohn, H.Y., 1976. Gas-Solid Reactions, Chap. B., Academic Press, New York, 205-247.

Şencan, S., 2001.Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176.

Tarıq, M., Serro, A.P., Colac, R., Saramago, B., Canongia Lopes, J.N., N. Rebelo, N.R.,2011. Effect of alkyl chain length on the adsorption and frictional behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid surfactants on gold surfaces. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,(377), 361-366.

Tascıoglu S., 1996. Micellar solutions as reaction media. Tetrahedron, 52: 11113-11150.

Tchobanoglous, G., Burton, L.F., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill Professional, 1819 p, New York.

Temkin, M.J.,and V. Pyzhev, 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta Physiochim. URSS, 12, 217–222.

Temelli, M., 2005. Tutuklanmış Scenedesmus quadricauda ile Remazol Brilliant Blue-r ve Orange 16 Tekstil Boyar Maddelerin Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.

Tsezos, M., ve Volesky, B., 1981. Biosorption of Uranium and Thorium; Biotech and Bioeng" 23,583-604.

Tushar, M., and Faiza, B., 2006. Organo clay mineral- melted polyolefin nanocomposites Effect of surfactant/CEC ratio. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (4), 836-845.

Uchiyama, H., Tucker, E. E., Christian, S. D., Scamehorn, C. F.,1994. Solubilization of trichloroethylene by N-hexadecylpyridinium chloride micelles. J. Phys. Chem., 98, 1714-1718.

Uğurlu, M., 2002. Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Adsorpsiyon ve Elektrokimyasal Metodlarla Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Uygun, R., 2003. Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokogülasyon ile Arıtımı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.

Utracki, L.A., 2004. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Volume 1. Rapra Technology Limited, 530.

Üner, R., 2007. Nanopartiküller ile hazırlanan Polimerik Polimerik nanokompozitlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları. Bitirme Tezi.

Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis E.P., 1994. Interlayer Structure and moleküler environment of alkylammonium Layered silicates. Chemical Materials, 6, 1017-1022.

Villar,V. P., Vazquez-Lglesias, M. E., Geyer, A., 1993. Small-angle neutron scattering studies of chlorpromazine micelles in aqueous solutions. J. Phys. Chem., 97 (19), 5149-5154.

Volesky, B., 2003. Sorption and biosorption. BV Sorbex, İnc., Montreal, Kanada,316.Yamashita, K., Chiba, M., Ishida, O. K.,1991. Micellar promoted photoreduction of ethylene diamine tetra acetate cobaltate (lll) by 1-benzyl- 1,4- dihydronicotinamide. J. Chem. Soc Perkin Trans. 2, 367-372.

Xi, Y., Zhou. Q., Frost. R.L., and He. H., 2007. Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. Journal of Colloid İnterface Science, 311, 347-353.

Xiao, W., Zhan, M., Li, Z., 2003. Organically modifying and modeling analysis of montmorillonits. Materials and Design, 24, 455-462.

Xue, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P., 2007. FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes ., Spectrochimica Acta Part A 67, 1030-1036.

Yıldız, Y.Ş., 1998. Endüstriyel Atık Sulardan MF-PAC Projesi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Yılmaz, M, 2007. Ramat Yıkama Sularındaki Metalik Altının Polielektrolit/Metal iyon/klor Gazı ile Geri Kazanımı. YTÜ, İstanbul.

Yuehong, M.Z.J., Hongping, H., Peng, Y., Shen W., Dong, L., 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A. 76, 122–129.

Yu, Z. J., Neuman, R. D., 1992. Light-scattering measurements of surfactant solutions. Langmuir, 8, 2074-2076.

Zachariasse, K. A., Phuc, N. V., Kozankiewicz, B., 1981. Investigation of micelles, microemulsions, and phospholipid bilayers with the pyridinium-N-phenolbetaine ET(30), a polarity probe for aqueous interfaces. J. Phys.Chem., 85 (18), 2676-2683.

Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., 2000. Polymer Layered silicate nanocomposites. Macromolacular Materials Engineering, 279, 1-9.

Zhaohui, L. And Linda, G., 2007. Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite Competitive adsorption and chain length effect. Applied Clay Science, (35), 250-257.

Zhengwen, H., Gaohong, H., Yuanfa, L., Chunxu, D., Xuemei, W., Wei, Z., 2013. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. Applied Clay Science, (75–76), 134–140.

Zoltewicz, J. A., Bloom, L. B.,1993. Paramagnetic nickel(II)-induced changes in proton T1 relaxation as an aid in studying binding of adenine nucleosides to SDS micelles. J. Phys .Chem., 97, 2755-2758.

Zhu, J.X., He, H., Zhu, L., Wen, X., Deng, F., 2005. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ^{13}C NMR. Journal Colloid Interface Science, 286, 239-244.

Warr, G. G., Evans, D. F.,1988. Spectroscopic determination of the effective dielectric constant of micelle-water interfaces between 15 and 85.degree C", Langmuir, 4. 217-224.

Wattanakul, K., Manuspiya, H., and Yanumet, N., 2010. The adsorption of cationic surfactants on BN surface: Its effects on the thermal conductivity and mechanical properties of BN-epoxy composite.Colloids and Surface A. v. 369, p. 203-210.

Wennerstrom, H., Lindman, B.,1979. Water penetration into surfactant micelles. J. Phys.Chem., 83, 2931-2932.

Wiley, J., 1971. Encyclopedia of Polymer science and Technology. vol.15, 79-509, New York.

Wiley, J., 1993. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed., New York.

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1972 yılında doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1990 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1994 yılında mezun oldu. 1998 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimini "Değişik Gaz Atmosferlerinde Balkaya Linyitinin Desülfürizasyonu" başlıklı tez ile 2002 yılında tamamladı. Ağustos 2003 tarihinde aynı bölümde doktora programına başlamıştır. Çeşitli nedenlerden dolayı ara vermek zorunda kalmıştır. 2011 yılında kaldığı öğrenimine devam etmiştir.

1994 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığına bağlı ilk ve orta dereceli okullarda Fen Bilgisi ve Kimya öğretmeni olarak görev yaptı. Halen Milli Eğitim Bakanlığı emrinde görevine devam etmektedir.